

# Kristalizacija tankih manganitnih prevlaka izlaganjem intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti

---

Vlašić, Tea

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:149:159704>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-24**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Tea Vlašić**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, rujan 2023.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja Tea Vlašić

Predala je izrađen diplomski rad dana: 18. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Jelena Macan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Doc. dr. sc. Petar Kassal, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Katarina Mužina, viši asistent, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Kristina Zagajski Kučan, poslijedoktorand, Sveučilište  
u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
(zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog  
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 21. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tea Vlašić

KRISTALIZACIJA TANKIH MANGANITNIH PREVLAKA IZLAGANJEM  
INTENZIVNOJ PULSIRAJUĆOJ SVJETLOSTI

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof.dr.sc. Jelena Macan

Neposredni voditelj: Andreja Žužić, mag. ing. cheming.

Članovi povjerenstva: prof. dr. sc. Jelena Macan

doc. dr. sc. Petar Kassal

dr. sc. Katarina Mužina

Zagreb, rujan 2023.

*Zahvaljujem se prof.dr.sc. Jeleni Macan što mi je pristala biti mentor diplomskog rada, te na ukazanom povjerenju, savjetima i komentarima prilikom samog pisanja.*

*Posebno hvala Andreji Žužić, mag. ing. cheming. na pomoći tijekom rada na eksperimentalnom dijelu, pristupačnosti, savjetima, potpori te na ugodnoj radnoj atmosferi.*

*Zahvaljujem Marku Zubaku, mag. ing. cheming. i doc. dr. sc. Petru Kassalu iz Zavoda za Opću i anorgansku kemiju Fakulteta na mogućnosti rada s IPL-om, te dr.sc. Krešimiru Salamonu i dr.sc. Davoru Gracinu iz Zavoda za fiziku materijala Instituta „Ruđer Bošković“ na difrakcijskoj analizi tankih filmova i optičkim mjerenjima.*

*Na posljetku bih htjela zahvaliti obitelji i prijateljima. Bez vas moje godine studiranja ne bi bile toliko ispunjene i posebne. Hvala vam što ste bili uz mene kada mi je to bilo potrebno, pružili mi potporu i bili moj oslonac te me naučili strpljenju i upornosti. Hvala vam na dijeljenju svih radosnih, ali i onih manje sretnih trenutaka.*

*Ovaj je rad sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom UIP-2020-02-9139 i DOK-2021-02-2362.*

## Sažetak

Cilj ovog rada bio je sintetizirati tanke filmove lantanovog manganita ( $\text{LaMnO}_3$ ) i proučiti njihova svojstva za primjenu u perovskitnim solarnim ćelijama koje se sve više proučavaju kao alternativa silicijevim solarnim ćelijama. Solarne ćelije predstavljaju zeleni izvor energije te su građene od više slojeva, a upravo su slojevita struktura i sastavi slojeva na bazi perovskita glavni predmeti istraživanja zbog velike učinkovitosti i potencijala za raznovrsnu primjenu.

Karakteristični  $\text{LaMnO}_3$  tanki filmovi pripremljeni su iz viskozne otopine metalnih nitrata kompleksiranih dodatkom limunske kiseline. Sinteza je provedena prema postupku samozapaljenja, ali je prekidana u trenutku geliranja. Viskozna otopina prekursora je na staklene podloge nanošena postupkom prevlačenja rotacijom, a kristalizacija otopine prekursora u manganitnu fazu provedena je koristeći novoproučavanu tehniku intenzivne pulsirajuće svjetlosti (IPL). IPL fototretman pokazao se kao prikladan, ekonomičan i djelotvoran postupak za stvaranje potrebnih tankih filmova. Kao rezultat pripreme dobiveni su tanki filmovi hrapave površine s kristaliziranom  $\text{LaMnO}_3$  strukturnom fazom te popratnim nusproduktima. Mjerenjem optičkih svojstava pripremljenih materijala otkriveno je kako uzorci posjeduju optički procjep između 1,3 i 1,5 eV. Dobivene vrijednosti slažu se s ostalim proučavanim materijalima koji svoju uporabu pronalaze u strukturi solarnih ćelija. Tanke filmove  $\text{LaMnO}_3$  koji su dobiveni izlaganjem intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti potrebno je detaljnije proučavati i optimirati njihova svojstva kako bi imali mogućnost uporabe kao aktivni sloj u anorganskim perovskitnim solarnim ćelijama.

Ključne riječi:

intenzivna pulsirajuća svjetlost, lantanov manganit, optička svojstva, perovskitne solarne ćelije, tanki filmovi

## *Crystallization of thin manganite coatings using intense pulsed light*

### Abstract

The aim of this work was to synthesize lanthanum manganite ( $\text{LaMnO}_3$ ) thin films and study their properties for application in perovskite solar cells, which are increasingly being studied as an alternative to silicon solar cells. Solar cells represent a green source of energy and have a structure of several layers, and precisely the layered structure and composition of layers based on perovskite are the main subjects of research due to their high efficiency and potential for various applications.

Characteristic  $\text{LaMnO}_3$  thin films were prepared from a viscous solution of metal nitrates complexed with the addition of citric acid. The synthesis was carried out using autocombustion process, but it was interrupted at the moment of gelation. The viscous precursor solution was applied to the glass substrates by spin coating method, and the crystallization of the precursor solution into the manganite phase was carried out using the newly studied technique of intense pulsed light (IPL). IPL phototreatment has proven to be a suitable, economical and effective procedure for creating the necessary thin films. As a result of the preparation, thin films with a rough surface and with a crystallized  $\text{LaMnO}_3$  structural phase and accompanying byproducts were obtained. By measuring the optical properties of the prepared materials, it was revealed that the samples had an optical gap between 1.3 and 1.5 eV. The obtained values agreed with other studied materials that found their use in the structure of solar cells.  $\text{LaMnO}_3$  thin films obtained by exposure to intense pulsed light need to be studied in more detail and their properties need to be optimized in order to have the possibility of being used as an active layer in inorganic perovskite solar cells.

### Key words:

intense pulsed light, lanthanum manganite, optical properties, perovskite solar cells, thin films

# **Sadržaj**

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	3
2.1. Perovskitni spojevi.....	3
2.1.1. Lantanov manganit .....	5
2.2. Primjena perovskita u solarnim ćelijama .....	7
2.3. Metode nanošenja tankih filmova.....	9
2.4. Tehnika intenzivne pulsirajuće svjetlosti .....	12
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	15
3.1. Sinteza lantanovog manganita ( $\text{LaMnO}_3$ ) .....	15
3.2. Priprema tankih filmova .....	17
3.3. Tehnike karakterizacije pripremljenih tankih filmova .....	21
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	22
4.1. Morfologija tankih filmova.....	22
4.2. Rendgenska difrakcijska analiza .....	25
4.3. Optička svojstva tankih filmova $\text{LaMnO}_3$ .....	26
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	31
<b>6. LITERATURA</b> .....	32
<b>7. PRILOZI</b> .....	35



## 1. UVOD

Svjedoci smo kako se svakim danom sve više razvija ljudsko društvo, dolazi do povećanja populacije i rasta životnog standarda. Osim napretka društva, bio on tehnološki ili medicinski, svaki razvoj može donijeti razne probleme koji se pokušavaju otkriti i otkloniti na što bolji, pristupačniji i ekološki prihvatljiviji način. Za razvoj društva i poboljšanje kvalitete svakodnevnog života upotrebljava se mnogo energije, a za njenu proizvodnju se i dalje koriste primarni izvori kao što su fosilna goriva (nafta, zemni plin, ugljen) što rezultira povećanom emisijom ugljičnog dioksida ( $\text{CO}_2$ ) i ostalih štetnih spojeva u okoliš [1]. Kao pokušaj rješavanja problema vezanih uz manjak energije i onečišćenje okoliša doneseni su razni međunarodni sporazumi i zakonske regulative. Za održivost društva i osiguranje bolje budućnosti te otklanjanje siromaštva i promicanje socioekonomske uključenosti, Ujedinjeni narodi (engl. *United Nations*, UN) su 2015. godine usvojili Ciljeve održivog razvoja (engl. *Sustainable Development Goals*, SDGs) [2,3]. Znanstvenici, inženjeri i tehnolozi sve više proučavaju nove, tzv. zelene tehnologije temeljene na obnovljivim izvorima energije čiji udio u ukupnoj proizvodnji električne energije postupno raste [1]. Upravo korištenje obnovljivih izvora energije pridonosi smanjenju emisija  $\text{CO}_2$  u atmosferu i smanjuje utjecaj na klimatske promjene. Prirodni izvori energije kao što su Sunce i vjetar najbolja su opcija za budućnost i upravljanje energijom jer posjeduju sjajna svojstva vezana uz pristupačnost, isplativost i učinkovitost u usporedbi s raznim konvencionalnim izvorima energije. Uz mnoštvo prednosti koje se pripisuju obnovljivim izvorima energije, važno je spomenuti i njihove mane poput ovisnosti o atmosferskim pojavama što dovodi do nepouzdanosti u količini isporučene energije i variranja snage. Sa svrhom zaštite okoliša i stabilnosti isporuke energije znanstvenici se bave istraživanjima atomske energije te solarne energije iz Zemljine orbite.

Jedan od najviše proučavanih obnovljivih izvora energije je Sunčeva, odnosno solarna energija te su dijelovi i materijali za solarne ćelije sve češće istraživani elementi važni za razvoj solarne tehnologije. U području istraživanja i razvoja novih, funkcionalnih i jeftinih materijala veliki značaj sredinom dvadesetog stoljeća počinju imati perovskiti, posebice perovskitni oksidi [4]. Perovskiti su spojevi koji se klasificiraju u skupinu keramike. Opća formula im je  $\text{ABX}_3$ , gdje A predstavlja kation, B dvovalentni metalni ion, a X halidni ion ili ion kisika [5]. Višestruka svojstva perovskitnih spojeva poput elektronske i ionske vodljivosti, magnetskih i optičkih svojstava te katalitičke aktivnosti čine ih atraktivnima za istraživanje i potencijalne praktične primjene, naročito za proizvodnju i pohranu energije [6].

Za primjenu u solarnim ćelijama važno je sintetizirati određeni perovskitni spoj, dobiti tanki film spoja i okarakterizirati svojstva tankog filma kako bi vidjeli zadovoljava li kriterije

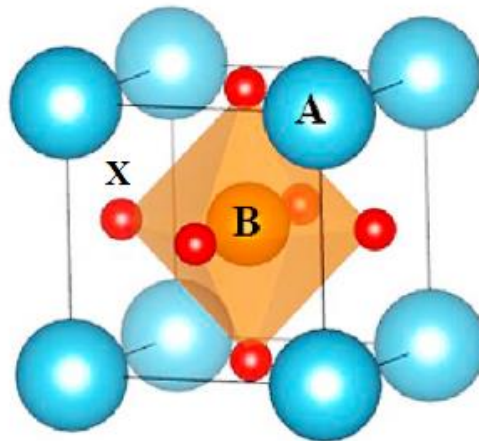
potrebne za upotrebu. Za dobivanje tankog filma perovskita potrebno je pretvoriti tekuće sintetizirani spoj, odnosno otopinu u kruto stanje spoja. Najčešće se takav proces kristalizacije provodi pri visokim temperaturama u pećima, žarenjem. Danas se proučavaju nove tehnike kristalizacije kako bi se smanjila energijska potrošnja prilikom sinteze te kako bi se dobio toplinski manje oštećen produkt. U tu svrhu, u ovom radu istražena je tehnika intenzivne pulsirajuće svjetlosti (engl. *Intense pulsed light*, IPL). Tehnika koristi ksenonsku lampu kao izvor svjetlosne i toplinske energije, a određeni ponavljajući intenzitet bljeskova omogućava brzo stvaranje krute faze spoja, odnosno kristalizaciju spoja i nastanak tankog filma.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Perovskitni spojevi

Perovskiti su skupina funkcionalnih materijala te se klasificiraju u podskupinu keramike. Izraz „perovskit“ ili „perovskitna struktura“ često se koriste kao istoznačnice [7]. Zapravo, perovskit je vrsta minerala kojeg je otkrio njemački znanstvenik Gustav Rose 1839. na gorju Ural, a nazvan je po grofu Levu Aleksejeviču Perovskom, utemeljitelju Ruskog geografskog društva. Perovskitna struktura je naziv za kristalnu strukturu spojeva koji imaju istu strukturu kao i prvi otkriveni perovskitni mineral  $\text{CaTiO}_3$ , pa se takvi spojevi kraće također nazivaju perovskiti. Danas se perovskiti najčešće opisuju općenitom formulom  $\text{ABX}_3$  [8]. U navedenoj formuli X predstavlja anion halogenog elementa (I,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), kisika, te rjeđe sumpora ili dušika [6]. Stoga se perovskiti mogu podijeliti na perovskitne halide i okside. U halidnim perovskitima je mjesto A obično popunjeno anorganskim ili organskim jednovalentnim kationom, tipično metilamonijevim ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ), dok B predstavlja dvovalentni metalni ion ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ). S druge strane, u perovskitnim oksidima se na položaju A nalazi kation zemnoalkalijskog metala (Ca, Sr, Ba) ili metala rijetkih zemalja (La, Ce, Nd), dok se na mjestu B nalazi ion prijelaznog metala (Mn, Fe, Ti) oktaedarski koordiniran anionima kisika.

Idealna perovskitna struktura je kubična (Slika 1.), ali uslijed zamjene kationa na A i B mjestima može doći do izobličenja koje dovodi do strukturne stabilizacije. Znanstvenici i inženjeri materijala često proučavaju perovskite upravo zbog njihove izražene kemijske i strukturne fleksibilnosti te izvanrednih fizičkih i kemijskih svojstava (svojstva apsorpcije svjetla, elektronska i ionska vodljivost, magnetska, feroelektrična i dielektrična svojstva, katalitička aktivnost) [8]. Neke od potencijalnih primjena perovskita su u gorivnim ćelijama s čvrstim oksidom kao elektrolitom, baterijama, magnetskim hladnjacima, uređajima za pohranu podataka i solarnim ćelijama.



**Slika 1.** Idealna kubična perovskitna struktura

A - zemnoalkalijski kation ili kation rijetkog zemnog metala (Sr, Ca, Ba, La, Nd itd.),

B - kation prijelaznog metala (Cr, Mn, Fe, Ti itd.), X - anion kisika [8]

Primjena perovskitnih halida podosta je proučavana posebice u solarnim ćelijama zbog posjedovanja vrlo dobrih optičkih svojstava i svojstva fotoelektričnog efekta. Njihov veliki nedostatak je osjetljivost na okolišne uvjete te prisutnost izuzetno toksičnog olova u strukturi pa se sve više istraživanja usmjerava na perovskitne okside i njihove raznovrsne primjene [9]. Međutim, perovskitni oksidi su prašci crne boje što stvara izazov u pripravi tankog prozirnog filma za primjenu u solarnim ćelijama.

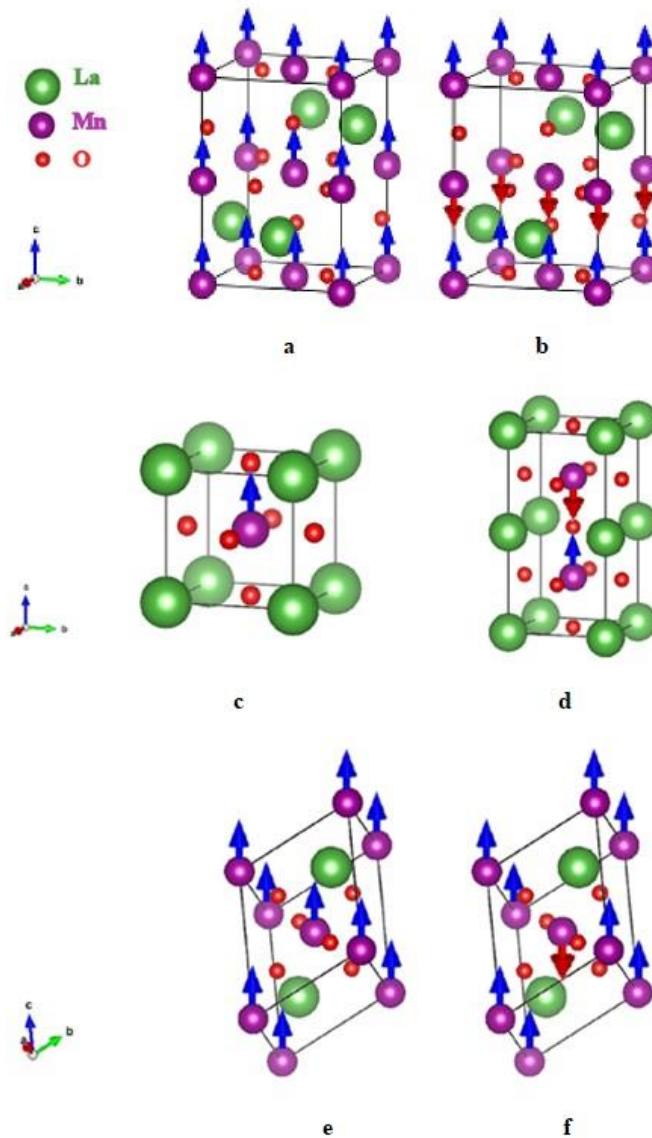
Strukturna iskrivljenja i defekti kristalne rešetke perovskitnih oksida imaju važan utjecaj na svojstva bitna za transport u energetske primjenama [8]. Prijenos iona kisika u strukturi potenciran je mehanizmom nastanka praznina (šupljina). Do stvaranja praznina kisika u strukturi dolazi ako se trovalentni ion A-mjesta supstituira dvovalentnim ionom, te se na taj način zadržava elektroneutralnost i povećava ionska vodljivost kisika. Također, nestehiometrija kisika dovodi do stvaranja naboja mješovite valencije iona na B-mjestu, što olakšava elektronsku vodljivost Zenerovim mehanizmom dvostruke izmjene. U ovom mehanizmu najvažniji proces je „skakanje“ elektrona iz *d*-šupljine pri čemu dolazi do redukcije  $\text{Mn}^{4+}$ , odnosno do oksidacije  $\text{Mn}^{3+}$  iona. Na primjer, u vezi  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}$  elektron će s  $\text{Mn}^{3+}$  „skočiti“ na  $\text{Mn}^{4+}$  preko mosta koji čini kisikov atom i na taj način se  $\text{Mn}^{3+}$  oksidira u  $\text{Mn}^{4+}$ , a  $\text{Mn}^{4+}$  reducira u  $\text{Mn}^{3+}$ . Nakon tog postupka veza dobiva novi izgled:  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$  jer se elektron sad nalazi na lijevoj strani, odnosno na lijevom manganu.

