

Perovskitne solarne ćelije: Dosadašnji razvoj i perspektive

KATARINA M. ALEKSIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

SMILJA B. MARKOVIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

Pregledni rad

UDC: 621.383.51

DOI: 10.5937/tehnika2206667A

Efikasnost konverzije energije hibridnih organsko-neorganskih perovskitnih solarnih ćelija (PSC) dostigla je vrednost uporedivu sa komercijalno dostupnim silicijumskim solarnim ćelijama. Glavni izazovi za njihovu komercijalizaciju su nestabilnost i toksičnost.

Ključne reči: solarne ćelije, perovskiti

1. UVOD

Sunce je čist, obnovljiv i isplativ izvor energije. Energija koju Zemlja u toku godine primi od Sunca je 120.000 TW, što je nekoliko hiljada puta veće od količine energije koja se na Zemlji potroši u istom periodu [1]. Tačnije, više solarne energije stigne do Zemlje u roku od sat vremena nego što se potroši tokom cele godine. Ubiranje manje od 0,02% ove energije, zadovoljilo bi trenutne potrebe čitave populacije. Međutim, ovaj ogromni potencijal se ne može iskoristiti kao takav. S obzirom da je solarna energija difuzna i isprekidana, potrebno je apsorbovati je i pretvoriti u druge oblike [2]. Veliki broj istraživanja je usmeren ka razvoju tehnologija za iskorišćavanje obnovljivih izvora energije.

Solarne ćelije su uređaji za direktnu konverziju sunčeve svetlosti u električnu energiju, njihovom upotrebom mogli bi da se reše problemi energetske krize i globalnog zagrevanja.

2. RAZVOJ SOLARNIH ĆELIJA

Edmund Becquerel je prvi, 1839. godine, uočio da se sunčeva energija može konvertovati u električnu. Willoughby Smith je 1873. god. otkrio fotoprovodljivost u selenu, a deceniju nakon toga Charles Fritts je predložio prvi dizajn fotonaponske ćelije baziran na selenu. Albert Einstein je 1905. god. objavio teoriju fotoelektričnog efekta koja objašnjava interakciju između svetlosti i metalne površine, za koju je nekoliko godina kasnije dobio Nobelovu nagradu. Jan Czo-

chralski je 1918. god, razvijanjem tehnike za rast monokristalnog silicijuma, postavio temelje solarnih ćelija na bazi silicijuma. U laboratoriji Bell, u SAD, 1954. godine, napravljena je prva kristalna silicijumska solarna ćelija za koju je izmerena efikasnost od 4,5%. Od tada, naučnici su u konstantnoj potrazi za novim materijalima i odgovarajućom konstrukcijom uređaja kako bi se postigla što veća efikasnost uz što nižu cenu. Rezultat toga je druga generacija solarnih ćelija u koju spadaju GaAs, CdTe, InP i CIGs. Početkom 90-ih godina XX veka predstavljena je i treća generacija solarnih ćelija, tzv. solarne ćelije sa fotoosetljivim pigmentima a deceniju kasnije i organske solarne ćelije. Trenutno na tržištu dominiraju silicijumske solarne ćelije koje pokazuju izuzetnu stabilnost i visoku efikasnost (do 26,7%) [3]. Ipak, skup proces proizvodnje panela umanjuje popularnost silicijumskih solarnih ćelija [4] i podstiče istraživače da razviju novu fotonaponsku tehnologiju visoke efikasnosti i manjih troškova.

Perovskitne solarne ćelije predstavljaju novi tip fotonaponske tehnologije i u protekloj deceniji su privukle veliku pažnju u naučnom svetu zahvaljujući velikoj postignutoj efikasnosti za kratko vreme i manjim troškovima proizvodnje u odnosu na druge vrste solarnih ćelija [5, 6]. Iako dobro poznati dugi niz godina, perovskitni materijali su tek 2009. god. prvi put upotrebljeni u izradi solarnih ćelija [7, 8].

U okviru istraživanja Miyasaka-e i saradnika, halogeni perovskiti sa olovom, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ i $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, su kao fotoosetljive boje nanošeni na TiO_2 mezoporozni kolektor elektrona, pri čemu je postignuta efikasnost od 3,8% [7]. Međutim, zbog upotrebe tečnog korozivnog elektrolita ćelije su bile stabilne samo nekoliko minuta. Iste godine, primenom istog koncepta, efikasnost je povećana na 6,5% [9].

Adresa autora: Katarina Aleksić, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd, Knez Mihajlova 35

e-mail: katarina.aleksic@itns.sanu.ac.rs

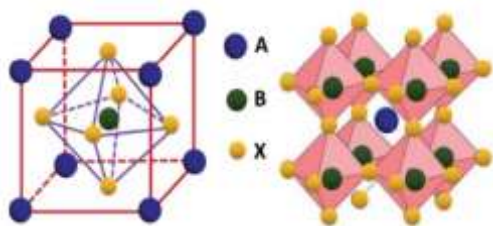
Rad primljen: 07.11.2022.

Rad prihvaćen: 19.12.2022.

Kako bi poboljšali performanse uređaja, Kim i saradnici su 2012. god. tečni elektrolit zamenili čvrstim materijalom za transport šupljina i postigli efikasnost od 9,3% [10]. U isto vreme, Lee i saradnici su razvili novu mezo-superstrukturnu solarnu ćeliju gde je kao noseći sloj za transport elektrona, umesto mezoporoznog TiO_2 , upotrebljen Al_2O_3 , pri čemu je postignuta efikasnost od 10,2% [11]. Do danas su uloženi veliki naponi da se optimizuje struktura perovskitne solarne ćelije i čini se da je najbolji kandidat mezoskopsko-planarni model sa mezoporoznim TiO_2 /organsko-neorganskim perovskitnim kompozitnim slojem i ravnim hibridno organsko-neorganskim perovskitnim zatvaračkim slojem jer kombinuje osobine mezoskopskih i perovskitnih solarnih ćelija sa heterospojevima [12]. Najveća do sada postignuta efikasnost perovskitnih solarnih ćelija iznosi 25,2% [13].

3. PEROVSKITNE SOLARNE ČELIJE

U najužem smislu, perovskit je mineral CaTiO_3 koji je otkrio nemački mineralog Gustav Rose i nazvao po ruskom mineralogu Lev-u Perovski-ju [14]. U širem smislu, perovskitom se naziva bilo koji materijal koji ima kristalnu strukturu istu kao CaTiO_3 , opšte formule ABX_3 ; gde je X jednovalentni anjon, a A i B su jedno- i dvo-valentni katjoni, redom, različitih veličina (A je veći od B) (slika 1) [5, 15, 16]. Joni B i X formiraju BX_6 oktaedar, sa B u centru i X u rogljevima. Povezivanjem BX_6 oktaedara na mestu jona X dobija se trodimenzionalna struktura. Katjon A popunjava kubo-oktaedarske šupljine. Za gusto pakovanu strukturu, veličina katjona A bi trebalo da odgovara veličini kubo-oktaedarske šupljine [17].



