

# Nanošenje tankih manganitnih prevlaka iz otopine na staklenu podlogu

---

**Kafadar, Paulina**

**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:149:773781>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-12**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Paulina Kafadar

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidatkinja **Paulina Kafadar**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 21. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

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

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

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

Izv. prof. dr. sc. Davor Dolar, 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: 26. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Paulina Kafadar

NANOŠENJE TANKIH MANGANITNIH PREVLAKA IZ OTOPINE NA  
STAKLENU PODLOGU

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof.dr.sc. Jelena Macan

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

Članovi povjerenstva:

prof. dr. sc. Jelena Macan

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

doc. dr. sc. Petar Kassal

Zagreb, rujan 2023.

*Zahvaljujem mentorici prof.dr.sc. Jeleni Macan na pomoći, uloženom trudu te svim konstruktivnim savjetima i prenesenom znanju. Zahvaljujem se Andreji Žužić, mag. ing. chem. ing., na pomoći, ugodnoj radnoj atmosferi i vodstvu tijekom izrade eksperimentalnog dijela i pisanja rada.*

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

*Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na pruženoj podršci, strpljenju i razumijevanju tijekom dosadašnjeg školovanja te svemu što su učinili da mi uljepšaju i olakšaju studiranje.*

## SAŽETAK

Cilj ovog rada jest ispitivanje mogućnosti nanošenja tankih manganitnih prevlaka iz otopine uz naknadnu kristalizaciju žarenjem te u kombinaciji žarenja i intenzivne pulsirajuće svjetlosti (engl. *Intense pulsed light*, IPL).

Provedena je sinteza lantanovog manganita ( $\text{LaMnO}_3$ ) limunskim postupkom s množinskim omjerima limunske kiseline i metala 2:1 i 3:1. Kao izvor metalnih kationa korišten je lantanov(III) oksid ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) i manganov(II) nitrat tetrahidrat ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Zbog velikog potencijala ovako pripremljenih tankih filmova za upotrebu u perovskitnim solarnim ćelijama, ispitano je kako uvjeti pripreme i nanošenja utječu na homogenost i kristalnost prevlake. Morfološke karakteristike pripremljenih uzoraka tankih filmova određene su pretražnim elektronskim mikroskopom. Za identifikaciju različitih faza korištena je rendgenska difrakcijska analiza za mali upadni kut. Daljnja istraživanja usmjerena su na ispitivanje optičkih svojstava. Optička transmitancija i reflektancija izmjerene su UV-Vis spektroskopijom.

Dobiveni rezultati pokazuju da je film s najvećim udjelom  $\text{LaMnO}_3$  faze pripremljen iz otopine u kojoj je množinski omjer limunske kiseline i metalnih kationa 3:1, na staklu debljine 1/8 inča i žaren na temperaturi od 800°C.

Optički procjep je određen filmove izabrane na temelju SEM analize, a vrijednosti za sve izabrane filmove su podjednake i iznose ~ 1,4 eV.

*Ključne riječi:* limunski postupak, lantanov manganit ( $\text{LaMnO}_3$ ), solarne ćelije, tanki filmovi

## ABSTRACT

The aim of this study is to examine the possibility of applying thin manganite coatings from the solution with subsequent crystallization by annealing and in combination with annealing and intense pulsating light (IPL).

Synthesis of lanthanum manganite ( $\text{LaMnO}_3$ ) was carried out by citric acid method, using citric acid and metal molar ratios of 2:1 and 3:1. Lanthanum(III) oxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) and manganese(II) nitrate tetrahydrate ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) were used as a source of metal cations.

Due to the high potential of prepared thin films for use in perovskite solar cells, it was examined how the conditions of preparation and application affect the homogeneity and crystallinity of the coating. The morphological characteristics of the prepared samples were determined by a scanning electron microscope. Grazing incidence X-ray diffraction analysis was used to identify different phases. Further research is focused on testing optical properties. Optical transmittance and reflectance were measured by UV-Vis spectroscopy.

The obtained results show that the film with the best properties is the one prepared from a solution with the molar ratio of citric acid to metal cations 3:1, on glass with a thickness of 1/8 inch and annealed at a temperature of 800 °C.

The optical gap was determined by the films selected on the basis of SEM analysis, and the values for all selected films are equal and amount to ~ 1.4 eV.

*Keywords:* citric acid method, lanthanum manganite ( $\text{LaMnO}_3$ ), solar cells, thin films

# SADRŽAJ

---

1	UVOD.....	1
2	TEORIJSKI DIO .....	2
2.1	Struktura i svojstva perovskitnih materijala.....	2
2.2	Metode sinteze.....	4
2.2.1	Sinteza reakcijom u čvrstom stanju .....	4
2.2.2	Sinteza reakcijom u plinovitom stanju.....	4
2.2.3	Sinteza postupkom iz otopine .....	5
2.3	Postupci pripreme tankih filmova .....	7
2.3.1	Fizikalno prevlačenje iz parne faze (PVD).....	7
2.3.2	Kemijsko prevlačenje iz parne faze (CVD).....	7
2.4	Upotreba perovskitnih materijala.....	9
3	EKSPERIMENTALNI DIO .....	13
3.1	Materijali .....	13
3.2	Postupak pripreme tankih filmova .....	13
3.3	Eksperimentalni podaci .....	16
3.4	Karakterizacija uzoraka.....	18
4	REZULTATI I RASPRAVA.....	19
4.1	SEM analiza .....	19
4.2	Optička mjerenja .....	27
4.3	XRD analiza .....	24
5	ZAKLJUČAK.....	31
6	LITERATURA .....	32



# 1 UVOD

---

Trenutno više od 80 % energije koju čovječanstvo koristi dolazi iz fosilnih goriva. Iskorištavanje ugljena, nafte i plina dovelo je do poboljšanja kvalitete života milijardama ljudi diljem svijeta, ali i do štetnih posljedica. Izgaranjem fosilnih goriva dolazi do oslobađanja štetnih spojeva koji dovode do zagađenja zraka, klimatskih promjena i drugih negativnih efekata. Budući da se svijet sve više suočava s problemima koje donosi upotreba fosilnih izvora energije, ciljevi Europe i Svijeta jesu okretanje prema novim tehnologijama te inženjerstvu novih materijala koji vode zelenoj ekonomiji. Zelena ekonomija zalaže se za postizanje socijalne dobrobiti ujedno smanjujući ekološke rizike i prijetnje te održivim razvojem jamči dugoročnu profitabilnost [1].

Nanomaterijali koji mogu pomoći u ovakvoj energentskoj tranziciji jesu perovskiti, odnosno perovskitne solarne ćelije. Temelj za solarne ćelije dugo je bio silicij, čija je proizvodnja relativno skupa, energetska zahtjevnija i štetna za okoliš. Zbog toga je bilo potrebno razviti fleksibilnu, učinkovitu i jeftinu alternativu. Najčešće proučavani perovskitni materijal je  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , gdje je X halogeni ion joda, broma ili klora. Međutim, velika brzina degradacije performansi pri izlaganju sunčevom svjetlu, toplini i vlazi, te mogući negativni utjecaj na okoliš zbog korištenja olova su prepreke široj primjeni ovih ćelija [2].

Za perovskitne ćelije koriste se materijali opće kemijske formule  $\text{ABX}_3$ , gdje je na mjestu A najčešće ion zemnolakalijskih metala ili ion rijetkih zemalja, na mjestu B ion prijelaznih metala, dok X može biti kisik, dušik, sumpor, halogeni elementi. Prema tome, ovisno o elektronegativnom anionu X, perovskiti se mogu podijeliti na okside ( $\text{ABO}_3$ ), nitrade ( $\text{ABN}_3$ ), sulfide ( $\text{ABS}_3$ ) te halogenide ( $\text{ABX}_3$ , X = Cl, Br, I) [3,4].

Fleksibilna struktura koju mogu graditi ioni različitih veličina i naboja, mogućnost supstitucije A ili B mjesta te odstupanje od idealne stehiometrije omogućavaju perovskitnim materijalima promjenu električnih, magnetskih i optičkih svojstava. Svojstva zbog kojih perovskitni oksidi imaju široku upotrebu u katalizi, gorivnim ćelijama te kao elektrokemijski senzori, jesu pokretljivost oksidnih iona kroz kristalnu rešetku, mogućnost varijacija u sadržaju kisika, toplinska i kemijska stabilnost, termoelektrična i dielektrična svojstva [3].

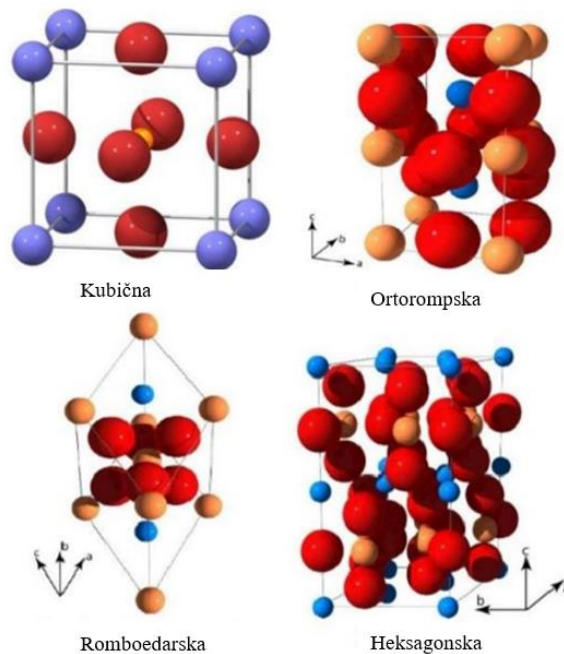
## 2 TEORIJSKI DIO

---

### 2.1 STRUKTURA I SVOJSTVA PEROVSKITNIH MATERIJALA

Perovskiti su inženjerski keramički materijali koji se koriste u području energetike, zaštite okoliša i komunikacije. Kemijska struktura ovakvih materijala jednaka je kemijskoj strukturi minerala kalcijeva titanata,  $\text{CaTiO}_3$ . Kalcijev titanat otkrio je Gustav Rose 1839. godine te ga u čast ruskom mineralogu Levu Aleksejeviču Perovskom nazvao perovskit [5].

Idealna struktura perovskita je kubična, međutim fleksibilna struktura koju mogu graditi ioni različitih veličina i naboja te mogućnost supstitucije A ili B mjesta dovodi do iskrivljenja idealne strukture. Na slici 1. prikazana je idealna kubična struktura, te ostale strukture u kojima kristaliziraju perovskiti. Na vrhovima kubične ćelije nalaze se kationi A, dok je manji kation B smješten u centru te oktaedarski okružen kisikovim anionima [3,6]. Osim jednostavne kubične strukture, perovskiti mogu kristalizirati i u tetragonskim, ortorompskim, heksagonskim ili romboedarskim sustavima što je što je uzrokovano različitim kombinacijama kationa. Takva deformacija kristalne rešetke događa se zakretanjem  $\text{BO}_6$  oktaedra [4].



Slika 1. Jednostavna kubična, ortorompska, romboedarska i heksagonska kristalna struktura [3]

Mjeru odstupanja od idealne kubične strukture perovskita, odnosno procjenu stabilnosti perovskitne strukture predstavlja faktor tolerancije,  $t$ , dan izrazom [7]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} . \quad (1)$$

Izraz je predložio Victor Moritz Goldschmidt, a predstavlja empirijsku vezu radijusa elemenata koji čine perovskitnu strukturu, ionski radijus kationa A –  $r_A$ , ionski radijus kationa B –  $r_B$  i ionski radijus aniona kisika –  $r_O$  [4]. Perovskit sa idealnom kubičnom strukturom jest SrTiO<sub>3</sub> kojemu je faktor tolerancije 1,00,  $r_A = 1,44 \text{ \AA}$ ,  $r_B = 0.605 \text{ \AA}$  i  $r_O = 1,40 \text{ \AA}$ . Za  $t > 1,00$  struktura postaje heksagonska. Do toga dođe ako je radijus iona na položaju A veći od idealne vrijednosti  $1.44 \text{ \AA}$  (idealna vrijednost potječe od SrTiO<sub>3</sub>) ili ako je radijus iona na položaju B manji od idealne vrijednosti od  $0.605 \text{ \AA}$ . U tom slučaju dolazi do plošnog spajanja BO<sub>6</sub> oktaedara. Za  $t < 1,00$  struktura je ortorombska. Do toga dolazi ako je radijus iona na položaju A manji od idealne vrijednosti, a rezultat je naginjanje BO<sub>6</sub> oktaedara kako bi popunili prostor [8].

Perovskitni materijali posjeduju širok raspon fizikalnih i kemijskih svojstava, što ih čini uporabljivim u različitim područjima. Tomu je zaslužna fleksibilna struktura koja omogućava sintezu velikog broja supstituiranih perovskita zamjenom kationa A i B (moguće su i djelomične supstitucije A<sub>1-x</sub>A'<sub>x</sub>B<sub>1-y</sub>B'<sub>y</sub>O<sub>3</sub>) te činjenica da je oko 90 % svih metalnih elemenata koji se pojavljuju u prirodi stabilno u perovskitnoj strukturi. Djelomične supstitucije velikog su značaja jer se dopiranjem A mjesta drugim kationom povećava količina mobilnih nositelja naboja [3]. Najzanimljiviji perovskitni oksidi koji se istraživaju jesu titanati, feriti i manganiti [9]. Električna i magnetska svojstva oksida koji sadrže mangan ovise o oksidacijskom stanju mangana koje može biti Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup> i Mn<sup>4+</sup> [10].

