

Razvoj perovskitnih polikristalnih tankih filmova stabiliziranih za okolišne uvjete kao aktivnih slojeva za fotonaponske ćelije

Kojić, Vedran

Doctoral thesis / Disertacija

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:340006>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-31**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Vedran Kojić

**RAZVOJ PEROVSKITNIH POLIKRISTALNIH TANKIH
FILMOVA STABILIZIRANIH ZA OKOLIŠNE UVJETE
KAO AKTIVNIH SLOJEVA ZA FOTONAPONSKE
ĆELIJE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2022.



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Vedran Kojić

**DEVELOPMENT OF PEROVSKITE
POLYCRYSTALLINE THIN FILMS STABILIZED FOR
AMBIENT CONDITIONS AS ACTIVE LAYERS FOR
PHOTOVOLTAIC CELLS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2022.



Sveučilište u Zagrebu
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Vedran Kojić

**RAZVOJ PEROVSKITNIH POLIKRISTALNIH TANKIH
FILMOVA STABILIZIRANIH ZA OKOLIŠNE UVJETE
KAO AKTIVNIH SLOJEVA ZA FOTONAPONSKE
ĆELIJE**

DOKTORSKI RAD

Mentor(i):
Dr. sc. Andreja Gajović, znan. savj.
Prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

Zagreb, 2022.



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Vedran Kojić

**DEVELOPMENT OF PEROVSKITE
POLYCRYSTALLINE THIN FILMS STABILIZED FOR
AMBIENT CONDITIONS AS ACTIVE LAYERS FOR
PHOTOVOLTAIC CELLS**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:
Ph. D. Andreja Gajović
Prof. Ph. D. Dragana Mutavdžić Pavlović

Zagreb, 2022.

Bibliografski podaci

| | |
|--------------------------------|--|
| UDK: | 539.216:621.383.51(043.3) |
| Znanstveno područje: | Prirodne znanosti |
| Znanstvena polje: | Kemija |
| Znanstvena grana: | Primijenjena kemija |
| Institucija: | Institut Ruđer Bošković, Zavod za fiziku materijala, Laboratorij materijala za konverziju energije i senzore |
| Voditelji rada: | dr. sc. Andreja Gajović, prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović |
| Broj stranica: | 133 |
| Broj slika: | 78 |
| Broj tablica: | 7 |
| Broj priloga: | 0 |
| Broj literaturnih referenci: | 134 |
| Datum obrane: | 28. lipnja 2022. |
| Sastav povjerenstva za obranu: | prof. dr. sc. Zoran Mandić docent. dr. sc. Petar Kassal dr. sc. Ana Šantić, znan. savjetnik |

Rad je pohranjen u knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20.

Tema rada prihvaćena je na 247. sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 12. srpnja 2021., te odobrena na 4. sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu održanoj dana 14. prosinca 2021.

Ovom prilikom zahvaljujem mentorici dr. sc. Andreji Gajović na datom povjerenju i prilici sudjelovanja u znanstvenim aktivnostima Laboratorija materijala za konverziju energije i senzore, uloženom trudu i vodstvu kroz doktorski studij. Jednako tako zahvaljujem komentorici prof. dr. sc. Dragani Mutavdžić Pavlović na savjetima i konzultacijama, kao i prof. dr. sc. Jeleni Macan na konzultacijama, recenzijama i strpljenju pri izradi ovog doktorata.

Zahvaljujem i dr.sc. Krešimiru Salamonu, dr.sc. Krunoslavu Juraiću, dr.sc. Davoru Gracinu, dr.sc. Ivani Capan, dr.sc. Luki Paviću, dr.sc. Damiru Kralju, dr.sc. Vilku Smrečkiju, dr.sc. Vlasti Mohaček Grošev, dr.sc. Marku Kralju, dr.sc. Janezu Kovaču, dr.sc. Thomasu Rathu i dr.sc. Gregoru Trimmelu na svojoj pomoći tokom ovog istraživanja u obliku konzultacija, instrumentacije, mjerenja i znanja koje su nesebično podijelili. Zahvaljujem dr.sc. Danijelu Meljancu i dr.sc. Tayebah Sharifi na kolegijalnosti tijekom mog rada.

Zahvaljujem prof. dr.sc. Zoranu Mandiću, doc. dr.sc. Petru Kassalu i dr.sc. Ani Šantić na stručnoj recenziji ovog znanstvenog istraživanja te svim razgovorima i znanjima koje su tom prilikom omogućili.

Hvala Tihani Čižmar na svim stručnim i prijateljskim savjetima tokom izrade dokorskog rada te neposrednom savjetovanju oko izrade rada. Hvala Mariju Bohaču na nezaboravnim laboratorijskim razgovorima, strpljivosti i proaktivnosti tijekom znanstvenog istraživanja. Hvala Klaudii Paljar na poticanju znanstvene znatiželje, postavljanju temelja mene kao kemičara i velikoj prijateljskoj podršci. Jedno veliko hvala sestri Nives, majci i ocu koji su pokazali neizmjereno razumijevanje i ljubav, te podršku mojoj odluci upisa dokorskog studija i ustrajanosti njegovog završetka.

Šećer na kraju - hvala Nataši na svim dekonstrukcijama overthinkova, neiscrpnom razumijevanju i inspiraciji da svakim danom budem bolja osoba. Bez tebe ova odiseja, koja se razvukla kroz pandemije i globalne krize, ne bi bila ni približno ista. Hvala ti što si bila tu.

Sveučilište u Zagrebu

Doktorska disertacija

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Razvoj perovskitnih polikristalnih tankih filmova stabiliziranih za okolišne uvjete kao aktivnih slojeva za fotonaponske ćelije

VEDRAN KOJIĆ

Institut Ruđer Bošković

U ovoj disertaciji istraživani su perovskitni tanki filmovi na bazi formamidinija. Cilj rada je bio istražiti uvjete pripreme formamidinijevih perovskita, odrediti njihova strukturalna, optička i električna svojstva te istražiti ulogu polivinilpirolidona kao aditiva kojim bi se postigla njihova okolišna stabilnost.

Sinteza perovskitnih tankih filmova proučavana je na staklenim podlogama s ciljem razvijanja optimalnih uvjeta ponovljive sinteze funkcionalnih tankih filmova. Utvrđeni uvjeti sinteze korišteni su za pripremu perovskitnog sloja na tankim filmovima titanijeva dioksida i cinkova oksida s ciljem izrade perovskitnih fotonaponskih ćelija.

Ekperimentalno dobivena fotonaponska ćelija korištena je za izradu računalnog modela simulirane fotonaponske ćelije pomoću programa SCAPS 1D. Cilj modeliranja bio je istražiti je li SCAPS prikladan program za simulaciju perovskitnih fotonaponskih ćelija te kroz računalni model procijeniti poluvodička svojstva dobivenog perovskitnog tankog filma.

Polivinilpirolidon istražen je kao potencijalni aditiv perovskitnom tankom filmu sa ciljem postizanja stabilnosti filma u okolišnim uvjetima. Istraživani su uvjeti sinteze perovskitnih filmova uz dodatak polivinilpirolidona, njegov utjecaj na morfološka, optička i električna svojstva te je istraživana utjecaj aditiva na parametre fotonaponske ćelije.

(133 stranica, 78 slika, 7 tablica, 134 literaturnih navoda, jezik izvorinka: Hrvatski)

Ključne riječi: perovskitni tanki filmovi, formamidinijev perovskit, fotonaponske ćelije, polivinilpirolidon

University of Zagreb

Doctoral thesis

Faculty of Chemical Engineering and Technology

Development of perovskite polycrystalline thin films stabilized for ambient conditions as active layers for photovoltaic cells

VEDRAN KOJIĆ

Ruđer Bošković Institute

In this dissertation perovskite thin films based on formamidinium were investigated. The aim was to investigate formamidinium perovskite synthesis conditions, to determine their structural, optic and electronic properties and to investigate the role of polyvinylpyrrolidone as an additive for ambient stabilization of the material.

The synthesis of perovskite thin films was investigated on glass substrates with the goal of developing an optimal and reproducible procedure for the preparation of functional thin films. Established synthesis conditions were used for the preparation of perovskite films on titanium dioxide and zinc oxide thin films to prepare perovskite photovoltaic cells.

Obtained experimental photovoltaic devices were used to prepare a computer model of a simulated photovoltaic cell by using SCAPS 1D program with the aim to determine if SCAPS is a suitable program for the simulation of perovskite photovoltaic devices and to estimate the semiconducting properties of the perovskite thin film.

Polyvinylpyrrolidone was investigated as an additive in the perovskite thin film to achieve the stability of the material in the ambient environment. The investigation included the analysis of synthesis conditions of perovskite films with the addition of polyvinylpyrrolidone, its impact on the morphology, optic and electrical properties and its impact on photovoltaic parameters.

(133 pages, 78 figures, 7 tables, 134 references, original language: Croatian)

Keywords: perovskite thin film, formamidinium perovskite, photovoltaic cell, polyvinylpyrrolidone

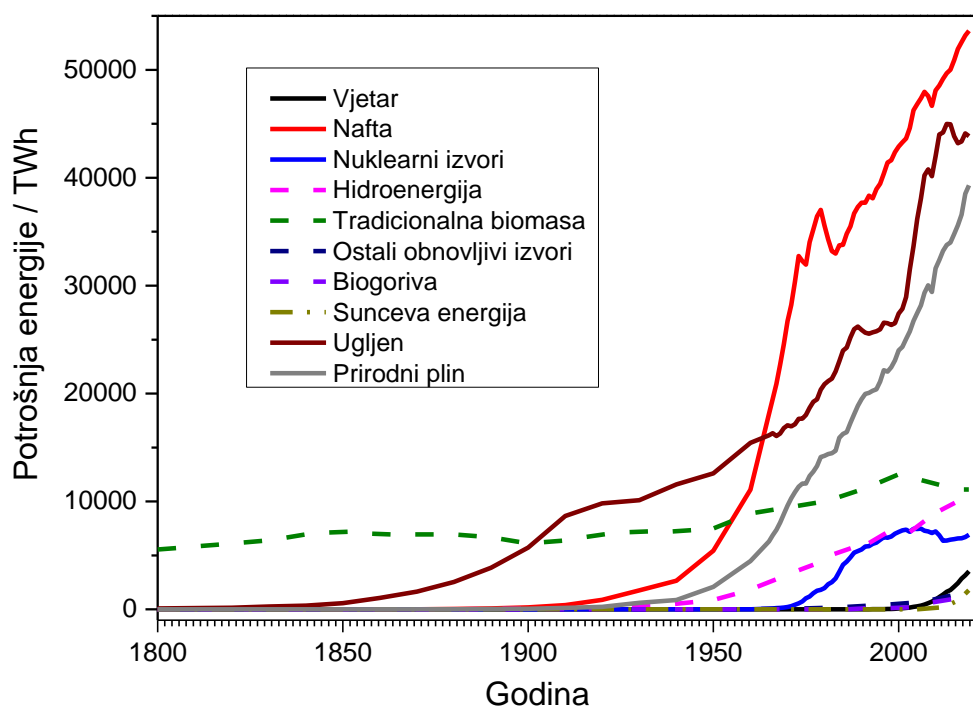
Sadržaj

| | |
|---|------------------|
| <u>1. UVOD.....</u> | <u>1</u> |
| <u>2. TEORIJSKI UVOD.....</u> | <u>4</u> |
| 2.1. POLUVODIČKI MATERIJALI..... | 4 |
| 2.2. FOTONAPONSKE ČELIJE..... | 11 |
| 2.2.1. PRINCIP RADA FOTONAPONSKIH ČELIJA | 11 |
| 2.2.2. SLOJEVI ZA ODVOĐENJE ELEKTRONA I ŠUPLJINA | 17 |
| 2.3. PEROVSKITI..... | 18 |
| 2.3.1. ORGANO-METALNI (HIBRIDNI) OLOVNI HALIDNI PEROVSKITI (OHP) | 20 |
| 2.3.2. METILAMONIJEV OLOVOV (II) JODID..... | 22 |
| 2.3.3. CEZIJEV OLOVOV (II) JODID..... | 25 |
| 2.3.4. FORMAMIDINIJEV OLOVOV (II) JODID | 26 |
| 2.4. METODE STABILIZACIJE OHP MATERIJALA | 28 |
| 2.5. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE PEROVSKITNIH FILMOVA..... | 32 |
| 2.5.1. OSNOVE RENDGENSKE DIFRAKCIJE I MJERNI POSTAV | 32 |
| 2.5.2. ODREĐIVANJE OPTIČKIH SVOJSTAVA I EKSPERIMENTALNI POSTAV | 35 |
| <u>3. MATERIJALI I METODE</u> | <u>39</u> |
| 3.1. MATERIJALI..... | 39 |
| 3.2. KEMIJSKA SINTEZA | 40 |
| 3.2.1. SINTEZA PEROVSKITNIH TANKIH FILMOVA | 40 |
| 3.2.2. SINTEZA TiO ₂ TANKIH FILMOVA | 41 |
| 3.2.3. SINTEZA ZNO TANKIH FILMOVA | 41 |
| 3.2.4. SINTEZA SPIRO - MEOTAD TANKIH FILMOVA..... | 42 |
| 3.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE | 42 |
| <u>4. REZULTATI I RASPRAVA</u> | <u>44</u> |
| 4.1. UVJETI PRIPREME FORMAMIDINIJEVIH POLIKRISTALNIH TANKIH FILMOVA | 44 |
| 4.1.1. ULOGA OTAPALA TIJEKOM SINTEZE FORMAMIDINIJEVIH POLIKRISTALNIH TANKIH FILMOVA | 44 |
| 4.1.2. ULOGA ANIONA TIJEKOM SINTEZE FORMAMIDINIJEVIH POLIKRISTALNIH TANKIH FILMOVA... | 53 |
| 4.1.3. DEGRADACIJA FORMAMIDINIJEVIH POLIKRISTALNIH TANKIH FILMOVA..... | 61 |
| 4.1.4. SINTEZA KATIONSKE MJEŠOVITIH FORMAMIDINIJEVIH FOTONAPONSKIH ČELIJA | 64 |
| 4.2. SIMULACIJA IZVEDBE MJEŠOVITIH KATIONSKE FORMAMIDINIJEVIH FOTONAPONSKIH ČELIJA | 69 |
| 4.2.1. UTJECAJ KONCENTRACIJE DOPANATA PEROVSKITNOG SLOJA | 72 |
| 4.2.2. UTJECAJ KONCENTRACIJE DEFEKATA PEROVSKITNOG SLOJA | 74 |
| 4.2.3. UTJECAJ DEBLJINE PEROVSKITNOG SLOJA..... | 77 |
| 4.2.4. UTJECAJ SERIJSKOG OTPORA I OTPORA SPOREDNOG TOKA | 78 |

| | |
|---|-------------------|
| 4.3. UTJECAJ POLIVINILPIROLIDONA KAO ADITIVA NA FORMAMIDINIJEV OLOVOV (II) JODIDNI PEROVSKIT | 82 |
| 4.3.1. OPTIMIZACIJA KONCENTRACIJE POLIVINILPIROLIDONA..... | 82 |
| 4.3.2. STABILNOST I OPTIČKA SVOJSTVA FORMAMIDINIJEVIH PEROVSKITA SA DODATKOM POLIVINILPIROLIDONA..... | 86 |
| 4.3.3. SVOJSTVA FORMAMIDINIJEVIH PEROVSKITA DEPONIRANIH NA ZNO NANOŠTAPIĆIMA..... | 95 |
| 4.3.4. FOTONAPONSKE ĆELIJE FORMAMIDINIJEVOG PEROVSKITA S POLIVINILPIROLIDONOM | 104 |
| | |
| <u>5. ZAKLJUČAK</u> | <u>113</u> |
| | |
| <u>6. LITERATURA</u> | <u>115</u> |
| | |
| <u>7. POPIS SLIKA, TABLICA, KRATICA I SIMBOLA</u> | <u>125</u> |
| | |
| <u>8. ŽIVOTOPIS</u> | <u>133</u> |

1. Uvod

Pojam energije poznat je čovječanstvu još iz njegovog nomadskog perioda. Tjelesna snaga i upotreba domaćih životinja bili su važni za obavljanje fizičkih poslova, dok se pretvorba materije kemijskim reakcijama uglavnom koristila za obradu hrane i grijanje. Kako je čovječanstvo tehnološki napredovalo, upotreba energije poprimala je sve značajniju ulogu u društvu: od obrade metala i legura, izrade keramike pa sve do postepenog izučavanja upotrebe prirodnih pojava poput toka rijeka za izradu brana i mlinova. Sredinom 18. stoljeća izumom parnog stroja započinje industrijska revolucija upotrebom ugljena kao izvora energije [1]. Od tog trenutka, energetika, odnosno disciplina koja se bavi svojstvima energije i njezinom preraspodjelom kroz fizikalne, kemijske, biološke i nuklearne procese, postaje važan čimbenik cjelokupne civilizacije. Po izvorima dostupnim u trenutku pisanja ove disertacije 2021. godine, ukupna globalna potrošnja energije iznosila je 173 340 TWh, što je porast od 30 puta u odnosu na početak industrijske revolucije [2].



Slika 1. Svjetska potrošnja energije po izvorima [2].

Većina energije koje čovječanstvo koristi dolazi iz neobnovljivih izvora, što nosi dva ključna problema za dugoročnu održivost tog energetskeg modela. Prvi je gomilanje ugljika u atmosferi u obliku ugljikovog dioksida, što značajno utječe na klimatske uvjete na Zemlji. Drugi problem je u neobnovljivosti izvora. Ekonomija energetike ovisna je o ograničenim resursima na Zemlji koji dugoročno nisu u stanju pokrivati energetske tržište kao što to čine danas. Stoga nije iznenađujuće kako mnoge države i međunarodne zajednice istražuju dobivanje energije iz obnovljivih izvora s ciljem stvaranja kružnog i održivog energetskeg gospodarstva. Jedna od primjenjivih tehnologija jest konverzija Sunčeve energije, koju koristimo za dobivanje toplinske energije pomoću solarnih kolektora te za dobivanje električne energije pomoću fotonaponskih ćelija.

Iako je otkriće fotonaponskog efekta prvi primijetio francuski znanstvenik Edmond Becquerel 1839. godine, bilo je potrebno 150 godina kako bi tehnologija uznapredovala do tržišne primjene. Iako su silicijeve fotonaponske ćelije tržišno konkurentne, ispituju se alternativni materijali s ciljem sniženja cijene proizvodnje materijala i povećanja efikasnosti konverzije energije.

Jedni od materijala koji se proučavaju kao aktivni slojevi za izradu fotonaponskih ćelija su organo-metalni olovovi halidni perovskiti. Organo-metalni perovskiti su u usporedbi sa silicijem značajno jeftiniji materijali za izradu, od procesa sinteze do zahtjeva čistoće. Njihova poluvodička svojstva usporediva su s onima silicija te rastom znanstvenog istraživanja dostižu veće usporedne efikasnosti u laboratorijskim uvjetima. Glavna prepreka koja koči komercijalizaciju ovog materijala je njegova strukturna nestabilnost u okolišnim uvjetima.

Stoga je cilj ovog doktorata istraživanje jednog od predstavnika grupe organo-metalnih olovovih halidnih materijala, formamidinijevog perovskitnog tankog filma. U njemu je proučavana metodologija pripreme formamidinijevih filmova te njezina optimizacija na staklenim podlogama. Nakon utvrđivanja metoda sinteze karakterizirana su strukturna, morfološka, optička i električna svojstva dobivenog tankog filma na staklu, titanijevom dioksidu te cinkovom oksidu te su izrađene, analizirane i računalno modelirane formamidinijeve fotonaponske ćelije.

U drugom dijelu doktorata istraživana je utjecaj polivinilpirolidona, polimera koji bi mogao djelovati kao aditiv okolišnoj stabilizaciji perovskitnog materijala. Polivinilpirolidon bi svojim djelovanjem trebao onemogućiti reaktivnost perovskitnog tankog filma sa okolišnim izvorima vlage.

Hipoteza ove doktorske disertacije je da će smjesa perovskita i polivinilpirolidona pokazati značajnu okolišnu stabilnost u uvjetima povišene vlažnosti. Dobiveni stabilizirani perovskitni film zadržati će svoja optička i električna svojstva iz kojih bi bilo moguće pripremiti perovskitne fotonaponske ćelije usporedive s nestabiliziranim ćelijama. Također, dobiveni tanki film smjese polivinilpirolidona i perovskita pokazat će poboljšana optička i električna svojstva na titanijevom dioksidu i cinkovom oksidu u usporedbi sa nestabiliziranim perovskitom.

Doprinos ovog istraživanja je razvitak znanja i vještina u području fotonaponskih materijala te uspostava cjelovitog istraživačkog laboratorija na Institutu Ruđer Bošković koji ima mogućnost proučavanja i pripreme modernih fotoaktivnih materijala koji se znanstveno proučavaju. Laboratorij bi imao mogućnost pripreme i istraživanja širokog raspona perovskitnih i analognih materijala baziranih na kemijskim metodama pripreme, s ciljem izrade fotonaponskih ćelija. Također, stečeno znanje u području perovskitnih materijala omogućilo bi znanstveno-istraživački rad koji bi bio u tijeku s trenutnim dosezima u području perovskita te, prijenos znanja iz znanstvene zajednice u gospodarsku aktivnost.

2. Teorijski uvod

2.1. Poluvodički materijali

Prema znanosti čvrstog stanja, svojstva materijala ovise o uređenosti atoma ili molekula unutar materijala. Iz tih opažanja nastala je teorija vrpca koja, promatrajući elektrone kao valne funkcije, interpretira posljedice njihovih preklapanja s periodičnim ponavljanjem duž kristalne strukture. Paulijev princip isključenja govori kako dva elektrona ne mogu imati iste kvantne vrijednosti, iz čega proizlazi tvrdnja kako elektronske valne funkcije moraju zauzimati različite energijske vrijednosti. S obzirom da je njihova brojnost reda veličine Avogadrovog broja, razmaci između pojedinih energijskih razina postaju toliko diskretni da ih opisujemo kontinuirano u obliku energijskih vrpca.

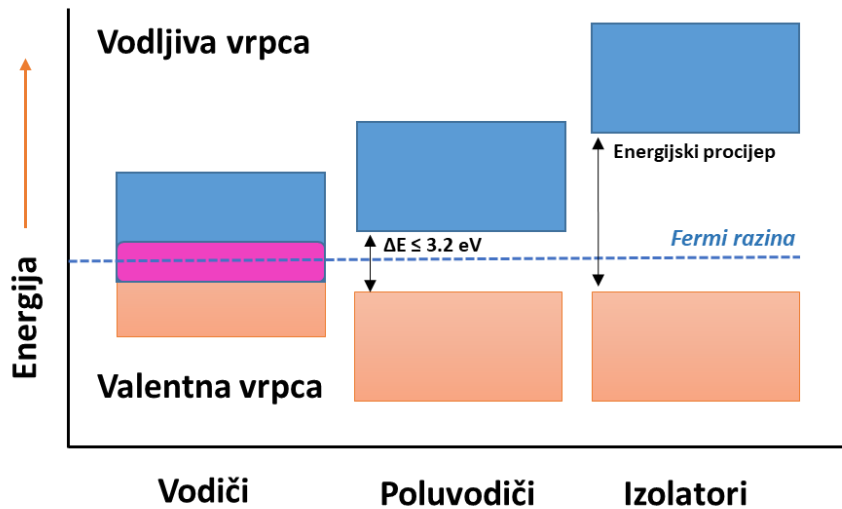
Atomi ili molekule, ovisno o sastavu, sadrže više elektrona no samo određeni broj elektrona može sudjelovati u formiranju kemijske ili metalne veze. S obzirom na elektrostatsku interakciju jezgre i pripadajućih elektrona, to najlakše ostvaruju najslabije vezani elektroni vanjske ljuske. Formiranjem energijskih vrpca elektrona vanjskih ljuski atoma ili molekula nastaje vrpca koju nazivamo valentna vrpca.

Pri teorijskoj temperaturi od 0 K, elektroni okupiraju stanja s najnižom energijom unutar vrpce. Porastom temperature uspostavlja se termodinamička ravnoteža opisana Fermi-Diracovom raspodjelom [3]:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad (\text{Izraz 1.1})$$

pri čemu su ϵ energija elektrona, μ Fermijev nivo, T termodinamička temperatura i k_B Boltzmannova konstanta. Navedeni izraz govori nam kolika je vjerojatnost nalaženja elektrona pri toj energiji. U slučaju izjednačavanja energije elektrona ϵ i Fermijeve razine μ , Fermi-Diracova raspodjela ukazuje kako je vjerojatnost da elektron zauzima tu energiju jednaka 50 %.

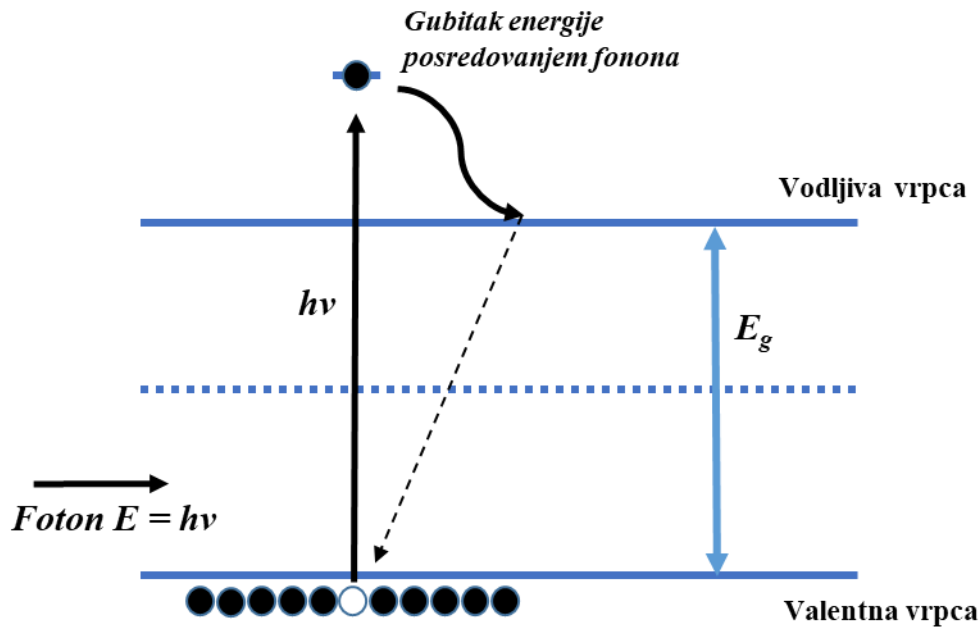
S obzirom na položaje valentne i vodljive vrpce, materijale dijelimo na vodiče, poluvodiče i izolatore. Jednostavna shema podjele prikazana je na slici 2.



Slika 2. Energijski dijagrami vodiča, poluvodiča i izolatora.

U slučaju vodiča, valentna i vodljiva vrpca preklapljene su s položajem Fermijeve razine unutar preklapljenih vrpca. Takvo svojstvo omogućava prelazak valentnih elektrona u vodljivu vrpcu čime je omogućen tok elektrona a posljedično i električna vodljivost materijala. Kod drugih materijala valentna i vodljiva vrpca razdvojene su područjem u kojem ne postoje energijska stanja koja elektroni mogu zauzimati. Takvo područje naziva se energijski procijep (eng. *band gap*), unutar kojeg se nalazi Fermijeve razine. Prelazak elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu energijski nije moguć kao ni mogućnost toka elektrona kroz vodljivu vrpcu. Takve materijale nazivamo izolatorima.

Energijski procijep poluvodiča pak svojom veličinom može biti takav da je određena količina energije dostatna za pobudu elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Drugim riječima, vanjskom temperaturnom ili elektromagnetskom pobudom elektroni prelaskom u vodljivu vrpcu omogućavaju električni tok unutar materijala. Najčešće se u literaturi navodi maksimalni iznos energijskog procijepa, E_g , u iznosu od 3,2 eV [4]. Osnovni proces prikazan je na slici 3.



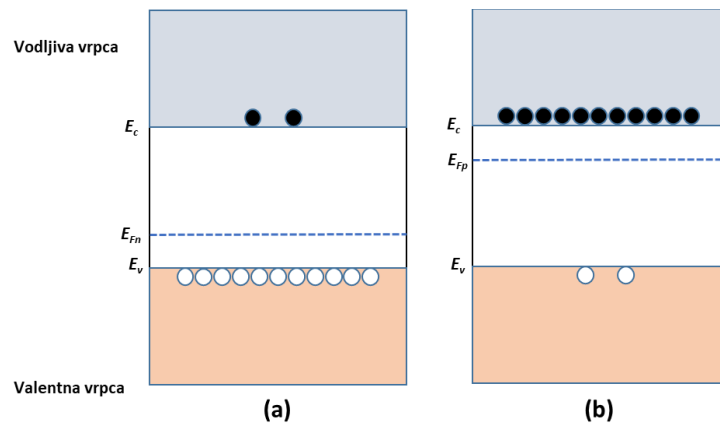
Slika 3. Shematski prikaz procesa fotopobude poluvodičkog materijala.

Fotoni energije veće od iznosa zabranjene zone, E_g , omogućavaju skok elektronima iz valentne vrpce u vodljivu vrpca stvarajući pritom parove elektron – šupljina kroz proces koji nazivamo apsorpcija. Tako generirani parovi postoje određeno vrijeme nakon kojeg nastupa rekombinacija, tj. povratak pobuđenog elektrona iz vodljive u valentnu vrpca.

Čiste materijale koji pokazuju poluvodička svojstva nazivamo *intrinzičnim* poluvodičima. Obzirom da svojstva energijskih vrpca ovise o sastavu materijala, na njih možemo utjecati uvođenjem drugih atoma ili nečistoća (dopiranjem). Takvi materijali nazivaju se *ekstrinzični* poluvodiči i dijelimo ih na dva tipa: *p-tip* i *n-tip*.

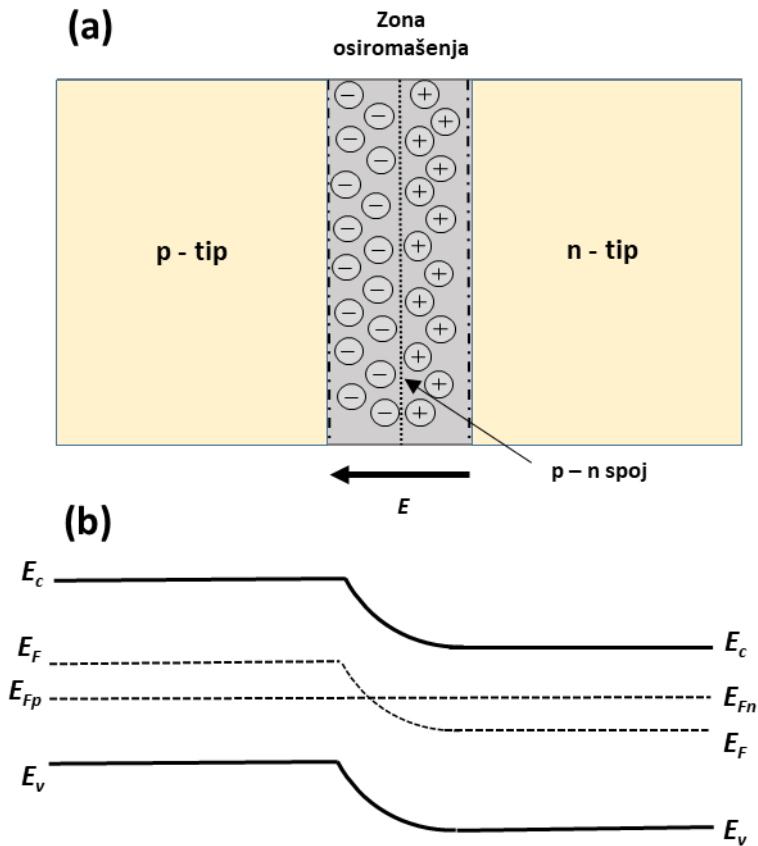
Poluvodiči *p-tipa* nastaju dopiranjem intrinzičnih poluvodiča s ciljem povećanja broja slobodnih nosioca naboja. Najčešći dopanti četverovalentnih poluvodiča koji se u ove svrhe koriste su trovalentni atomi 13. skupine periodnog sustava elemenata (bor, aluminij, galij, indij). Njihovim uvođenjem u kristalnu strukturu četverovalentnih poluvodičkih tvari poput silicija ili germanija dolazi do vezanja tri valentna elektrona dopanta s četiri valentna elektrona, čime unutar jedne veze ostaje nedostatak elektrona koji nazivamo šupljinom. Atomi dopanta unutar kristalne rešetke djeluju kao elektron – akceptori te lako mogu primiti vezne elektrone drugih atoma. Takva struktura omogućava šupljinama, slobodnim nosiocima naboja, pokretljivost unutar elektronske strukture materijala. Posljedično nastaju nova energetska stanja u valentnoj vrpca, spuštajući Fermijevu razinu prema energiji valentne vrpce (slika 4.a).

Poluvodiči *n*-tipa također nastaju dopiranjem intrinzičnih poluvodiča. Za razliku od *p*-tipa, u ovom slučaju dopante čine atomi peterovalentnih elemenata prisutnih u 15. skupini periodnog sustava elemenata (fosfor, arsen, antimon). Pri formiranju veza s četverovalentnim intrinzičnim poluvodičem, jedan elektron ostaje nesparen i slabo vezan uz atom dopanta. Unutar energijske strukture vrpce nastaju nova stanja popunjena viškom elektrona pomičući Fermijevu razinu prema vodljivoj vrpci (slika 4.b).



Slika 4. Energijski dijagram (a) *p*-tipa i (b) *n*-tipa poluvodiča.

Pri kontaktu *p*-tipa i *n*-tipa poluvodiča, uslijed razlike u količini nosioca naboja elektrona i šupljina, dolazi do njihove difuzije pod djelovanjem elektrostatske sile (slika 5.a). Šupljine prelaze na *n*-stranu i rekombiniraju se s elektronima, dok se elektroni kreću u suprotnom smjeru uz rekombinaciju u kontaktu sa šupljinama. Okolina kontakta tih dvaju poluvodiča ostaje bez nosilaca naboja te nastaje zona osiromašenja. Zbog rekombinacija unutar te zone formira se pozitivan i negativan prostorni naboj te nastaje električno polje usmjereno od *n*-strane prema *p*-strani kontakta poluvodiča. Tu pojavu nazivamo *p-n* spojem.



Slika 5. (a) Shema $p-n$ spoja i (b) njegov energijski dijagram.

Uz pojavu električnog polja, u području osiromašenja nastupa savijanje i izjednačavanje Fermijevih razina p -tipa i n -tipa poluvodiča u stanje ravnoteže (slika 5. b). Bez vanjske pobude unutar materijala, unutar $p-n$ spoja nastupa dinamička ravnoteža stvaranja nosioca naboja, njihove rekombinacije, difuzije i usmjerene brzine. Većina se nosioca naboja nakon ulaska u zonu osiromašenja vraća nazad u poluvodič u kojem su nastali. Takvi nosioci nazivaju se *većinski nosioci naboja*. Ipak, neki nosioci naboja sadržavat će dostatnu energiju za prelazak zone osiromašenja. Kada nastupi njihov prelazak nazivaju se *manjinski nosioci naboja*. Nakon prelaska, mehanizmom difuzije manjinski nosioci naboja putuju kroz poluvodič dok ne nastupi jedan od dva događaja. Prvi je njihova rekombinacija s većinskim nosiocima naboja, a možemo ju interpretirati kroz pojam duljine difuzije, L , opisane izrazom 1.2:

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (\text{Izraz 1.2})$$

pri čemu su D difuzivnost izražena u $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ i τ vrijeme života nosioca naboja izraženo u sekundama.

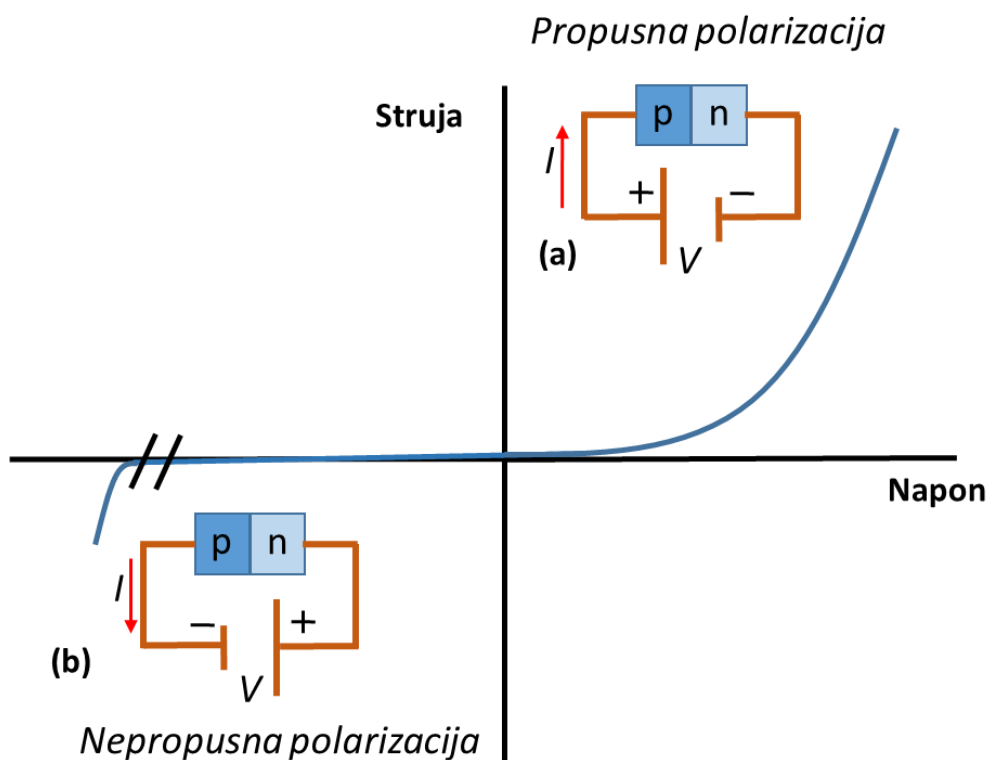
Drugi događaj jest utjecaj električnog polja zone osiromašenja čiji je vektor sile suprotnog smjera od difuzije. Manjinski nosioci naboja unutar zone difuzije, zone definirane duljinom difuzije, usmjereni su nastalim električnim poljem prema zoni osiromašenja i nazad u poluvodički materijal u kojemu su nastali. Takav tok nosioca naboja nazivamo usmjerenom brzinom (eng. *drift*) te je opisan izrazima 1.3 i 1.4:

$$J_n = qn\mu_n E \quad (\text{Izraz 1.3})$$

$$J_p = qp\mu_p E \quad (\text{Izraz 1.4})$$

pri čemu je J gustoća usmjerenog toka elektrona ili šupljina, q naboj nosioca, n i p brojnost elektrona odnosno šupljina, μ mobilnost nosioca naboja i E električno polje. U ravnoteži ukupna suma vektora difuzije i usmjerene brzine jednaka je nuli.

Posebnost p - n spoja izražena je prilikom njegove polarizacije. Ona može biti propusne ili nepropusne prirode. Shematski prikaz obje polarizacije prikazan je na slici 6.



Slika 6. I - V dijagram i sheme (a) propusne i (b) nepropusne polarizacije.

U slučaju propusne polarizacije (slika 6. a), n -tip poluvodiča priključen je na negativan kraj a p -tip poluvodiča na pozitivan kraj izvora napona. Takvim kontaktom nastaje električno polje suprotnog smjera polju nastalom unutar zone osiromašenja te rezultira smanjenjem veličine polja te zone. Poremećaj ravnoteže smanjuje termodinamičku barijeru prelaska nosioca naboja preko zone osiromašenja te nastupa rast struje difuzije, posljedično povećavajući koncentraciju manjinskih nosioca naboja. Većina manjinskih nosioca naboja rekombinira se s prisutnim većinskim nosiocima, čiji se gubitak nadoknađuje vanjskim izvorom. Rezultat dinamičke rekombinacije i nadoknade iz izvora stvara električni tok propusne polarizacije. Električni tok idealnog p - n spoja, odnosno diode, opisan je izrazom 1.5.

$$I = I_0(e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \quad (\text{Izraz 1.5})$$

pri čemu je I tok struje kroz p - n spoj, I_0 struja zasićenja, q naboj elektrona, V iznos narinutog napona kroz p - n spoj, k_B Boltzmannova konstanta i T termodinamička temperatura. Iznos parametra I_0 direktno ovisi o brojnosti rekombinacijskih događaja tokom propusne polarizacije, te možemo zaključiti kako povećanjem rekombinacije manjinskih nosioca naboja raste ukupni tok struje kroz p - n spoj.

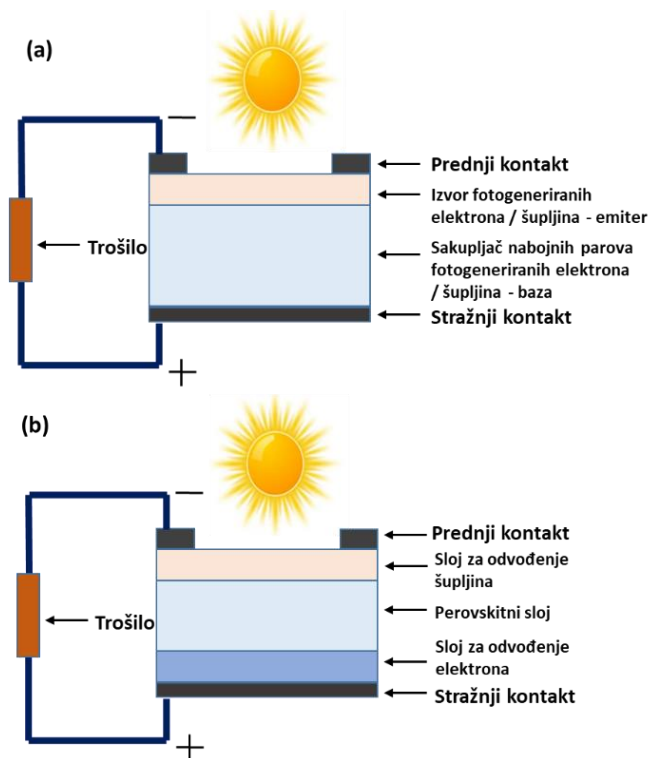
Slučaj spajanja n -tipa poluvodiča na pozitivan kraj te p -tipa poluvodiča na negativan kraj izvora napona povećava veličinu električnog polja unutar zone osiromašenja. Porast polja obrnuto je proporcionalan difuziji nosioca naboja kroz zonu. Time je onemogućen tok struje kroz p - n spoj i takvu polarizaciju nazivamo nepropusnom (slika 6. b). Važno je napomenuti kako statistički manji broj nosioca naboja ipak može preći zabranjenu zonu (odnosno ukupni tok struje nije nula) što nazivamo strujom curenja. U slučaju visokog iznosa napona nepropusne polarizacije vanjski napon narušava strukturu p - n spoja te nastaje proboj struje reverznog napona.

Ranije je spomenuto kako kod poluvodičkih materijala u ravnoteži, uz vanjsku toplinsku ili elektromagnetsku pobudu, elektroni mogu prijeći iz valentne u vodljivu vrpcu. U slučaju pobude p -tipa poluvodičkog materijala, energijski je povoljan prijelaz elektrona iz p -tipa u n -tip kroz p - n spoj. Stvaranjem viška elektrona u n -tipu materijala omogućen je energijski povoljan tok šupljina u smjeru suprotnom od smjera toka elektrona, pri čemu dolazi do stvaranja napona u iznosu razlike Fermijevih razina dva tipa poluvodiča. Ovaj je proces osnova mehanizma fotonaponskih ćelija.

2.2. Fotonaponske ćelije

2.2.1. Princip rada fotonaponskih ćelija

Fotonaponskim ćelijama nazivamo one elektroničke uređaje koji elektromagnetsku energiju zračenja pretvaraju u električni tok struje. Osnovni elementi fotonaponskih ćelija prikazani su na slici 7.



Slika 7. Osnovni elementi (a) komercijalne fotonaponske ćelije na bazi silicija i (b) perovskitne ćelije.

Fotonaponske ćelije možemo podijeliti u četiri generacije, koje se ne razlikuju po mehanizmima stvaranja fotopobude već kronološki po otkrićima materijala koji se mogu koristiti kao fotoaktivni slojevi [5]. Prvoj generaciji pripadaju materijali u obliku vafra kao što je slučaj za komercijalne silicijeve ćelije. U drugoj generaciji uvedeni su materijali koji mogu tvoriti tanke filmove poput kadmijevog telurida ili galijeve selenida. U trećoj generaciji materijali se pripremaju također u obliku tankih filmova i uključuju novootkrivene materijale poput organskih polimera, bojom senzibilizirane solarne ćelije i perovskitne materijale. Četvrtu generaciju pak čine kompoziti različitih prijašnjih generacija.

U fotonaponskoj ćeliji (slika 7. a) upadno zračenje apsorbirano je u aktivnom materijalu (emiteru) u slučaju kad je njegova energija jednaka ili veća iznosu energijskog procijepa materijala. Nastalo pobuđeno stanje unutar aktivnog materijala direktna je posljedica povećanja koncentracije manjinskih i većinskih nosioca naboja. Drugim riječima, fotopobudom u aktivnom materijalu, nastali elektroni imaju dovoljnu energiju za prelazak iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu za njima ostaje njihov nabojni par (šupljina). Bitno je naglasiti kako je koncentracija fotopobuđenih većinskih nosioca naboja nekoliko redova veličine manja od njihove početne koncentracije koju reguliramo dopiranjem. Koncentracija fotopobuđenih manjinskih nosioca naboja veća je od koncentracije manjinskih nosioca naboja u mraku, dok je pri osvjetljenju njihova brojnost direktno ovisna fotopobudi.

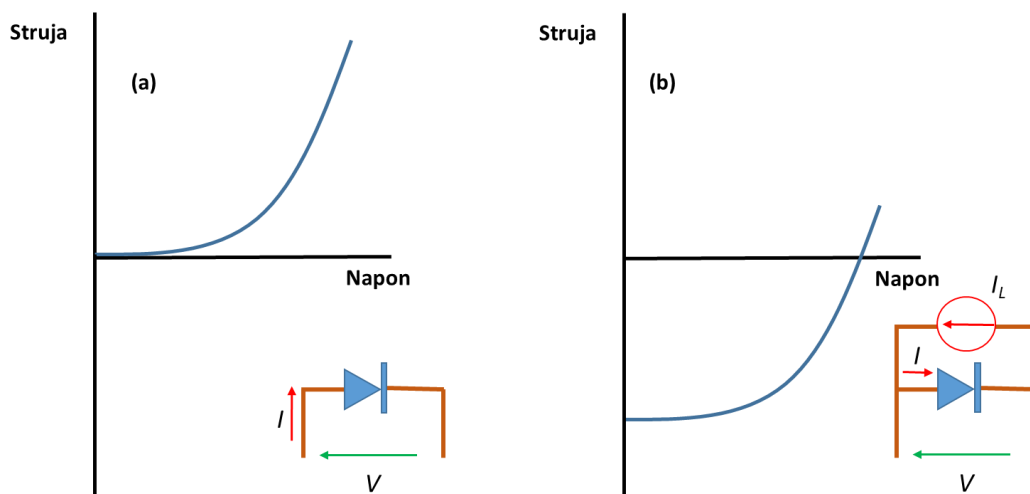
S obzirom na činjenicu da su manjinski nosioci naboja ograničenog vijeka koji ovisi o duljini difuzije (izraz 1.2), njihovom rekombinacijom gube se fotopobuđeni parovi elektrona i šupljina te je ukupna fotostruja jednaka nuli. Proces odvođenja nastalih fotonosioca naboja ključan je za ostvarenje fotonaponskog efekta. To razdvajanje odvija se na p - n spoju, koje svojim električnim poljem usmjerava fotopobuđene manjinske nosioce naboja u onaj tip poluvodiča u kojem oni postaju većinski nosioci (baza). Ako je pritom strujni krug zatvoren, nastaje električni tok u kojemu elektroni prelaskom u n -tip poluvodiča putuju kroz strujni krug pod utjecajem razlike potencijala Fermijevih razina različitih poluvodiča. Opisani proces osnovna je sastavnica fotodioda.

Perovskitne fotonaponske ćelije (slika 7. b), kao pripadnik treće generacije fotonaponskih ćelija, sastoje se od perovskitnog sloja kao aktivnog sloja unutar kojeg se odvija analogan mehanizam opisan u slučaju silicijskog emitera. Uz aktivni perovskitni sloj, u praksi se uvode i dodatni slojevi za odvođenje elektrona i šupljina čime se onemogućava rekombinacija fotopobuđenih nosioca naboja. Izuzev upotrebe drugih materijala i pripreme u obliku tankih filmova svi ostali optički i električni mehanizmi, poput energijskog procjepa i nastalog električnog toka prelaska elektrona iz p -tipa materijala u n -tip, analogni su onima silicijevih ćelija. Opisani procesi osnovna su sastavnica fotodioda.

Tok struje gore spomenutog procesa izvodi se iz numeričkog izraza strujnog toka diode (izraz 1.4) te poprima novi oblik definiran izrazom 1.6:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) - I_L \quad (\text{Izraz 1.6})$$

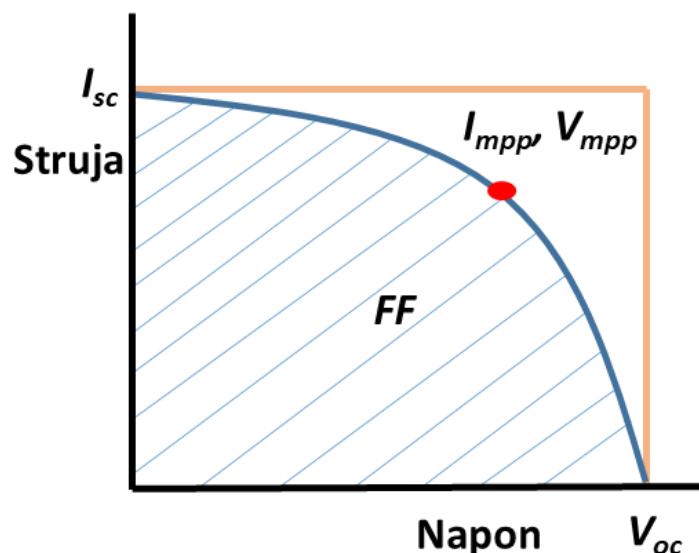
pri čemu je n faktor idealnosti diode i I_L strujni tok generiran fotopobudom. I - V karakteristike fotodiode u mraku (a) i svjetlu (b) uz pripadajuće strujne krugove prikazani su na slici 8.



Slika 8. I - V karakteristike fotodiode u (a) mraku i (b) svjetlu sa pripadajućim strujnim krugovima.

Standardna je konvencija I - V karakteristiku fotonaponske ćelije prikazivati u prvom kvadrantu. Pri naponima iznad 100 mV odsječak ordinate -1 iz izraza 1.6 značajno je manji od eksponencijalnog dijela izraza, dok pri naponima ispod 100 mV, doprinos I_L je nekoliko redova veličine veći od umnoška I_0 i eksponenta. Konačni izraz za strujni tok fotodiode dan je izrazom 1.7 te grafički prikazan na slici 9.

$$I = I_L - I_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} \right) \quad (\text{Izraz 1.7})$$



Slika 9. Strujno – naponska karakteristika i parametri fotonaponske ćelije.

Napon otvorenog strujnog kruga, V_{oc} , govori nam koliki je maksimalni napon fotonaponske ćelije kada je tok struje jednak nuli. Izraz 1.7 može se obrnuti i prikazati kako napon ovisi o struji:

$$V = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L - I}{I_0}\right) \quad (\text{Izraz 1.8})$$

Iz izraza 1.8 jasnije se vidi ovisnost napona o struji zasićenja I_0 , odnosno brojnosti rekombinacijskih događaja. Drugim riječima možemo reći kako je V_{oc} akumulacija naboja bez rekombinacije te kako smanjenje rekombinacija vodi većim iznosima napona. Osim rekombinacije, V_{oc} je upravo proporcionalan energijskom procijepu kao direktna funkcija razlike potencijala valentne i vodljive vrpce [6].