Slika 1 - Struktura perovskita opšte formule ABX_3 [16]

Ova klasa materijala ima veliki tehnološki značaj, naročito zbog fizičkih svojstava poput piro- i piezoelektričnosti, dielektrične susceptibilnosti, linearnih i nelinearnih elektrooptičkih efekata [18]. U zavisnosti od toga koji se atomi ili molekuli nalaze u strukturi, perovskiti mogu imati niz značajnih svojstava, kao što su superprovodljivost [19], veoma velika magnetna otpornost [20], spin-zavisni transport [21] i katalitičke osobine [22]. Najefikasnije perovskitne solarne ćelije, sa efikasnošću preko 20%, sadrže hibridne organsko-neorganske perovskitne materijale, ABX_3 , gde je A najčešće metilamonijum (MA^+), formamidinium (FA^+) ili njihova smeša, B je Pb^{2+} , a X je Br^- , I^- ili njihova

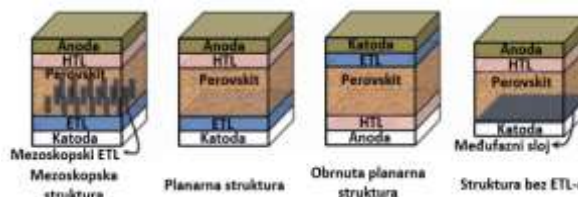
kombinacija [23]. Ovi materijali se najčešće koriste zbog pogodnog energetskog procepa (1,3–2,9 eV), koji se može podešavati dopiranjem različitim metalnim i halogenim jonima [24]. Najviše proučavan perovskit je MAPbI_3 .

Tipična perovskitna solarna ćelija (PSC) se sastoji iz perovskitnog apsorpcionog sloja, sloja za transport elektrona (ETL), sloja za transport šupljina (HTL) i elektroda (slika 2) [25, 26].



Slika 2 - Shema i SEM slika preseka PSC [25].

Osnovni princip rada PSC podrazumeva da prilikom osvetljavanja perovskitni sloj apsorbuje svetlost pri čemu se generišu nosioci naelektrisanja (elektroni i šupljine), koji se zatim ekstrahuju i transportuju u ETL i HTL, redom, i na kraju prikupljaju na odgovarajućim elektrodama [27]. Mogući neželjni procesi su rekombinacija fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja i povratak elektrona i šupljina sa granice perovskit/ETL i perovskit/HTL u perovskitni sloj. Da bi se postigla velika efikasnost vreme rekombinacije treba da bude veće od vremena potrebnog za generisanje naelektrisanja, razdvajanje i ekstrakciju [28]. Struktura uređaja može da varira upotrebom pozitivnih (p) i negativnih (n) selektivnih kontaktnih materijala različite prirode, uz moguće umetanje tankog mezoporoznog nosača za pomoć pri formiranju filma ili ekstrakciji naelektrisanja [28]. Na osnovu ETL-a, struktura PSC može da bude: mezoskopska, planarna, obrnuta planarna i struktura bez ETL-a, slika 3 [29]. Zbog osobine perovskita da može da vrši transport obe vrste naelektrisanja, moguća je i planarna i obrnuta planarna struktura [28].



Slika 3 - Različite strukture PSC prema ETL-u [29].

U ranim fazama razvoja PSC, optimizacija strukture je imala ključnu ulogu, dok su novija istraživanja uglavnom usmerena na optimizaciju hemijskog sastava kako bi se postigle bolje performanse PSC [27].

3.1. Izazovi za razvoj i komercijalizaciju PSC

Osnovni nedostaci za komercijalizaciju PSC sa hibridnim organsko-neorganskim perovskitnim slojem

su nedovoljna stabilnost i toksičnost [30]. Nestabilnost može biti izazvana prisustvom vlage, kiseonika i toplote, a uzrok je isparljiva priroda organskih komponenti. Na primer, MAPbI_3 može lako da se razloži na PbI_2 i MAI, a MAI se na visokim temperaturama može dalje razlagati na CH_3NH_2 i NH_3 , u zavisnosti od različitih faktora, poput uslova obrade, prirode substrata i kontaktnih materijala [23]. Navedeni nedostaci mogu da se umanje kompozicionim podešavanjem perovskitnog sloja [31, 32], umrežavanjem perovskitnog filma [33], upotrebom različitih materijala za transport naelektrisanja [34], ugljeničnim elektrodama [35], upotrebom UV-filtera [36], kao i zaptivanjem PSC [37]. Nedavno je pokazano da fluoropolimerna prevlaka sa obe strane ćelije povećava fotohemijsku otpornost i toleranciju na vlagu, pa solarne ćelije mogu održati 95% početne efikasnosti nakon rada pod realnim atmosferskim uslovima tokom 92 dana, što je obećavajuće za dugoročnu stabilnost [38,39], ali još uvek nedovoljno za komercijalnu proizvodnju. Veća unutrašnja stabilnost perovskitnih materijala se postiže kada se organski joni zamene neorganskim. Neorganski perovskiti se ne razlažu lako u prisustvu toplote i vlage zbog odsustva isparljivih i higroskopnih organskih katjona te su u proteklih nekoliko godina uloženi ogromni naponi za proizvodnju efikasnih i stabilnih neorganskih PSC [4]. Do sada su ćelije sa CsPbI_3 pokazale najveću efikasnost, preko 17% [40].

3.2. Perovskitni apsorpcioni sloj

Kvalitet perovskitnog filma je jedan od najvažnijih faktora za dobre performanse PSC. Morfologija, uniformnost, kristaliničnost i čistoća faza, direktno zavise od metode obrade [41]. XRD analizom je utvrđeno da je energija aktivacije perovskita ($56,6\text{--}97,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) manja od energije aktivacije silicijuma ($280\text{--}470 \text{ kJ mol}^{-1}$) [41]. Mala energija aktivacije implicira da se perovskiti mogu sintetisati različitim procesima na niskim temperaturama. Metoda sinteze bi trebalo da omogući potpunu pokrivenost filmom, jer bi u suprotnom došlo do direktnog kontakta između HTL-a i ETL-a, takođe bi moglo da se desi da svetlost prođe kroz solarnu ćeliju bez apsorpcije [41].