Tipična svojstva perovskita su feromagnetičnost, fotoluminiscencija, električna vodljivost, ionska vodljivost, katalitička aktivnost, supravodljivost te piezoelektričnost. U slučaju da perovskiti ne zadovoljavaju željena svojstva, moguća je supstitucija jednog elementa, odnosno dopiranje [3]. Osim o strukturi, svojstva perovskitnih materijala ovise i o načinu sinteze [4].

## 2.2 METODE SINTEZE

Kako svojstva perovskitnih materijala ovise o načinu i uvjetima sinteze, da bi dobili željena svojstva potrebno je izabrati pravi način sinteze. Perovskitni materijali mogu se sintetizirati reakcijom u čvrstom stanju (ručna homogenizacija, mljevenje u planetarnom mlinu), postupkom iz otopine (Pechnijeva metoda, modificirana Pechnijeva metoda/limunski postupak, koprecipitacija, hidrotermalna metoda), ili reakcijom u plinovitom stanju (laserska ablacija, epitaksija molekulskim snopom, magnetronsko raprašivanje, isparavanje snopom elektrona i toplinsko isparavanje) [4,7].

### 2.2.1 Sinteza reakcijom u čvrstom stanju

Sinteza reakcijom u čvrstom stanju još se naziva i keramički postupak jer se koristi za dobivanje polikristalnih materijala, osobito keramike [4,6]. Metoda se zasniva na mehaničkom miješanju reaktanata koji mogu biti karbonati ili oksidi, a koji ne smiju reagirati na sobnoj temperaturi. Ručna homogenizacija jest najjednostavniji način sinteze, a uključuje miješanje i usitnjavanje reaktanata u željenom omjeru u ahatnom tarioniku s tučkom, a kao medij za homogenizaciju koristi se etanol. U ovom postupku ključan korak je kalcinacija gdje se postižu visoke temperature [3,6].

Osim postupka ručne homogenizacije, sinteza reakcijom u čvrstom stanju može se provoditi i u planetarnom mlinu te u visoko-energijskom planetarnom mlinu. Odnosno, reaktanti, koji mogu biti samo oksidi, se usitnjavaju i miješaju u ahatnom tarioniku, zatim se postupak nastavlja u planetarnom mlinu, nakon čega se smjesa suši i kalcinira [4].

Potreba postizanja visokih temperatura jedan od nedostataka ove metode. Osim toga, odvijanje reakcije je sporo te je moguća ugradnja nečistoća [3,6].

### 2.2.2 Sinteza reakcijom u plinovitom stanju

Reakcije u plinovitom stanju koriste se za izravno dobivanje filmova točno određenog sastava i debljine zbog čega raste industrijski interes za sintezu reakcijom u plinovitom stanju pri čemu se moraju zadovoljiti i zahtjevniji uvjeti pripreme. Produkti sinteze primjenjuju se u solarnim ćelijama, poluvodičkim uređajima, uređajima za kemijske reaktore i katalizatore [4]. Priprema filmova reakcijom u plinovitoj fazi može se provoditi na temperaturi kristalizacije pri

odgovarajućim atmosferskim uvjetima, pri u srednjem rasponu temperatura (500 – 800 °C) ili na niskoj temperaturi nakon čega slijedi žarenje pri vrlo visokim temperaturama. Tehnike koje se koriste su laserska ablacija, epitaksija molekulskim snopom, magnetronsko raprašivanje, isparavanje snopom elektrona i toplinsko isparavanje [7]. S obzirom na to da ove tehnike obično zahtijevaju uvjete vakuuma ili čiste komore te ih je teško primijeniti za veće površine, nastoji se naći alternativne tehnike nanošenja tankih slojeva, primjerice iz otopine.

### **2.2.3 Sinteza postupkom iz otopine**

Faktori koji utječu na sintezu postupkom iz otopine jesu topljivost, čistoća, toksičnost te kompatibilnost [3]. Prednosti sinteze postupkom iz otopine očituju se u poboljšanoj reaktivnosti, nižoj temperaturi provedbe sinteze, boljoj kontroli stehiometrije, veličine čestica te čistoće produkata [4].

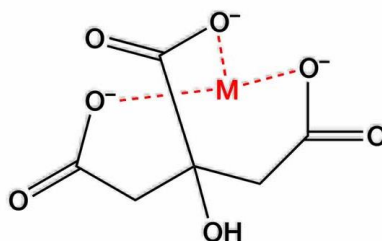
Prema IUPAC-u koprecipitacija je “istovremeno taloženje inače topljive tvari uz makrokomponentu iz iste otopine u obliku miješanih kristala, adsorpcijom, okluzijom ili mehaničkim zarobljavanjem” [11]. Početna sirovina za proizvodnju nanomaterijala metodom koprecipitacije čini otopina metalnih kationa koji talože uz dodatak oksalata, karbonata, citrata ili hidroksida. Koprecipitacijom se dobiva homogeni polikristalni prah, a promjenom uvjeta sinteze može se utjecati na veličinu kristalita, morfologiju i sastav [9].

Hidrotermalnom sintezom dolazi se do heterogene reakcije u vodenom otapalu pod visokim tlakom i temperaturom. Produkti su nanomaterijali nestabilni na povišenim temperaturama, a budući da je metoda pogodna za kontrolu morfologije, najčešći proizvodi jesu nanošipke i nanocijevi [6].

Sol-gel metoda omogućava nastanak kovalentne polimerne mreže u koju mogu ulaziti metalni ioni. Sinteza započinje iz tekućine te hidrolizom i kondenzacijom prekursora metalnog oksida nastaje sol, suspenzija koloidnih čestica. Daljnjom kondenzacijom dolazimo do gela koji stvara nefluidnu 3D mrežu [12]. Dobiveni gel “stari”, odnosno stabilizira se, nakon čega sušenjem isparava ostatak otapala, a zatim se kalcinacijom uklanjaju organske komponente i hidroksilne skupine [9]. Problem se javlja u izboru prekursora jer ograničen broj metala tvori alkoksidi. Izbor prekursora ovisi o razlici u elektronegativnosti kisika i metala, što utječe na ionski karakter Me-O veze [12].

Kao rješenje ovog nedostatka razvila se modificirana Pechinijeva metoda koja se temelji na principima sol-gel kemije. Ključna reakcija jest transesterifikacija između citrata i etilen-glikola. Ioni metala otapaju se u dušičnoj kiselini i vodi s limunskom kiselinom i etilen-glikolom te tvore homogenu otopinu prekursora koja sadrži metal/citrat kelatne komplekse. Ova otopina se zagrijava kako bi se započela poliesterifikacija između citrata i etilen-glikola pri čemu se stvara proširena kovalentna mreža (gel) u kojoj su zarobljeni metalni ioni. Nakon toga slijedi žarenje u peći pri čemu organske komponente sagorijevaju i dolazi do formiranja keramičkog produkta [12].

Limunski postupak je analogan Pechinijevoj metodi sinteze, ali se u njemu preskače korak dodavanja etilen-glikola smjesi citrat-nitrat kompleksa. Kelatni agens jest limunska kiselina  $C_6H_8O_7$ , koja tvori kompleks s metalom prikazan na slici 2., čime sprječava taloženje otopine te stabilizira metalne ione stvaranjem kompleksa što omogućava kontroliranu hidrolizu i koordiniranje metala u pravilne strukture. Vežanje metalnih iona i limunske kiseline ovisi o pH otopine. Pri niskoj pH vrijednosti dolazi do protoniranja limunske kiseline, a visoka pH vrijednost dovodi do precipitacije metalnih hidroksida. Održavanje pH vrijednosti je važno za kontrolu homogenosti nastalog gela, kao i za kontrolu veličine čestica u nastalom produktu. Pripremljena smjesa se zagrijava, uslijed čega dolazi do isparavanja otapala i nastajanja gela. Gel se zatim dalje zagrijava i suši nakon čega dolazi do njegovog samozapaljenja i nastaje prah prekursora. Tako dobiveni prekursor potrebno je zatim žariti na temperaturi  $> 1000\text{ }^\circ\text{C}$  da bi došlo do formiranja manganitne faze [12].



Slika 2. Kelatni kompleks limunske kiseline i metala [13]

## 2.3 POSTUPCI PRIPREME TANKIH FILMOVA

Tehnologija taloženja tankog filma podrazumijeva prekrivanje površine supstrata u svrhu poboljšanja ili promjene određenih površinskih svojstava (prozirnost, čvrstoća, vodljivost...). Tanke filmove možemo podijeliti u nekoliko skupina ovisno o njihovim svojstvima: optički, električki ili elektronički, magnetski, kemijski, mehanički i termalni. Postupak pripreme ovakvih filmova može biti fizikalnim ili kemijskim nanošenjem, najčešće iz parne faze. Odabrana tehnika ovisit će o specifičnim zahtjevima izvedbe uređaja [14].

### 2.3.1 Fizikalni postupci nanošenja

Fizikalno nanošenje iz parne faze podrazumijeva prelazak čestica u parnu fazu, a zatim taloženje kao kondenzirani tanki film. Ovako nastali filmovi imaju debljinu 2,5  $\mu\text{m}$ , podnose visoke temperature te su otporni na grebanje i koroziju. Metoda se koristi za filmove koji trebaju imati dobre mehaničke, optičke, kemijske ili elektroničke funkcije. Fizikalno prevlačenje uključuje niz metoda vakumskog taloženja ili taloženja u kontroliranim atmosferskim uvjetima [15].

Jedan od takvih postupaka je prevlačenje isparavanjem, a uključuje isparavanje elektronskim snopom, toplinsko isparavanje te epitaksiju molekularnim snopom. U kategoriju fizikalnih postupaka nanošenja pripada i katodno lučno taloženje (engl. *ARC Vapor Deposition*). Postupak se temelji na korištenju električnog luka za isparavanje materijala iz katodne mete. Ispareni materijal se zatim kondenzira i stvara tanki film na podlozi [15].

U postupku raspršivanja visokoenergijske čestice se usmjeravaju na ciljani materijal, nakon čega se talože na podlogu stvarajući tanki film. Metode koje se temelje na ovakvom principu jesu magnetronsko rasprašivanje, rasprašivanje ionskim snopom i laserska ablacija (PLD) [15].

### 2.3.2 Kemijski postupci nanošenja

Kemijski postupci nanošenja obuhvaćaju tehnike nanošenja tankog filma u plinovitoj i tekućoj fazi. Metode prevlačenja u plinovitoj fazi jesu kemijsko prevlačenje iz parne faze i nanošenje atomskih slojeva. Kemijsko prevlačenje iz parne faze (engl. *Chemical Vapour Deposition*) obuhvaća:

- 1) CVD pri atmosferskom tlaku- dobivaju se filmovi niske gustoće i umjerene pokrivenosti

- 2) Niskotlačni CVD podrazumijeva korištenje topline za razgradnju prekursora. Potrebna je viša temperatura, što predstavlja ograničenje u izboru materijala
- 3) CVD ultravisokog vakuuma- supstrat je izložen plinovima u ultravisokom vakuumu ( $<10^{-6}$  Pa) što uzrokuje reakciju
- 4) CVD poboljšan plazmom- predstavlja niskotemperaturnu alternativu standardnom CVD procesu. U ovom procesu dva reaktivna plina se kombiniraju u plazmu, što predstavlja pokretač kemijske reakcije [15].

Taloženje atomskim slojem je tehnika prevlačenja tankog filma koja se temelji na naizmjeničnom izlaganju površine supstrata parama prekursora. Inertni plin prolazi kroz sustav, a prekursori se ubrizgavaju u tok inertnog plina kao vrlo kratki impulsi. Rezultat jesu visokokvalitetni filmovi ujednačene debljine [15].

Metode prevlačenja u tekućoj fazi su sol-gel tehnika, piroliza raspršivanjem, prevlačenje rotacijom i uranjanje. Sol-gel tehnika je metoda sinteze keramike ili metalnih oksida. Tehnologija uključuje nastajanje anorganskih mreža iz koloidne otopine koju nazivamo sol, preko geliranja sola do formiranja mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel) [15].

Piroliza raspršivanjem je metoda koja se koristiti za industrijske primjene zbog niske cijene, kontrole brzine taloženja i debljine filma. Također, prednost je jednostavan način dopiranja filmova [15].

Prevlačenje uranjanjem jednostavan je način stvaranja filmova, ali je potrebno pratiti čimbenike koji mogu utjecati na svojstva dobivenog filma. Neki od tih čimbenika jesu brzina izvlačenja, atmosferski uvjeti poput temperature i protoka zraka [15].