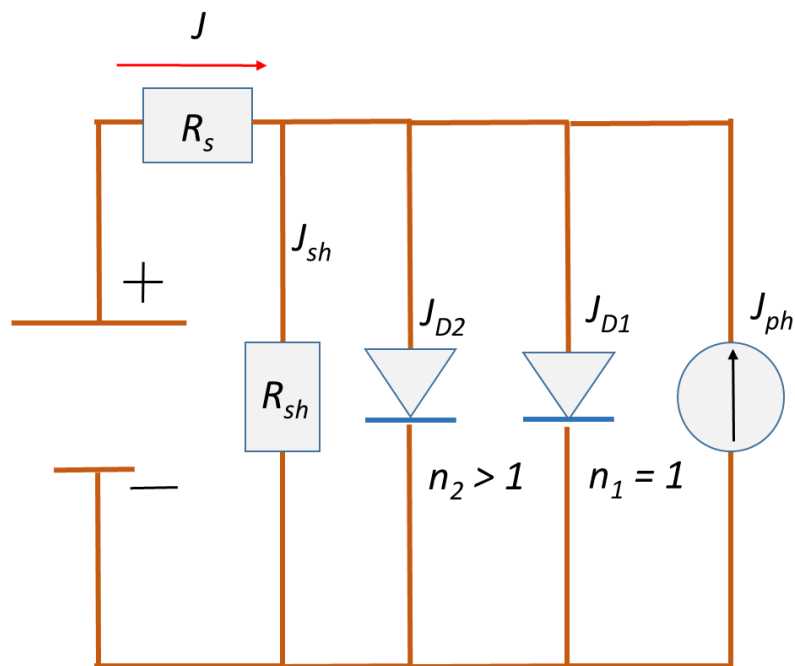
Struja kratkog spoja, I_{sc} , govori nam kolika je maksimalna moguća struja koju možemo dobiti iz fotonaponske ćelije. U idealnim ćelijama iznosi I_{sc} i I_L su jednaki. S obzirom da niti jedan materijal nije idealan, I_{sc} ovisi o optičkim svojstvima i defektima unutar materijala, snazi i spektru upadnog zračenja te površini fotonaponske ćelije.

Faktor ispunje (eng. *fill factor*), FF , proizlazi iz iznosa I_{SC} i V_{OC} te definira maksimalnu snagu koju je moguće dobiti iz fotonaponske ćelije:

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (\text{Izraz 1.9})$$

pri čemu su iznosi V_{mp} i I_{mp} oni iznosi napona i struje koji daju maksimalni iznos snage. Faktor ispunje može poprimiti vrijednosti od 0 do 1, pri čemu za idealne ćelije vrijedi $FF = 1$. Iznos faktora ispunje smanjuju odstupanja od idealnosti unutar materijala, kao i prisutnost serijskih otpora (R_s) i otpora sporednog toka elektrona (R_{sh}) unutar fotonaponske ćelije.

Idealna fotonaponska ćelija pod fotopobudom može se opisati paralelnim strujnim krugom koji se sastoji od idealne diode D_1 i stalnog izvora struje nastalog fotopobudom, J_{ph} . S obzirom na moguće izvore otpora unutar strujnog kruga, koristi se kompleksniji model tzv. dvije diode [7]. Navedeni strujni krug prikazan je na slici 10, s time da u ekvivalentnom strujnom krugu fotonaponske ćelije bez fotopobude nema J_{ph} komponente.



Slika 10. Ekvivalentni strujni krug fotonaponske diode.

U ekvivalentnom strujnom krugu na slici 10. prisutna je, uz idealnu diodu D_1 , neidealna dioda D_2 uz pripadajuće faktore idealnosti $n_1 = 1$, odnosno $n_2 > 1$. U model ekvivalentnog strujnog kruga uključeni su parametri serijskog otpora i otpora sporednog toka, uz pripadajuće struje J i J_{sh} . Fizikalno značenje idealne foto-diode jest radijativna rekombinacija u ćeliji, dok su neradijativni procesi opisani neidealnom diodom. Prisutni otpori u strujnom krugu mogu znatno utjecati na parametre fotonaponske ćelije i na oblik strujno-naponske karakteristike. Serijski otpor predstavlja omske gubitke prisutne unutar ćelije i na granicama slojeva ćelije. Otpor sporednog toka predstavlja alternativne tokove struje koji nastaju kroz defekte unutar materijala, bili to defekti u vrpcama ili morfološke neidealnosti slojeva ćelije. Serijski otpor najčešće je vidljiv po smanjenom iznosu struje kratkog spoja i faktora ispunje, dok otpor sporednog toka utječe na napone u ćeliji. U idealnoj ćeliji, vrijednosti serijskog otpora su malih iznosa, dok je iznos otpora sporednog toka visok kako bi izbjegli neželjeni tok struje. Strujno-naponsku karakteristiku s obzirom na gore spomenute otpore možemo opisati izrazom:

$$J = J_1 \left(e^{\frac{q(V-AJR_S)}{n_1 k_B T}} - 1 \right) + J_2 \left(e^{\frac{q(V-AJR_S)}{n_2 k_B T}} - 1 \right) + \frac{V-AJR_S}{R_{shunt}} - J_{ph} \quad (1.10)$$

pri čemu su J_1 i J_2 struje zasićenja idealne i neidealne diode te A označava površinu fotonaponske ćelije.

Najčešće korišteni parametar ćelije jest efikasnost fotonaponske ćelije, η , koji nam govori o odnosu ulazne energije zračenja i izlaznog rada koji možemo energijskom pretvorbom dobiti. Ovisi o svim gore navedenim parametrima i dan je izrazom 1.11:

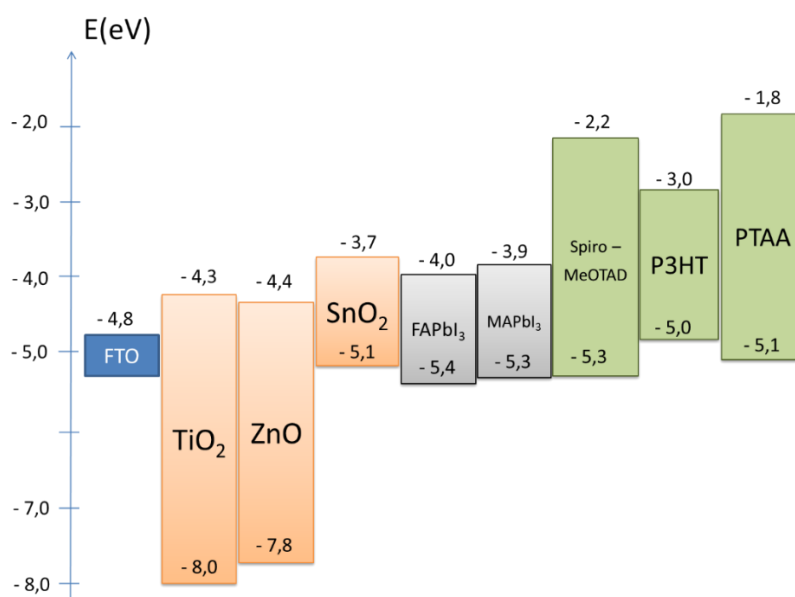
$$\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad (\text{Izraz 1.11})$$

pri čemu je P_{in} ulazna snaga zračenja, za koju se najčešće laboratorijski koristi izvor od 1 kW m^{-2} ili 100 mW cm^{-2} . Standard za zemaljsko zračenje je AM1.5 spektar (standard prosječnog Sunčevog zračenja za ravne module pri srednjim zemljopisnim širinama)[8] i temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.2. Slojevi za odvođenje elektrona i šupljina

Iako je ključan element fotonaponskih ćelija aktivni, apsorbirajući sloj unutar kojeg nastaju fotopobuđeni nosioci naboja, u praksi se koriste dodatni slojevi koji pospješuju odvođenje elektrona i šupljina na granicama materijala s ciljem smanjenja njihove rekombinacije.

Ukoliko neki materijal ima nižu energijsku vrijednost vodljive vrpce u usporedbi s aktivnim slojem, termodinamički je povoljan proces prelaska pobuđenog elektrona iz vodljive vrpce apsorbirajućeg sloja u taj materijal. Takve materijale nazivamo slojevima za odvođenje elektrona (eng. *electron transport layer*, ETL). U praksi poluvodički materijali koji se najčešće koriste za te svrhe su anorganski tanki filmovi titanijevog dioksida, cinkovog oksida ili kositrovog dioksida [9]. Analogno ETL materijalima, za tvari koje imaju višu energijsku vrijednost valentne vrpce s obzirom na aktivni sloj, termodinamički je povoljan proces prelaska fotogenerirane šupljine u valentnu vrpcu tog materijala. Njih nazivamo slojevima za odvođenje šupljina (eng. *hole transport layer*, HTL). Najčešći materijali koji se koriste za ekstrakciju šupljina su organski poluvodički tanki filmovi poput molekula N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-oktakis(4-metoksifenil)-9,9'-spirobi[9H-fluoren]-2,2',7,7'-tetramina (Spiro – MeOTAD), poli(triaril)amina (PTAA) ili poli(3-heksiltiofena) (P3HT) [10]. Shematski prikaz odnosa valentnih i vodljivih vrpca različitih organskih i anorganskih tankih filmova prikazan je na slici 11.

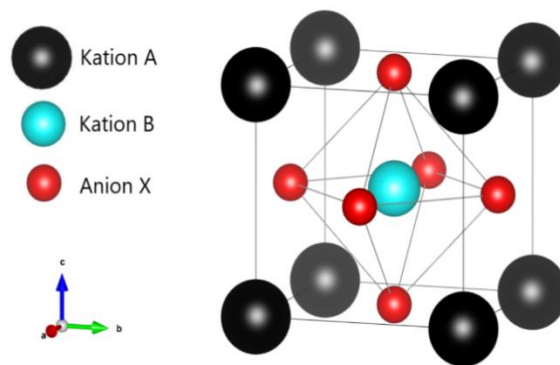


Slika 11. Energije valentnih i vodljivih vrpca različitih poluvodiča.

2.3.Perovskiti

Perovskitni materijal je opći naziv za materijale čiji se sastav osnovne jedinične ćelije može definirati općom formulom ABX_3 . Naziv dolazi od minerala perovskita, $CaTiO_3$, nazvanog po ruskom mineralogu Levu Perovskom (1792-1856) [11]. Opis takve strukture prvi je ponudio Victor Goldschmidt u svom radu o faktoru tolerancije 1926. god. [12] te je perovskitna struktura prvi put kristalografski analizirana dvadesetak godina kasnije [13] rendgenskom difrakcijom strukture kalcijevog titanata.

Opću strukturu ABX_3 opisujemo kationima A i B različitih veličina te anionom X koji formira kemijsku vezu s oba kationa. Takvo svojstvo vezivanja aniona omogućava specifično slaganje rešetke u kojem postoje intersticije za veliki mono, di ili trivalentni kation A te manji kation B, čija valencija može poprimiti vrijednosti di, tri, tetra, penta i heksavalentnog iona. Tu strukturu opisuje dvanaest aniona X oko kationa A koji tvore oktaedarsku koordinaciju, dok okruženje kationa B čini šest aniona X u oktaedarskoj koordinaciji. Iz perspektive aniona, X je okružen s dva B i četiri A kationa. Slika 12 prikazuje opisanu opću strukturu perovskita s prostornom grupom $Pm\bar{3}m$:

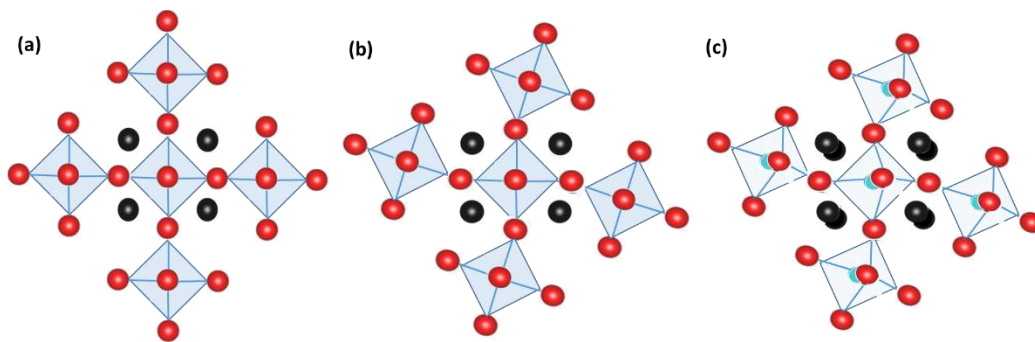


Slika 12. Osnovna struktura perovskita ABX_3 .

Uvjet takve geometrije definiran je Goldschmidtovim faktorom tolerancije t , opisanim izrazom 2.1:

$$t = \frac{R_X + R_A}{\sqrt{2}(R_X + R_B)} \quad (2.1)$$

gdje je R_X radijus aniona X, R_A radijus kationa A te analogno R_B radijus kationa B. Za idealnu kubičnu perovskitnu strukturu vrijednost faktora $t = 1$. Takvu idealnu strukturu prikazujemo $Pm\bar{3}m$ prostornom grupom. U praksi faktor tolerancije za kubičnu strukturu ima raspon od $0,8 \leq t \leq 1$. Niža vrijednost faktora tolerancije smanjuje simetriju jedinične ćelije prema tetragonskoj i rompskoj, sve do heksagonske jedinične ćelije kod koje se perovskitna struktura potpuno izgubi. Pri većim vrijednostima faktora tolerancije simetrija također opada prema tetragonskoj ili prelazi u heksagonsku strukturu. Slika 13 prikazuje kubičnu, tetragonsku i rompsku strukturu.

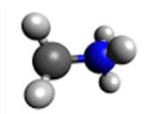


Slika 13. Uobičajene perovskitne oktaedarske BX_6 geometrije različitih faza: a) kubična, b) tetragonska i c) rompska.

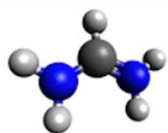
Perovskitni materijali prijelaznih metala na položaju kationa B znatno se razlikuju u svojim električnim i magnetskim svojstvima [14]. Električna svojstva materijala najčešće su vezana uz nepopunjenost 3d elektronskih orbitala metala kationa B, dok su dielektrična svojstva u korelaciji s popunjenošću tih ljuski. Niska simetričnost materijala, pri čemu se misli na smanjenje simetrije prijelazom iz kubične u tetragonsku ili rompsku strukturu, vezana je uz feroelektrična i feromagnetična svojstva [15,16].

2.3.1. Organo-metalni (hibridni) olovni halidni perovskiti (OHP)

Godine 2009. Kojima je sa suradnicima objavio otkriće nove vrste perovskitnih fotoaktivnih materijala [17]. Organo – metalne olovne halidne perovskite karakteriziraju halidni anioni na poziciji X s olovom kao središnjim dvovalentnim kationom. Kao kation A koriste se alkalijski kationi Cs^+ i Rb^+ , te organski kationi metilamonij (MA^+) i formamidinij (FA^+) (slika 14). Radijus MA^+ i FA^+ iona adekvatan je za formiranje kubične kristalne strukture perovskita (slika 15), s obzirom da su optička i električna svojstva pogodna za fotoaktivnost moguća isključivo u perovskitnim strukturama (kubična, tetragonalna).

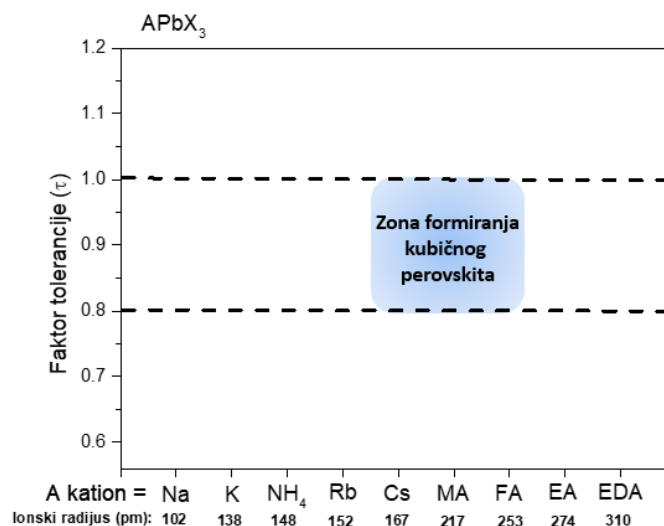


Metilamonijev (MA) kation



Formamidinijev (FA) kation

Slika 14. Struktura organskih kationa metilamonija i formamidinija [18]. Crna kuglica označava atom ugljika, siva vodika i plava dušika.



Slika 15. Proračuni Goldschmidtovog faktora tolerancije za ionske radijuse APbI_3 perovskita. Etilamonijev ion označen je kraticom EA te etilendiamin kraticom EDA [19]

Elektronska konfiguracija Pb^{2+} iona je $6s^26p^0$ dok su elektronske konfiguracije halida np^6 . Posljedica toga je da se valentna vrpca sastoji većinom od p orbitala halida, dok je vodljiva vrpca sastavljena većinom od 6p orbitala olova [20]. Uloga kationa A ne utječe direktno na iznos zabranjene zone poluvodiča, ali dimenzijski bitno utječe na vrijednost Goldschmidtovog faktora tolerancije t [21]. Navedeni razlozi utječu na položaj valentne vrpce, pri čemu halidni anioni (klorid, bromid i jodid) doprinose svojim različitim orbitalama (3p, 4p i 5p). [22].

Proračuni teorije funkcionala gustoće (eng. density functional theory, DFT) predviđaju kako su poluvodička svojstva OHP-a u korelaciji s intrinzičnim defektima unutar kristalne strukture materijala [23, 24]. Takvi defekti su po svojim položajima blizu valentne i vodljive vrpce te ih je lakše ionizirati kako bi djelovali kao efikasni dopanti.

Najčešći oblik utjecaja na intrinzične defekte vezan je uz omjere olovnih i halidnih elemenata [25]. U slučajevima stehiometrijskih omjera olova i halida (1:3) podjednak je broj elektron-donora (dopana koji tvore n -tip poluvodiča) i elektron-akceptora (dopana koji tvore p -tip poluvodiča). Povećanje omjera u korist olova favorizira dopiranje n -tipa, dok suprotan omjer rezultira dopiranjem u korist p -tipa poluvodiča.

Uz intrinzične defekte, DFT proračuni predvidjeli su mogućnost dopiranja uvođenjem ekstrinzičnih defekata [26]. Dopiranje p -tipom teorijski je moguće uvođenjem natrijevih i kalijevih nečistoća kao supstituenata na položaju olova, analogno dopiranju atomima 13. skupine u slučaju poluvodiča silicija, dok n -tip ekstrinzičnog dopiranja nije moguć. Jedinstven slučaj proračuna za CsPbI_3 perovskit daje p -tip dopiranja pomoću atoma 13. skupine indija i telurija, dok n -tip dopiranja omogućavaju nečistoće 15. skupine u obliku antimona i bizmuta. Unatoč teorijskim proračunima, do danas takvi tipovi OHP-a nisu eksperimentalno istraženi.

2.3.2. Metilamonijev olovov (II) jodid

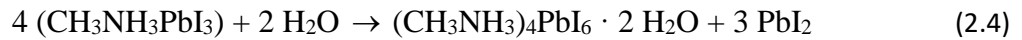
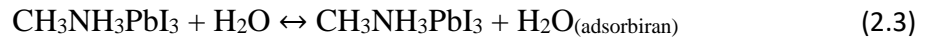
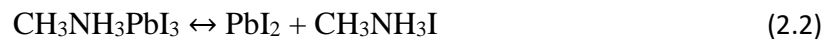
U proteklih desetak godina najistraženiji OHP materijal je metilamonijev olovov (II) jodid (MAPI). Kao i ostali OHP materijali, priprema se iz otopina prekursora. Vrijednosti energijskih procijepa materijala ovise o metodologiji njihove pripreme. Najčešća E_g vrijednost za MAPI filmove iznosi 1,59 – 1,69 eV, a ne ovisi znatnije o geometriji jedinične ćelije (kubična ($Pm3m$), tetragonska ($I4/mcm$) ili rompska ($Pnma$)) [27, 28]. Zamjenom 5p orbitala jodida sa 4p orbitalama bromida dolazi do povećavanja energijskog procijepa materijala te dobiveni metilamonijevi olovni (II) bromidi (MAPBr) bilježe eksperimentalno određene E_g vrijednosti u iznosu od 2,26 eV [29]. Modularnost energijskog procijepa, koja ovisi o sastavu otopina prekursora, omogućava prilagodbu E_g vrijednosti primjeni materijala. Drugo važno optičko svojstvo, vrijeme života nosioca naboja τ , za MAPI materijale iznosi 44 ns [30] i usporedivo je sa komercijalnim silicijskim poluvodičima.

Električna svojstva također imaju važnu ulogu u primjeni OHP materijala. Za MAPI materijale određena je mobilnost manjinskih nosioca naboja iznosa $33 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [31], za red veličine lošije od one Si poluvodiča koja iznosi $450 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Iz vrijednosti mobilnosti i vremena života naboja, difuzijski put MAPI materijala iznosi 4,1 – 10 μm [32]. Drugim riječima, kako bi se osiguralo efikasno razdvajanje naboja i izbjegla rekombinacija fotopobuđenih nosioca naboja, efikasne debljine filmova MAPI perovskita mogu iznositi i do 10 μm .

Kombinacija prikladnih optičkih i električnih svojstava te jednostavne laboratorijske sinteze s jeftinim prekursorima omogućile su, ni desetljeće kasnije, sinteze MAPI fotonaponskih ćelija efikasnosti i do 21% [33]. Unatoč svim navedenim odlikama materijala, svojstvo koje sprječava industrijsku primjenu OHP materijala je njegova nedostatna stabilnost.

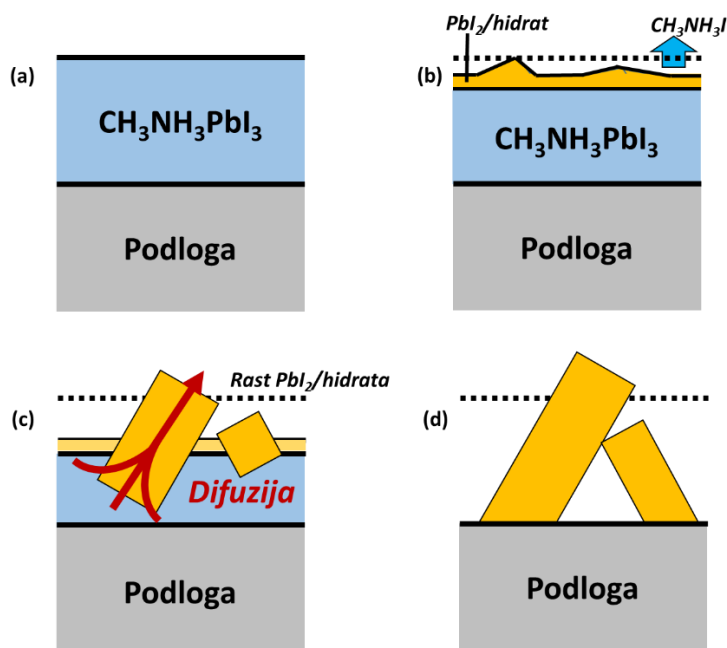
OHP materijali nisu postojani pri ambijentalnim uvjetima. U slučaju MAPI materijala, postoje dva osnovna mehanizma degradacije: pod utjecajem vlage (vode) iz zraka te pod utjecajem svjetla u atmosferi suhog zraka (prisutnost kisika).

MAPI materijali pokazuju značajnu strukturnu nestabilnost u atmosferi vlažnog zraka (relativne vlažnosti $\geq 40\%$), pri čemu nakon 15 minuta od sinteze materijala nastupa potpuna degradacija MAPbI_3 strukture u PbI_2 [34]. Shirayama i suradnici dodatno su proširili informacije o degradaciji *in situ* mjerenjima raspada [35] te je taj proces opisan sljedećim izrazima:



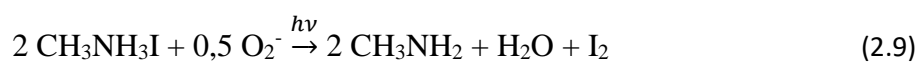
Prvi proces degradacije MAPI perovskita je proces pod utjecajem vode iz okolišne atmosfere. MAPI perovskit u ravnoteži može se opisati izrazom 2.2. Molekula vode može se reverzibilno adsorbirati na perovskitni kristal (izraz 2.3). Reakciju nazivamo reverzibilnom s obzirom da se pokazalo kako u vakuumu, desorpcijom vode, ponovno nastaje MAPI perovskit. U ambijentalnim uvjetima, adsorbirana molekula vode ugrađuje se unutar perovskitnog kristala čime nastaje intermedijarni produkt hidratiziranog metilamonijevog olovnog jodida $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ te se u konačnici formira olovov (II) jodid (izraz 2.4).

Usporedno s ugradnjom molekule vode u intermedijarni kristal, molekula vode može ireverzibilno protonirati prisutne jodide perovskita pri čemu nastaju sublimirajući produkti jodovodika i metilamonija, a zaostaje olovov (II) jodid (izraz 2.5). Prisutan kisik ili UV zračenje tijekom degradacije reagiraju s nastalim jodovodikom, stvarajući elementarni jod (izrazi 2.6. i 2.7). Shematski prikaz degradacije MAPI tankog filma prikazan je na slici 16.



Slika 16. Shematski prikaz degradacije MAPI tankog filma. Iz početnog filma (a) adsorpcija vode dovodi do smanjenja volumena kristala i nastanka olovovog (II) jodida (b), koji služi kao centar kristalnog rasta (c) sve do potpune degradacije materijala (d).

Drugi proces koji opisuje degradaciju jest degradacija u suhom zraku uz prisutan kisik. Abdelmageed i suradnici [36] proučavali su utjecaj svjetlosti na degradaciju MAPI materijala u ambijentalnim uvjetima bez prisutne vode pri čemu je također nastupila degradacija perovskitne strukture. Proces je opisan sljedećim izrazima:



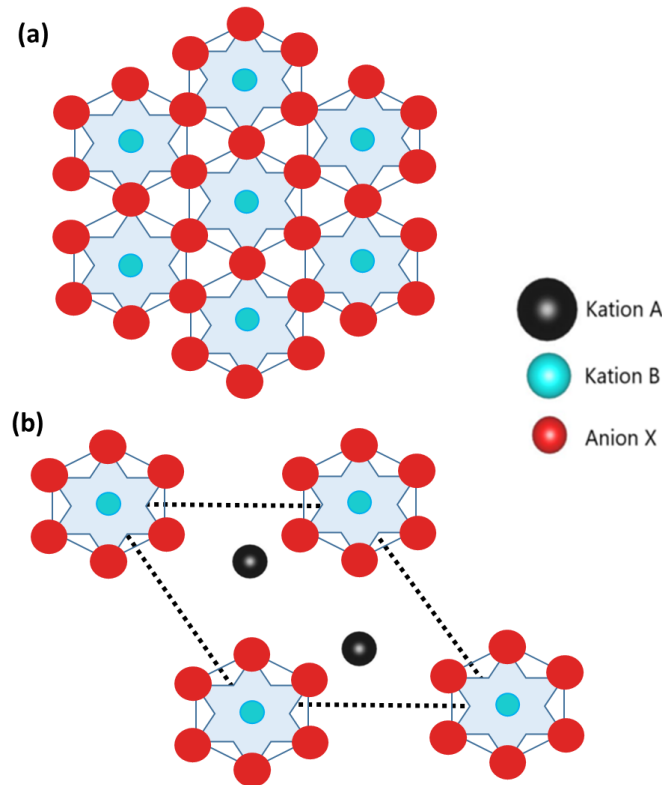
Tijekom svjetlosne pobude anioni jodida podvrgavaju se procesu oksidacije pri čemu nastaju produkti jod i slobodni elektron (izraz 2.8). Dobiveni elektron može reagirati s elektron akceptorima u okolini (molekule kisika i ugljikovog dioksida) pri čemu nastaju slobodni radikali kisika i ugljikovog dioksida. Novonastali radikali tada deprotoniraju amonijeve skupine te ih prevode u amine (izrazi 2.9 i 2.10). Slično kao i u reakciji s vlagom, nastali produkt je stabilna molekula olovovog (II) jodida koja ponovno služi kao centar daljnjeg kristalnog rasta produkata raspada MAPI perovskita.

2.3.3. Cezijev olovov (II) jodid

U pokušaju izbjegavanja degradacije organskog kationa, anorganski CsPbI_3 (CsPI) drugi je najistraživaniji olovov (II) jodidni perovskit [37]. On se također sastoji od PbI_6^{4-} oktaedarske strukture s cezijevim kationima koji popunjavaju međuprostore oktaedara. Zbog veličine iona cezija, CsPI je na teorijskoj granici Goldschmidtovog faktora tolerancije koji predviđa formiranje kubične jedinične ćelije. Iz tog razloga CsPI ima tri fotoaktivne perovskitne faze (α , β i γ faze), koje odgovaraju kubičnoj ($Pm\bar{3}m$), tetragonskoj ($P4/m\bar{b}m$) i rompskoj ($Pbnm$) strukturi, te neperovskitnu δ fazu koja kristalizira u rompskoj ($Pnma$) strukturi. Kubična α faza stabilna je samo pri temperaturama višim od 593 K, dok pri sobnoj temperaturi dominira neperovskitna rompska struktura. Termodinamička nestabilnost fotoaktivne kubične strukture, čija je fazna transformacija katalizirana uz prisutnost vlage [38], onemogućava dugoročnu primjenu CsPI perovskita u ambijentalnim uvjetima unatoč izostanku organskog kationa. S relativno velikom vrijednosti energije zabranjene zone među organo-metalnim olovovim jodidnim perovskitima, u iznosu od 1,73 eV [39], cezijevi anorganski perovskiti zahtijevaju daljnja istraživanja s ciljem stabilizacije kristalne strukture kako bi sa svojom slabijom sposobnosti apsorpcije sunčevog svjetla bili konkurentni perovskitima s organskim kationima.

2.3.4. Formamidinijev olovov (II) jodid

Specifičnost formamidinijevog olovovog (II) jodidnog perovskita (FAPbI₃) jest da se materijal na sobnoj temperaturi nalazi u samo dva polimorfa – kubičnoj α fazi $Pm\bar{3}m$ simetrije i neperovskitnoj heksagonskoj δ fazi $P63mc$ simetrije [40]. Obje polimorfne faze FAPbI₃ perovskita prikazane su na slici 17.



Slika 17. a) Kubična α faza ($\langle 111 \rangle$ pogled) i b) heksagonska δ faza ($\langle 001 \rangle$ pogled) FAPbI₃ perovskita.

Iznos energijskog procijepa za fotoapsorpciju od 1,47 eV najbliži je „Shockley-Queisser“ granici – teorijskom iznosu od 1,4 eV pri kojoj se može prevesti termodinamički maksimalna količina energije upadnog Sunčevog zračenja [41]. Ionski radijus formamidinijevog kationa iznosi 0,21 nm, zbog čega zauzima volumno veći prostor u usporedbi s metilamonijevim kationom radijusa 0,18 nm [42]. Njegova veličina odgovara gornjoj granici Goldschmidtovog faktora tolerancije, čija je vrijedost za FAPbI₃ perovskit najbliže idealnom iznosu $t = 1$. Posljedica toga je viša temperatura faznog prijelaza u kubičnu α fazu koja za ovaj perovskitni materijal iznosi 410 K [43], gotovo 100 K više no što je potrebno za fazni prijelaz

MA i Cs perovskitnih materijala [44]. Iako je kubična faza metastabilna pri sobnoj temperaturi, postojanost i do 100 dana s vakuumskim sušenjem pripremljenog materijala, sugerira kako je fazna transformacija katalizirana adsorpcijom vode na kristalitne granice [45]. Iako točan mehanizam degradacije još uvijek nije raščlanjen, prema literaturi se razdvaja na dva osnovna principa: spora fazna transformacija kubične α faze u heksagonsku δ fazu i strukturna destabilizacija heksagonske faze u olovov (II) jodid, analogno mehanizmu raspada MAPI perovskita. FAPI perovskit pokazao je strukturnu stabilnost u ambijentalnim uvjetima suhog zraka i bez prisutnosti Sunčeve svjetlosti [46]. U kombinaciji izlaganja materijala ambijentalnim uvjetima uz relativnu vlažnost $RH \geq 40\%$ te uz prisutnost zračenja energije veće od iznosa energijskog procijepa, katalizirana je fazna transformacija i nastajanje δ faze, isparavanje formamidinija te formiranje olovovog (II) jodida uz kristalitne granice.

FAPI perovskiti pokazali su se konkurentni MAPI perovskitima po pitanju efikasnosti solarnih ćelija, s maksimalnom prijavljenom efikasnošću od 23,3 % [47]. Uz usporedne vrijednosti efikasnosti, FAPI perovskiti nisu pokazali svojstva histereze (ovisnosti I - V krivulje o smjeru polarizacije) kao što je to bio slučaj za MAPI perovskite [48]. Istraživanja na kristalima FAPI perovskita pokazala su i do deset puta veće iznose vremena života pobuđenih nosioca naboja u usporedbi s MAPI perovskitima, s duljinom difuzije iznosa 19 μm [49], čime se stavio dodatan naglasak na istraživanja perovskitnih analoga kao aktivnih materijala za fotonaponske ćelije.

Među brojnim znanstvenim istraživanjima perovskitnih organo-metalnih halida pojavljuju se razne metodologije pripreme kubičnih formamidinijevih perovskita. Temperature toplinske obrade pripremljenih materijala variraju od 127 °C [50], 150 °C [51], 170 °C [52] pa i 200 °C [53]. Uz toplinsku obradu, važan parametar sinteze polikristalnih tankih filmova je odabir otapala. Olovni halidi teško su topljive soli u vodenim otopinama, dok je u polarnim organskim otapalima moguće postići množinske koncentracije otopina čak i preko 1 mol L^{-1} . Najčešće korištena organska otapala za pripreme otopina perovskitnih prekursora su γ -butirolakton [54], N -metil-2-pirolidon [55], dimetilformamid (DMF) [56] te dimetilsulfoksid (DMSO) [57], kao i smjese navedenih otapala. Treći bitan parametar je sastav otopljenih tvari unutar otopina perovskitnih prekursora. Perovskitne polikristalne tanke filmove moguće je pripremiti s ekvimolarnim sastavom olova i organskog kationa [58] ili uz suvišak olova [59], što uvelike određuje njihovu morfologiju pa time i dobivena svojstva. Uz morfološka svojstva, sastav halida određuje i dobivena optička svojstva filmova [60]. Zadnji parametar koji je ključan za pripremu tankih filmova je metoda pripreme. Perovskitne tanke filmove moguće je pripremiti

metodom toplinskog napanjanja [61], kružnim oblaganjem [62], višestrukim kružnim oblaganjima [63] te prekrivanjem uranjanjem [64] s ili bez dodatka nepolarnog otapala [65].

Unatoč različitosti sastava triju vodećih OHP materijala, niti jedan ne pokazuje samostalnu stabilnost fotoaktivne strukture koja bi omogućila dugotrajnu upotrebu. Obećavajućih optičkih i električnih svojstava, glavni istraživački fokus stavljen je na proučavanje kako navedene materijale učiniti ambijentalno postojanim i stabilnim više desetaka godina, što su standardni uvjeti kojima se komercijalni fotonaponski materijali podvrgavaju.

2.4. Metode stabilizacije OHP materijala

Prvih godina istraživanja OHP materijala naglasak je bio na optimizaciji metoda sinteze i postizanju čim većih vrijednosti efikasnosti fotonaponskih ćelija. Kasnija istraživanja, usmjerena ka strukturnoj stabilnosti, jasno su pokazala kako će optimizacija usmjerena prema dugotrajnosti zahtijevati dodatan pristup u obliku pripreme smjesa različitih perovskita i smjesa perovskita s drugim komponentama (aditivima) s ciljem stabilizacije materijala.

Prvi pristupi prema tom cilju uključivali su pripreme smjesa različitih kationa A perovskita, kako bi u dobivenim smjesama ili čvrstim otopinama istaknuli prednosti čistih komponenti te izbjegli njihove nedostatke. Istraživanje Salada i sur. [66] uključivalo je pripreme smjesa metilamonijevog i formamidinijevog perovskita te ispitivanje dugotrajnosti parametara fotonaponskih ćelija u ambijentalnim uvjetima. Pokazalo se kako optimalni omjer MA i FA kationa iznosi 0,85 : 0,15, pri kojemu je ostvarena najbolja postojanost efikasnosti ćelije u periodu od 120 dana, uz početni pad efikasnosti od 15 % u prvih 10 dana izloženosti ambijentalnim uvjetima. Li i suradnici [67] objavili su istraživanje pripremajući smjese perovskita cezija i formamidinija, čiji se omjer 0,15 : 0,85 pokazao kao optimalan u sprječavanju nastanka neželjene heksagonske δ faze značajnije duže nego u slučajevima čistih CsPI i FAPI perovskitnih materijala. Stvaranje čvrstih otopina različitih kationa unutar perovskita najjednostavniji je pristup laboratorijskoj pripremi perovskitnih fotonaponskih ćelija s obzirom da postojanost reda veličine nekoliko mjeseci omogućava isključivanje utjecaja degradacije na mjerene parametre ćelije u ambijentalnim uvjetima čime se olakšava određivanje optičkih i električnih svojstava prilikom njihovih analiza. S termodinamičkog aspekta, takve smjese u radnim uvjetima izloženosti svjetlosti ne pokazuju željenu dugotrajnost s obzirom da se unutar materijala pojavljuju izdvojene faze s čistim FAPI i CsPI komponentama koji se

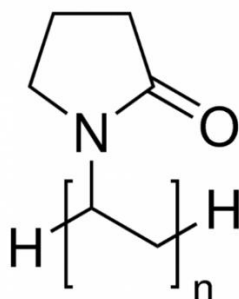
razgrađuju po prethodno objašnjenim mehanizmima. Istraživanja koja koriste DFT proračune potvrdila su kako se mješoviti FAPI-CsPI perovskiti, pod utjecajem svjetlosti, razdvajaju na zasebne faze FAPI i CsPI perovskita, otežavajući potencijalno legiranje materijala [68]. Adsorpcijom fotona svjetlosti, pod pretpostavkom homogene distribucije kationa kroz materijal, energijski povoljniji materijal, u ovom slučaju FAPI, favorizira efekt fotopobude s obzirom na manji iznos energijskog procijepa.

Daljnji pristupi stabilizaciji uključivali su uvođenje kloridnih iona u smjesu FA i Cs perovskita, čime je postignuta dvostruko veća dugotrajnost strukturne stabilnosti nakon izlaganja ambijentalnim uvjetima [69]. Tijekom aniliranja (toplinske obrade) uzorka dolazi do gubitka određene količine kloridnih aniona, čime nastaju kationske vakancije unutar materijala kako bi se očuvala električna neutralnost unutar sustava. Posljedično nastalim vakancijama pojačana je interakcija između formamidinija i jodida u oktaedarskoj strukturi radi povećanja lokalnog volumena pomoću smanjenja ukupnog volumena sustava relativno velikih cezijeve kationa. Time se pokazalo kako se sintezom može utjecati na veličinu jedinične ćelije te stvoriti dodatnu termodinamičku barijeru reverzibilnoj reakciji fazne promjene kubične strukture u heksagonsku.

Druga glavna grana pristupa stabilizaciji OHP materijala je formiranje perovskitnih materijala manjih dimenzija kristala ugrađivanjem većih organskih komponenata unutar kristalne strukture, takozvanih Ruddlesden-Popper faza, prvi put karakteriziranih ugrađivanjem titanijevih oksida u perovskit stroncijev titanat [70]. Takvim pristupom kristalne ravnine perovskita razdvojene su u manje nanodimenzijske strukture i izolirane od kaskadnih reakcija degradacije pod utjecajem ambijentalnih uvjeta. Slijedeći taj pristup, sintetiziran je fenilmetilamonijev olovov (II) jodid i dodan kao aditiv u FAPI perovskitnu otopinu [71]. Dobiveni 2D materijal zadržao je optička svojstva čistog FAPI perovskita uz poboljšane električne parametre i pojačanu postojanost u ambijentalnim uvjetima, što se pripisuje funkcionalizaciji granica zrna kristala uz pomoć fenilmetilamonijevog olovovog (II) jodida. Slični rezultati dobiveni su uključivanjem *n*-butilamonijevih iona u strukturu FAPI perovskita [72], čiji su rezultati dalje poboljšani dodacima poluvodičkih organskih molekula s izraženim hidrofobnim svojstvima u obliku rodanin-benzotiazol indacenoditiofena. Njihovim uključivanjem u strukturu perovskita ostvarena je dvostruka uloga očuvanja električnih svojstava materijala, uz pasivaciju granica zrna kristalita (onemogućavanje adsorpcije vode na perovskitni kristal) i njihovog izlaganja ambijentalnim uvjetima, pri čemu je zadržana efikasnost fotonaponske ćelije od 20,62 % i do 120 dana.

Aditivi s kiselinsko-baznim utjecajem na pasivaciju granica zrna kristalita treća su glavna grana stabilizatora OHP materijala u ambijentalnim uvjetima. Molekula olovo (II) jodida može se interpretirati kao Lewisova kiselina, kemijska vrsta s praznom orbitalom koja ima mogućnost prihvaćanja elektronskog para, što drugim imenom nazivamo elektrofilom. Lewisove baze, odnosno nukleofili, imaju mogućnost interakcije s Lewisovim kiselinama formirajući ionske parove. S obzirom da se na krajevima kristalitnih zrna nalaze nepotpuno vezani olovovi ioni, moguća je njihova molekulska interakcija uključivanjem baza s ciljem pasivacije kristalnih granica. Prva istraživanja utjecaja Lewisovih baza na rast kristala proučavana su sintezom pomoću dodataka *N,N'*-dimetilsulfoksida i tioureje [73]. Takvim pristupom dobiveni su kristali većih zrna s duljim životnim vijekom manjinskih nosioca naboja, sugerirajući kako bi se uloga aditiva mogla primijeniti i na sama otapala u kojima se pripremaju perovskitne otopine. Jedna od polarnih organskih molekula otapala koja je pokazala pozitivan utjecaj na formiranje kiselinsko – baznih parova s olovovim Lewisovim kiselinama je *N*-metil-2-pirolidon [74]. Otapanje perovskita u *N*-metil-2-pirolidonu rezultiralo je homogenijom morfologijom i poboljšanim optičkim svojstvima u usporedbi s perovskitnim otopinama *N,N'*-dimetilsulfoksida. Tome se pripisuje veća sposobnost *N*-metil-2-pirolidona u formiranju vodikovih veza, prostorna dostupnost nukleofilne grupe molekule te veća interakcija između FA kationa i *N*-metil-2-pirolidona zbog prirode dipolnog momenta formamidinijevog kationa.

Saznanja utjecaja kiselinsko – baznih parova otvorila su mogućnosti korištenja polimernih produkata sa funkcionalnim skupinama koje se ponašaju kao Lewisove baze kao potencijalnih kandidata aditiva za stabilizaciju OHP materijala. Jedan od kandidata polimera s obećavajućim svojstvima je polivinilpirolidon (slika 18).



Slika 18. Ponavljajuća jedinica polimera polivinilpirolidona.

Polivinilpirolidon (PVP) je netoksičan organski polimer topljiv u polarnim otapalima. Glavno obilježje polimera je prisutnost 2-pirolidonske skupine, analoga *N*-metil-2-pirolidona čija je uloga kao Lewisove baze ključna za mehanizam kristalizacije perovskita i naknadnu pasivaciju granica kristalnih zrna tijekom izlaganja ambijentalnim uvjetima.

Prvo istraživanje OHP materijala s PVP-om, provedeno na smjesi MA i FA perovskita [75], pokazalo je kako smjesa perovskita s masenom koncentracijom PVP-a u iznosu od 80 mg mL⁻¹ pospješuje stabilnost perovskitne ćelije bez enkapsulacije u trajanju od mjesec dana, uz djelomično smanjenje iznosa struje kratkog spoja, I_{SC} . U radu je potvrđena interakcija karbonilne skupine (nukleofilne skupine) s kristalnim granicama zrna čime je poboljšán fotoluminiscentni odziv, što se pripisuje manjem broju defektnih stanja unutar materijala. PVP je korišten i kao aditiv za CsPI perovskit u koncentraciji od 100 mg mL⁻¹ [76]. U radu se struktura u ambijentalnim uvjetima pokazala postojanom i do 80 dana, uz zadržavanje vrijednosti fotonaponskih parametara. Yan i suradnici [77] koristili su PVP u MA/FA perovskitnoj smjesi s koncentracijom PVP-a u iznosu od 1,33 mg mL⁻¹. U radu su utvrdili mehanizam kiselinsko – bazne interakcije koja favorizira nastajanje heksagonske δ faze te aniliranjem materijala stvara dodatnu termodinamičku barijeru spontanoj degradaciji kubične α faze. PVP je također korišten kao aditiv za druge primjene OHP materijala. Sintaza CsPbBr₃ materijala kao potencijalnih LED dioda s PVP-om kao aditivom [78] u koncentraciji od 50 mg mL⁻¹ pokazala se pogodnom za pospješenje luminiscentnih svojstava materijala u obliku intenziteta luminiscencije i duljine života manjinskih nosioca naboja. Ova istraživanja, iako pozitivnog ishoda u prikazu PVP aditiva kao dobrog kandidata za stabilizaciju OHP materijala, uvelike se razlikuju u koncentracijama korištenim prilikom sinteze kao i sastavom perovskita s kojima su korišteni. Različiti sastavi, u kombinaciji s različitim metodama sinteze i kemijskim prirodama kationa A perovskita, onemogućavaju jednoznačni zaključak u kojoj mjeri PVP može djelovati kao aditiv OHP fotonaponskih ćelija, zbog čega je utjecaj PVP-a odabran kao tema istraživanja ove disertacije.

2.5. Tehnike karakterizacije perovskitnih filmova

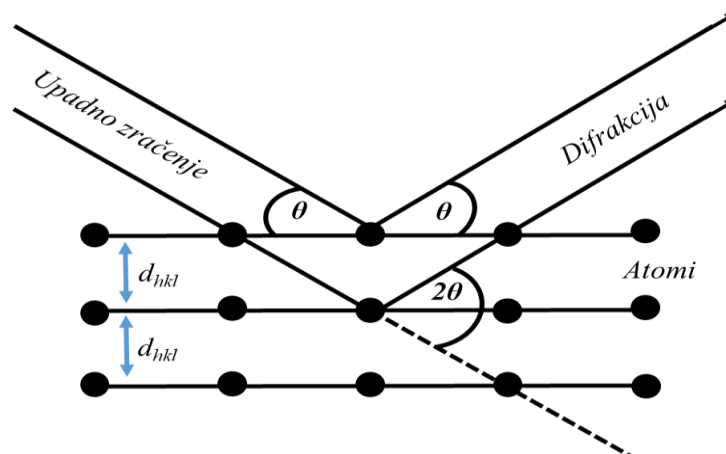
2.5.1. Osnove rendgenske difrakcije i mjerni postav

Rendgenska difrakcija (eng. *X-ray diffraction*, XRD) eksperimentalna je tehnika za analizu materijala unutar kojih postoji periodična pojava osnovnih strukturnih elemenata (npr. jediničnih ćelija za anorganske spojeve ili ponavljajućih molekula za polimere). Zasniva se na upotrebi elektromagnetskog zračenja valne duljine srazmjerne međuatomske duljinama unutar materijala. Koristi se za određivanje položaja atoma u elementarnoj ćeliji, veličine jedinične ćelije, duljine i prirode kemijskih veza, kristalografskog uređenja, veličine kristalita i mnogih drugih svojstava materijala.

Pretpostavimo kako je neki materijal sastavljen od periodičnog uređenog seta atoma. Upadno rendgensko zračenje može se reflektirati o površinsku ravninu materijala ili prodrijeti u materijal te reflektirati na ravninama u dubljim položajima. Reflektirajuće elektromagnetsko zračenje, ovisno o valnom pomaku, može rezultirati konstruktivnom ili destruktivnom interferencijom zračenja. Slučaj konstruktivne interferencije zračenja, odnosno preklapanja zračenja čiji je valni pomak opisan zajedničkim višekratnikom, opisan je izrazom zvanom Braggov zakon (izraz 2.11.):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.11)$$

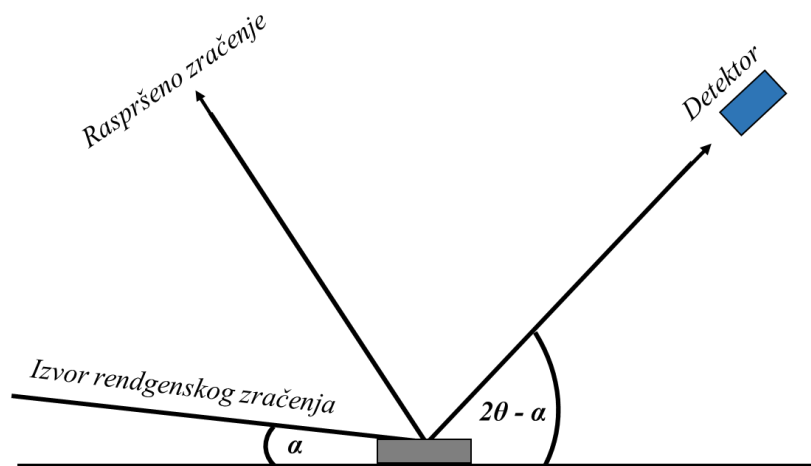
pri čemu je λ valna duljina (rendgenskog) zračenja, θ kut otklona upadnog zračenja i površinske ravnine, d je udaljenost kristalnih ravnina unutar materijala te n višekratnik koji opisuje slučaj konstruktivne interferencije zračenja.



Slika 19. Shema rendgenske difrakcije.

Stvarni kristalni materijali sastoje se od više različitih kristalnih faza i ravnina na kojima je moguća difrakcija koja ispunjava Braggov uvjet konstruktivne interferencije. Svaki od tih ogiba karakteriziran je različitim udaljenostima kristalnih ravnina i intenziteta, što daje jedinstven „otisak“ pomoću kojeg je moguće odrediti o kojem je materijalu riječ.

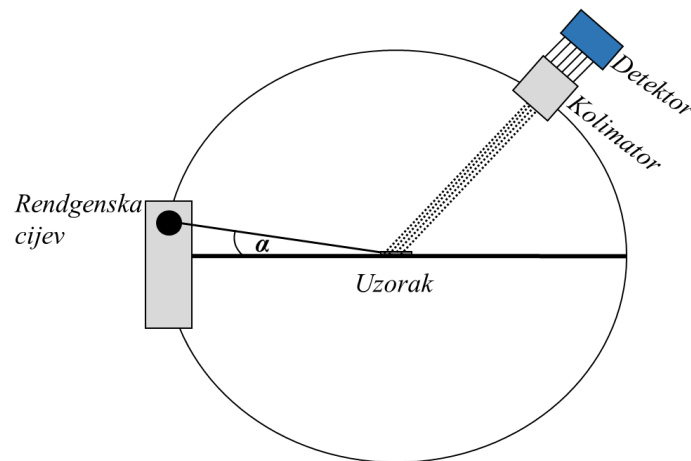
Prilikom mjerenja rendgenskim difraktometrom, dubina prodora rendgenskih zraka u uzorak koji se mjeri reda je veličine 10 – 100 μm . Klasičnim mjerenjem simetričnom $\theta/2\theta$ metodom karakterističnim za kristalne materijale, u kojoj se za svaki pomak upadnog kuta zračenja detektor pomiče za dvostruko veći kut, nastaje problem pri analizi tankih filmova nanometarskih debljina. Primjenom navedene tehnike, odziv instrumenta zahvaća veliki udio supstrata te rezultira lošim omjerom signala i šuma pri analizi željenog filma. Iz tog razloga za analizu tankog filma razvijena je metoda u kojoj primarna zraka ulazi pod vrlo malim upadnim kutem. Pri malim vrijednostima upadnog kuta rendgenska zraka putuje značajno dulje kroz uzorak tankog filma, te ne prodire do supstrata, omogućavajući dobivanje informacije o strukturi filma. Takvu metodu analize nazivamo redgenschom difrakcijom za mali upadni kut (eng. *grazing incidence X – ray diffraction*, GIXRD) [79]. Mjerna konfiguracija tehnike prikazana je na slici 20:



Slika 20. Mjerna geometrija GIXRD metode

Mjerenje se provodi pri konstantnom upadnom kutu α pomičući detektor duž 2θ kružnice. Kut između difraktiranog zračenja i površine uzorka iznosi $2\theta - \alpha$. Značaj je vidljiv kod kristalnih orijentacija u filmu. Primjerice, praškasti uzorci koji sadrže nasumične orijentacije kristalita daju usporedive difraktogramе mjerenjem u simetričnoj i asimetričnoj (u kojoj zadržavamo isti iznos upadnog kuta pri pomaku kuta detektora) konfiguraciji. S druge strane, kod tankih filmova, strukturni parametri ovise o debljini filma i orijentaciji kristalita u filmu. Promjenom upadnog kuta α , difraktogram ovisi o usmjerenjima ansambla kristalita. Drugim riječima, promjenom upadnog kuta vidljiva je značajna razlika u intenzitetima difrakcijskih maksimuma koja ovisi o kristalnim usmjerenjima u tankom filmu. Ova tehnika ima značajnu korist pri analizi tankih filmova koje mogu tvoriti različiti polimorfi (npr. anatas i rutil u slučaju titanijevog dioksida). Poboľšanjem rezolucije, te porastom omjera signal/šum pri konstantnom upadnom kutu, tehnika omogućava analizu različitih faza unutar tankog filma.

