

UTJECAJ OTAPALA NA SINTEZU PEROVSKITNIH TANKIH FILMOVA

Lucija Klobučar

Zahvaljujući razvoju i unaprjeđenju procesa proizvodnje silicijevih fotonaponskih ćelija, sve veći udio električne energije u svijetu dolazi od energije Sunčevog zračenja. Komercijalno dostupne silicijeve solarne ćelije imaju vijek trajanja 25 do 30 godina, što osigurava njihovu široku primjenu i budućnost fotonaponskih ćelija kao izvora energije. Međutim, visoka cijena proizvodnje silicijevih fotonaponskih ćelija potaknula je značajan interes za alternativnim materijalima pogodnim za konverziju solarne energije. Među materijalima istraživanim u ove svrhe, perovskiti se ističu kao vrlo privlačno rješenje zbog njihovih visokih koeficijenata apsorpcije vidljivog dijela spektra Sunčeva zračenja te jednostavnosti i niske cijene proizvodnje. Od 2009. godine, kad je objavljen prvi znanstveni rad na ovu temu, do danas, vrijednosti energijske efikasnosti perovskitnih fotonaponskih ćelija dosegule su rekordnih 27%.

Općenito, spojevi perovskitne kristalne strukture mogu se opisati formulom ABX_3 , u kojoj oznake A i B predstavljaju katione A^+ i B^{2+} , a oznaka X predstavlja anion X^- . Perovskiti koji se koriste za fotonaponske ćelije najčešće sadrže olovov(II) kation te anione halogenih elemenata ili kvazihalogenide kao vrstu X^- . Kation A^+ može biti organskog podrijetla, poput metilamonijeva (MA^+) ili formamidinijeva (FA^+) kationa, ili anorganski kation, poput cezijeva (Cs^+) ili rubidijeva (Rb^+) kationa.

Aktivni perovskitni sloj unutar fotonaponske ćelije čini polikristalni tanki film perovskita, koji je moguće pripremiti jednostavnim procesima iz otopine prekursora. Neki od procesa koji se koriste u ove svrhe su kružno oblaganje, uranjanje podloge u otopinu prekursora, nanošenje otopine prekursora špricanjem te metode premazivanja otopine prekursora na podlogu. Prednost sinteze perovskitnih filmova iz otopine predstavlja mogućnost kontrole strukture i kemijskog sastava polikristalnog tankog filma, odnosno dobivanja kristala povoljne veličine, orijentacije i kristalne faze. Idealna struktura perovskitnih polikristalnih filmova pravilnog je uređenja, velikih kristalnih zrna te s minimalno rupica, šupljina i defekata. Šupljine između pojedinih kristalnih zrna mjesta su na kojima dolazi do gubitka slobodnih nosioca naboja te različitih reakcija degradacije koje se

potom propagiraju unutar materijala. Iz tog je razloga za maksimalnu energijsku efikasnost te dugotrajnost perovskitnih fotonaponskih ćelija od ključne važnosti izrada polikristalnih filmova visoke kvalitete.

Kružno oblaganje često se koristi kao metoda sinteze perovskitnih tankih filmova. Tijekom rotacije uzorka dolazi do njegova homogenog uređenja na podlozi te isparavanja otapala, čime se potiče nastanak materijala dobro definirane kristalne strukture. Međutim, u nekim je slučajevima primijećeno da, unatoč optimiziranim parametrima rotacije, nastali film nije raspoređen po cijeloj površini podloge. 2014. godine Jeon i suradnici opisali su metodu sinteze $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, ($x = 0,1 - 0,15$) perovskitnih filmova, koja je uključivala korištenje smjese otapala γ -butirolaktona (GBL) i dimetilsulfoksida (DMSO) te dokapavanje toluena kao protuotapala na film pri kraju kružnog oblaganja. Uočili su da dodatkom DMSO i toluena nastaju filmovi poboljšane kvalitete te su nazvali svoju metodu „inženjering otapala“.