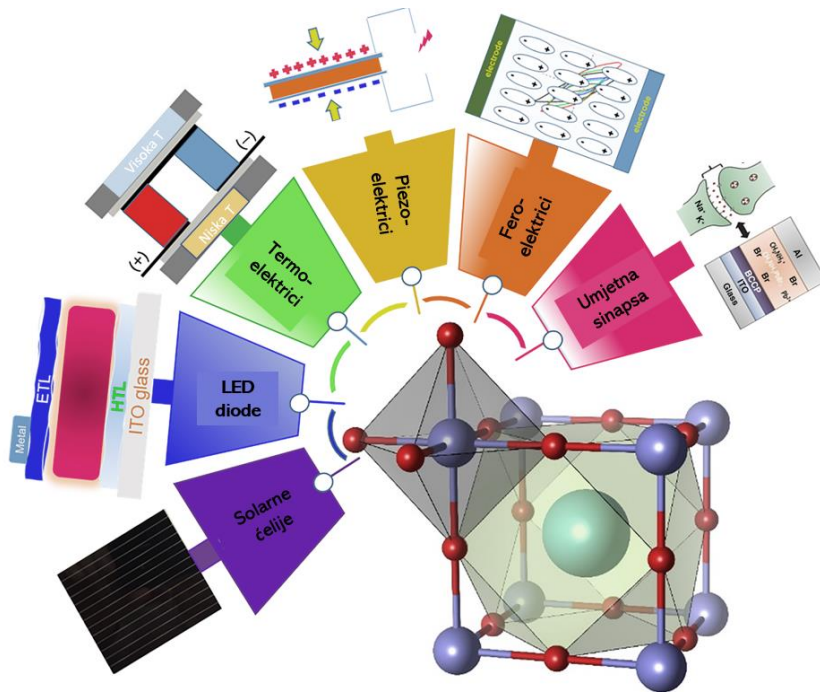
Prevlačenje rotacijom se koristi za dobivanje jednolikih filmova na ravnoj podlozi. Centrifugalno gibanje uzrokuje ravnomjerno povlačenje tekućine na površinu supstrata. Otapalo isparava i ostavlja tanki film na podlozi. Brzina isparavanja ovisi o hlapivosti otapala i uvjetima okoline, a nejednolikost u brzini isparavanja rezultira nejednolikosti površine filma. Dva su načina prevlačenja rotacijom, dinamičko i statičko. Ukoliko se podloga na koju se otopina nanosi okreće, govorimo i dinamičkom nanošenju dok statičko podrazumijeva vrtnju nakon nanošenja [15].



Još neke od metoda kemijskog prevlačenje iz parne faze su: CVD potpomognut aerosolom (AACVD), CVD s izravnim ubrizgavanjem tekućine (DLICVD), katalitički CVD, hibridno fizikalno-kemijsko taloženje parom (HPCVD) [14].

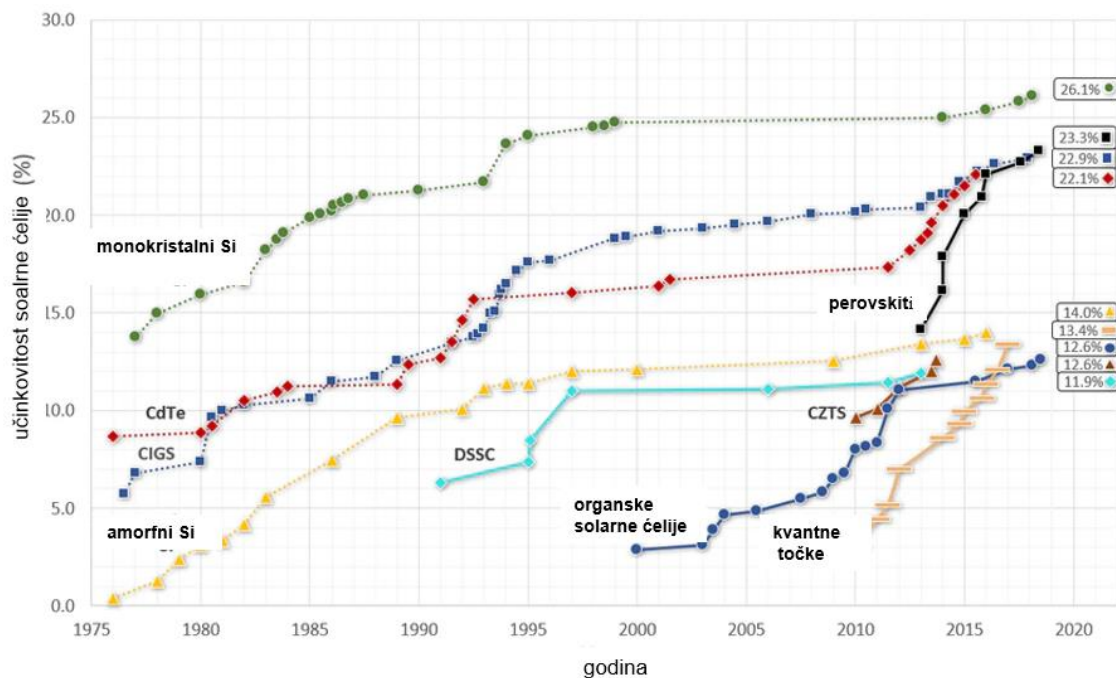
## 2.4 UPOTREBA PEROVSKITNIH MATERIJALA

Zbog svojih fizikalnih i kemijskih karakteristika perovskitni materijali jesu nanomaterijali široke upotrebe u katalizi, gorivnim ćelijama i elektrokemijskim sensorima. Upotreba u katalizi odnosi se na poboljšanje izvedbe u smislu selektivnosti, osjetljivosti, stabilnost te dugoročnosti [3]. Perovskiti predstavljaju obećavajuće promjene u novim tehnologijama pa se tako koriste u ćelijama za elektrolizu s čvrstim oksidom (SOFC, SOEC), Ca-baterijama, biomaterijalima te u pametnoj isporuci lijekova [6]. Na slici 3. shematski je prikazana najčešća primjena perovskitnih materijala.



Slika 3. Upotreba perovskitnih materijala [16]

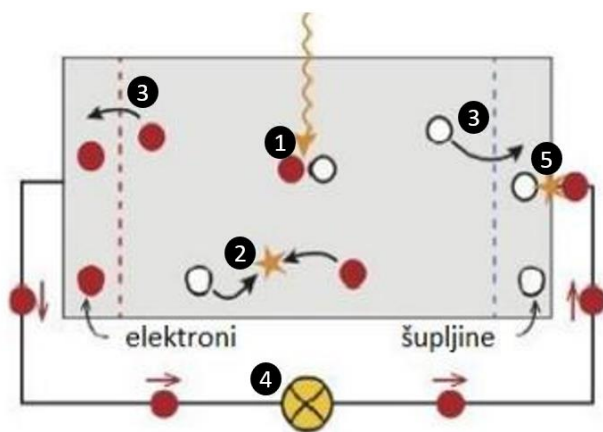
Perovskiti se koriste kao aktivni slojevi u fotonaponskim ćelijama. Solarne ćelije, kao istaknuti obnovljivi izvori energije, pretvaraju sunčevu energiju u električnu. U prvu generaciju solarnih ćelija spadaju monokristalni silicij, polikristalni silicij te višeslojne solarne ćelije. Druga generacija solarnih ćelija bazira se na amorfnom siliciju, kadmijevom teluridu (CdTe) i bakrovom indijevom galijevom diselenidu (CIGS), dok u treću generaciju spadaju koncentracijski, organske solarne ćelije, kvantne točke i perovskitne solarne ćelije. Silicij je korišten kao primarni poluvodički materijal još od 1950-ih godina, ali zbog skupog i energetski zahtjevnog proizvodnog procesa kao alternativa počeli su se koristiti prilagodljivi perovskiti. Četvrtu generaciju čine ćelije bazirane na polimerima u kombinaciji s nanomaterijalima kao što su metalne nanočestice, ugljikove nanocjevčice, grafen i slično [2]. Na slici 4. prikazan je dijagram učinkovitosti solarnih ćelija, na kojemu se može vidjeti porast učinkovitosti perovskitnih ćelija u odnosu na druge tehnologije i to u relativno kratkom razdoblju [17].



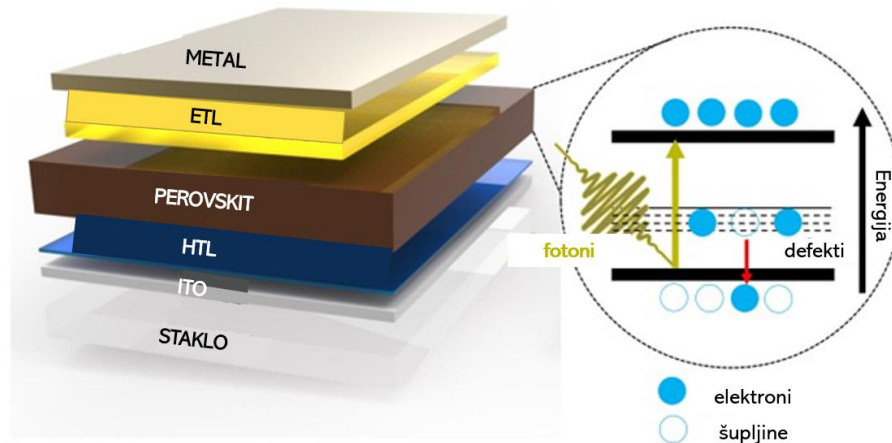
Slika 4. Dijagram učinkovitosti solarnih ćelija [17]

Općenito, princip rada solarne ćelije zasniva se na fotonaponskom efektu, stvaranju razlike potencijala između materijala zbog elektromagnetskog zračenja. Apsorpcija fotona, odnosno svjetla, uzrokuje pobudu elektrona koji prelaze iz osnovnog u pobuđeno stanje. Prelaskom

elektrona na više energetske razine, formiraju se šupljine koje se ponašaju kao čestice pozitivnog elementarnog naboja. Na slici 5. prikazan je princip rada solarne ćelije. Nakon apsorpcije fotona (1), može se dogoditi rekombinacija, povratak u osnovno stanje (2). Odvojeni elektroni i šupljine trebaju doći do polupropusne membrane s obje strane apsorpcijskog materijala prije rekombinacije, zbog čega apsorpcijski materijal mora biti optimalne debljine da bi se elektroni i šupljine uspjeli razdvojiti prije rekombinacije (3). Razdvojeni nosioci naboja skupljaju se na električnim kontaktima solarne ćelije i prelaze u vanjski strujni krug (4). Na spoju metala i apsorpcijskog materijala, odnosno nakon prolaska elektrona kroz vanjski strujni krug, dolazi do rekombinacije sa šupljinama (5) [18]. Optička svojstva predstavljaju odgovor sustava na pobudu elektromagnetskim zračenjem [19].



Slika 5. Princip rada solarne ćelije [18]



Slika 6. Struktura solarnih ćelija baziranih na perovskitu [20]

Na slici 6. prikazana je perovskitna solarna ćelija. Strukturu solarnih ćelija čine metal, sloj za prijenos elektrona (engl. *Electron transport layer*, ETL), perovskit, sloj za prijenos šupljina (engl. *Holes transport layer*, HTL), transparentna anoda i staklo. Ako je debljina perovskitnog sloja veća, povećava se apsorpcija upadnih fotona i generiranje parova elektron-šupljina, čime se povećava i učinkovitost solarne ćelije. Debljina perovskitnog sloja mora biti optimalna jer iako se povećava apsorpcija upadnih fotona, elektroni i šupljine imaju veću mogućnost rekombinacije jer moraju prijeći veći put do ETL i HTL sloja. Debljina HTL i ETL slojeva nema značajan utjecaj, ali se dopiranjem povećava električno polje što uzrokuje bolje razdvajanje elektrona i šupljina uz manju mogućnost rekombinacije [21].

Prednosti solarnih ćelija jesu visoka optička postojanost, jednostavnija, jeftinija i brža izrada. Efikasnost se može značajno povećati slaganjem više ćelija s različitom širinom energetskog procjepa jedne na drugu u tzv. tandem solarne ćelije (dvostruke ili višestruke) čime se postiže šira pokrivenost spektra [2]. Nedostatci pak jesu nestabilnost uzrokovana vanjskim čimbenicima te intrinzična nestabilnost uzrokovana migracijom iona [17].

## 3 EKSPERIMENTALNI DIO

---

### 3.1 MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korištene su sljedeće kemikalije:

- lantanov(III) oksid,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , p.a.;  $\geq 99\%$ ; Sigma-Aldrich;  $M = 325,81 \text{ g mol}^{-1}$
- manganov(II) nitrat tetrahidrat,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , p.a.; min.  $97,5\%$ ; Fisher Scientific;  $M = 251,01 \text{ g mol}^{-1}$
- dušična kiselina,  $\text{HNO}_3$ , p.a.;  $65\%$ ; Riedel-de Haën;  $M = 63,01 \text{ g mol}^{-1}$
- limunska kiselina,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , p.a.; min.  $99,5\%$ ; Gram-mol d.o.o.;  $M = 192,124 \text{ g mol}^{-1}$

Za čišćenje staklenih podloga korišteni su:

- etanol,  $96\%$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , p.a.; KEFO;  $M = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$
- aceton,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , p.a.; min.  $99,5\%$ ; Sigma-Aldrich;  $M = 58,08 \text{ g mol}^{-1}$

### 3.2 POSTUPAK PRIPREME TANKIH FILMOVA

U eksperimentalnom dijelu rađene su dvije sinteze limunskim postupkom. Prva otopina sastojala se od limunske kiseline koja je dodana u omjeru 2:1 ukupne množine kationa, dok je omjer limunske kiseline i ukupne množine kationa u drugoj otopini bio 3:1.