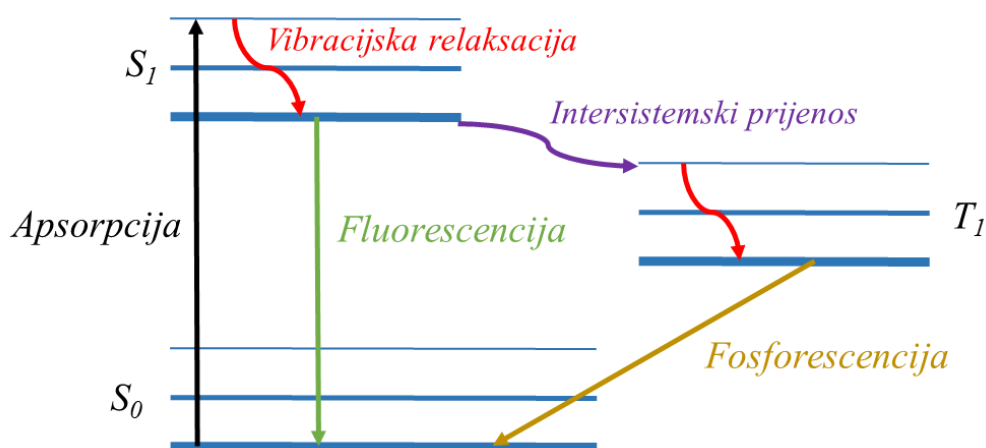
Osnovni dijelovi GIXRD uređaja su cijev izvora rendgenskog zračenja, postolje za uzorak, kolimator i detektor. Bakrena anoda najčešće se koristi kao izvor rendgenskog zračenja s obzirom da valna duljina $\text{CuK}\alpha$ radijacije iznosi 1,54 Å. Uloga kolimatora je fokusiranje raspršenog zračenja prema određenom usmjerenju, dok detektori mogu biti u čvrstom stanju, poput kristala natrijevog jodida, ili plinoviti detektori u kojima reflektirano zračenje ionizira plemenite plinove poput argona ili ksenona. Shema uređaja prikazana je na slici 21.:



Slika 21. Mjerna konfiguracija GIXRD metode

2.5.2. Određivanje optičkih svojstava i eksperimentalni postav

Za elektrone pretpostavljamo kako tvore molekulske orbitale, odnosno energetska stanja. Ukoliko foton sadrži dovoljno energije, pri kontaktu s elektronima u osnovnom stanju (stanju najniže energije sustava) predaje ju jednom od elektrona koji tada ima dovoljno energije za prelazak u novo, pobuđeno stanje veće energije. Takav proces nazivamo apsorpcija. Iako postoji samo jedno osnovno stanje, pobuđenih stanja može biti dva, ovisno o orijentaciji spina pobuđenog elektrona. Ukoliko je spin nepromijenjen u višem stanju, ukupni spin molekule ostaje nula te govorimo o singletnom stanju. No ako nastupi promjena spina tada je ukupan spin molekule jedan (suma dvaju istih spinova elektrona) te govorimo o tripletnom stanju. Elektroni u pobuđenim stanjima imaju mogućnost povratka u osnovno stanje oslobađajući pritom energiju u obliku emisije elektromagnetskog zračenja. Takva emisija zračenja naziva se luminiscencija, koja se opisuje procesima fluorescencije i fosforescencije [80]. Ovakav proces najčešće se tumači dijagramom Jablonskoga koji je prikazan na slici 22.



Slika 22. Dijagram Jablonskoga.

Jablonski dijagram prikazuje moguće kvantizirane energetske vrijednosti molekule. Molekula se u početku nalazi u osnovnom stanju S_0 . U slučaju apsorpcije zračenja odgovarajuće energije nastupa prijelaz u stanje više energije, S_1 . Iz pobuđenog stanja moguć je povratak u osnovno stanje različitim putevima, koji mogu i ne moraju rezultirati emisijom elektromagnetskog zračenja. Prijenos energije (promjene stanja) bez emisije fotona moguć je u dva slučaja: intramolekularni prijenos koji se sastoji od vibracijske relaksacije unutar različitih energija jednog pobuđenog stanja ili unutarnja konverzija, pri čemu dolazi do promjene iz većeg pobuđenog stanja u manje pobuđeno stanje molekule (npr. iz S_2 u S_1), te inter-sistemskim prijenosom iz pobuđenog singletnog stanja u pobuđeno tripletno stanje.

Fluorescencija je oblik luminiscencije iz pobuđenog singletnog stanja u osnovno stanje gdje se emitira zračenje čija je valna duljina definirana razlikom energija tih dvaju stanja. Duljina emisije fluorescencije može trajati 10^{-9} sekundi.

Fosforescencija je oblik luminiscencije iz višeg tripletnog stanja u osnovno stanje. Osim veće valne duljine emisije od fluorescencije, karakterizira ju značajno dulje trajanje emisije, kao posljedica istih stanja spinova.

Pri mjerenju optičkih svojstava materijala potrebno je uzeti u obzir i ostala fizikalna svojstva koja proizlaze iz elektronske strukture i morfologije materijala. Priroda granice faza na površini filma može u značajnoj mjeri utjecati na rezultate optičkih mjerenja, posebice pri računu apsorpcije. Pri kontaktu upadnog elektromagnetskog zračenja s površinom materijala moguć je proces refleksije zračenja, primjerice ukoliko je površina materijala morfološki uniformna i glatka. Prema zakonu očuvanja energije, upadno zračenje sastoji se od refleksije, apsorpcije unutar materijala i transmisije kroz uzorak. Iz tog zakona proizlazi izraz za apsorpciju (2.12) [81]:

$$A(\lambda) = I(\lambda) - T(\lambda) - R(\lambda) \quad (2.12)$$

pri čemu je A apsorpcija, T transmisija, R refleksija, I intenzitet zračenja te λ valna duljina zračenja.

U slučaju zanemarive količine refleksije, količina apsorbiranog zračenja može se opisati Beer – Lambertovim pravilom koje govori kako je količina apsorbiranog zračenja proporcionalna količini absorbensa. U slučaju tankih filmova, ovaj zakon možemo opisati izrazom (2.13):

$$\frac{dI}{I} = -\alpha dx \quad (2.13)$$

pri čemu je α koeficijent apsorpcije i x debljina tankog filma. Integriranjem izraza (2.13) za kontinuirani koeficijent apsorpcije po debljini nastaje izraz (2.14):

$$I(x) = I(0)e^{-\alpha x} \quad (2.14)$$

Pri svakoj valnoj duljini vrijedi izraz (2.12) te njegovim spajanjem sa izrazom (2.14) dobivamo sljedeći odnos prikazan izrazom:

$$T(\lambda) = [I(\lambda) - R(\lambda)]e^{-\alpha x} \quad (2.15)$$

Tada se apsorpcija definira izrazom:

$$A = -\ln\left[\frac{T(\lambda)}{I(\lambda) - R(\lambda)}\right] \quad (2.16)$$

te kombinacijom izraza (2.15) i (2.16) nastaje izraz za koeficijent apsorpcije tankog filma:

$$\alpha(\lambda) = \ln(10) \frac{A}{x} \quad (2.17)$$

Koeficijent apsorpcije intrinzično je svojstvo svakog poluvodičkog materijala i govori nam koja je sposobnost apsorpcije određene količine nekog zračenja. 1966. godine Jan Tauc predložio je metodu procjene energijskog procijepa poluvodičkog materijala uz korištenje apsorpcijskog spektra [82]. Taucova metoda koncipirana je pod pretpostavkom kako se energijski ovisan koeficijent apsorpcije može izraziti sljedećim izrazom:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = B(h\nu - E_g) \quad (2.18)$$

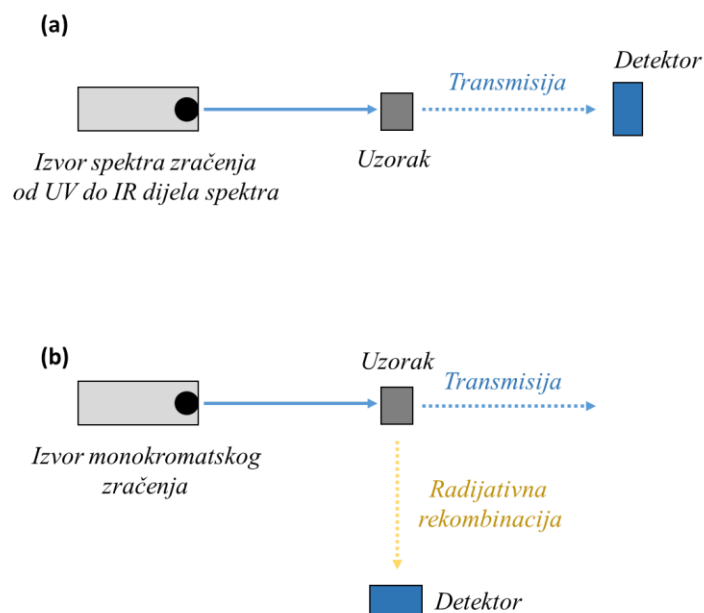
pri čemu je h Planckova konstanta, ν frekvencija fotona i B konstanta. Faktor n ovisi o prirodi energijskog prijelaza tokom pobude. Svaki foton neke energije ima svoj moment p definiran izrazom:

$$p = \frac{E}{c} \quad (1.29)$$

pri čemu je E energija fotona i c brzina svjetlosti. Analogno tome, maksimum valentne vrpce i minimum vodljive vrpce mogu imati vlastite vrijednosti momenta. Ako su vrijednosti momenta iste, foton s odgovarajućom energijom odnosno momentom lako može proizvesti par elektron – šupljina. Poluvodički materijali u kojima je to slučaj nazivaju se poluvodičima s direktnim energijskim procijepom. Ukoliko maksimum i minimum vrpce nemaju iste vrijednosti momenta, foton mora značajno promijeniti vlastiti iznos momenta kako bi proizveo par elektron – šupljina, najčešće kroz vibracije kristalne rešetke koje nazivamo fononi. Takve poluvodiče nazivamo poluvodičima s indirektnim energijskim procijepom. Za direktni procijep vrijedi $n = 0,5$ dok u slučaju indirektnog procijepa n faktor iznosi 2. Grafičkim prikazom

ovisnosti $\alpha h\nu^{1/n}$ o $h\nu$ te ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje na apscisu možemo numerički procijeniti iznos energije zabranjene zone.

Eksperimentalni postav za mjerenje apsorpcije i fotoluminiscencije dijeli mnogo sličnosti. U oba slučaja su nam potrebni izvor svjetlosti, nosač uzorka i spektrometar koji prevodi optički odziv u digitalni signal. Glavne razlike tih dviju tehnika su u prirodi izvora svjetlosti i konceptu odziva koje mjerimo. Pri mjerenju apsorpcije, najčešće se koristi izvor deuterijske i volframove lampe kako bi se pokrio dio od ultraljubičastog do infracrvenog dijela spektra upadnog zračenja. Za fotoluminiscenciju izvor mora biti monokromatsko zračenje određene valne duljine. Kod mjerenja apsorpcije, odziv od interesa je omjer upadnog zračenja i mjenog zračenja na detektoru iz čega računamo koeficijent apsorpcije. Za fotoluminiscencijska mjerenja, na detektoru se sakuplja samo ono zračenje koje nastaje radijativnom rekombinacijom unutar uzorka. Ovi koncepti eksperimentalnog postava prikazani su na slici 23.



Slika 23. Eksperimentalni postav za mjerenje (a) apsorpcije i (b) fotoluminiscencije.

3. Materijali i metode

3.1. Materijali

Za pripremu perovskitnih FAPX, RbCsFAPX i CsFAPX ($X =$ halidni anioni) tankih filmova koristile su se soli alkalijskih halida (cezijev jodid, rubidijev jodid), formamidinijev jodid, olovov (II) jodid i olovov (II) bromid, dimetilformamid (DMF) i dimetilsulfoksid (DMSO). Za sintezu TiO_2 tankih filmova koristili su se titanijev(IV) izopropoksid, etanolamin, acetilacetonat i 2-metoksietanol. Za sintezu ZnO tankih filmova koristili su se cinkov acetat dihidrat, etanolamin, heksametilentetraamin i cinkov nitrat heksahidrat.

Popis svih kemikalija korištenih u ovom radu nalazi se u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Popis korištenih kemikalija, nastavak na idućoj stranici

| Naziv | Čistoća | Proizvođač |
|--|---------------|-------------------------------|
| Olovov (II) jodid | 99% | Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD |
| Olovov (II) bromid | 99% | Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD |
| Formamidinijev jodid | $\geq 99\%$ | Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD |
| Cezijev jodid | $\geq 99\%$ | Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD |
| Rubidijev jodid | $\geq 99\%$ | Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD |
| Titanijev(IV) izopropoksid | 99% | Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD |
| Acetilacetonat | 99% | Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD |
| Etanolamin | $\geq 99,5\%$ | Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD |
| 2-metoksietanol | 99% | Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD |
| Cinkov acetat dihidrat | $\geq 99\%$ | Fluka, Seelze, Njemačka |
| Cinkov nitrat heksahidrat | $\geq 99\%$ | Acros, Geel, Belgija |
| Hexametilentetraamin | 99% | Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD |
| Spiro – MeOTAD | $\geq 99\%$ | Merk, Darmstadt, Njemačka |
| 4- <i>tert</i> -butilpiridin | 99% | Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD |
| FK209 | 99% | Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD |
| Litijev bis-(trifluorometan) sulfonimida | 99% | Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD |

| Naziv | | Čistoća | Proizvođač |
|------------------------------|------|---------|------------------------------|
| Polivinilpirolidon, 40000 | M.W. | 99% | Alfa Aesar, Kandel, Njemačka |
| Acetonitril | | p.a. | Merk, Darmstadt, Njemačka |
| Etanol | | 99% | Gram-Mol, Zagreb, Hrvatska |
| Aceton | | 99% | Gram-Mol, Zagreb, Hrvatska |
| Dimetilformamid | | ≥99% | Merk, Darmstadt, Njemačka |
| Dimetilsulfoksid | | ≥99% | Merk, Darmstadt, Njemačka |
| Klorbenzen | | ≥99% | Merk, Darmstadt, Njemačka |

3.2. Kemijska sinteza

3.2.1. Sinteza perovskitnih tankih filmova

Perovskitne otopine prekursora pripravljene su otapanjem ekvimolarnih količina formamidinijevog jodida i olovovog (II) jodida u otapalima dimetilformamidu i dimetilsulfoksidu. Kod pripreme mješovitih kationskih perovskitnih otopina, zadržan je uvjet ekvimolarnih količina kationa A (Rb^+ , Cs^+ i FA^+) s obzirom na olovove (II) halide. Na očišćene staklene podloge dodano je 50 μL otopine prekursora perovskita pri čemu je za kružno oblaganje odabrana brzina od 1000 okretaja po minuti prvih 10 s te 2000 okretaja po minuti narednih 20 sekundi. Za filmove pripravljene metodom dodatka klorbenzena tokom zadnjih pet sekundi oblaganja dodan je klorbenzen u volumenu od 50 μL . Tako dobiveni perovskitni tanki filmovi anilirani su na grijaćoj ploči 10 minuta pri temperaturi od 150 °C, odnosno do potpunog prelaska iz žute u crnu boju.

Za pripremu perovskitnih otopina s polivinilpirolidonom, pripravljena je otopina PVP-a u otapalima dimetilformamidu i dimetilsulfoksidu masene koncentracije 400 mg mL⁻¹. Za pripremu otopine s polivinilpirolidonom, metodom razrjeđenja dodan je odgovarajući volumen otopine PVP-a u perovskitnu otopinu s ciljem pripreme odgovarajućih koncentracija PVP-a te izbjegavanja razrjeđenja ostalih komponenata perovskitne otopine.

Perovskitni tanki filmovi pripremali su se metodom kružnog oblaganja u dušičnoj atmosferi pozitivnog izolatora (eng. *Glovebox*). Na prethodno očišćene staklene, TiO₂ ili ZnO podloge nanoseno je 50 µL perovskitne otopine. Kružno oblaganje provelo se kroz dva stupnja: 10 sekundi pri brzini od 1000 okretaja po minuti i 20 sekundi pri brzini od 6000 okretaja po minuti. Tanki filmovi nakon kružnog oblaganja termički su obrađeni na vrućoj ploči 10 minuta pri temperaturi od 150 °C.

3.2.2. Sinteza TiO₂ tankih filmova

Sol-gel metoda korištena za pripremu TiO₂ tankih filmova odnosila se na pripremu 2-metoksietanolne otopine sastava množinskih koncentracija 0,9 mmol mL⁻¹ etanolamina i 0,22 mmol mL⁻¹ titanijevog (IV) izopropoksida. Na prethodno očišćene podloge nanoseno je 50 µL otopine TiO₂ prekursora te su tanki filmovi pripremljeni metodom kružnog oblaganja u trajanju od 30 sekundi pri brzini od 4000 okretaja po minuti. Dobiveni tanki filmovi naknadno su žareni 2 sata na temperaturi od 450 °C s ciljem dobivanja kristalne anatas strukture TiO₂ tankog filma.

3.2.3. Sinteza ZnO tankih filmova

Za pripremu ZnO tankih filmova pripremljene su etanolne otopine množinskih koncentracija 0,25 mmol mL⁻¹ cinkovog acetata dihidrata i 0,25 mmol mL⁻¹ etanolamina. 70 µL dobivene otopine nanoseno je na prethodno očišćene podloge te su tanki filmovi pripremljeni metodom kružnog oblaganja u trajanju od 20 sekundi pri brzini od 2000 okretaja po minuti. Dobiveni filmovi sušeni su na vrućoj ploči 15 minuta na temperaturi od 150 °C te naknadno žareni 2 sata na temperaturi od 350 °C.

Za dobivanje nanostrukturiranih ZnO nanoštapića ranije opisani ZnO tanki filmovi stavljeni su u vodenu otopinu cinkova nitrata heksahidrata i heksametilentaamina, množinskih koncentracija 0,035 mmol mL⁻¹ te držani dva sata na temperaturi od 90 °C. Nakon sinteze, tanki filmovi su isprani deioniziranom vodom, sušeni dušikom i žareni 2 sata na temperaturi od 450 °C.

3.2.4. Sinteza Spiro - MeOTAD tankih filmova

Priprema tankih filmova Spiro – MeOTAD organskog poluvodiča provedena je u dušičnoj atmosferi pozitivnog izolatora. Prvo su pripremljene otopine litijeva bis-(trifluorometan) sulfonimida i FK209 u acetonitrilu množinskih koncentracija $1,8 \text{ mmol mL}^{-1}$ i $0,25 \text{ mmol mL}^{-1}$. Odvaga od 50 mg Spiro-MeOTADa otopljena je u 498 μL klorbenzena, u koju je dodano 18 μL 4-*tert*-butilpiridina, 10 μL otopine litijeva bis-(trifluorometan) sulfonimida i 4 μL otopine FK209. 50 μL dobivene otopine naneseo je na perovskitne supstrate te su tanki filmovi dobiveni metodom kružnog oblaganja u trajanju od 10 sekundi pri brzini od 4000 okretaja po minuti. Nakon nanošenja Spiro – MeOTAD tankog filma, podloge su ostavljene izvan pozitivnog izolatora 12 sati na suhom i mračnom mjestu radi reakcije kisika s aditivima čime se pospešuje vodljivost organskog poluvodiča.

3.3. Tehnike karakterizacije

Morfologija uzoraka karakterizirana je pretražnim elektronskim mikroskopom s emisijom elektrona pomoću polja JEOL JSM – 700F uz narinuti napon od 5 kV, elektronskim mikroskopom s emisijom elektrona pomoću polja Tescan Vega3 uz narinut napon od 15 kV i mikroskopom atomskih sila NTEGRA Prima u kontaktnom modu.

Površinska napetost perovskitnih otopina karakterizirana je metodom viseće kapi pomoću DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH goniometra. Mjerenje je provedeno pri temperaturi od $23,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Analiza podataka provedena je koristeći SCA 22 softverski modul. Za određivanje prosječnih vrijednosti uzeto je najmanje pet kapi uz standardnu devijaciju manju od 1° .

Utjecaj smjese otapala perovskitnih otopina istražem je ^1H NMR spektroskopijom s Bruker Avance 300 NMR spektrometrom pri frekvenciji od 300 MHz. Sva mjerenja provedena su pri sobnoj temperaturi. Kemijski pomaci utvrđeni su u odnosu na tetrametilsilan metodom unutarnjeg standarda.

Kristaliničnost strukture tankih filmova određena je rendgenskom difrakcijom za mali upadni kut koristeći Siemens D5000 difraktometar (Dresden, Njemačka) sa bakrenom anodom,

Goebelovim zrcalom i grafitnim monokromatorom ispred točkastog detektora. Analiza je provedena pri upadnom kutu $1,3^\circ$.

Za određivanje transmitiranog i reflektiranog spektra korišten je spektrometar Ocean Optics HR4000. Kao izvor svjetla korištena je Xe svjetiljka snage 150 W. Transmitirano i reflektirano zračenje detektirano je u području valnih duljina od 400 do 900 nm.

Za određivanje intenziteta fotoluminiscencije korišten je BRC112E CCD spektrometar sa izvorom pobude LDM405 laserskom diodom valne duljine 405 nm.

Za određivanje električne provodnosti metodom impedancijske spektroskopije korišten je Novocontrol Alpha-A Dielectric spektrometar u rasponu frekvencija od 0,1 Hz do 1 MHz pri naponu od 50 mV unutar dušične atmosfere, u temperaturnom intervalu 30 – 150 °C. Platinasta žica korištena je kao gornji električni kontakt, te FTO podloga kao donji električni kontakt. Mjerenje fotovodljivosti provedeno je pri frekvenciji od 1 Hz pod iluminacijom od 100 mW cm⁻² volframove lampe.

Kemijska karakterizacija perovskitnih tankih filmova FTIR spektroskopijom mjerena je u transmisiji na Tenzor II spektrometru u spektralnom području 4000 – 200 cm⁻¹.

Karakterizacija perovskitnih tankih filmova XPS spektroskopijom mjerena je korištenjem PHI – TFA XPS spektrofotometra sa aluminijskim izvorom. Prosječna dubina prodiranja zrake bila je 2 do 5 nm, te je korištena metoda jetkanja površine pomoću plazme argona.

Strujno – naponska karakterizacija perovskitnih fotonaponskih ćelija provedena je unutar dušikom ispunjenog pozitivnog izolatora pomoću mjernog uređaja Keithley 2400 i softvera baziranog na LabView programu. Za strujno – naponske karakteristike brzina promjene potencijala postavljena je na 100 mV s⁻¹. Osvjetljena površina određena je maskom površine 0,07 cm² a kao izvor svjetlosti korištena je Dedolight DLH500 lampa kalibrirana na intenzitet od 100 mW cm⁻² koristeći referentnu silicijevu fotonaponsku ćeliju.

Simulacija fotonaponskih ćelija provedena je pomoću računalnog programa SCAPS-1D [83]. SCAPS je program razvijen za operativni sustav Windows na Sveučilištu u Gentu. Program se zasniva na rješavanju Poissonove jednadžbe u jednoj dimenziji i jednadžbi kontinuiteta za elektrone i šupljine u uvjetima stacionarnog stanja.

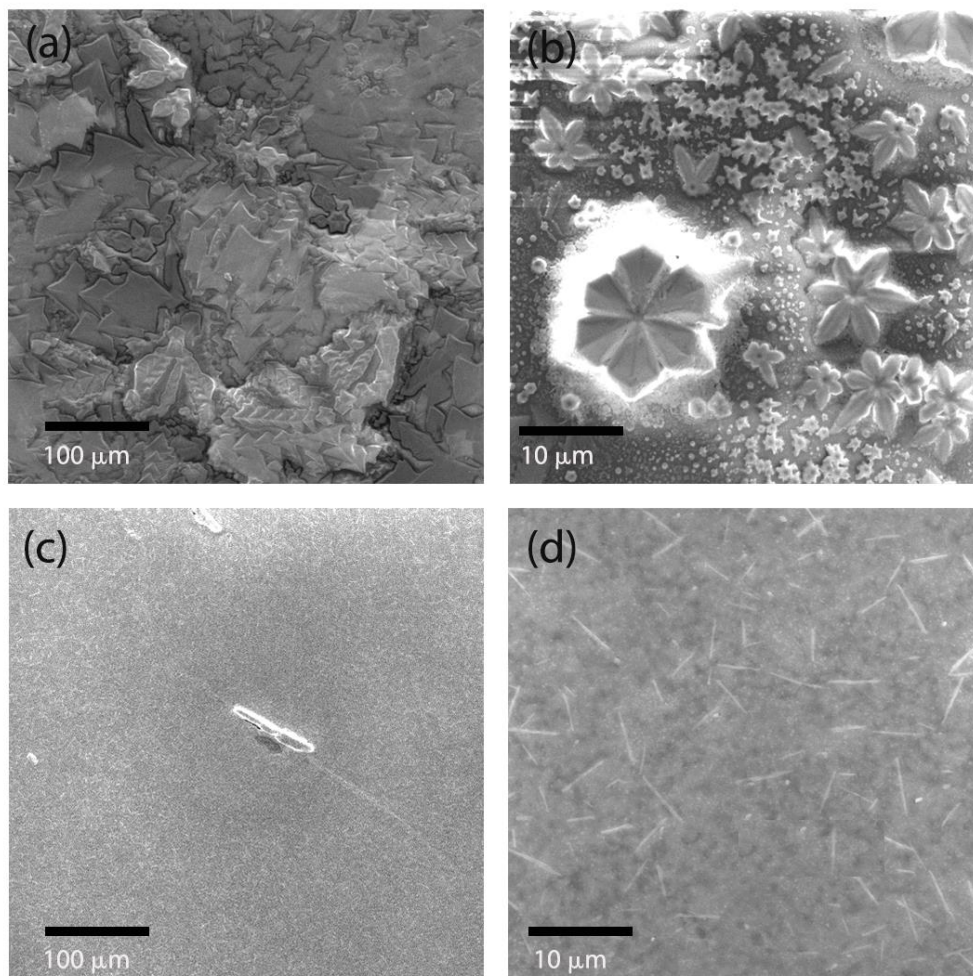
4. Rezultati i rasprava

4.1. Uvjeti pripreme formamidinijevih polikristalnih tankih filmova

U ovoj disertaciji fokus istraživanja stavljen je na metodu pripreme formamidinijevih polikristalnih tankih filmova metodom kružnog oblaganja iz otopine smjese perovskitnih prekursora. S obzirom na različite literaturne uvjete pripreme perovskitnih tankih filmova, pri čemu sastav prekursora, odabir otapala te brzina rotacije mogu značajno utjecati na svojstva dobivenih tankih filmova, bitno je utvrditi optimalne metode sinteze kojima je moguće sintetizirati kubičnu polikristalnu strukturu tankog filma te odrediti optička i električna svojstva dobivenih filmova kao i brzinu degradacije dobivenih struktura. Polazna metodologija istraživanja uvjeta sinteze opisana je u 3.2.1. dok je u daljnjem tekstu naznačeno koji su uvjeti mijenjani tokom optimizacije sinteze.

4.1.1. Uloga otapala tijekom sinteze formamidinijevih polikristalnih tankih filmova

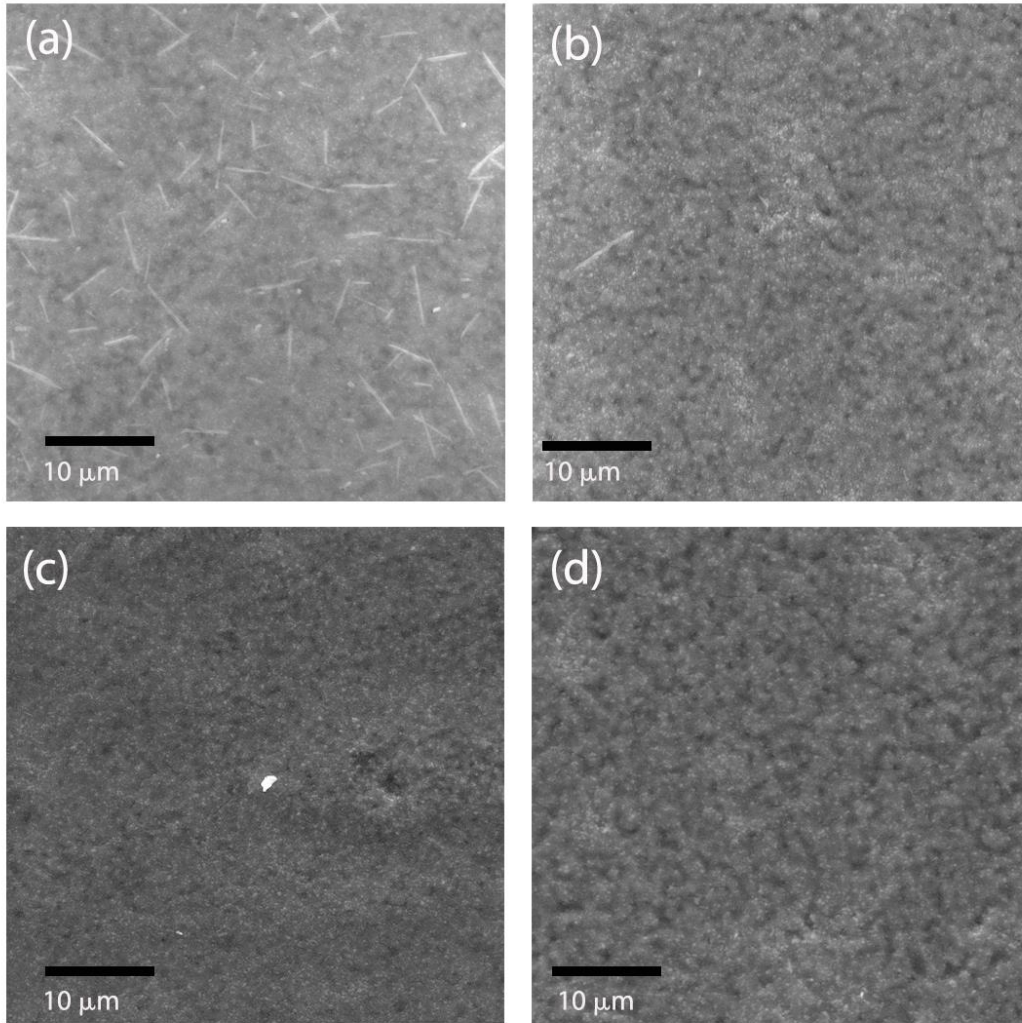
U početku istraživanja ključan korak je adekvatan odabir otapala za dobivanje željene morfologije tankog filma. Velika većina metodologija pripreme perovskitnih tankih filmova kružnim oblaganjem uključuje dodatak aromatskih otapala tijekom kružnog oblaganja kako bi se postigla kvalitetna morfologija filma. Za potrebu ispitivanja utjecaja aromatskog otapala, u ovom radu klorobenzena, pripremljena je ekvimolarna otopina olovovog (II) jodida i formamidinijevog jodida u DMSO otapalu množinske koncentracije 1 mol L^{-1} . Perovskitni filmovi analizirani su SEM tehnikom te prikazani na slici 24.



Slika 24. SEM slike FAPbI₃ tankih filmova bez dodatka klorbenzena pri (a) malom i (b) većem uvećanju i sa dodatkom 50 μL klorbenzena pri (c) malom i (d) većem uvećanju.

SEM mikrografije na slici 24. ukazuju kako rast kristala tankog filma na površini staklene podloge bez dodatka klorbenzena rezultira nehomogenom raspodjelom polikristala. Pri većim uvećanjima izraženija je raznovrsna raspodjela veličine dobivenih kristalita kao i izražena poroznost tankog filma. Dodatak klorbenzena uzrokuje homogeniju raspodjelu kristalita i neporoznost filma. Također, primjetni su ostatci suviška olovovog (II) jodida u obliku svijetlih iglica na površini filma.

S obzirom na značajni utjecaj klorbenzena na morfologiju tankog filma te zadržavanje kristalita neizreagiralog olovovog (II) jodida na površini, po istoj metodologiji pripremljeni su tanki filmovi sa dodacima klorbenzena u volumenima od 50, 100, 150 i 200 μL. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 25.

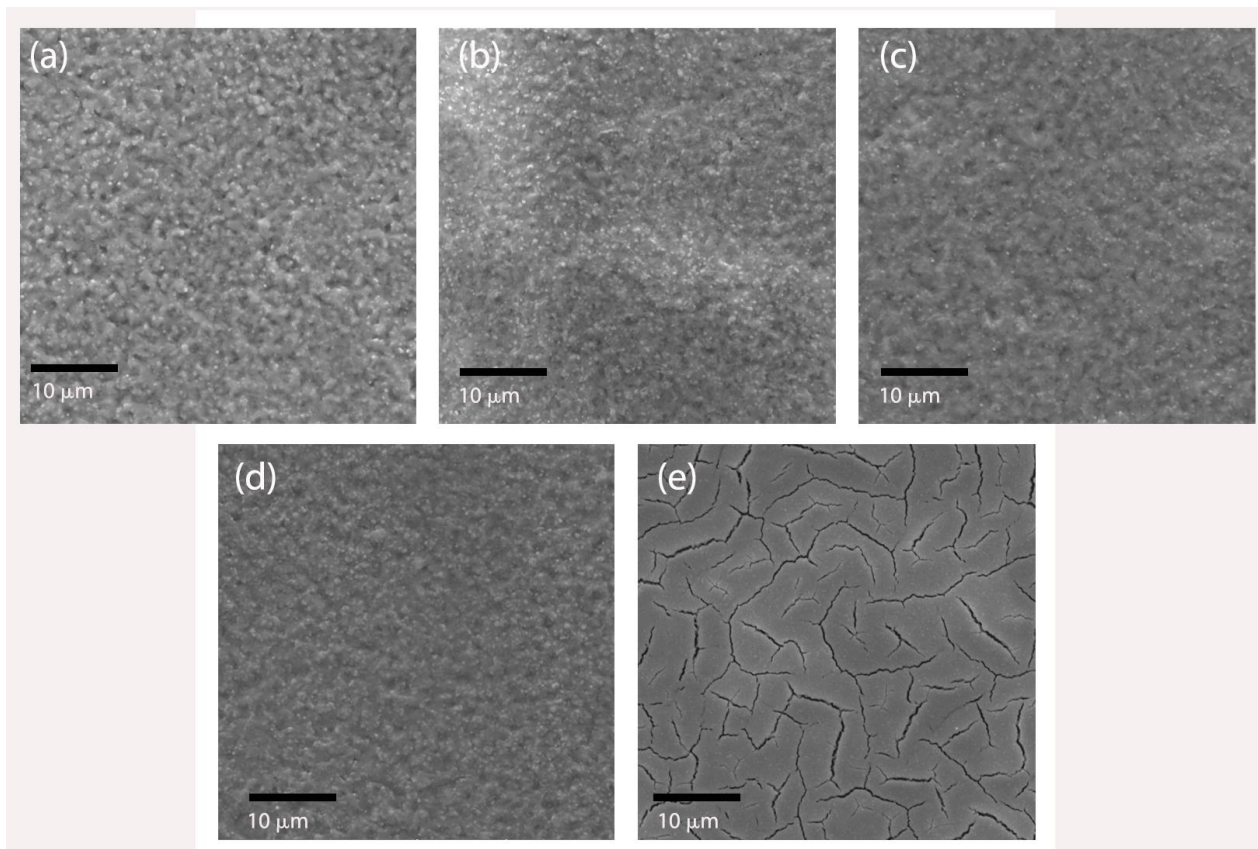


Slika 25. SEM slike FAPbI₃ tankih filmova sa dodatkom: (a) 50 μL, (b) 100 μL, (c) 150 μL i (d) 200 μL klorbenzena.

Na SEM mikrografijama slike 25. vidljivo je kako daljnje povećanje volumena klorbenzena ne utječe na veličinu kristalita i morfologiju FAPbI₃ tankog filma. S druge strane, veći volumen dodatka pokazuje mehaničku ulogu uklanjanja neizreagiranih kristalita olovovog (II) jodida s površine tankog filma. Utjecaj je najviše izražen u razlici dodatka 50 i 100 μL klorbenzena, te je daljnjim povećanjem volumena on zanemariv.

Nakon utvrđivanja značaja klorbenzena na morfologiju dobivenih tankih filmova, u idućem koraku ispitana je uloga otapala na formiranje polikristalnog tankog filma. Dva najčešće korištena otapala pri sintezi perovskitnih polikristalnih tankih filmova su DMF i DMSO.

Za potrebu ispitivanja utjecaja sastava otapala pripremljena je ekvimolarna otopina olovovog (II) jodida i formamidinijevog jodida u DMF-u, DMSO-u te njihovim smjesama, u različitim volumnim omjerima, te množinskih koncentracija prekursora u iznosu od 1 mol L^{-1} . Na očišćene staklene podloge dodano je $50 \text{ }\mu\text{L}$ otopine prekursora perovskita pri čemu je brzina kružnog oblaganja odabrana bila 1000 okretaja po minuti prvih 10 s te 2000 okretaja po minuti narednih 20 sekundi, uz dodatak $200 \text{ }\mu\text{L}$ klorbenzena tijekom zadnjih pet sekundi vrtnje. Dobiveni perovskitni tanki filmovi anilirani su na vrućoj ploči 10 minuta pri temperaturi od $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Ponovno je SEM tehnikom utvrđena morfologija tankih filmova te prikazana na slici 26.

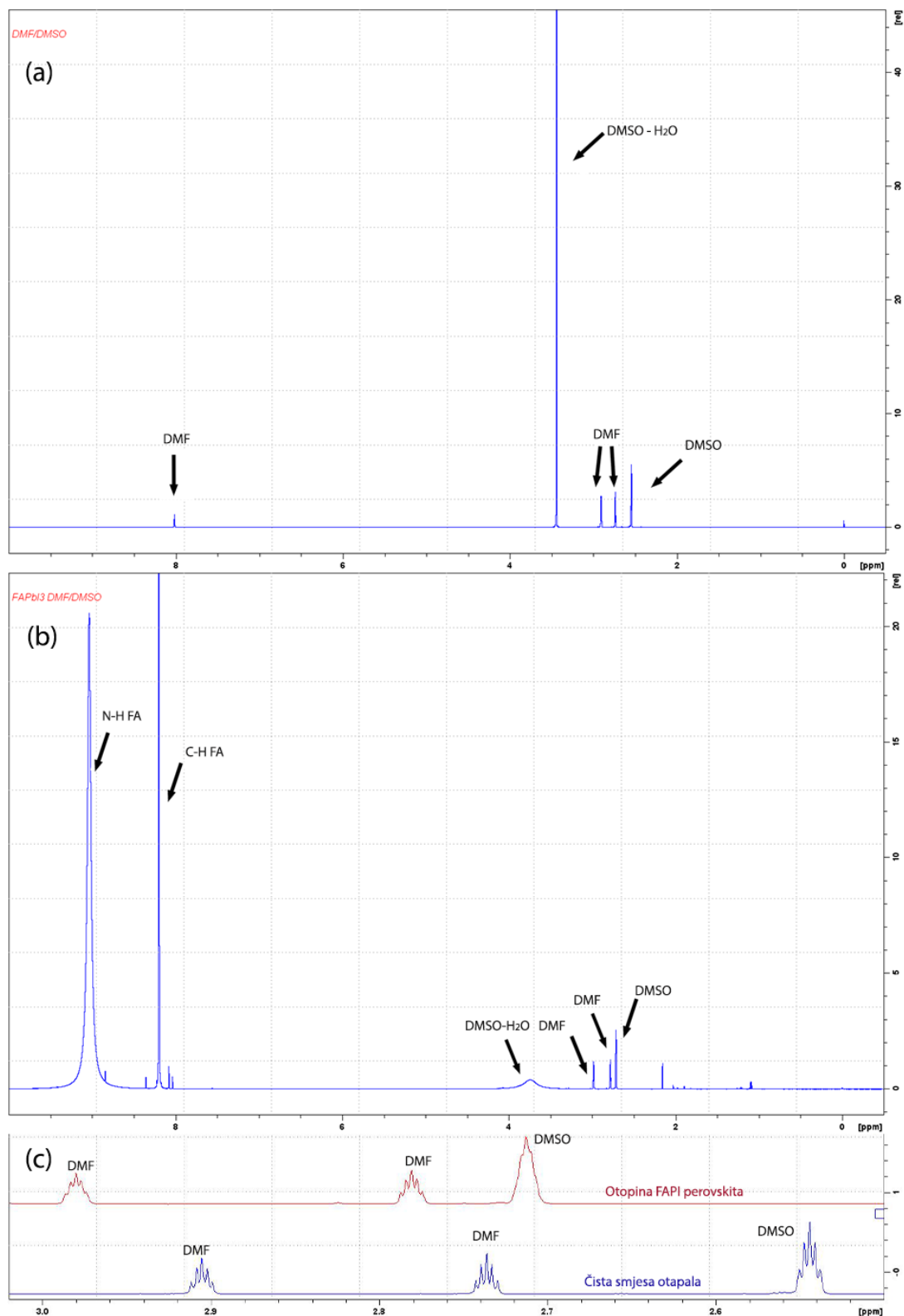


Slika 26. SEM slike FAPbI_3 tankih filmova u otapalima: (a) čisti DMSO, (b) $V(\text{DMSO}):V(\text{DMF}) = 4:1$, (c) $V(\text{DMSO}):V(\text{DMF}) = 1:1$, i (d) $V(\text{DMSO}):V(\text{DMF}) = 1:4$ i (e) čisti DMF.

Iz slike 26. zamjetna je razlika morfologije filma s otapalom koje sadrži DMSO i čistog DMF otapala. Kristalizacija tankog filma uz DMF kao čisto otapalo dovodi do formiranja filma niske površinske hrapavosti i brojnih pukotina pri površini filma. Dodatak DMSO u otapalo utječe na proces kristalizacije tankog filma pri čemu je razlika smjese DMF-DMSO i čistog DMSO nezamjetna što se morfologije filma tiče. Iako različiti volumni omjeri otapala utječu na parametre poput gustoće otopine ili vrelišta otopine, izgleda da gotovo ne utječu na proces kristalizacije tankog filma.

Utjecaj DMSO otapala na formiranje homogenog filma moguće je rastumačiti djelovanjem DMSO molekula kao nukleofilnih vrsta prema solvatiziranim molekulama olovovog (II) jodida i formamidinijevog jodida. Još 1980. godine Miyamae i sur. pokazali su kako olovov (II) jodid s DMSO molekulama preferira formiranje $\text{PbI}_2 - (\text{DMSO})_2$ kompleksa [84], stoga je moguće DMSO otapalo gledati iz perspektivne dvojne uloge: prva je uloga polarnog organskog otapala dok je druga nukleofilna uloga koja stvara dodatni solvatizirani kompleks molekula olovovog (II) jodida u otopini. Kako je vrelište DMSO otapala više od vrelišta DMF otapala, možemo pretpostaviti kako tijekom kružnog oblaganja supstrata prvo nastupa isparavanje DMF otapala, te se otopina na supstratu istodobno dodatno koncentrira i kompleksira u prisutnosti DMSO molekula. Nastali međuprodukt sporije nukleira, odnosno usporava kristalni rast u usporedbi s čistim DMF otapalom pa tijekom vrtnje nastaje homogeniji tanki film. Dodatkom klorbenzena, organskog otapala u kojemu perovskitni prekursori nisu topljivi, a DMSO jest, nastupa naglo uklanjanje otapala i trenutna nukleacija već formiranog homogenog filma [85]. Tako pripremljen film ne pokazuje narušavanje homogene neporozne strukture pri toplinskoj obradi, što je slučaj s čistim DMSO otapalom. Mehanizam nastanka kompleksa DMSO molekula s otopljenim vrstama objašnjava i sličnosti dobivenih filmova različitih volumnih omjera otapala. U slučaju volumnog omjera $V(\text{DMSO}) : V(\text{DMF}) = 1 : 4$, udio DMSO molekula dovoljan je za nastajanje kompleksa svih prisutnih solvatiziranih molekula olovovog (II) jodida.

Kako bi potvrdili utjecaj interakcije DMSO otapala s otopljenim perovskitnim prekursorima, snimljeni su NMR spektri čistog otapala i otopina FAPI perovskitnih prekursora množinske koncentracije 1 mol L^{-1} (slika 27).



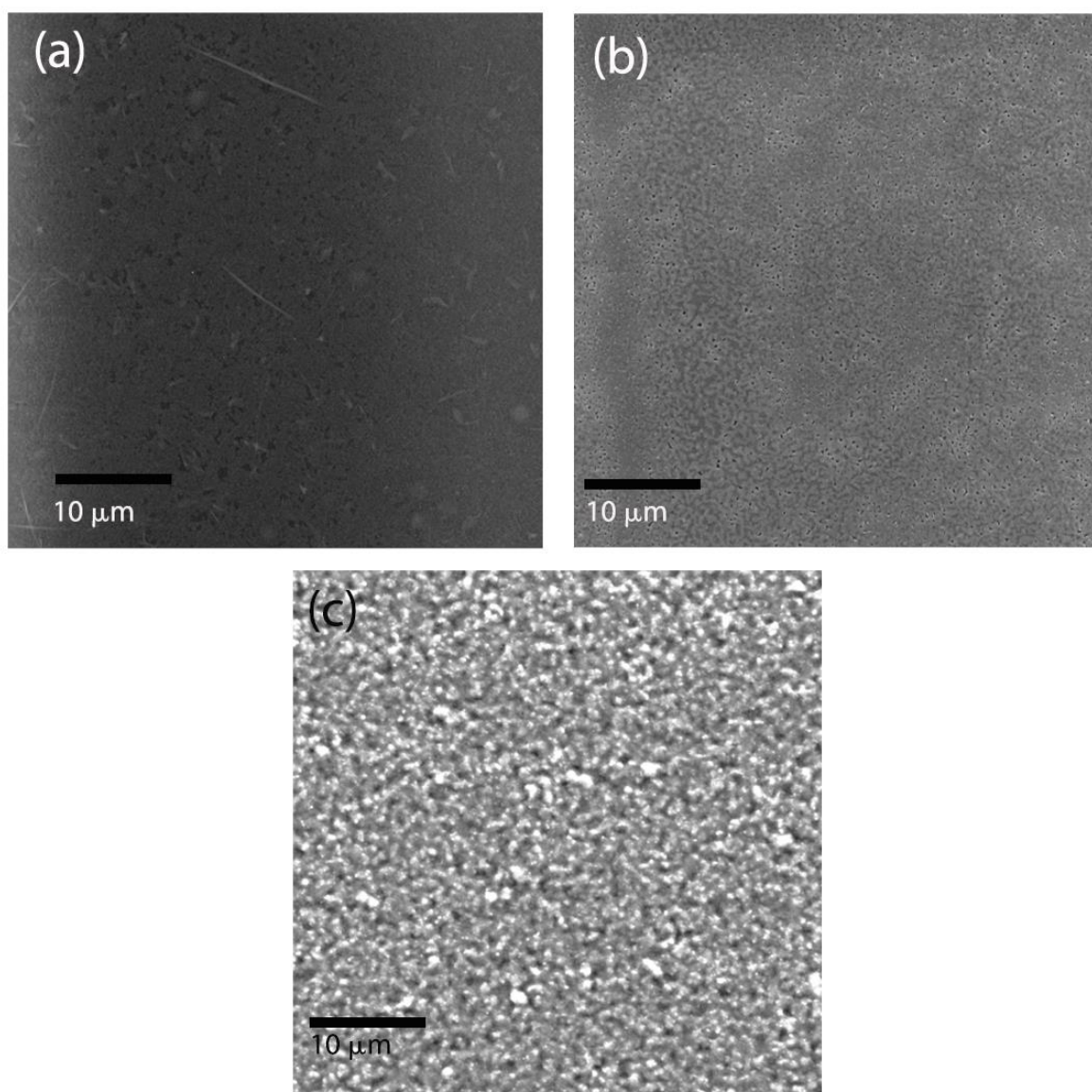
Slika 27. NMR spektri (a) čistog otapala V(DMSO):V(DMF) = 1:4 i (b) identične smjese otapala sa otopljenim FAPbI₃ prekursorima množinske koncentracije 1 mol L⁻¹; (c) uvećani segment signala otapala DMF-a i DMSO-a.

NMR spektri prikaz su rezonantnih frekvencija vodikovih jezgara unutar vanjski narinutog magnetskog polja. Otpor vanjski narinutnom magnetnom polju pruža elektronski oblak oko molekule. Ukoliko se promjeni struktura elektronskog oblaka oko protona, dolazi do kemijskog pomaka koji je vidljiv u NMR spektru. Smanjenjem gustoće elektronskog oblaka oko protona, jezgra ima manji utjecaj zaštite od vanjski narinutog magnetnog polja. Takav događaj vidimo u obliku povećanja kemijskog pomaka, odnosno pomaka prema većim ppm vrijednostima. Na slici 27. a i 27. b prikazani su NMR spektri čistog otapala u obliku smjese volumnih omjera $V(\text{DMSO}):V(\text{DMF}) = 1:4$ i identične smjese otapala sa otopljenim FAPbI_3 množinske koncentracije 1 mol L^{-1} . Slika 27. c prikazuje povećani segment signala molekula otapala. Signali kvinteta kemijskog pomaka 2,92 i 2,75 pripadaju deuteriranom DMF-u dok signal kvinteta kemijskog pomaka 2,54 pripada deuteriranom DMSO-u.

Otapanjem FAPbI_3 prekursora izraženiji je kemijski pomak kvinteta molekula DMSO-a u usporedbi s pomacima dvaju kvinteta molekula DMF-a. Izraženiji kemijski pomak potvrđuje većeg afiniteta solvatacije i formiranja kompleksa molekula DMSO-a sa olovovim (II) jodidom. Molekule DMSO-a, formiranjem intermolekulskih veza, u većoj mjeri doniraju svoje elektrone solvatiziranom olovovom (II) jodidu (što je u skladu sa tumačenjem nukleofilne prirode DMSO molekule), čime vanjski narinuto magnetsko polje uspostavlja rezonantnu frekvenciju pri višim kemijskim pomacima.

Slika 27 b. također pokazuje ponašanje molekula prekursora unutar otopine. Signal C-H veze unutar iona formamidinija prikazuje singlet na kemijskom pomaku 2,96, s obzirom da je na atomu ugljika prisutan samo jedan proton. Signal protona vezanih za dvije amino skupine iona formamidinija pojavljuje se u obliku širokog singleta, što je suprotno literaturnim podacima o dva singleta neekvivalentnih amino skupina [86]. Važno je napomenuti kako u literaturi nema usporednih mjerenja sustava smjese otapala i formamidinijevih halida. U rezultatima dobivenim u ovom istraživanju, amino skupine formamidinija ponašaju se ekvivalentno, odnosno rezonantna struktura unutar molekule ostvaruje se brže od uspostave rezonantne frekvencije unutar magnetnog polja.