3.2.1 Metode za pripremu perovskitnog apsorpcionog sloja

Depozicija u jednom koraku [41]. Zbog jednostavnosti i malih troškova, ovo je najčešće korišćena tehnika. Rastvor prekursora predstavlja mešavinu organskih i neorganskih supstanci u aprotičnom polarnom rastvaraču, kao što su DMF, DMSO, GBL, DMAc i NMP (visoka tačka ključanja i nizak napon pare na sobnoj temperaturi), a prevlači se preko nosača TiO_2 , pri čemu je cilj da se formira ujednačen sloj filma. Na kraju se vrši žarenje na temperaturi od 80 do 150 °C. Međutim, rotacionim premazivanjem nije moguće

formirati uniforman i homogen sloj na velikoj površini. Jednom studijom je pokazano da uniformnost perovskitnog sloja zavisi od debljine sloja TiO_2 . Veliki nedostatak ove metode je što se zbog spore kristalizacije formira neujednačen sloj sa pukotinama.

Depozicija u dva koraka [41]. Mitzi i saradnici su u prvom koraku nanosili rastvor DMF preko nanoporoznog sloja TiO_2 metodom rotacionog premazivanja na 70 °C. Zatim je ovaj sloj transformisan u sloj perovskita reakcijom sa rastvorom MAI. Sloj MAI rastvora je dodat: I) premazivanjem rastvora MAI preko sloja PbI_2 (u ovom slučaju na kvalitet formiranog perovskitnog sloja utiču brzina i vreme rotacije); II) uranjanjem PbI_2 filma u rastvor MAI (za kvalitet filma su značajni vreme uranjanja i koncentracija). Im i saradnici su proučavali uticaj koncentracije rastvora MAI na morfologiju površine i došli do zaključka da se veličina čestica smanjuje sa porastom koncentracije MAI. Glavni nedostatak ove metode proizilazi iz korelacije hrapavosti površine i veličine čestica: sa povećanjem veličine čestica povećava se i hrapavost površine što dovodi do velike struje curenja i gubitaka zbog površinske rekombinacije, dok glatki film sa malim česticama ima malu difuzionu dužinu i kratak životni vek.

Brza kristalizacija [41]. Perovskitni sloj se nanosi na podlogu a zatim se u njega dodaje antirastvarač, i to ukapavanjem u kratkom vremenskom periodu. Dodavanjem antirastvarača u perovskit povećava se brzina rasta i nukleacija filma. Rezultat je uniforman sloj sa većim kristalnim česticama.

Adicija [41]. Rotacionim premazivanjem rastvora DMF (N,N-dimethylformamide) koji sadrži PbI_2 , DMSO (N,N-dimethyl sulfoxide) i MAI u ekvimolarnoj koncentraciji, dobija se prozirni film. Da bi se odstranio DMF tokom rotiranja se dodaje dietil etar. Dobijeni film se zagreva tokom 1 min na 65 °C kako bi se eliminisao i DMSO. Ovom metodom se može dobiti MAPbI_3 film sa velikom pokretljivošću nosilaca naelektrisanja, sporom rekombinacijom i dobrom sposobnošću ekstrakcije. Taloženje iz pare [41]. Preko sloja klice PbI_2 koji se nanosi rotacionim premazivanjem, tehnikom taloženja pare dodaje se MAI, čija je para nastala na 150°C u inertnom okruženju. Nastali film je uniforman, sa mikronskim česticama i potpuno pokriva sloj ispod. Pokazao je minimalnu hrapavost sa 100% transformacijom prekursora. Ovom metodom se prevazilazi problem delaminacije.

Isparavanje [41]. Snaith i saradnici su pripremili film $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ istovremenim isparavanjem MAI i PbI_2 iz različitih izvora na pritisku 10^{-5} bara u odnosu 4:1. Film je formiran u atmosferi azota. Ovako dobijen perovskitni sloj je izuzetno uniforman sa kristalima nanometarskih dimenzija.

Pulsna laserska depozicija [41]. Film PbI_2 je nanet uz pomoć PLD, a MAI metodom rotiranja. Ova tehnika je jednostavna i precizna i daje određenu kontrolu nad debljinom nanesenog filma.

Elektrosprej depozicija [41]. Metodom rotacionog premazivanja se sloj PbI_2 nanosi na TiO_2 koji prekriva FTO staklenu podlogu. MAI se raspršuje preko ovog sloja pomoću kapilarne igle na visokom naponu koja generiše monodispergovane naelektrisane kapljice. Ovom tehnikom se formira film uniformne i glatke površinske morfologije, otporan na vlagu u ambijentalnim uslovima.

Za proizvodnju PSC velike površine, koje su neophodne za komercijalnu primenu, ne može se koristiti metoda rotacionog premazivanja, već su u opticaju: inkjet printing [42], drop casting [43], doctor blade coating [44], slot die coating [45] i spray coating [46].

3.3. Sloj za transport elektrona

Pri razvoju sloja za transport elektrona, najčešća pitanja su: da li je mezoskopska struktura neophodna za olakšan transport elektrona, koja je struktura superiornija - mezoskopska ili planarna, koji se nedostaci PSC mogu prevazići pomoću ETL-a i odgovarajućih dodirnih površina između slojeva, da li je prisustvo ETL-a zaista neophodno za PSC visokih performansi i da li je bolji organski ili neorganski ETL. Najveći broj radova objavljenih na ovu temu bavi se metalnim oksidima kao materijalima za transport elektrona, upoređivanjem kompaktnih i mezoskopskih struktura, uticajem izbora materijala za transport elektrona na efikasnost i stabilnost PSC, kao i optimizacijom ETL-a i odgovarajućih dodirnih površina [47]. Kako bi solarna ćelija imala što bolje performanse, idealno bi bilo da ETL ispunjava sledeće uslove [47]:

- uporediva ili malo niža najniža nezauzeta molekulska orbitala (LUMO) u odnosu na istu orbitalu kod perovskitnog materijala i snažno elektron-akceptorsko svojstvo;
- širi energetski procep i niža najviša zauzeta molekulska orbitala (HOMO) u odnosu na perovskitni materijal;
- minimalno prisustvo defekata;
- provodljivost i pokretljivost elektrona bi trebalo da su bolji nego u perovskitnom sloju;
- hemijska stabilnost, i
- hidrofobnost.