Za dobivanje $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ filmova, pripremljena je otopina prekursora MAI, MABr, PbI_2 te PbBr_2 u smjesi otapala GBL i DMSO volumnog omjera 7:3. Opisana procedura za dobivanje perovskitnih filmova sastoji se od četiri koraka. Prvo je na podlogu nanesen sloj otopine prekursora. Zatim je uzorak rotiran nekoliko desetaka sekundi kako bi došlo do isparavanja GBL. U trećem koraku na uzorak je tijekom vrtnje dokapano protuotapalo s kojim se miješa DMSO i GBL, no u kojem perovskitni prekursori nisu topljivi (toluen). Uklanjanjem zaostalog otapala nastaje homogena film prijelazne faze. U posljednjem koraku se nastali kompleks toplinskom obradom prevodi u polikristalni film perovskita.

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) uspoređena je morfologija filmova pripremljenih samo iz GBL-a te smjese GBL/DMSO te filmova pripremljenih sa, odnosno bez dodatka toluena. Filmovi pripremljeni iz otopine čistog GBL-a, bez obzira na dodatak toluena, slabo pokrivaju površinu podloge. Nastali su veliki pojedini kristali perovskita s velikim šupljinama između njih. Dodatkom DMSO-a filmovi su vizualno jednoličniji od onih iz čistog GBL-a, no ni u ovom slučaju podloga nije u potpunosti prekrivena. Filmovi pripremljeni sa smjesom GBL/DMSO uz dodatak toluena prilikom rotacije izuzetno homogeno prekrivaju podlogu te imaju niske vrijednosti hrapavosti površine.

Kako bi se odredio sastav filma po dodatku toluena, provedena su mjerenja difrakcije rendgenskog zračenja (XRD, engl. *X-ray diffraction*) koristeći pojednostavljeni modelni sustav prekursora MAI/PbI₂. Dobiveni difraktogram ukazao je na nastanak prijelazne faze uređene strukture i kristalnog karaktera. Poznato je da olovov(II) jodid može tvoriti interkalacijske komplekse s drugom molekulama te da je moguće nastajanje njegova kompleksa s DMSO, no usporedbom s difraktogramima MAI, PbI₂ te PbI₂(DMSO)₂ zaključeno je da se radi o novom, nepoznatom spoju. Pretpostavljeno je da je nastao kompleks MAI–PbI₂–DMSO, što je bilo u slaganju s provedenom elementarnom analizom. Usporedbom karakterističnih istezanja vrpce u FTIR spektrima od MAI, PbI₂, DMSO–PbI₂–DMSO, MAI–PbI₂–DMSO te MAPbI₃ dodatno je potvrđen sastav prijelaznog kompleksa. Također je primijećen nedostatak signala istezanja C=C veze karakterističnog za toluen.

Prijelaz iz MAI–PbI₂–DMSO kompleksa u perovskit tijekom toplinske obrade praćen je *in-situ* XRD analizom. Uočeno je da se prilikom zagrijavanja smanjuje intenzitet maksimuma povezanih s MAI–PbI₂–DMSO kompleksom te da se pojavljuju maksimumi povezani s perovskitom MAPbI₃. Potpuni prijelaz iz jedne faze u drugu ostvaren je pri 130°C, dok su pri 100°C i dalje bile prisutne obje vrste.

Na temelju prethodnih opažanja, predložen je mehanizam nastanka perovskitnog tankog filma tijekom kružnog oblaganja uz dodatak toluena. Na početku rotacije film se sastoji od MAI te PbI₂ otopljenih u GBL i DMSO. Nastavljanjem rotacije i isparavanjem GBL dolazi do povećanja koncentracije prekursora u otopini. Dokapavanjem toluena brzo se uklanja suvišak DMSO i nastaje homogen sloj prijelaznog kompleksa MAI–PbI₂–DMSO, koji se na kraju toplinskom obradom prevodi u polikristalni film MAPbI₃ perovskita. Upotrebom MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ (x = 0,1 – 0,15) prekursora nije uočena promjena u navedenim procesima. Smatra se da je uloga DMSO usporavanje brze reakcije između PbI₂ i MAI do koje inače dolazi prilikom isparavanja otapala u procesu rotacije. Dodatak toluena omogućuje nastanak prijelaznog kompleksa koji je zaslužan za dobivanje jednolikih te kompaktnih polikristalnih filmova. SEM mjerenjem povećane rezolucije uočeno je da površina filma ima ujednačenu morfologiju s gusto zbijenim kristalnim zrnima promjera 100 do 500 nm. Cijeli je film sastavljen od homogenog sloja perovskita dobro definirane kristalnosti.