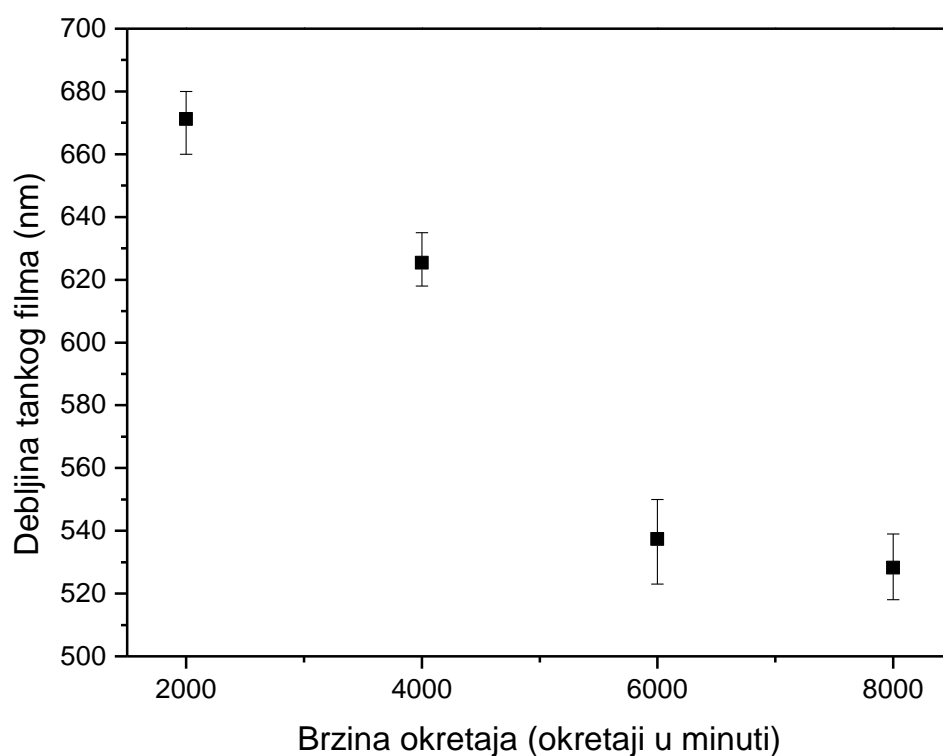
Zadnji korak u određivanju parametara sinteze perovskitnih tankih filmova je odabir koncentracije prekursora u otopini. Koncentracija prekursora važan je parametar koji, uz brzinu kružnog oblaganja, određuje konačnu debljinu tankog filma. Uz odabranu smjesu otapala $V(\text{DMSO}):V(\text{DMF}) = 1:4$, dodatak 200 μL klorbenzena i toplinsku obradu na vrućoj ploči 10 minuta pri temperaturi od 150 $^{\circ}\text{C}$, SEM tehnikom analizirani su uzorci pripremljeni iz otopina prekursora koncentracija 0,15, 0,5 i 1 mol L^{-1} (slika 28). Pri množinskim koncentracijama većim od 1 mol L^{-1} dobivene su nestabilne otopine unutar kojih ubrzano dolazi do taloženja prekursora.



Slika 28. SEM slike FAPbI_3 tankih filmova pri koncentracijama: (a) 0,15 mol L^{-1} , (b) 0,5 mol L^{-1} , (c) 1 mol L^{-1} .

Smanjenjem koncentracije prekursora u otopini koncentracije ispod 1 mol L^{-1} u odabranom sustavu otapala DMF/DMSO, stvara se homogen, ali porozan film, te veličine pora unutar filma rastu. Pri koncentracijama od 1 mol L^{-1} nastaje kontinuirani neporozan film. Poroznost perovskitnih tankih filmova direktno utječe na optička i električna svojstva, stoga je važno sintetizirati neporozne filmove kako bi mogli navedena svojstva nedvosmisleno tumačiti.

Nakon određivanja parametara sinteze kojima će se pripremati tanki filmovi formamidinijevog perovskita, profilometrijom je promatran utjecaj brzine rotacije na debljinu tankog filma. Za svaku brzinu rotacije mjereno je pet uzoraka te su dobiveni rezultati prikazani na slici 29.



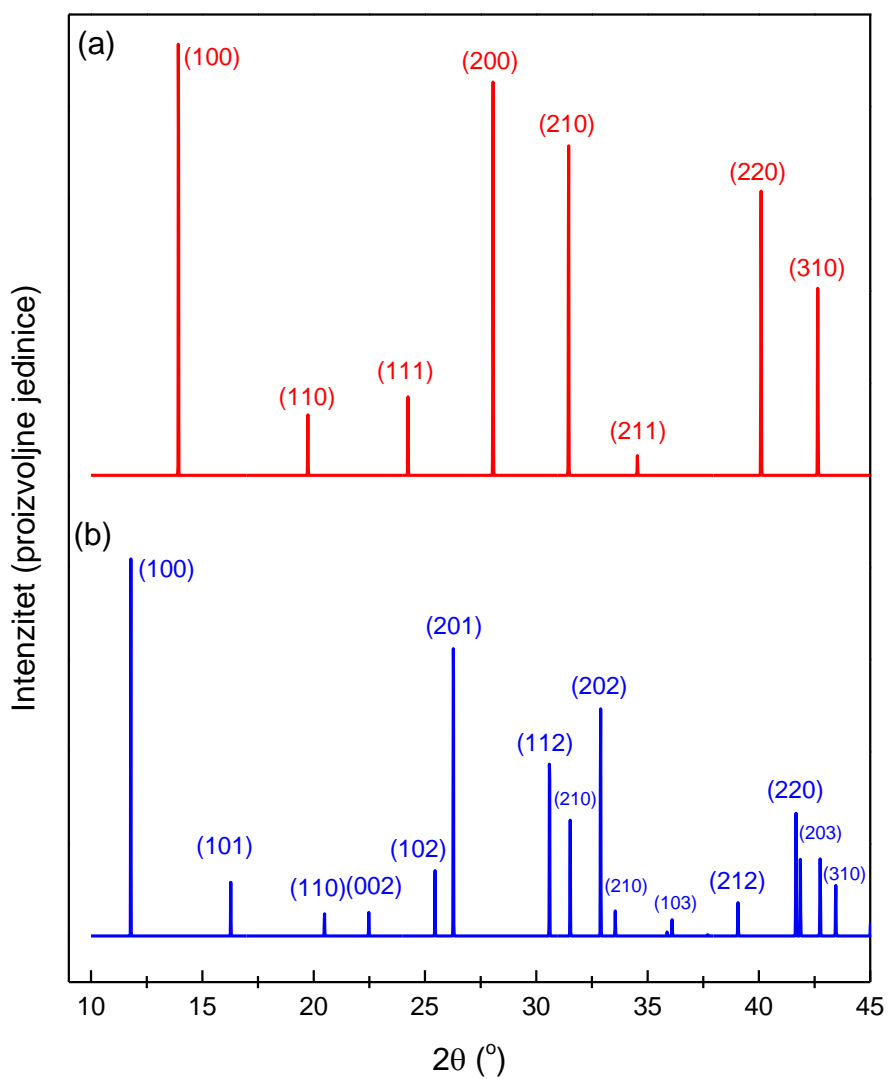
Slika 29. Debljina FAPbI_3 tankih filmova, množinske koncentracije otopine 1 mol L^{-1} , pri različitim brzinama kružnog oblaganja.

Porastom brzine rotacije smanjuje se debljina tankog filma, pri čemu dolazi do statistički značajnog preklapanja debljine za rotacije od 6000 i 8000 min⁻¹.

Na temelju gornjih istraživanja određeni su uvjeti sinteze tankih filmova kojima možemo osigurati reproducibilne i morfološki homogene, neporozne perovskitne filmove. To su smjesa otapala $V(\text{DMSO}):V(\text{DMF}) = 1:4$, dodatak klorbenzena u iznosu od 200 μL , koncentracija perovskitnih prekursora 1 mol L⁻¹, brzina kružnog oblaganja od 6000 okretaja po minuti i temperaturna obrada na 150 °C. U slučaju odstupanja za pojedinačna mjerenja, navedena su u tekstu.

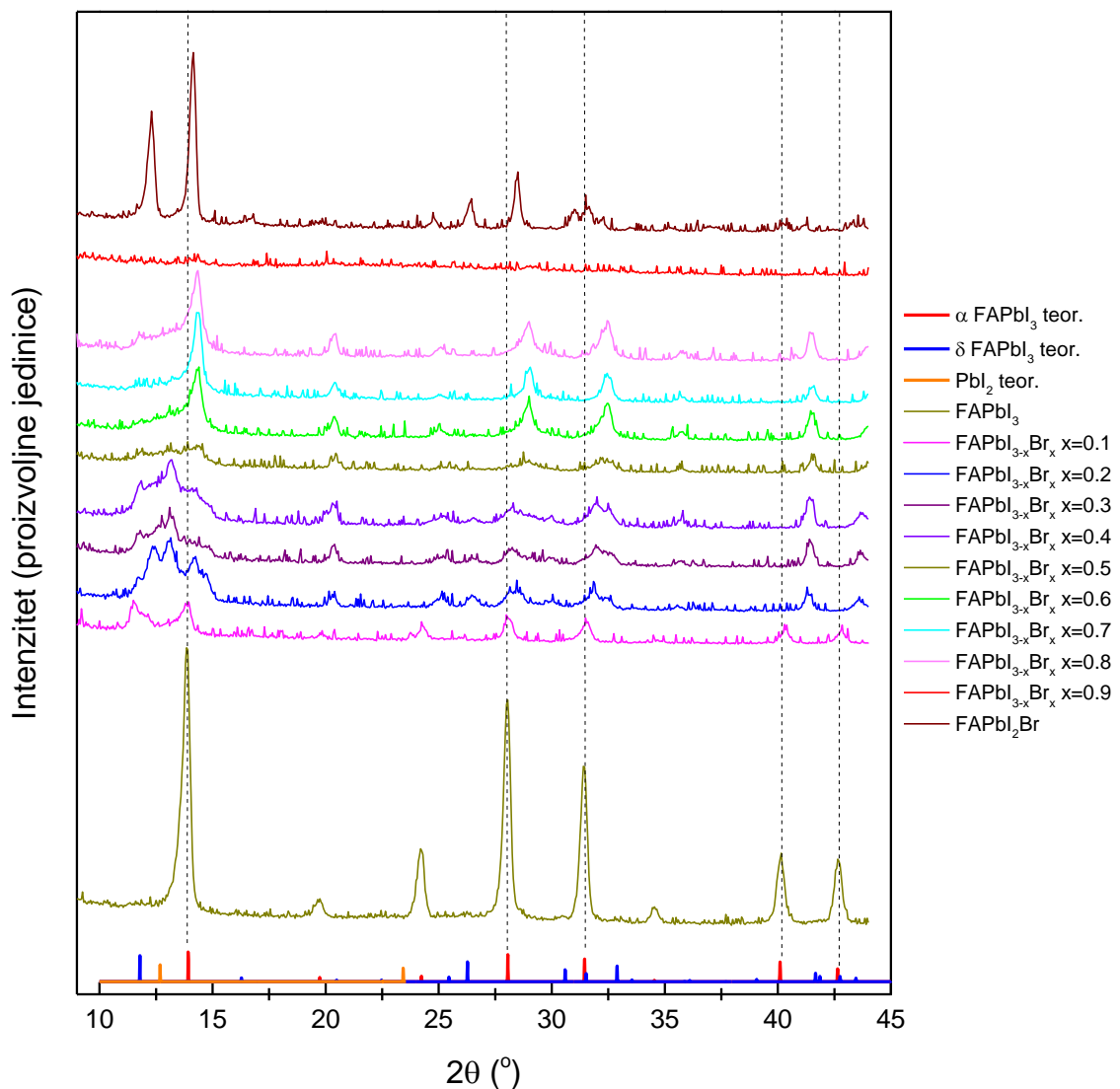
4.1.2. Uloga aniona tijekom sinteze formamidinijevih polikristalnih tankih filmova

U uvodu je navedeno kako je poželjna kristalna struktura formamidinevog tankog filma kubična perovskitna slagalina prostorne grupe $Pm3m$, α -faza (slika 30. a), te kako je spomenuta struktura u ambijentalnim uvjetima metastabilna, pri čemu prelazi u heksagonsku neperovskitnu strukturu prostorne grupe $P63mc$, δ -fazu (slika 30. b). Za proračune teorijskih difraktograma uzete su literaturno određene strukture: kubičnu strukturu formamidinijevog olovovog (II) jodida koju su odredili Weller i suradnici [40], dok je heksagonska struktura modelirana pomoću programa VESTA i kristalografskih podataka koje su odredili Stoumpos i suradnici [87].

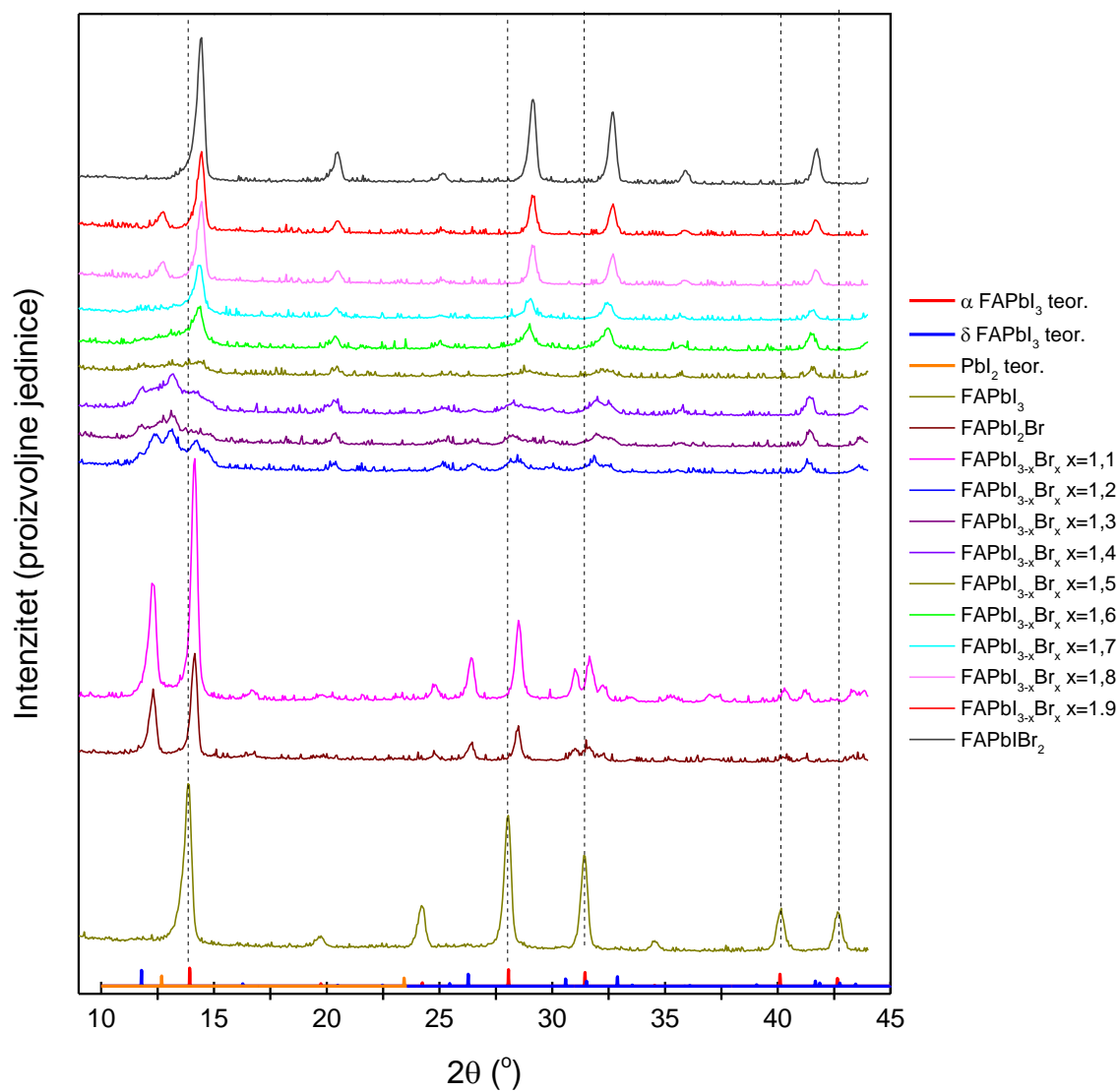


Slika 30. Teorijski difraktogrami (a) α – kubične FAPbI_3 strukture i (b) δ – heksagonske FAPbI_3 strukture sa pripadajućim kristalnim ravninama simetrije.

Uz činjenicu kako je OHP tanke filmove moguće pripremiti uz različit sastav kationa A [88], perovskitni filmovi ovise i o sastavu halidnih aniona unutar kristalne strukture, stoga su pripremljeni perovskitni tanki filmovi sastava $\text{FAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ kako bi utvrdili reproducibilnost kristalnog sastava sa zamjenom jodidnog aniona bromidnim. Dobiveni difraktogrami prikazani su na slikama 31. i 32.



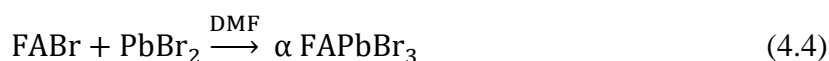
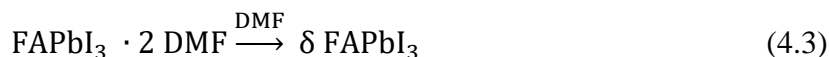
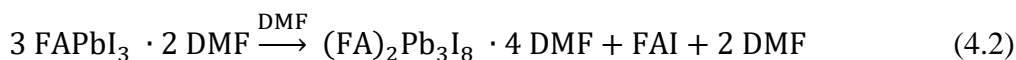
Slika 31. Eksperimentalni difraktogrami formamidinijevih olovnih perovskitnih tankih filmova različitih halidnih sastava (prvi dio)



Slika 32. Eksperimentalni difraktogrami formamidinijevih olovnih perovskitnih tankih filmova različitih halidnih sastava (drugi dio)

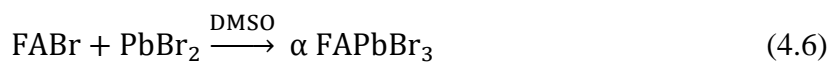
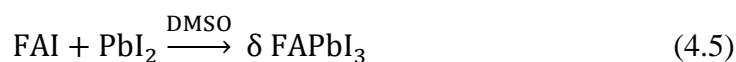
Difraktogrami na slikama 31. i 32. ukazuju kako zamjenom aniona ne nastaje nužno čista kubična faza perovskita. Zamjenom jodida bromidom dobiveni perovskitni tanki filmovi mogu kristalizirati u mješovite kubične i heksagonske faze ili mogu nastati u potpunosti amorfne strukture. Određeni omjeri udjela jodida i bromida ($x = 0,6 - 0,8$, $x = 1,6 - 1,7$ i $x = 2$) daju difraktogram čiste kubične faze, no smanjeni intenzitet difrakcijskih maksimuma ukazuje na manju kristalnost strukture tankog filma. Uz mješovitu raspodjelu kristalnih faza unutar filma, zamjetan je i pomak difrakcijskih maksimuma. Porastom udjela bromidnih iona difrakcijski maksimum pomiče se prema većim vrijednostima 2θ kuteva, te je pomak maksimuma izraženiji pri većim kutevima. Pomaci difrakcijskih maksimuma mogu se objasniti zamjenom većeg halidnog aniona jodida bromidnim anionom manjeg radijusa. Povećanje udjela bromida unutar strukture dovodi do smanjenja jedinične ćelije kristalne strukture, te samim time i do pomaka difrakcijskih maksimuma [89].

Istraživanje produkata kristalizacije perovskitnih prašaka u različitim otapalima [90] pokazalo je kako otapalo direktno utječe na nastanak dobivenih kristalnih faza prašaka. U DMF otapalu, pri kristalizaciji $FAPbI_{3-x}Br_x$ perovskita, dobiveni su produkti po reakcijama:



Iz izraza 4.1 – 4.4 vidljivo je kako pri kristalizaciji jodidnih perovskita postoje dva kompetitivna mehanizma u kojima solvatizirana struktura $FAPbI_3$ istodobno ima mogućnost kristalizacije u heksagonsku neperovskitnu strukturu i strukturu dvostrukog perovskita $FA_2Pb_3I_8 \cdot 4 DMF$. U slučaju $FAPbBr_3$ vrste ne nastaje više produkata već isključivo kristalizira u kubičnoj kristalnoj strukturi.

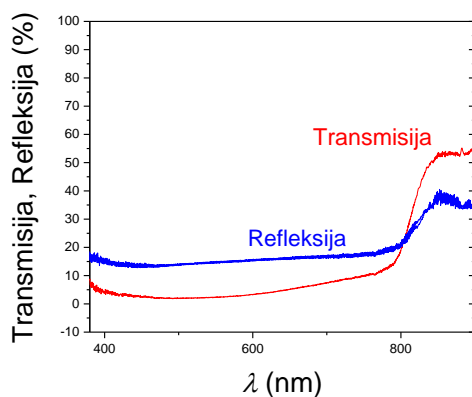
S druge strane, mehanizam kristalizacije u DMSO otapalu daje sljedeće produkte:



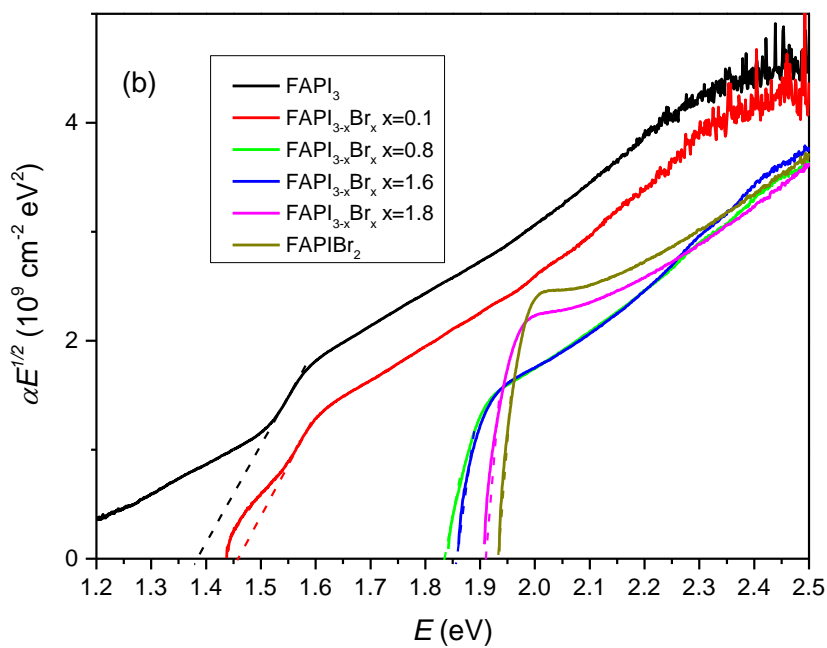
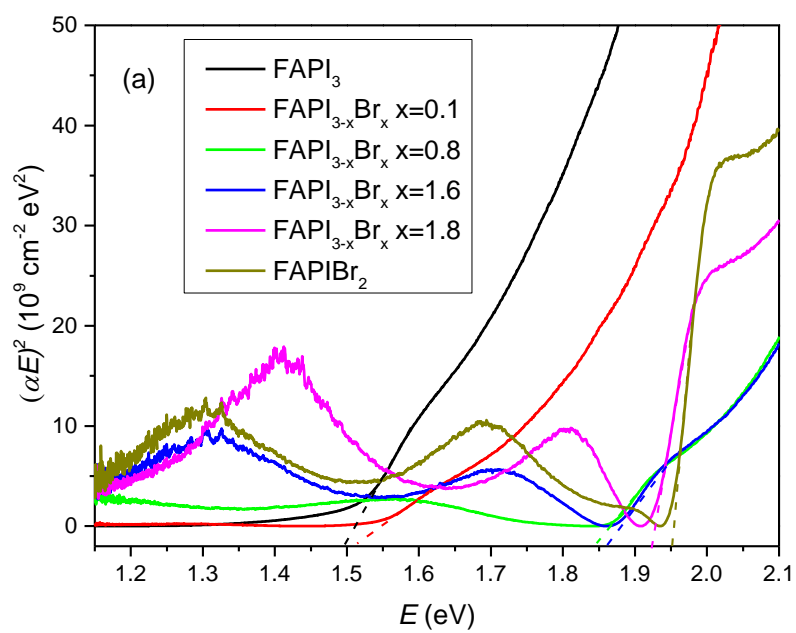
Izrazi 4.5 i 4.6 ukazuju kako kristalizacijom FAPbI_3 vrste iz DMSO otapala direktno nastaje heksagonska perovskitna struktura, bez pojave međustruktura dvostrukih perovskita, dok FAPbBr_3 analogno DMF otapalu kristalizira u kubičnoj rešetki.

U mješovitom otapalu DMF – DMSO, svi navedeni izrazi opisuju moguće međuprodukte i produkte nastanka faza unutar polikristaliničnog tankog filma. S obzirom na višestruke mehanizme kojima istodobno mogu nastajati kubične i heksagonske strukture, pri određenim sastavima čak ni toplinskom obradom nije moguće prevesti cijelu strukturu u kubičnu kristalnu slagalinu. Treba napomenuti veći afinitet DMSO molekula spram koordiniranja s FAPbI_3 vrstom [91], stoga je s aspekta kemijske ravnoteže za očekivati dominantnije produkte reakcija 3.5 i 3.6. Također, slična istraživanja [92] ukazala su kako za $x = 0,5$ i $x = 1,5$ sastava $\text{FAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ ne nastaju kristalinične faze tankog filma. Iz dobivenih rezultata samo dva sastava halida formiraju kristalinično homogenu kubičnu fazu: FAPbI_3 i FAPbIBr_2 .

Kako bi odredili utjecaj sastava aniona na položaj energijskog procijepa za odabrane udjele omjera jodida i bromida vodeći se kriterijem udjela kubične faze u kristalnoj strukturi, UV – Vis spektroskopijom mjerena je transmisija i refleksija perovskitnih tankih filmova na staklenim podlogama. Iz dobivenih spektara Taucovom metodom izračunate su njihove vrijednosti energijskog procijepa. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 33. i 34.



Slika 33. Primjer rezultata transmisije i refleksije za uzorak FAPbI_3 .



Slika 34. Taucovi dijagrami za (a) direktni i (b) indirektni energijski procijep.

Nema jasnog konsenzusa oko toga jesu li perovskitni polikristalni tanki filmovi poluvodiči s direktnim ili indirektnim energijskim procijepom [93, 94]. Pri računu energijskog procijepa kao direktnog, rezultati prikazani na slici 34. a ukazuju kako pri većim omjerima jodida ($x = 0$ i $0,1$) dobivene krivulje nedvosmisleno omogućavaju procjenu energijskog procijepa ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje na apscisu te očitanjem odsječka. Pri većim udjelima bromida, pri energijama nižim od linearnog dijela krivulje, pojavljuju se podenergijska stanja nekarakteristična za perovskitne tanke filmove. Procjenom energijskog procijepa kao indirektnog prijelaza, gube se podenergijska stanja te je moguće nedvosmisleno odrediti iznos energijskog procijepa (slika 34. b). Rezultati ekstrapolacije linearnog dijela krivulje za direktni i indirektni prijelaz prikazani su u tablici 4.1.

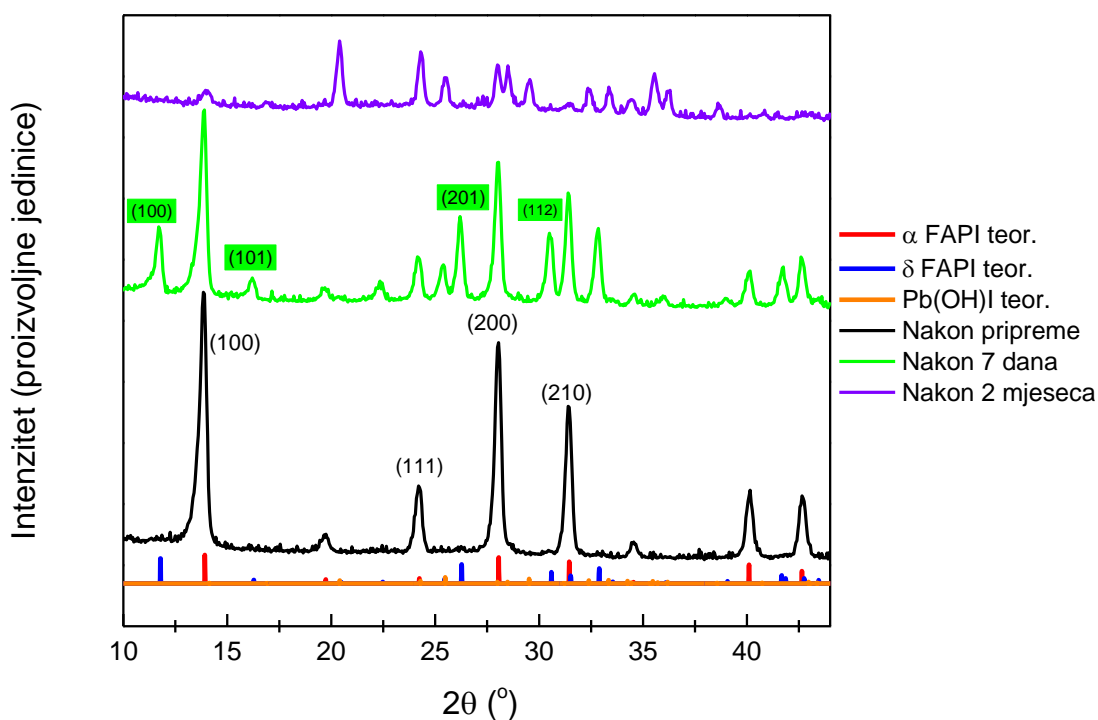
Tablica 4.1. Vrijednosti energijskog pocjepa, E_g , za direktni i indirektni prijelaz

| | E_g direktnog prijelaza / eV | E_g indirektnog prijelaza / eV | Relativna razlika direktnog i indirektnog prijelaza / % |
|--|--------------------------------|----------------------------------|---|
| FAP ₃ I ₃ | 1,49 | 1,38 | 7,97 |
| FAP _{3-x} Br _x $x = 0,1$ | 1,51 | 1,46 | 3,43 |
| FAP _{3-x} Br _x $x = 0,8$ | 1,84 | 1,84 | 0 |
| FAP _{3-x} Br _x $x = 1,6$ | 1,86 | 1,85 | 0,54 |
| FAP _{3-x} Br _x $x = 1,8$ | 1,92 | 1,90 | 1,05 |
| FAP ₁ Br ₂ | 1,96 | 1,94 | 1,03 |

Tablica 4.1. potvrđuje teorijske procjene kako povećanje udjela p orbitala pete periode u vodljivoj vrpici pomiče energijski procijep prema manjim energijama. Ovaj trend jednako je vidljiv pri računu direktnog i indirektnog energijskog procijepa. S druge strane, većim udjelom jodida raste relativna pogreška računa energijskog procijepa i njegove procjene na temelju Taucovih dijagrama. Povećanjem udjela bromida relativna pogreška procjene energijskog procijepa se drastično smanjuje. Drugo tumačenje podenergijskih stanja vidljivih pri računu direktnog prijelaza može biti u defektima prisutnim unutar perovskitnog filma kao direktne posljedice mješovitih procesa formiranja kristala iz otopine. Povećanje udjela bromida uvodi kompetitivne procese kristalizaciji tankog filma kojima se povećava broj defektnih stanja unutar energijskog procijepa. Iz tog razloga, u daljnjim eksperimentima nije se radilo sa bromidnim formamidinijevim perovskitima.

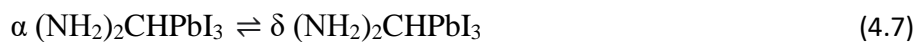
4.1.3. Degradacija formamidinijevih polikristalnih tankih filmova

Tijek degradacije FAPI₃ tankog filma na staklu praćenjem prijelaza iz α u δ fazu prikazan je na slici 35.



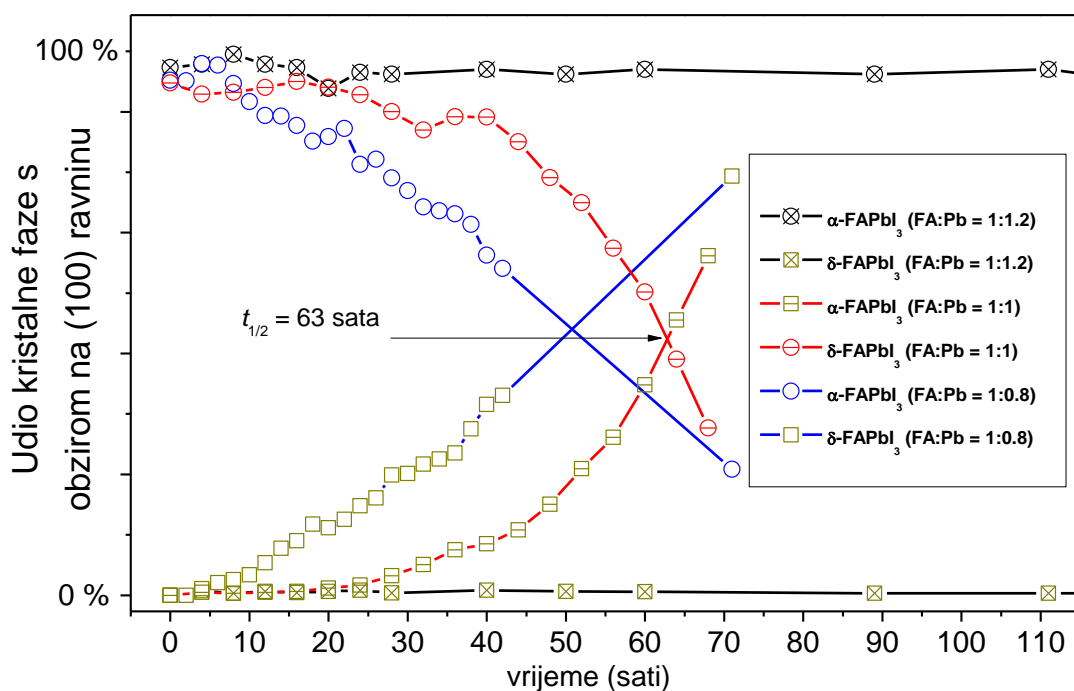
Slika 35. Difraktogrami FAPI₃ tankog filma kroz period od 2 mjeseca.

Tokom perioda od tjedan dana dolazi do smanjenja intenziteta kristalnih ravnina kubične α faze uz porast intenziteta difrakcijskih maksimuma koji odgovaraju heksagonskoj δ fazi. Heksagonska faza, iako teorijski stabilna polimorfna faza FAPI₃ tankog filma, daljnjim starenjem u ambijentalnim uvjetima postepeno nestaje te nastaje nova faza koja je identificirana kao olovov (II) hidroksijodid. Pojava hidroksida unutar strukture ukazuje na reaktivnost heksagonalne faze s molekulama vode iz zraka te ireverzibilno narušavanje kristalne strukture tankog filma. Navedeni proces možemo opisati sljedećim kemijskim reakcijama:



Analogno raspadu strukture metilamonijevog olovovog (II) jodida, formamidinijev olovov (II) jodid prvotno prolazi kroz reverzibilan proces fazne promjene iz alfa u delta fazu (4.7). Heksagonska faza može reagirati i apsorbirati molekule vode prisutne u obliku vlage u zraku (4.8). Tako adsorbirana voda pregrađuje perovskitnu strukturu u kompleksnu strukturu $((\text{NH}_2)_2\text{CH})_4\text{PbI}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4.9) u procesu analognom raspadu metilamonijevog jodida. Nastali kompleksni međuprodukt sublimira u formamidinijev jodid (čime se gube signali formamidinija u difrakciji) te dolazi do nukleofilne adicije vode na prisutne olovo (II) ione, čime nastaje struktura olovo (II) hidroskijodida (4.10). Dehidratacijom olovovog (II) hidroksijodida nastala bi struktura olovovog (II) jodida.

Narušavnje strukture je nepoželjan proces perovskitnog tankog filma, ali prisutnost kinetički bržeg reverzibilnog procesa u obliku fazne degradacije u heksagonsku strukturu, primarniji je problem funkcionalnosti formamidinijevih perovskitnih tankih filmova. Pripremljeni su FAPI_3 tanki filmovi različitih udjela kationa formamidinija i olova kako bi utvrdili utjecaj omjera kationa na brzinu raspada. Kao mjerilo udjela kubične i heksagonske faze uzeti su difrakcijski maksimumi (100) ravnina obje faze, budući da su najintenzivniji za pripadajuće difraktograme. Usporedbom njihovih omjera pri istim uvjetima snimanja difrakcije, moguće je prikazati proces fazne promjene. Grafički prikaz fazne promjene pri množinskim omjerima kationa FA^+ i Pb^{2+} 1 : 0,8, 1 : 1 i 1 : 1,2 prikazan je na slici 36. Ostali množinski omjeri kationa ne kristaliziraju u perovskitnu strukturu.



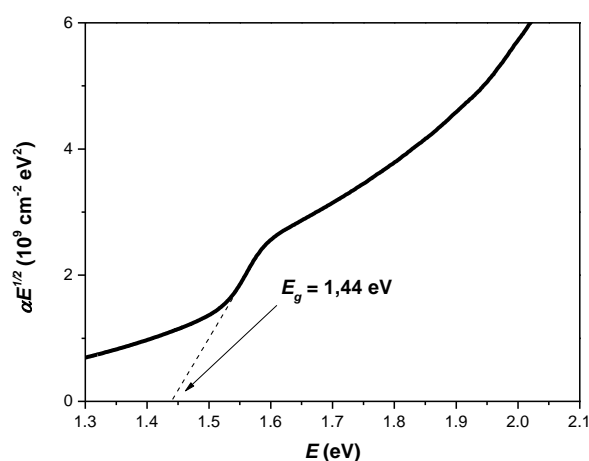
Slika 36. Omjeri (100) ravnina FAPbI₃ tankih filmova različitih udjela formamidinijevog i olovovog (II) kationa u vremenu.

Vidljivo je iz slike 36. kako povećanje množinskog udjela olovovih (II) kationa usporava proces fazne promjene perovskitnog tankog filma. Park i sur. [95] tumače to u obliku formiranja kubične faze sa manje defekata i teksturirane orijentacije kristalita s površine prema unutrašnjosti tankog filma. Tako nastaju kristaliti s manjim brojem defekata te je time pokazan direktan utjecaj na dobivena svojstva tankog filma, što je vidljivo u slučaju množinskih omjera $FA^+ : Pb^{2+} = 1 : 1,2$. Važno je napomenuti kako dodatak suviška olovovog (II) jodida samo usporava proces fazne promjene, koja svejedno nastupa tijekom duljeg vremenskog perioda. U ovom istraživanju bitno je pratiti omjer fazne promjene u svrhu egzaktnog tumačenja doprinosa na stabilnost filma. Kako je cilj ovog doktorata istražiti mehanizme stabilizacije perovskita, za množinski omjer $FA^+ : Pb^{2+} = 1 : 1$ vrijeme poludegradacije kubične faze, koje iznosi $t_{1/2} = 63$ sata, omogućava jasnije proučavanje dobivene stabilizacije bez pripisivanja tog utjecaja višku olovovog (II) jodida. Iz tog razloga je u daljnjoj sintezi odabran upravo ovaj omjer.

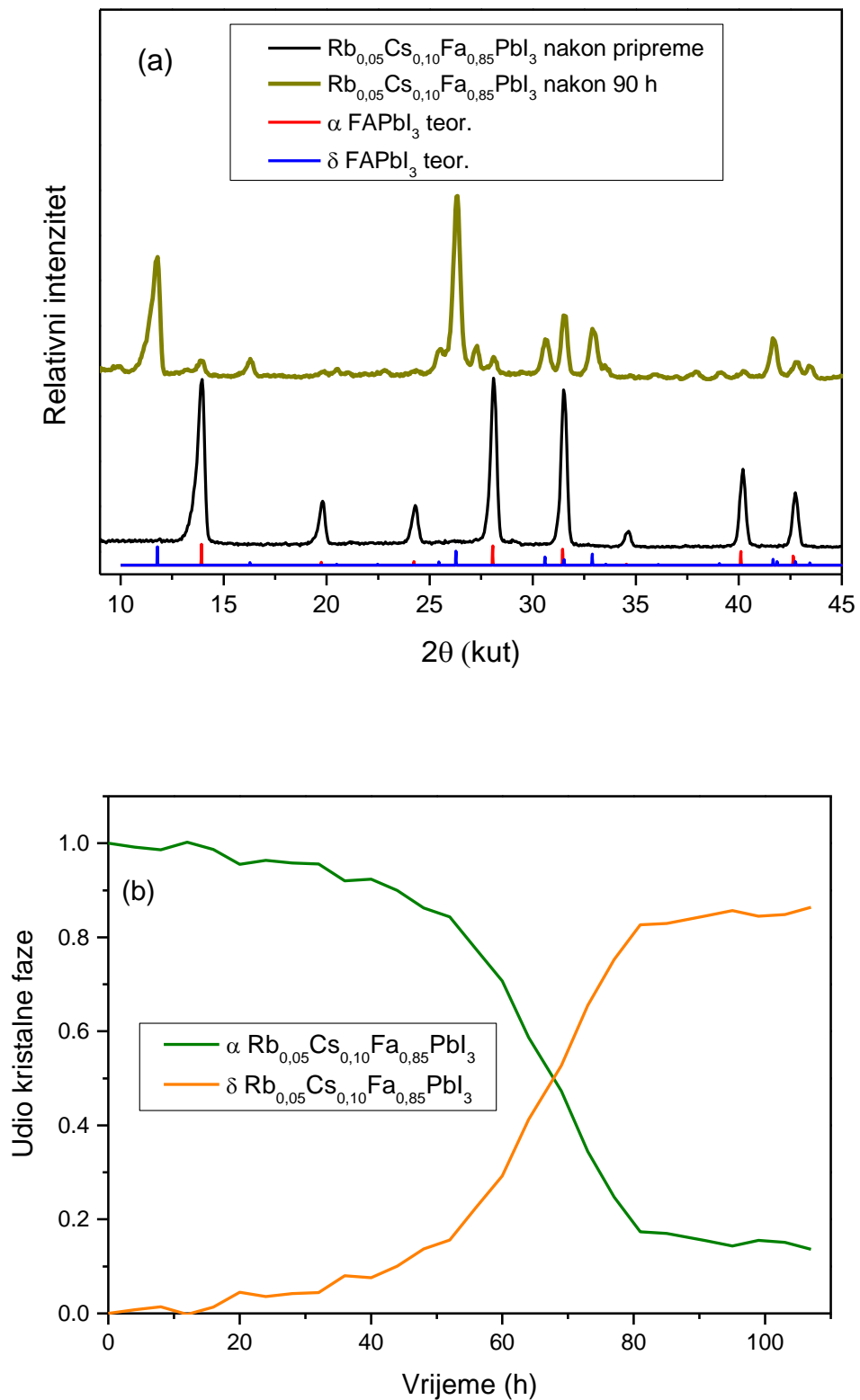
4.1.4. Sinteza kationski mješovitih formamidinijevih fotonaponskih ćelija

Pri uspostavi metodologije proučavanja perovskitnih fotonaponskih ćelija, dobra praksa za utvrditi prepreke pri eksperimentalnom dizajnu jest priprema literaturnih fotonaponskih ćelija. Ovim procesom moguće je usporediti eksperimentalno dobivene rezultate fotonaponskih ćelija s literaturnim podacima, te istraživati izvore pogrešaka koje mogu nastati pri izvedbi uređaja kao što su fotonaponske ćelije. Za uspješnu izradu fotonaponskih ćelija važni su procesi čišćenja podloga (staklo s vodljivim ITO slojem), kvaliteta dobivenih ETL i HTL slojeva, kvaliteta dobivenog perovskitnog filma te kvaliteta naparenih električnih kontakata. Svaki od navedenih slojeva potencijalan je izvor sustavne pogreške koja može bitno utjecati na parametre dobivenih fotonaponskih ćelija.

Turren - Cruz i suradnici [96] 2018. godine dobili su perovskitnu fotonaponsku ćeliju bez metilamonijevog kationa i uz dodatak anorganskih kationa rubidija i cezija efikasnosti 19,52 %. U radu su koristili mješovite organsko-anorganske jodidne perovskite kombinirajući omjer rubidija, cezija i formamidinija. Najbolja ćelija, s gore navedenom efikasnosti dobivena je s množinskim omjerom kationa $Rb^+ : Cs^+ : FA^+ = 0,05 : 0,10 : 0,85$. Kako je cilj ove disertacije priprema formamidinijevih perovskita, uzet je spomenut sastav perovskitnog sloja kao modelni sloj za izradu fotonaponskih ćelija. $Rb_{0,05}Cs_{0,10}FA_{0,85}PbI_3$ perovskitni polikristalni film pripremljen je po ranije definiranoj metodologiji te karakteriziran UV-Vis spektroskopijom i rendgenskom difrakcijom. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 37. i 38.



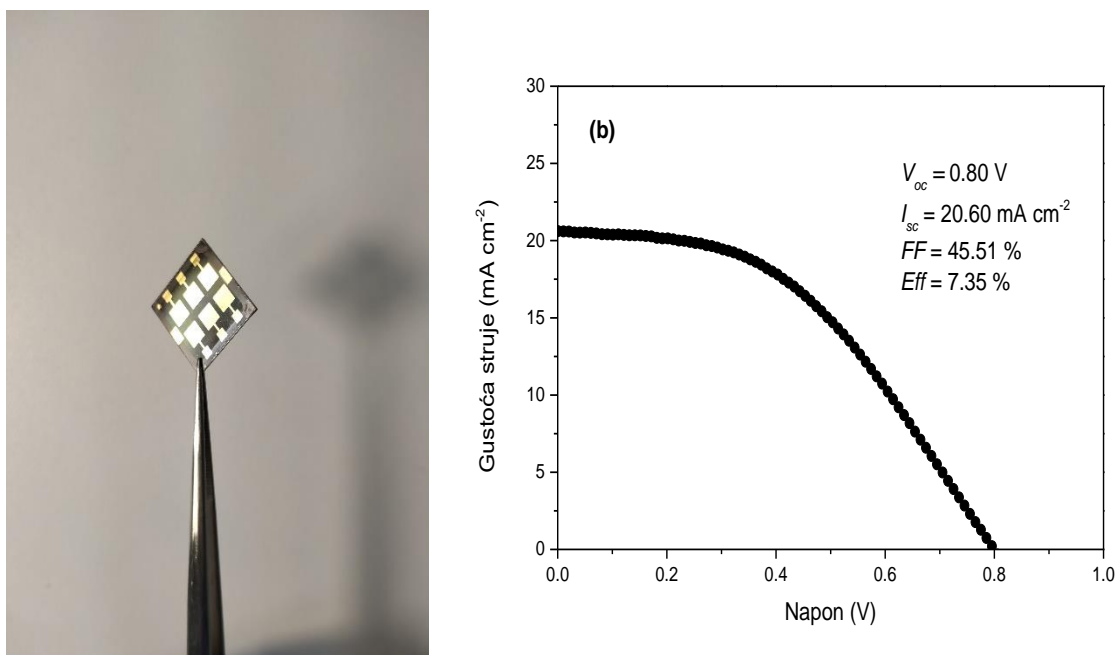
Slika 37. Taucov dijagram $Rb_{0,05}Cs_{0,10}FA_{0,85}PbI_3$ perovskita.



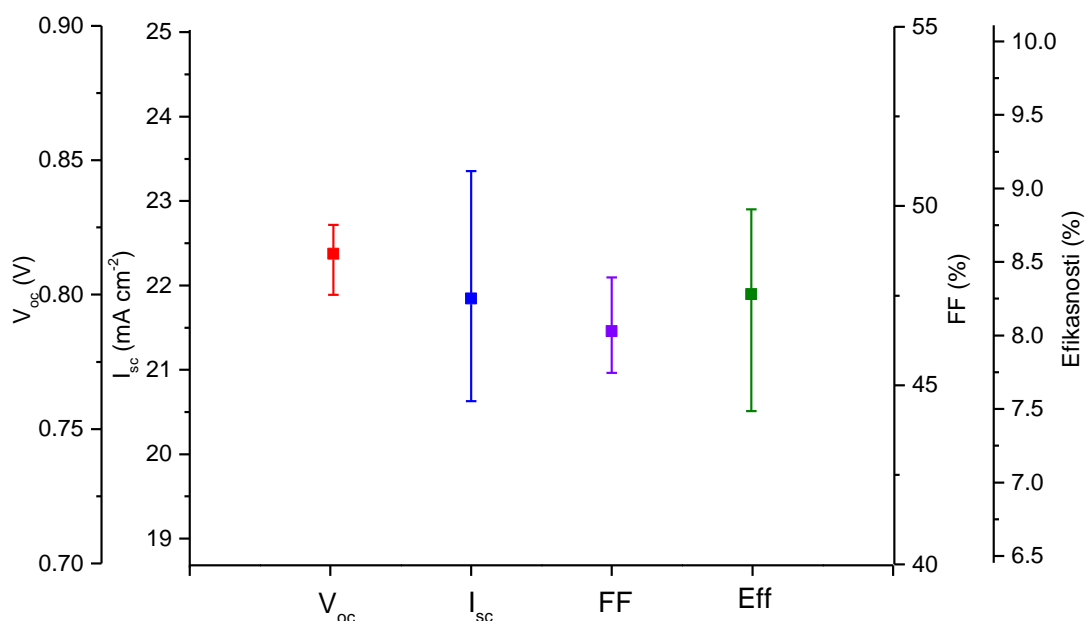
Slika 38. (a) Difraktogram $\text{Rb}_{0.05}\text{Cs}_{0.10}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3$ perovskita nakon sinteze i nakon 90 sati; (b) relativni intenziteti [100] ravnine $\text{Rb}_{0.05}\text{Cs}_{0.10}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3$ perovskita u vremenu.

Energijski procijep $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,10}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$ perovskita procijenjen je Taucovom metodom s pretpostavkom direktnog energijskog prijelaza (slika 37.). Dobivena vrijednost od 1,44 eV ne razlikuje se značajno od FAPbI_3 perovskita čija je vrijednost energijskog procijepa 1,49 eV. Difrakcijskom analizom utvrđeno je kako je veličina jedinične ćelije $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,10}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$ približna onoj FAPbI_3 perovskita s obzirom na blisko poklapanje teorijskih difrakcijskim maksimuma za kubičnu fazu FAPbI_3 (slika 38. a). Unatoč prisutnim dodanim anorganskim kationima perovskitni tanki film pokazuje karakterističnu metastabilnost kubične faze te fazni prijelaz u heksagonsku kristalnu fazu. Promatranjem relativnih intenziteta [100] ravnina kubične i heksagonske faze (slika 38. b) utvrđeno je vrijeme poludegradacije kubične faze $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,10}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$ perovskita iznosa $t_{1/2} = 68$ sati, blisko je vremenu čistog formamidinijevog perovskita.

Nakon što su ustanovljena osnovna stukturna i optička svojstva kationski mješovitog perovskitnog tankog filma, pripravljene su perovskitne fotonaponske ćelije na bazi navedenog filma. Za daljnju analizu uzeto je 10 uspješnih fotonaponskih ćelija te su određene prosječne vrijednosti njihovih parametara. Slika 39. b prikazuje strujno – naponsku karakteristiku jedne od dobivenih ćelija, a prosječne vrijednosti i raspon ilustriran je na slici 40.



Slika 39. (a) Slika ćelije i (b) strujno – naponska karakteristika $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,10}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$ perovskitne fotonaponske ćelije uz TiO_2 kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL.



Slika 40. Raspon vrijednosti parametara funkcionalnih $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,10}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$ perovskitnih fotonaponskih ćelija uz TiO_2 kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL

Usporedba eksperimentalno dobivenih $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,10}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$ perovskitnih fotonaponskih ćelija s literaturnom ćelijom istog materijala, prikazana je u tablici 4.2.