U prvoj fazi razvoja PSC smatralo se da visoka efikasnost može da se postigne samo upotrebom mezoskopske strukture. Zaista, mezoporozni ETL zbog svoje velike površine može povećati broj mesta za reakcije/interakcije potrebne za generisanje i prikupljanje nosilaca naelektrisanja (čime se prevazilazi ograničenje veličine koje se susreće kod planarnih ETL-ova),

a očekivana velika pokretljivost elektrona doprinosi smanjenju serijskog otpora. Uvođenjem mezoporoznog sloja može se povećati apsorpcija svetlosti, a uniformni mezoporozni kanali odgovarajuće veličine mogu olakšati pripremu sloja perovskita povoljne morfologije. Lui i saradnici su postigli efikasnost od 15,4% kod planarnih PSC sa heterospojevima [48] te se može reći da mezoporozni noseći sloj nije neophodan za visoku efikasnost. Ipak, do danas najviša efikasnost izmerena je kod PSC sa veoma tankim (~150 nm) mezoporoznim TiO_2 nosačem. Mezoskopski ETL se sastoji od tankog kompaktnog blokirajućeg sloja na osnovnoj podlozi koji je prekriven debljim mezoporoznim nosačem (oba značajno utiču na rad PSC) [49]. Kod planarnih PSC, proces proizvodnje je olakšan samim tim što nema mezoporoznog nosača. Problem kod ove vrste PSC je uglavnom strujni histerezis. Razlog njegove pojave se i dalje ispituje, mada se prema mnogim studijama povezuje sa akumulacijom naelektrisanja u PSC [47]. Osim uloge za selekciju i transport elektrona, blokiranje šupljina i smanjenje rekombinacije nosilaca naelektrisanja, ETL može uticati na morfologiju perovskitnog filma, te njegov izbor zahteva sistematsko ispitivanje fotoelektričnih svojstava, morfologije filma, hemijske stabilnosti, rastvorljivosti, itd. [47]. Zbog velike pokretljivosti slobodnih nosilaca naelektrisanja u perovskitnom sloju, transport fotogenerisanih elektrona u ETL-u može biti nešto sporiji i da bi se popravila efikasnost konverzije u solarnim ćelijama, potrebno je naći način da se poboljša proces transporta elektrona u ETL-u [50]. Materijali za ETL mogu da budu neorganski i organski. Najčešće korišćen neorganski materijal je TiO_2 , a organski PCBM (C61-butyrac acid methyl ester) [12]. Čisti ETL materijali su ograničeni svojim elektron-transportnim osobinama tj. pokretljivošću i provodljivošću elektrona, zahvaljujući njihovoj polikristalnoj i semikristalnoj prirodi. Naročito TiO_2 sintetisan na niskim temperaturama ima slabije elektronske performanse, pa je neophodno njegovo dopiranje za koje se mogu koristiti katjonski i anjonski dopanti. Katjonski dopanti utiču na provodnu i valentnu zonu, dok anjonski imaju uticaj na Fermijev nivo. Ranije su za dopiranje upotrebljavani Li, Mg, Zr, Nb, itd. a kasnije C, N, i slični [12]. U tabeli 1. je dat prikaz najčešće upotrebljivanih materijala za ETL.

Tabela 1. Osobine materijala za transport elektrona [47].

ETM	Pokretljivost ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	CBM (eV)	VBM (eV)
TiO_2	0,1 – 4	-4,10 (anatas)	-7,30
		-3,90 (rutil)	-6,90
		-4,10 (brukit)	-7,40
ZnO	205 – 300	-4,20	-7,60

ETM	Pokretljivost ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	CBM (eV)	VBM (eV)
SnO ₂	240	-4,50	-8,10
c-Bi ₂ S ₃	259	-3,86	-5,45
Zn ₂ S O ₄	10 – 15	-4,10	-7,80
BaSn O ₃	~70	-3,90	-7,10
SrTiO ₃	5 – 8	-3,90	-7,10
WO ₃	-	-5,30	-8,30
PCB M	$6,1 \times 10^{-2}$	-4,10	-6,00
C ₆₀	$1,6 \times 10^{-2}$	-4,50	-6,20
C ₆₀ -N	-	-3,90	-5,70
C70- DPM- OE	$3,3 \times 10^{-4}$	-3,86	-5,88
TDTP	$2,7 \times 10^{-3}$	-4,03	-5,43
HAT NAS OC7- C _s	$5,13 \times 10^{-3}$	-4,16	-6,69
IDIC	$1,1 \times 10^{-3}$	-3,90	-5,70
CDIN	-	-3,79	-5,99
N-PDI	-	-3,72	-6,05
PFN- 2TND I	$4,8 \times 10^{-4}$	-3,84	-5,57
PPDI DTT	$1,3 \times 10^{-2}$	-3,90	-5,90

TiO₂. Na primeru čistog TiO₂ može se objasniti način transporta elektrona u ETL-u. U čistom TiO₂ elektroni se transportuju „skokovima“ iz jednog površinskog centra zahvata u drugi. Od gustine površinskih centara zahvata zavisi kojom će se brzinom elektroni transportovati i gustina struje kratkog spoja (J_{sc}) u solarnim ćelijama. Pored površinskih, postoje i duboki centri zahvata koji mogu trajno zarobiti elektrone i delovati kao mesta rekombinacije, utičući na napon otvorenog kola (V_{oc}) solarne ćelije. Napon otvorenog kola solarne ćelije se definiše kao razlika Fermijevog nivoa ETL-a i HTL-a. U nekim slučajevima, dopiranjem se smanjuje gustina dubokih centara zahvata i dolazi do pomeranja Fermijevog nivoa naviše, što doprinosi povećanju V_{oc} . Međutim, s obzirom da se provodna zona (CB) pomera ka najnižoj nepopunjenoj (LUMO) molekularnoj orbitali apsorbera, smanjuje se sila kojom se elektroni ubacuju u ETL. Ukoliko se uzmu u obzir i smanjena gustina centara zahvata i sa tim smanjen i transport elektrona, zaključuje se da se