### 2.1.1. Lantanov manganit

Lantanov manganit ( $\text{LaMnO}_3$ , LMO) predstavlja prototip za manganite metala rijetkih zemalja s perovskitnom strukturom (Slika 1.) [11]. Dopirani materijali na bazi  $\text{LaMnO}_3$  pokazuju različita fizikalna, magnetska, izolacijska te metalna svojstva, poput električne i toplinske vodljivosti. Ta svojstva potječu od miješanih valencija mangana ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ) koje nastaju uslijed dopiranja trovalentnog kationa metala rijetkih zemalja dvovalentnim kationom poput  $\text{Ca}^{2+}$  ili  $\text{Sr}^{2+}$  kako bi se zadržala elektroneutralnost spoja [12].

Istraživanja  $\text{LaMnO}_3$  strukture su pokazala da može tvoriti stabilnu kubičnu, ortorompsku ili romboedarsku strukturu (Slika 2.) [12]. Struktura je ovisna o temperaturi te  $\text{LaMnO}_3$  pokazuje različitu snagu elektroničkih interakcija u sustavu zbog promjene temperature [12,13]. Na niskim temperaturama i na sobnoj temperaturi lantanov manganit posjeduje ortorompsku strukturu. U takvoj strukturi ion mangana okružen je sa šest iona kisika tvoreći  $\text{MnO}_6$  oktaedre koji dijele kutove. Zagrijavanjem spoja mijenja se struktura: prvo postaje kubična te daljnjim zagrijavanjem, pri temperaturama iznad  $736,85\text{ }^\circ\text{C}$  [14], kristalizira u romboedarsku strukturu. Pojava magnetizma u  $\text{LaMnO}_3$  postoji zbog neizravne interakcije razmjene između rijetkog zemnog elementa (La) i elementa prijelaznog metala (Mn) preko atoma kisika [12]. Uočeno je i da magnetski momenti La i O atoma imaju vrlo niske vrijednosti, dok najveću vrijednost momenta ima atom mangana, koji je blizu vrijednosti ukupnog momenta.

Spoj  $\text{LaMnO}_3$  je najčešće pripremljen reakcijom u čvrstom stanju između oksida i karbonata sastavnih metala te kao takav ima svojstva izolacijskog perovskita s bazno centriranom ortorompskom kristalnom rešetkom i obično sadrži oko 10 %  $\text{Mn}^{4+}$  [15]. Izobličenja u strukturi  $\text{LaMnO}_3$  potječu od metalnih kationa, a povećanjem sadržaja  $\text{Mn}^{4+}$  može doći do promjene kristalne rešetke (nastanka romboedarske, a zatim i kubične strukture). Za shvaćanje prirode spoja i njegovog ponašanja u primjeni važno je poznavati interakcije između atoma, tj. vrste veza koje atomi tvore unutar spoja. Provedena mjerenja pokazuju kako postoji hibridizacija između atoma mangana i kisika, a to ukazuje na kovalentni karakter veze između ta dva atoma [12]. Uz to, raspodjela naboja oko atoma lantana pokazuje da je veza između La i O ionska. Osim rasporeda atoma i vrsta veza unutar spoja, važan čimbenik koji govori o mogućnosti primjene spoja kao aktivnog sloja u sklopu solarne ćelije je optički procijep (engl. *Band gap*,  $E_g$ ). Optički procijep predstavlja energiju elektronskih prijelaza iz stanja valentne vrpce u stanje vodljive vrpce, a vrijednosti energije ovise o strukturi spoja [12].



**Slika 2.** Strukturne konfiguracije LaMnO<sub>3</sub>:

(a) i (b) ortorompska faza, (c) i (d) kubična faza, (e) i (f) romboedarska faza.

Plave strelice označavaju spin prema gore, a crvene strelice označavaju spin prema dolje [12].

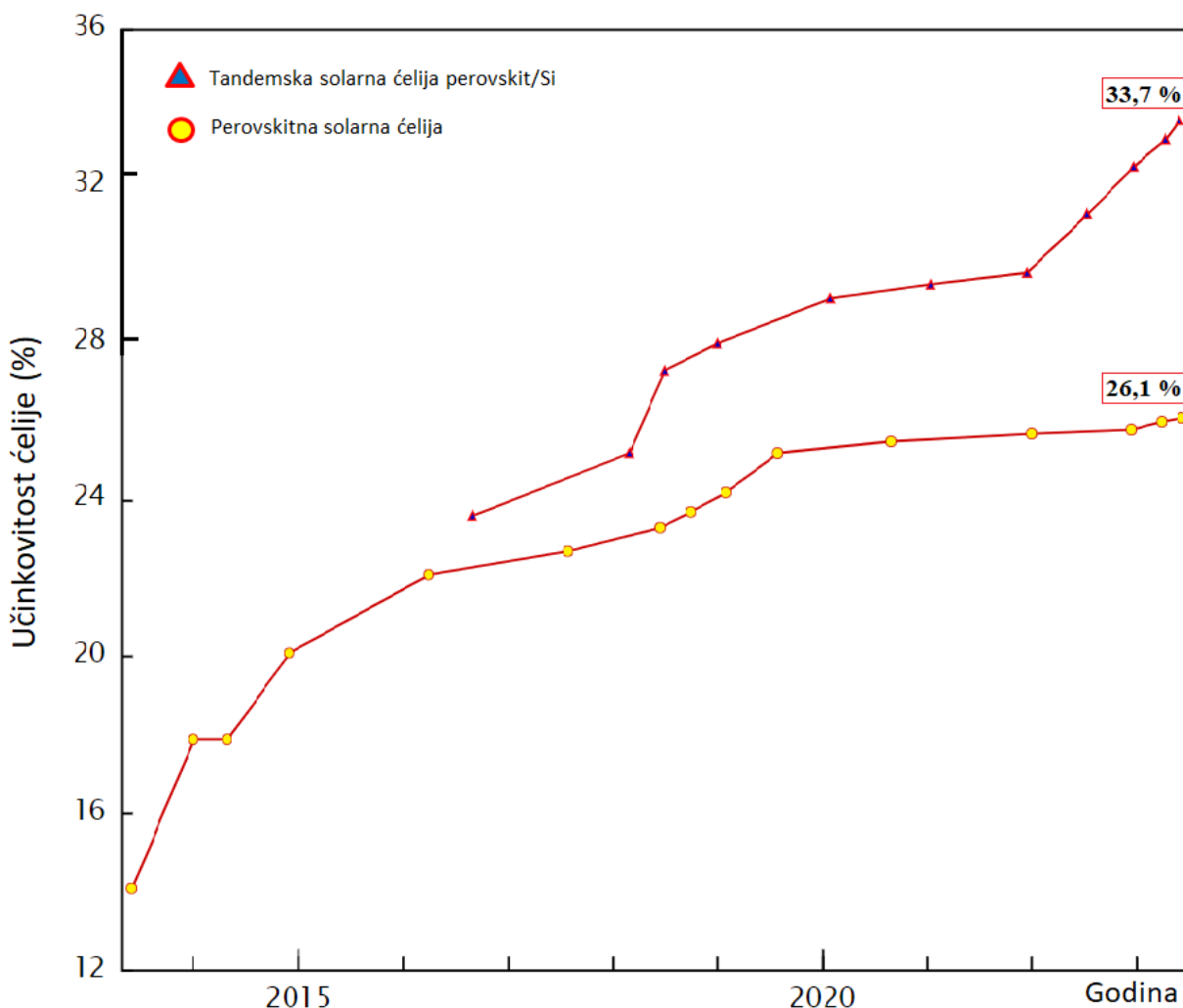
Različite strukture spoja te veze među atomima unutar strukture imaju značajan utjecaj na mnoga svojstva sintetiziranih spojeva. Proučavajući i mjereći različite pokazatelje svojstava dolazi se do uvida u prirodu spoja, istražuju se različiti oblici materijala te se donose zaključci o mogućnostima implementacije, optimiranja svojstava i konačnoj primjeni u raznim sklopovima [15].

## 2.2. Primjena perovskita u solarnim ćelijama

Fotonaponske solarne ćelije koriste poluvodiče za pretvaranje svjetlosne energije u električnu energiju [16]. To se odvija tako da Sunčeva svjetlost pobuđuje elektrone u poluvodičkom materijalu, koji zatim protječu kroz vodljive elektrode i proizvode električnu energiju. Najčešće korišteni poluvodički materijal u solarnim ćelijama je silicij [16]. Zbog svojih poluvodičkih svojstava ima mogućnost apsorpcije širokog spektra Sunčevog zračenja i stabilan je. Nedostatak predstavlja skup i višestupnjeviti proces proizvodnje koji koristi mnogo energije za stvaranje konvencionalnih solarnih ploča koje posjeduju silicijeve kristale visoke čistoće. Znanstvenici su, u potrazi za alternativom, iskoristili prilagodljivost perovskita za stvaranje poluvodiča koji ima svojstva slična silicijskim poluvodičima [16].

Perovskitna solarna ćelija uključuje perovskitni strukturirani spoj (najčešće hibridni organsko-anorganski materijal na bazi olovova ili kositrova halida) kao aktivni sloj koji apsorbira svjetlost [17]. Perovskiti posjeduju intrinzična svojstva poput širokog apsorpcijskog spektra Sunčevog zračenja, brzog odvajanja naboja, velike transportne udaljenosti elektrona i šupljina, i mnoga druga, što ih čini obećavajućim materijalima za solarne ćelije. Perovskitne solarne ćelije raznih sastava mogu se proizvesti jednostavnim tehnikama taloženja sintetiziranog poluvodičkog spoja što čini proces njihove proizvodnje jeftinijim i ekonomičnijim jer se troši malo energije, a različite formulacije pokazale su i visoku učinkovitost pretvorbe Sunčeve energije u električnu [18].

Prva stabilna solarna ćelija od tankog filma perovskita sastavljena je 2012. godine, a kao sloj koji apsorbira svjetlost korišteni su olovni halogenidi [16]. Učinkovitost takve solarne ćelije, odnosno pretvorbe svjetlosnog fotona u elektron iznosila je oko 10 %. Daljnjim istraživanjima je učinkovitost perovskitnih solarnih ćelija znatno narasla, a zabilježeni laboratorijski rekord iznosi 26,1 % (Slika 3.). Istraživanja perovskitnih ćelija uključuju i kombinaciju konvencionalnih silicijevih solarnih ćelija s perovskitnim solarnim ćelijama (takozvani tandem „perovskit na siliciju“). Korištenje modificiranog sklopa od više fotonaponskih materijala omogućuje tandemskim uređajima veću učinkovitost pretvorbe energije od učinkovitosti samih perovskitnih ćelija, a iznos takvih tandemskih ćelija prelazi 33 % (vidljivo na Slici 3.) [16,18].

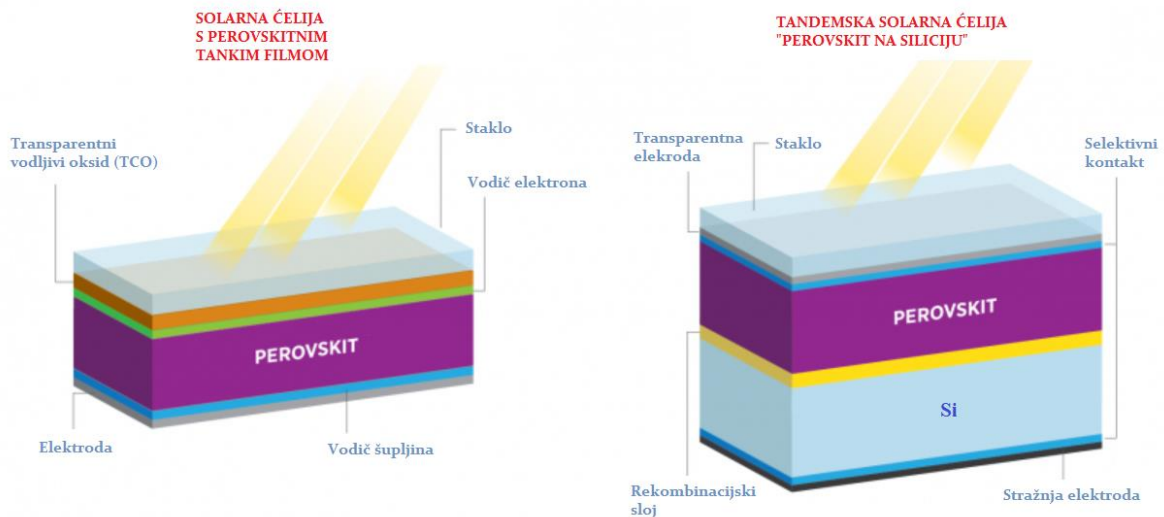


*Slika 3.* Razvoj učinkovitosti perovskitnih solarnih ćelija [19]

Složena građa perovskitnih i tandemskih solarnih ćelija sastoji se od više povezanih slojeva sa zasebnih funkcijama (Slika 4.). Također, postoji potencijal za razvoj solarne ćelije sastavljene od dva perovskitna sloja različitog sastava, tj. tandem perovskit-perovskit [18].

Brz razvoj mogao bi dovesti do komercijalizacije visokoučinkovitih perovskitnih solarnih ćelija koje zamjenjuju konvencionalne silicijske solarne ćelije, te potaknuti proučavanje perovskitnih spojeva bez toksičnog olova [16]. Znanstvenici i inženjeri istražuju stabilnost i površinu aktivnog sloja, nove kemijske formulacije perovskita, različite proizvodne procese, dizajn novih ćelija (slojeve uređaja, elektrode za prikupljanje električnog naboja, električne kontakte, materijale za kapsuliranje), strategije zaštite i degradaciju materijala u okolišu tijekom proizvodnje ili rada te sam životni vijek perovskitnih solarnih ćelija [18].