U prvom koraku limunskog postupka otopljen je stehiometrijska količina lantanova(III) oksida,  $\text{La}_2\text{O}_3$  u 20 ml destilirane vode i 2,5 ml koncentrirane dušične kiseline,  $\text{HNO}_3$ . Kako se  $\text{La}_2\text{O}_3$  ne otapa u vodi, prevodimo ga u nitratni obliku koji je stabilan u otopini. Kao izvor metalnih kationa dodaje se još stehiometrijska količina manganova nitrata tetrahidrata,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Nakon homogenizacije metalni kationi,  $\text{La}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  kompleksirani su dodatkom limunske kiseline,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . Ovako pripremljena otopina zagrijava se na temperaturi od  $340\text{ }^\circ\text{C}$  na teflonskoj mješalici. Tijekom sinteze otapalo je isparavalo te se dobila viskozna narančasta otopina. Zagrijavanje je prekinuto kada je otopina došla do stupnja izgleda narančastog gela. Tako pripremljena otopina ostavljena je 24 h kako bi se kovalentna mreža stabilizirala, što se još naziva starenjem otopine. U

međuvremenu su pripremljena stakla na koja je tehnikom prevlačenja rotacijom nanosena otopina. Korištena su kvarcna stakla različitih debljina, polirano kvarcno staklo debljine 1/16 inča i nepolirano kvarcno staklo debljine 1/8 inča. Kvarcno staklo je izabrano jer može izdržati visoke temperature (800 i 1000 °C) naknadne obrade žarenjem u peći. Osim pripreme tankih filmova postupkom žarenja, isprobana je i kombinacija intenzivne pulsirajuće svjetlosti (engl. *Intense pulsed light*, IPL) i naknadnog žarenja na nižoj temperaturi. U tu svrhu pripremljena su dva uzorka na običnom staklu.

U postupku nanošenja filma prevlačenjem rotacijom, na sve uzorke nanosena je količina od 0,1 ml otopine, što je određeno na temelju prethodnih istraživanja kao dovoljna količina za jednoliko prekrivanje podloge. Nanošenje otopine je rađeno statički 30 s na 3000 rpm. Tijekom nanošenja ugušćene otopine na kvarcno staklo uočeno je da otopina ne prianja dobro te su uzorci na kojima nije bio vidljiv homogeni sloj otopine stavljeni na sušenje na električni grijač kako bi se vidjelo gdje je nastao sloj filma. U slučaju da prekrivanje stakla nije bilo zadovoljavajuće, stakla su ponovno očišćena etanolom i acetonom te je postupak prevlačenja rotacijom ponovljen. Uzorak LMO\_lim2\_1 je samo preliven ugušćenom otopinom bez postupka prevlačenja rotacijom te se već tijekom sušenja na električnom grijaču dogodila brza voluminozna reakcija oslobađanja plinova. Uzorci LMO\_lim2\_4a i LMO\_lim2\_4b pripremljeni su iz dodatno ugušćene otopine. Razlog dodatnog ugušćivanja otopine jest raspad kompleksa u otopini koja je ostavljena pri sobnim uvjetima. Zagrijavanjem otopine ponovno je stvoren kompleks.

Termička obrada rađena je u mufolnoj peći zagrijavanjem brzinom od 2 °C/min i vremenom zadržavanja od 2 h na 1000 °C, odnosno 800°C (Tablica 1).

Temperature za žarenje uzoraka izabrane su jer prema termogravimetrijskoj analizi manganit kristalizira na otprilike 700 °C. Zbog moguće neravnomjernosti temperature u peći, uzete su nešto više temperature, dok je temperatura mekšanja kvarcnog stakla na 1200 °C ograničila maksimalnu primjenjivu temperaturu. Uzorak pripremljen na običnom staklu prvo je tretiran intenzivnom pulsirajućom svjetlošću ( $U = 3000 \text{ V}$ ) te je zatim stavljen na žarenje na 600 °C tijekom 2 h.

Fototretman je rađen pomoću Xenon X-1100 IPL sustava koji radi na 3000 V što rezultira 1300 J ili 1800 J energije. Tanki film tretiran je s  $4 \times 10$  bljeskova kako bi se postigla transformacija prekursora u fazu manganita. Trajanje svakog bljeska je bilo 526  $\mu\text{s}$  za 1300 J energije. Za pripremu su korištene klasične staklene podloge tankih filmova putem IPL-a budući da je visoka

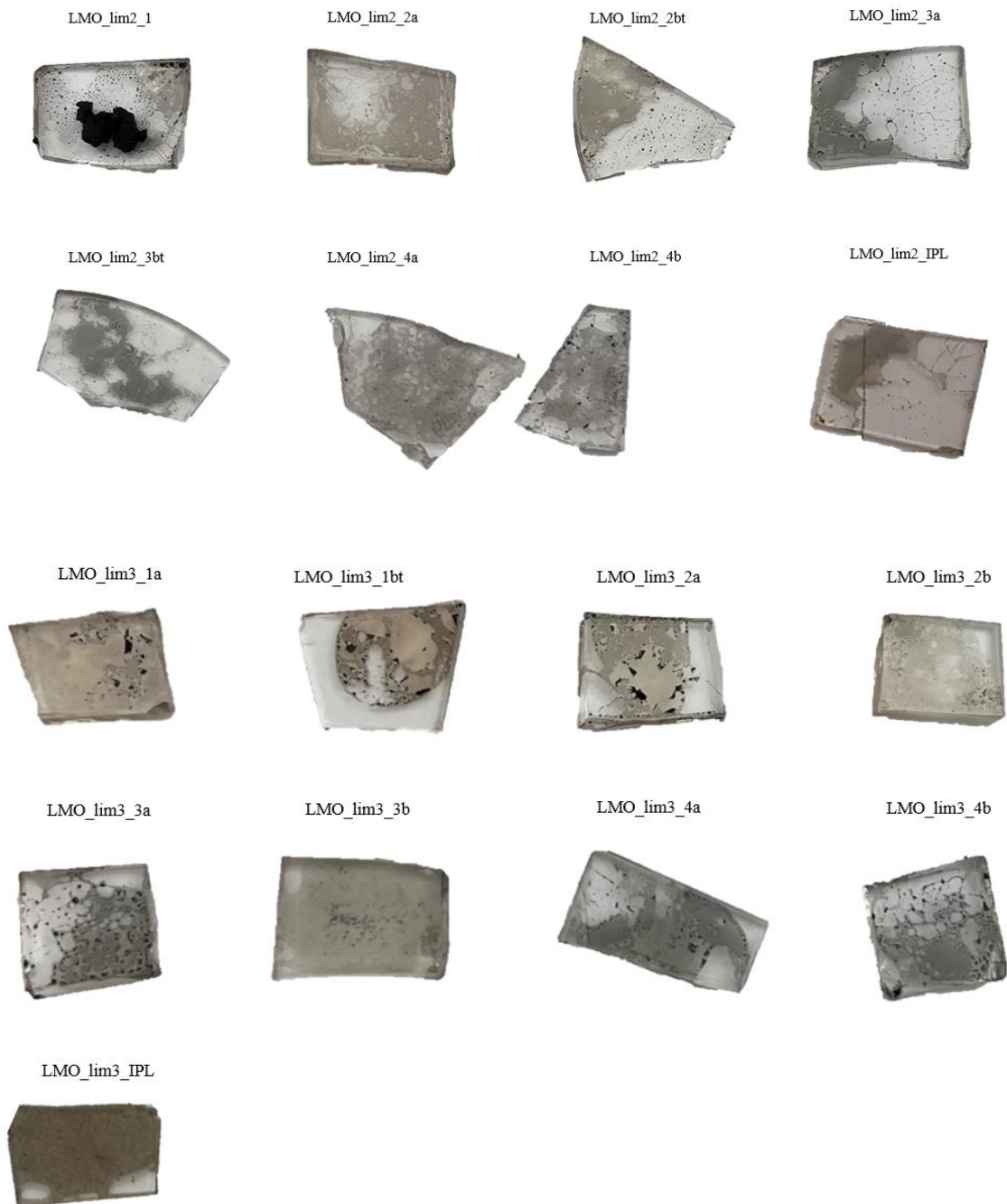
temperatura lokalizirana samo na prethodni sloj. Oznake i uvjeti pripreme svih pripremljeni tankih filmova sažeti su u Tablici 1. Oznake a i b odnose se na pripremu uzorka u duplikatu, dok oznaka t označava tanje staklo.

### 3.3 EKSPERIMENTALNI PODACI

Tablica 1. Pripremljeni tanki filmovi

Naziv uzorka	Uvjeti pripreme	SEM
Omjer limunske kiseline i metalnih kationa u sintezi <b><math>n(\text{lim.}): n(\text{Me}) = 2:1</math></b>		
LMO_lim2_1	Podloga prelivena ugušćenom otopinom, sušenje na el. grijaču i žarenje na 1000 °C/2 h	
LMO_lim2_2a	Deblje staklo, sušenje na el. grijaču i žarenje na 1000 °C/2 h	DA
LMO_lim2_2bt	Tanje staklo, sušenje na el. grijaču i žarenje na 1000 °C/2 h	
LMO_lim2_3a	Deblje staklo, sušenje na el. grijaču i žarenje na 800 °C/2 h	
LMO_lim2_3bt	Tanje staklo, sušenje na el. grijaču i žarenje na 800 °C/2 h	DA
LMO_lim2_4a	Tanje staklo, dodatno ugušćena otopina, sušenje na el. grijaču i žarenje na 1000 °C/2 h	DA
LMO_lim2_4b		
LMO_lim2_IPL	Obično staklo, IPL na 3000 V, 1300 J, 40 bljeskova, žarenje na 600 °C/2 h	
Omjer limunske kiseline i metalnih kationa <b><math>n(\text{lim.}): n(\text{Me}) = 3:1</math></b>		
LMO_lim3_1a	Deblje staklo, bez prethodnog sušenja na el. grijaču, žarenje na 1000 °C/2 h	DA
LMO_lim3_1bt	Tanje staklo, bez prethodnog sušenja na el. grijaču, žarenje na 1000 °C/2 h	
LMO_lim3_2a	Deblje staklo, sušenje na el. grijaču i žarenje na 1000 °C/2 h, priprema u duplikatu	DA
LMO_lim3_2b		
LMO_lim3_3a	Deblje staklo, bez prethodnog sušenja na el. grijaču, žarenje na 800 °C/2 h, priprema u duplikatu	
LMO_lim3_3b		DA
LMO_lim3_4a	Deblje staklo, sušenje na el. grijaču i žarenje na 800 °C/2 h, priprema u duplikatu	
LMO_lim3_4b		DA
LMO_lim3_IPL	Obično staklo, IPL na 3000 V, 1300 J, 40 bljeskova, žarenje na 600 °C/2 h	DA





*Slika 7. Pripremljeni tanki filmovi*

Na osnovu vizualnog pregleda (slika 7.), za SEM analizu odabrani su uzorci LMO\_lim2\_2a, LMO\_lim2\_3bt, LMO\_lim2\_4a, LMO\_lim3\_1a, LMO\_lim3\_2a, LMO\_lim3\_3b, LMO\_lim3\_4a, LMO\_lim3\_IPL.

Kriteriji za odabir filmova za daljnje analize bili su pokrivenost i homogenost površine. Tamniji filmovi su odbačeni jer razlog takvog izgleda nastajanje više faza. Omjer limunske kiseline i metalnih kationa 3:1 u pravilu dao je homogenije prevlake i bolju pokrivenost površine.

### 3.4 KARAKTERIZACIJA UZORAKA

Morfološke karakteristike pripremljenih uzoraka tankih filmova određene su pretražnim elektronskim mikroskopom (engl. *Scanning electron microscope*, SEM) Tescan Vega 3 Easyprobe pri naponu od 10 kV.

Za identifikaciju različitih faza korištena je rendgenska difrakcijska analiza za mali upadni kut (engl. *Grazing incidence X-ray diffraction*, GIXRD). GIXRD mjerenja provedena su u Zavodu za fiziku materijala Instituta „Ruđer Bošković“ 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, a udaljenost detektora od uzorka iznosila je 180 mm.