smanjuje J_{sc} . U nekim drugim slučajevima, dopiranje doprinosi formiranju dubokih centara zahvata, pomerajući CB i Fermijev nivo naniže, što izaziva opadanje V_{oc} . Međutim, veća razlika između CB ETL-a i LUMO orbitale apsorbera, i veća gustina centara zahvata, poboljšavaju ubacivanje i transport elektrona, redom, što dovodi do povećanja J_{sc} . S tim u vezi, dopant koji u TiO₂ eliminiše duboke centre zahvata i istovremeno uvodi nova stanja u blizini provodne zone, poboljšava i V_{oc} i J_{sc} solarnih ćelija [12]. TiO₂ je najproučavaniji materijal za ETL. Energetski procep kod anatasa je 3,2 eV, a kod rutila 3,0 eV. Energija njegove provodne zone je 4,1 eV, a valentna zona se nalazi na oko -7,3 eV. Ove vrednosti energija, ukoliko je perovskitni materijal, na primer, MAPbI₃, su veoma pogodne za injektovanje elektrona direktnim kontaktom iz perovskita, kao i za blokiranje šupljina. Međutim, mana je što su mezoporozni filmovi TiO₂ podložni formiranju defekata i energetskim podnivoima usled prisustva kiseoničnih vakancija i mešoviti kristalnih faza. Takođe, slaba pokretljivost elektrona ($0,1-4 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) i velika gustina centara zahvata ispod provodne zone mogu da smanje efikasnost i stabilnost solarne ćelije pod UV svetlom. Za poboljšanje karakteristika vrši se dopiranje. Da bi se smanjila rekombinacija i dobila viša energija provodne zone TiO₂ se dopira, na primer, sa Mg, Nb, Y, Al, Li ili F. Dopiranjem se može povećati provodljivost TiO₂ filma, i potencijalno smanjiti strujni histerezis (pretpostavlja se da su njegov uzrok duboki centri zahvata) i produžiti životni vek PSC. Ukoliko se TiO₂ dopira sa Zr⁴⁺, može se smanjiti broj dubokih centara zahvata, energija provodne zone pomeriti naviše i značajno smanjiti histerezis [47]. Pod UV svetlom TiO₂ je nestabilan, jer dolazi do desorpcije kiseonika adsorbovanog na površini. Bilo je mnogo pokušaja za rešavanje ovog problema, poput površinske modifikacije TiO₂ sa Sb₂S₃ ili sprečavanja UV svetlosti da dođe do mezoporoznog TiO₂ [47]. Još jedna mana je visoka temperatura proizvodnje. Kako bi se uklonilo organsko vezivo i formirala porozna struktura, mezoporozni sloj TiO₂ bi trebalo kalcinisati na oko 400°C što povećava troškove proizvodnje. Stoga je značajno razviti niskotemperaturske procedure. Neke od pogodnih metoda su PLD (pulsed laser deposition) i CBD (chemical bath deposition). Kompaktni sloj TiO₂ sa visokom pokrivenošću i bez pukotina, može se dobiti na FTO staklu primenom E-BEAM tehnike u vakuumu. Zbog pomenutih nedostataka TiO₂, kao materijali za transport elektrona se koriste alternative poput ZnO, α -Fe₂O₃, SnO₂, Zn₂SnO₄, BaSnO₃ ili SrTiO₃. Ovi materijali imaju mnogo veću pokretljivost nego TiO₂ ali ne pokazuju očekivano visoke performanse.

ZnO. ZnO u odnosu na TiO₂ ima veću pokretljivost elektrona i jednostavno se priprema na niskim

temperaturama. Najveće prednosti ZnO su širok energetski procep na sobnoj temperaturi (3,37 eV), visoka energija veze ekscitona (60 meV), velika pokretljivost elektrona i efikasnost transporta ($115\text{--}155\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), unutrašnja stabilnost, netoksičnost, ekološka kompatibilnost, kao i jednostavna i pristupačna sinteza materijala [51]. Kao materijal za transport elektrona, ZnO je prvi put upotrebljen 2013. godine. Kumar i saradnici su koristili kompaktni sloj ZnO za blokiranje šupljina i mezoskopski sloj nanoštapićastog ZnO za transport elektrona u sklopu PSC [52]. Kompaktni sloj je formiran elektrodepozicijom, a nanoštapići ZnO CBD metodom. Na čvrstoj podlozi postignuta je efikasnost od 8,90%, a na fleksibilnoj 2,62%. Bi i saradnici su pokazali da vreme transporta elektrona i životni vek PSC zavise od dužine nanoštapića [53]. Međutim, postignuta je efikasnost od samo 5%, a kao razlog su navedeni gubici zbog rekombinacije. Veliki značaj ima rad Liu i Kelly iz 2013. godine kada je postignuta efikasnost od 15,7% sa kompaktnim ZnO kao ETL-om koji je sintetisan iz rastvora na sobnoj temperaturi [54]. Pored koprecipitacije, sol-gel metodu sinteze ZnO su koristili Kim i saradnici 2014. godine. [55]. Velika efikasnost je postignuta kada su za sintezu korišćeni ALD (atom laser deposition) [56] metoda ili spaterovanje [57]. Kako bi se unapredile performanse ZnO, poželjno je njegovo dopiranje. Jedan od najčešćih dopanata je aluminijum čiji je jonski radijus manji od jonskog radijusa cinka, pa prema tome u kristalnoj rešetki Al^{3+} može zameniti Zn^{2+} (AZO) i time povećati provodljivost. Ukoliko se AZO koristi kao ETL, može se smanjiti nivo rekombinacije naelektrisanja na dodirnoj površini između perovskita i ETL-a i samim tim povećati efikasnost ćelije. Rekombinacija se može redukovati i u slučaju kad se ZnO dopira magnezijumom [5]. PSC sa efikasnošću od 16,1%, bez histerize su dobijeni upotrebom ETL-a na bazi ZnO dopiranog azotom. Ovi nanoštapići su imali veći odnos dužine i širine, poboljšanu elektronsku gustinu i elektronsku pokretljivost u odnosu na čist ZnO [58].

Zn_2SO_4 (ZSO) ima malu efektivnu masu elektrona (0,23 me), dobru pokretljivost elektrona ($10\text{--}30\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), širok energetski procep (3,8 eV), relativno mali indeks prelamanja (2,0 u vidljivoj oblasti) i energiju provodne zone koja je uporediva sa energijom provodne zone hibridnog perovskita. Najatraktivnija osobina ZSO je njegova hemijska stabilnost u odnosu na rastvor kiseline/baza i polarne organske rastvarače. Jedini nedostatak je niska efikasnost PSC, što je verovatno posledica prisustva međufaznih defekata [47].

SnO_2 . Zbog visoke transparentije u UV oblasti, PSC bazirane na SnO_2 su stabilnije pod sunčevom svetlošću od onih na bazi TiO_2 . SnO_2 ima za dva reda veličine veću pokretljivost elektrona, a zapaženo je i efikasnije injektiranje elektrona iz perovskitnog sloja.

Efikasnost PSC sa SnO_2 je prvobitno bila mala, oko 3,76% [47], verovatno usled velikog stepena rekombinacije naelektrisanja na površini između faza SnO_2 i perovskita. Efikasnost je poboljšana dodavanjem tankog sloja TiO_2 na SnO_2 , i do sada je najveća izmerena efikasnost <17%, pri čemu su bolji rezultati dobijeni za planarnu strukturu. Nedostatak je i loša selektivnost elektrona, verovatno zbog pucanja filma SnO_2 [47].