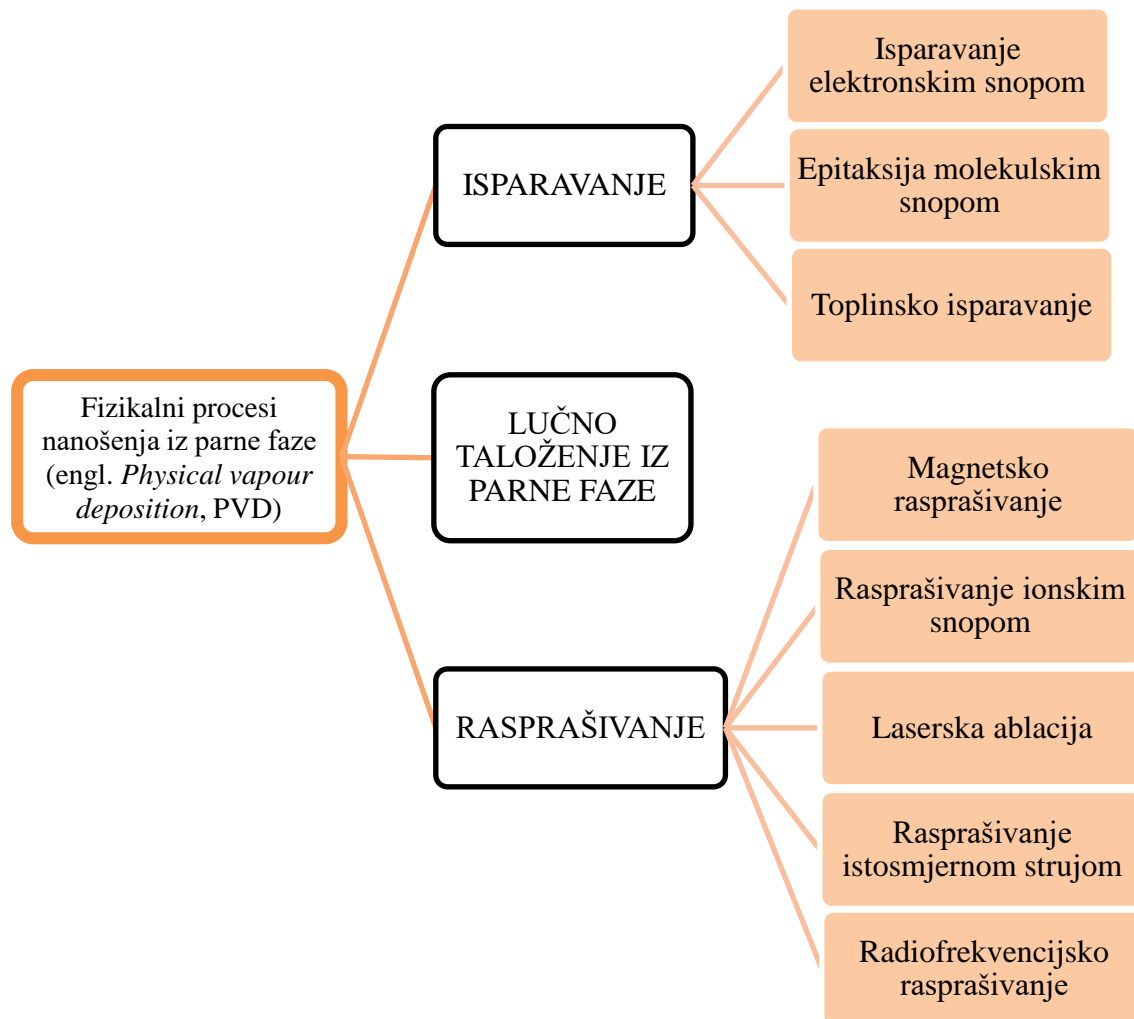


**Slika 4.** Presjek perovskitne solarne ćelije i tandemske solarne ćelije [18]

### 2.3. Metode nanošenja tankih filmova

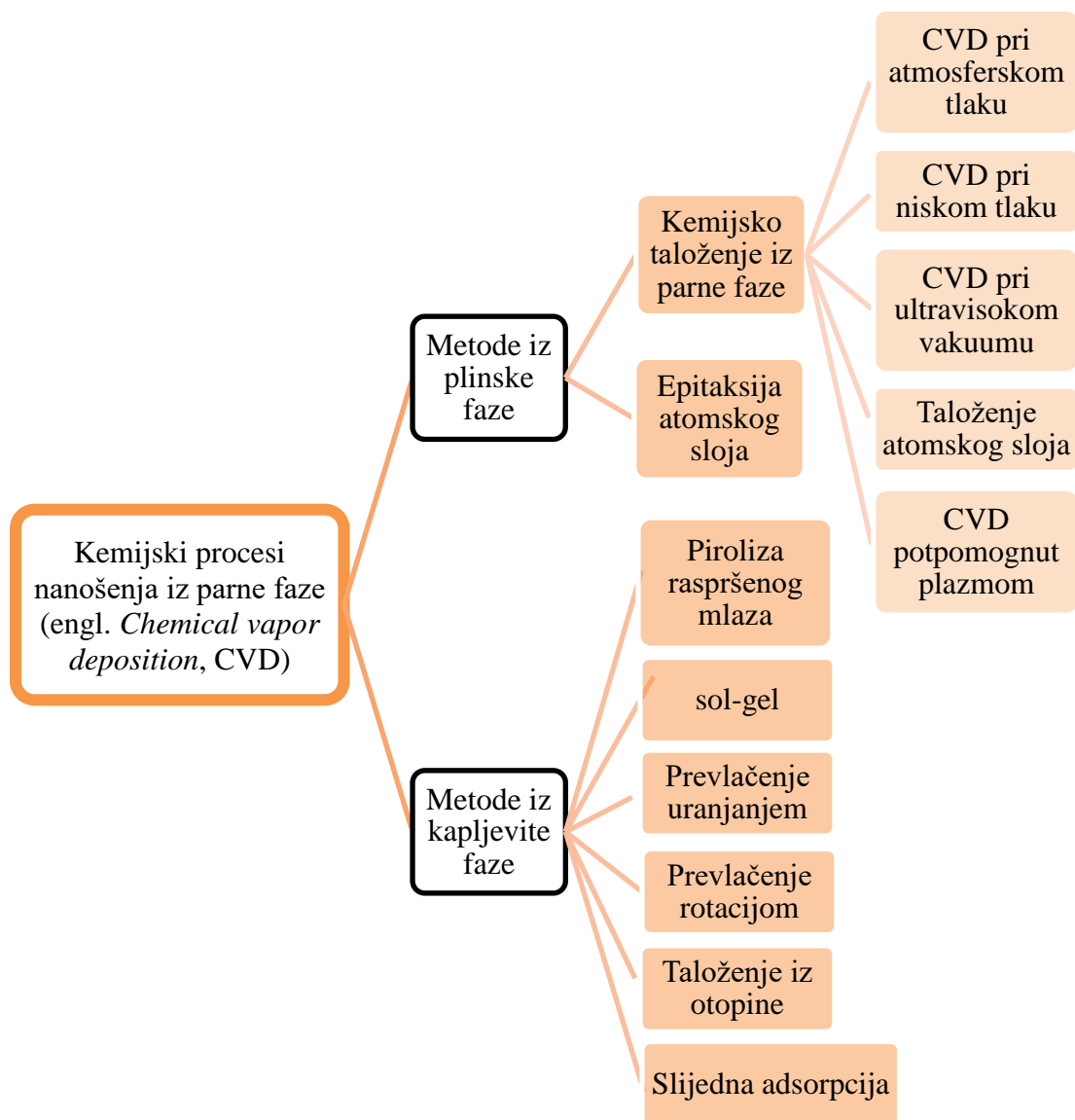
Nanošenje tankog filma je proces stvaranja i taloženja prevlake ili otopine prekursora tankog filma na materijal podloge [20]. Izraz „tanak“ relativan je pojam, kad je riječ o tankom filmu misli se na sloj debljine od samo nekoliko mikrometara (najčešće nekoliko desetaka nanometara) te su za to potrebne posebne tehnike nanošenja. Postoje razni spojevi, odnosno materijali koje je potrebno nanijeti na podloge (nosače) te se na temelju njihove prirode i svojstava treba odabrati prigodna tehnika depozicije. Tehnike koje se koriste za nanošenje tankog filma mogu se klasificirati u dvije glavne skupine, fizikalne i kemijske procese nanošenja.

Fizikalno nanošenje iz parne faze (engl. *Physical vapour deposition*, PVD) je naziv za niz metoda vakuumske taloženja koje se koriste za proizvodnju tankih filmova i prevlaka [20]. PVD opisuje proces u kojem materijal prelazi iz kapljevite ili čvrste faze u plinovitu fazu i zatim natrag u kapljevitu ili čvrstu fazu filma (fizikalni proces). Najčešći PVD procesi su isparavanje i rasprašivanje (Slika 5.), a koriste se za izradu predmeta koji zahtijevaju tanke filmove za mehaničke, optičke, kemijske ili elektroničke funkcije (na primjer, poluvodički uređaji, tankoslojni solarni paneli i staklene prevlake). Radna temperatura karakteristična za ove procese je relativno niska, no potrebna je vrlo visoka razina čistoće kako bi nastali filmovi debljine od približno 2,5  $\mu\text{m}$ . Uz navedeno, PVD se smatra vrstom „zelenog“ inženjerstva jer se tijekom procesa proizvodi malo onečišćenja [20].



**Slika 5.** Shematski prikaz klasifikacije fizikalnih metoda nanošenja tankih filmova [20]

Kemijsko nanošenje iz parne faze (engl. *Chemical vapor deposition*, CVD) odnosi se na skup metoda vakuumnog taloženja (Slika 6.) [20]. U tipičnom CVD procesu, podloga (supstrat) je izložena jednoj ili više hlapljivih otopina prekursora koji reagiraju ili se razgrađuju na površini podloge kako bi proizveli željeni sloj. Prilikom procesa obično nastaju i hlapljivi nusprodukti koji se uklanjaju strujom plina kroz reakcijsku komoru. CVD se kao postupak koristi u industriji poluvodiča za proizvodnju tankih filmova (debljine od približno 7,5  $\mu\text{m}$ ), ali i čvrstih materijala visoke kvalitete i visokih performansi. Procesna temperatura ovih metoda je visoka te korištena oprema često zahtijeva toplinsku obradu. Nedostatak je što reaktivni plinovi te reakcijski otpadni plinovi CVD-a mogu posjedovati određenu koroziivnost, zapaljivost i toksičnost, a u nastalom reakcijskom otpadnom plinu mogu postojati praškaste i fragmentirane štetne tvari.



**Slika 6.** Shematski prikaz klasifikacije kemijskih metoda nanošenja tankih filmova [20]

Metode kojima se pripremaju tanki filmovi posebno su važni kada se radi o pripremi perovskitnih solarnih ćelija velikih površina [21]. Za komercijalizaciju perovskitnih ćelija bitna su dva čimbenika: niski troškovi i visoka stabilnost. U slučaju perovskitnih halida niski troškovi proizvodnje nisu problem jer su konstitutivni elementi perovskita prisutni u izobilju te su sami procesi proizvodnje jeftini (lako formiranje perovskitnih filmova, jeftina oprema, blagi uvjeti okoline). S druge strane, perovskitni oksidi zahtijevaju nešto kompliciraniju proizvodnju pri kontroliranim uvjetima. Za poboljšanje strukturne kvalitete i učinkovitosti tankih filmova istražuje se veliki broj metoda njihove obrade, kao što su žarenje potpomognuto parom, dodavanje aditiva u prekursor, zaštitno prevlačenje površinskog pasiviziranog sloja te sinteze uz dodatak antiotapala, Lewisove kiseline ili drugih aditiva. Nanošenje tankog sloja perovskitnog filma na podlogu velike površine može biti izazovno pa se stoga proučavaju tehnike koje omogućuju stvaranje solarnih ćelija industrijske razine za proizvodnju panela s istim svojstvima,

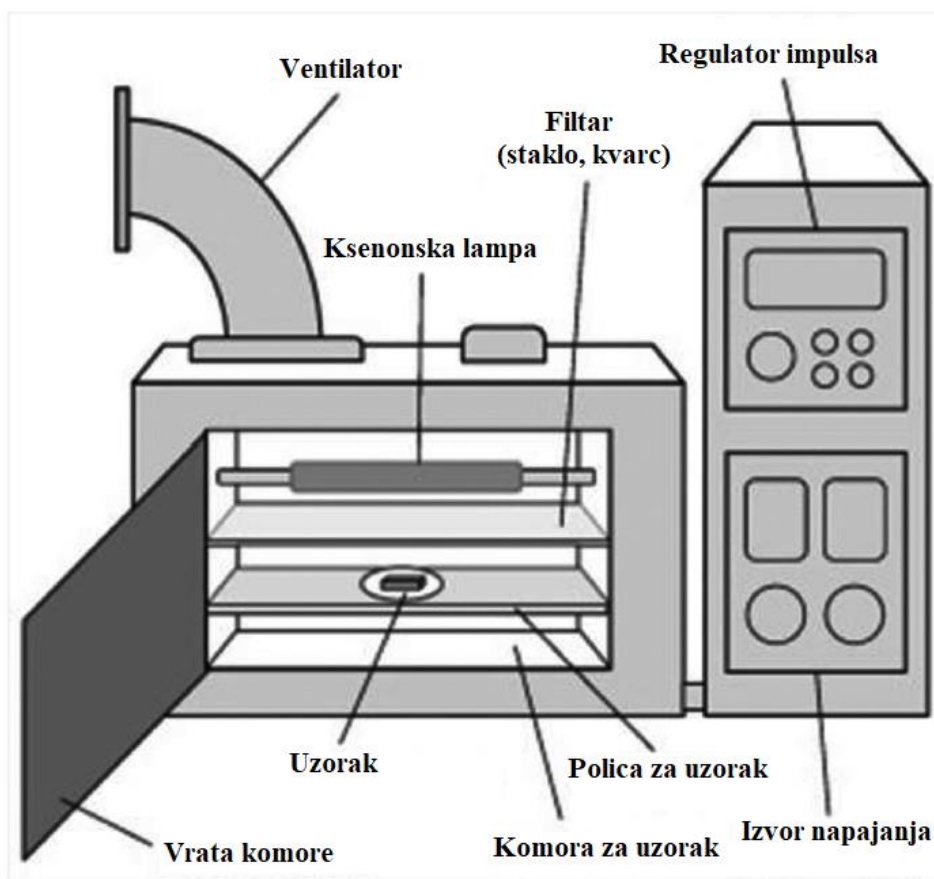
kvalitetom i učinkovitošću kao oni dobiveni pri ispitivanjima na laboratorijskoj razini [21]. Metode proučavane za izradu perovskitnih ćelija većih površina su procesi taloženja vakuumskim toplinskim isparavanjem te nanošenja oštricom, sprejem ili matricom u izrezu (kalupu).

Priprema tankih filmova perovskitnih oksida razlikuje se od pripreme perovskitnih halida. Naime, njihova priprema nije moguća iz otopine, već se spojevi sintetiziraju reakcijom u čvrstom stanju (nanošenje prethodno pripremljenih prašaka oksida ili karbonata) ili postupcima sinteze iz otopine prekurosa (sol-gel metoda, metoda samozapaljenja, hidrotermalna sinteza, koprecipitacija i reverzna mikroemulzija) [8]. Navedene metode sinteze zahtijevaju visoke temperature koje se najčešće u proizvodnji postižu žarenjem, a samo izlaganje visokoj temperaturi može predstavljati problem za podloge koje jednostavno ne mogu podnijeti potrebne temperature za stvaranje čvrstog filma oksida. Stoga, kako bi se uklonili nedostaci upotrebe visokih temperatura za stvaranje čvrstog filma proučavaju se tehnike koje omogućuju stvaranje kristalne strukture željenog spoja pri nižim temperaturama, a jedna od njih je i tehnika intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

#### 2.4. Tehnika intenzivne pulsirajuće svjetlosti

Tehnika intenzivne pulsirajuće svjetlosti (engl. *Intense pulsed light*, IPL) je tehnologija koja je privukla veliku pozornost znanosti i industrije jer omogućuje sintezu raznih materijala te proučavanje jedinstvenih značajki tog procesa. Sintetiziranje intenzivnim pulsirajućim svjetlom proučava se kao alternativa konvencionalnim tehnikama koje uključuju toplinsku obradu žarenjem [22].

IPL sustav se sastoji od ksenonske bljeskalice, reflektora, izvora napajanja, kondenzatora i regulatora impulsa te komore za uzorak (Slika 7.) [23,24]. Regulator impulsa pokreće kondenzator koji isporučuje električnu struju ksenonskoj svjetiljci (unutar milisekundi). Svjetlosna plazma generirana je primjenom napona i struje između dvije volframove elektrode kroz inertni ksenonski plin, nakon čega slijedi generiranje pulsirajućeg bijelog svjetla. Plin ksenon općenito se koristi za generiranje IPL-a jer se smatra najučinkovitijim plinom za pretvaranje primijenjene električne energije u bijelu svjetlost (oko 50 % učinkovitosti) [22]. Primjenom IPL tehnike, vrlo intenzivan puls svjetlosti u širokom području valnih duljina inducira toplinski gradijent unutar materijala koji apsorbira emitiranu svjetlost [25].