Tablica 4.2. Usporedba parametara fotonaponske ćelije eksperimentalnih i literaturnih $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,10}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$ perovskita

| | Eksperimentalno dobivena $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,10}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$ fotonaponska ćelija | Literaturna $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,10}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$ fotonaponska ćelija [96] | Relativno odstupanje eksperimenta od literature/ % |
|------------------------------|--|---|---|
| V_{oc} / V | 0,80 | 1,11 | 27,93 |
| $I_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$ | 20,60 | 24,52 | 16,00 |
| FF / % | 45,51 | 72 | 26,49 |
| Eff / % | 7,35 | 19,52 | 62,30 |

Ekperimentalno dobivene $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,10}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$ perovskitne fotonaponske ćelije značajno su odstupale od literaturnih vrijednosti. Iz tablice 4.2. može se isčitati najmanje odstupanje I_{SC} parametra, dok V_{OC} i faktor ispunje odstupaju u većoj mjeri, rezultirajući s više nego dvostruko manjom efikasnosti fotonaponske ćelije. S obzirom da su literaturni podaci fotonaponskih ćelija nerijetko upravo najbolje dobivene ćelije, cjelovitija informacija vidljivija je usporedbom literaturnih podataka i rasipa dobivenih parametara različitih eksperimentalnih fotonaponskih ćelija, prikazano primjerom na slici 40.

Vrijednost struje kratkog spoja govori nam o kvaliteti dobivenog perovskitnog sloja. Analizom rezultata dobivenih vrijednosti struja kratkog spoja za deset ćelija dobivene su i veće vrijednosti iznosa I_{SC} eksperimentalnih ćelija, pri čemu je najviša postignuta vrijednost iznosila $23,35 \text{ mA cm}^{-2}$. Usporedbom s literaturnim podacima možemo zaključiti kako se dobivena električna svojstva perovskitnog sloja značajno ne razlikuju od literaturnih perovskitnih materijala.

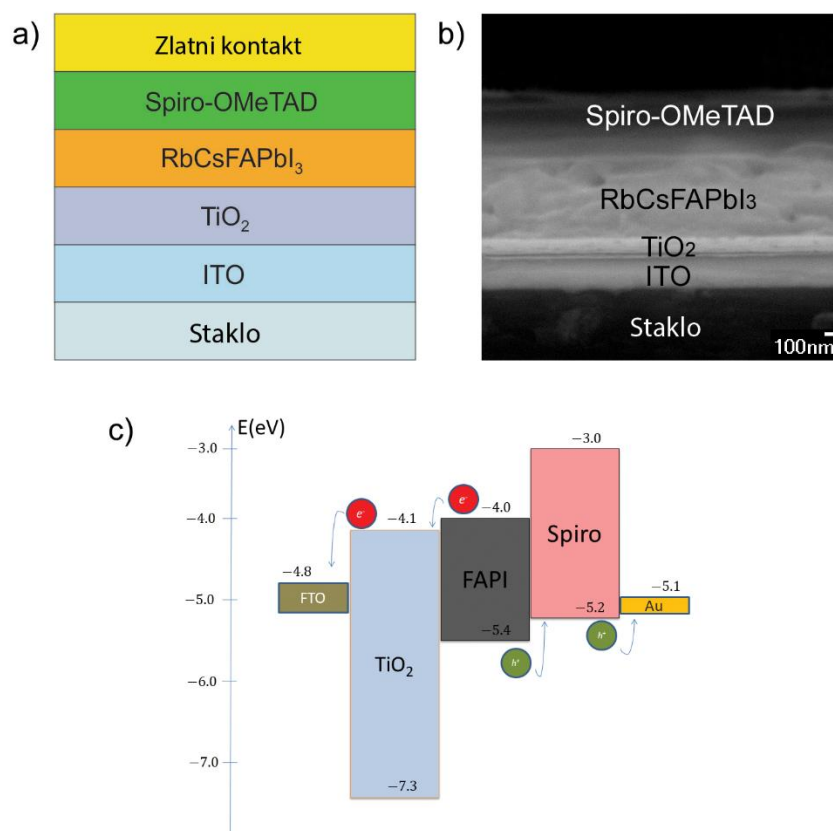
Napon otvorenog strujnog kruga, uz ovisnost o energijskom procijepu, indirektno je i mjera kvalitete kontakta između tankih filmova različitih materijala fotonaponske ćelije. Lošijim kontaktom raste vjerojatnost rekombinacije fotogeneriranih nosioca naboja na granicama materijala. Najbolje dobiveni eksperimentalni podatak V_{OC} parametra iznosi $0,83 \text{ V}$, što značajno ne odstupa od odabrane prosječne ćelije prikazane na slici 39. b.. Možemo zaključiti kako su u eksperimentalnim ćelijama prisutni značajni rekombinacijski mehanizmi unutar međuprostora različitih tankih filmova. Porast rekombinacije direktno utječe i na faktor ispunje. Rasip faktora ispunje eksperimentalno dobivenih ćelija, slično kao V_{OC} , nije blizak literaturnoj vrijednosti od 72 %.

Dobivene eksperimentalne vrijednosti efikasnosti uvelike odstupaju od literaturnih fotonaponskih ćelija. Analizom strujno – naponskih karakteristika moguće je zaključiti kako gubitci u efikasnosti ne proizlaze iz kvalitete aktivnog sloja ćelije (perovskitnog filma) već iz interakcija na granicama slojeva tankih filmova unutar ćelije. Detaljnija analiza potencijalnih izvora gubitaka efikasnosti obrađena je u idućem poglavlju.

4.2. Simulacija izvedbi mješovitih kationskih formamidinijevih fotonaponskih ćelija

Detaljne eksperimentalne analize utjecaja izvedbe fotonaponskih ćelija na njihove parametre često su vremenski i financijski zahtjevne. SCAPS-1D računalni program pokazao se kao praktičan i ekonomičan alat kojim je s visokom preciznošću moguće modelirati utjecaj defekata unutar materijala i na granicama materijala kao i utjecaj serijskih otpora ili sporednih tokova elektrona unutar ćelija. Uspješnom simulacijom eksperimentalnih fotonaponskih ćelija moguće je identificirati stvarne izvore gubitaka njihovih efikasnosti.

Za modelnu ćeliju uzeta je $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,10}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$ fotonaponska ćelija prikazana na slici 39. b. Prvi korak u računalnoj analizi eksperimentalno dobivene ćelije je iterativnim postupkom računalno opisati eksperimentalne vrijednosti strujno – naponske karakteristike. S obzirom na višekomponentni sastav fotonaponske ćelije, za svaki je sloj važno definirati optičke i električne poluvodičke parametre materijala. Na slici 41. b prikazan je poprečni presjek eksperimentalne fotonaponske ćelije snimljen SEM-om, te na slici 41. c uz pripadajući energijski dijagram poluvodičkih materijala ćelije, dok su u tablici 4.3. navedene vrijednosti parametara poluvodičkih materijala iz literature [97-102].

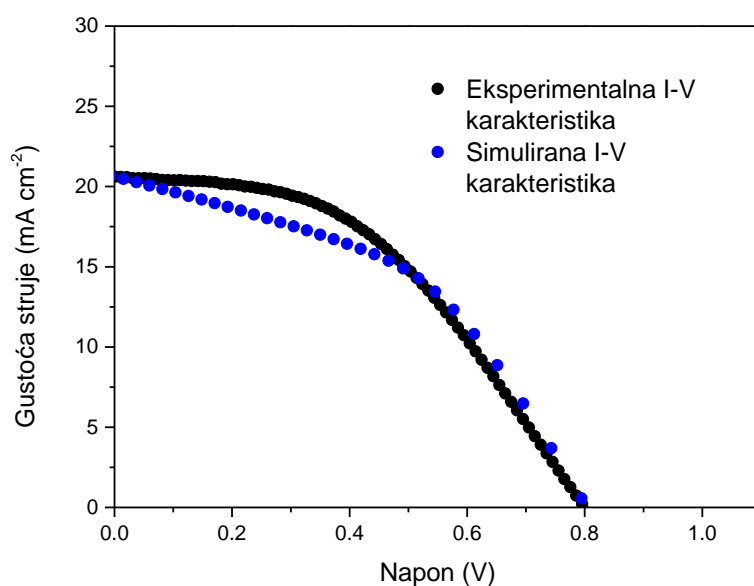


Slika 41. (a) Struktura $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,10}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$ fotonaponske ćelije, (b) SEM mikrografi poprečnog presjeka i (c) energijski dijagram perovskitne ćelije.

Tablica 4.3. Poluvodički parametri modelne perovskitne fotonaponske ćelije

| Parametar | ITO | TiO ₂ | Rb _{0,05} Cs _{0,10} FA _{0,85} PbI ₃ | Spiro - OMeTAD |
|--|---------------------|---------------------|---|---------------------|
| Debljina / nm | 300 | 100 | 500 | 550 |
| Energijski procijep / eV | 3,6 | 3,26 | 1,44 | 2,9 |
| Afinitet prema elektronu / eV | 4,1 | 4,2 | 3,95 | 2,2 |
| Dielektrična permitivnost | 10 | 10 | 6,6 | 3 |
| Efektivna gustoća stanja vodljive vrpce / cm ⁻³ | $2 \cdot 10^{18}$ | $2,2 \cdot 10^{18}$ | $2 \cdot 10^{19}$ | $2,2 \cdot 10^{18}$ |
| Efektivna gustoća stanja valentne vrpce / cm ⁻³ | $1,8 \cdot 10^{19}$ | $1,8 \cdot 10^{18}$ | $2 \cdot 10^{18}$ | $1,8 \cdot 10^{18}$ |
| Termička brzina elektrona / cm s ⁻¹ | 10^7 | 10^7 | 10^7 | 10^7 |
| Termička brzina šupljina / cm s ⁻¹ | 10^7 | 10^7 | 10^7 | 10^7 |
| Mobilnost elektrona / cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ | 50 | 20 | 0,28 | 10^{-4} |
| Mobilnost šupljina / cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ | 75 | 10 | 2 | 10^{-4} |
| Koncentracija donora uz vodljivu vrpcu N_D / cm ⁻³ | 10^{19} | 10^{17} | 0 | 0 |
| Koncentracija donora uz valentnu vrpcu N_A / cm ⁻³ | 0 | 0 | $2,25 \cdot 10^{16}$ | 10^{18} |
| Gustoća defekata N_t / cm ⁻³ | 10^{15} | 10^{15} | $1 \cdot 10^{16}$ | 10^{15} |

Pri simulaciji eksperimentalne fotonaponske ćelije uzete su pretpostavke doprinosa serijskog otpora, otpora sporednog elektronskog toka, prisutnih defekata unutar perovskitnog sloja te prisutnost defekata na sučeljima TiO₂ tankog filma i perovskitnog tankog filma te perovskitnog filma i Spiro – OMeTAD sloja. U slučaju defekata na graničnim površinama, uzeta je pretpostavka jednakog iznosa defekata za svako sučelje kako bi pojednostavnili broj rješenja i iteracija pri simulaciji eksperimentalnih rezultata. Dobiveni rezultati simulacije prikazani su na slici 42 i tablici 4.4.



Slika 42. Strujno – naponska karakteristika eksperimentalne i simulirane perovskitne fotonaponske ćelije.

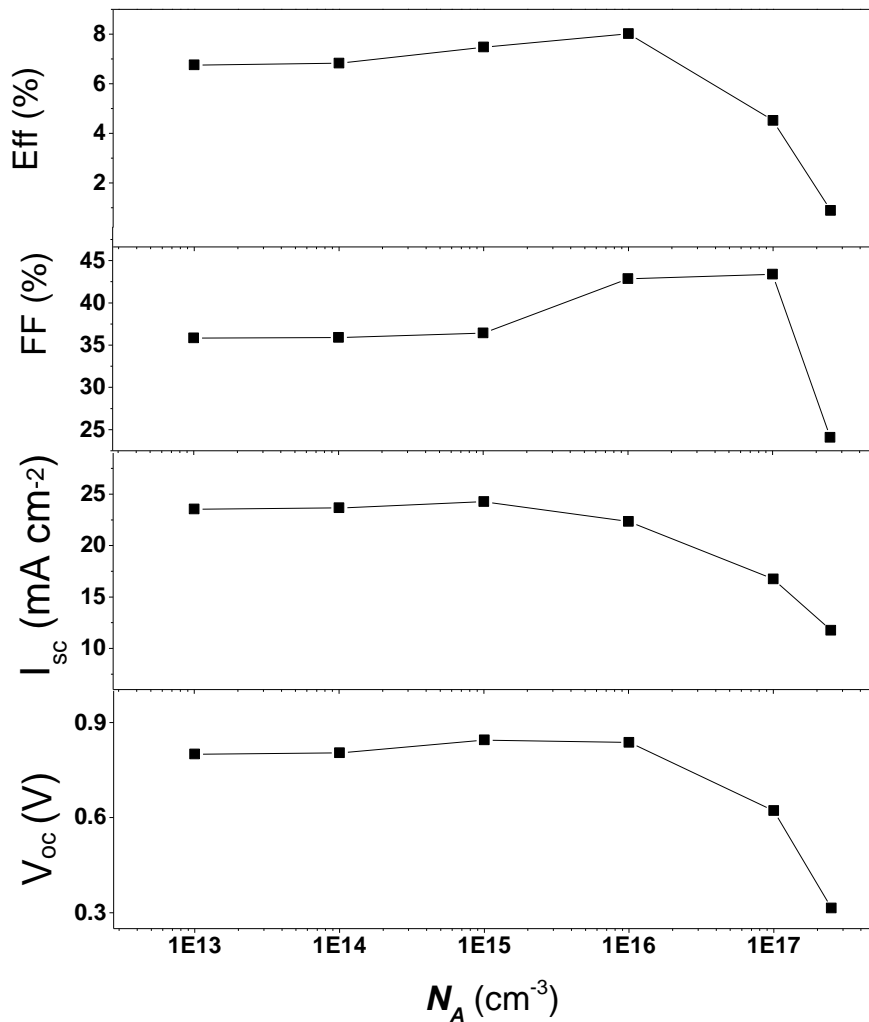
Tablica 4.4. Parametri eksperimentalne i simulirane fotonaponske ćelije

| Parametri | Ekspperimentalno fotonaponska ćelija | Simulirana fotonaponska ćelija |
|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| V_{oc} / V | 0,80 | 0,80 |
| $I_{sc} / mA\ cm^{-2}$ | 20,60 | 20,62 |
| $FF / \%$ | 45,51 | 44,59 |
| $Eff / \%$ | 7,35 | 7,39 |

Rezultati simulacije daju nam prikladan model u kojem su uzeti u obzir serijski otpori, otpori sporednih tokova elektrona te neželjeni rekombinacijski događaji unutar perovskitnog sloja i na granicama perovskitnog filma i slojeva za odvođenje elektrona i šupljina. Kako bi znali prepoznati potencijalne izvore defekata koji dovode do smanjenja performansi fotonaponskih ćelija, pomoću definiranog modela i programa SCAPS-1D ispitan je utjecaj parametara koji opisuju rekombinaciju i otpore u ćeliji.

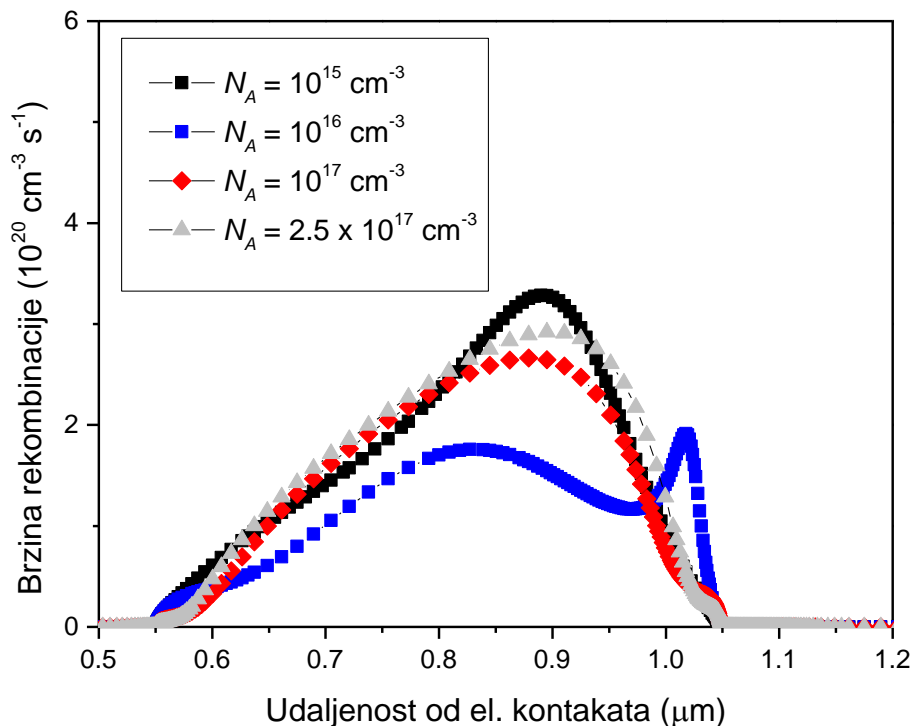
4.2.1. Utjecaj koncentracije dopanata perovskitnog sloja

Koncentracija dopanata perovskitnog sloja, preciznije koncentracija akceptora N_A , prvi je istraživani poluvodički parametar koji utječe na parametre fotonaponskih ćelija. Za ovu simulaciju uzete su vrijednosti N_A od 10^{13} cm^{-3} do $2,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, pri čemu su ostali parametri zadržani u iznosima koji opisuju model eksperimentalne perovskitne ćelije. Utjecaj promjene N_A na parametre ćelije prikazan je na slici 43.



Slika 43. Promjena parametara fotonaponske ćelije sa promjenom koncentracije akceptora N_A .

Utjecaj koncentracije N_A na napon otvorenog strujnog kruga i struju kratkog spoja ima zanemariv utjecaj do 10^{16} cm^{-3} , a daljnji porast koncentracije dopanata naglo utječe na smanjenje iznosa obaju parametra. S druge strane, iznos faktora ispunje raste s povećanjem koncentracije od 10^{15} cm^{-3} , s maksimumom pri vrijednosti $N_A = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Nakon te vrijednosti ponovno nastupa nagli pad iznosa. Shodno tome, efikasnost na temelju porasta faktora ispunje raste s povećanjem koncentracije, s maksimumom vrijednosti za $N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Nakon te vrijednosti doprinos struje i napona u većoj mjeri utječu na efikasnost te se ista, daljnjim porastom koncentracije akceptora, naglo smanjuje. Primijećeno ponašanje može se tumačiti porastom električnog polja unutar perovskitnog sloja s porastom N_A [103,104]. Rast iznosa električnog polja utječe na uspješnost razdvajanja manjinskih nosioca naboja te posljedično i na efikasnost fotonaponske ćelije. Daljnji porast koncentracije akceptora dovodi do povećanja neradijativnih rekombinacija fotogeneriranih elektrona i šupljina kroz proces koji nazivamo Augerova rekombinacija [105]. Simulirani utjecaj koncentracije N_A na brzinu rekombinacije prikazan je na slici 44.



Slika 44. Brzina rekombinacije kao funkcija N_A s obzirom na udaljenost od pozadine fotonaponske ćelije (el. kontakti).

S obzirom da brzina rekombinacije ovisi o N_A , možemo zaključiti kako je za pripremu optimalnih aktivnih slojeva fotonaponskih ćelija bitan raspon dopiranih akceptora. U simulaciji ostvarenoj u ovom radu računalno dobivena vrijednost $N_A = 2,25 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ulazi u raspon optimalnih vrijednosti akceptorskih koncentracija. Eksperimentalni parametri koji mogu utjecati na koncentracije akceptora uključuju dodatak rubidijevih kationa u perovskitne materijale [106], čime većinski nosioci naboja unutar perovskita postaju šupljine (p -tip dopiranja), dok smanjenje koncentracije MAI/FAI komponente u odnosu na olovov (II) jodid [107] i produljeno vrijeme aniliranja [108] utječu na pad koncentracije šupljina.

4.2.2. Utjecaj koncentracije defekata perovskitnog sloja

Parametar koji značajno ovisi o metodologiji sinteze i odabiru materijala fotonaponske ćelije je koncentracija defekata, N_t . Utvrđena je jasna poveznica između morfologije i kvalitete perovskitnog tankog filma i faktora ispunje fotonaponske ćelije [109]. Loši kontakti između površine aktivnih slojeva i slojeva za odvođenje elektrona ili šupljina mogu utjecati na veću brojnost neželjenih rekombinacija unutar aktivnog sloja [110] (funkcija koncentracije N_t).

Pomoću Shockley-Read-Hallovog modela rekombinacije (SRH) moguće je interpretirati utjecaj gustoće defekata na parametre fotonaponskih ćelija. U SRH modelu, brzina rekombinacije je definirana sljedećim izrazom [111]:

$$R = \frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + N_c e^{(E_c - E_t)/kT}) + \tau_n(p + N_v e^{(E_t - E_v)/kT})} \quad (4.11)$$

pri čemu su n i p koncentracije elektrona i šupljina, n_i gustoća intrinzičnih nosioca naboja, E_t energijska stanja defekata, N_c i N_v efektivne gustoće energijskih razina vodljive i valentne vrpce te E_c i E_v energije najniže vodljive vrpce i najviše valentne vrpce. τ_n i τ_p su vremena života elektrona i šupljina te su definirana izrazima:

$$\tau_n = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_t}, \quad (4.12)$$

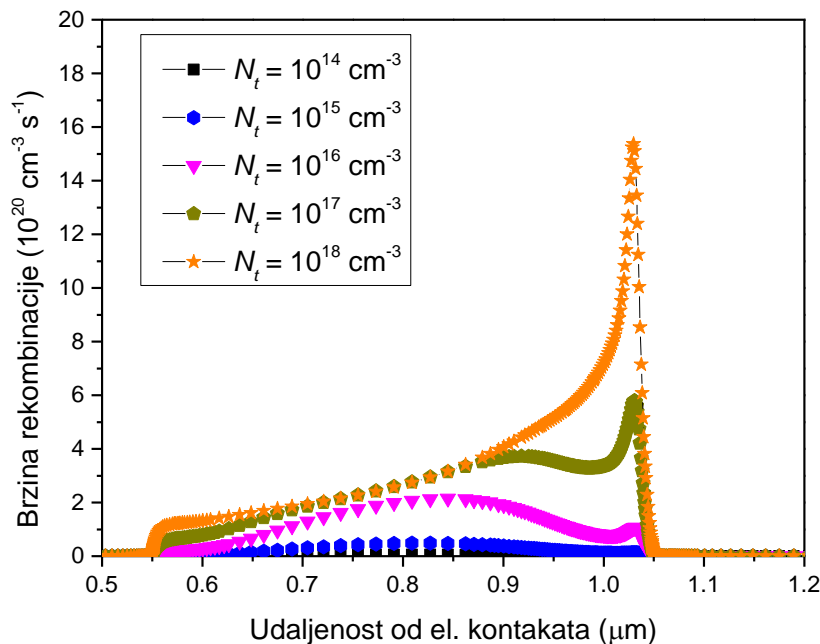
$$\tau_p = \frac{1}{\sigma_p v_{th} N_t}, \quad (4.13)$$

pri čemu su σ_n i σ_p vjerojatnosti rekombinacije elektrona i šupljina na defektima, N_t koncentracija defekata te v_{th} termičke brzine elektrona i šupljina.

U uvodnom poglavlju izrazom 1.2 definiramo duljinu difuzije. Ona je funkcija vremena života nosioca naboja τ te difuzije i koeficijenta difuzije, pri čemu je potonji definiran izrazom:

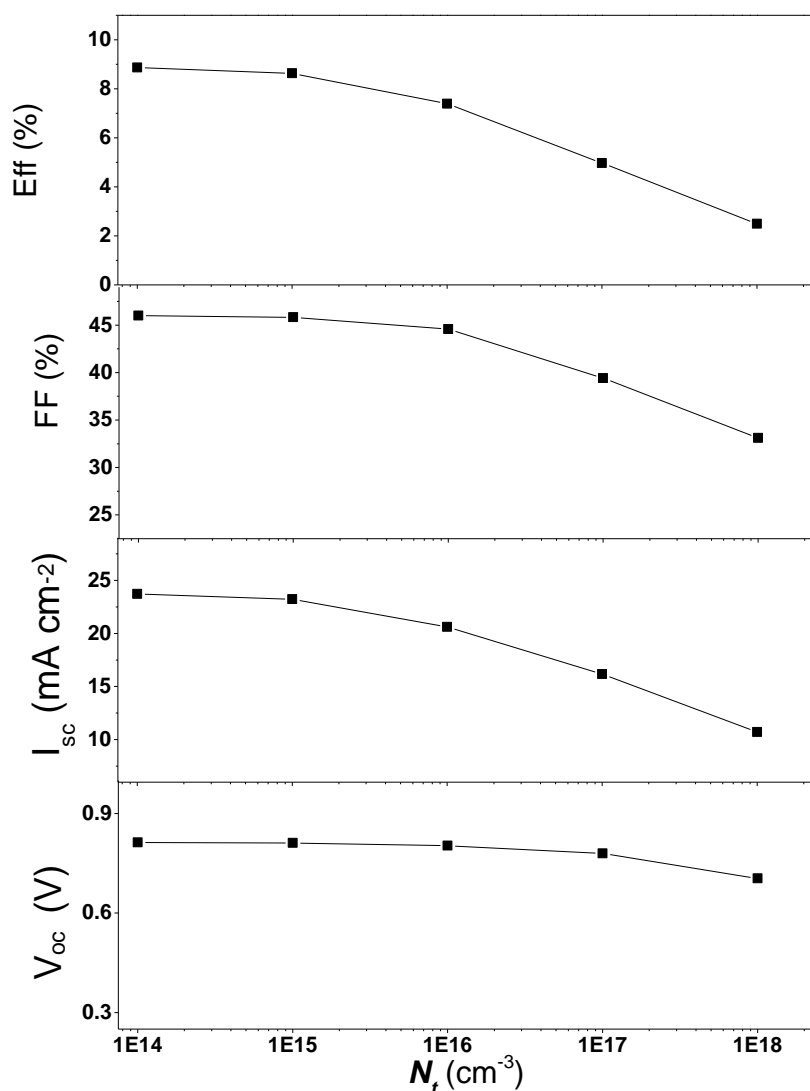
$$D = \mu kT/q \quad (4.14)$$

gdje je μ mobilnost nosioca naboja. Izrazi 4.12 i 4.13 ukazuju kako su veće duljine difuzije i manje vjerojatnosti rekombinacija moguće onda kada je koncentracije defekata najniža, jer je tada τ dulji. S time na umu simulirane su fotonaponske ćelije po dobivenom modelu s obzirom na različite koncentracije defekata N_t , u rasponima od 10^{14} cm^{-3} do 10^{18} cm^{-3} . Promjena brzine rekombinacije grafički je prikazana na slici 45.



Slika 45. Brzina rekombinacije kao funkcija N_t s obzirom na udaljenost od pozadine fotonaponske ćelije (el. kontakti).

Teorijski je pokazano kako brzina rekombinacije raste porastom defekata unutar perovskitnog sloja s povećanjem na granici perovskita i ETL sloja. Utjecaj koncentracija defekata na parametre fotonaponskih ćelija prikazan je na slici 46.

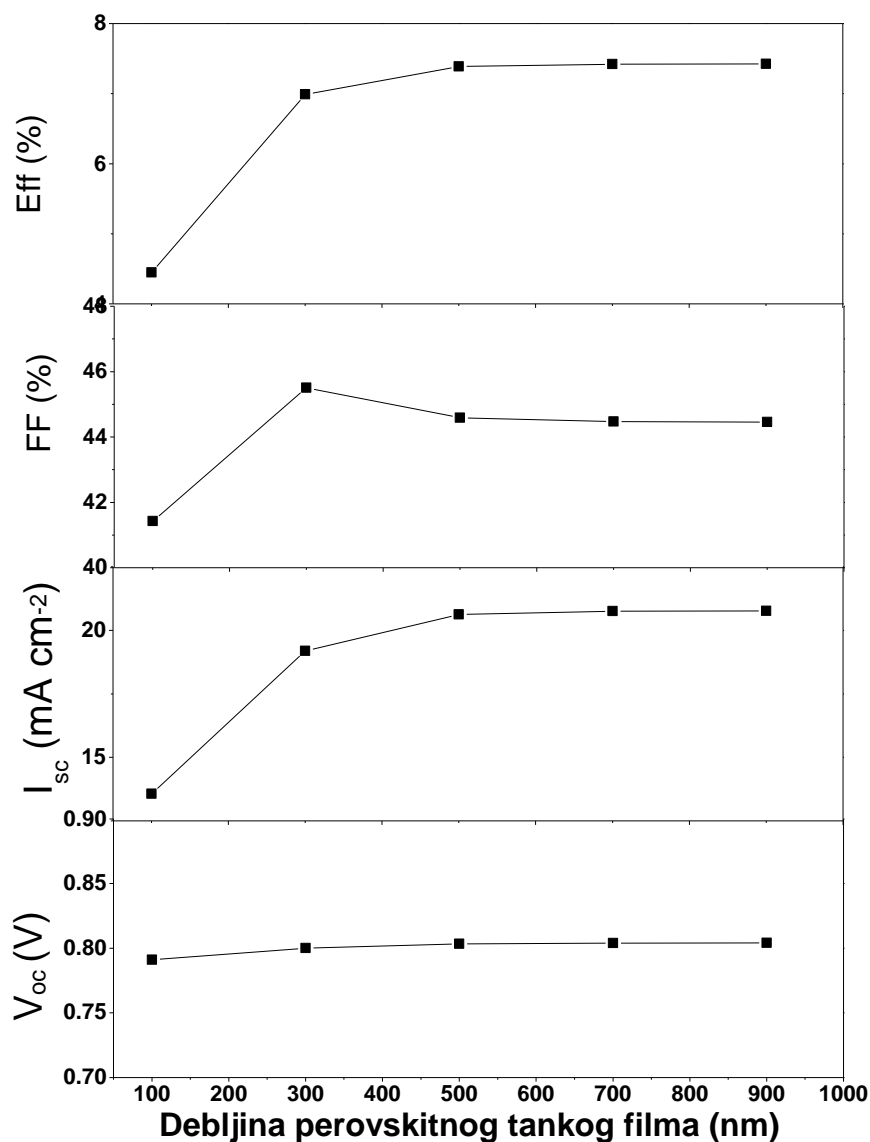


Slika 46. Promjena parametara fotonaponske ćelije sa promjenom koncentracije defekata N_t .

Najveći utjecaj defekata vidljiv je kod struje kratkog spoja i posljedično faktora ispune, čiji doprinosi utječu na efikasnost fotonaponske ćelije. Simulacijom eksperimentalne fotonaponske ćelije dobivena je vrijednost $N_t = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Iako je u teoriji moguće smanjiti koncentracije defekata, eksperimentalna priprema polikristalnih tankih filmova po svojoj prirodi podrazumijeva prisutnosti defekata na granicama kristalita. Napredak je eksperimentalno ostvariv sintezom aktivnog sloja s orijentiranim kristalnim rastom po specifičnim ravninama [112] ili dodatkom aditiva koji pospješuju kristalizaciju, kojima bi se smanjila koncentracija defekata unutar polikristalnog filma ili na granicama materijala [113].

4.2.3. Utjecaj debljine perovskitnog sloja

S obzirom na eksperimentalnu mogućnost kontroliranja debljine perovskitnog sloja, a time i parametara fotonaponskih ćelija, pomoću koncentracije otopine prekursora ili brzinom kružnog oblaganja, simulacijom je ispitan potencijalni utjecaj debljine sloja na poboljšanje parametara eksperimentalnih ćelija. Prilikom simulacije pretpostavljeno je kako su koncentracije N_A i N_t zadržane pri promjeni debljina slojeva na vrijednosti navedene u tablici 4.3. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 47.

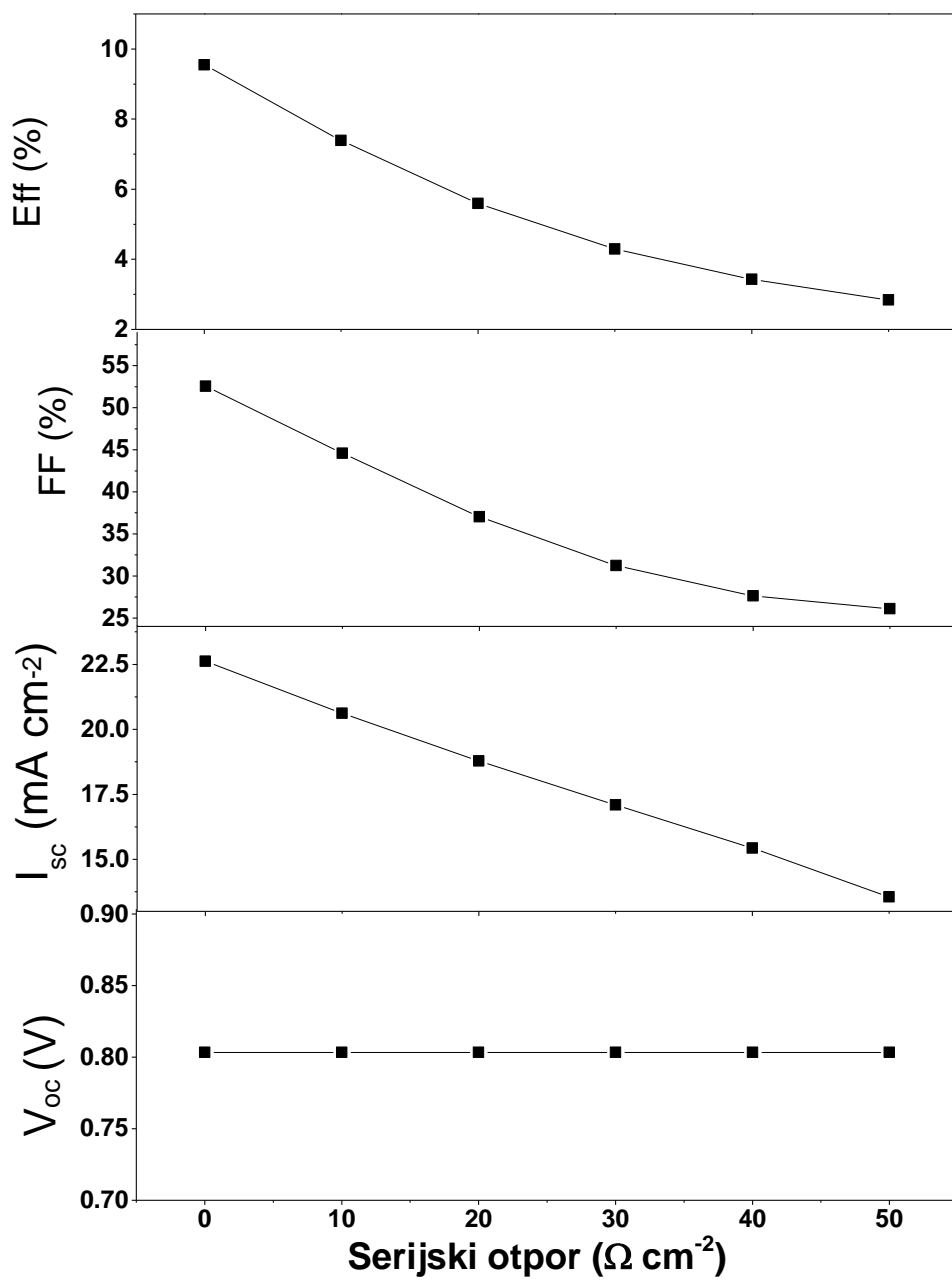


Slika 47. Promjena parametara fotonaponske ćelije sa promjenom debljine perovskitnog sloja.

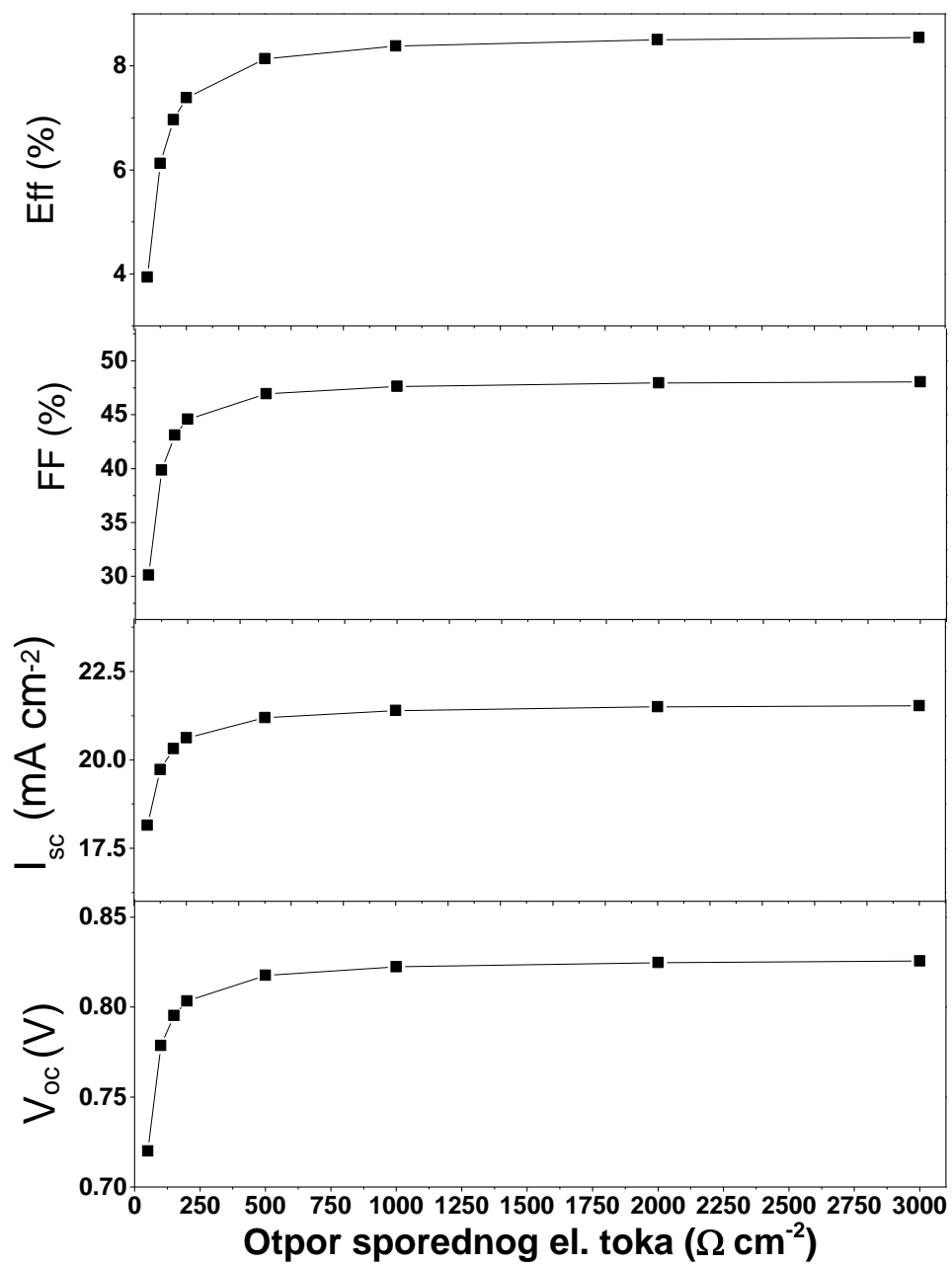
Rezultati simulacije pokazuju kako pri nižim vrijednostima debljine perovskitnog sloja parametri fotonaponskih ćelija daju niže vrijednosti. Porastom debljine do 500 nm rastu i iznosi parametara, pri čemu daljnje povećanje debljine sloja ne utječe na parametre ćelije. Pri malim iznosima debljine, manji je volumen perovskitnog sloja iz kojeg je moguće generirati fotopobuđene nosioce naboja pa su time i manji dobiveni iznosi parametara. Porastom debljine raste i koncentracija fotopobuđenih nosioca naboja sve do iznosa debljine koji graniči s duljinom difuzije nosioca naboja (izraz 4.14). Daljnje povećanje debljine sloja značajno ne utječe na parametre ćelije, s obzirom na limitirajući faktor rekombinacije manjinskih nosioca naboja unutar perovskitnog sloja opisanog kroz duljinu difuzije. Drugim riječima, nastali nosioci naboja u volumenu perovskita ne stižu se razdvojiti na ETL i HTL slojevima prije no nastupi njihova rekombinacija. U simulaciji je primijećen blagi porast faktora ispunje pri nižim iznosima debljine od optimalnih. Iako doprinos faktora ispunje ne utječe na efikasnost, može se opisati proporcionalno manjim iznosima serijskih otpora sa manjim volumenom, pa time i idealnijim oblikom faktora ispunje čija se vrijednost približava jedinici [114].

4.2.4. Utjecaj serijskog otpora i otpora sporednog toka

Računalnom simulacijom eksperimentalnih podataka dobivene su vrijednosti serijskog otpora i otpora sporednog električnog toka u iznosu od $R_s = 12 \Omega \text{ cm}^{-2}$ i $R_{sh} = 205 \Omega \text{ cm}^{-2}$, što ukazuje na to da unutar eksperimentalne ćelije postoje otpori koji utječu na parametre fotonaponske ćelije. S ciljem utvrđivanja u kojoj mjeri je njihov utjecaj prisutan, simulacija utjecaja otpora provedena je iteracijom u rasponima vrijednosti R_s od 0 do $25 \Omega \text{ cm}^{-2}$ te vrijednostima R_{sh} od 50 do $3000 \Omega \text{ cm}^{-2}$. Prilikom simulacije pretpostavljeno je kako su koncentracije N_A i N_t i debljina slojeva zadržane na vrijednostima navedenim u tablici 4.3. Utjecaj otpora na parametre fotonaponske ćelije prikazan je na slikama 48 i 49.



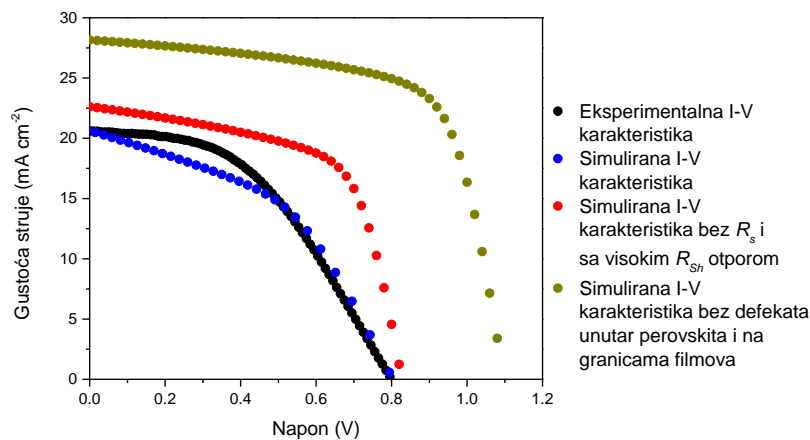
Slika 48. Promjena parametara fotonaponske ćelije sa promjenom serijskog otpora.



Slika 48. Promjena parametara fotonaponske ćelije sa promjenom otpora sporednog električnog toka.

Rezultati simulacije za različite vrste oblika otpora unutar perovskitne ćelije u skladu su s teorijskim modelom neidealne ćelije. Povećanjem vrijednosti serijskog otpora otežan je tok struje kroz aktivni materijal, čime se vrijednost struje kratkog spoja smanjuje uz faktor ispune. Serijski otpor ne utječe na iznos napona otvorenog strujnog kruga. S druge strane, otpor sporednog toka elektrona pri niskim vrijednostima otpora snižava iznos napona, posljedično i faktora ispune. Drugim riječima, neadekvatna morfologija slaganja tankih filmova fotonaponske ćelije umanjuje ostvarivu razliku potencijala između različitih materijala. Poboljšanje serijskog otpora eksperimentalno je ostvarivo dopiranjem Spiro-MeOTAD sloja [115], poboljšanjem kristalnog rasta na međupovršinama dodatkom Al_2O_3 [116] ili tankog sloja kroma [117] prije napanavanja zlatnih kontakata ili izbjegavanjem višekationskih perovskita [118]. Povećanje iznosa otpora sporednog toka elektrona ostvarivo je odabirom adekvatnih otapala [119] ili uvođenjem blokirajućeg sloja tankog filma TiO_2 [120].

Smanjenjem utjecaja različitih izvora otpora unutar ćelije moguće je značajno utjecati na faktor ispune, pri čemu bi teorijski ostvariv pomak mogao biti unaprijeđen do $FF = 62,08$ %. Smanjenje otpora utječe na I_{SC} i V_{OC} , pri čemu optimizacija otpora, odnosno smanjenje R_s i povećanje R_{sh} , može poboljšati efikasnost ćelije na simuliranih $Eff = 11,62$ %. No kako su otpori i defekti unutar perovskitnog sloja i na granicama tankih filmova neodvojiv problem, njihovom optimizacijom značajno bi porasli iznosi I_{SC} i V_{OC} , uz rast efikasnosti ćelije i do 21,01 %. Grafički prikaz simulacije fotonaponske ćelije bez otpora i s optimizacijom koncentracije defekata prikazan je na slici 50., uz dobivene parametre ćelije prikazane u tablici 4.5.



Slika 50. Rezultati računalne optimizacije $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,10}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$ perovskitne fotonaponske ćelije.

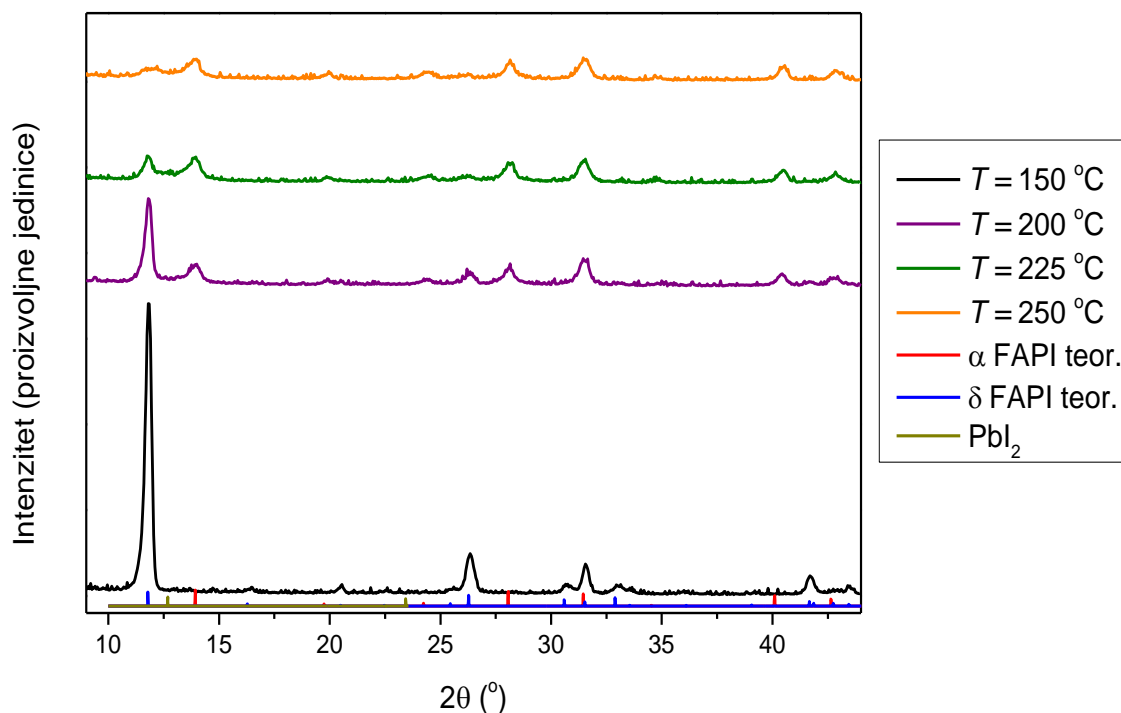
Tablica 4.5. Parametri fotonaponske ćelija nakon simulacijske optimizacije

| Parametri | Simulirana fotonaponska ćelija | Simulirana fotonaponska ćelija bez R_s i sa visokim R_{sh} otporom | Simulirana fotonaponska ćelija bez defekata unutar perovskita i na granici slojeva |
|------------------------|--------------------------------|--|--|
| V_{OC} / V | 0,80 | 0,83 | 1,10 |
| $I_{SC} / mA\ cm^{-2}$ | 20,62 | 22,62 | 28,16 |
| $FF / \%$ | 44,59 | 62,08 | 67,84 |
| $Eff / \%$ | 7,39 | 11,62 | 21,01 |

4.3. Utjecaj polivinilpirolidona kao aditiva na formamidinijev olovov (II) jodidni perovskit

4.3.1. Optimizacija koncentracije polivinilpirolidona

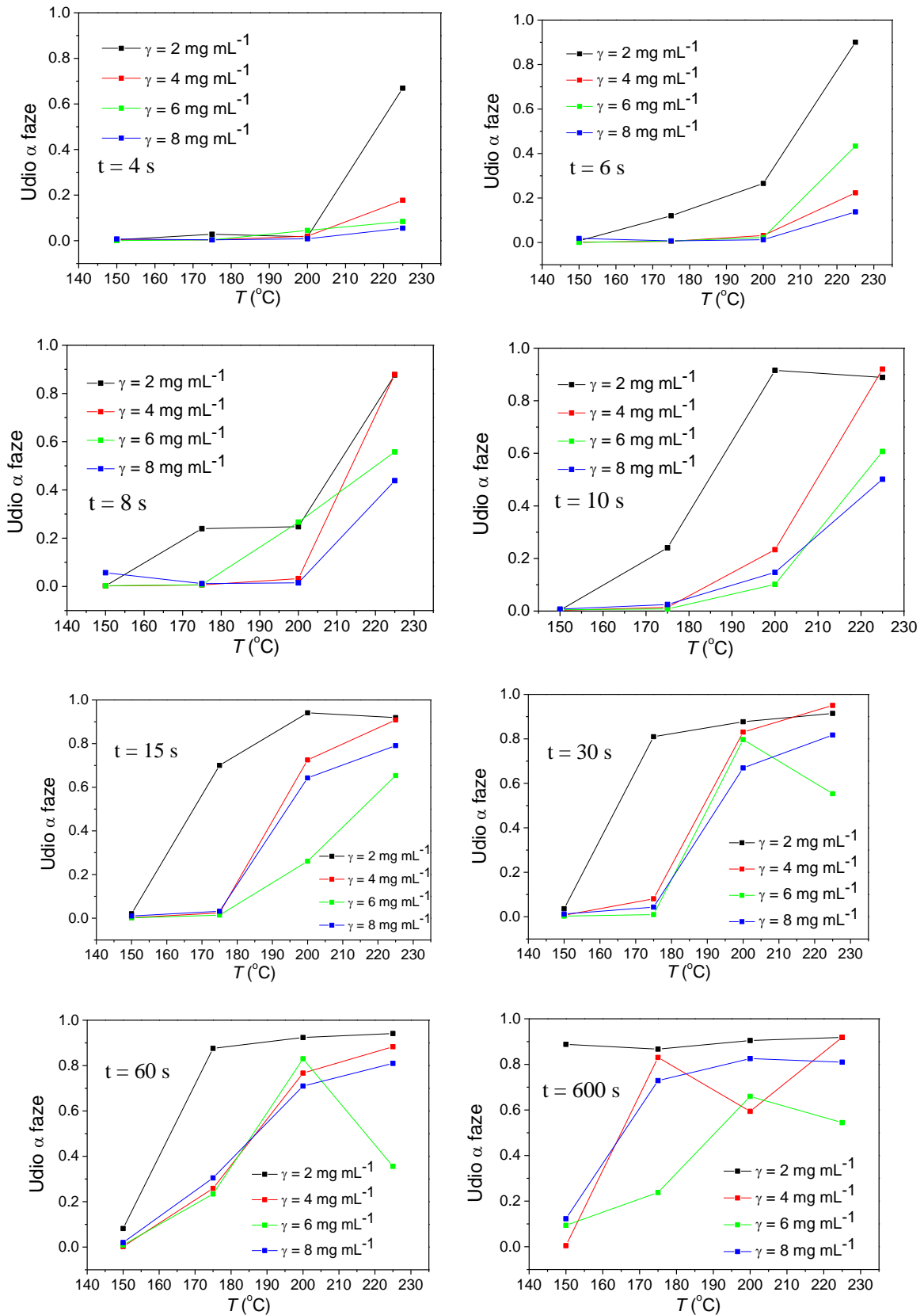
Ranije je spomenuto kako postoje znanstveni radovi u kojima je korišten polivinilpirolidon (PVP) kao aditiv u perovskitnim materijalima [75–78]. U radovima je korišten široki raspon masenih koncentracija polimera, koji varira nekoliko redova veličine: od $1,33\ mg\ mL^{-1}$ do $100\ mg\ mL^{-1}$. Također, do sad nije istraživani sustav čistog formamidinijevog perovskita i PVP polimera kao aditiva. Time je prvi korak ovog istraživanja bio pronalazak optimalne koncentracije polimera kojom je moguće tretirati perovskitni tanki film. Primijećeno je kako visoke koncentracije polimera (preko $10\ mg\ mL^{-1}$) onemogućavaju kristalizaciju ne samo kubične faze nego općenito perovskitnog materijala. Slika 51. pokazuje primjer difraktograma dobivenih nakon dodavanja $12\ mg\ mL^{-1}$ PVP polimera u otopinu perovskitnih prekursora pri različitim temperaturama aniliranja.