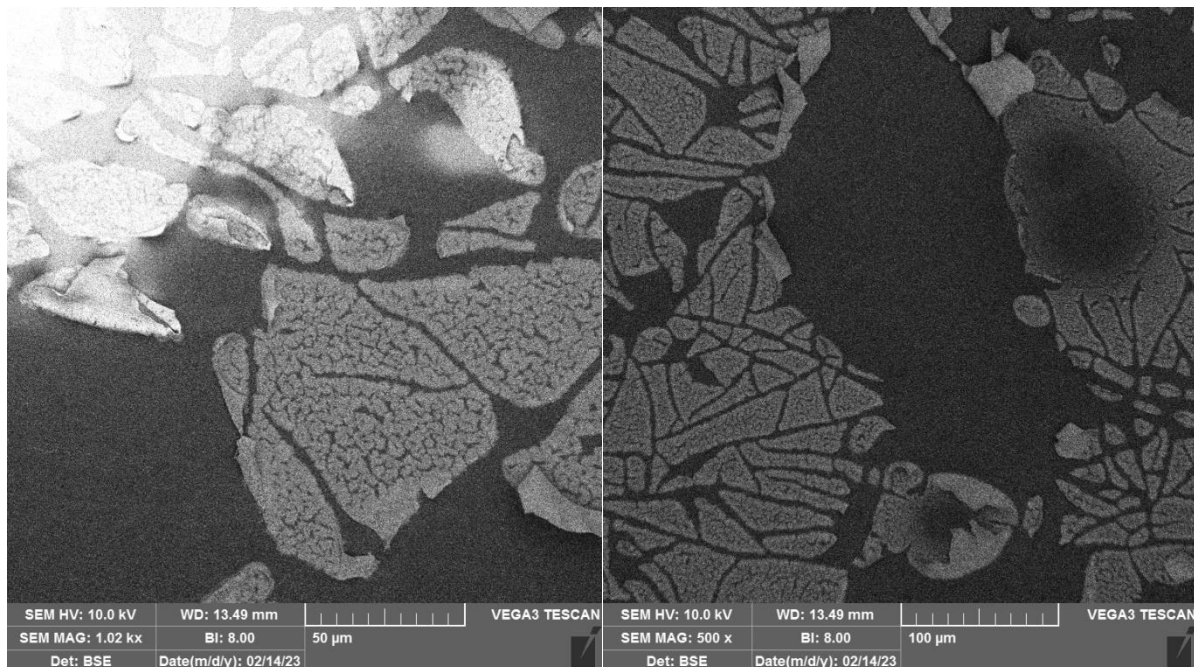
Optička transmitancija i reflektancija izmjerene su u Zavodu za fiziku materijala Instituta „Ruđer Bošković“ UV-Vis spektroskopijom u rasponu od 380 do 800 nm koristeći ksenonsku (Xe) lampu snage 150 W kao izvor svjetlosti i Ocean Optics HR4000 spektrometar opremljen integracijskom sferom.

## 4 REZULTATI I RASPRAVA

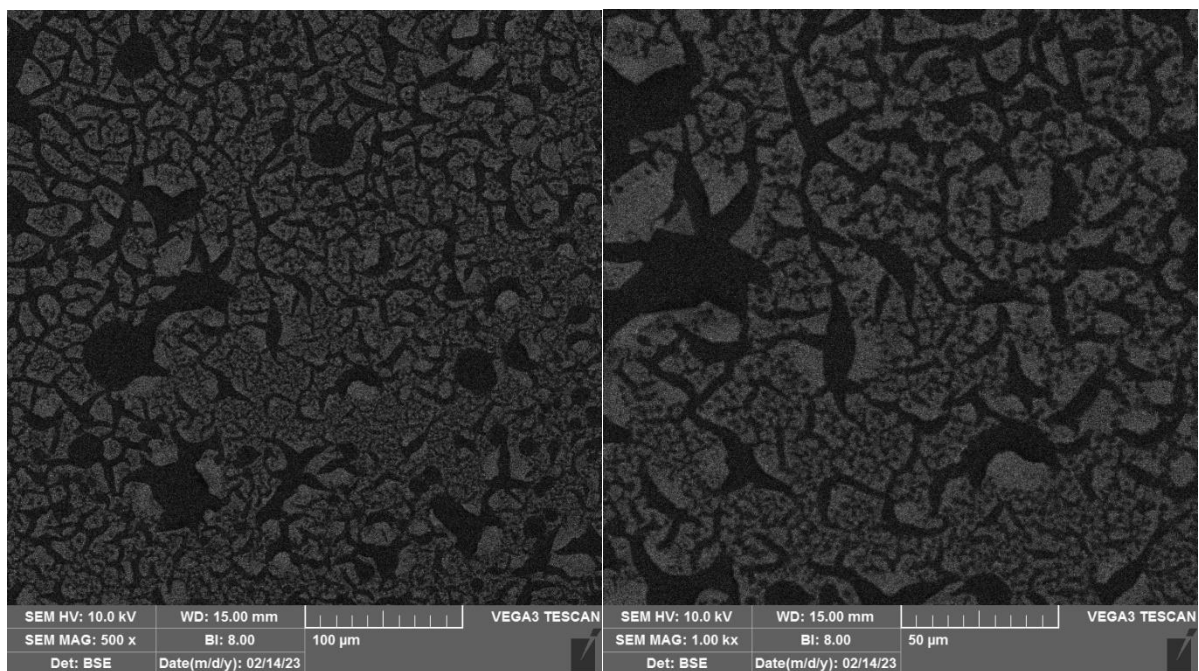
---

### 4.1 SEM ANALIZA

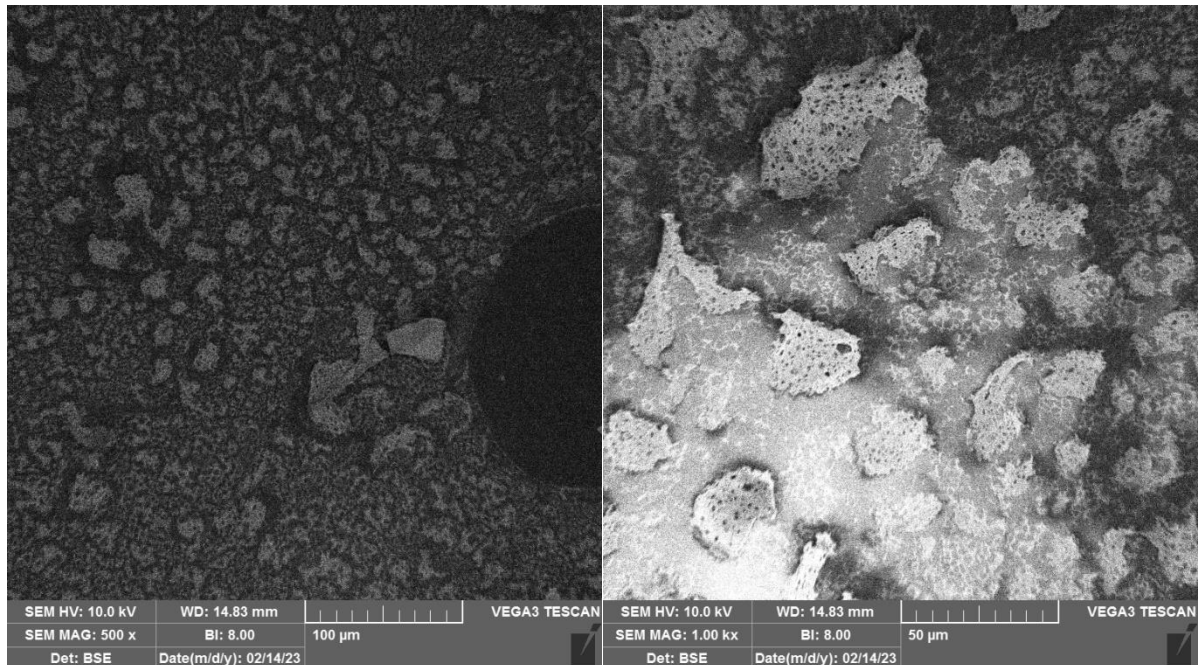
SEM mikrografije žarenih uzoraka prikazane su na slikama 8. – 16. Analizom je uočena nehomogena površina te makroskopski defekti koji ukazuju na odvajanje faza. Ispucanost površine uzrokovana je različitom debljinom filmova, dok su prisutne okrugle šupljine posljedica izlaska plinova tijekom transformacije otopine prekursora u konačnu fazu  $\text{LaMnO}_3$ . Neki od filmova pokazuju nepravilnosti poput nepotpunog prekrivanja i odvajanja od podloge. Na osnovu analiziranih SEM makrografija, kao vizualno zadovoljavajući filmovi za optička mjerenja izabrani su uzorci LMO\_lim2\_4a, LMO\_lim3\_3b i LMO\_lim3\_IPL. Navedeni filmovi imaju najbolje prekrivenu površinu te najmanje oštećenja samog filma. Uz već spomenut utjecaj omjera limunske kiseline prema metalu, nije uočen znatniji utjecaj podloge ili temperature žarenja na kvalitetu filma.



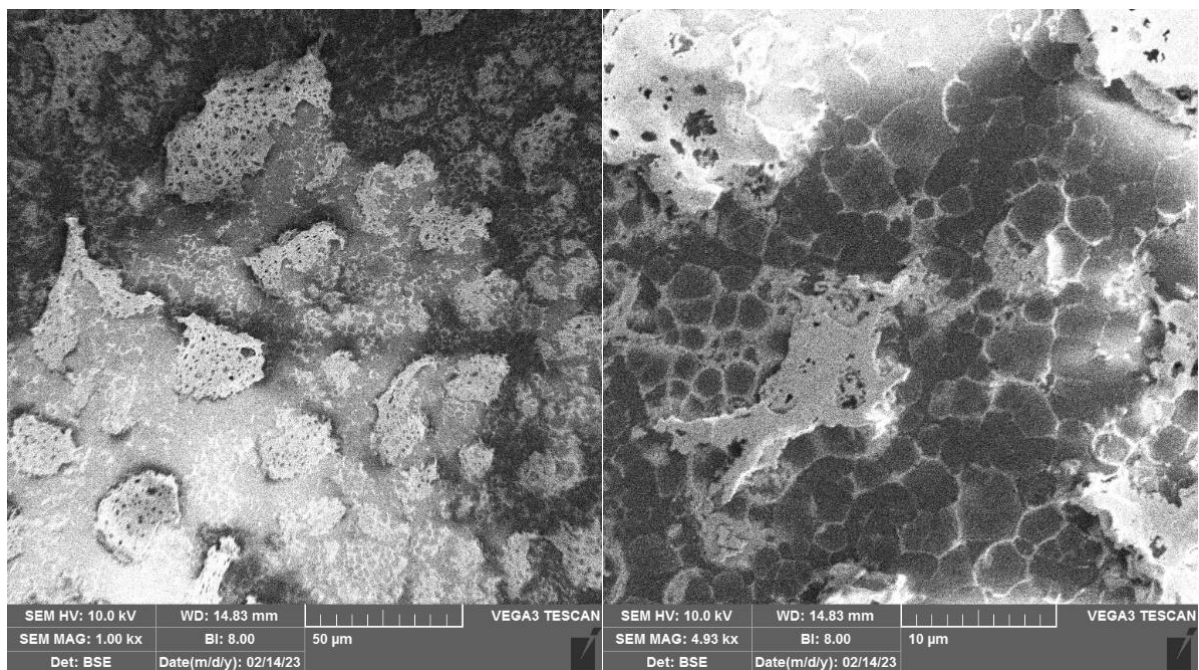
Slika 8. SEM mikrografija uzorka LMO\_lim2\_2a, s lijeve strane povećanje 500x, s desne 1000 x



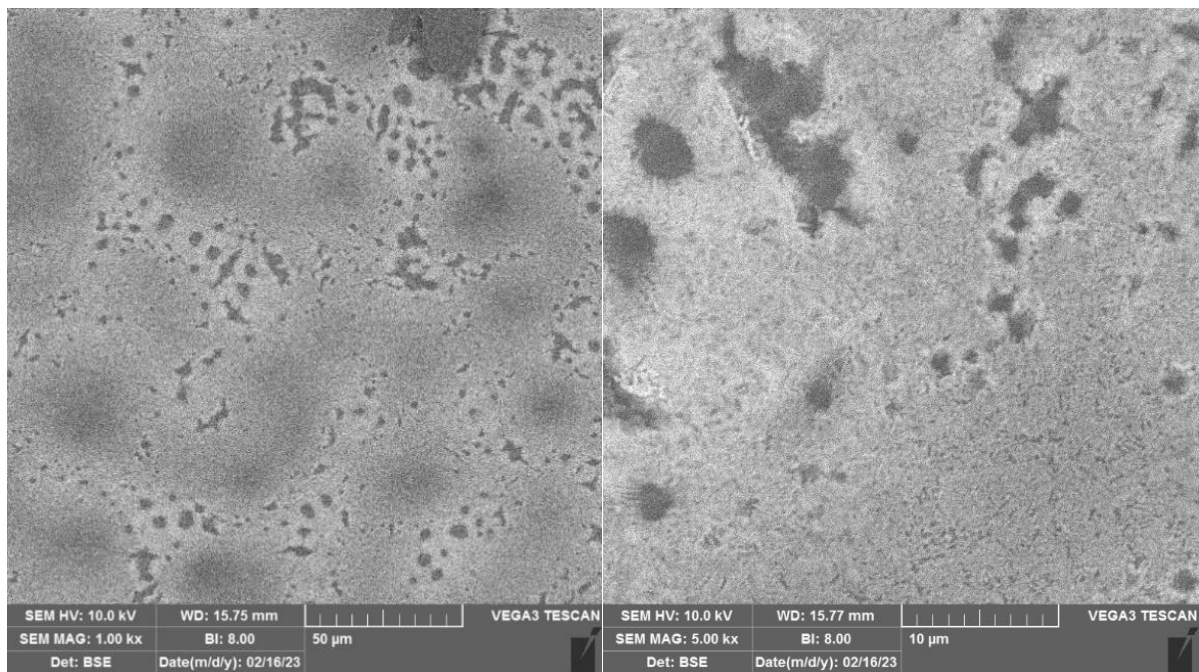
*Slika 9. SEM mikrografija uzorka LMO\_lim2\_3bt, s lijeve strane povećanje 500x, s desne 1000x*