*Slika 7.* Postavka IPL sustava [26]

Ksenonska lampa IPL uređaja emitira zračenje valnih duljina između 515 i 1200 nm te osigurava pulsirajuću polikromatsku (bijelu) svjetlost koja pokriva cijeli raspon vidljive svjetlosti s malim udjelom ultraljubičaste i bliske infracrvene svjetlosti [27]. Svjetlost zrači ciljane materijale u određenim intervalima, takozvanim bljeskovima koji se ponavljaju definirani broj puta. Jačina zračenja može se kontrolirati mijenjanjem parametara impulsa, uključujući vrijeme trajanja impulsa, vrijeme između uzastopnih bljeskova te primijenjeni napon i broj ponavljanja impulsa. Parametri uzastopnih primjenjujućih pulseva mogu se neovisno kontrolirati u rasponu milisekundi te optimirati prema svojstvima materijala, a zračenje koje proizvodi ksenonska bljeskalica ovisi o gustoći struje [23]. Ovom tehnikom se može odmah reducirati metalni oksid i sinterirati metalne nanočestice unutar samo nekoliko milisekundi na sobnoj temperaturi u uvjetima okoline [22]. Transformacijom sastava ili kristalne strukture materijala IPL-om mogu se postići željena električna, kemijska i optička svojstva. IPL može potaknuti iznimno brzo (nekoliko milisekundi) zagrijavanje materijala na određenu temperaturu bez oštećenja supstrata osjetljivih na povišene temperature kao što su polimer, tkanina i papir [22]. Kvaliteta sinteze ovisi o materijalu i svojstvima supstrata kao i o samim uvjetima IPL uređaja (svjetlosna energija, širina/broj pulseva i valna duljina svjetla) [22,24].

IPL tehnika se trenutno primjenjuje u medicini, prehrambenoj industriji, a istražuje se i u području inženjerstva novih materijala, naročito za upotrebu u elektroničkim uređajima [26,27]. Potražnja i korištenje elektroničkih uređaja sve je veće kao i spektar materijala koji se proučavaju, razvijaju i nude na tržištu. IPL tehnikom mogu se proizvesti vodljivi dijelovi elektroničkih uređaja pa tako i materijali za solarne ćelije, a višeslojno strukturiranje važno je za primjenu u industriji [22]. Za primjenu u solarnim ćelijama razvijaju se prozirni vodljivi tanki filmovi koji bi zamijenili skupe i lomljive tanke filmove komercijalne mješavine indijeva i kositrova oksida. Istraživane halidne perovskitne solarne ćelije, za razliku od tradicionalnih poluvodičkih solarnih ćelija, podložne su promjenama u atomima svoje kristalne strukture tijekom sinteze spoja [25]. Mnogi spojevi perovskitnih halida koji bi mogli pronaći primjenu u solarnim ćelijama podložni su isparavanju ili stvaranju aglomerata na površini tijekom sinteze pri visokim temperaturama. Važno je voditi brigu o tome da struktura perovskita ostane netaknuta tijekom trajanja brzog pulsa visoke temperature (bljeska) kako bi se osigurala željena svojstva materijala za primjenu u krajnjem uređaju visoke učinkovitosti [25]. S druge strane, za perovskitne okside, a samim time i LMO visoka temperatura koju isporučuje bljesak tijekom IPL fototretmana nužna je za stvaranje kristalizirane faze.

Jedna od velikih prednosti IPL tehnologije u odnosu na statički UV tretman ili tretman žarenjem je činjenica da je potrebno manje energije (topline) koja se isporučuje u obliku svjetlosnih impulsa u vrlo kratkom vremenu [23,26]. Na taj način, umjesto nekoliko sati sinteze u pećima pri visokim temperaturama ili dugotrajnog programiranja lasera, IPL može pokriti prilično velike površine (~ 200 cm x 10 cm) za manje od 2 ms [25]. Nadalje, s ekonomskog stajališta, sustavi imaju relativno niske operativne troškove te postoji mogućnost modificiranja postupka ugađanjem raznih parametara sa svrhom poboljšanja svojstava strukturnih materijala [26,27]. U skladu sa svakodnevnim razvojem nove, čiste i visoko učinkovite energetske industrije, način rada i značajke IPL procesa mogu ga uvrstiti kao dio novog ekološki prihvatljivog i jeftinog procesa proizvodnje za mnoge primjene te različita područja istraživanja.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Sinteza lantanovog manganita ( $\text{LaMnO}_3$ )

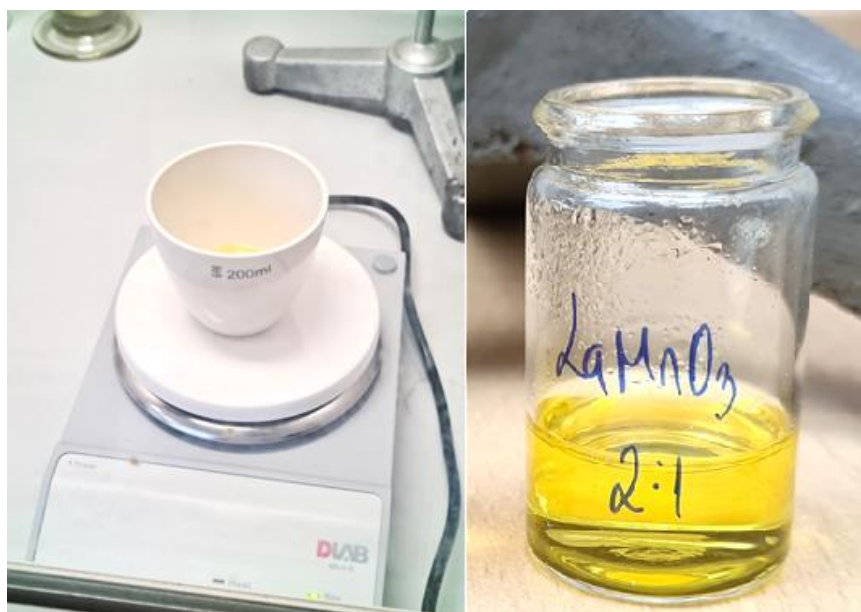
Za sintezu konačnog spoja, lantanovog manganita, bili su potrebni izvori kationa lantana i mangana. Kao izvor lantanovog kationa ( $\text{La}^{3+}$ ) korišten je lantanov(III) oksid ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , p.a.;  $\geq 99\%$ ; Sigma-Aldrich;  $M = 325,81 \text{ g mol}^{-1}$ ), a kao izvor mangana upotrijebljen je manganov(II) nitrat tetrahidrat ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , p.a.; min.  $97,5\%$ ; Fisher Scientific;  $M = 251,01 \text{ g mol}^{-1}$ ). Za pripremu konačnog spoja izvagane su stehiometrijske količine spomenutih kemikalija (vidi Tablicu 1. i Prilog 1. ovog rada). Pripremljena odvaga lantanovog(III) oksida suspendirana je u  $20 \text{ cm}^3$  vode te zatim otopljena dodatkom stehiometrijskog volumena koncentrirane dušične kiseline ( $\text{HNO}_3$ , p.a.;  $65,0\%$ ; Riedel-de Haën;  $M = 63,01 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\rho = 1,40 \text{ kg dm}^{-3}$ ). Navedeni postupak otapanja  $\text{La}_2\text{O}_3$  u dušičnoj kiselini je nužan jer sam spoj  $\text{La}_2\text{O}_3$  nije topljiv u vodi, a na opisani način nastaje  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  koji osigurava stabilnost  $\text{La}^{3+}$  iona u otopini. Pripremljenoj otopini dodaje se izvagana količina  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (vidi Tablicu 1.). Homogeniziranoj nitratnoj otopini metalnih kationa dodana je prethodno određena količina limunske kiseline ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , p.a.; min.  $99,5\%$ ; Gram-mol d.o.o.;  $M = 192,124 \text{ g mol}^{-1}$ ). Dodatkom  $20 \text{ cm}^3$   $0,5 \text{ M HNO}_3$  na kraju pripreme otopine postiže se dodatno otapanje  $\text{La}_2\text{O}_3$  i dobiva potpuno bistra otopina. U ovom su radu za nanošenje prevlaka pripremljene dvije otopine prekursora pri čemu je u jednoj množinski omjer limunske kiseline i metalnih kationa (La i Mn) bio 2:1, a u drugoj 3:1.

Limunska kiselina ima dvije uloge: djeluje kao kelatni agens gdje reakcijom daje kelatne komplekse („drži“ katione spoja blizu jedne drugima) i koristi se kao gorivo za samozapaljenje. Ovaj način pripreme, odnosno korištenje limunske i dušične kiseline naziva se limunski postupak (engl. *citric route*) ili limunsko-dušično samozapaljenje (engl. *citrate-nitrate autocombustion*, CNA). U CNA metodi se toplinski inducirane redoks reakcije odvijaju između goriva (limunska kiselina) i oksidansa (nitrati). Glavne prednosti ove metode sinteze su dobra kemijska homogenost (postiže se miješanjem željenih kationa na molekularnoj razini), visoka kristalnost i čistoća proizvoda, uska raspodjela veličine sitnih čestica, jednostavna kontrola stehiometrije i mogućnost dopiranja konačnog proizvoda te jednostavna oprema i postupak pripreme bez više uključenih koraka sinteze.

**Tablica 1.** Korištene količine reaktanata za sintezu lantanovog manganita

Reaktant		Masa reaktanta, g	Volumen reaktanta, cm <sup>3</sup>
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,629	-
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O		2,574	-
HNO <sub>3</sub> , konc.		-	2,077
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	a) omjer limunske kiseline i metalnih kationa 2:1	7,724	-
	b) omjer limunske kiseline i metalnih kationa 3:1	11,585	-

Pripremljena otopina se postupno zagrijava do 340 °C u keramičkom lončiću na teflonskoj miješalici (u digestoru zbog oslobađanja dušikovih spojeva) pri čemu dovođenjem energije u obliku topline dolazi do otparivanja vode i prevođenja organske faze u CO<sub>2</sub> te nastaje žuta i viskozna otopina (Slika 8.). Nakon ovog postupka potrebno je ostaviti nastalu otopinu da „stari“ tijekom 24 h kako bi se potpuno formirala mreža metal (La, Mn)-citratnih kompleksa. Na taj se način sinteza dovodi do kraja, a sama otopina postaje gušća i poprima gel strukturu. Ako se odmah od svježe otopine priprema tanki film postoji mogućnost nepotpune sinteze konačnog spoja (ne formira se mreža između kationa u strukturi te nema kristalizacije). S drugog gledišta, ako se otopina ostavi da stari duže vrijeme može doći do stvaranja taloga pa u tekućoj fazi neće biti kationa potrebnih za stvaranje tankog filma.

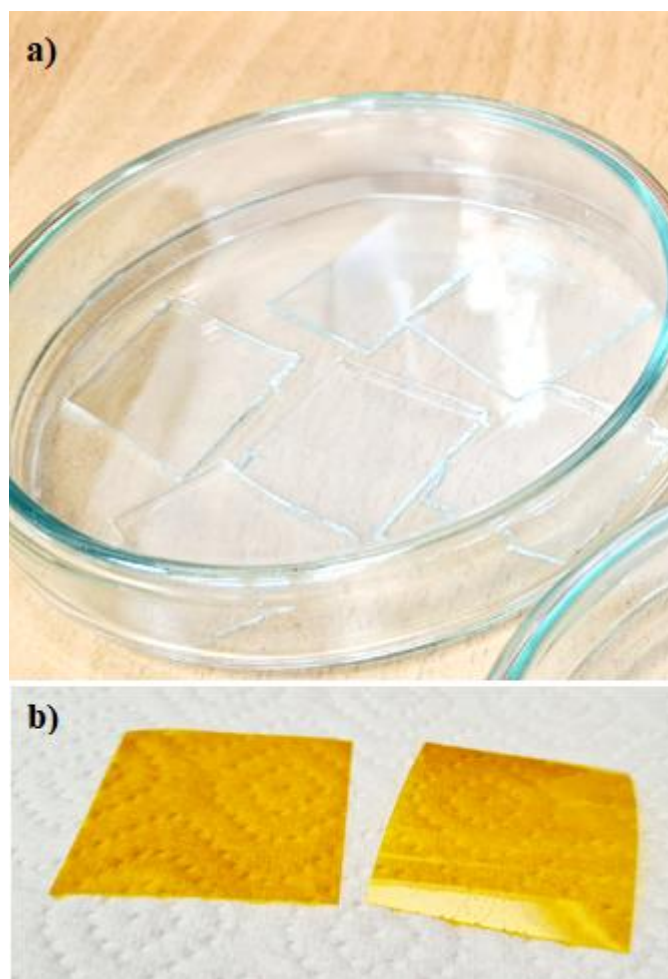


**Slika 8.** Priprema otopine prekursora (lijevo) i dobivena viskozna otopina prekursora tankog filma (desno)



### 3.2. Priprema tankih filmova

Nakon sinteze viskozne otopine prekursora, a prije postupka nanošenja tankog filma, bilo je potrebno pripremiti podlogu (supstrat) za nanošenje otopine prekursora. Kao prozirni nosač koristila su se borosilikatna stakalca (Slika 9a.) te poliimidni materijal žute boje (Slika 9b.). Za čišćenje pripremljenih podloga korišteni su etanol ( $C_2H_5OH$ , p.a.; 96,0 %; KEFO;  $M = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$ ) i aceton ( $C_3H_6O$ , p.a.; min. 99,5 %; Sigma-Aldrich;  $M = 58,08 \text{ g mol}^{-1}$ ).



**Slika 9.** Supstrati za tanki film:

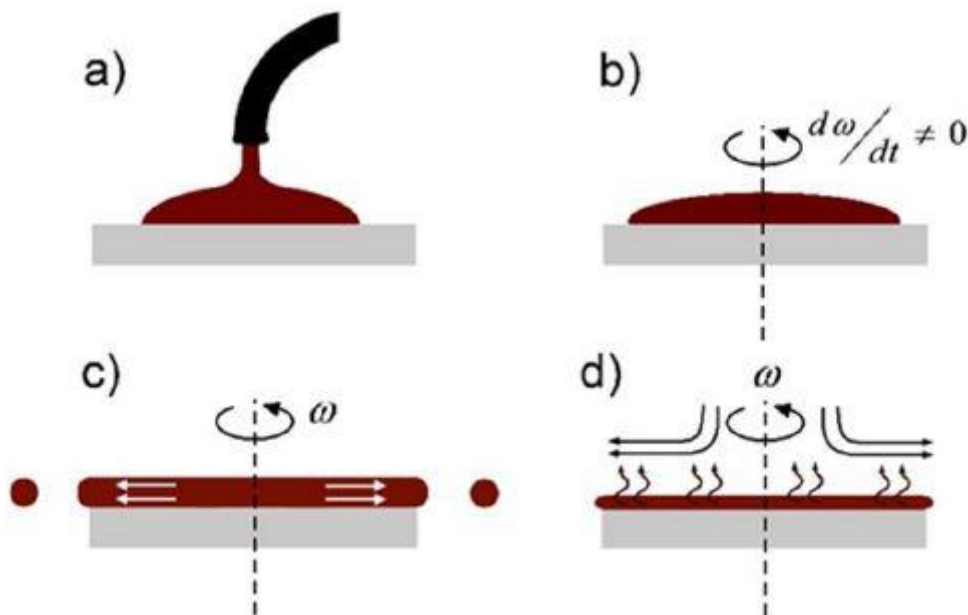
a) borosilikatna stakalca i b) poliimidni materijal

Nanošenje otopine prekursora na podloge provodilo se pomoću tehnike prevlačenja rotacijom (engl. *Spin coating*) kako bi se dobio tanki jednoliki sloj po cijeloj podlozi. Način nanošenja pripremljene otopine bio je statički, što znači da se je 100  $\mu\text{l}$  prethodno pripremljene viskozne otopine nanijelo pomoću pipete na sredinu prethodno pričvršćene podloge smještene u središnjem dijelu uređaja za brzo rotiranje, a zatim se središnji dio zatvorio pripadajućim

poklopcem i uključio prekidač za početak rotacije. Sam postupak nanošenja otopine na jednu podlogu trajao je 30 sekundi pri brzini rotacije od 3000 okretaja u minuti.

Prednost brzog rotiranja kao metode nanošenja tankih filmova je sposobnost brzog i jednostavnog nastanka vrlo tankih i ujednačenih slojeva (mogućnost postizanja debljine od nekoliko nanometara do nekoliko mikrona) [20]. Cijeli postupak ovog procesa nanošenja se može opisati u 4 koraka (Slika 10.):

- a) Nanošenje otopine prekursora na supstrat
- b) Brza rotacija - rasprašivanje i razlijevanje otopine
- c) Izlijevanje otopine sa supstrata - stanjivanje debljine sloja nanosene otopine te sušenje kapljavine protokom zraka uslijed brze rotacije i početak nastanka tankog sloja filma
- d) Isparavanje otapala - prestanak izlijevanja otopine i nastanak tankog filma (željenog produkta) na supstratu u ravnomjernom sloju



**Slika 10.** Prikaz nanošenja tankog filma procesom brzog rotiranja:

- a) Nanošenje otopine na supstrat, b) Početak rotacije i razlijevanje otopine, c) Izlijevanje otopine sa supstrata uslijed brze rotacije i početak nastanka tankog sloja filma i d) Isparavanje otapala i stvaranje konačnog produkta (tankog filma) [20]

Pripremljeni tanki filmovi na podlogama tretirani su intenzivnom pulsirajućom svjetlošću (engl. *Intense pulsed light*, IPL), a sam postupak proveden je pomoću Xenon X-1100 IPL instrumenta pri naponu od 3000 V što je rezultiralo mogućim rasponom energija od 328 J do 2587 J. Preliminarni rezultati pokazali su kako je energija od 1300 J minimalna energija kod koje je vidljiva promjena kod otopine prekursora na supstratu i postizanje čvrstog tankog filma. Tanki

filmovi tretirani su djelovanjem određenog broja ponavljanja bljeskova (na primjer,  $4 \times 10$  bljeskova) kako bi se postigla potpuna transformacija otopine prekursora u manganitnu fazu. Trajanje jednog bljeska iznosi, npr.  $526 \mu\text{s}$  pri 1300 J.