BaTiO_3 je feroelektrični materijal koji može biti spontano polarizovan. Unutrašnje električno polje feroelektričnih materijala može se primeniti za razdvajanje fotogenerisanih parova elektron-šupljina i poboljšavanje njihovog transporta. Prvi feroelektrični fotonaponski uređaj Ag/feroelektrični tanki film/Pt, pripremljen je na Si-podlozi. U ovakvom feroelektričnom fotonaponskom uređaju, električno polje je rezultat spontane polarizacije feroelektričnog materijala, pa ovakav uređaj može generisati veći fotonapon, koji je mnogo veći nego kod poluprovodničkog fotonaponskog uređaja.

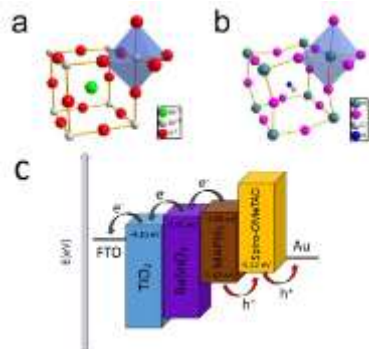
Postignuta je efikasnost od 6,7%. Da bi se poboljšale performanse potrebno je dodatno povećati gustinu fotostruje. BaTiO_3 u Si-solarnim ćelijama nije korišćen samo kao sloj za apsorpciju svetlosti, već i da bi obezbedio spoljašnje električno polje za ostvarivanje razdvajanja naelektrisanja. Štaviše, kada je BaTiO_3 pozitivno polarizovan, solarne ćelije postižu veći napon otvorenog kola i veću struju kratkog spoja. BaTiO_3 je u PSC uveden u istraživanju Okamoto-a i saradnika.

U okviru ovog istraživanja, tanki sloj BaTiO_3 je nanet na sloj TiO_2 pri čemu je formiran mezoporozni dvosloj za transport elektrona i podloga za nanošenje perovskita. Otkriveno je da kristali MAPbI_3 imaju veće dimenzije zahvaljujući upravo tankom sloju BaTiO_3 . Veći kristali sa manje kristalnih granica mogli bi poboljšati fotostruju, a samim tim i fotonaponske performanse solarnih ćelija [59].

BaSnO_3 (BSO) je poluprovodnički perovskitni materijal. Ima veliki energetski procep, oko 3,1 eV, i relativno veliku pokretljivost elektrona na sobnoj temperaturi. Moguće je podešavati njegova elektronska i optička svojstva promenom sastava ili dopiranjem. Monokristali BSO dopirani sa La i epitaksijalni tanki filmovi pokazuju izuzetno visoke vrednosti pokretljivosti elektrona $\sim 320\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Zbog navedenih osobina, BSO je korišćen i u solarnim ćelijama sa fotosetljivim pigmentima koje su pokazale veoma dobre performanse [60]. Na slici 4 se može uočiti da BSO i MAPbI_3 imaju sličnu perovskitnu strukturu, što bi moglo da poboljša efikasnost njihove kontaktne površine.

Polimeri obezbeđuju optimalnu morfologiju i veliku otpornost na vlagu perovskitnog apsorbera kada

se koriste kao ETL nosači. Najveći nedostatak ovih materijala je mala provodljivost [47].



Slika 4 - Kristalna struktura a) $BaSnO_3$, b) $MAPbI_3$ i c) shema energetske strukture sloja u uređaju

3.4. Sloj za transport šupljina

Idealan materijal za sloj za transport šupljina bi trebalo da pokazuje veliku pokretljivost šupljina, minimalnu apsorpciju u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti, kao i dobru toplotnu i fotohemijску stabilnost [61]. Da bi se postigla velika efikasnost PSC, najvažnija uloga HTM-a je da olakša proces prenosa šupljina iz perovskitnog sloja do odgovarajuće elektrode. Prema tome, energija HOMO orbitale sloja za prenos šupljina treba da bude kompatibilna sa energijom valentne zone perovskita. Kako bi se izbegli kratki spojevi, neophodno je pristupiti debljem sloju HTM-a; međutim, primećeno je da HTM može da dovede i do velikog serijskog otpora. Stoga je neophodno odrediti optimalnu debljinu HTM sloja koja obezbeđuje adekvatnu provodljivost i pokretljivost naelektrisanja kako bi se smanjio serijski otpor, a istovremeno postiglo efikasno izdvajanje šupljina. Postoje različite vrste HTM-ova: mali organski molekuli, oligomeri, polimeri, organometalni kompleksi i neorganski HTM

[28]. Većina HTM-ova je organskog porekla, ali su organski materijali manje stabilni i lako se razgrađuju u prisustvu vode i kiseonika. Tako je u ovoj oblasti glavni istraživački izazov razvoj različitih neorganskih HTM-ova.

Do danas je proučen veliki broj neorganskih materijala, ali njihove performanse nisu nadmašile organske. PSC na bazi $CuSCN$, NiO_x i MoS_2 su pokazale dobru stabilnost i održavanje efikasnosti preko 20%, dok su PSC na bazi CuI , CuS , CuO_x , $CuGaO_2$ i MoO_x pokazali stabilnost ispod 20%. Svakako, neorganski HTM-ovi pokazuju bolju stabilnost u odnosu na organske i cena im je povoljnija [62].

Najčešće korišćen materijal za transport šupljina je Spiro-OMeTAD. Međutim, zbog male pokretljivosti šupljina čistog Spiro-OMeTAD-a dobijenog iz rastvora, kao rezultat neuređenosti molekula, ne mogu se dobiti visoke efikasnosti PSC kao kada je materijal dopiran.

Najčešće korišćen dopant je Li-TFS koji značajno povećava pokretljivost šupljina u HTL-u. Pored najpopularnijeg Spiro-OMeTAD-a, postoji širok spektar poluprovodnih polimera (tabela 2) koji se mogu koristiti kao HTL, ali su njihove električne osobine lošije i potrebno ih je dopirati [12].

Neorganski HTL materijali, posebno NiO , su detaljno proučavani, uzimajući u obzir njihovu veću stabilnost i manju cenu. Da bi se poboljšale karakteristike NiO , takođe se vrši dopiranje [12]. Chen i saradnici su pokazali da se dopiranjem NiO sa Li i Mg provodljivost može povećati sa $0,166 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, za nedopirani NiO , na $2,32 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ [12]. Jung i saradnici, kao i Kim i saradnici su istakli važnost dopiranja neorganskih HTL-ova na primeru dopiranja tankih slojeva NiO bakrom [12].