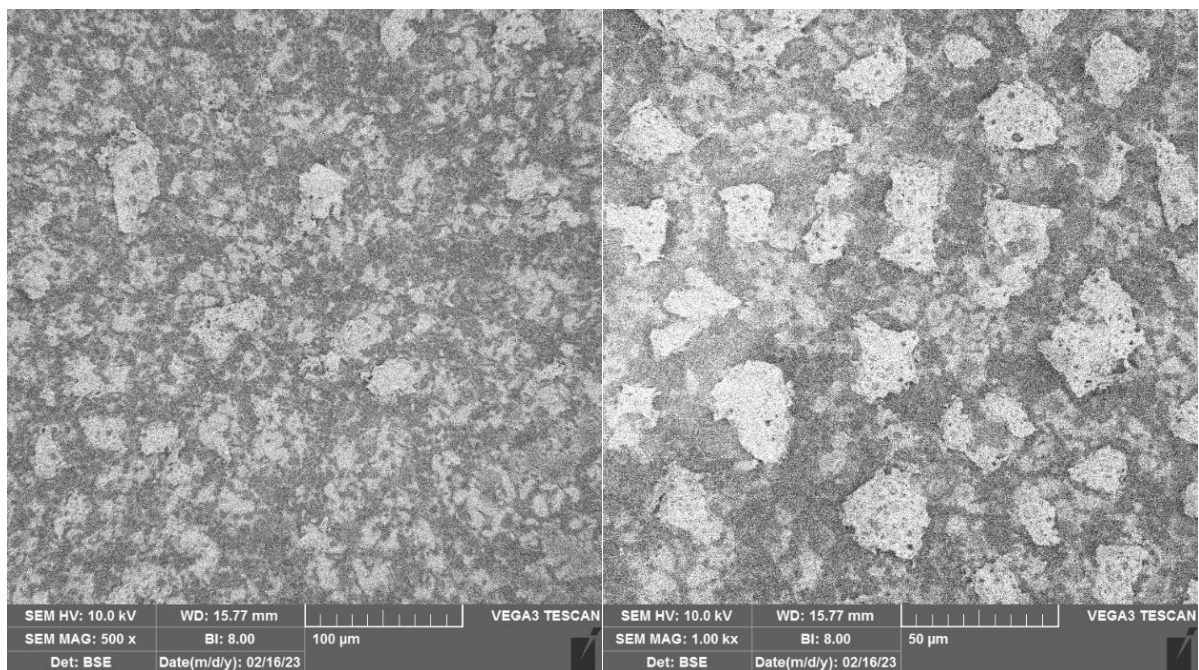
*Slika 10. SEM mikrografija uzorka LMO\_lim2\_3bt, s lijeve strane povećanje 500x, s desne 1000x*



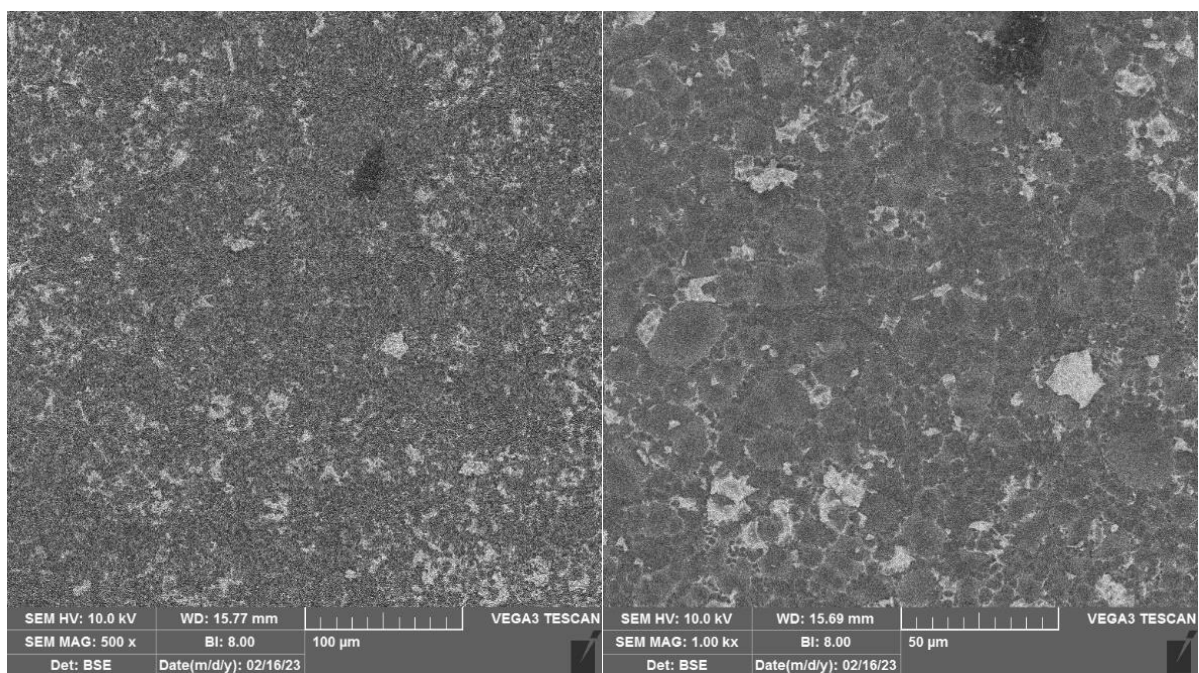
*Slika 11. SEM mikrografija uzorka LMO\_lim2\_4a, s lijeve strane povećanje 1000x, s desne 5000x*



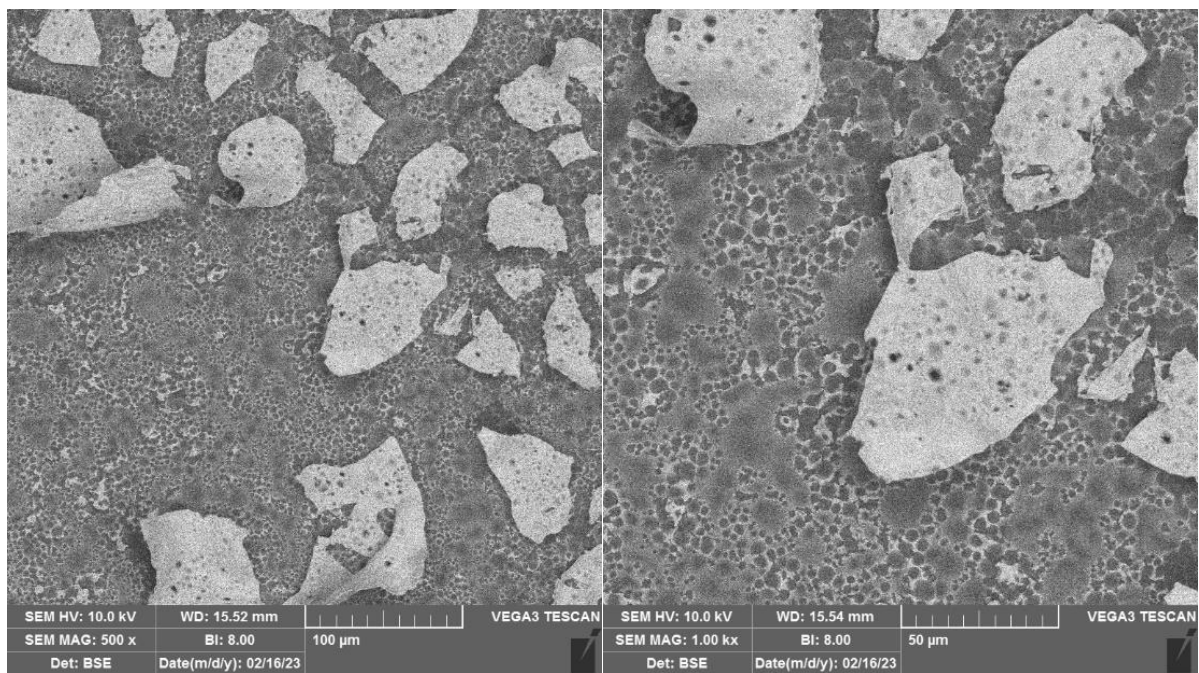
*Slika 12. SEM mikrografija uzorka LMO\_lim3\_1a, s lijeve strane povećanje 1000x, s desne 5000x*



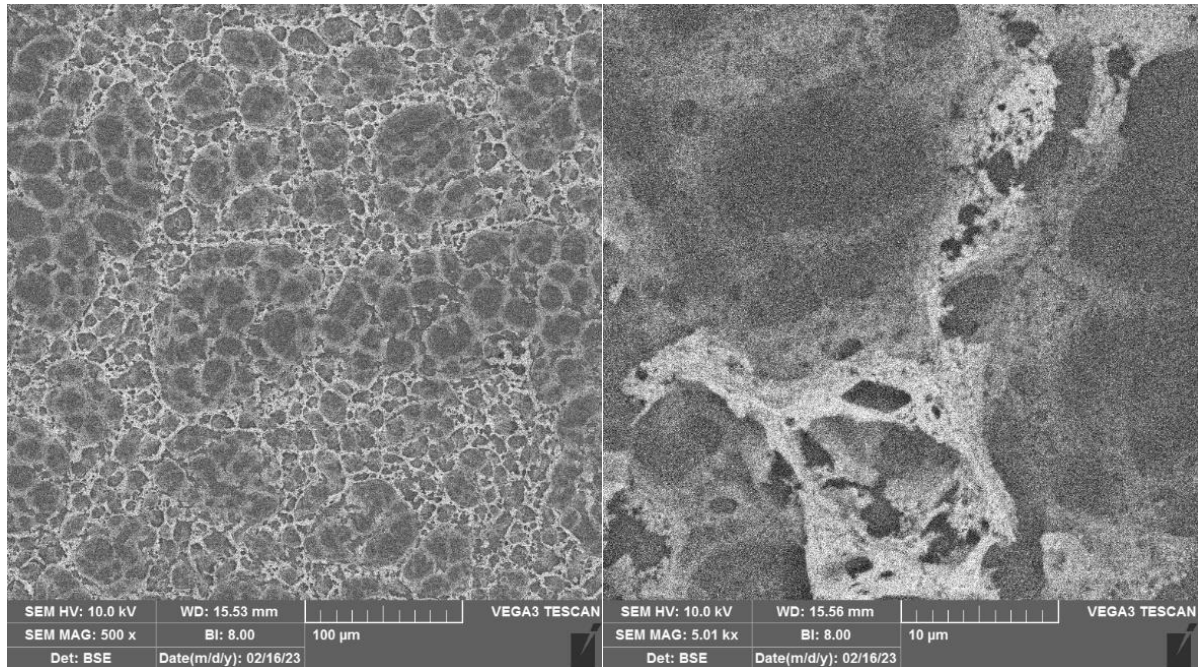
*Slika 13. SEM mikrografija uzorka LMO\_lim3\_2a, s lijeve strane povećanje 500x, s desne 1000x*



*Slika 14. SEM mikrografija uzorka LMO\_lim3\_3b, s lijeve strane povećanje 500x, s desne 1000x*

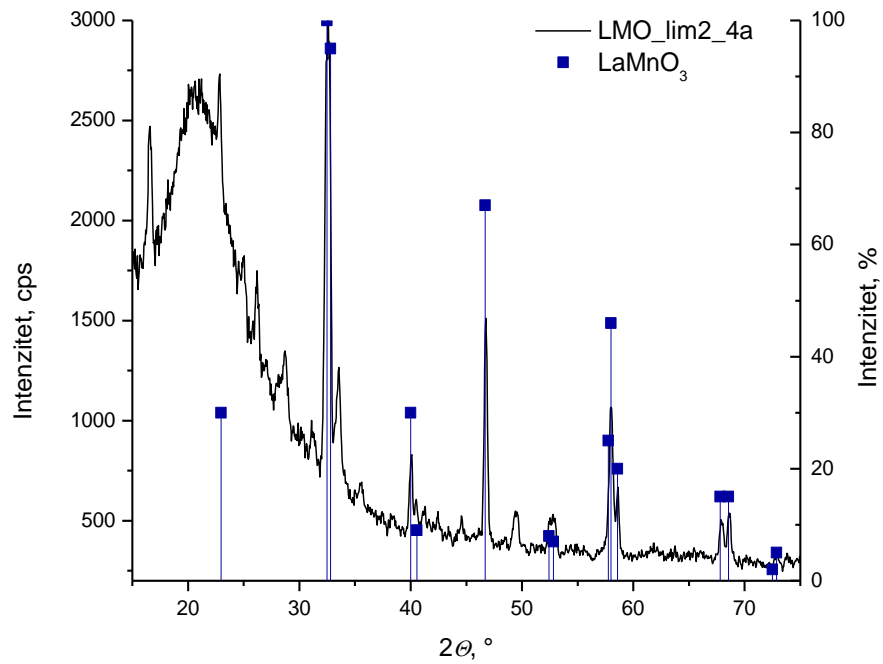


*Slika 15. SEM mikrografija uzorka LMO\_lim3\_4a, s lijeve strane povećanje 500x, s desne 1000x*



*Slika 16. SEM mikrografija uzorka LMO\_lim3\_IPL, s lijeve strane povećanje 500x, s desne 5000x*