Ovim postupkom dobiven je konačni produkt u obliku tankog filma koji je potrebno okarakterizirati. U Tablici 2. navedene su pripadajuće karakteristike za pojedini tanki film, odnosno parametri provedene sinteze viskozne otopine prekursora i pripreme tankog filma. Važno je napomenuti da je za svaki navedeni uvjet pripreme napravljeno više ponavljanja te su odabrani najbolji uzorci (vidi Prilog 2.). Uspješnost pripreme tankog filma procijenjena je pretražnim elektronskim mikroskopom (poglavlje 4.1.) te su na temelju dobivenih morfoloških rezultata odabrani uzorci za daljnju karakterizaciju prikazani na Slici 11.

**Tablica 2.** Opis parametara sinteze za odabrane tanke filmove prikazane na Slici 11.

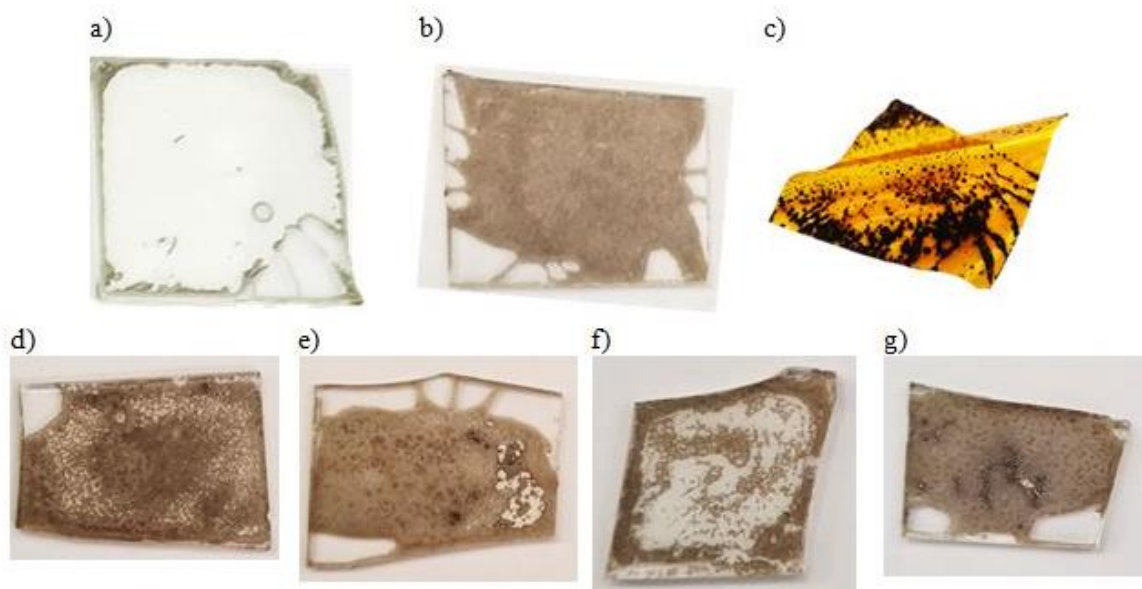
<b>Tanki film sa Slike 11.</b>	<b>Naziv uzorka</b>	<b>Omjer limunske kiseline i metalnih kationa u sintezi</b>	<b>Uvjeti pripreme</b>	<b>Uvjeti IPL tretmana</b>
a)	IPL_lim2_3	2:1	Hladna otopina prekursora nanesena je na predmetno stakalce nakon 24 sata starenja	2400 J, $4 \times 10$ bljeskova
b)	IPL_lim2_5b	2:1	Otopina prekursora je nakon starenja od 24 sata te prije samog nanošenja na predmetno stakalce zagrijana i dodatno ugušćena	1300 J, $3 \times 10$ bljeskova
c)	IPL_lim2_poliimid	2:1	Hladna otopina prekursora nanesena je na poliimidni materijal nakon 24 sata starenja	1300 J, $4 \times 10$ bljeskova

\*Napomena: oznake a i b odnose se na pripremu uzorka u duplikatu ili triplikatu

**Tablica 2. (Nastavak)** Opis parametara sinteze za odabrane tanke filmove prikazane na Slici 11.

<b>Tanki film sa Slike 14.</b>	<b>Naziv uzorka</b>	<b>Omjer limunske kiseline i metalnih kationa u sintezi</b>	<b>Uvjeti pripreme</b>	<b>Uvjeti IPL tretmana</b>
<b>d)</b>	IPL_lim3_1a	3:1	Otopina prekursora je nakon starenja od 24 sata te prije samog nanošenja na predmetno stakalce zagrijana i dodatno ugušćena	1300 J, 5 × 10 bljeskova
<b>e)</b>	IPL_lim3_1b	3:1	Otopina prekursora je nakon starenja od 24 sata te prije samog nanošenja na predmetno stakalce zagrijana i dodatno ugušćena	1300 J, 5 × 10 bljeskova
<b>f)</b>	IPL_lim3_2	3:1	Otopina prekursora je nakon starenja od 24 sata te prije samog nanošenja na predmetno stakalce zagrijana i dodatno ugušćena	2400 J, 5 × 10 bljeskova
<b>g)</b>	LMO_lim3_IPL	3:1	Nanošenje na staklenu podlogu iz ugrijane i dodatno ugušćene otopine prekursora. Nakon IPL fototretmana uzorak je žaren 2 sata u mufalnoj peći na 600 °C	1300 J, 4 × 10 bljeskova

\*Napomena: oznake a i b odnose se na pripremu uzorka u duplikatu ili triplikatu



**Slika 11.** Dobiveni tanki filmovi nakon obrade IPL postupkom, parametri sinteze filmova navedeni su u Tablici 2.

### 3.3. Tehnike karakterizacije pripremljenih tankih filmova

Dobivene uzorke tankih filmova bilo je potrebno okarakterizirati kako bi se vidjela njihova svojstva te mogućnost primjene u solarnim ćelijama. Tehnike korištene u svrhu karakterizacije dobivenih tankih filmova su morfološka analiza, rendgenska difrakcijska analiza i mjerenje optičkih svojstava.

Morfologija površine pripremljenih uzoraka tankih filmova istražena je pretražnim elektronskim mikroskopom (engl. *Scanning electron microscope*, SEM) Tescan Vega 3 Easyprobe pri naponu od 10 kV.

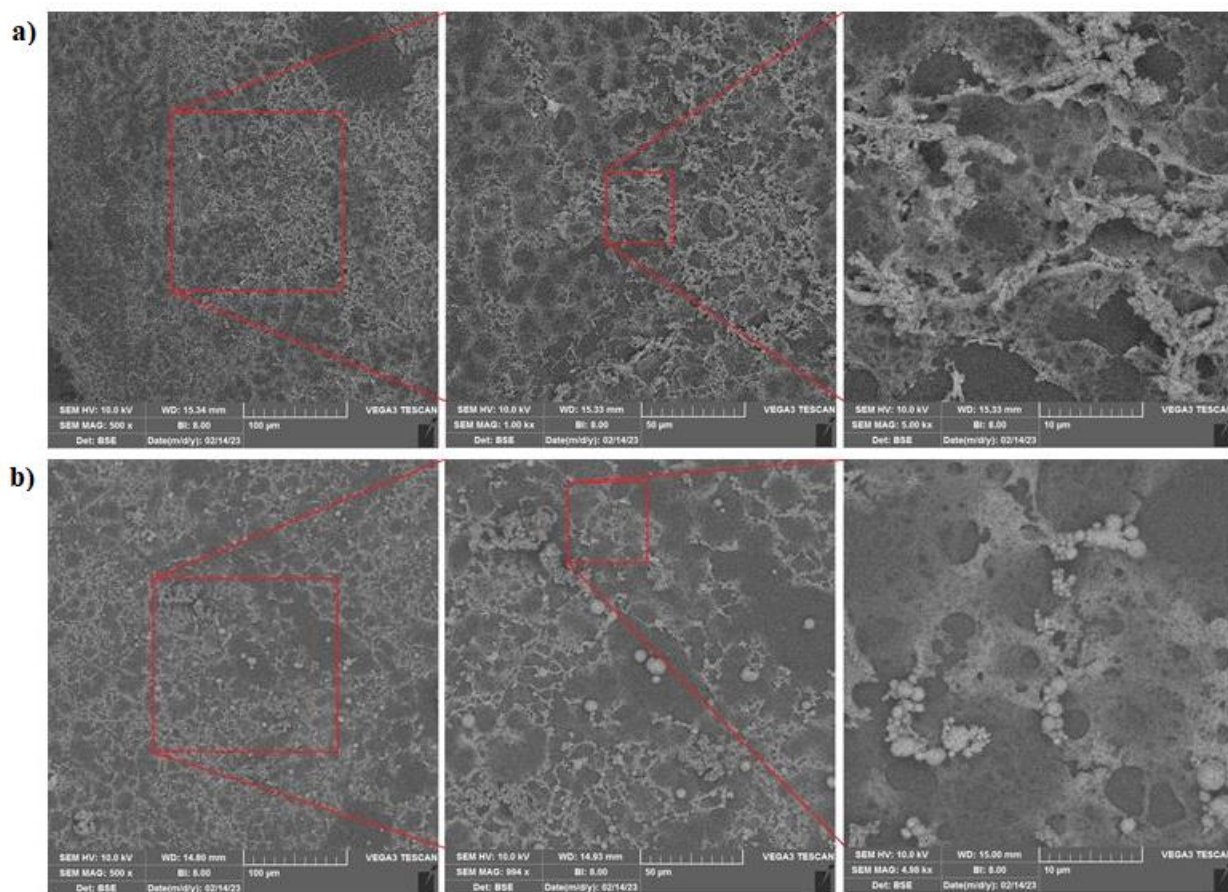
Fazni sastav pripremljenih tankih filmova analiziran je rendgenskom difrakcijskom analizom uz raspršenje rendgenskih zraka pod malim upadnim kutom (engl. *Grazing incidence X-ray diffraction*, GIXRD). GIXRD mjerenja provedena su na difraktometru s Cu rotirajućom anodom i W/C višeslojnim monokromatorom. Kut upadnog rendgenskog zračenja iznosio je  $1^\circ$  kako bi se što više umanjio pozadinski šum supstrata, a udaljenost detektora od uzorka iznosila je 180 mm.

Optička svojstva, odnosno optička transmitancija i reflektancija izmjerene su upotrebom UV-Vis spektroskopije u rasponu od 380 do 800 nm koristeći ksenonsku (Xe) lampu snage 150 W kao izvor svjetlosti i Ocean Optics HR4000 spektrometar opremljen integracijskom sferom. Mjerenja optičkih svojstava provedena su na Institutu „Ruđer Bošković“ u Zavodu za fiziku materijala (Prilog 3.).

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Morfologija tankih filmova

Mikrografije snimljene SEM-om prikazuju morfologiju površine pripremljenih tankih filmova  $\text{LaMnO}_3$ . Za uzorke koji su sintetizirani pri množinskom omjeru limunske kiseline i metalnih kationa 2:1, IPL\_lim2\_3 i IPL\_lim2\_5b (opisani u Tablici 2.), skenirajuće elektronske mikrografije prikazane su na Slici 12. Uzorak koji uključuje poliimidni materijal kao supstrat (IPL\_lim2\_poliimid) nije bio podvrgnut ni morfološkoj analizi ni ostalim analizama karakterizacije tankih filmova. Na tom uzorku je vidljivo kako otopina prekursora ne prianja dobro na podlogu nakon nanošenja brzim rotiranjem. Otopina se na poliimidnoj podlozi raspršila u obliku kapljica, a nakon IPL fototretmana vidljivo je kako nije došlo do stvaranja tankog filma (Slika 11c.).



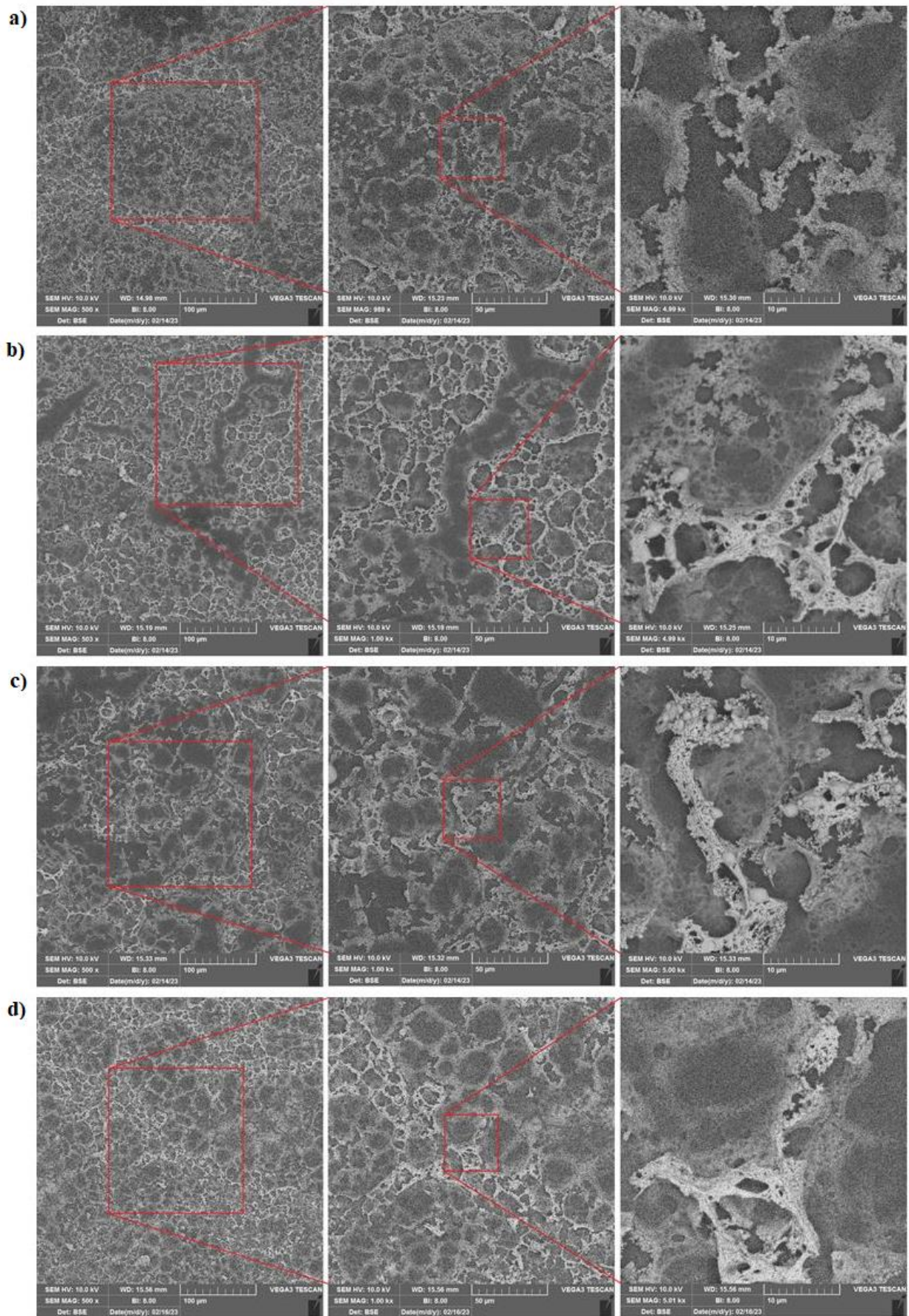
**Slika 12.** SEM mikrografije  $\text{LaMnO}_3$  tankih filmova: a) IPL\_lim2\_3 i b) IPL\_lim2\_5b snimljene pri povećanjima od 500x, 1000x i 5000x

Na temelju prikazanih mikrografija vidljivo je kako temperatura otopine prekursora i energija korištena za stvaranje tankog filma utječe na konačni produkt. Naime, uzorak tankog filma IPL\_lim2\_3 je sintetiziran hladnom otopinom prekursora te primjenom manje količine

limunske kiseline u otopini prekursora i pri većoj energiji IPL fototretmana što rezultira mnoštvom šupljina i sitnih nakupina strukturnih spojeva. Šupljine se javljaju kao posljedica opsežnog i ubrzanog razvoja plinova u reakcijskom stupnju pripreme filma. Također, manja količina limunske kiseline kao kelatnog agensa doprinijela je slabijem povezivanju iona  $\text{La}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  pri stvaranju kompleksa. To je dovelo do hrapavosti površine uzorka (Slika 12a.). S druge strane, površina IPL\_lim2\_5b uzorka posjeduje veće aglomerate nastalih spojeva što može biti posljedica primjene manje energije tijekom IPL obrade i nepotpune transformacije komponenti otopine prekursora (Slika 12b.).