Opisana metoda sinteze perovskitnih tankih filmova inženjeringom otapala nudi jednostavan i učinkovit način pripreme izuzetno homogenih polikristalnih filmova dobro definirane kristalne strukture. Dodatak DMSO-a te toluena predstavljaju ključan dio procesa jer omogućuju nastanak stabilnog MAI–PbI₂–DMSO kompleksa, koji usporava reakciju između MAI i PbI₂ prekursora, čime dolazi do oformljenja guste i jednolične strukture perovskita. Filmovi perovskita MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ sintetizirani na ovaj način upotrijebljeni su za izradu perovskitnih fotonaponskih ćelija kojima je izmjerena energijska efikasnost od 16,2%.

Metoda kružnog oblaganja uz dodatak protuotapala danas se često koristi za sintezu polikristalnih perovskitnih filmova. Osim spomenutog toluena, opisana je primjena širokog spektra protuotapala korištenih u svrhe poboljšanja kristalizacije perovskitnih filmova. Nadalje, unutar navedenih postupaka sinteze filmova prisutan je velik broj varijacija u parametrima primjene protuotapala; vrijeme dokapavanja, brzina rotacije, volumen i temperatura dodanog otapala... Mnogi su istraživači postigli kvalitetne rezultate pri međusobno znatno različitim uvjetima. S druge strane, poznato je da mnoga otapala ne funkcioniraju dobro kao protuotapala. Uspješnost pripreme perovskitnih filmova na ovaj način također često znatno ovisi o vještini osobe koja provodi sintezu. Razumijevanje utjecaja svih navedenih čimbenika na proces kristalizacije perovskita iz ovih je razloga ključno kako bi se postigli željeni rezultati.

Kako bi produbili razumijevanje utjecaja protuotapala na formaciju perovskitnih filmova, A. D. Taylor i suradnici proveli su istraživanje 14 različitih protuotapala korištenih u sintezi polikristalnog perovskita. Perovskitni filmovi pripremljeni su nanošenjem otopine prekursora Cs_{0,05}(MA_{0,17}FA_{0,83})_{0,95}Pb(I_{0,9}Br_{0,1})₃ perovskita u smjesi otapala DMF/DMSO volumnog omjera 4:1 na podlogu, nakon čega je započeta rotacija uzorka. Pet sekundi prije kraja rotacije, na uzorak je dokapano protuotapalo. Uzorak je na kraju toplinski obrađivan 30 minuta pri 100°C.

Utjecaj vremena trajanja dodatka protuotapala na film testiran je korištenjem dviju automatskih mikropipeta različitih zapremnina volumena. Zbog različitih volumena nastavaka, trajanje ispuštanja jednakog volumena tekućine razlikuje se za pojedinu mikropipetu. Dokapavanje protuotapala mikropipetom od 1000 µL služilo je kao model za brzu adiciju, a dokapavanje mikropipetom od 250 µL služilo je kao model za sporu adiciju. Izmjereno je vrijeme trajanja brze

adicije; 0,18 sekundi, te spore adicije; 1,3 sekunde. Unatoč ovome modelu, napominje se da je zbog ljudskih čimbenika neizbježna varijanca u brzini ispuštanja otapala.