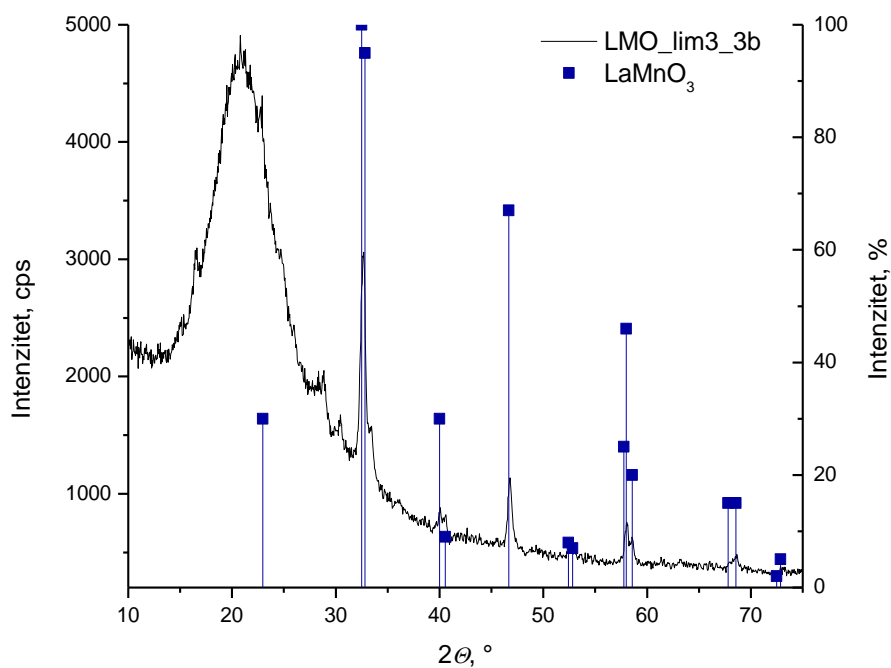
## 4.2 XRD ANALIZA



Slika 17. Rezultati rendgenske analize uzorka LMO\_lim2\_4a

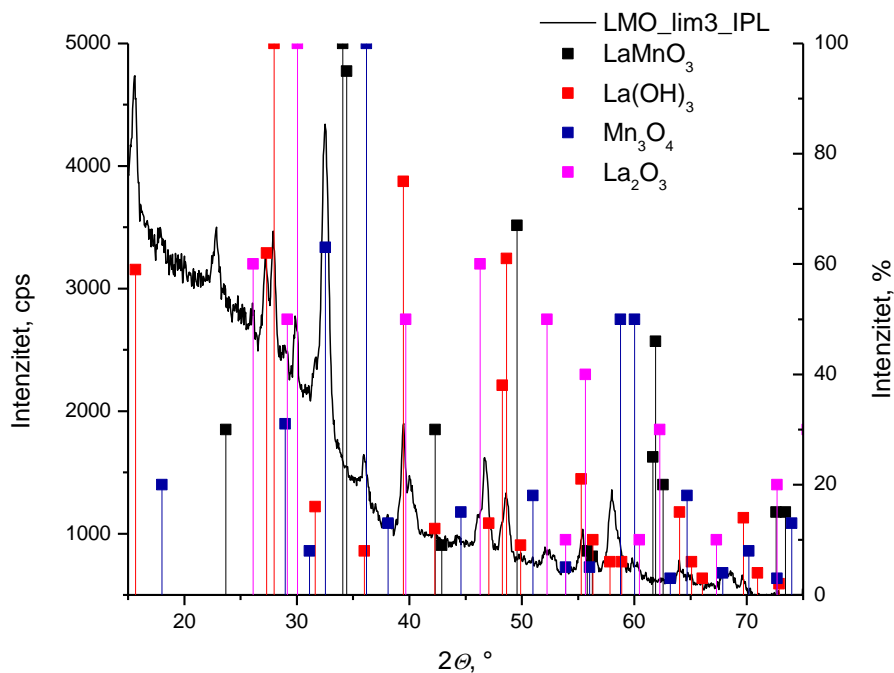
Na slici 17. je prikazan difraktogram žarenog uzorka LMO\_lim2\_4a. Obradom rezultata utvrđeno je da su u uzorku prisutne dvije faze, LaMnO<sub>3</sub> (ICDD 51-1514) i La(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Svi maksimumi koji nisu LaMnO<sub>3</sub> odgovaraju La-nitritu koji je stabilna faza pri visokim temperaturama [22].





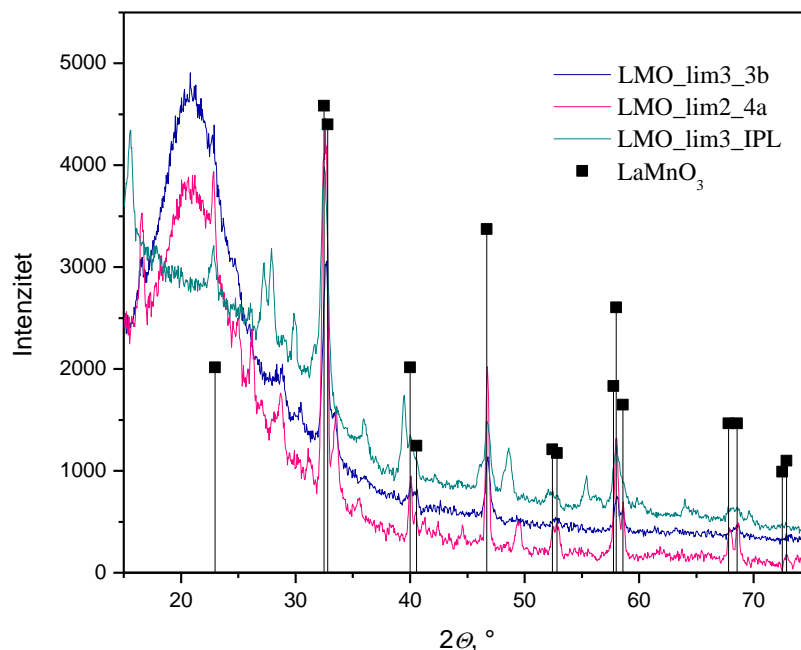
Slika 18. Rezultati rendgenske analize uzorka LMO\_lim3\_3b

Na slici 18. prikazan je difraktogram uzorka LMO\_lim3\_3b. Kao i u slučaju uzorka LMO\_lim2\_4a prisutni su  $\text{LaMnO}_3$  i  $\text{La}(\text{NO}_2)_3$  koji predstavlja sve maksimume koji ne pripadaju  $\text{LaMnO}_3$ .



Slika 19. Rezultati rendgenske analize uzorka LMO\_lim3\_IPL

Rezultati rendgenske analize uzorka LMO\_lim3\_IPL, prikazane na slici 19. pokazuju da tanki film sadrži  $\text{LaMnO}_3$ , ali i sporedne faze  $\text{La}(\text{OH})_3$  (ICDD 1-1127),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (ICDD 2-0688) i  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ICDD 36-1481).

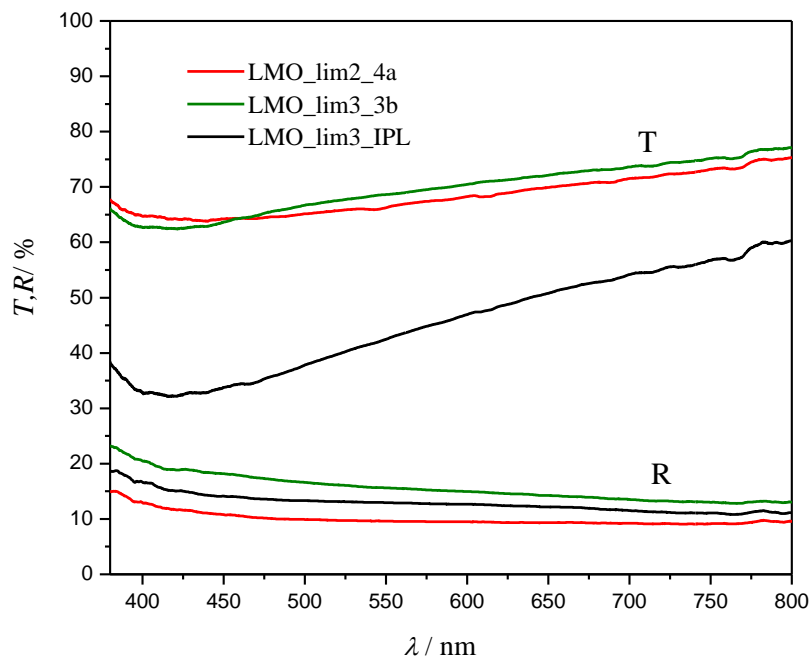


Slika 20. Usporedba uzoraka s različitim omjerom limunske kiseline pri različitim temperaturama žarenja

Na slici 20. prikazana je usporedba uzoraka s različitim omjerom limunske kiseline pri različitim temperaturama žarenja. Uzorak s omjerom limunske kiseline i metalnih kationa 2:1, žaren na temperaturi od 1000 °C (LMO\_lim2\_4a) sadrži više sporedne faze od uzorka s omjerom limunske kiseline i metalnih kationa 3:1, a koji je pripremljen na debljem staklu i žaren na temperaturi od 800°C (LMO\_lim3\_3b). Za usporedbu je još dan i uzorak LMO\_lim3\_IPL, koji je prije žarenja na 600°C tretiran intenzivnom pulsirajućom svjetlosti te sadrži više sporednih faza (slika 20.). Žarenje uzoraka pri različitim temperaturama otežava usporedbu između različitih sustava, ali radi daljnje analize bilo je nužno izabrati nekoliko najboljih filmova.

### 4.3 OPTIČKA MJERENJA

Transmitancija i reflektancija na uzorcima tankih filmova ciljanog sastava  $\text{LaMnO}_3$  izmjerene su UV-Vis spektroskopijom u rasponu od 380 do 800 nm. Grafički prikaz ovisnost transmitancije ( $T$ , %) i reflektancije ( $R$ , %) o valnoj duljini zračenja ( $\lambda$ , nm) prikazan je na slici 21. Izmjerene reflektancije su relativno niske i opadaju s porastom valne duljine, a uzrok je hrapavost površine i strukturna i fazna nehomogenost, kao što je prikazano rezultatima SEM i GIXRD analize. To komplicira interpretaciju dobivenih rezultata.



Slika 21. Ovisnosti transmitancije i reflektancije o valnoj duljini zračenja za odabrane filmove

U sljedećem koraku procijenjen je optički procjep  $E_g$ . Optički procjep predstavlja energiju potrebnu za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu, a značajan je za određivanje fotofizičkih i fotokemijskih svojstava filmova. Taucov izraz opisuje ovisnost koeficijenta apsorpcije o energiji:

$$(\alpha \cdot h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \quad (2)$$

gdje je  $\alpha$  koeficijent apsorpcije,  $h\nu = E$  energija fotona,  $h$  Planckova konstanta,  $\nu$  frekvencija fotona,  $E_g$  optički procjep,  $A$  konstanta, a  $n$  broj između 0,5 i 2. Ukoliko je  $n = 2$ , optički prijelaz karakterizira se kao direktni, a ukoliko je  $n = 0,5$  indirektni [23].

Uzorci dobiveni kemijskim metodama su najčešće hrapavi pa se debljina ne može točno odrediti. U tom slučaju se u relaciji za optički procjep, umjesto koeficijenta apsorpcije koristi vrijednost za apsorbanciju:

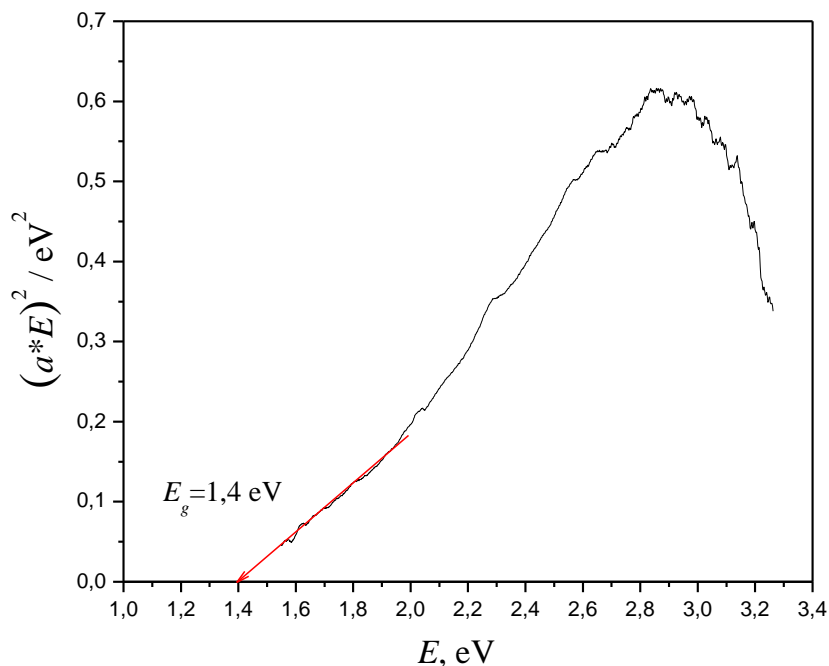
$$a = -\log(T), \quad (3)$$

dok je transmitancija dana kao:

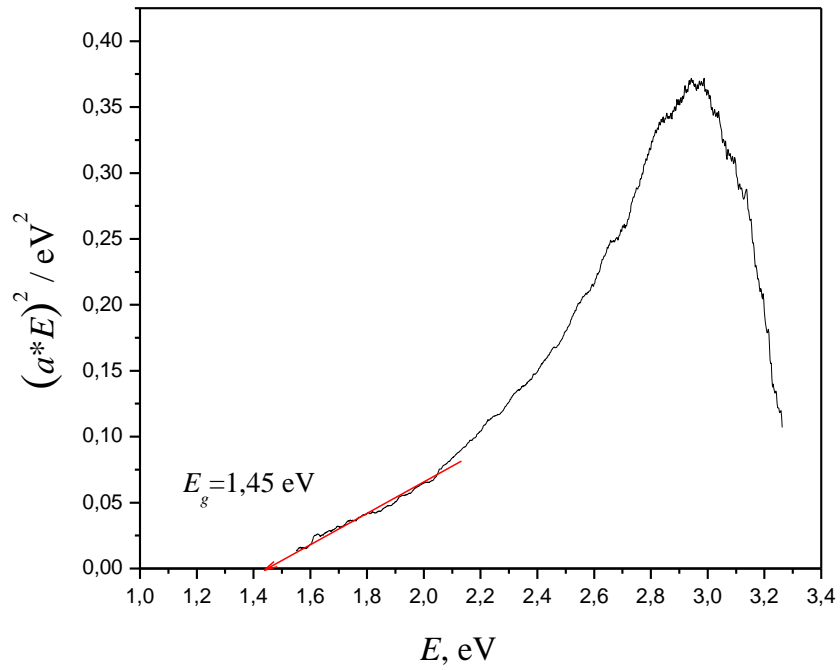
$$T = T_s(1-R) e^{-\alpha d}, \quad (4)$$

gdje je  $T$  ukupna transmitancija (uzorak na staklenoj podlozi),  $T_s$  transmitancija staklene podloge i  $R$  refleksija sa površine uzorka [24].