Slika 51. Difraktogrami smjese FAPI perovskita i PVP polimera koncentracije 12 mg mL^{-1} pri različitim temperaturama

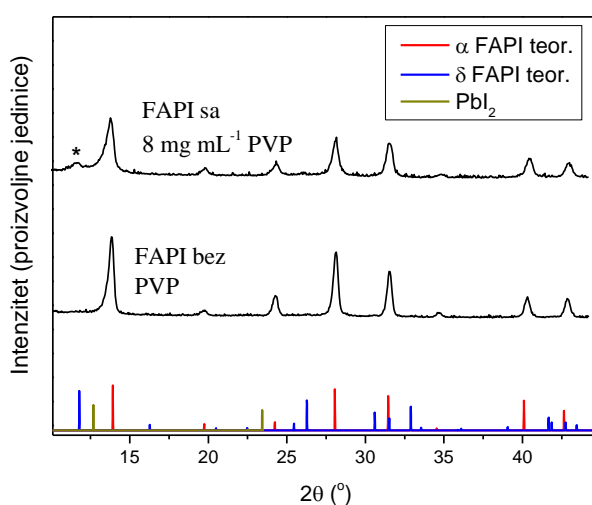
Pri visokim koncentracijama PVP-a, niskotemperaturna kristalizacija ($t = 150 \text{ °C}$) tvori film čiste nepoželjne heksagonske, δ -faze. Podizanjem temperature aniliranja, s ciljem prijelaza iz heksagonske u kubičnu α -fazu, pojavljuje se samo malen udio kubične faze pri čemu se smanjuju intenziteti karakteristični za obje faze. Drugim riječima, iako malen udio kristala ima kubičnu rešetku, općenita kristaliničnost uzorka se narušava. Daljnje povećanje temperature smanjuje kristaliničnost heksagonske faze, dok se ukupna kristaliničnost materijala ne povećava.

Smanjenjem masene koncentracije polimera omogućena je kristalizacija kubične faze formamidinijevog perovskita, no primijećeno je kako je pri temperaturi kristalizacije čistog FAPI tankog filma bez polimera ($t = 150 \text{ °C}$), slično kao i u slučaju sa slike 51., dominantna heksagonska faza. S time na umu napravljena je sustavna analiza utjecaja koncentracije polimera, u rasponima masene koncentracije od 2 mg mL^{-1} do 8 mg mL^{-1} pri različitim temperaturama i različitim vremenima aniliranja, na formiranje kristalnih faza FAPI tankog filma. Slika 52. prikazuje rezultate udjela faze kao funkciju temperature i vremena aniliranja.



Slika 52. Utjecaj koncentracije PVP-a na udio kubične i heksagonske faze s obzirom na vrijeme i temperature aniliranja.

Dobiveni rezultati govore kako povećanje temperature pogoduje rastu udjela kubične faze, pri čemu je s povećanjem koncentracije polimera potrebna viša temperatura i dulje vrijeme aniliranja kako bi heksagonskoj fazi bila povoljna fazna promjena u kubičnu. Odnos difraktograma čistog FAPI tankog filma i odabranog tankog filma sa 8 mg mL^{-1} , aniliranog pri temperaturi od $200 \text{ }^\circ\text{C}$ i duljine aniliranja od jedne minute, prikazan je na slici 53. Navedeni uvjeti su odabrani s obzirom na najbolji omjer iznosa koncentracije PVP-a i udjela kubične faze. Pri višim temperaturama postoji rizik degradacije organskog kationa formamidinija te toplinske degradacije tankog filma u olovov (II) jodid. Pri nižim masenim koncentracijama PVP-a slabiji je učinak zaštite filma od okolišne vlage.

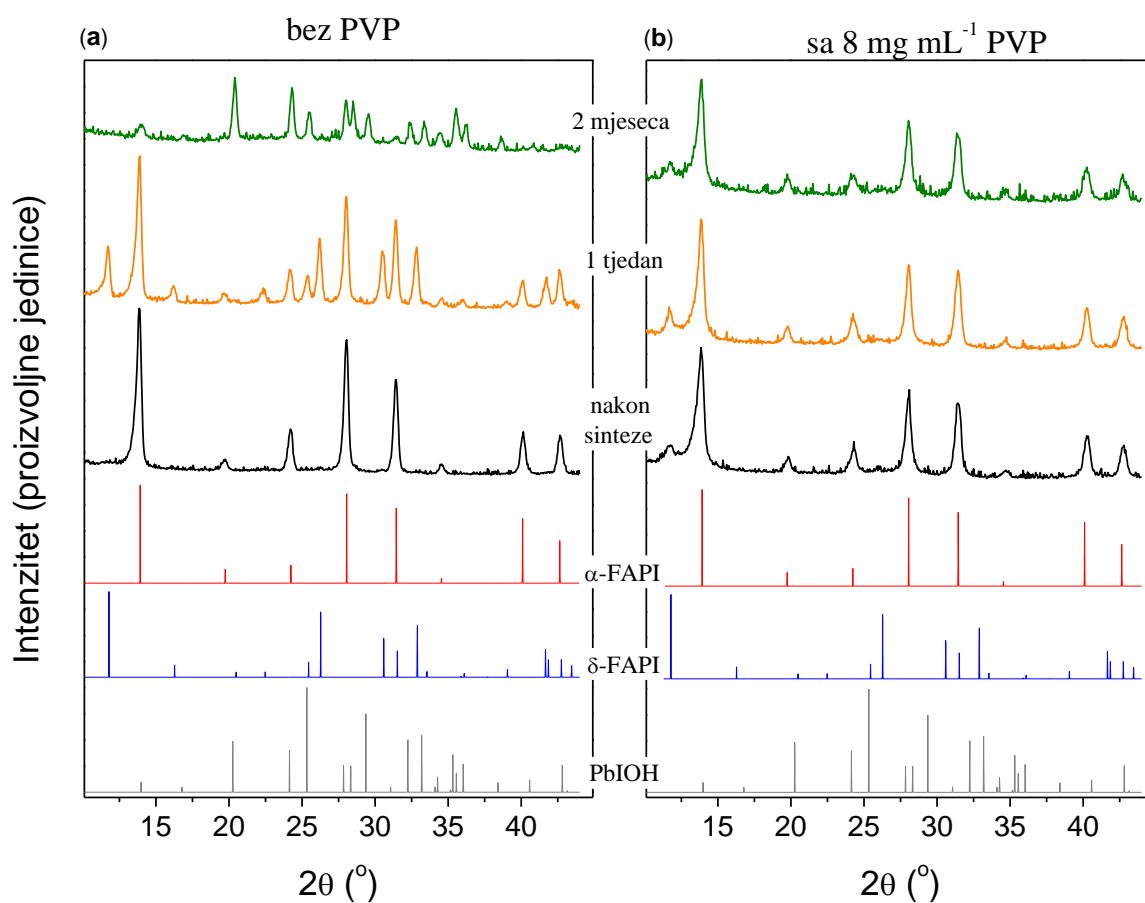


Slika 53. Usporedba difraktograma FAPI tankog filma bez PVP-a i s dodatkom PVP-a masene koncentracije 8 mg mL^{-1} .

Usporedba difraktograma FAPI tankog filma sa i bez polimera ukazuje kako je dodatkom polimera zadržana kristaliničnost tankog filma. Unutar tankog filma dopiranog polimerom vidljiv je malen maksimum pri $2\theta = 12,8$ koji odgovara heksagonskoj (100) ravnini. Nedostatak ostalih maksimuma heksagonske faze upućuje na zaključak kako je ostatak te faze teksturiran unutar tankog filma. Ovo zapažanje može se objasniti nukleofilnim djelovanjem polivinilpirolidona pri čemu njegov dodatak stabilizira δ fazu perovskita [77]. Dodatak polimera nije utjecao na pomake difrakcijskih maksimuma, odnosno veličina jedinične ćelije ostala je nepromjenjena. Ako nije nastupila ugradnja polimera u kristalnu strukturu, možemo pretpostaviti kako je polimer lociran između kristalnih zrna unutar tankog filma.

4.3.2. Stabilnost i optička svojstva formamidinijevih perovskita sa dodatkom polivinilpirolidona

Pripremljeni tanki filmovi FAPI perovskita sa i bez polivinilpirolidona ostavljeni su u ambijentalnim laboratorijskim uvjetima bez enkapsulacije, pri čemu je kroz vremenski period od 2 mjeseca pomoću rendgenske difrakcije promatran utjecaj na omjere faza unutar materijala. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 54.

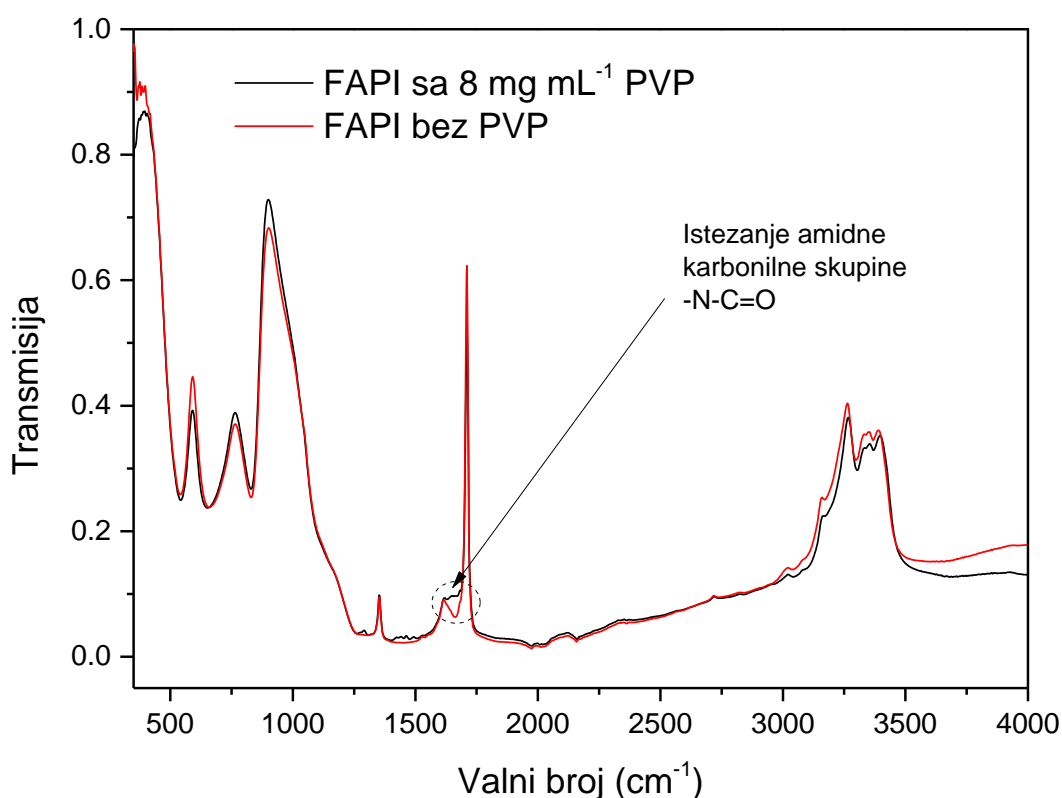


Slika 54. Difraktogrami koji pokazuju tijekom degradacije (a) čistog FAPI tankog filma i (b) s dodatkom PVP-a masene koncentracije 8 mg mL⁻¹.

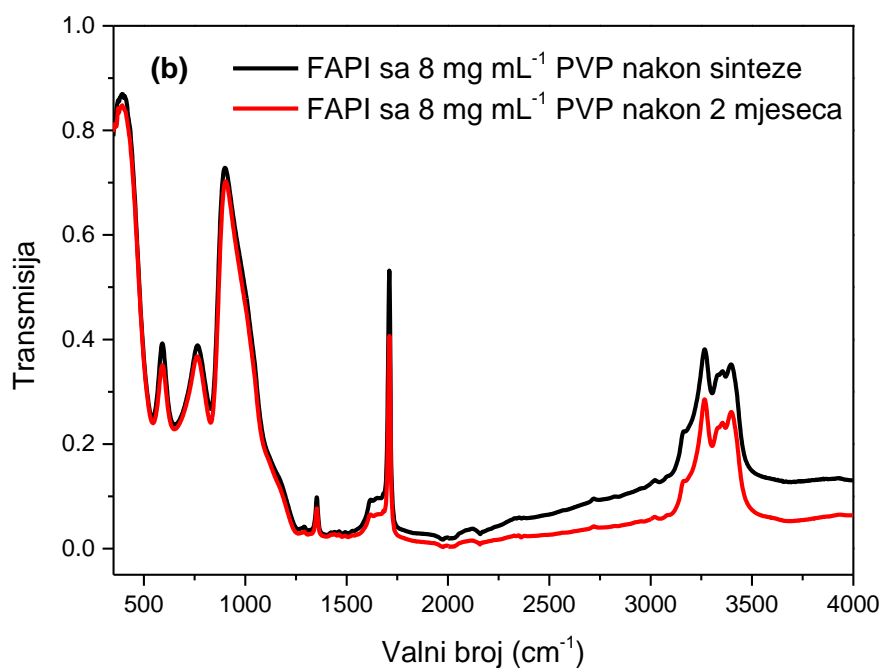
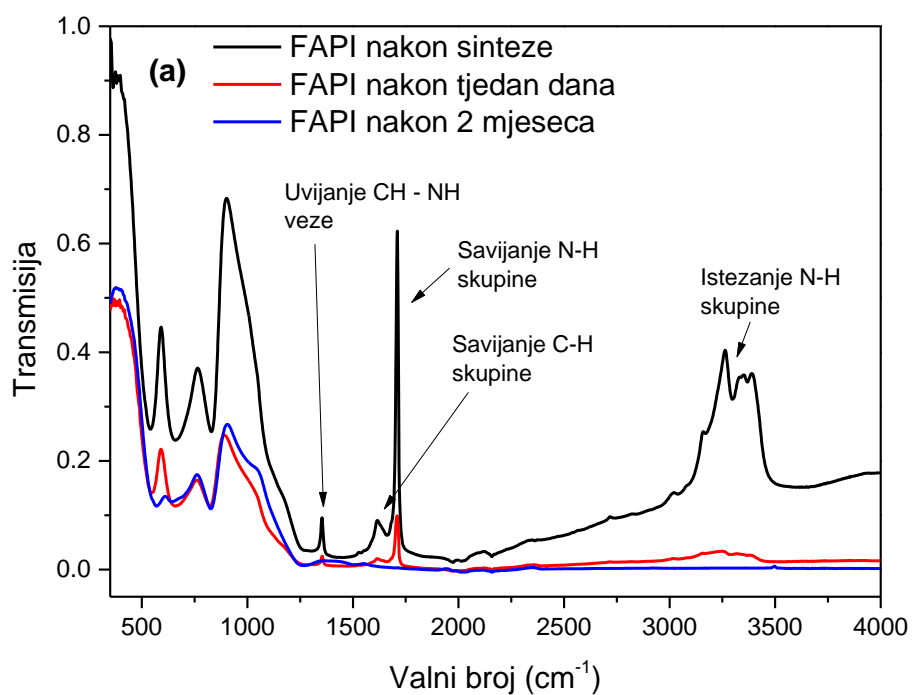
Dodatkom polimera spriječena je fazna promjena kubične faze u heksagonsku te daljnja degradacija uzorka katalizirana adsorpcijom vode na površinu. Iako sam mehanizam nije sasvim rastumačen, pretpostavlja se kako ugrađivanje polimera između kristalnih granica onemogućava kontakt vode iz zraka sa perovskitnim zrnima te sprječava stvaranje hidratnih kompleksa i daljnje međuprodukte degradacije. Stabilnost kubične faze u periodu vremena od dva mjeseca može se objasniti povećanom energetsom barijerom faznog prelaska iz

heksakonalne faze u kubičnu. Ako PVP interagira sa solvatiziranim molekulama perovskita, stvarajući kompleks FAPI – PVP koji promovira nukleaciju i rast heksagonske faze [77], potrebna je veća energija za transformaciju te faze u kubičnu. Jednom kad je ostvaren spomenuti fazni prijelaz, pretpostavljamo kako je fazni prijelaz otežan u usporedbi sa uzorkom FAPI perovskita bez PVP-a. Na koncu, oblaganje kristalnih zrna polimerom može spriječiti kaskadnu reakciju degradacije, ograničavajući potencijalne centre degradacije na izolirane kristalite.

Daljnja potvrda prisutnosti polivinilpirolidona unutar FAPI tankog filma dana je FTIR spektroskopijom. Uzorci FAPI tankih filmova sa i bez PVP-a na staklenim podlogama analizirani su usporedno te praćeni u periodu od dva mjeseca. Rezultati analize prikazani su na slikama 55. i 56.:



Slika 55. FTIR spektar upravo pripremljenih čistog FAPI tankog filma i filma s dodatkom PVP-a masene koncentracije 8 mg mL⁻¹.

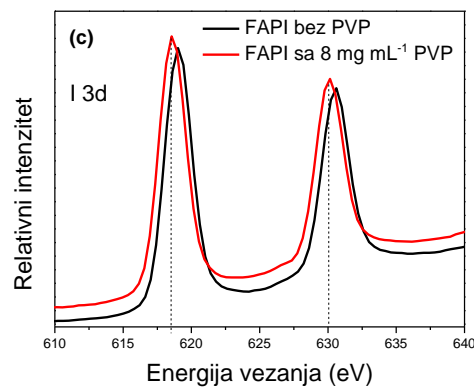
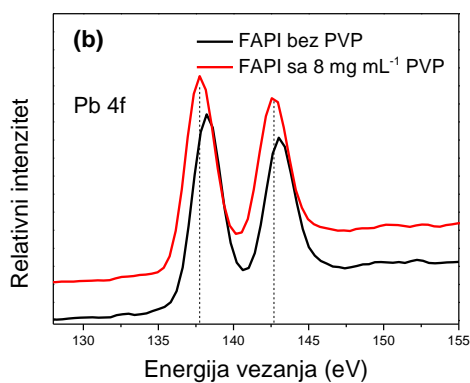
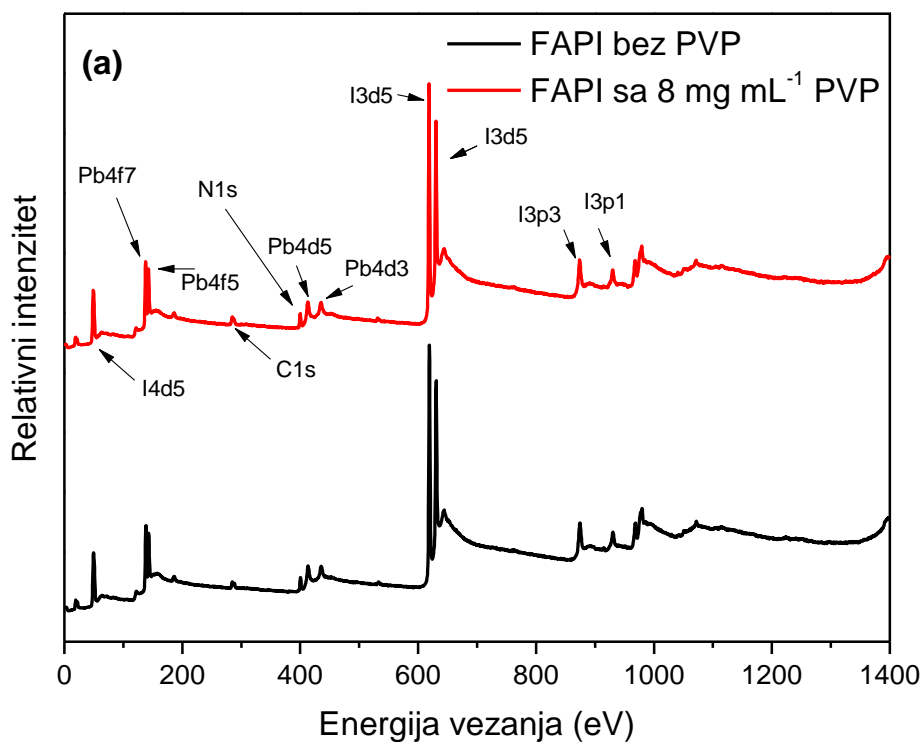


Slika 56. FTIR spektr degradacije (a) čistog FAPI tankog filma i (b) filma s dodatkom PVP-a masene koncentracije 8 mg mL⁻¹.

Uspoređujući vibracijske spektre FAPI tankih filmova sa i bez PVP-a (slika 55.), jedina razlika prisutna u filmovima odnosi se na vrpce pri valnom broju 1650 cm^{-1} koja predstavlja istezanje karbonilne skupine vezane za amidni dušikov atom. Ova vrpca vezana je uz prisutnost 2-pirolidon ogranka PVP polimera. Ostale vrpce ne pokazuju značajnu promjenu s dodatkom polimera.

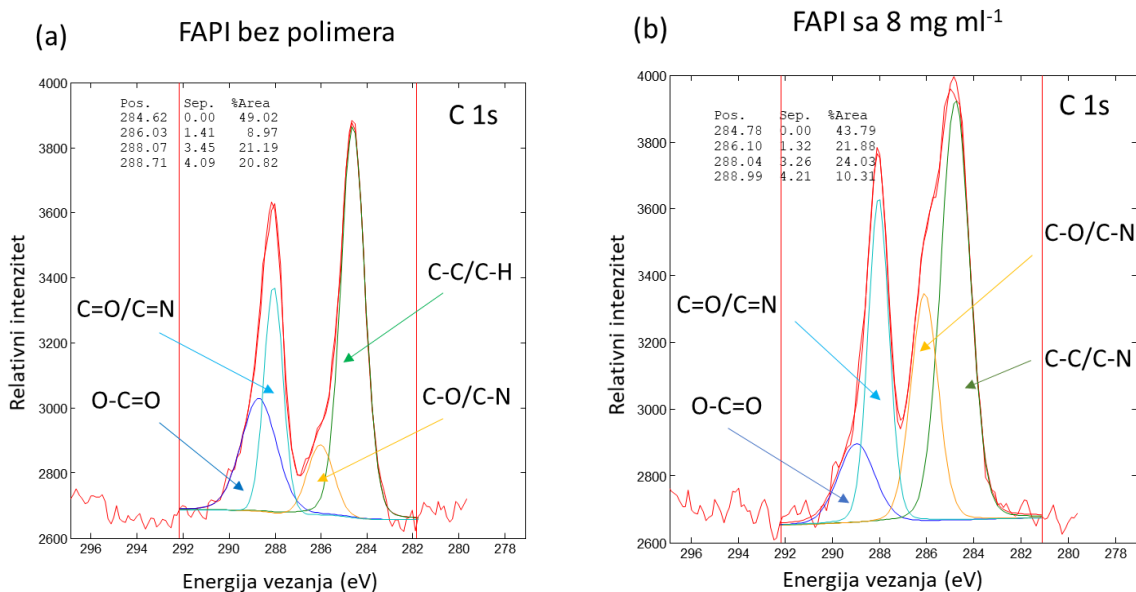
U analizi vremenskog utjecaja na vibracijske spektre (slika 56.), čisti FAPI tanki film pokazuje značajnu promjenu spektra u ovisnosti o vremenu. Vrpce vezane za uvijanje u fazi CH-NH veze (1350 cm^{-1}), savijanje C-H i N-H skupina (1610 cm^{-1} i 1710 cm^{-1}) te istezanje N-H skupine (3260 cm^{-1}) [121] smanjuju se u intenzitetu s vremenom do potpunog nestajanja. Ove vrpce vezane su uz formamidinijev organski anion te se poklapaju s mehanizmom degradacije FAPI perovskita te potpunim gubitkom organske molekule sa starenjem tankog filma. FAPI perovskit sa dodatkom 8 mg mL^{-1} PVP-a ostaje gotovo nepromijenjen u istom periodu. Nepromijenjenost intenziteta vibracija vezanih uz formamidinijev kation ukazuje kako je dodatkom PVP-a izloženost organske molekule atmosferskim uvjetima onemogućeno te nema degradacijskih gubitaka unutar strukture.

XPS analizom tankih filmova FAPI perovskita sa i bez polimera promatran je utjecaj PVP-a na elektronska stanja pri površini materijala. U literaturi je postavljena hipoteza elektrostatske interakcije karbonilne skupine polimera i olovovih (II) iona [75]. XPS tehnika daje nam uvid na potencijalnu promjenu oksidacijskih stanja unutar materijala dodatkom PVP-a. Dobiveni spektri prikazani su na slici 57:



Slika 57. (a) Potpuni XPS spektar FAPI tankih filmova sa i bez PVP-a te uvećani segmenti (b) 4f orbitala olova i (c) 3d orbitala jodida

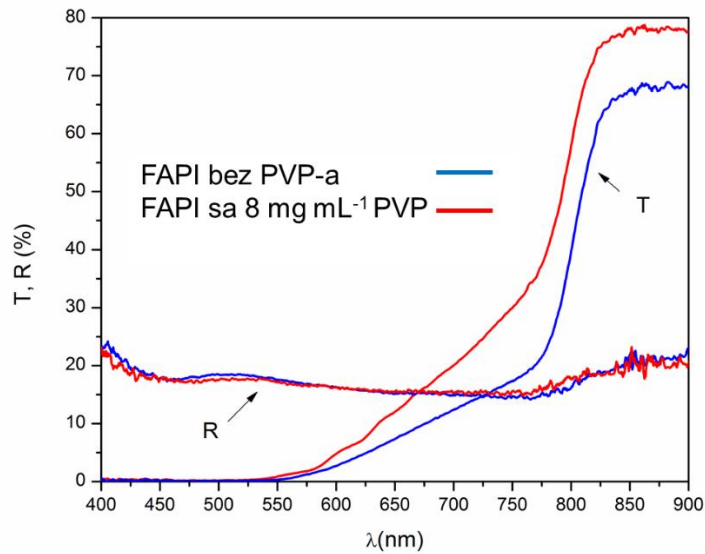
Analizom dobivenih XPS spektara primijećen je sličan pomak oksidacijskih stanja 4f orbitala olova kao i u literaturi (slika 57. b). No spomenuti pomak, malog iznosa veličine 0,4 eV, primjetan je duž dobivenog spektra (vidljiv i u maksimumima jodidnih 3d orbitala, slika 57, c) te nije moguće jednoznačno zaključiti kako karbonilna skupina interagira s površinskim olovovim (II) ionima i utječe na njihov elektronski oblak. Zamjetna razlika spektara sa i bez polimera vidljiva je analizom 1s orbitala ugljika, prikazanom na slici 58.



Slika 58. Uvećani XPS spektar FAPI tankih filmova (a) bez PVP-a i (b) sa PVP-om oko energije 1s orbitala ugljika.

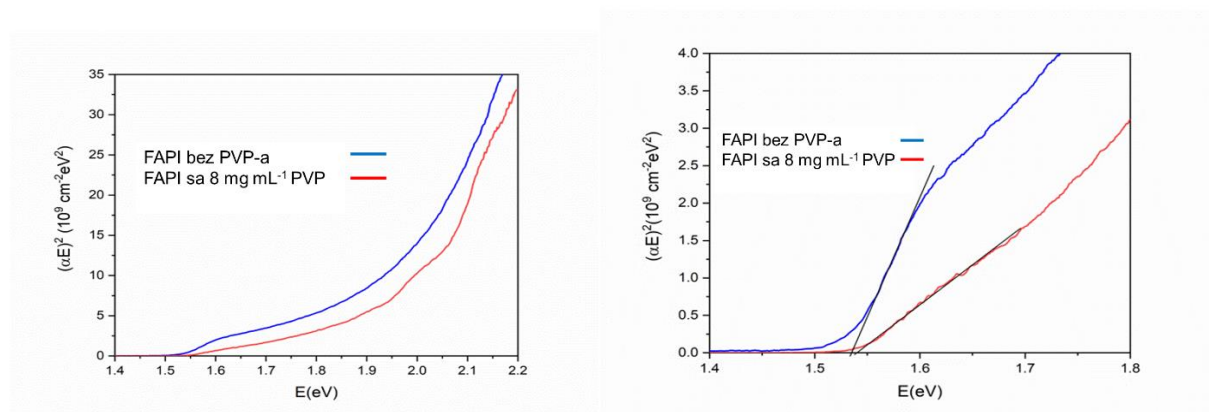
U organskoj kemiji, uobičajeno je formalistički opisivati ugljikove atome na temelju njihovih oksidacijskih stanja. Iako se realno oksidacijsko stanje ugljika ne mijenja, povećanjem količine kisikovih atoma oko ugljika te smanjenjem količine vodika vezanih na isti atom ugljika utjecaj dodatka elektronegativnijeg elementa polarizira elektronski oblak ugljika. Time je u XPS spektru moguće razlikovati različite oblike ugljikovih atoma prisutnih u materijalu. Spektar čistog FAPI filma (slika 58. a) pokazuje intenzitete vezane uz ugljikove atome C-C/C-H veza i C=O/C=N grupe, obje grupe prisutne unutar molekule formamidinija. Iako bi bilo za očekivati porast C=O oksidacijskog stanja dodatkom PVP-a (vidljiv u FTIR spektru), dobiveni XPS spektar ne pokazuje zamjetan rast ovog stanja. Mogući razlog ovom rezultatu je preklapanje intenziteta karbonilne skupine sa skupinom imina. No, dodatkom PVP-a raste intenzitet alkoholne grupe C-O⁻ (slika 58. b). Ovaj oblik oksidacijskog stanja unutar molekule PVP-a moguć je formiranjem rezonantne strukture karbonilne skupine sa susjednim dušikovim atomom kroz mehanizam keto-enolne tautomerije. Jedno od mogućih objašnjenja razlike vidljivih funkcionalnih skupina u FTIR i XPS spektru jest razlika u području promatranja. FTIR signal dobiven je iz volumena uzorka, dok je XPS tehnika površinska tehnika. Time je moguće pretpostaviti kako pri površini dolazi do interakcije vode iz zraka sa PVP-om, čime se karbonilna skupina polarizira i formira dominantni enolni oblik.

Utjecaj na optička svojstva perovskitnog tankog filma promatran je mjerenjem fotoluminiscencije i UV-Vis spektroskopijom.



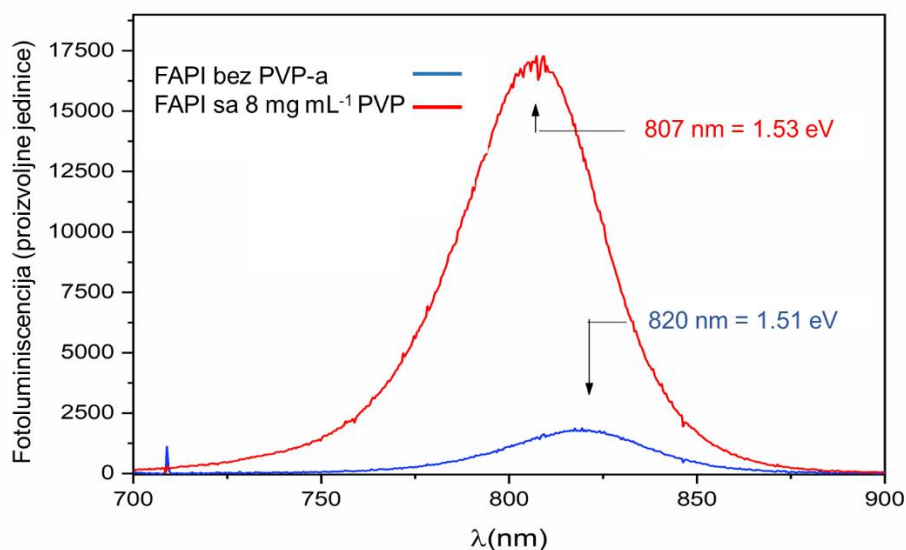
Slika 59. Transmisija i refleksija FAPI perovskita sa i bez PVP-a.

Spektri transmisije i refleksije FAPI tankih filmova na staklenim podlogama prikazani su na slici 59. Iz dobivenih spektara vidljivo je kako sa dodatkom polimera transmitivnost uzorka raste, ukazujući na smanjenje iznosa koeficijenta apsorpcije. Utjecaj na reflektivnost uzorka nije zamjetna što je i za očekivati kod filmova velike površinske hrapavosti. Dobiveni spektri korišteni su za Taučov proračun optičkog energijskog procijepa, prikazan na slici 60.



Slika 60. (a) Odnos $(\alpha E)^2$ u ovisnosti o energiji fotona E FAPI tankog filma sa i bez polimera i (b) uvećano područje za procjenu E_g iznosa.

Pod pretpostavkom direktnog optičkog procijepa, dobivene su procijenjene vrijednosti optičkog energijskog procijepa od 1,53 eV za čisti FAPI tanki film i 1,54 eV za FAPI tanki film sa dodatkom PVP-a. Iako dodatak polimera smanjuje vrijednost koeficijenta apsorpcije, ne utječe značajno na vrijednost energijskog procijepa. Dobiveni iznosi uspoređeni su sa vrijednostima dobivenim mjerenjem fotoluminiscencije, prikazanim na slici 61.



Slika 61. Fotoluminiscentni spektri FAPI tankih filmova sa i bez dodatka PVP-a.

Energije maksimuma intenziteta fotoluminiscencije približno odgovaraju procijenjenim energijskim procijepima dobivenim Taucovom metodom. Također je vidljiv izražen porast intenziteta fotoluminiscencije dodatkom PVP-a. Taj porast zabilježen je i kod drugih autora [77, 78] s različitim kationskim sastavima perovskita. U citiranim radovima porast se pripisuje smanjenju koncentracije rubnih Pb^{2+} atoma kristalita koji su stabilizirani adicijom karbonilne skupine polivinilpirolidona, tako smanjujući površinske defekte i brojnost neradijativnih rekombinacija unutar materijala. Porast fotoluminiscentnog intenziteta prati plavi pomak rekombinacijske valne duljine sa 820 nm na 807 nm, obrazložen u nastavku.

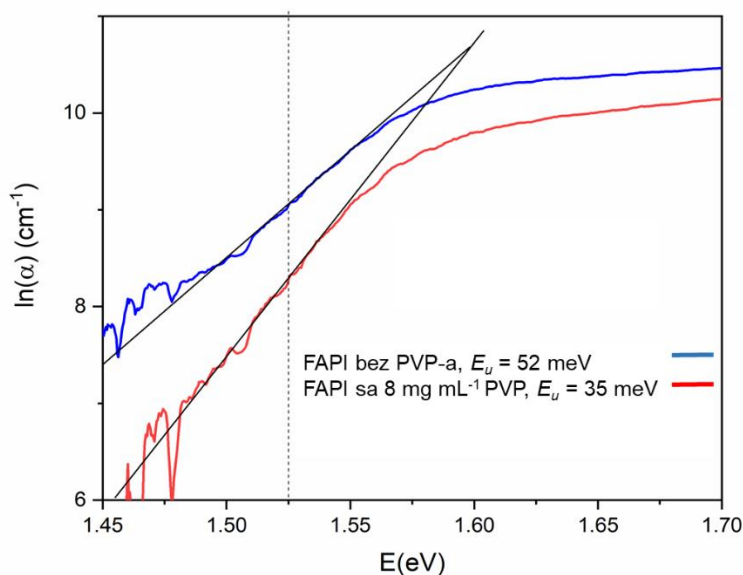
Kako bi rastumačili utjecaj polimera na defekte unutar materijala, iz dobivenih optičkih spektara procijenjena je vrijednost Urbachove energije. Općenito govoreći, Urbachova energija (E_u) predstavlja različite oblike nereda [122] u materijalu koji se mogu opisati kao suma triju doprinosa:

$$E_u = k_0(W_T^2 + W_X^2 + W_C^2) \quad (4.15.)$$

pri čemu je k_0 konstanta a W_T^2 , W_X^2 i W_C^2 su srednja kvadratna odstupanja električnog potencijala od potpunog uređenja gdje je uzrok nereda temperatura, struktura i sastav. Urbachova energija može se procijeniti pomoću izraza [123]:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left[\frac{E-E_0}{E_u}\right]} \quad (4.16.)$$

pri čemu je E_u Urbachova energije, α koeficijent apsorpcije a α_0 i E_0 su karakteristične vrijednosti svojstvene materijalu. E_u možemo interpretirati kao mjeru gustoće stanja na granicama valentne i vodljive vrpce u odnosu na brojnost defekata u materijalu. Manje E_u vrijednosti time ukazuju na manje koncentracije defekata. Iz izraza (4.16.) dobivena je grafička procjena Urbachovih energija te prikazana na slici 62.



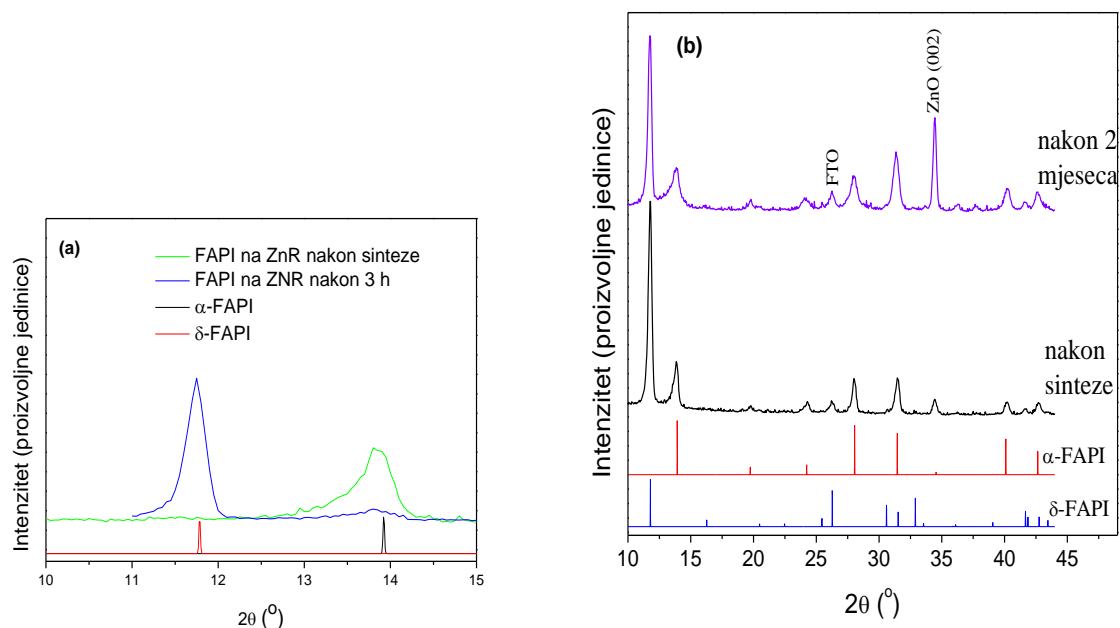
Slika 62. Ovisnost koeficijenta apsorpcije α o energiji fotona E uz grafičku procjenu iznosa Urbachove energije E_u .

Kao što je slučaj za druge amorfne anorganske materijale [124], perovskitni filmovi pokazuju linearnu ovisnost E_g o E_u te manju vrijednost E_u za veće iznose E_g , čime se stvara pretpostavka kako energijski procijep ovisi o stupnju nereda [125]. Manji iznosi Urbachove energije za FAPI tanke filmove sa PVP-om u usporedbi sa FAPI tankim filmovima bez polimera ukazuju na manji stupanj uneređenja unutar energijskog procijepa, uzimajući u obzir kako dodatak PVP-a ne utječe na sastav kristala. Manja koncentracija defekata, koji unutar energijskog procijepa mogu tvoriti dodatna energijska stanja, daje veći iznos energijskog procijepa, što je primijećeno u mjerenjima UV-Vis spektroskopije i fotoluminiscencije, odnosno objašnjava prisutnost plavog pomaka energije zračenja rekombinacije fotopobuđenih nosioca naboja.

4.3.3. Svojstva formamidinijevih perovskita deponiranih na ZnO nanoštapićima

Za daljnju karakterizaciju perovskita potrebno je bilo FAPI tanke filmove pripremiti na podlozi materijala poluvodičkog n -tipa koji će imati ulogu ETL-a. Ranije je navedeno kako se u tu svrhu mogu koristiti tanki filmovi TiO_2 , ZnO ili SnO_2 . U ovom istraživanju odabran je tanki film ZnO nanoštapića kao podloga. Nekoliko je kriterija odabira ovog poluvodiča n -tipa. Yang i suradnici [126] u svom radu pokazali su kako bazična priroda površine ZnO materijala (izoelektrična točka $> 8,7$) mehanizmom deprotonacije djeluje na metilamonijev kation i promovira degradaciju perovskitnog tankog filma, ističući kako izvor degradacije fotonaponskih ćelija sa ZnO ETL-om je izražen upravo na granici ovih materijala. Fotonaponske ćelije sa ZnO nanoštapićima literaturno pokazuju niže efikasnosti od ćelija sa planarnim TiO_2 [127] kao posljedica slabije infiltracije nanoštapića u perovskitni tanki film i povećanje rekombinacije fotopobuđenih nosioca naboja na sučelju perovskita i ZnO [128]. Time je izbor ZnO nanoštapića (ZnR) praktičan odabir za analizu utjecaja stabilnosti perovskitnog tankog filma sa i bez PVP-a. S obzirom na praktičnost sinteze nanostrukturiranog ZnO tankog filma, moguće je vidjeti i potencijalan utjecaj dodatka PVP-a na kontaktnu površinu dvaju materijala.

Utjecaj ZnR tankog filma na strukturalna svojstva FAPI perovskita sa i bez PVP-a analiziran je rentgenskom difrakcijom i prikazan na slici 63.

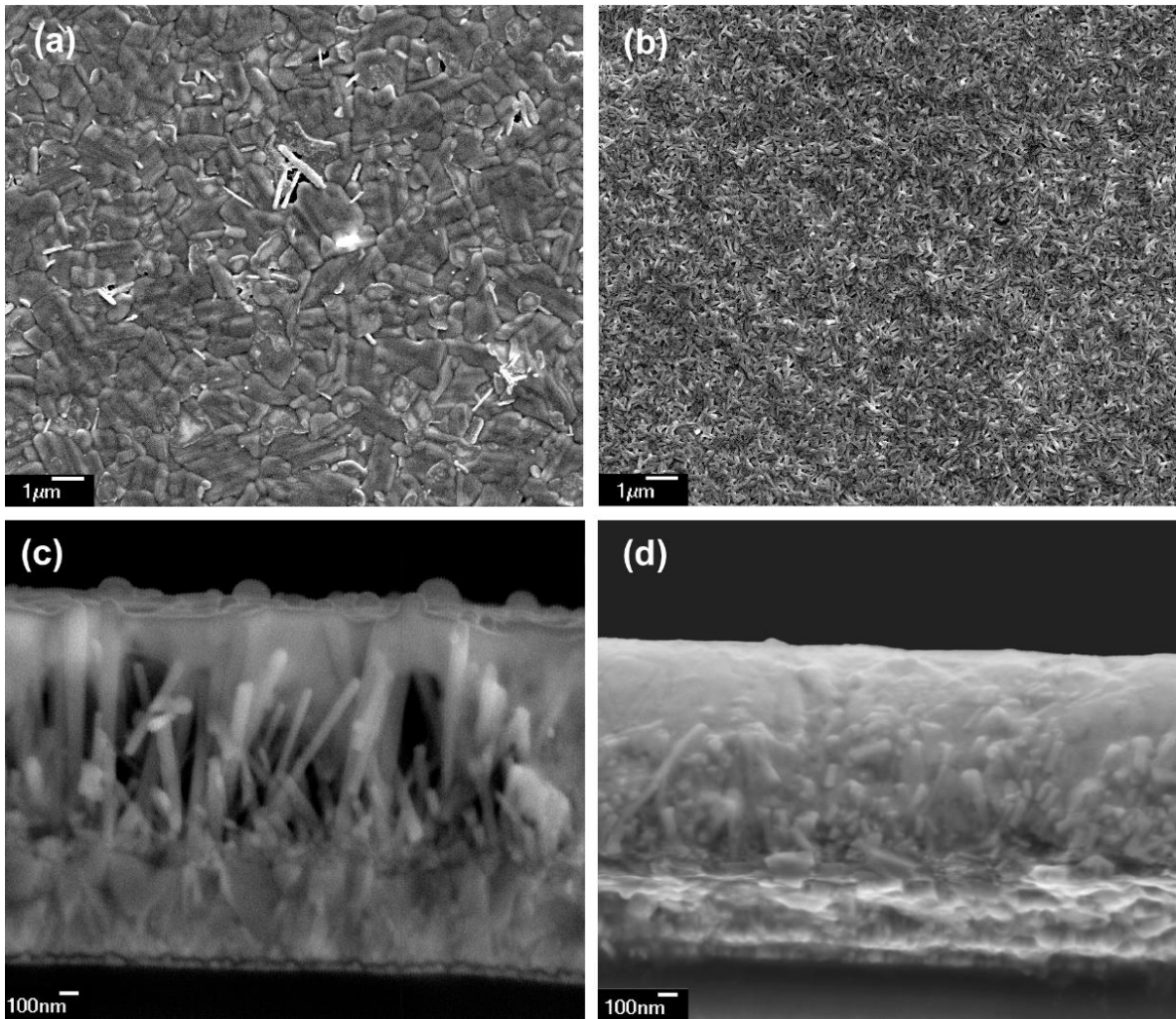


Slika 63. Difraktogrami (a) FAPI tankog filma bez PVP-a i (b) FAPI tankog filma s dodatkom PVP-a masene koncentracije 8 mg mL^{-1} .

Bez dodatka PVP-a fazni prijelaz kubične strukture FAPI tankog filma na ZnR-u nastupa gotovo pri kontaktu tankog filma s atmosferom. Time je prikazan samo početak difraktograma FAPI tankog filma (slika 63. a) s obzirom da cjeloviti spektar nije reprezentativan s obzirom na faznu promjenu tijekom snimanja uzorka (vrijeme snimanja je u trajanju od 90 minuta). Ovakav fazni prijelaz značajno je brži u usporedbi sa FAPI tankim filmom na staklu gdje fazni prijelaz traje nekoliko dana. Time je zamjetan negativan utjecaj ZnO površine na stabilnost kubične faze perovskitnog filma. Dodatak PVP-a, analogno slučaju na staklenim podlogama, stabilizira kubičnu fazu perovskita u trajanju do 2 mjeseca (slika 63. b). Također, slično kao i na staklenoj podlozi, primjetan je jak intenzitet (100) ravnine heksagonske faze. S obzirom na nedostatak intenziteta ostalih kristalnih ravnina heksagonske faze, pretpostavlja se kako orijentirani (002) oblik ZnR podloge dodatno usmjerava heksagonski rast (100) ravnine perovskita. Također, činjenicom kako ZnO materijal favorizira heksagonsku fazu perovskita (iz interpretacije izrazito brze fazne promjene čistog materijala) te kako je u slučaju ZnR podloge povećana specifična površina kontakta perovskita s podlogom, možemo pretpostaviti kako na granici materijala nastaje usmjerena heksagonska faza koja time

daje jak intenzitet faze, usporediv sa intenzitetom (002) ravnine ZnR podloge. Time zaključujemo kako je omjer α i δ faze FAPI perovskita sa ZnR podlogom usporediv sa FAPI-PVP perovskitom na staklu.

Kako bi ustanovili utjecaj dodatka PVP-a na morfologiju i infiltraciju nanoštapića u perovskitni sloj, snimljeni su SEM mikrografi površine i poprečnog presjeka perovskitnih filmova.

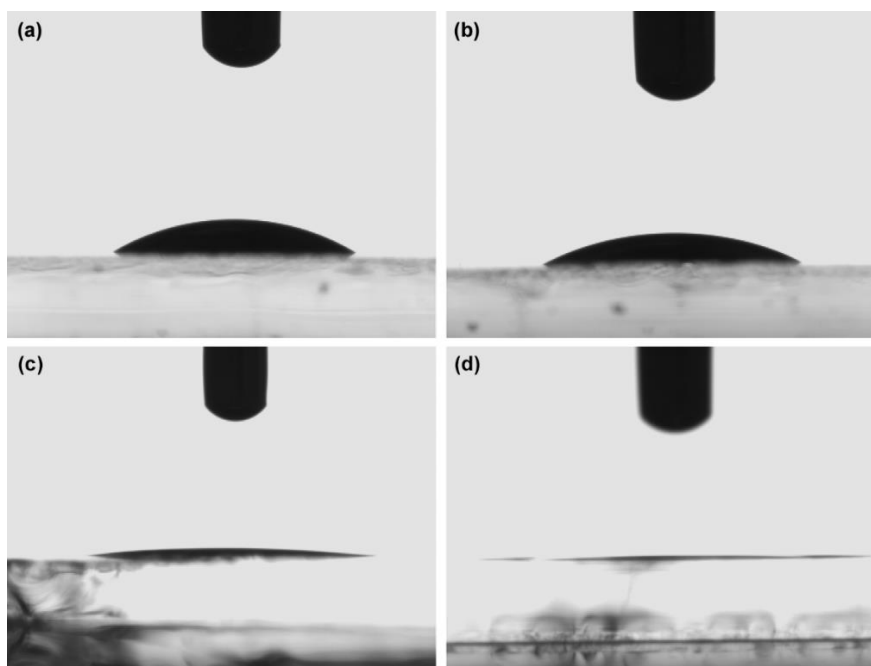


Slika 64. SEM mikrografi (a) površine i (c) poprečnog presjeka FAPI tankog filma bez PVP-a i (b) površine i (d) poprečnog presjeka FAPI tankog filma s dodatkom PVP-a na ZnO nanoštapićima.

Morfologija površine perovskita bez polimera (slika 64. a) značajno se razlikuje od površine perovskita sa dodatkom PVP-a (slika 64. b). Površina čistog perovskita sadrži morfološki različite dimenzije kristalita uz izražene porozne defekte, te su vidljiva svijetlija područja rubova kristalita na kojima je započela fazna promjena materijala. Dodatak polimera smanjuje veličinu kristalita te površina poprima morfološki homogeniji izgled. Sa aspekta prodornosti perovskita među nanoštapiće, FAPI perovskit bez polimera djelomično prodire unutar ZnR podloge, pri čemu zaostaju zamjetna neispunjena područja bez kontakta perovskita sa nanoštapićima (slika 64. c). Dodatkom polimera vidljiva je potpuna ispunjenost perovskitnog materijala i ZnR podloge (slika 64. d).

Kako bi objasnili razliku kvašenja FAPI perovskita sa i bez PVP-a, mjerena su svojstva površinske napetosti otopina otapala sa i bez PVP-a i kontaktnog kuta koji perovskitna otopina tvori sa ZnO podlogom. Ranije je spomenuto kako se PVP sastoji od pirolidonskog prstena sa karbonilnom skupinom. Time je monomerna jedinica polimera polarna molekula koja interagira sa molekulama otapala DMF-om i DMSO-om čime može utjecati na površinsku napetost otapala te posljedično na kontakt otopine i supstrata. Mjerenjem površinske napetosti metodom oblika kapi dobivene su sljedeće vrijednosti površinskih napetosti: $\sigma_{\text{prosječno}}(\text{otapalo}) = 37,51 \pm 0,55 \text{ mN m}^{-1}$ i $\sigma_{\text{prosječno}}(\text{otapalo i PVP}) = 38,86 \pm 0,19 \text{ mN m}^{-1}$. Iako vrijednosno malena promjena u površinskoj napetosti, može se objasniti ranije spomenutim polarnim interakcijama polimera i otapala.