Skenirajuće elektronske mikrografije za uzorke koji su sintetizirani pri množinskom omjeru limunske kiseline i metalnih kationa 3:1, IPL\_lim3\_1a, IPL\_lim3\_1b, IPL\_lim3\_2 i LMO\_lim3\_IPL (opisani u Tablici 2.), prikazane su na Slici 13. SEM mikrografije dupliciranih uzoraka, IPL\_lim3\_1a i IPL\_lim3\_1b, pokazuju slična svojstva površine, uz nešto više nepokrivenih dijelova površine kod uzorka IPL\_lim3\_1a, a kod uzorka IPL\_lim3\_1b vidljivo je više prisutnih šupljina (Slika 13a. i 13b.). Morfologija površine uzorka IPL\_lim3\_2 (Slika 13c.) pokazuje slične karakteristike kao i uzorci sintetizirani pri primjeni manje energije kod IPL obrade. Iako podloga nije bila u potpunosti pokrivena otopinom prekursora, vidljivo je kako površina posjeduje manje okruglih širokih pora nastalih ispuštanjem reakcijskih plinova i veću prisutnost sitnih aglomerata nastalih spojeva. Te male razlike potvrđuju kako primijenjena energija, odnosno veća količina topline ima utjecaj na morfologiju površine tankih filmova, a samim time i na formiranje željene kristalizirane faze oksida. Uzorak LMO\_lim3\_IPL koji je bio podvrgnut toplinskoj obradi nakon IPL fototretmana ima površinu s manje uočenih širokih pora i više razvijenih struktura s manje aglomerata (Slika 13d.). Zapažena je sličnost u strukturi površine između uzorka IPL\_lim3\_2 i LMO\_lim3\_IPL zbog primjene više energije tijekom formiranja tankog filma (korištenje više energije pri IPL obradi ili uporaba naknadnog žarenja).

Vidljivo je kako uzorci s većom količinom limunske kiseline kod CNA sinteze imaju bolju povezanost u strukturi što je rezultat stvaranja jačih, tj. čvršćih veza unutar kompleksnih spojeva. Kod svih uzoraka vidljive su šupljine nastale razvojem reakcijskih plinova te veći ili manji udjeli aglomerata nastalih tijekom sinteze. Šupljine i neujednačenosti na površini dovode do nepotpune pokrivenosti te do hrapavosti same površine filma.

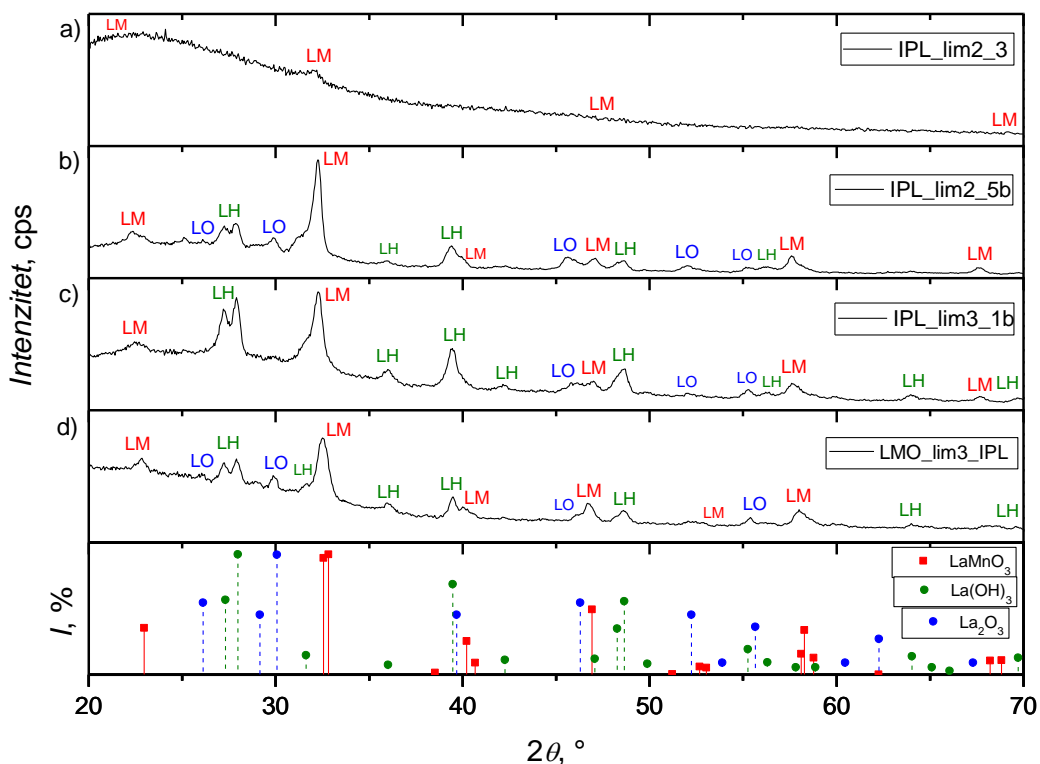


**Slika 13.** SEM mikrofotografije  $\text{LaMnO}_3$  tankih filmova: a) IPL\_lim3\_1a, b) IPL\_lim3\_1b, c) IPL\_lim3\_2 i d) LMO\_lim3\_IPL snimljene pri povećanjima od 500x, 1000x i 5000x



## 4.2. Rendgenska difrakcijska analiza

Snimljeni GIXRD spektri za uzorke tankih filmova  $\text{LaMnO}_3$  (IPL\_lim2\_3, IPL\_lim2\_5b, IPL\_lim3\_1b i LMO\_lim3\_IPL) prikazani su na Slici 14. Na temelju morfoloških rezultata odabrani su upravo navedeni uzorci za daljnju XRD i optičku karakterizaciju. Uzorak IPL\_lim2\_poliimid zbog neprianjanja otopine prekursora nije bio podvrgnut snimanju GIXRD spektra, kao ni uzorak IPL\_lim3\_2 zbog slabe pokrivenosti podloge filmom nakon IPL fototretmana što je vidljivo na Slikama 11c. i 11f. Osim difraktograma za uzorke tankih filmova, na dnu Slike 14. prikazani su i referentni (engl. *International centre for diffraction data*, ICDD) difraktogrami faznih struktura lantanovog manganita ( $\text{LaMnO}_3$ , ICDD 88–0126), lantanovog hidroksida ( $\text{La(OH)}_3$ , ICDD 36–1481) i lantanovog oksida ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , ICDD 2–0688). Svakom vrhu na difraktogramu uzorka pripisana je oznaka fazne strukture koja se javlja u strukturi tankog filma (LM, LH ili LO).



**Slika 14.** Indeksirani GIXRD uzorci pripremljenih  $\text{LaMnO}_3$  tankih filmova:

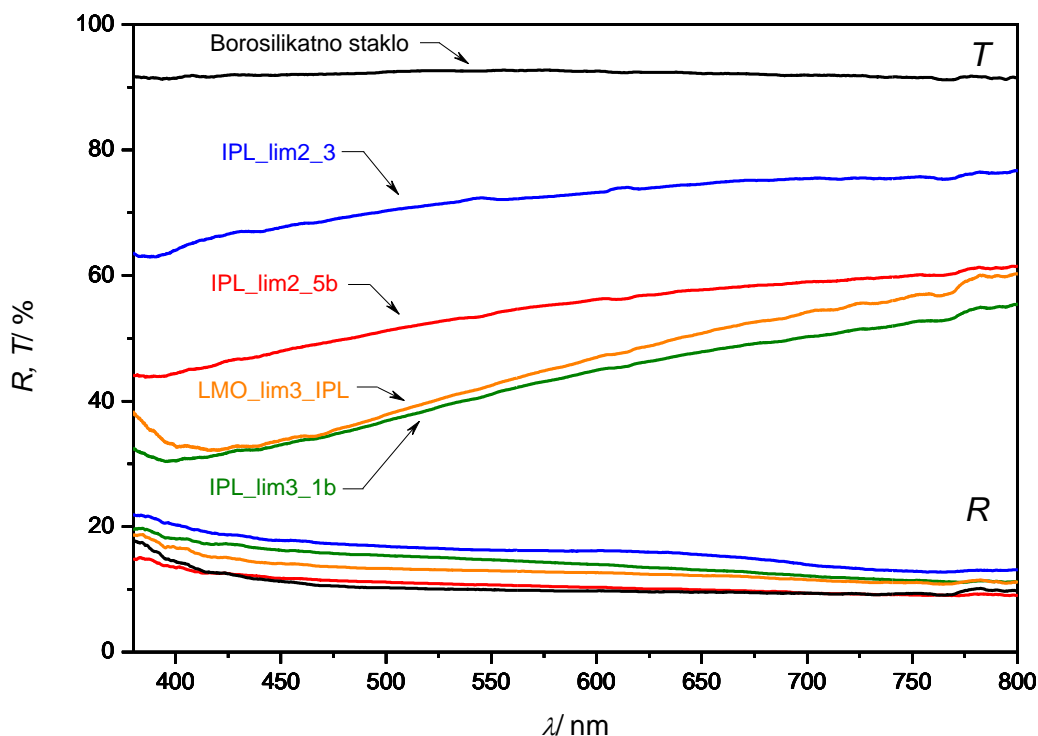
a) IPL\_lim2\_3, b) IPL\_lim2\_5b, c) IPL\_lim3\_1b i d) LMO\_lim3\_IPL.

Vrhovi LM, LH i LO pripisani su strukturama spojeva  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{La(OH)}_3$  i  $\text{La}_2\text{O}_3$ , referentni maksimumi redom prema ICDD 88–0126, ICDD 36–1481 i ICDD 2–0688.

U uzorku IPL\_lim2\_3 ima jako malo maksimuma, a to što se vidi potječe od strukture  $\text{LaMnO}_3$  (naznačeno oznakom LM na difraktogramu, Slika 14a.). U ostalim analiziranim uzorcima (IPL\_lim2\_5b, IPL\_lim3\_1b i LMO\_lim3\_IPL) vidljiva je prisutnost manganita što je naznačeno oznakom LM na vrhovima difraktograma, ali su uz manganit uočene i sporedne  $\text{La}(\text{OH})_3$  i  $\text{La}_2\text{O}_3$  faze koje nisu izreagirale, tj. kristalizirale u željeni manganit tijekom sinteze tankog filma što je naznačeno oznakama LH i LO na vrhovima difraktograma (Slike 14 b.-d.). Može se reći kako su neizreagirani  $\text{La}^{3+}$  ioni formirali navedene sporedne faze. Budući da su kationi La i Mn pomiješani u stehiometrijskom omjeru, neizreagirani Mn je vjerojatno također stvorio sporedne oksidne faze koje zbog slabe kristalnosti nisu identificirane GIXRD-om. Prisutnost velikog amornog maksimuma kod uzorka IPL\_lim2\_3 pripisuje se mogućnosti snimke supstrata, odnosno stakla jer je nastali sloj vrlo tanak. Moguća postojanost nečistoća u samom uzorku i primjena visoke energije od 2400 J u IPL fototretmanu lako bi doprinijelo kombinaciji prijelaznih faza i stvaranju dodatnih nusprodukata, no oni nisu vidljivi na difraktogramu ili su postojani u amornom obliku (Slika 14a.). Uz navedeno, detaljniju kvantitativnu analizu GIXRD uzorka ometaju relativno široki maksimumi difrakcije. Također, uspoređujući uzorke GIXRD analize uzoraka IPL\_lim2\_5b i IPL\_lim3\_1b uočava se veća prisutnost neizreagiranih faza (~40 % više) kod IPL\_lim3\_1b uzorka što može biti posljedica veće količine limunske kiseline u pripravi otopine prekursora za tanki film. Kod naknadno žarenog uzorka, LMO\_lim3\_IPL (Slika 14d.), vidljiv je veći udio manganitne faze nego kod uzorka IPL\_lim3\_1b koji je bio izložen samo IPL fototretmanu, a čija je otopina prekursora sadržavala istu količinu kelatnog agensa (limunske kiseline). Shodno tomu, dodatno izlaganje tankog filma višim temperaturama, odnosno dovođenje veće količine topline može poboljšati kristalizaciju proučavanog manganita. Stoga se može primijetiti kako je primjena energije od 1300 J u IPL fototretmanu proizvela dovoljno energije za iniciranje stvaranja  $\text{LaMnO}_3$  strukturne faze, ali nedovoljno energije za potpunu transformaciju tankog filma u potpuno čist  $\text{LaMnO}_3$ .

#### 4.3. Optička svojstva tankih filmova $\text{LaMnO}_3$

Izmjerene vrijednosti transmitancije ( $T$ , %) i reflektancije ( $R$ , %) tankih filmova  $\text{LaMnO}_3$  prikazane su na Slici 15. kao funkcije valne duljine zračenja ( $\lambda$ , nm). Uzorci IPL\_lim2\_poliimid i IPL\_lim3\_2 nisu bili kandidati za mjerenje optičkih svojstava zbog neprikladnog izgleda nastalog tankog filma na podlogama (Slike 11c. i 11f.).



**Slika 15.** Ovisnost transmitancije ( $T$ , %) i reflektancije ( $R$ , %) sintetiziranih  $\text{LaMnO}_3$  tankih filmova i supstrata (borosilikatno staklo) o valnoj duljini zračenja ( $\lambda$ , nm)

Uzorci IPL\_lim3\_1b i LMO\_lim3\_IPL slični su jedan drugome u što se tiče izmjerene transmitancije što otkriva analogne strukture na mikroskopskoj razini, te su spomenuti uzorci  $\text{LaMnO}_3$  tankih filmova pripremljeni s istim množinskim omjerom limunske kiseline i metalnih kationa, 3:1. Usporedba transmitancije ova dva uzorka ukazuje kako naknadna toplinska obrada nakon IPL fototretmana nema prevelik utjecaj na stvaranje konačnog tankog filma. Također, transmitancija uzorka IPL\_lim2\_3 je viša od ostalih (razlika od ~20 %) što potvrđuje kako uvjeti pripreme (niža temperatura i manja količina limunske kiseline u otopini prekursora te primjena više energije tijekom IPL fototretmana) utječu na ovo optičko svojstvo. Reflektancija svih uzoraka je relativno niska, što se može pripisati hrapavosti površine i strukturnoj nehomogenosti (vidi 4.1. i 4.2). Za uzorak IPL\_lim2\_5b izmjerena reflektancija je slična reflektanciji čiste površine podloge (borosilikatno staklo), posebice pri višim valnim duljinama zračenja (nakon oko 600 nm). To može biti posljedica najveće homogenosti toga filma, tj. manjih udjela nusprodukata (sporednih faza,  $\text{La}(\text{OH})_3$  i  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) što se može vidjeti i iz GIXRD rezultata prikazanih na Slici 14b.

Apsorbancija,  $a$ , tankih filmova procjenjuje se pomoću sljedećih izraza:

$$T = (1 - R) \cdot e^{-\alpha d} \quad (1)$$

$$a = \alpha \cdot d = -\ln\left(\frac{T}{1 - R}\right) \quad (2)$$

gdje je  $\alpha$  koeficijent apsorpcije, a  $d$  debljina filma [28].