Od perovskitnih filmova pripremljenih koristeći različita protuotapala te različite brzine nanošenja, izrađene su fotonaponske ćelije. Uspoređene su vrijednosti energijske efikasnosti ćelija ovisno o brzini adicije protuotapala te je primijećeno da je gotovo sa svakim otapalom postignuta efikasnost ćelije blizu ili preko 20%. Međutim, razlike u performansama ćelija pripremljenih brzim, odnosno sporim dokapavanjem protuotapala, vrlo su velike. Ovisno o utjecaju brzine adicije, protuotapala su podijeljena u tri skupine. U prvoj skupini nalaze se alkoholi: etanol, izopropanol te butanol, čije su ćelije pokazale bolju kvalitetu kad je protuotapalo nanoseno brzo. Sporim dodatkom protuotapala dobivene su ćelije slabijih performansi; ovisno o otapalu, ćelije su varirale od neznatno lošijih do gotovo nefunkcionalnih. Protuotapala treće skupine pokazala su suprotno ponašanje. Ćelije dobivene sporim dokapavanjem protuotapala imale su visoku efikasnost, a one dobivene brzim dokapavanjem pokazale su široku distribuciju nižih vrijednosti. Druga skupina sastoji se od protuotapala na čije rezultate brzina dodatka većinski nije utjecala.

Strukturna analiza filmova pripremljenih brzim, odnosno sporim nanošenjem protuotapala provedena je pomoću SEM i 2D XRD mjerenja. Protuotapala 1. skupine pokazala su znatne razlike u strukturi filmova ovisno o brzini dodatka protuotapala. Filmovi pripremljeni brzim dokapavanjem protuotapala gustih su i kompaktnih struktura, a na poprečnim im je presjecima vidljivo da su sastavljeni od relativno velikih kristala perovskita koji se protežu kroz cijelu debljinu filma. Na površini filmova vidljive su male količine kristala olovova(II) jodida. Na površinama filmova pripremljenih sporim dokapavanjem protuotapala 1. skupine vidljiva je znatno veća količina PbI_2 , a strukture im sadrže rupice i male šupljine na površini te veće šupljine na kontaktnom području perovskitnog filma i podloge. 2D XRD analizom utvrđeno je da su filmovi sastavljeni od kubične perovskitne faze te da polikristalni uzorak ima visok stupanj preferiranog usmjerenja. Potvrđena je i prisutnost značajne količine PbI_2 što je u skladu sa SEM rezultatima.

Filmovi pripremljeni pomoću protuotapala 2. skupine imali su jednolične, dobro definirane strukture bez rupica, bez obzira na brzinu dodatka protuotapala. U sastavu filmova pronađena je manja količina kristalnog PbI_2 u odnosu na 1. skupinu. Kristalni je uzorak sastavljen od perovskita kubične faze sa znatno manjim stupnjem usmjerenog rasta.

Vizualno je lako razlučiti razliku između filmova pripremljenih brzim, odnosno sporim nanošenjem protuotapala 3. skupine. U slučaju brzog dokapavanja protuotapala, nastali filmovi nejednoličnog su izgleda tako da je jedan dio filma sjajan i tamne boje te nalikuje na očekivanu perovskitnu fazu, a ostatak filma proziran ili mutan. Optičkim je mikroskopom potvrđeno da je film samo djelomično preveden u perovskit. SEM snimke pokazale su da je struktura perovskitne faze slična strukturama drugih filmova visokih performansi, a 2D XRD mjerenjima potvrđeno je da se radi o kubičnoj perovskitnoj fazi bez preferencijalne orijentacije rasta. Smatra se da je ovakva djelomična konverzija filma u perovskitnu fazu rezultat lokalnog nanošenja protuotapala, odnosno da je film u sredini imao najdulje vrijeme izloženosti protuotapalu, zbog čega je taj dio filma uspješno preveden u perovskit. Filmovi nastali sporim dokapavanjem protuotapala 3. skupine kompaktni su i jednolični s manjom količinom izdvojenog PbI_2 . Kristalnom strukturom i orijentacijom slični su filmovima pripremljenim s protuotapalima 2. skupine, a mnogi od njih pokazali su energijsku efikasnost preko 20%.