Za istraživanje efekta močljivosti, mjereno je kontaktni kut čistog otapala i otopine otapala i PVP-a na planarnom ZnO tankom filmu, prikazan na slici 65.:



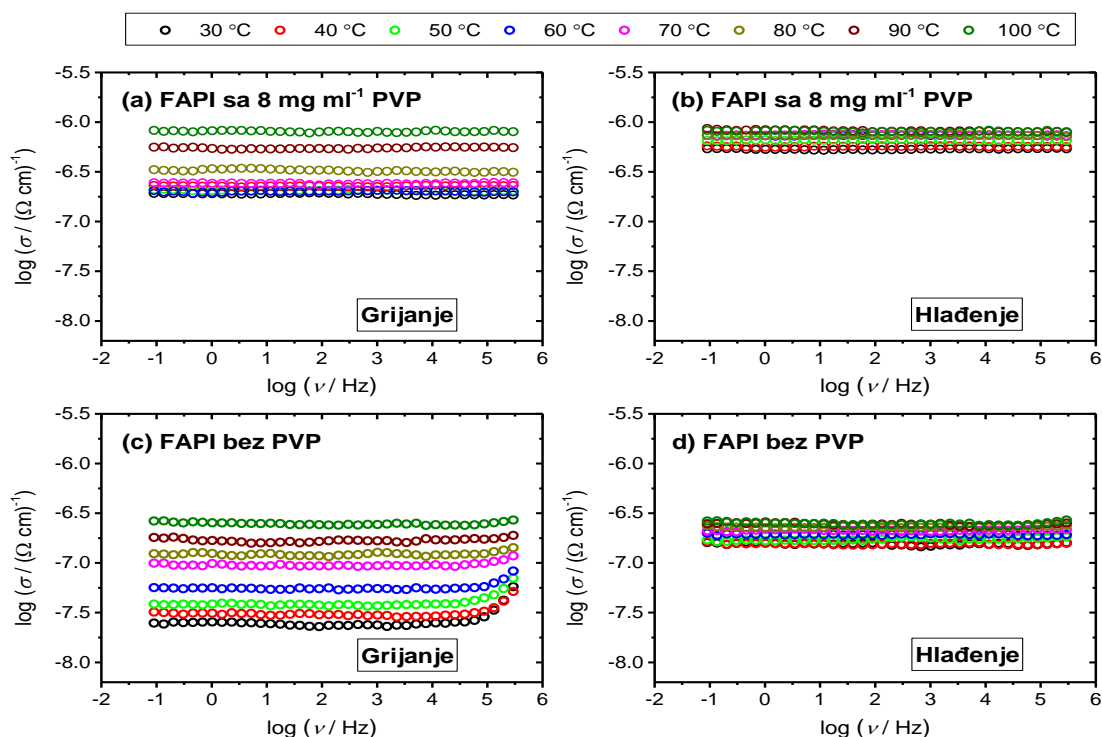
Slika 65. Kontaktni kut (a) DMF/DMSO na staklu, (b) DMF/DMSO sa PVP-om na staklu (b) DMF/DMSO na ZnO i (d) DMF/DMSO sa PVP-om na ZnO.

Tablica 4.6. prikazuje vrijednosti kontaktnih kuteva DMF/DMSO otapala i smjese otapala sa PVP-om. Podatci potvrđuju kako ZnO tanki film ima veću ukupnu površinsku energiju u usporedbi sa staklenom podlogom. Manji kontaktni kutevi prikazuju kako je svojstvo močljivosti izraženije na površinama veće površinske energije. Dodatkom polimera unutar otapala, čime se intenziviraju polarne interakcije, povećanjem polarne komponente otapala rezultira većim kvašenjem podloge [129]. Možemo zaključiti kako dodatak PVP-a promovira kvašenje na staklu i ZnO podlozi, te time doprinosi boljem kvašenju u slučaju kontakta perovskitne otopine i ZnO nanoštapića.

Tablica 4.6. Vrijednosti kontaktnog kuta za otapalo smjesu otapala i PVP-a

| Uzorak | Kkontaktni kut stakla / (°) | Kkontaktni kut ZnO / (°) |
|----------------|-----------------------------|--------------------------|
| DMF/DMSO | $32,73 \pm 0,85$ | $3,96 \pm 0,38$ |
| PVP + DMF/DMSO | $29,10 \pm 1,02$ | $1,62 \pm 0,38$ |

Spektri električne provodnosti na različitim temperaturama mjereni impedancijskom spektroskopijom za FAPI tanke filmove sa i bez PVP-a prikazani su na slici 66.



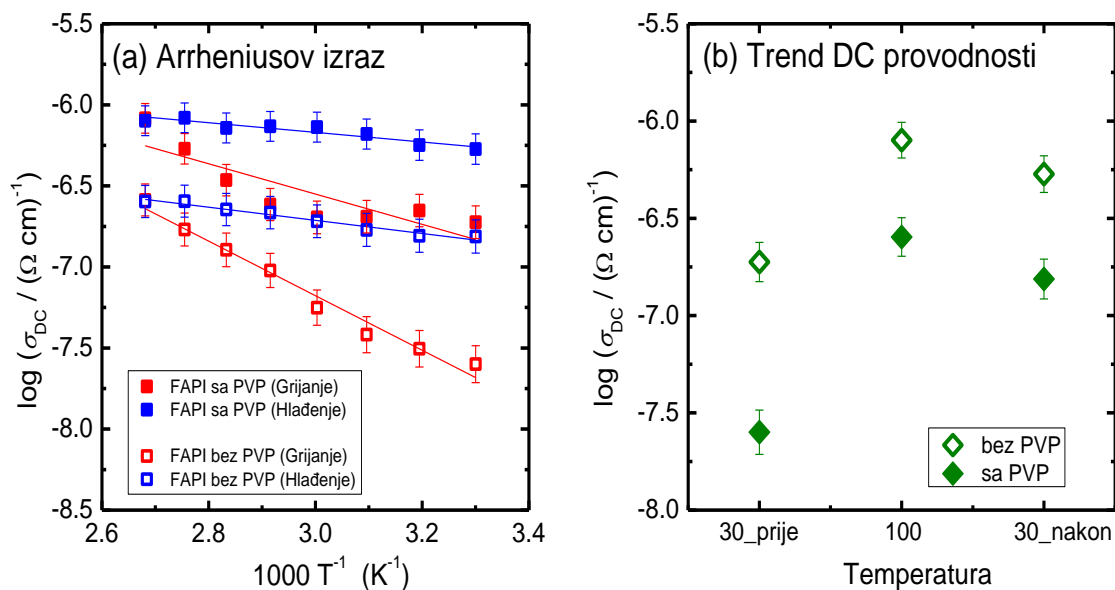
Slika 66. Električna provodnost FAPI tankih filmova na ZnR podlozi sa (a, b) i bez (c, d) PVP-a pri grijanju (a, c) i hlađenju (b, d).

Može se primijetiti kako oba filma pokazuju izoterme provodnosti koje pri velikom rasponu frekvencija ne ovise o frekvenciji što ukazuje na brzi elektronski transport. Također je vidljivo kako pri grijanju provodnost u većoj mjeri ovisi o temperaturi u usporedbi sa mjerenjem provodnosti pri hlađenju. U svim slučajevima, istosmjerna električna provodnost raste sa porastom temperature što je karakteristično poluvodičko ponašanje materijala.

Istosmjerna električna provodnost (σ_{DC}) može se opisati Arrheniusovom temperaturnom ovisnošću, čime posjeduje karakterističnu energiju aktivacije (slika 67.). Aktivacijska energija za istosmjernu električnu provodnost, E_{DC} , određena je iz nagiba ovisnosti $\log(\sigma_{DC})$ o $1000/T$ koristeći izraz:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0^* e^{\left[\frac{-E_{DC}}{k_B T}\right]} \quad (2.19.)$$

pri čemu je σ_0^* predeksponencijalni faktor, E_{DC} energija aktivacije, k_B Boltzmannova konstanta i T termodinamička temperatura.



Slika 67. (a) Temperaturna ovisnost o istosmjernoj (DC) provodnosti za FAPI tanke filmove na ZnR sa i bez PVP-a i (b) DC provodnost na 30 °C prije grijanja, pri 100 °C te na 30 °C nakon hlađenja.

Vrijednosti energije aktivacije tokom grijanja i hlađenja sa i bez PVP-a, zajedno sa vrijednostima DC provodnosti pri 30 °C prikazane su u tablici 4.7. Vrijednosti istosmjerne električne provodnosti pri 30 °C su unutar raspona veličina $10^{-7} - 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, dok je raspon aktivacijskih energija između 6 do 32 kJ mol^{-1} .

Tablica 4.7. Istosmjerna električna provodnost (σ_{DC}) i aktivacijska energija (E_{DC}) za FAPI tanke filmove sa i bez PVP-a na ZnR podlogama

| Uzorak | $\sigma_{DC}^a / (\Omega \text{ cm})^{-1}$ $\pm 0.5\%$ | $\sigma_{DC}^b / (\Omega \text{ cm})^{-1}$ $\pm 0.5\%$ | $E_{DC, \text{ Grijanje}} /$ kJ mol^{-1} $\pm 0.5\%$ | $E_{DC, \text{ Hlađenje}} /$ kJ mol^{-1} $\pm 0.5\%$ |
|-----------|---|---|---|---|
| S PVP-om | 1.9×10^{-7} | 5.4×10^{-7} | 18 | 6 |
| Bez PVP-a | 2.5×10^{-8} | 1.5×10^{-7} | 32 | 8 |

^a vrijednosti pri 30 °C prije grijanja/hlađenja, ^b vrijednost pri 30 °C nakon grijanja/hlađenja

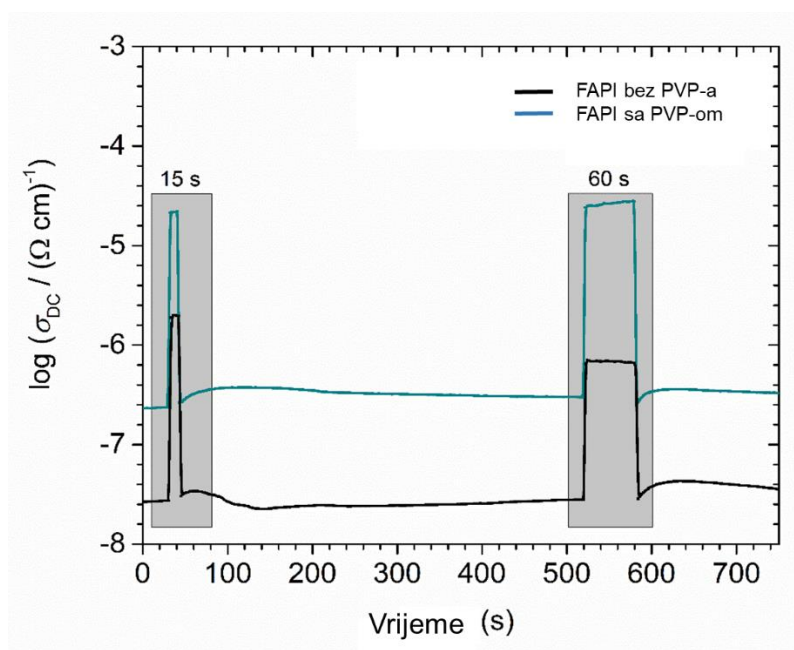
Iz rezultata se može primijetiti kako DC provodnost nakon grijanja i hlađenja poprima više vrijednosti u usporedbi sa početnim vrijednostima provodnosti (slika 67. b). Dobiven porast je red veličine viši za FAPI filmove bez PVP-a i pola reda veličine za filmove sa PVP-om. Također, tokom grijanja i hlađenja FAPI tanki film sa PVP-om pokazuje veće vrijednosti provodnosti u usporedbi sa filmom bez PVP-a.

Za potpuno razumijevanje dobivenih rezultata, bitno je rastumačiti ulogu nanostrukturiranog ZnO s obzirom na provodnost. ZnR materijali u literaturi pokazuju kako orijentiran rast kristala ima pozitivan utjecaj na električnu provodnost s obzirom na manju količinu međukristalnih granica koje povećavaju otpor električnog toka. Međutim, pokazalo se kako adsorpcijska mjesta na međugraničnim površinama u ZnO nanožicama dovode do smanjenja provodnosti [130]. Kemisorpcija kisika na ZnO filmovima uzrokuje veću gustoću ekstrinzičnih elektronskih defekata na granicama kristalita što također predstavlja otpor električnom toku [131]. Unutar vakuuma ili u reducirajućoj atmosferi dolazi do desorpcije kisika, čime se smanjuje potencijalna barijera na međugraničnim površinama kristalita i povećava efektivna koncentracija nosioca naboja.

Pri mjerenju električnih svojstva u ovom radu, temperaturno ovisna impedancijska spektroskopija provodila se u dušičnoj atmosferi što je utjecalo na rezultate DC provodnosti pri grijanju i hlađenju. Tokom grijanja nastupila je desorpcija kisika sa međugraničnih površina čime je zadržana veća vrijednost provodnosti pri hlađenju zajedno sa nižim iznosima aktivacijske energije (tablica 4.7.). Ovakav trend, prisutan kod svih uzoraka, pokazuje poboljšanje električne provodnosti iz FAPI perovskita u ETL tokom hlađenja. Razlika koja se primjećuje između uzoraka sa i bez PVP-a ukazuje kako je kemisorpcija kisika manje izražena kod uzoraka FAPI perovskita sa PVP-om. Ovo se može objasniti poboljšanim kontaktom perovskita i ZnO nanoštapića pri čemu je manja površina dostupna za adsorpciju kisika.

Također, FAPI tanki film sa PVP-om na ZnR pokazuje veću provodnost u usporedbi sa filmom bez PVP-a pri grijanju i hlađenju. Nakon hlađenja, smanjuje se razlika provodnosti sa reda veličina na pola reda veličine, pri čemu je aktivacijska energija sličnih iznosa ($6-8 \text{ kJ mol}^{-1}$). Može se zaključiti kako posljedica bolje kontaktne površine FAPI tankog filma sa PVP-om i ZnR promovira prijenos naboja između materijala, smanjujući otpore koji nastaju sa prazninama kontakta između tankih filmova.

U idućem koraku smo istražili utjecaj fotovodljivosti oba materijala pod pobudom simulirane Sunčeve svjetlosti intenziteta zračenja 100 mW cm^{-2} . Dobiveni odziv prikazan je na slici 68.

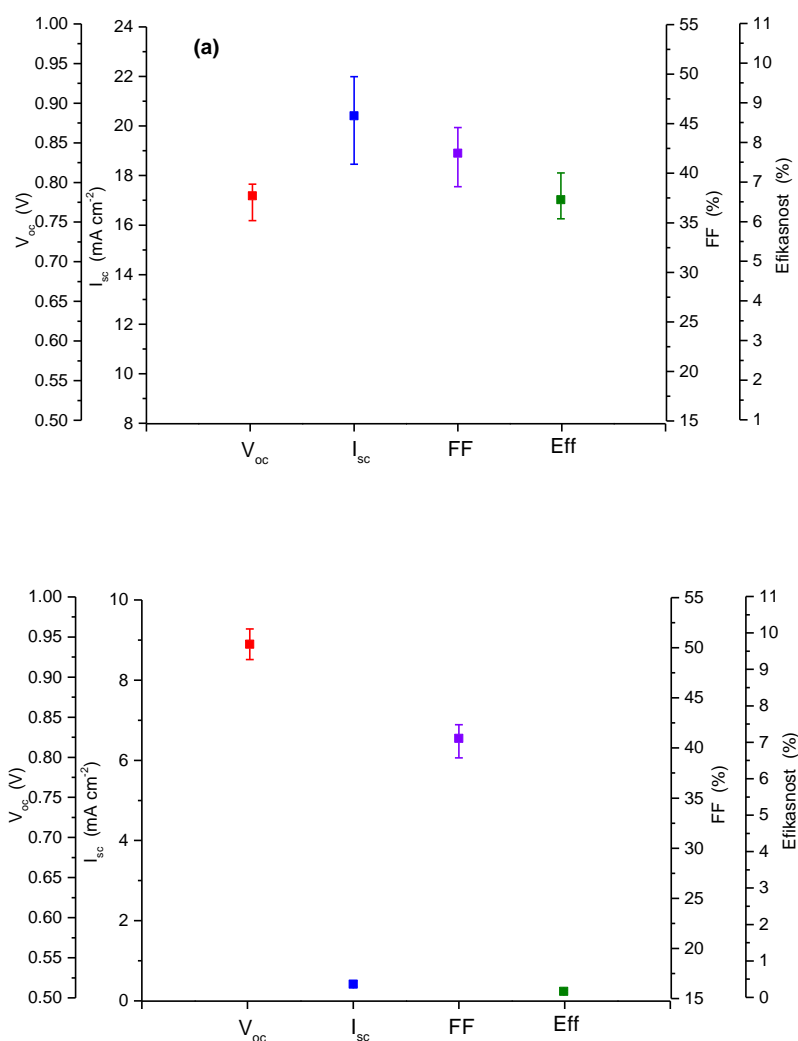


Slika 68. Mjerenje fotovodljivosti FAPI tankih filmova na ZnR sa i bez PVP-a pri frekvenciji od 1 Hz nakon 15 i 60 s izlaganja zračenju od 100 mW cm^{-2} .

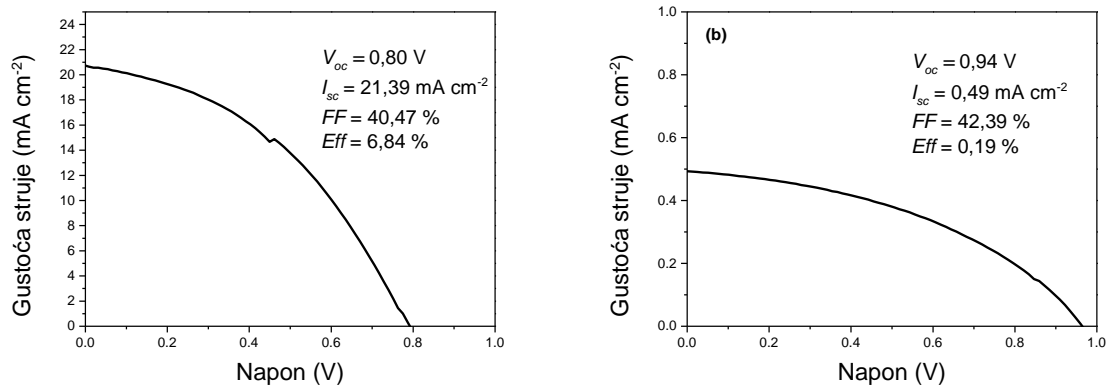
Pod osvjetljenjem, u oba uzorka dolazi do trenutne pojave fotovodljivosti kao i trenutnog pada vodljivosti nakon osvjetljenja. U slučaju FAPI filmova bez PVP-a povećana je vodljivost za 1,5 red veličine dok za FAPI filmove sa PVP-om vodljivost raste za dva reda veličine. Također je zamjetno kako FAPI film bez PVP-a pri naknadnom osvjetljenju pokazuje manji skok vodljivosti nego pri prvom osvjetljenju, dok je povećanje vodljivosti za FAPI film sa PVP-om jednakog iznosa u oba slučaja. Zadržavanje iznosa fotovodljivosti korelirano je sa smanjenim brojem defekata unutar polikristalnog tankog filma [132], što je dodatni argument za utjecaj PVP-a na smanjenje defekata.

4.3.4. Fotonaponske ćelije formamidinijevog perovskita s polivinilpirolidonom

Nakon utvrđivanja utjecaja polivinilpirolidona na strukturna, morfološka, optička i električna svojstva perovskitnog tankog filma, sintetizirane su perovskitne fotonaponske ćelije sa planarnim TiO_2 i ZnO slojevima kao ETL-ovima i Spiro-MeOTAD slojem kao HTL-om. Za izradu fotonaponskih ćelija korištena je ista metodologija pripreme FAPI perovskitnog tankog filma sa dodatkom 8 mg mL^{-1} PVP-a kao i u prethodnom poglavlju. Parametri dobivenih ćelija (broj ćelija = 10) i prosječno dobivene ćelije prikazani su na slikama 69. i 70.



Slika 69. Raspon vrijednosti parametara funkcionalnih FAPI perovskitnih fotonaponskih ćelija (a) bez PVP-a i (b) sa PVP-om uz TiO_2 kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL.

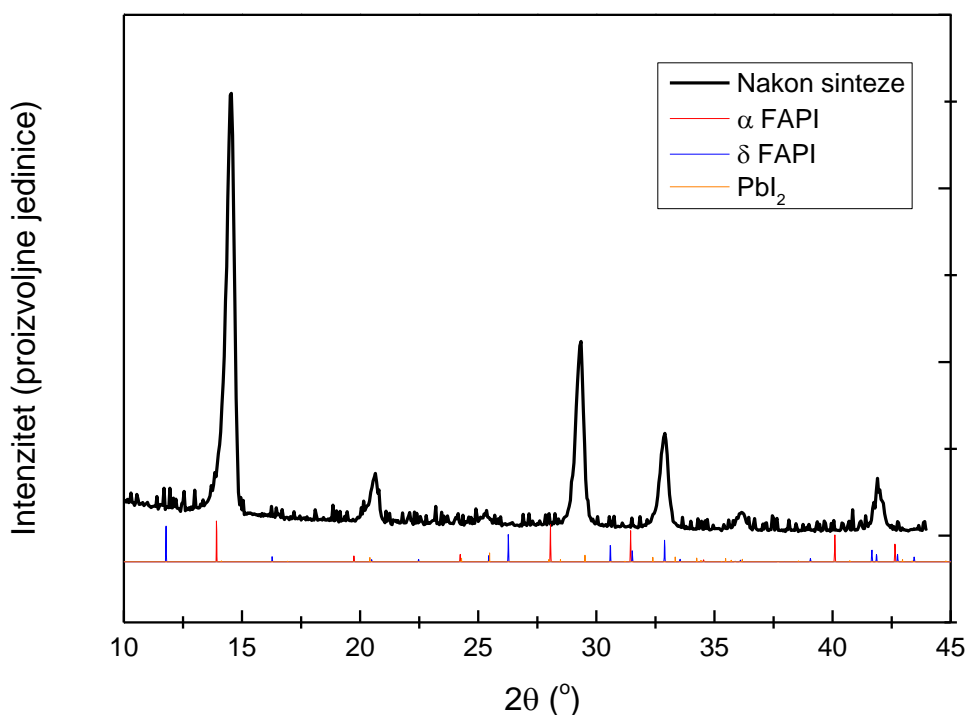


Slika 70. Prosječne $I - V$ karakteristike FAPI fotonaponskih ćelija (a) bez PVP-a i (b) sa PVP-om uz TiO_2 kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL.

Iako je vrijednost napona otvorenog strujnog kruga, V_{OC} , sa dodatkom PVP-a povećana kao rezultat boljeg kontakta između ETL-a i perovskitnog sloja, zamjetan je značajan pad iznosa struje kratkog spoja, I_{SC} . Ovo smanjenje, koje utječe na smanjenje efikasnosti ćelija sa PVP-om ispod 1 %, ukazuje kako je dodatkom PVP-a narušena vodljivost perovskitnog sloja. Sintezom fotonaponskih ćelija sa ZnO tankim filmom kao ETL-om nije dobivena niti jedna funkcionalna fotonaponska ćelija, neovisno o dodatku PVP-a. Dobiven rezultat kontradiktoran je sa rezultatima električne provodnosti u prošlom poglavlju koja upućuju na zadržavanje i blagi porast provodnosti materijala sa dodatkom PVP-a, posebice pri mjerenju fotovodljivosti. Ako zanemarimo razliku ETL materijala prilikom mjerenja električne provodnosti (uzevši u obzir kako je literaturno TiO_2 bolji ETL materijal od ZnO), glavna je razlika između uzoraka dodatak sloja Spiro-OMeTAD HTL-a. Kako je za funkcionalnu ćeliju potrebno ostvariti električni tok, a mjereni V_{OC} ukazuje kako je bez električnog toka ostvareno razdvajanje naboja možemo pretpostaviti kako fotoaktivnost nije izgubljena u perovskitnom sloju. U poglavlju simulacija fotonaponskih ćelija vidljivo je kako porast serijskog otpora ne utječe na V_{OC} no značajno smanjuje I_{SC} . Time se potvrđuje pretpostavka kako je granica slojeva perovskita i Spiro-OMeTAD sloja odgovorna za pad električnog toka.

Toplinska obrada FAPI perovskitnog sloja sa dodatkom 8 mg mL^{-1} PVP-a odvija se pri temperaturi od $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Staklište PVP-a nalazi se u rasponu $165 - 175 \text{ }^\circ\text{C}$ [133]. Aniliranje perovskitnog sloja iznad temperature staklišta može reološki značajno utjecati na morfologiju površine, što je vidljivo iz slike 64. b. u promjeni morfologije površine. Tečenje polimera pri navedenim temperaturama može blokirati površinu perovskitnog sloja te stvoriti izolacijski sloj koji povećava otpor toka elektrona.

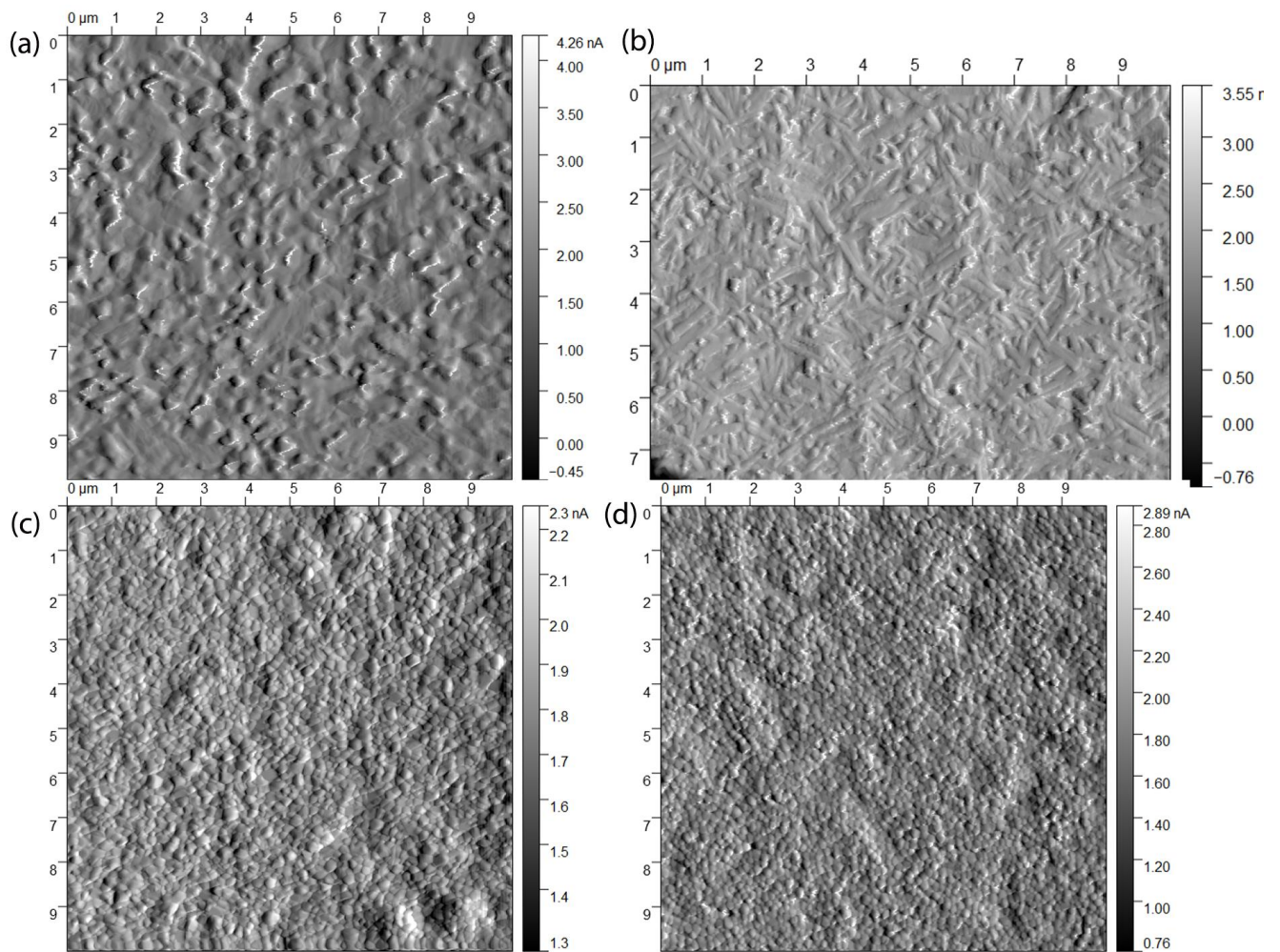
Ranije je ustanovljeno kako aniliranje FAPI perovskita sa 8 mg mL⁻¹ PVP-a na temperaturama ispod staklišta PVP-a ne daje odgovarajući udio kubične faze koja je ključna za svojstvo fotoaktivnosti. Temperatura faznog prijelaza kubične faze FAPI perovskita je, sa iznosom od 150 °C, najviša u grupi OHP materijala kao posljedica približavanja jediničnoj vrijednosti Goldschmidtovog faktora tolerancije. Smanjenjem kationa A u kristalnoj rešetci perovskita smanjuje se i temperatura potrebna za fazni prijelaz. Kako bi se potvrdila hipoteza utjecaja temperature staklišta na parametre fotonaponskih ćelija, u perovskitni sloj jedna desetina FA⁺ kationa zamijenjena je Cs⁺ kationima sa ciljem smanjenja temperature potrebne za uspostavu kubične faze. Novi perovskitni sloj Cs_{0,1}FA_{0,9}PbI₃ pripremljen je na identičan način kao i prijašnji FAPI sloj sa 8 mg mL⁻¹ PVP-a uz promjenu temperature aniliranja sa iznosom od 150 °C. Na slici 71. prikazan je difraktogram ovog perovskitnog sloja.



Slika 71. Difraktogram Cs_{0,1}FA_{0,9}PbI₃ perovskita sa dodatkom 8 mg mL⁻¹ PVP-a.

Dobiveni difraktogram prikazuje prisutnost čiste kubične faze perovskita bez prisutnosti heksagonske faze. Pri višim iznosima 2θ kuta prisutan pomak difrakcijskih maksimuma s obzirom na čistu FAPI fazu u skladu je sa očekivanom pojavom smanjenja dimenzija jedinične ćelije dodatkom manjeg kationa unutar kristalne rešetke.

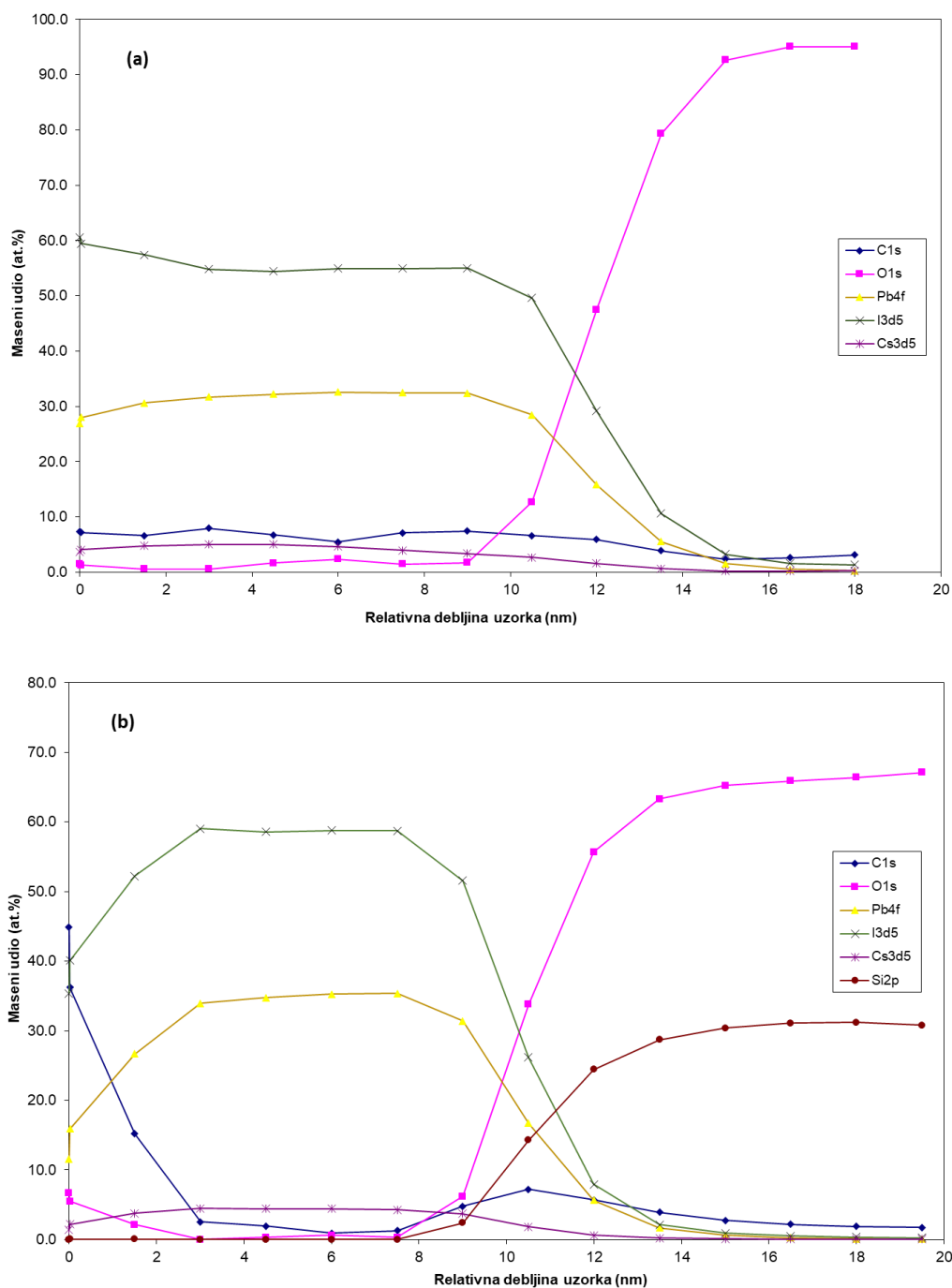
Utjecaj dodatka polimera i temperature aniliranja na perovskite s obzirom na sastav istražen je AFM-om te prikazan na slici 72.



Slika 72. AFM mikrografije (a) FAPI perovskita bez PVP-a i (b) FAPI perovskita sa 8 mg ml^{-1} PVP-a aniliranog pri $200 \text{ }^\circ\text{C}$ te (c) $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ perovskita bez PVP-a i (d) $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ perovskita sa 8 mg mL^{-1} PVP-a aniliranog pri $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Iz dobivenih mikrografija površina, analogno SEM mikrografijama, zamjetan je utjecaj PVP-a na morfologiju površine. Dok je FAPI perovskit bez polimera izrazito zrnate teksture, dodatak polimera mijenja površinsku strukturu štapićastih morfologija. U slučaju dodatka cezija i snižavanja temperature aniliranja ispod temperature staklišta, razlika površine tankog filma sa i bez PVP-a je zanemariva sa karakterističnom zrnatom morfologijom.

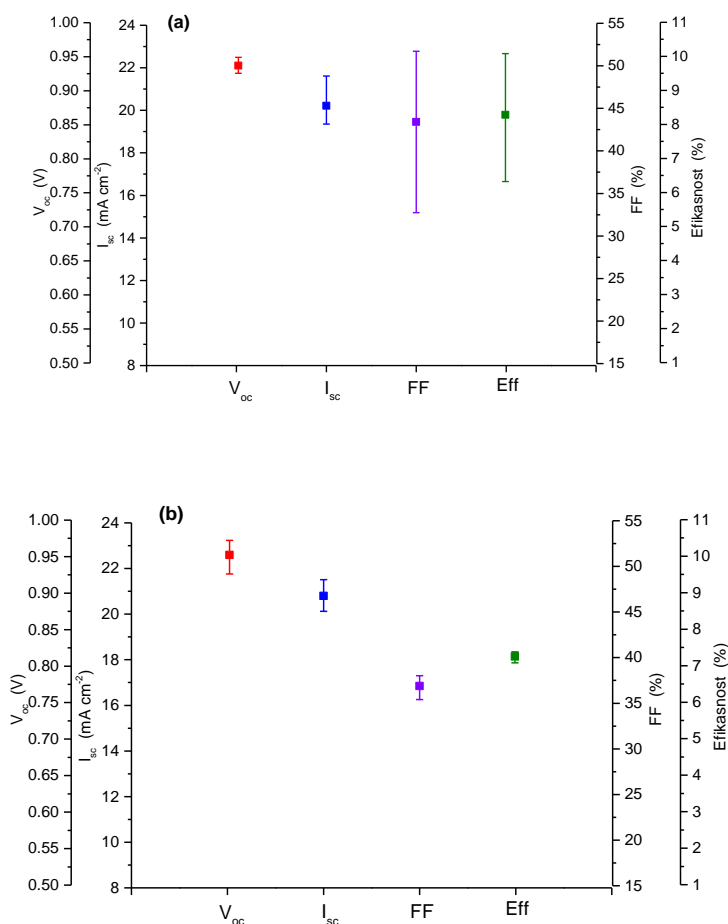
Kako bi dodatno istražili lokaciju ugrađivanja polimera unutar tankog filma, XPS metodom uz periodično jetkanje tankog filma istražen je dubinski profil perovskitnog sloja sa cezijem sa i bez dodatka PVP-a na staklenoj podlozi. Ovom tehnikom moguće je kvantitativno korelirati intenzitete atoma na površini kroz perovskitni sloj te ih prikazati kao udio atomskih masa s obzirom na položaj unutar perovskitnog sloja. Dobiveni profili prikazani su na slici 73.



Slika 73. Dubinski profili i omjeri atomskih masa $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ perovskita (a) bez PVP-a i (b) sa 8 mg mL^{-1} PVP-a.

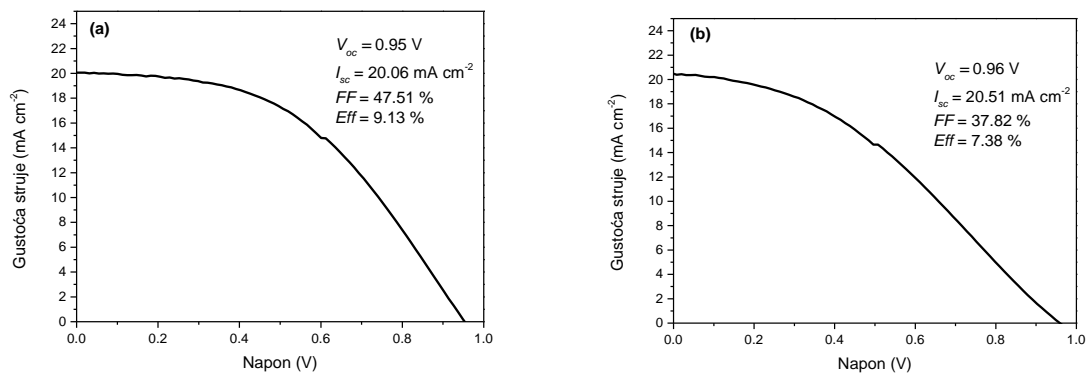
Dobiveni XPS dubinski profili ukazuju kako dodatak PVP-a u perovskitni tanki film ne rezultira njegovom homogenom distribucijom po debljini filma. Dok je udio ugljika u perovskitnom filmu bez PVP-a uniforman s obzirom na debljinu uzorka, dodatkom PVP-a sastav ugljika distribuira se značajnije pri površini filma i u manjoj mjeri na granici filma sa staklenom podlogom u usporedbi sa sredinom tankog filma. Značajni udio pri površini filma, u kombinaciji sa aniliranjem iznad točke staklišta može biti izvor otpora električnog toka u fotonaponskim ćelijama.

S time na umu, pripremljene su fotonaponske ćelije sa $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ perovskitom bez PVP-a i sa 8 mg mL^{-1} PVP-a, anilirane na $150 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 600 s, koristeći ZnO i TiO_2 kao ETL i Spiro-MeOTAD sloj kao HTL. Parametri dobivenih ćelija (broj ćelija = 10) i prosječno dobivene ćelije prikazani su na slikama 74.-77.:

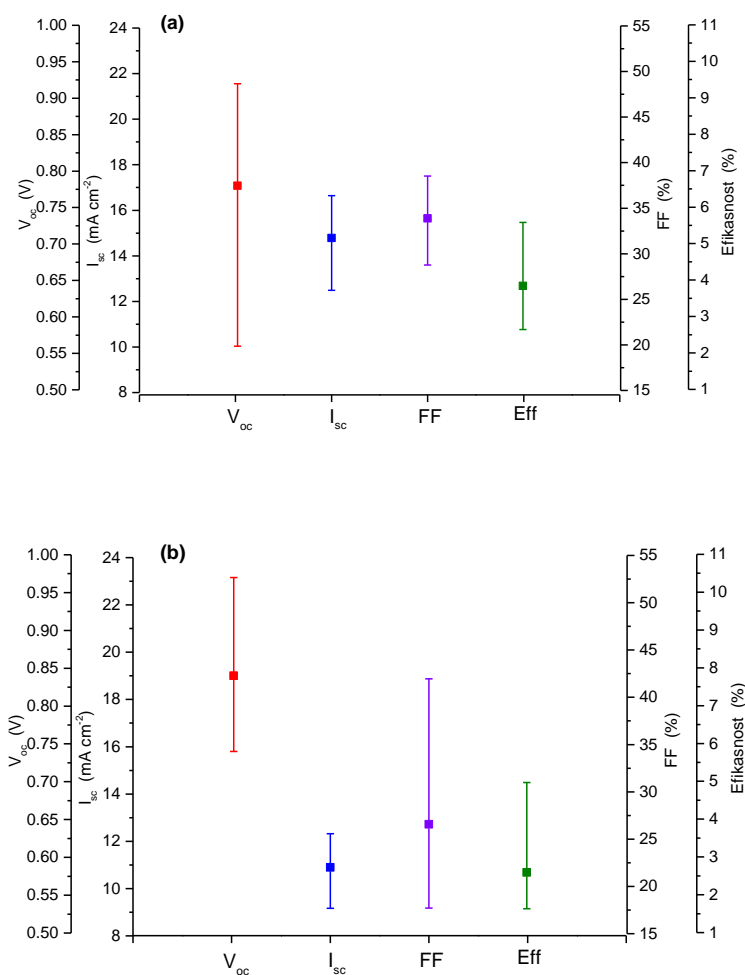


Slika 74. Raspon vrijednosti parametara funkcionalnih $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ perovskitnih fotonaponskih ćelija (a) bez PVP-a i (b) sa PVP-om uz TiO_2 kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL.

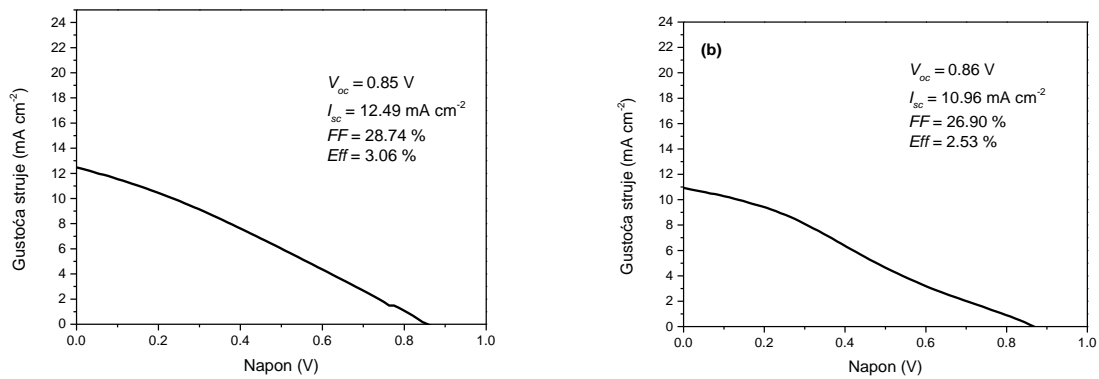
(a)



Slika 75. Prosječne $I-V$ karakteristike $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ fotonaponskih ćelija (a) bez PVP-a i (b) sa PVP-om uz TiO_2 kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL.



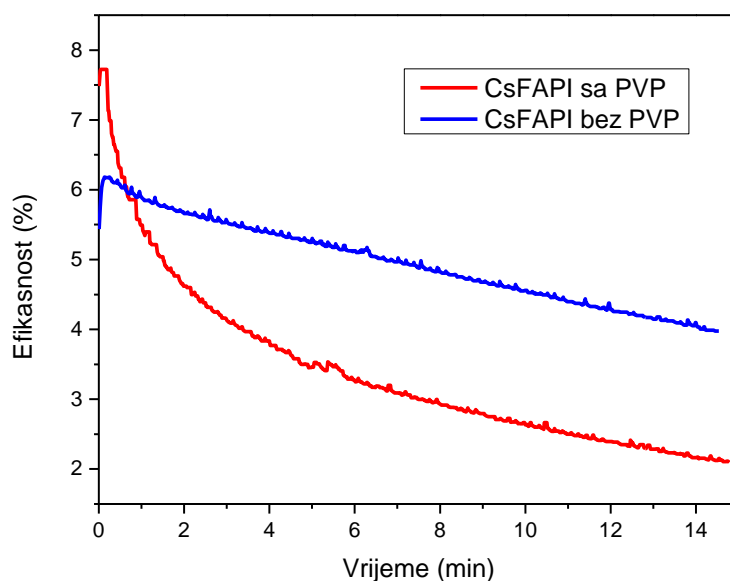
Slika 76. Raspon vrijednosti parametara funkcionalnih $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ perovskitnih fotonaponskih ćelija (a) bez PVP-a i (b) sa PVP-om uz ZnO kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL.



Slika 77. Prosječne $I - V$ karakteristike $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ fotonaponskih ćelija (a) bez PVP-a i (b) sa PVP-om uz ZnO kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL.

Kroz usporedbu fotonaponskih ćelija sa TiO_2 ETL-om (slike 74. i 75.) utjecaj PVP-a vidljiv je na iznosima svih parametara ćelija. Dodatkom polimera zamjećuje se blag porast iznosa V_{OC} parametra uz zadržavanje vrijednosti iznosa I_{SC} parametra. Faktor ispunje dodatkom PVP-a poprima manje srednje vrijednosti i manje rasipanje u usporedbi sa ćelijama bez dodatka polimera, slično kao i konačan iznos efikasnosti ćelija. U slučaju ćelija sa ZnO ETL-om, prikazanim na slikama 76. i 77., nižim temperaturama toplinske obrade $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ perovskita dobivene su funkcionalne ćelije no vrijednosti njihovih parametara značajno su lošije u usporedbi sa ćelijama sa TiO_2 slojem. Iako je ukupno rasipanje vrijednosti V_{OC} parametra manje sa dodatkom PVP-a, I_{SC} parametar i efikasnost ćelija je lošija dodatkom polimera u usporedbi sa ćelijama bez njegovog dodatka.

Standardni test kojim se ispituje funkcionalnost dobivenih fotonaponskih ćelija je praćenje točke maksimalne snage. Dok su napon otvorenog strujnog kruga i struja kratkog spoja važne karakteristike kojima opisujemo fotonaponske ćelije, tokom rada fotonaponskih ćelija stvarne vrijednosti struje i napona mogu oscilirati. Jedna od tehnika ispitivanja kvalitete fotonaponskih ćelija je praćenje vrijednosti struje i napona pri konstantnoj iluminaciji, te računanje promjene efikasnosti ćelije u jedinici vremena. Slika 78. prikazuje rezultate takve karakterizacijske metode za $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ perovskit sa i bez PVP-a uz TiO_2 kao ETL.



Slika 78. Praćenje iznosa efikasnosti pri maksimalnom umnošku struje i napona za $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ fotonaponskih ćelija bez PVP-a i sa PVP-om uz TiO_2 kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL.

U slučaju fotonaponskih ćelija bez PVP-a, ukupna efikasnost ćelije linearno se smanjuje u jedinici vremena, pri čemu sa početnih 6 % kroz period od 14 minuta poprima iznos od 4 % efikasnosti konverzije energije. Ćelije sa dodatkom PVP-a, iako imaju početnu vrijednost efikasnosti oko 7,7 %, u vremenu eksponencijalno gube sposobnost konverzije energije te u usporednom vremenu od 14 minuta poprimaju vrijednosti od 2,2 %. Iako je pad vrijednosti efikasnosti u vremenu mjerenjem maksimalne točke primijećen u literaturi sa korištenjem Spiro – MeOTAD sloja [134], što se pripisuje dinamici rekombinacijskih mehanizama unutar ovog HTL-sloja, ovaj efekt je izraženiji kod ćelija koje su strukturno stabilizirane PVP aditivom. Iako su snižavanjem temperature toplinske obrade perovskita dodatkom cezija dobivene funkcionalne i usporedive fotonaponske ćelije (posebice sa TiO_2 ETL-om), primijećena nehomogena raspodjela ugljika duž perovskitnog sloja evidentno utječe na rekombinacijske mehanizme na granici perovskita i spiro – MeOTAD sloja pa zbog toga u vremenskom periodu nastupa eksponencijalan pad efikasnosti konverzije energije. Dodatni argument ovom mehanizmu su niže vrijednosti faktora ispunje kod ćelija sa i bez dodatka PVP-a. Iako dodatak PVP-a rezultira višim V_{OC} i sličnim I_{SC} iznosom, pad faktora ispunje najčešće je rezultat rekombinacijskih gubitaka nosioca naboja te povećanja otpora paralelnog toka struje.

5. Zaključak

U ovoj disertaciji proučavan je utjecaj uvjeta pripreme na dobivanje formamidinijevih perovskitnih polikristalnih tankih filmova. Kao otapalo za sintezu odabran je sustav otapala dimetilformamida i dimetilsulfoksida u volumnom omjeru 4:1, uz optimiziranu koncentraciju prekursora za sintezu u iznosu množinske koncentracije 1 mol L^{-1} te dodatak klorobenzena tijekom kružnog oblaganja za pospješenje kristalizacije tankog filma. Kako bi se potvrdila metodologija sinteze perovskitnih polikristalnih tankih filmova, odabran je literaturni sastav kationski mješovitog formamidinijevog perovskita $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,10}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$ za sintezu fotonaponske ćelija s TiO_2 ETL-om i spiro-OMeTAD HTL-om. Korištenjem SCAPS-1D računalnog programa simulirali smo eksperimentalne ćelije s ciljem analize dobivenih parametara te identifikacije potencijalnih izvora gubitaka efikasnosti. Glavni utjecaj na pad efikasnosti eksperimentalne fotonaponske ćelije pripada doprinosima defekata unutar perovskitnog sloja i na granicama perovskitnog sloja i ETL / HTL slojeva, kao i prisutnom serijskom otporu i otporu sporednog toka elektrona.

S ciljem stabilizacije FAPI perovskitnog sloja na okolišne uvjete, utvrđen je protokol sinteze i koncentracije aditiva polivinilpirolidona kao stabilizacijske tvari. Eksperimentalno je dobivena optimalna koncentracija PVP-a u iznosu od 8 mg mL^{-1} kojom nije narušena struktura perovskitnog sloja. Pri toj koncentraciji potvrđena je prva hipoteza ovog rada i ostvarena stabilnost perovskitnog sloja u ambijentalnim uvjetima u trajanju od 2 mjeseca, što je značajan napredak s obzirom na vrijeme poludegradacije nestabiliziranog perovskitnog sloja u iznosu od $t_{1/2} = 63$ sata. Potvrđena je prisutnost PVP aditiva u perovskitnom sloju pri čemu polimer ne utječe na strukturu materijala te se pretpostavlja njegovo ugrađivanje između kristalita unutar perovskitnog sloja. Na taj način se onemogućava adsorpcija vode na perovskitni sloj čime se sprječava strukturna degradacija.