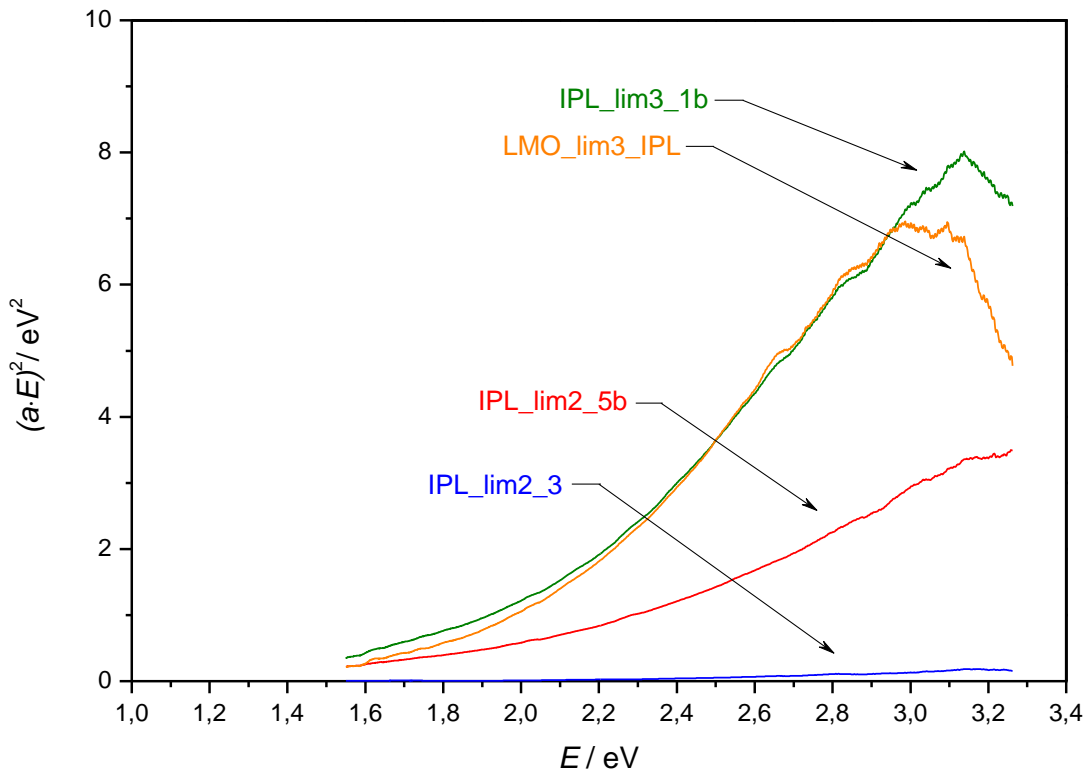
Optički procijep,  $E_g$ , se određuje pomoću jednadžbe za Taucov graf [28,29] koja glasi:

$$(\alpha \cdot E)^n = A \cdot (E - E_g) \quad (3)$$

gdje je  $\alpha$  apsorpcijski koeficijent,  $E$  energija fotona,  $A$  konstanta, a  $n$  je faktor koji ovisi o prirodi prijelaza elektrona i brojčano se nalazi između 0,5 i 3. Najčešće se koristi vrijednost ili 0,5 ili 2 pa se optički prijelaz karakterizira kao direktni ( $n = 2$ ) ili indirektni ( $n = 0,5$ ). Uzorci koji su dobiveni kemijskim metodama su najčešće hrapavi pa se debljina sloja,  $d$ , ne može točno odrediti. U tom slučaju se u jednadžbi za optički procijep (Jednadžba 3.) umjesto koeficijenta apsorpcije,  $\alpha$ , koristi vrijednost za apsorbanciju,  $a$ , i tada izraz glasi:

$$(a \cdot E)^n = A_1 (E - E_g) \quad (4)$$

Postupak izračuna apsorbancije i energije fotona detaljno su opisali Jubu i sur. [29], a dobiveni rezultati prikazani su na Taucovom grafu (Slika 16.).

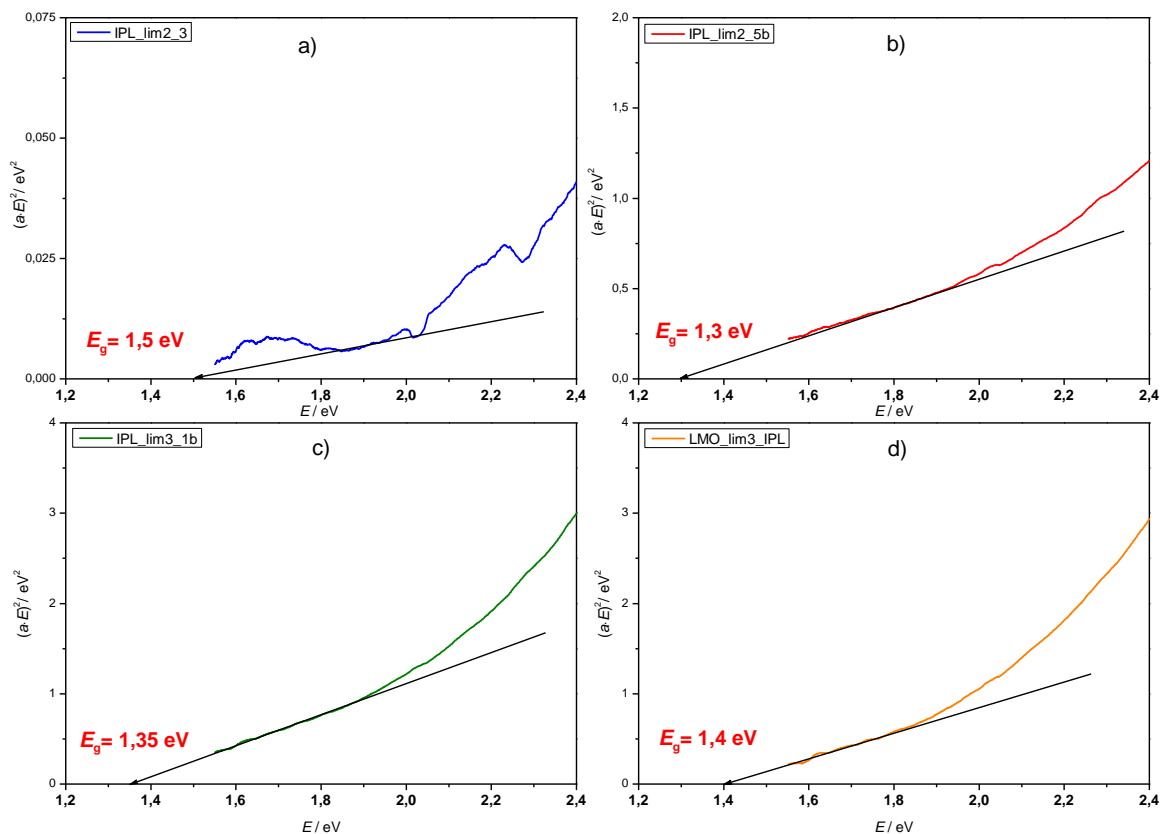


**Slika 16.** Taucov graf (ovisnost umnožka  $(\alpha \cdot E)^2$  o energiji fotona,  $E$ ) za tanke filmove LaMnO<sub>3</sub>

Pomoću postupaka određivanja optičkog procijepa ( $E_g$ ) uzoraka tankih filmova  $\text{LaMnO}_3$  iz Taucovog grafa [29] dobivene su karakteristične vrijednosti za odabrane uzorke, a iznosi su navedeni u Tablici 3., dok je sam postupak određivanja prikazan na Slici 17.

**Tablica 3.** Dobivene vrijednosti optičkih pocijepa tankih filmova  $\text{LaMnO}_3$

UZORAK	$E_g$ , eV
IPL_lim2_3	1,5
IPL_lim2_5b	1,3
IPL_lim3_1b	1,35
LMO_lim3_IPL	1,4



**Slika 17.** Postupak određivanja optičkog procijepa ( $E_g$ ) na temelju Jednadžbe 4. za  $\text{LaMnO}_3$  tanke filmove: a) IPL\_lim2\_3, b) IPL\_lim2\_5b, c) IPL\_lim3\_1b i d) LMO\_lim3\_IPL

Eksperimentalni rezultati dobivenih vrijednosti za  $E_g$  se dobro slažu s rezultatima dobivenim u prijašnjim teorijskim izračunima i istraživanjima za spoj  $\text{LaMnO}_3$  [12]. Također, dobiveni rezultati su usporedivi s ranije istraživanim tankim filmovima perovskitnih halida na

bazi olova, poput MAPbI<sub>3</sub> i FAPbI<sub>3</sub> koji svoju primjenu pronalaze u solarnim ćelijama ( $E_g(\text{MAPbI}_3) = 1,51 - 1,55 \text{ eV}$ ,  $E_g(\text{FAPbI}_3) = 1,43 - 1,48 \text{ eV}$ ) [30,31]. Ispitivani perovskitni halidi na bazi olova pripremani su najčešće postupkom taloženja iz otopine, što uključuje otapanje reaktanata u organskom otapalu te nanošenje otopine prekursora na supstrat rotacijom i žarenje na određenoj temperaturi. Uz perovskitne halide na bazi olova i njihove modifikacije, za primjenu u raznovrsnim solarnim ćelijama proučavani su i spojevi koji ne sadrže olovo kako bi se smanjio štetni utjecaj na okoliš i ljudsko zdravlje (na primjer, spojevi na bazi kositra,  $E_g = 1,3 - 1,4 \text{ eV}$ ) [21,30]. Nadalje, primjena IPL tehnike korištena za stvaranje tankih filmova utječe na vrijednost  $E_g$  u odnosu na konvencionalnu metodu stvaranja tankih filmova žarenjem što je ranije proučavano na primjeru perovskitnog oksida, točnije stroncijeva manganita dobivenog limunskim postupkom (SrMnO<sub>3</sub>,  $E_g = 1,3 - 1,5 \text{ eV}$ ) kao mogućeg kandidata za primjenu u solarnim ćelijama [28]. Naime, vrijednosti optičkog procjepa su niže ako je uzorak izložen nižoj temperaturi, odnosno manjoj količini topline. Nadalje, vrijeme izlaganja izvoru topline kod IPL fototretmana je puno kraće nego prilikom stvaranja filma žarenjem u peći. Iznimka je uzorak IPL\_lim2\_3 koji pokazuje veću vrijednost optičkog procjepa ( $E_g = 1,5 \text{ eV}$ ), što samo potvrđuje nehomogenost i amorfnost u strukturi tankog filma te nepotpunu sintezu LaMnO<sub>3</sub> s mogućom pojavom nusprodukata. Uzorak LMO\_lim3\_IPL ( $E_g = 1,4 \text{ eV}$ ) koji je bio izložen toplinskoj obradi (žarenju) nakon IPL fototretmana ne pokazuje velika odstupanja u vrijednosti  $E_g$  od uzorka koji je bio pripremljen s istom količinom limunske kiseline prilikom pripreme otopine prekursora, ali izložen samo IPL fototretmanu (+0,05 eV). Štoviše, uspoređujući rezultate ranijih publikacija može se reći kako naknadna toplinska obrada ima isto djelovanje na iznos  $E_g$  kod stvaranja tankog filma kao i primjena više energije u samom IPL fototretmanu ( $E_g = 1,4 \text{ eV}$ ) [28].

## 5. ZAKLJUČAK

Tanki filmovi  $\text{LaMnO}_3$  pripremljeni su uspješno nanošenjem viskoznih otopina prekursora različitih sastava dobivenih pomoću CNA sinteze, a primjena IPL fototretmana pri raznim uvjetima služila je za pretvorbu otopine prekursora u karakteristične čvrste tanke filmove. Korištenje IPL fototretmana omogućilo je stvaranje tankih filmova s  $\text{LaMnO}_3$  kristalnom fazom uz prisutnost sporednih  $\text{La(OH)}_3$  i  $\text{La}_2\text{O}_3$  faza. Površina uzoraka dobivenih tankih filmova ima nekoliko nedostataka koje upućuju na nehomogenost što je dokazano SEM analizom. Površine nisu potpuno prekrivene tankim filmom te se na njima pojavljuju šupljine kao posljedica razvoja plina u reakcijskom stupnju sinteze, a vidljiva je i prisutnost aglomerata pojedinih strukturnih faza što dovodi do hrapavosti površine. Eksperimentalni rezultati optičkog procijepa pripremljenih uzoraka pokazali su vrijednosti između 1,3 i 1,5 eV što se podudara s prijašnjim istraživanjima perovskitnih tankih filmova.

Tehnika intenzivne pulsirajuće svjetlosti kao novo proučavana metoda obrade za stvaranje tankih filmova manganita ima mnoge prednosti nad ostalim tehnikama (koristi manje energije za transformaciju komponenti prekursora, posjeduje jednostavnu izvedbu, jeftina je i brza) te pokazuje velik potencijal u daljnjoj primjenjivosti za pripremu tankih filmova raznih sastava korištenih u budućim znanstvenim istraživanjima i komercijalnoj upotrebi.  $\text{LaMnO}_3$  tanki filmovi dobiveni IPL metodom pokazuju analogne vrijednosti optičkih procijepa kao i spojevi koji se koriste u solarnim ćelijama. Stoga, dobivenim  $\text{LaMnO}_3$  tankim filmovima koji su stvoreni izlaganjem intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti treba posvetiti pažnju u daljnjim istraživanjima zbog njihovih obećavajućih svojstava i ista usavršiti kako bi mogli imati mogućnost uporabe kao aktivni sloj te svoju primjenu naći u anorganskim perovskitnim solarnim ćelijama.

## 6. LITERATURA

- [1] Ahmad, T., Zhang, D. (2020). A critical review of comparative global historical energy consumption and future demand: the story told so far. *Energy Rep.*, 6, 1973 – 1991. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.07.020>
- [2] United Nations Development Programme. (2015). *Sustainable development goals*. <https://www.undp.org/sustainable-development-goals> (Pristup: 23. ožujka 2023.)
- [3] Costa, J., Cancela, D., Reis, J. (2021). Neverland or tomorrow land? Addressing (in) compatibility among the SDG pillars in Europe. *Int. J. Environ. Res. Publ. Health*, 18(22), 11858. <https://doi.org/10.3390/ijerph182211858>
- [4] Goodenough, J. B. (1955). Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La,M(II)]MnO<sub>3</sub>. *Phys. Rev.*, 100(2), 564 – 573. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.100.564>
- [5] Zhang, W., Eperon, G. E., Snaith, H. J. (2016). Metal halide perovskites for energy applications. *Nat. Energy*, 1, 16048, 1 – 8. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.48>
- [6] Assirey, E. A. R., (2019). Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. *Saudi Pharm. J.*, 27(6), 817 – 829. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.05.003>
- [7] DS New Energy. (2019). *Uvod u perovskite i perovskitne solarne ćelije*. <https://hr.dsnsolar.com/info/an-introduction-to-perovskites-and-perovskite-35604259.html> (Pristup: 3. svibnja 2023.)
- [8] Žužić, A., Ressler, A., Macan, J. (2022). Perovskite oxides as active materials in novel alternatives to well-known technologies: A review. *Ceram. Int.*, 48(19), 27240 – 27261. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.152>
- [9] Chouhan, L., Ghimire, S., Subrahmanyam, C., Miyasaka, T., Biju, V. (2020). Synthesis, optoelectronic properties and applications of halide perovskites. *Chem. Soc. Rev.*, 49, 2869 – 2885. <https://doi.org/10.1039/C9CS00848A>
- [10] Attfield, J. P., Lightfoot, P., Morris, R. E. (2015). Perovskites. *Dalton Trans.*, 44, 10541 – 10542. <https://doi.org/10.1039/C5DT90083B>
- [11] Yi, W., Kumagai, Y., Spaldin, N. A., Matsushita, Y., Sato, A., Presniakov, I. A., Sobolev, A. V., Glazkova, Y. S., Belik A. A. (2014). Perovskite-structure TiMnO<sub>3</sub>: A new manganite with new properties. *Inorg. Chem.*, 53(18), 9800 – 9808. <https://doi.org/10.1021/ic501380m>
- [12] Koriba, I., Lagoun, B., Guibadj, A., Belhadj, S., Ameer, A., Cheriet, A. (2021). Structural, electronic, magnetic and mechanical properties of three LaMnO<sub>3</sub> phases: Theoretical investigations. *Computational Condensed Matter*, 29, e00592. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2021.e00592>



- [13] Norby, P., Andersen, I. G. K., Andersen, E. K., Andersen, N. H. (1995). The crystal structure of lanthanum manganate(III),  $\text{LaMnO}_3$ , at room temperature and at 1273 K under  $\text{N}_2$ . *J. Solid State Chem.*, 119(1), 191 – 196. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(95\)80028-N](https://doi.org/10.1016/0022-4596(95)80028-N)
- [14] Qiu, X., Proffen, T., Mitchell, J. F., Billinge, S. J. L. (2005). Orbital correlations in the pseudocubic  $O$  and rhombohedral  $R$  phases of  $\text{LaMnO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.*, 94(17), 177203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.177203>
- [15] Rao, C. N. R., Cheetham, A. K., Mahesh, R. (1996). Giant magnetoresistance and related properties of rare-earth manganates and other oxide systems. *Chem. Mater.*, 8(10), 2421 – 2432. <https://doi.org/10.1021/cm960201v>
- [16] Clean energy institute, University of Washington. (2020). *Perovskites for clean energy*. <https://www.cei.washington.edu/research/solar-energy/perovskites/>  
(Pristup: 20. lipnja 2023.)
- [17] Perovskite-info. (2023). *Perovskite solar*. <https://www.perovskite-info.com/perovskite-solar>  
(Pristup: 7. srpnja 2023.)
- [18] U.S. Department of energy, Office of energy efficiency & renewable energy, Solar energy technologies office. (2022). *Perovskite solar cells*. <https://www.energy.gov/eere/solar/perovskite-solar-cells> (Pristup: 20. lipnja 2023.)
- [19] The national renewable energy laboratory. (2023). *Interactive best research-cell efficiency chart*. <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html>  
(Pristup: 12. kolovoza 2023.)
- [20] Chaudhari, M. N., Ahirrao, R. B., Bagul, S. D. (2021). Thin film deposition methods: A critical review. *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.*, 9(6), 5215 – 5232. <https://doi.org/10.22214/ijraset.2021.36154>
- [21] Sun, H., Dai, P., Li, X., Ning, J., Wang, S., Qi, Y. (2021). Strategies and methods for fabricating high quality metal halide perovskite thin films for solar cells. *J. Energy Chem.*, 60, 300 – 333. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.01.001>
- [22] Jang, Y.-R., Joo, S.-J., Chu, J.-H., Uhm, H.-J., Park, J.-W., Ryu, C.-H., Yu, M.-H., Kim, H.-S. (2021). A review on intense pulsed light sintering technologies for conductive electrodes in printed electronics. *Int. J. of Precis. Eng. and Manuf.-Green Tech.*, 8(1), 327 – 363. <https://doi.org/10.1007/s40684-020-00193-8>
- [23] Lim, H. S., Kim, S. J., Jang, H. W., Lim, J. A. (2017). Intense pulsed light for split-second structural development of nanomaterials. *J. Mater. Chem. C*, 5(29), 7142 – 7160. <https://doi.org/10.1039/C7TC01848G>