Zbog loše kvalitete kristalnih struktura filmova pripremljenih sporim nanošenjem protuotapala tipa 1 te brzim nanošenjem protuotapala tipa 3, te različitih količina izdvojenih kristala PbI_2 , pretpostavljeno je da topljivost perovskitnih prekursora u pojedinom protuotapalu igra veliku ulogu u nastanku polikristalnog filma, što se očituje u različitim morfologijama filmova ovisno o brzini nanošenja protuotapala. Kako bi se istražila ova pretpostavka, ispitana su ponašanja otopina prekursora MAI i FAI u DMF/DMSO smjesi otapala prilikom miješanja s pojedinim protuotapalom. Volumni omjer protuotapala i otopine prekursora za ovaj eksperiment odabran je tako da odražava volumni omjer protuotapala te otopine perovskitnog prekursora prilikom kružnog oblaganja. Rezultati eksperimenta za otopine MAI pokazuju značajne razlike u izgledu smjesa ovisno o tipu protuotapala. Kod 1. skupine protuotapala miješanje s otopinom MAI rezultiralo je bistrom i homogenom smjesom bez vidljivog taloga. Smjese protuotapala 2. skupine i otopine MAI imaju značajnu količinu bijelog taloga, no otapala su dobro izmiješana. Protuotapala 3. skupine imaju vidljivu granicu faza s otopinama MAI te je prisutno žuto obojenje. Rezultati miješanja otopina FAI s protuotapalima ne pokazuju tako jasno definiranu ovisnost o protuotapalu.

Na temelju ovih saznanja predložen je mehanizam djelovanja protuotapala te njegova utjecaja na kvalitetu perovskitnih filmova. Dodatkom protuotapala na tanki sloj otopine prekursora dolazi do difuzije otapala DMF i DMSO u protuotapalo te njihove ekstrakcije iz filma. Zbog nedostatka

otapala dolazi do nukleacije i skrućivanja perovskitnog materijala čime nastaje polikristalni film. Međutim, osim difuzije otapala, moguća je i difuzija molekula prekursora u protuotapalo. Ovisno o interakcijama prekursora, otapala te protuotapala pojavljuju se razlike u učinkovitosti uklanjanja originalnog otapala iz filma uz zadržavanje kemijskog sastava perovskitnog prekursora. Zbog visoke topljivosti organskih soli MAI i FAI u protuotapalima 1. skupine, dolazi do njihove ekstrakcije zajedno s otapalima DMF/DMSO prilikom nanošenja protuotapala. Iz tog razloga rezultirajući filmovi posjeduju oštećenu strukturu sa značajnim količinama izdvojenog PbI_2 u odnosu na filmove tretirane s drugim protuotapalima. Brzim nanošenjem protuotapala 1. skupine umanjuje se količina uklonjenih organskih prekursora, dok je trajanje primjene i dalje dovoljno za učinkovito uklanjanje otapala DMF/DMSO, čime se dobivaju funkcionalni i kvalitetni perovskitni filmovi te fotonaponske ćelije dobrih energijskih efikasnosti. Protuotapala 2. skupine dobro se miješaju s otapalima DMF/DMSO, ali ne otapaju organske soli MAI i FAI. Njihovim korištenjem postiže se efektivno uklanjanje otapala pri čemu sastav perovskita ostaje nepromijenjen, bez obzira na trajanje dodatka protuotapala na film. Pripravljene filmovi dobro su definirane struktura s malim količinama izdvojenog PbI_2 , a fotonaponske ćelije zadovoljavajućih su performansi. 3. skupina sadrži protuotapala koja se slabo miješaju s DMF/DMSO sustavom zbog čega je potrebno dulje trajanje nanošenja protuotapala kako bi se originalno otapalo uklonilo iz perovskitnog filma, dok brzim dokapavanjem nastaje nehomogeni film koji samo na mjestima primjene protuotapala sadrži perovskitnu kristalnu strukturu.