Optičkim mjerenjima pokazan je malen utjecaj PVP-a na iznos energijskog procijepa od 1,53 eV za čisti FAPI tanki film i 1,54 eV za FAPI tanki film s dodatkom PVP-a. Dodatak PVP-a nije narušio električnu provodnost FAPI perovskitnog sloja te povećanje provodnosti tumači se utjecajem morfologije u smislu ostvarenja boljeg kontakta između materijala, odnosno smanjenjem defekata na kontaktnim granicama materijala, potvrdivši drugu postavljenu hipotezu ovog rada. Dodatak PVP-a pokazao je značajan utjecaj na morfologiju perovskitnog sloja. Istraživanjem utjecaja infiltracije perovskitnog sloja na nanostrukturirane ZnO nanoštapiće pokazano je kako se sa dodatkom PVP-a povećava efekt kvašenja perovskitne otopine čime je povećana kontaktna površina FAPI perovskita i ZnO materijala.

Ispitana su svojstva fotonaponskih ćelija FAPI perovskita na TiO_2 i ZnO ETL slojevima sa Spiro – MeOTAD HTL slojem sa i bez dodatka PVP-a. Koristeći ZnO ETL sloj nije bilo moguće pripremiti funkcionalne fotonaponske ćelije sa FAPI perovskitom, te je TiO_2 ETL prikladniji sloj za pripremu ćelija perovskitnih materijala. Dodatak PVP-a značajno je narušio struju kratkog spoja fotonaponske ćelije, čime su dobivene prosječne efikasnosti od 0,19 % u slučaju dodatka PVP-a. S obzirom na temperaturu aniliranja FAPI perovskitnog sloja sa PVP-om, koja se nalazi iznad temperature staklišta polivinilpirolidona, dobiven je efekt blokiranja površine perovskita i narušavanja kontakta sa Spiro – MeOTAD HTL slojem, značajno povećavajući neželjene rekombinacije na granici materijala i povećavajući otpore unutar sustava. Dodatkom cezijevih kationa smanjena je temperatura potrebna za fazni prijelaz u kubičnu fazu ispod temperature staklišta PVP-a. Ispitana su svojstva fotonaponskih ćelija $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ perovskita na TiO_2 i ZnO ETL slojevima sa Spiro – MeOTAD HTL slojem sa i bez dodatka PVP-a. Fotonaponske ćelije sa ZnO ETL slojem sa i bez PVP-a, prosječne efikasnosti 3,06% bez PVP-a i 2,53% s PVP-om pokazale su lošije parametre ćelija u usporedbi sa TiO_2 ETL slojem. $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ perovskitne fotonaponske ćelije sa TiO_2 ETL slojem ostvarile su prosječne efikasnosti od 9,13% bez PVP-a i 7,38% s PVP-om. Mjerenjem ovisnosti maksimalne vrijednosti snage o vremenu pokazalo se kako uslijed rekombinacije nosioca naboja na granici perovskitnog sloja i Spiro – MeOTAD sloja efikasnost fotonaponskih ćelija sa dodatkom PVP-a eksponencijalno se smanjuje u ovisnosti o vremenu u usporedbi lineranog smanjenja za perovskitni sloj bez dodatka PVP-a.

Korištenjem polivinilpirolidona uspješno je stabilizirana struktura formamidinijevih perovskitnih filmova u okolišnim uvjetima. Dobivena optička i električna svojstva unutar zapremine tankog filma nisu narušena uključivanjem polimera u tanki film. S obzirom na pojavu nakupljanja polimera na površini tankog filma, prisutna rekombinacija fotonosioca naboja na granici faza aktivnog perovskitnog sloja i sloja za odvođenje šupljina dovodi do lošijih vrijednosti maksimalne snage fotonaponske ćelije u kontinuiranom radu. Pri dizajnu polimernih aditiva za fotonaponske ćelije, trebalo bi imati na umu ponašanje polimera s aspekta temperature staklišta i električnih svojstava polimera (npr. konjugiranih veza unutar polimera) čime bi se smanjila rekombinacija površini perovskitnog tankog filma u kontaktu sa slojem za odvođenje šupljina.

6. Literatura

- [1]. J. Horn, L. N. Rosenband, M. R. Smith, Reconceptualizing the Industrial Revolution, The MIT Press, 2010.
- [2]. URL: <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption> (pristup 01.03.2022.)
- [3]: C. Kittel, Thermal Physics, W. H. Freeman and Company, 1980.
- [4]: C. Persson, U. Lindefelt, B. E. Sernelius, Band gap narrowing in *n*-type and *p*-type 3C-, 2H-, 4H-, 6H-SiC, and Si., J. of App. Phys. 86 (1999) 4419–4427.
- [5]: L. E. Freznel Jr., Electronics Explained (Second Edition), Newnes, 2018, 159-194.
- [6]: M. Y. Levy, C. Honsberg, Rapid and precise calculations of energy and particle flux for detailed-balance photovoltaic applications, Solid State Electron. Lett. 50 (2006) 1400–1405.
- [7]: A. Smets, K. Jager, O. Isabella, R. Van Swaaij, M. Zeman, The Physics and Engineering of Photovoltaic Conversion, Technologies and Systems (1st edition), UIT Cambridge Ltd., 2016, 145-147.
- [8]: C. A. Gueymard, D. Myers, K. Emery, Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing, Sol Energy 73 (2002) 443–467.
- [9] T. Kim, J. Lim, S. Song, Recent Progress and Challenges of Electron Transport Layers in Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells, Energies 13 (2020) 5572-5588.
- [10] S. Li, Y.-L. Cao, W.-H. Li, Z.-S. Bo, A brief review of hole transporting materials commonly used in perovskite solar cells, Rare Met. 40 (2021) 40 2712–2729.
- [11]: URL: <http://webmineral.com/data/Perovskite.shtml> (pristup 01.03.2022.)
- [12]: V.M. Goldschmidt, Die Gesetze der Krystallochemie, Naturwissenschaften 14 (1926) 477–485.
- [13]: H. D. Megaw, Crystal Structure of Barium Titanate, Nature 155 (1945) 484–485.
- [14]: P. Lemmens, P. Millet, Spin – Orbit – Topology, a triptych, in “Quantum Magnetism”, Springer, 2004.
- [15] H. Schmid, Multi-ferroic magnetoelectrics, Ferroelectrics 162 (1994) 317-338.
- [16] M. Johnsson, P. Lemmens, Crystallography and Chemistry of Perovskites, S. Parkin (ur.) Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, Wiley, 2007.
- [17] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 6050–6051.
- [18]: P. Tonui, S.O. Oseni, G. Sharma, Q. Yan, G.T. Mola, Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status, Renew. Sustain. Energy Rev. 91 (2018) 1025-1044.
- [19]: G. Han, H. D. Hadi, A. Bruno, S. A. Kulkarni, T. M. Koh, L. H. Wong, C. Soci, N. Mathews, S. Zhang, S. G. Mhaisalkar, Additive Selection Strategy for High Performance Perovskite Photovoltaics, J. of Phys. Chem. C 122 (2018) 13884–13893.

- [20]: K.T. Butler, J. M. Frost, A. Walsh, Band alignment of the hybrid halide perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Mater. Horiz.* 2 (2015) 228-231.
- [21]: F. Brivio, A. B. Walker, A. Walsh, Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles, *APL Mater.* 1 (2013) 42111-42117.
- [22]: R. Comin, G. Walters, E. S. Thibau, O. Voznyy, Z.-H. Lu, E. H. Sargent, Structural, optical, and electronic studies of wide-bandgap lead halide perovskites, *J. Mater. Chem. C* 34 (2015) 8839–8843.
- [23]: T. Shi, H.-S. Zhang, W. Meng, Q. Teng, M. Liu, X. Yang, Y. Yan, H.-L. Yip, Y.-J. Zhao, Effects of organic cations on the defect physics of tin halide perovskites, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 15124–15129.
- [24]: T. Shi, W. J. Yin, F. Hong, K. Zhu, Y. Yan, Unipolar self-doping behavior in perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 103902-103908.
- [25]: Z. Su, Y. Chen, X. Li, S. Wang, Y. Xiao, The modulation of opto-electronic properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ crystal, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 11053–11058.
- [26]: T. Shi, W.-J. Yin, Y. Yan, Predictions for *p*-type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskites, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 25350–25354.
- [27]: T. Hellmann, C. Das, T. Abzieher, J. A. Schwenzler, M. Wussler, R. Dachauer, U. W. Paetzold, W. Jaegermann, T. Mayer, The Electronic Structure of MAPI-Based Perovskite Solar Cells: Detailed Band Diagram Determination by Photoemission Spectroscopy Comparing Classical and Inverted Device Stacks, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 2002129-2002140.
- [28]: C. Quarti, E. Mosconi, J. M. Ball, V. D’Innocenzo, C. Tao, Sa. Pathak, H. J. Snaith, A. Petrozza, F. De Angelis, Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition: implications for perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 155–163.
- [29]: T. Kollek, S. Polarz, Facet-controlled preparation of hybrid perovskite microcrystals in the gas phase and the remarkable effect on optoelectronic properties, *Cryst. Eng. Comm.* 19 (2017) 4615-4621.
- [30]: N. K. Noel, S. N. Habisreutinger, B. Wenger, M. T. Klug, M. T. Hörantner, M. B. Johnston, R. J. Nicholas, D. T. Moore, H. J. Snaith, A low viscosity, low boiling point, clean solvent system for the rapid crystallisation of highly specular perovskite films, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 145–152.
- [31]: C. Q. Xia, J. Peng, S. Poncé, J. B. Patel, A. D. Wright, T. W. Crothers, M. U. Rothmann, J. Borchert, R. L. Milot, H. Kraus, Q. Lin, F. Giustino, L. M. Herz, M. B. Johnston, Limits to Electrical Mobility in Lead-Halide Perovskite Semiconductors, *J. Phys. Chem. Lett.* 12 (2021) 3607–3617.
- [32]: E. M. Hutter, G. E. Eperon, S. D. Stranks, T. J. Savenije, Charge Carriers in Planar and Meso-Structured Organic–Inorganic Perovskites: Mobilities, Lifetimes, and Concentrations of Trap States, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3082-3091.

- [33]: Z. Chen, B. Turedi, A. Y. Alsalloum, C. Yang, X. Zheng, I. Gereige, A. AlSaggaf, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, Single-Crystal MAPbI₃ Perovskite Solar Cells Exceeding 21 % Power Conversion Efficiency, *ACS Energy Lett.* 4 (2019) 1258-1259.
- [34]: G. Niu, X. Guo, L. Wang, Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 8970-8980.
- [35]: M. Shirayama, M. Kato, T. Miyadera, T. Sugita, T. Fujiseki, S. Hara, H. Kadowaki, D. Murata, M. Chikamatsu, H. Fujiwara, Degradation mechanism of CH₃NH₃PbI₃ perovskite materials upon exposure to humid air, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 115501-115514.
- [36]: G. Abdelmageed, L. Jewell, K. Hellier, L. Seymour, B. Luo, F. Bridges, J. Z. Zhang, S. Carter, Mechanisms for light induced degradation in MAPbI₃ perovskite thin films and solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 233905-233911.
- [37]: Z. Yao, W. Zhao, S. Liu, Stability of the CsPbI₃ perovskite: from fundamentals to improvements, *J. Mater. Chem. A* 9 (2021) 11124–11144.
- [38]: B. Li, Y. Zhang, L. Fu, T. Yu, S. Zhou, L. Zhang, L. Yin, surface passivation engineering strategy to fully-inorganic cubic CsPbI₃ perovskites for high-performance solar cells, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1076-1084.
- [39]: V. A. Saleev, A. V. Shipilova, Ab initio modeling of band gaps of cesium lead halide perovskites depending on the dopant amount. *J. of Phys. Confe. Ser.* 1096 (2018) 012115-012123.
- [40]: M. T. Weller, O. J. Weber, J. M. Frost, A. Walsh, Cubic Perovskite Structure of Black Formamidinium Lead Iodide, α -[HC(NH₂)₂]PbI₃, at 298 K, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3209–3212.
- [41]: O. D. Miller, E. Yablonovitch, S. R. Kurtz, Strong Internal and External Luminescence as Solar Cells Approach the Shockley–Queisser Limit, *IEEE J. Photov.* 2 (2012) 303-311.
- [42]: M. A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith, The emergence of perovskite solar cells, *Nat. Photonics* 8 (2014) 506–514.
- [43]: K. Druzbicki, R. Lavén, J. Armstrong, L. Malavasi, F. Fernandez-Alonso, M. Karlsson, Cation Dynamics and Structural Stabilization in Formamidinium Lead Iodide Perovskites, *J. Phys. Chem. Lett.* 12 (2021) 3503–3508.
- [44]: A. K. Al-Mousoi, M. S. Mehde, A. M. Al-Gebori, Annealing temperature effects on the performance of the perovskite solar cells, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 757 (2020) 012039-012049.
- [45]: F. Cordero, F. Craciun, F. Trequattrini, A. Generosi, B. Paci, A. M. Paoletti, G. Pennesi, Stability of Cubic FAPbI₃ from X-ray Diffraction, Anelastic, and Dielectric Measurements, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019) 2463–2469.
- [46]: K. Ho, M. Wei, E. H. Sargent, G. C. Walker, Grain Transformation and Degradation Mechanism of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Perovskite under Humidity and Light, *ACS Energy Lett.* 6 (2021) 934–940.

- [47]: G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, H. J. Snaith, Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 982-989.
- [48]: J.-W. Lee, D.-J. Seol, A.-N. Cho, N.-G. Park, High-Efficiency Perovskite Solar Cells Based on the Black Polymorph of $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$, *Adv. Mater.* 26 (2014) 4991-4998.
- [49]: A. A. Zhumekenov, M. I. Saidaminov, M. A. Haque, E. Alarousu, S. P. Sarmah, B. Murali, I. Dursun, X.-H. Miao, A. L. Abdelhady, T. Wu, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, Formamidinium Lead Halide Perovskite Crystals with Unprecedented Long Carrier Dynamics and Diffusion Length, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 32-37.
- [50]: A. A. Petrov, E. A. Goodilin, A. B. Tarasov, V. A. Lazarenko, P. V. Dorovatovskii, V. N. Khrustalev, Formamidinium iodide: crystal structure and phase transitions. *Acta Crystallogr. Section E Crystallogr. Commun.* 73 (2017) 569-572.
- [51]: F. Alam, D. J. Lewis, Thin films of formamidinium lead iodide (FAPbI₃) deposited using aerosol assisted chemical vapour deposition (AACVD). *Sci. Rep.* 10 (2020) 79291-79298.
- [52]: V. L. Pool, B. Dou, D. G. Van Campen, T. R. Klein-Stockert, F. S. Barnes, S. E. Shaheen, M. I. Ahmad, M. F. A. M. van Hest, M. F. Toney, Thermal engineering of FAPbI₃ perovskite material via radiative thermal annealing and in situ XRD, *Nat. Commun.* 8 (2017) 14075-14083.
- [53]: A. Luongo, B. Brunetti, S. V. Cipriotti, A. Ciccioli, A. Latini, Thermodynamic and Kinetic Aspects of Formamidinium Lead Iodide Thermal Decomposition, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 21851-21861.
- [54]: H.-B. Kim, H. Choi, J. Jeong, S. Kim, B. Walker, S. Song, J. Y. Kim, Mixed solvents for the optimization of morphology in solution-processed, inverted-type perovskite/fullerene hybrid solar cells, *Nanoscale* 6 (2014) 6679-6685.
- [55]: F. Cheng, X. Jing, R. Chen, J. Cao, J. Yan, Y. Wu, X. Huang, B. Wu, N. Zheng, N-methyl-2-pyrrolidone as an Excellent Coordinative Additive with a Wide Operating Range for Fabricating High-Quality Perovskite Films. *Inorg. Chem. Fron.* 6 (2019) 2458-2463.
- [56]: B. Cai, W.-H. Zhang, J. Qiu, Solvent engineering of spin-coating solutions for planar-structured high-efficiency perovskite solar cells, *Chinese J. of Catal.* 36 (2015) 1183-1190.
- [57]: J. Lian, Q. Wang, Y. Yuan, Y. Shao, J. Huang, Organic solvent vapor sensitive methylammonium lead trihalide film formation for efficient hybrid perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 9146-9151.
- [58]: C. D. Angel-Olarte, H. Moreno-García, G. Palestino. One-step method for the fabrication of high-quality perovskite thin-films under ambient conditions: Stability, morphological, optical, and electrical evaluation, *Thin Solid Films* 717 (2021) 138438-138472.
- [59]: X.-G. Sun, Z.-F. Shi, Y. Li, L.-Z. Lei, S. Li, D. Wu, T.-T. Xu, Y.-T. Tian, X.-J. Li, Effect of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ concentration on the physical properties of solution-processed organometal halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *J. Alloys Compd.* 706 (2017) 274-279.
- [60]: D. Bi, W. Tress, M. I. Dar, P. Gao, J. Luo, C. Renevier, K. Schenk, A. Abate, F. Giordano, J.-P. C. Baena, J.-D. Decoppet, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, A.

Hagfeldt, Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites, *Sci. Adv.* 2 (2016) e1501170-e1501178.

[61]: M. Liu, M. Johnston, H. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature* 501 (2013) 395–398.

[62]: J. Burschka, N. Pellet, S. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. Nazeeruddin, M. Gratzel, Sequential deposition as a route to highperformance perovskite-sensitized solar cells, *Nature* 499 (2013) 316–319.

[63]: C.-H. Chiang, J.-W. Lin, C.-G. Wu, One-step fabrication of a mixed-halide perovskite film for a high-efficiency inverted solar cell and module, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 13525–13533.

[64]: M. Adnan, Z. Irshad, J. K. Lee, Facile all-dip-coating deposition of highly efficient $(\text{CH}_3)_3\text{NPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite materials from aqueous non-halide lead precursor, *RSC Advances* 10 (2020) 29010–29017.

[65]: N. Jeon, J. Noh, Y. Kim, W. Yang, S. Ryu, S. Seok, Solvent engineering for highperformance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, *Nat. Mater.* 13 (2014) 897–903.

[66]: M. Salado, L. Calio, R. Berger, S. Kazim, S. Ahmad, Influence of the mixed organic cation ratio in lead iodide based perovskite on the performance of solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 27148-27157.

[67]: Z. Li, M. Yang, J.-S. Park, S.-H. Wei, J. J. Berry, K. Zhu, Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys, *Chem. Mater.* 28 (2016) 284-292.

[68]: N. Li, Y. Luo, Z. Chen, X. Niu, X. Zang, J. Lu, R. Kumar, J. Jiang, H. Liu, X. Guo, B. Lai, G. Brocks, Q. Chen, S. Tao, D. P. Fenning, H. Zhou, Microscopic Degradation in Formamidinium-Cesium Lead Iodide Perovskite Solar Cells under Operational Stressors, *Joule* 4 (2020) 1743-1758.

[69]: M. Kim, T. K. Lee, I. W. Choi, H. W. Choi, Y. Jo, J. Lee, G.-H. Kim, S. K. Kwak, D. S. Kim, Effects of cation size and concentration of cationic chlorides on the properties of formamidinium lead iodide based perovskite solar cells, *Sustain. Energy Fuels* 4 (2020) 3753-3763.

[70]: S. N. Ruddlesden, P. Popper, The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure, *Acta Cryst.* 11 (1958) 54-55.

[71]: J.-W. Lee, Z. Dai, T.-H. Han, C. Choi, S.-Y. Chang, S.-J. Lee, N. De Marco, H. Zhao, P. Sun, Y. Huang, Y. Yang, 2D perovskite stabilized phase-pure formamidinium perovskite solar cells, *Nat. Commun.* 9 (2018) 3021-3031.

[72]: T. Niu, J. Lu, M.-C. Tang, D. Barrit, D.-M. Smilgies, Z. Yang, J. Li, Y. Fan, T. Luo, I. McCulloch, A. Amassian, S. Liu, K. Zhao, High performance ambient-air-stable FAPbI_3 perovskite solar cells with molecule-passivated Ruddlesden–Popper/3D heterostructured film, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 3358-3366.

[73]: J.-W. Lee, H.-S. Kim, N.-G. Park, Lewis Acid–Base Adduct Approach for High Efficiency Perovskite Solar Cells, *Acc. Chem. Res.* 49 (2016) 311-319.

- [74]: J.-W. Lee, Z. Dai, C. Lee, H. Mo Lee, T.-H. Han, N. De Marco, O. Lin, C. S. Choi, B. Dunn, J. Koh, D. Di Carlo, J. H. Ko, H. D. Maynard, Y. Yang, Tuning Molecular Interactions for Highly Reproducible and Efficient Formamidinium Perovskite Solar Cells via Adduct Approach, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 631-6324.
- [75]: H. Xiong, G. DeLuca, Y. Rui, B. Zhang, Y. Li, Q. Zhang, H. Wang, E. Reichmanis, Modifying Perovskite Films with Polyvinylpyrrolidone for Ambient-Air-Stable Highly Bendable Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 41 (2018) 35385-35394.
- [76]: B. Li, Y. Zhang, L. Fu, T. Yu, S. Zhou, L. Zhang, L. Yin, Surface passivation engineering strategy to fully-inorganic cubic CsPbI₃ perovskites for high-performance solar cells, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1076-1084.
- [77]: J. Yan, N. Li, Y. Ai, Z. Wang, W. Yang, M. Zhao, C. Shou, B. Yan, J. Sheng, J. Ye, Enhanced perovskite crystallization by the polyvinylpyrrolidone additive for high efficiency solar cells, *Sustain. Energy Fuels* 3 (2019) 3448-3454
- [78]: L. Veeramutuhu, F.-C. Liang, Z.-X. Zhang, C.-J. Cho, E. Ercan, C.-C. Chueh, W.-C. Chen, R. Borsali, C.-C. Kuo, Improving the Performance and Stability of Perovskite Light-Emitting Diodes by a Polymeric Nanothick Interlayer-Assisted Grain Control Process, *ACS Omega* 15 (2020) 8972-8981.
- [79]: M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley, 2006.
- [80]: M. Abdi-Jalebi, M. I. Dar, A. Sadhanala, E. M. J. Johansson, M. Pazoki, *Optical absorption and photoluminescence spectroscopy, Characterization Techniques for Perovskite Solar Cell Materials*, Elsevier, 2019.
- [81]: J. Gong, S. Krishnan, *Dye-Sensitized Solar Cells*, Academic Press, 2019.
- [82]: J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties And Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Phys. Status Solid B* 15 1(966) 627– 637.
- [83]: M. Burgelman, P. Nollet, S. Degrave, Modelling polycrystalline semiconductor solar cells, *Thin Solid Films* 21 (2000) 527–532.
- [84]: H. Miyamae, N. Yoshinaho, N. Miharu, The Crystal Structure of Lead(II) Iodide-Dimethylsulphoxide_(1/2), PbI₂(DMSO)₂, *Chem. Lett.* 6 (1980) 663–664.
- [85]: N. Jeon, J. Noh, Y. Kim, W. Yang, S. Ryu, S. Il Seok, Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells, *Nature Mater* 13 (2014) 897–903.
- [86]: W. T. M. Van Gompel, R. Herckens, G. Reekmans, B. Ruttens, J. D’Haen, P. Adriaensens, L. Lutsen, D. Vanderzande, Degradation of the Formamidinium Cation and the Quantification of the Formamidinium–Methylammonium Ratio in Lead Iodide Hybrid Perovskites by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018). 4117–4124.
- [87]: C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 9019–9038.
- [88]: S. Gu, R. Lin, Q. Han, Y. Gao, H. Tan, J. Zhu, Tin and Mixed Lead–Tin Halide Perovskite Solar Cells: Progress and their Application in Tandem Solar Cells, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1907392-1907408.

- [89]: J. T.-W. Wang, Z. Wang, S. Pathak, W. Zhang, D. W. deQuilettes, F. Wisnivesky-Rocca-Rivarola, J. Huang, P. K. Nayak, J. B. Patel, H. A. M. Yusof, Y. Vaynzof, Efficient perovskite solar cells by metal ion doping, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2892–2901.
- [90]: A. A. Petrov, S. A. Fateev, V. N. Khrustalev, Y. Li, P. V. Dorovatovskii, Y. V. Zubavichus, E. A. Goodilin, A. B. Tarasov, Formamidinium Haloplumbate Intermediates: The Missing Link in a Chain of Hybrid Perovskites Crystallization, *Chem. Mater.* 32 (2020) 7739–7745.
- [91]: J. C. Hamill, J. Schwartz, Y.-L. Loo, Influence of Solvent Coordination on Hybrid Organic–Inorganic Perovskite Formation. *ACS Energy Lett.* 3 (2017) 92–97.
- [92]: G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, H. J. Snaith, Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 982–989.
- [93]: T. Wang, B. Daiber, J. M. Frost, S. A. Mann, E. C. Garnett, A. Walsh, B. Ehrler, Indirect to direct bandgap transition in methylammonium lead halide perovskite, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 509–515.
- [94]: V. Sarritzu, N. Sestu, D. Marongiu, X. Chang, Q. Wang, S. Masi, S. Colella, A. Rizzo, A-Gocalinska, E. Pelucchi, M. L. Mercuri, F. Quochi, M. Saba, A. Mura, G. Bongiovanni, Direct or Indirect Bandgap in Hybrid Lead Halide Perovskites?, *Adv. Opt. Mater.* 6 (2018) 1701254–1701262.
- [95]: B. Park, N. Kedem, M. Kulbak, D. Lee, W. Yang, N. Jeon, J. Seo, G. Kim, K. Kim, T. Shin, G. Hodes, D. Cahen, S. Seok, Understanding how excess lead iodide precursor improves halide perovskite solar cell performance, *Nat. Commun.* 9 (2018) 3301–3309.
- [96]: S.-H. Turren-Cruz, A. Hagfeldt, M. Saliba, Methylammonium-free, high-performance and stable perovskite solar cells on a planar architecture, *Science* 362 (2018) 449–453.
- [97]: H.-J. Du, W.-C. Wang, J.-Z. Zhu, Device simulation of lead-free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskite solar cells with high efficiency, *Chin. Phys. B* 25 (2016) 108802–108811.
- [98]: M. D. Stamate, On the dielectric properties of dc magnetron TiO_2 thin films, *Appl. Surf. Sci.* 218 (2003) 318–323.
- [99]: S. Bansal, P. Aryal, Evaluation of new materials for electron and hole transport layers in perovskite based solar cells through SCAPS-1D simulations, *IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* (2016) 5–10.
- [100]: D. Liu, T.L. Kelly, Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques, *Nat. Photonics* 8 (2014) 133–138.
- [101]: S. Karthick, S. Velumani, J. Boucle, Experimental and SCAPS simulated formamidinium perovskite solar cells: A comparison of device performance, *Sol. Energy* 205 (2020) 349–357.
- [102]: S. Abdelaziz, A. Zekry, M. Abouletta, Investigating the performance of formamidinium tin-based perovskite solar cell by SCAPS simulation, *Opt. Mater.* 101 (2020) 109738–109746.

- [103]: G. E. Eperon, T. Leijtens, K. A. Bush, R. Prasanna, T. Green, J. Wang, D. P. McMeekin, G. Volonakis, R. L. Milot, R. May, A. Palmstrom, D. J. Slotcavage, R. A. Belisle, J. B. Patel, E. Parrott, R. Sutton, W. Ma, F. Moghadam, B. Conings, A. Babayigit, H.-G. Boyen, S. Bent, F. Giustino, L. Herz, M. B. Johnston, M. McGehee, H. Snaith, (2016) Perovskite-perovskite tandem photovoltaics with optimized bandgaps, *Science* 354 (2016) 861–865.
- [104]: H. J. Snaith, Present status and future prospects of perovskite photovoltaics, *Nat. Mater.* 17 (2018) 372–376.
- [105]: J. Shi, Y. Li, Y. Li, D. Li, Y. Luo, H. Wu, Q. Meng, From Ultrafast to Ultraslow: Charge-Carrier Dynamics of Perovskite Solar Cells, *Joule* 2 (2018) 879-901.
- [106]: B. Liu, X. Zou, J. Cheng, T. Ling, Y. Yao, D. Chen, C. Chang, X. Yu, J. Wang, Z. Zhou, G. Li, Effect of Low-Concentration Rb⁺ Mixing on Semiconductor Majority Charge Carriers Type Of Perovskite Light-Absorption Layer by Using Two-Step Spin-Coating Method, *Coatings* 10 (2020) 10 627-638.
- [107]: J. Shi, H. Wei, S. Lv, X. Xu, H. Wu, Y. Luo, D. Li, Q. Meng, Control of Charge Transport in the Perovskite CH₃NH₃PbI₃ Thin Film, *Chem. Phys. Chem.* 16 (2015) 842-847.
- [108]: C. Bi, Y. Shao, Y. Yuan, Z. Xiao, C. Wang, Y. Gao, J. Huang, Understanding the formation and evolution of interdiffusion grown organolead halide perovskite thin films by thermal annealing, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 18508-18514.
- [109]: G. C. Xing, N. Mathews, S. Y. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T. C. Sum, Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃, *Science* 324 (2013) 344-347.
- [110]: F. Hao, C. C. Stoumpos, P. Guo, N. Zhou, T. J. Marks, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, Solvent-Mediated Crystallization of CH₃NH₃SnI₃ Films for Heterojunction Depleted Perovskite Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* (137) 2015 11445-11452.
- [111]: W. Shockley, W. T. Read, Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons, *Phys. Rev.* 87 (1952) 835-842.
- [112]: W. L. Tan, Y. Y. Choo, W. Huang, X. Jiao, J. Lu, Y. B. Cheng, C. R. McNeill, Oriented Attachment as the Mechanism for Microstructure Evolution in Chloride-Derived Hybrid Perovskite Thin Films, *ASC Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 39930-39939.
- [113]: Y. Yang, H. Peng, C. Liu, Z. Arain, Y. Ding, S. Ma, X. Liu, T. Hayat, A. Alsaedi, S. Dai, Bi-functional additive engineering for high-performance solar cells with reduced trap density, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 6450-6458.
- [114]: A. Bag, R. Radhakrishnan, R. Nekovei, R. Jeyakumar, Effect of absorber layer, hole transport layer thicknesses, and its doping density on the performance of perovskite solar cells by device simulation, *Solar Energy* 196 (2020). 177–182.
- [115]: M. Saliba, J. P. Correa-Baena, C. M. Wolff, M. Stollerfoht, N. Phung, S. Albrecht, D. Neher, A. Abate, How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (*n-i-p*) and Inverted (*p-i-n*) Architectures, *Chem. Mater.* 30 (2018) 4193-4201.
- [116]: S. Guarnera, A. Abate, W. Zhang, J. M. Foster, G. Richardson, A. Petrozza, H. J. Snaith, Improving the Long-Term Stability of Perovskite Solar Cells with a Porous Al₂O₃ Buffer Layer, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 432-437.

- [117]: V. Babu, R. F. Pineda, T. Ahmad, A. O. Alvarez, L. A. Castriotta, A. Di Carlo, F. Fabregat-Santiago, K. Wojciechowski, Improved Stability of Inverted and Flexible Perovskite Solar Cells with Carbon Electrode, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 5126-5134.
- [118]: N. Mundhaas, Z. J. Yu, K. A. Bush, H. Wang, J. Häusele, S. Kavadiya; D. M. McGehee, Z. C. Holman, Series Resistance Measurements of Perovskite Solar Cells Using J_{sc} - V_{oc} Measurements, *Sol. RRL* 3 (2019) 1800378-1800385.
- [119]: M. Brecker, M. Wark, Sequentially Deposited Compact and Pinhole-Free Perovskite Layers via Adjusting the Permittivity of the Conversion Solution, *Z. Naturforsch. A* 74 (2019) 655-663.
- [120]: R. Singh, S. Sandhu, J. J. Lee, Elucidating the effect of shunt losses on the performance of mesoporous perovskite solar cells, *Solar Energy* 139 (2019) 956-961.
- [121]: J. M. C. da Silva Filho, V. A. Ermakov, F. C. Marques, Perovskite Thin Film Synthesised from Sputtered Lead Sulphide, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1563-1571.
- [122]: G. D. Cody, Urbach edge of crystalline and amorphous silicon: a personal review, *J. Non-Cryst. Solids* 141 (1992) 3-15.
- [123]: F. Urbach, The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324-1330.
- [124]: S. Abe, Y. Toyozawa, Interband Absorption Spectra of Disordered Semiconductors in the Coherent Potential Approximation, *J. Phys. Soc. Jpn.* 50 (1981) 2185-2194.
- [125]: W. Li, K. Zhao, H. Zhou, W. Yu, J. Zhu, Z. Hu, J. Chu, Precursor solution temperature dependance of the optical constants, band gap and Urbach tail in organic-inorganic hybrid halide perovskite films, *J. App. Phys. D* 52 (2018) 045103
- [126]: J. Yang, B. D. Siempelkamp, E. Mosconi, F. De Angelis, T. L. Kelly, Origin of the Thermal Instability in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Thin Films Deposited on ZnO, *Chem. Mater.* 27 (2015) 4229-4236.
- [127]: D. Y. Son, J. H. Im, H. S. Kim, N. G. Park, 11% Efficient Perovskite Solar Cell Based on ZnO Nanorods: An Effective Charge Collection System, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 16567-16573.
- [128]: D. Bi, G. Boschloo, S. Schwartzmuller, L. Yang, E. M. J. Johansson, A. Hagfeldt, Efficient and stable $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -sensitized ZnO nanorod array solid-state solar cell, *Nanoscale* 5 (2013) 11686-11691.
- [129]: M. Kalin, M. Polajnar, The correlation between the surface energy, the contact angle and the spreading parameter, and their relevance for the wetting behaviour of DLC with lubricating oils, *Tribol. Int.* 66 (2013) 225-233.
- [130]: J. M. Wu, Y. R. Chen, Y. H. Lin, Rapidly synthesized ZnO nanowires by ultraviolet decomposition process in ambient air for flexible photodetector, *Nanoscale* 3 (2011) 1053-1058.
- [131]: S. Ohtik, Low cost, non-vacuum techniques for the preparation of thin/thick films for photovoltaic applications, *Prog. Cryst. Growth Charact* 17 (1988) 171-240.

[132]: J. W. Lee, S. G. Kim, J. M. Yang, Y. Yang, N. G. Park, Verification and mitigation of ion migration in perovskite solar cells, *APL Materials* 7 (2019) 041111-041120.

[133]: D. T. Turner, A. Schwartz, The glass transition temperature of poly(*N*-vinylpyrrolidone) by differential scanning calorimetry, *Polymer* 26 (1985) 757–762.

[134]: H.-S. Kim, J.-Y. Seo, S. Akin, E. Simon, M. Fleischer, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, A. Hagfeldt, Power output stabilizing feature in perovskite solar cells at operating condition: Selective contact-dependent charge recombination dynamics, *Nano Energy* 61 (2019) 126-131.

7. Popis slika, tablica, kratica i simbola

Slike

Slika 1. Svjetska potrošnja energije po izvorima.

Slika 2. Energijski dijagrami vodiča, poluvodiča i izolatora.

Slika 3. Shematski prikaz procesa fotopobude poluvodičkog materijala.

Slika 4. Energijski dijagram (a) *p*-tipa i (b) *n*-tipa poluvodiča.

Slika 5. (a) Shema *p-n* spoja i (b) njegov energijski dijagram.

Slika 6. *I-V* dijagram i sheme (a) propusne i (b) nepropusne polarizacije.

Slika 7. Osnovni elementi (a) komercijalne fotonaponske ćelije na bazi silicija i (b) perovskitne ćelije.

Slika 8. *I-V* karakteristike fotodiode u (a) mraku i (b) svjetlu sa pripadajućim strujnim krugovima.

Slika 9. Strujno – naponska karakteristika i parametri fotonaponske ćelije.

Slika 10. Ekvivalentni strujni krug fotonaponske diode.

Slika 11. Energije valentnih i vodljivih vrpca različitih poluvodiča.

Slika 12. Osnovna struktura perovskita ABX_3 .

Slika 13. Uobičajene perovskitne oktaedarske BX_6 geometrije različitih faza: a) kubična, b) tetragonska i c) rompska.

Slika 14. Struktura organskih kationa metilamonija i formamidinija.

Slika 15. Proračuni Goldschmidtovog faktora tolerancije za ionske radijuse $APbI_3$ perovskita.

Slika 16. Shematski prikaz degradacije MAPI tankog filma.

Slika 17. a) Kubična α faza ($\langle 111 \rangle$ pogled) i b) heksagonska δ faza ($\langle 001 \rangle$ pogled) FAPI perovskita.

Slika 18. Ponavljajuća jedinica polimera polivinilpirolidona.

Slika 19. Shema rendgenske difrakcije.

Slika 20. Mjerna geometrija GIXRD metode.

Slika 21. Mjerna konfiguracija GIXRD metode.

Slika 22. Dijagram Jablonskoga.

Slika 23. Eksperimentalni postav za mjerenje (a) apsorpcije i (b) fotoluminiscencije.

Slika 24. SEM slike FAPbI₃ tankih filmova bez dodatka klorbenzena pri (a) malom i (b) većem uvećanju i sa dodatkom 50 μL klorbenzena pri (c) malom i (d) većem uvećanju.

Slika 25. SEM slike FAPbI₃ tankih filmova sa dodatkom: (a) 50 μL, (b) 100 μL, (c) 150 μL i (d) 200 μL klorbenzena.

Slika 26. SEM slike FAPbI₃ tankih filmova u otapalima: (a) čisti DMSO, (b) V(DMSO):V(DMF) = 4:1, (c) V(DMSO):V(DMF) = 1:1, i (d) V(DMSO):V(DMF) = 1:4 i (e) čisti DMF.

Slika 27. NMR spektri

Slika 28. SEM slike FAPbI₃ tankih filmova pri koncentracijama: (a) 0,15 mol L⁻¹, (b) 0,5 mol L⁻¹, (c) 1 mol L⁻¹.

Slika 29. Debljina FAPbI₃ tankih filmova, množinske koncentracije otopine 1 mol L⁻¹, pri različitim brzinama kružnog oblaganja.

Slika 30. Teorijski difraktogrami (a) α – kubične FAPbI₃ strukture i (b) δ – heksagonske FAPbI₃ strukture sa pripadajućim kristalnim ravninama simetrije.

Slika 31. Eksperimentalni difraktogrami formamidinijevih olovnih perovskitnih tankih filmova različitih halidnih sastava (prvi dio)

Slika 32. Eksperimentalni difraktogrami formamidinijevih olovnih perovskitnih tankih filmova različitih halidnih sastava (drugi dio)

Slika 33. Primjer rezultata transmisije i refleksije za uzorak FAPbI₃.

Slika 34. Taucovi dijagrami za (a) direktni i (b) indirektni energijski procijep.

Slika 35. Difraktogrami FAPI₃ tankog filma kroz period od 2 mjeseca.

Slika 36. Omjeri (100) ravnina FAPI₃ tankih filmova različitih udjela formamidinijevog i olovovog (II) kationa u vremenu.

Slika 37. Taucov dijagram Rb_{0,05}Cs_{0,10}FA_{0,85}PbI₃ perovskita.

Slika 38. (a) Difraktogram Rb_{0,05}Cs_{0,10}FA_{0,85}PbI₃ perovskita nakon sinteze i nakon 90 sati; (b) relativni intenziteti [100] ravnine Rb_{0,05}Cs_{0,10}FA_{0,85}PbI₃ perovskita u vremenu.

Slika 39. (a) Slika ćelije i (b) strujno – naponska karakteristika Rb_{0,05}Cs_{0,10}FA_{0,85}PbI₃ perovskitne fotonaponske ćelije uz TiO₂ kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL.

Slika 40. Raspon vrijednosti parametara funkcionalnih Rb_{0,05}Cs_{0,10}FA_{0,85}PbI₃ perovskitnih fotonaponskih ćelija uz TiO₂ kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL.

Slika 41. (a) Struktura $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,10}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$ fotonaponske ćelije, (b) SEM mikrografi poprečnog presjeka i (c) energijski dijagram perovskitne ćelije.

Slika 42. Strujno – naponska karakteristika eksperimentalne i simulirane perovskitne fotonaponske ćelije.

Slika 43. Promjena parametara fotonaponske ćelije sa promjenom koncentracije akceptora N_A .

Slika 44. Brzina rekombinacije kao funkcija N_A s obzirom na udaljenost od pozadine fotonaponske ćelije (el. kontakti).

Slika 45. Brzina rekombinacije kao funkcija N_t s obzirom na udaljenost od pozadine fotonaponske ćelije (el. kontakti).

Slika 46. Promjena parametara fotonaponske ćelije sa promjenom koncentracije defekata N_t .

Slika 47. Promjena parametara fotonaponske ćelije sa promjenom debljine perovskitnog sloja.

Slika 48. Promjena parametara fotonaponske ćelije sa promjenom serijskog otpora.

Slika 49. Promjena parametara fotonaponske ćelije sa promjenom otpora sporednog električnog toka.

Slika 50. Rezultati računalne optimizacije $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,10}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$ perovskitne fotonaponske ćelije.

Slika 51. Difraktogrami smjese FAPI perovskita i PVP polimera koncentracije 12 mg mL^{-1} pri različitim temperaturama.

Slika 52. Utjecaj koncentracije PVP-a na udio kubične i heksagonske faze s obzirom na vrijeme i temperature aniliranja.

Slika 53. Usporedba difraktograma FAPI tankog filma bez PVP-a i s dodatkom PVP-a masene koncentracije 8 mg mL^{-1} .

Slika 54. Difraktogrami koji pokazuju tijek degradacije (a) čistog FAPI tankog filma i (b) s dodatkom PVP-a masene koncentracije 8 mg mL^{-1} .

Slika 55. FTIR spektar upravo pripremljenih čistog FAPI tankog filma i filma s dodatkom PVP-a masene koncentracije 8 mg mL^{-1} .

Slika 56. FTIR spektar degradacije (a) čistog FAPI tankog filma i (b) filma s dodatkom PVP-a masene koncentracije 8 mg mL^{-1} .

Slika 57. (a) Potpuni XPS spektar FAPI tankih filmova sa i bez PVP-a te uvećani segmenti (b) 4f orbitala olova i (c) 3d orbitala jodida

Slika 58. Uvećani XPS spektar FAPI tankih filmova (a) bez PVP-a i (b) sa PVP-om oko energije 1s orbitala ugljika.

Slika 59. Transmisija i refleksija FAPI perovskita sa i bez PVP-a.

Slika 60. (a) Odnos $(\alpha E)^2$ u ovisnosti o energiji fotona E FAPI tankog filma sa i bez polimera i (b) uvećano područje za procjenu E_g iznosa.

Slika 61. Fotoluminiscentni spektri FAPI tankih filmova sa i bez dodatka PVP-a.

Slika 62. Ovisnost koeficijenta apsorpcije α o energiji fotona E uz grafičku procjenu iznosa Urbachove energije E_u .

Slika 63. Difraktogrami (a) FAPI tankog filma bez PVP-a i (b) FAPI tankog filma s dodatkom PVP-a masene koncentracije 8 mg mL^{-1} .

Slika 64. SEM mikrografi (a) površine i (c) poprečnog presjeka FAPI tankog filma bez PVP-a i (b) površine i (d) poprečnog presjeka FAPI tankog filma s dodatkom PVP-a na ZnO nanoštapićima

Slika 65. Kontaktni kut (a) DMF/DMSO na staklu, (b) DMF/DMSO sa PVP-om na staklu (b) DMF/DMSO na ZnO i (d) DMF/DMSO sa PVP-om na ZnO.

Slika 66. Električna provodnost FAPI tankih filmova na ZnR podlozi sa (a, b) i bez (c,d) PVP-a pri grijanju (a, c) i hlađenju (b, d).

Slika 67. (a) Temperaturna ovisnost o istosmjernoj (DC) provodnosti za FAPI tanke filmove na ZnR sa i bez PVP-a i (b) DC provodnost na $30 \text{ }^\circ\text{C}$ prije grijanja, pri $100 \text{ }^\circ\text{C}$ te na $30 \text{ }^\circ\text{C}$ nakon hlađenja.

Slika 68. Mjerenje fotovodljivosti FAPI tankih filmova na ZnR sa i bez PVP-a pri frekvenciji od 1 Hz nakon 15 i 60 s izlaganja zračenju od 100 mW cm^{-2} .

Slika 69. Raspon vrijednosti parametara funkcionalnih FAPI perovskitnih fotonaponskih ćelija (a) bez PVP-a i (b) sa PVP-om uz TiO_2 kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL.

Slika 70. Prosječne $I - V$ karakteristike FAPI fotonaponskih ćelija (a) bez PVP-a i (b) sa PVP-om uz TiO_2 kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL.

Slika 71. Difraktogram $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ perovskita sa dodatkom 8 mg mL^{-1} PVP-a.

Slika 72. AFM mikrografije (a) FAPI perovskita bez PVP-a i (b) FAPI perovskita sa 8 mg mL^{-1} PVP-a aniliranog pri $200 \text{ }^\circ\text{C}$ te (c) $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ perovskita bez PVP-a i (d) $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ perovskita sa 8 mg mL^{-1} PVP-a aniliranog pri $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Slika 73. Dubinski profili i omjeri atomskih masa $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ perovskita (a) bez PVP-a i (b) sa 8 mg mL^{-1} PVP-a.

Slika 74. Raspon vrijednosti parametara funkcionalnih $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ perovskitnih fotonaponskih ćelija (a) bez PVP-a i (b) sa PVP-om uz TiO_2 kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL.

Slika 75. Prosječne $I - V$ karakteristike $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ fotonaponskih ćelija (a) bez PVP-a i (b) sa PVP-om uz TiO_2 kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL.

Slika 76. Raspon vrijednosti parametara funkcionalnih $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ perovskitnih fotonaponskih ćelija (a) bez PVP-a i (b) sa PVP-om uz ZnO kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL.

Slika 77. Prosječne $I - V$ karakteristike $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ fotonaponskih ćelija (a) bez PVP-a i (b) sa PVP-om uz ZnO kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL.

Slika 78. Praćenje iznosa efikasnosti pri maksimalnom umnošku struje i napona za $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ fotonaponskih ćeliju bez PVP-a i sa PVP-om uz TiO_2 kao ETL i spiro-OMeTAD kao HTL.

Tablice

Tablica 3.1. Popis korištenih kemikalija

Tablica 4.1. Vrijednosti energijskog pocjepa, E_g , za direktni i indirektni prijelaz

Tablica 4.2. Usporedba parametara fotonaponske ćelije eksperimentalnih i literaturnih $\text{Rb}_{0,05}\text{Cs}_{0,10}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$ perovskita

Tablica 4.3. Poluvodički parametri modelne perovskitne fotonaponske ćelije

Tablica 4.4. Parametri eksperimentalne i simulirane fotonaponske ćelije

Tablica 4.5. Parametri fotonaponske ćelija nakon simulacijske optimizacije

Tablica 4.6. Vrijednosti kontaktnog kuta za otapalo smjesu otapala i PVP-a

Tablica 4.7. Istosmjerna električna provodnost (σ_{DC}) i aktivacijska energija (E_{DC}) za FAPI tanke filmove sa i bez PVP-a na ZnR podlogama

Kratice

α koeficijent absorpcije

E_u Urbachova energija

σ_{DC} istosmjerna električna provodnost

E_{DC} aktivacijska energija istosmjerne struje

σ površinska napetost

σ_n vjerojatnosti rekombinacije elektrona na defektima
 σ_p vjerojatnosti rekombinacije šupljina na defektima
 E_c energija najniže vodljive vrpce
 E_v energija najviše valentne vrpce
 v_{th} termičke brzine elektrona i šupljina
 N_c efektivna gustoća energijskih razina vodljive
 N_v efektivna gustoća energijskih valentne vrpce
 E_t energijska stanja defekata
 n_i gustoća intrinzičnih nosioca naboja
 N_A koncentracija donora uz valentnu vrpcu
 N_D koncentracija donora uz vodljivu vrpcu
 N_t gustoća defekata
 t faktorom tolerancije
 n_1, n_2 faktori idealnosti
 P_{in} ulazna snaga zračenja
 η efikasnost fotonaponske ćelije
 A površina fotonaponske ćelije
 J_{ph} struja fotopobude
 D_1 idealne diode
 D_2 neidealne diode
 R_s serijski otpor
 R_{sh} otpor sporednom toku elektrona
 I_{mp} vrijednost struje pri maksimalnoj snazi fotonaponske ćelije
 V_{mp} vrijednost struje pri maksimalnoj snazi fotonaponske ćelije
 FF faktor ispune
 V_{OC} napon otvorenog strujnog kruga
 I_{SC} struja kratkog spoja

ϵ energija elektrona
 n faktor idealnosti fotonaponske ćelije
 I_L strujni tok generiran fotopobudom
 μ Fermijev nivo
 T termodinamička temperatura
 k_B Boltzmannova konstanta
 E_g energijski procijep
 L duljine difuzije
 D difuzivnost
 τ vrijeme života
 J gustoća usmjerenog toka elektrona ili šupljina
 I tok struje
 I_0 struja zasićenja
 V napon
 q naboj elektrona ili nosioca
 n brojnost elektrona
 p brojnost šupljina
 τ vrijeme života nosioca naboja
 μ mobilnost nosioca naboja
 E električno polje
XPS rendgenska fotoelektroskopija
SEM skenirajući elektronski mikroskop
AFM mikroskop atomskih sila
HTL sloj za odvođenje šupljina
ETL sloj za odvođenje elektrona
ZnO cinkov oksid
ZnR cinkov oksid nanostrukturiran u obliku štapića

TiO₂ titanijev(IV) oksid
DMSO dimetilsulfoksid
DMF dimetilformamid
GIXRD redgenska difrakcija za mali upadni kut
PVP polivinilpirolidon
CsPI cezijev olovov (II) jodid
FAPI formamidinijev olovov (II) jodid
MAPI metilamonijev olovov (II) jodid
OHP organo-metalni halidni perovskiti
DFT teorija funkcionala gustoće
EDA⁺ etilendiaminov kation
EA⁺ etilamonijev kation
Rb⁺ rubidijev kation
Cs⁺ cezijev kation
MA⁺ metilamonijev kation
FA⁺ formamidinijev kation

8. Životopis

Vedran Kojić [REDACTED] pohađa osnovnu školu "Voltino" te prirodoslovno-matematičku V. gimnaziju. Tijekom srednjoškolskog obrazovanja pokazuje velik interes prema retorici, čime osvaja nagradu za najbolji govor "Govorničke škole" Filozofskog fakulteta pod vodstvom emeritusa prof. Ive Škarića, drugo mjesto na državnom natjecanju u debati te sudjelovanje u hrvatskoj reprezentaciji na natjecanju u Belgiji pod temom "Plastics Europe". Interes spram prirodnih predmeta presudio je upisu studija Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije 2009. godine. Tokom studija sudjeluje kao demonstrator na nekoliko kolegija – *Opća kemija, Fizikalna kemija I i II, Termodinamika realnih sustava*. Uz sudjelovanje u nastavi, nagrađen je stipendijom Jutarnjeg lista i INA-e za studentski projekt "Fazna ravnoteža kapljevina-kapljevina trokomponentnog sustava ionska kapljevina – tiofen – *n*-heksan", tematike završnog i diplomskog rada. Tijekom rada na Institutu Ruđer Bošković djeluje kao neposredan mentor Marku Rukavini na izradi rada nagrađenog Rektorovom nagradom "Elektrokemijska sinteza samoorganizirajućih TiO₂ NT i dekoriranje površine sa svrhom primjene u fotokatalitičkom reaktoru za razgradnju 1H-benzotriazola". Objavio je 5 radova u znanstvenim časopisima citiranim u CC bazi te sudjelovao sa 11 sažetaka na znanstvenim skupovima. Koautor je Zbirke zadataka iz kemije za četvrti razred gimnazije i Priručnika za državnu maturu iz kemije u nakladi Školske knjige te scenarist stripa o klimatskim promjenama "Profesor Pol" u sklopu projekta "CO2GO" Britanske ambasade u Zagrebu.