- [24] Polytec. (2019). *Model X-1100 - pulsed light for research and development*. [https://micro.fel.cvut.cz/wp-content/uploads/2019/12/Xenon\\_X-1100\\_PH\\_HL\\_XEN\\_X-1100\\_DataSheet\\_rev\\_2.pdf](https://micro.fel.cvut.cz/wp-content/uploads/2019/12/Xenon_X-1100_PH_HL_XEN_X-1100_DataSheet_rev_2.pdf) (Pristup: 20. srpnja 2023.)
- [25] Lavery, B. W., Kumari, S., Konermann, H., Draper, G. L., Spurgeon, J., Druffel, T. (2016). Intense pulsed light sintering of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(13), 8419 – 8426. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10166>
- [26] Bhavya, M. L., Umesh Hebbar, H. (2017). Pulsed light processing of foods for microbial safety. *Food Qual. Saf.*, 1(3), 187 – 202. <https://doi.org/10.1093/fqsafe/fyx017>
- [27] Raulin, C., Greve, B., Grema, H. (2003). IPL technology: A review. *Lasers in Surgery and Medicine*, 32(2), 78 – 87. <https://doi.org/10.1002/lsm.10145>
- [28] Žužić, A., Gracin, D., Zubak, M., Macan, J., Salamon, K., Juraić, K., Krstulović, N., Radičić, R., Lukačević, I., Mužević, M., Gajović, A. (2023). The optical properties of strontium manganite thin films prepared by novel phototreatment technique. *J. Alloys Compd.*, 951, 169972. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169972>
- [29] Jubu, P. R., Obaseki, O. S., Nathan-Abutu, A., Yam, F. K., Yusof, Y., Ochang, M. B., (2022). Dispensability of the conventional Tauc's plot for accurate bandgap determination from UV–vis optical diffuse reflectance data. *Results in Optics*, 9, 100273. <https://doi.org/10.1016/j.rio.2022.100273>
- [30] Kim, J. Y., Lee, J.-W., Jung, H. S., Shin, H., Park, N.-G. (2020). High-efficiency perovskite solar cells. *Chem. Rev.*, 120(15), 7867 – 7918. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00107>
- [31] Kojić, V., Boháč, M., Bafti, A., Pavić, L., Salamon, K., Čižmar, T., Gracin, D., Juraić, K., Leskovic, M., Capan, I., Gajović, A. (2021). Formamidinium lead iodide perovskite films with polyvinylpyrrolidone additive for active layer in perovskite solar cells, enhanced stability and electrical conductivity. *Materials*, 14(16), 4594. <https://doi.org/10.3390/ma14164594>

## 7. PRILOZI

**Prilog 1.** Izračuni količina reaktanata potrebnih za sintezu lantanovog manganita

Prije samog postupka sinteze  $\text{LaMnO}_3$  napravljeni su izračuni masa svih reaktanata kako bi se dobila količina od 0,01 mol konačnog produkta. Stehiometrijski gledano, za pripremu spoja  $\text{LaMnO}_3$  potrebna je dvostruko manja množina tvari spoja  $\text{La}_2\text{O}_3$  koji služi kao izvor  $\text{La}^{3+}$  iona te ista množina tvari spoja  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kao izvora  $\text{Mn}^{2+}$  iona. Prema tome slijedi:

a) Izračun odvage  $\text{La}_2\text{O}_3$

$$n(\text{LaMnO}_3) = 0,01 \text{ mol}$$

$$n(\text{La}_2\text{O}_3) = \frac{n(\text{LaMnO}_3)}{2} = \frac{0,01 \text{ mol}}{2} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{La}_2\text{O}_3) = n(\text{La}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{La}_2\text{O}_3) = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot 325,81 \text{ g mol}^{-1} = 1,629 \text{ g}$$

b) izračun odvage  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$$n(\text{LaMnO}_3) = 0,01 \text{ mol}$$

$$n(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = n(\text{LaMnO}_3) = 0,01 \text{ mol}$$

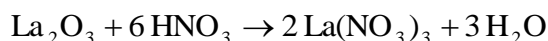
$$\begin{aligned} m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) &= n(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 0,01 \text{ mol} \cdot 251,01 \text{ g mol}^{-1} = 2,510 \text{ g} \end{aligned}$$

- kada se u obzir uzme čistoća spoja od 97,5 % tada potrebna količina iznosi:

$$m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}; 97,5 \%) = \frac{2,510 \text{ g}}{0,975} = 2,574 \text{ g}$$

**Prilog 1. (Nastavak)** Izračuni količina reaktanata potrebnih za sintezu lantanovog manganita

Količina koncentrirane dušične kiseline koja je potrebna za otapanje  $\text{La}_2\text{O}_3$  u svrhu nastajanja lantanovog(III) nitrata izračunata je iz stehiometrijskog omjera:



$$n(\text{HNO}_3) = 6 \cdot n(\text{La}_2\text{O}_3) = 6 \cdot 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0,03 \text{ mol}$$

$$m(\text{HNO}_3) = n(\text{HNO}_3) \cdot M(\text{HNO}_3) = 0,03 \text{ mol} \cdot 63,01 \text{ g mol}^{-1} = 1,890 \text{ g}$$

- kada se u obzir uzme čistoća kiseline od 65,0 % potrebna količina iznosi:

$$m(\text{HNO}_3; 65,0\%) = \frac{1,890 \text{ g}}{0,650} = 2,908 \text{ g}$$

- s obzirom da je dušična kiselina tekućina, potrebna se količina iskazuje u jedinici volumena:

$$V(\text{konc.HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{\rho(\text{HNO}_3)} = \frac{2,908 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1,40 \text{ kg dm}^{-3}} = 2,077 \times 10^{-3} \text{ dm}^{-3} = 2,077 \text{ cm}^{-3}$$

U eksperimentalnom postupku koristi se i 0,5 M dušična kiselina te je potrebno izračunati volumen za pripremu razrijeđene otopine:

- koncentracija koncentrirane dušične kiseline iznosi:

$$c_1(\text{konc.HNO}_3) = \frac{n(\text{HNO}_3)}{V(\text{konc.HNO}_3)} = \frac{0,03 \text{ mol}}{2,077 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 14,442 \text{ mol/dm}^3$$

- za pripremu jedne litre ( $1 \text{ dm}^3$ ) 0,5 M  $\text{HNO}_3$  potreban je određeni volumen koncentrirane  $\text{HNO}_3$ :

$$V_1(\text{konc.HNO}_3) = \frac{V_2 \cdot c_2}{c_1} = \frac{1 \text{ dm}^3 \cdot 0,5 \text{ mol/dm}^3}{14,442 \text{ mol/dm}^3} = 0,034621 \text{ dm}^3 = 34,621 \text{ cm}^3$$

**Prilog 1. (Nastavak)** Izračuni količina reaktanata potrebnih za sintezu lantanovog manganita

Limunska kiselina ( $C_6H_8O_7$ ) kao kelatni agens ima vrlo važnu ulogu u sintezi jer omogućava stvaranje kelatnog kompleksa. Količina kelatnog agensa ovisi o ukupnom broju metalnih kationa koji sudjeluju u sintezi željenog spoja te se uvijek u postupak sinteze dodaje u definiranom omjeru:

a) množinski omjer limunske kiseline i metalnih kationa 2:1

$$n(\text{ukupno kationa}) = n(\text{La}^{3+}) + n(\text{Mn}^{2+}) = 2 \cdot 0,005 \text{ mol} + 0,01 \text{ mol} = 0,02 \text{ mol}$$

$$n(C_6H_8O_7) = 2 \cdot n(\text{kationa}) = 2 \cdot 0,02 \text{ mol} = 0,04 \text{ mol}$$

$$m(C_6H_8O_7) = n(C_6H_8O_7) \cdot M(C_6H_8O_7) = 0,04 \text{ mol} \cdot 192,124 \text{ g mol}^{-1} = 7,685 \text{ g}$$

- ako se u obzir uzme čistoća kiseline od 99,5 % tada potrebna količina iznosi:

$$m(C_6H_8O_7; 99,5 \%) = \frac{7,685 \text{ g}}{0,995} = 7,724 \text{ g}$$

b) množinski omjer limunske kiseline i metalnih kationa 3:1

$$n(\text{ukupno kationa}) = n(\text{La}^{3+}) + n(\text{Mn}^{2+}) = 2 \cdot 0,005 \text{ mol} + 0,01 \text{ mol} = 0,02 \text{ mol}$$

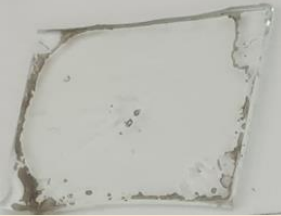
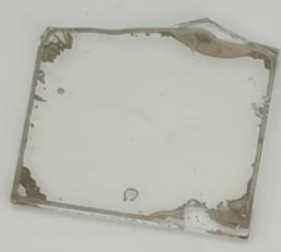



$$n(C_6H_8O_7) = 3 \cdot n(\text{kationa}) = 3 \cdot 0,02 \text{ mol} = 0,06 \text{ mol}$$

$$m(C_6H_8O_7) = n(C_6H_8O_7) \cdot M(C_6H_8O_7) = 0,06 \text{ mol} \cdot 192,124 \text{ g mol}^{-1} = 11,527 \text{ g}$$

- ako se u obzir uzme čistoća kiseline od 99,5 % tada potrebna količina iznosi:





$$m(C_6H_8O_7; 99,5 \%) = \frac{11,527 \text{ g}}{0,995} = 11,585 \text{ g}$$

**Prilog 2.** Slike i karakteristike sinteze svih dobivenih uzoraka tankih filmova  $\text{LaMnO}_3$

Prikaz dobivenog tankog filma	Naziv/oznaka uzorka	Omjer limunske kiseline i metalnih kationa u sintezi	Uvjeti pripreme	Uvjeti IPL fototretmana
	<b>IPL_lim2_1a</b>	2:1	Hladna otopina prekursora nanescena je na predmetno stakalce nakon 24 sata starenja	1100 J, 4 × 10 bljeskova
	<b>IPL_lim2_1b</b>	2:1	Hladna otopina prekursora nanescena je na predmetno stakalce nakon 24 sata starenja	1100 J, 7 × 10 bljeskova
	<b>IPL_lim2_2</b>	2:1	Hladna otopina prekursora nanescena je na predmetno stakalce nakon 24 sata starenja	1300 J, 4 × 10 bljeskova
	<b>IPL_lim2_3</b>	2:1	Hladna otopina prekursora nanescena je na predmetno stakalce nakon 24 sata starenja	2400 J, 4 × 10 bljeskova
	<b>IPL_lim2_4</b>	2:1	Hladna otopina prekursora nanescena je na predmetno stakalce nakon 24 sata starenja	1600 J, 4 × 10 bljeskova



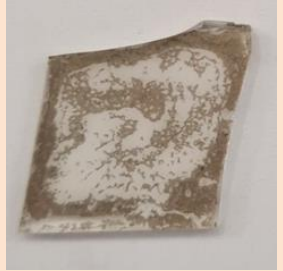

\*Napomena: oznake a i b odnose se na pripremu uzorka u duplikatu ili triplikatu

**Prilog 2. (Nastavak)** Slike i karakteristike sinteze dobivenih uzoraka tankih filmova  $\text{LaMnO}_3$

Prikaz dobivenog tankog filma	Naziv/oznaka uzorka	Omjer limunske kiseline i metalnih kationa u sintezi	Uvjeti pripreme	Uvjeti IPL fototretmana
	IPL_lim2_poliimid	2:1	Hladna otopina prekursora nanosena je na poliimidni materijal nakon 24 sata starenja	1300 J, 4×10 bljeskova
	IPL_lim2_5a	2:1	Otopina prekursora je nakon starenja od 24 sata te prije samog nanošenja na predmetno stakalce je zagrijana i dodatno ugušćena	1300 J, 4×10 bljeskova
	IPL_lim2_5b	2:1	Otopina prekursora je nakon starenja od 24 sata te prije samog nanošenja na predmetno stakalce je zagrijana i dodatno ugušćena	1300 J, 3×10 bljeskova
	IPL_lim2_5c	2:1	Otopina prekursora je nakon starenja od 24 sata te prije samog nanošenja na predmetno stakalce je zagrijana i dodatno ugušćena	1300 J, 3×10 bljeskova

\*Napomena: oznake a i b odnose se na pripremu uzorka u duplikatu ili triplikatu



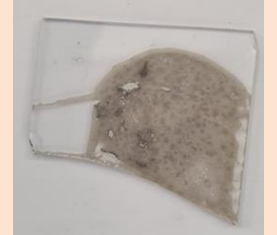

**Prilog 2. (Nastavak)** Slike i karakteristike sinteze dobivenih uzoraka tankih filmova  $\text{LaMnO}_3$

Prikaz dobivenog tankog filma	Naziv/oznaka uzorka	Omjer limunske kiseline i metalnih kationa u sintezi	Uvjeti pripreme	Uvjeti IPL fototretmana
	IPL_lim3_1a	3:1	Otopina prekursora je nakon starenja od 24 sata te prije samog nanošenja na predmetno stakalce zagrijana i dodatno ugušćena	1300 J, 5 × 10 bljeskova
	IPL_lim3_1b	3:1	Otopina prekursora je nakon starenja od 24 sata te prije samog nanošenja na predmetno stakalce zagrijana i dodatno ugušćena	1300 J, 5 × 10 bljeskova
	IPL_lim3_2	3:1	Otopina prekursora je nakon starenja od 24 sata te prije samog nanošenja na predmetno stakalce zagrijana i dodatno ugušćena	2400 J, 5 × 10 bljeskova
	IPL_lim3_3	3:1	Otopina prekursora je nakon starenja od 24 sata te prije samog nanošenja na predmetno stakalce zagrijana i dodatno ugušćena	1500 J, 6 × 10 bljeskova

\*Napomena: oznake a i b odnose se na pripremu uzorka u duplikatu ili triplikatu



**Prilog 2. (Nastavak)** Slike i karakteristike sinteze dobivenih uzoraka tankih filmova  $\text{LaMnO}_3$

Prikaz dobivenog tankog filma	Naziv/oznaka uzorka	Omjer limunske kiseline i metalnih kationa u sintezi	Uvjeti pripreme	Uvjeti IPL fototretmana
	IPL_lim3_4a	3:1	Otopina prekursora je nakon starenja od 24 sata te prije samog nanošenja na predmetno stakalce zagrijana i dodatno ugušćena	1300 J, 5 × 10 bljeskova
	IPL_lim3_4b	3:1	Otopina prekursora je nakon starenja od 24 sata te prije samog nanošenja na predmetno stakalce zagrijana i dodatno ugušćena	1300 J, 5 × 10 bljeskova
	IPL_lim3_4c	3:1	Otopina prekursora je nakon starenja od 24 sata te prije samog nanošenja na predmetno stakalce zagrijana i dodatno ugušćena	1300 J, 5 × 10 bljeskova
	LMO_lim3_IPL	3:1	Nanošenje na staklenu podlogu iz ugrijane i dodatno ugušćene otopine prekursora. Nakon IPL fototretmana uzorak je žaren u mufalnoj peći 2 sata na 600 °C	1300 J, 4 × 10 bljeskova

\*Napomena: oznake a i b odnose se na pripremu uzorka u duplikatu ili triplikatu

**Prilog 3.** Prikaz postavke za mjerenje optičkih svojstava (transmitancije i reflektancije)



Mjerenja optičkih svojstava provedena su na Institutu „Ruđer Bošković“ u Zavodu za fiziku materijala.