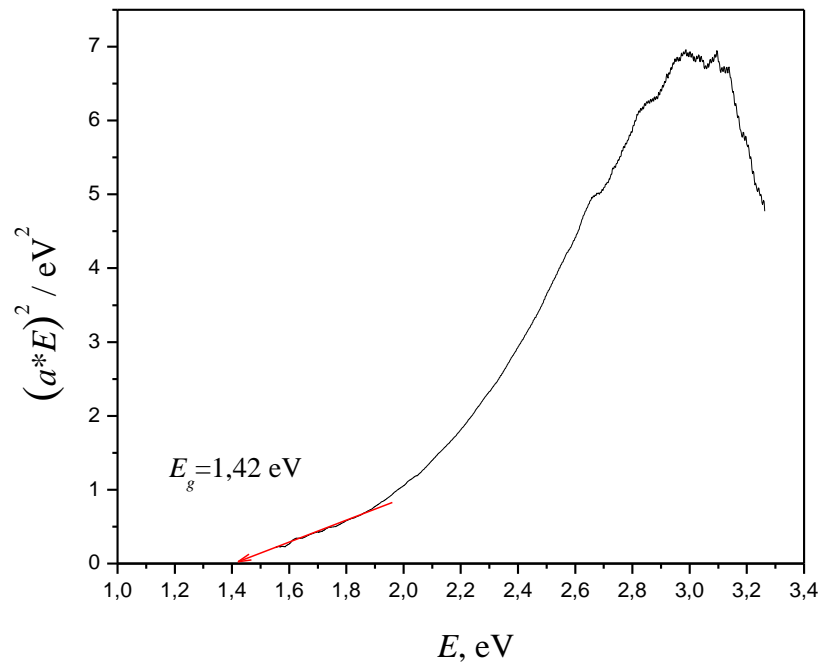
Vrijednost optičkog procjeka određena je crtanjem produkta  $(aE)^n$  u ovisnosti o  $E$  te zatim ekstrapolacijom na os  $x$ -os. Na slikama 22. – 24. prikazan je postupak ekstrapolacije Taucovog grafa za odabrane tanke filmove. Uzet je  $n = 2$  jer se pretpostavlja direktni optički prijelaz karakterističan za tanke filmove perovskita [25].



Slika 22. Procjena optičkog procjeka na temelju Taucovog grafa za uzorak LMO\_lim2\_4a



Slika 23. Procjena optičkog procjepa na temelju Taucovog grafa za uzorak LMO\_lim3\_3b



Slika 24. Procjena optičkog procjepa na temelju Taucovog grafa za uzorak LMO\_lim3\_IPL

Dobivene vrijednost optičkog procjepa iznose 1,4 eV za LMO\_lim2\_4a, 1,45 eV za LMO\_lim3\_3b i 1,42 eV za LMO\_lim3\_IPL.

U radu A. Žužić i suradnika UV-Vis spektroskopijom u rasponu od 380 do 800 nm određen je optički procjep  $\text{SrMnO}_3$  tankih filmova koji su pripremljeni centrifugiranjem viskozne otopine, a transformacija komponenti prekursora osigurana je toplinskom obradom. Određeni optički procjep je  $\sim 1,5$  eV [24].

U radu W. S. Choi određen je optički procjep tankog filma  $\text{LaMnO}_3$  koji je žaren na  $700$  °C tijekom 1h, a iznosi 1,7 eV [26].

Izmjereni optički razmaci tanki filmova  $\text{LaMnO}_3$  u ovom radu slični su i široko proučavanom optičkom procjepu FAPI (  $\sim 1,5$  eV ), što  $\text{LaMnO}_3$  čini obećavajućim za upotrebu kao aktivnog sloja u anorganskim perovskitnim solarnim ćelijama [25].

## 5 ZAKLJUČAK

---

Tanki manganitni filmovi uspješno su pripremljeni nanošenjem prevlake rotacijom viskozne otopine dobivene limunskim postupkom. Debljina dobivenih filmova manja je od 100 nm. Na osnovu vizualnog pregleda, nakon centrifugiranja i sušenja nekih od uzoraka, za SEM analizu odabrani su uzorci LMO\_lim2\_2a, LMO\_lim2\_3bt, LMO\_lim2\_4a, LMO\_lim3\_1a, LMO\_lim\_2a, LMO\_lim3\_3b, LMO\_lim3\_4a, LMO\_lim3\_IPL. Kriteriji za odabir filmova za daljnje analize bili su pokrivenost i homogenost površine. Nejednaka morfologija filma između ruba i središta rezultat je načina nanošenja filmova, odnosno statičkog kapanja. Ovakav način nanošenja nije prikladan za pripremu filmova velikih površina. Rješenje za bolju pokrivenost površine bilo bi dinamičko kapanje od središta do ruba [27].

Nestabilnost perovskitnih filmova u uvjetima okoline može se potvrditi u slučaju uzorka LMO\_lim2\_4a i LMO\_lim2\_4b koji su pripremljeni iz dodatno ugušćene otopine. U otopini koja je ostavljena pri sobnim uvjetima došlo je do raspada kompleksa, koji je ponovno stvoren zagrijavanjem otopine.

Na SEM analizi najbolje morfološke karakteristike pokazali su uzorci LMO\_lim2\_4a, LMO\_lim3\_3b i LMO\_lim3\_IPL. Drugi uzorci odbačeni su za daljnje optičke analize jer loša morfologija uzrokuje lošu apsorpciju i neučinkovit prijenos naboja.

Ispitivanjem optičkih svojstava navedenih filmova, dobivene su relativno niske vrijednosti reflektancije, što je posljedica hrapavosti površine i strukturne nehomogenosti.

Vrijednost optičkog procjepa procijenjena je na temelju Taucovog grafa i iznosi 1,4 eV za LMO\_lim2\_4a, 1,45 eV za LMO\_lim3\_3b i 1,42 eV za LMO\_lim3\_IPL.

Rendgenskom difrakcijskom analizom potvrđen je sastav uzoraka. Uzorak LMO\_lim3\_3b sadrži najmanje sporednih faza. Prema navedenim rezultatima, perovskitni film s najvećim udjelom  $\text{LaMnO}_3$  faze je LMO\_lim3\_3b, s omjerom limunske kiseline i metalnih kationa 3:1, a koji je pripremljen na debljem staklu i žaren na temperaturi od 800 °C.

Izmjereni optički procjepi tanki filmova  $\text{LaMnO}_3$  slični su optičkim procjepima do sada proučavanih perovskitnih filmova, što  $\text{LaMnO}_3$  čini obećavajućim za upotrebu kao aktivnog sloja u anorganskim perovskitnim solarnim ćelijama.

## 6 LITERATURA

---

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *The Legacy of Fossil Fuels*, Chem. Asian J., 6 (2011) 768-784.
- [2] P. Čus, *Strujno-naponska karakterizacija solarnih ćelija*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Prirodoslovno – matematički fakultet, 2021.
- [3] N. F. Atta, A. Galal, E. H. El-Ads, *Perovskite nanomaterials - Synthesis, characterization and applications*, u: L. Pan, G. Zhu, *Perovskite materials: Synthesis, characterisation, properties, and applications* (, IntechOpen, 2016, str. 107-151.
- [4] D. Kumar, R. S. Yadav, Monika, A. Kumar Singh, S. B. Rai, *Synthesis techniques and applications of perovskite materials*, u: H. Tian, *Perovskite materials, devices and integration*, IntechOpen, 2020, str. 1-19.
- [5] M. R. Levy, *Crystal structure and defect property predictions in ceramic materials*, doktorski rad, Imperijalni koledž za znanost, tehnologiju i medicinu Sveučilišta u Londonu, 2005.
- [6] A. Žužić, A. Ressler, J. Macan, *Perovskite oxides as active materials in novel alternatives to well-known technologies: A review*, Ceram. Int., 48 (2022) 27240-27261.
- [7] E. A. R. Assirey, *Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application*, Saudi Pharm. J., 27 (2019) 817-829.
- [8] M. Johansson, P. Lemmens, Crystallography and chemistry of perovskites, u: H. Kronmüller, S. Parkin (ur.), *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials*, John Wiley & Sons, 2009, str. 1-9.
- [9] M. Ivezić, *Kemijska sinteza stroncijeva i lantanova manganita*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2020.
- [10] A. Havliček, *Priprava kalcij-manganitnog praška za nanošenje tankih prevlaka iz suspenzije*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2018.
- [11] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd Edition (the „Gold Book“), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997., <https://goldbook.iupac.org/terms/view/C01339> (pristup 15.4.2023.)



- [12] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, *The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis*, Mater. Horiz., 3 (2016) 91 – 112.
- [13] B. Selinger, *Crabby Chemicals*, Chemistry in Australia, 2019., <https://chemaust.raci.org.au/article/septemberoctober-2019/crabby-chemicals.html> (pristup 15.4.2023.)
- [14] A. Ayodele, Thin Film Deposition: Everything You Need to Know, <https://www.wevolver.com/article/thin-film-deposition-everything-you-need-to-know> (pristup 5.7.2023.)
- [15] M. N. Chaudhari , R. B. Ahirrao , S. D. Bagul, *Thin film Deposition Methods: A Critical Review*, IJRASET, 9 (2021) 5215-5232.
- [16] S. I. Seok, T.-F. Guo, *Halide perovskite materials and devices*, MRS Bull., 45 (2020) 427-430.
- [17] <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction> (pristup 20.6.2023.)
- [18] A. H. M. Smets, K. Jäger, O. Isabella, R. A. C. M. M. Van Swaaij, M. Zeman, *Solar energy - The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems*, UIT Cambridge, Ujedinjeno Kraljevstvo, 2016.
- [19] K. Juraić, *Tanki filmovi amorfno-nanokristalnog silicija*, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb, 2012.
- [20] <https://www.oist.jp/image/schematic-perovskite-solar-cell> (pristup 20.6.2023.)
- [21] L. Bagladi, *Modeliranje perovskitnih solarnih ćelija*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2020.
- [22] G. R. Sherwood, *The basic nitrite of lanthanum*, J. Am. Chem. Soc., 66 (1944) 1228-1229.
- [23] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, *How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra*, J. Phys. Chem. Lett., 9 (2018) 6814–6817.

- [24] A. Žužić, D. Gracin, M. Zuba, J. Macan, K. Salamon, K. Juraić, N. Krstulović, R. Radičić, I. Lukačević, M. Mužević, A. Gajović, *The optical properties of strontium manganite thin films prepared by novel phototreatment technique*, J. Alloys Compd., 951 (2023) 169972.
- [25] V. Kojić, M. Boháč, A. Bafti, L. Pavić, K. Salamon, T. Čižmar, D. Gracin, K. Juraić, M. Leskovac, I. Capan, A. Gajović, *Formamidinium lead iodide perovskite films with polyvinylpyrrolidone additive for active layer in perovskite solar cells, enhanced stability and electrical conductivity*, Materials 14 (2021) 4594
- [26] W. S. Choi, D. W. Jeong, S.Y. Jang, *LaMnO<sub>3</sub> Thin Films Grown by Using Pulsed Laser Deposition and Their Simple Recovery to a Stoichiometric Phase by Annealing*, J. Korean Phys. Soc., 58 (2011) 569–574.
- [27] H. Sun, P. Dai, X. Li, J. Ning, S. Wang, Y. Qi, *Strategies and methods for fabricating high quality metal halide perovskite thin films for solar cells*, J. Energy Chem., (2021) 300-333.