Tabela 2. Pokretljivost i ostvarena efikasnost tipičnih materijala za transport šupljina [63].

HTM	Pokretljivost ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	perovskit	efikasnost
Spiro-OMeTAD	$10^{-3} - 10^{-4}$	$MAPbI_3$	19,71
FDT	N	$FAPbI_3/MAPbBr_3$	20,20
P3HT	$< 0,1$	$MAPbI_3$	15,30
PTAA	$10^{-2} - 10^{-3}$	$(FAPbI_3)_{1-x} (MAPbBr_3)_x$	20,20
PEDOT:PSS	$10^{-2} - 10^{-3}$	$MAPbI_3$	18,10
NiO_x	0,141	$MAPbI_3$	17,30
$CuSCN$	0,01 - 0,1	$(FAPbI_3)_{0,85} (MAPbBr_3)_{0,15}$	18,00
Cu_2O	0,49	$MAPbI_3$	11,03
CuO_x	N	$MAPbI_{3-x}Cl_x$	19,00
CuO	N	$MAPbI_3$	12,16
$FBT-Th4/CuO_x$	$3,3 \times 10^{-4}$	$MAPbI_3$	18,85

4. PRIKAZ ZNAČAJNIJIH ISTRAŽIVANJA

U okviru ovog poglavlja dat je pregled radova u kojima su ispitani različiti materijali za apsorpciju, kao i transport elektrona i šupljina.

U radu Zhu-a i saradnika [64] predstavljena je brza i jednostavna niskotemperaturna sprej tehnika za sintezu ZnO ETL-a u PSC sa $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ kao perovskitom i CuI kao HTL-om. Optimizacijom debljine ZnO sloja, najveća dobijena efikasnost PSC je 3,47%, dok su J_{sc} , V_{oc} i FF imali vrednosti 14,21 mA cm^{-2} , 0,55 V i 44%, redom. Faktori koji imaju uticaj na performanse ćelije analizirani su impedansnom spektroskopijom. Prekursori u sintezi su bili cink acetat dihidrat, metanol i kalijum hidroksid. Dobijeni talog je ispran metanolom i dodata mu je smeša n-butanola, metanola i hloroforma. Na kraju je rastvor nanočestica ZnO filtriran kroz PVDF špric. Solarna ćelija je formirana prvobitnim nanošenjem ZnO ETL-a na FTO podlogu sprej tehnikom i žarenjem na 150 °C tokom 6 sati. Debljina sloja je kontrolisana doziranjem rastvora nanočestica ZnO. Fotoosetljivi sloj $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ je pripremljen na ZnO sloju dvostepenom metodom. Sloj za transport šupljina CuI je takođe deponovan sprej tehnikom. Na osnovu XRD analize je zaključeno da ZnO ima heksagonalnu vurticnu strukturu, a sa povećanjem debljine filma, nisu primećene promene u difraktogramima. SEM analizom je utvrđeno da na površini svih ZnO uzoraka postoje kružne strukture koje su verovatno posledica nanošenja sprejom. Sa povećanjem debljine ZnO filma, kružne strukture postaju široke i glatke. Uzorci sa debljim slojem ZnO pokazali su veću PL emisiju, što ukazuje na veću količinu formiranih perovskitnih kristala. Pokazano je da efikasnost PSC veoma zavisi od debljine ZnO filmova i to iz dva razloga: sa povećanjem debljine ZnO filma, stepen pokrivenosti perovskitom se smanjuje, pa će koncentracija fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja biti takođe smanjena. Pored toga elektroni teže prolaze kroz deblje slojeve ZnO do FTO u poređenju sa tankim slojevima, čime se prouzrokuje smanjenje fotostruje. Drugi razlog je što dolazi do kontakta između ETL-a i HTL-a, što rezultuje velikom rekombinacijom elektrona i šupljina. Sprej metode za nanošenje slojeva ZnO i CuI pružaju mogućnost izrade fleksibilnih PSC velike površine. Ovaj rad može imati važnu ulogu za razvoj jeftinih industrijskih procesa proizvodnje.

U okviru istraživanja M. Dehghan i A. Behjat [65] ispitivane su planarne PSC sa strukturom: FTO/ZnO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Au. Nanočestice ZnO su sintetisane metodom precipitacije, a za nanošenje i formiranje ZnO filma kao ETL-a su korišćene sprej tehnika, rotaciono premazivanje i SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction) metoda. Najbolje performanse su dobijene za PSC kod kojih je ZnO nanet

rotacionom metodom. Prosečna efikasnost za PSC bez HTL-a bila je 7%, a za PSC sa spiro-OMeTAD HTL-om 10,25%. Prosečna efikasnost PSC koje su proizvedene sprej ili SILAR tehnikom sa spiro-OMeTAD kao HTL-om iznosila je 8,64% i 7,7%, redom. Iz XRD analize je zaključeno da se radi o heksagonalnoj vurticnoj strukturi ZnO. Prosečna veličina dobijenih ZnO nanočestica bila je 40 nm. SEM metodom je pokazano da morfologija ETL filma zavisi od tehnike nanošenja. Morfologija površine ZnO filma koji je nanet metodom rotacije je veoma gusta sa malim dimenzijama čestica, sloj dobijen sprej tehnikom je manje gustine, ali ravan i fine teksture. Metodom SILAR je dobijen manje uniforman i gladak sloj sa većim kristalima.

Određen je i energetska procep ZnO. Pokazano je da manjim dimenzijama kristala odgovara veći energetska procep i obratno. Za ZnO nanešen rotacijom energetska procep je 3,27 eV, sprejom 3,26 eV i SILAR metodom 3,24 eV. Iz UV-Vis spektara je uočeno da veću apsorpciju imaju perovskitni slojevi sa ZnO koji je nanet metodom rotacionog premazivanja. U tabeli 3. su prikazane dobijene vrednosti V_{oc} , J_{sc} i FF za PSC sa ZnO kao ETL-om koji je pripremljen različitim metodama. Ovim istraživanjem je pokazana svestranost sprej i SILAR metoda i njihov potencijal za masovnu i jeftinu proizvodnju fleksibilnih PSC.