Provedena su dodatna istraživanja drugih parametara nanošenja protuotapala prilikom sinteze perovskitnih tankih filmova. Konstruirane su fotonaponske ćelije od perovskitnih filmova pripremljenih dokapavanjem protuotapala s različitim udaljenosti nastavka mikropipete od uzoraka te nije primijećena promjena u performansama uređaja. Zatim su uspoređene performanse fotonaponskih ćelija s perovskitnim filmovima sintetiziranim u atmosferi suhog zraka, odnosno u atmosferi dušika. Ni u ovom slučaju nije primijećena razlika u ispitanim ćelijama. S obzirom na to da navedeni parametri ne utječu na topljivost organskih prekursora perovskita, bilo je očekivano da njihova promjena neće utjecati na kvalitetu fotonaponskih uređaja. S druge strane, promjenom parametra koji utječe na topljivost MAI i FAI u protuotapalu ili na miješanje protuotapala s otapalima za perovskitni prekursor moguće je utjecati na učinkovitost fotonaponske ćelije. U skladu s tim, povišenjem temperature protuotapala opažena je značajna razlika u izrađenim ćelijama. Zbog povećane topljivosti organskih soli, povišenje temperature protuotapala imalo je

negativan utjecaj na efikasnost gotovo svih testiranih fotonaponskih uređaja, pogotovo u slučaju sporog dodatka protuotapala. Analogno tome, promjena volumena dodanog protuotapala imala je isti utjecaj na kvalitetu filmova kao i brzina nanošenja. Smanjenim volumenom protuotapala rezultirajući su filmovi u svim slučajevima pokazali slično ponašanje kao i filmovi pripremljenim brzim dokapavanjem protuotapala, a povećani volumen protuotapala dao je rezultate slične onima dobivenim sporim dodatkom protuotapala, za protuotapala svih skupina.

Za kraj, uspoređena je stabilnost perovskitnih filmova kao funkcija brzine dodatka protuotapala. Razlike u stabilnosti između pojedinih filmova nisu opažene te je zaključeno da, jednom kad je formirana perovskitna struktura, odabir protuotapala i parametri njegova nanošenja nemaju utjecaj na starenje filma.

Ovim istraživanjem objašnjen je utjecaj različitih protuotapala na proces kristalizacije perovskitnih tankih filmova. Predstavljena je jednostavna strategija za sintezu kvalitetnih polikristalnih filmova kružnim oblaganjem, uz korištenje bilo kojeg protuotapala, podešavanjem brzine nanošenja protuotapala s obzirom na parametre topljivosti organskih perovskitnih prekursora te lakoće miješanja protuotapala s odabranim otapalima za prekursore. Na ovaj su način pripravljene perovskitne fotonaponske ćelije visoke energijske efikasnosti.

Metode sinteze perovskitnih filmova iz otopine praktične su jer nude veliku mogućnost kontrole procesa kristalizacije filma. Pokazano je da je strateškim odabirom sustava otapala moguće utjecati na kinetiku kristalizacije perovskita. Neka otapala, kao što je DMSO, tvore komplekse s perovskitnim prekursorima, čime se postiže usporavanje reakcije između prekursora i nastanak tankog filma uređenije kristalne strukture. Dodatno unaprjeđenje u sintezi perovskitnih filmova predstavlja korištenje protuotapala u svrhu brzog uklanjanja otapala iz filma te poticanja nukleacije. Pritom je bitno odabrati odgovarajuće protuotapalo i parametre njegova nanošenja na film s obzirom na interakcije protuotapala s perovskitnim prekursorima te sustavom otapala. Korištenjem protuotapala postignuti su izrazito homogeni filmovi kompaktne strukture, odgovarajuće kristalne faze bez šupljina. Značajan napredak u sintezi perovskitnih filmova ostvaren korištenjem protuotapala pokazuje da ono igra ključnu ulogu u kristalizaciji perovskita, a time i u procesu razvitka kvalitetnih te efikasnih fotonaponskih ćelija.

LITERATURA

1. M. A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith (2014) *Nat. Photon.* **8**, 506-514.
2. J. Han, K. Park, S. Tan, Y. Vaynzof, J. Xue, E. Wei-Guang Diao, M. G. Bawendi, J. W. Lee, I. Jeon (2025) *Nat. Rev. Methods Primers* **5**, 3.
3. N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok (2014) *Nat. Mater.* **13**, 897-903.
4. A. D. Taylor, Q. Sun, K. P. Goetz, Q. An, T. Schramm, Y. Hofstetter, M. Litterst, F. Paulus, Y. Vaynzof (2021) *Nat. Commun.* **12**, 1878.