Tabela 3. Performanse PSC sa ZnO kao ETL-om koji je pripremljen različitim metodama [65].

metoda nanošenja	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)
rotacija	0,63	26,25	0,42
sprej	0,78	12,74	0,52
SILAR	0,70	12,91	0,48

U radu Chen-a i Tseng-a [66] ispitivane su PSC sa hibridnim organsko-neorganskim apsorpcionim slojem i ZnO kao slojem za transport elektrona. Razmatran je uticaj načina pripreme sloja za transport elektrona na rad PSC. ZnO je izabran zbog visoke pokretljivosti elektrona, transparentnosti i raznovrsnih nanostrukture, odnosno zbog mogućnosti da poveća efikasnost PSC.

Spalla i saradnici [67] su pokušali da objasne procese degradacije unutar PSC kako bi rešili problem nestabilnosti. Kao model su poslužile planarne solarne ćelije sa apsorpcionim slojem $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ koji je dopiran hlorom, dok su ETL bili AZO i SnO_2 . Perovskitni slojevi su naneti tehnikom rotacije na AZO i SnO_2 , i za obe strukture je primećeno različito ponašanje u početnoj i krajnjoj fazi istraživanja. Na početku je primećena velika razlika u kvalitetu konverzije perovskitnog materijala i prisustvu nusproizvoda u zavisnosti od prirode ETL-a. Prednost u ovoj fazi je imao SnO_2 . Nakon 1000 sati, kod solarnih ćelija

sa AZO je očuvano 75% početnih performansi, a solarne ćelije sa SnO₂ su izgubile 11% od početne efikasnosti i zadržale višu efikasnost.

U radu N. Lakhdar-a i A. Hima [68] je olovo iz najčešće proučavanog perovskitnog sloja, MAPbI₃, zamjenjeno germanijumom i pokazano je da su fotovoltaične performanse PSC u oba slučaja uporedive. Radi poboljšanja efikasnosti konverzije, ispitan je uticaj različitih ETL-ova (PCBM, IGZO, SnO₂, C₆₀, TiO₂, ZnO) na Ge-PSC. Izvođene su numeričke simulacije pomoću 1D-SCAPS (1D Solar Cell Capacitance Simulator), a kasnije su rezultati simulacije potvrđeni eksperimentalnim rezultatima iz literature. Dobjijene efikasnosti za PSC sa PCBM, IGZO, C₆₀, SnO₂, ZnO i TiO₂ su 11,16%, 10,16%, 13,50%, 13,19%, 11,05% i 13,30%, redom [68].

U istraživanju Liu-a i saradnika [69] dizajnirana je potpuno neorganska PSC strukture FTO/NiO_x/CsPbI₂Br/ZnO@C₆₀/Ag, gde je dvosloj ZnO@C₆₀ korišćen za transport elektrona. Sloj CsPbI₂Br je pripremljen dvostepenim procesom sa kontrolisanom temperaturom. Dobjijena je efikasnost od 13,3%; Voc od 1,14 V; Jsc od 15,2 mA cm⁻² i FF od 0,77. Važno je istaći da je izgubljeno samo 20% od početne efikasnosti nakon izlaganja temperaturi od 85 °C tokom 360 h, što je u velikoj meri nadmašilo rezultate dobijene za PSC sa organskim komponentama. Ova studija je pokazala potencijal za prevazilaženje pitanja toplotne nestabilnosti.

Luo i saradnici [70] su dodali feroelektrični materijal, BaTiO₃, sloju za transport elektrona kako bi se poboljšao transport fotogenerisanih elektrona. Nanočestice BaTiO₃ su sintetisane hidrotermalnom metodom. SEM metodom je utvrđena homogenost u veličini čestica, a srednja veličina čestica iznosila je oko 40 nm. Sinterovani BaTiO₃ tanki filmovi polarizovani su na različitim primenjenim električnim poljima, a zatim su na njega deponovani tanki filmovi TiO₂. Primenom pozitivnog električnog polja na tanak film BaTiO₃, primećen je očigledan porast gustine fotostruje solarnih ćelija. Rezultati elektrohemijske impedansne spektroskopije i fotoluminiscencije pokazali su da uređeni polarizacioni dipolni moment unutar tankog filma BaTiO₃ može ubrzati transport fotogenerisanih elektrona iz ETL-a u provodnu staklenu podlogu. Fotostuja kratkog spoja PSC se povećava i time se i efikasnost konverzije povećava na 13%, što je za 14% veće u poređenju sa onom bez primene pozitivnog električnog polja na tanki BaTiO₃ film.

Yuji Okamoto i Yoshikazu Suzukije [71] su takođe ispitivali uticaj mezoporoznog BaTiO₃/TiO₂ kao sloja za transport elektrona u PSC i fotonaponske performanse dobijene strukture. Efikasnost konverzije povećana je od 9,89%, za mezoporozni TiO₂, do 12,4%,

za BaTiO₃/TiO₂. Veličina kristala u CH₃NH₃PbI₃ kao perovskitnom sloju na BaTiO₃/TiO₂ bila je veća, što je dovelo do bolje apsorpcije svetlosti i veće J_{sc}. I Voc je takođe poboljšan jer je smanjena rekombinacija naelektrisanja, što je pripisano manjem broju kristalnih granica u CH₃NH₃PbI₃ i strukturi zona BaTiO₃/TiO₂. Rezultati pokazuju da se dodavanjem BaTiO₃ na sloj TiO₂ poboljšavaju performanse PSC. Sloj TiO₂ je pripremljen metodom rotacionog premazivanja. Paste BaTiO₃ i TiO₂ za BaTiO₃/TiO₂, pripremljene su mešanjem BaTiO₃ ili TiO₂ praha, etil celuloze, α-terpineola, laurinske kiseline i etanola. TiO₂ je metodom rotacionog premazivanja nanet na staklenu podlogu i žaren, nakon čega je premazano staklo uronjeno u rastvor TiCl₄, isprano etanolom i žareno. Zatim je drugi sloj, mezoporozni BaTiO₃ nanet rotacionim premazivanjem na dobijenu strukturu. Debljina sloja BaTiO₃ je kontrolisana ponavljanjem rotacionog premazivanja. Na kraju je premazano staklo još jednom žareno. Pripremljene su solarne ćelije sa sledećim ETL-ovima: TiO₂(S), BaTiO₃(S)/TiO₂(S), BaTiO₃(D)/TiO₂(S) i BaTiO₃(T)/TiO₂(S), pri čemu oznake S, D i T pokazuju da li je sloj nanet jednom, dva ili tri puta, redom.

Iz dobijenih rezultata (tabela 4) je zaključeno da debljina ETL sloja ima važnu ulogu kada su u pitanju performanse PSC.

Tabela 4. Parametri strujno-naponske karakteristike za različite ETL materijale [71].

uzorak	J _{sc} (mA·cm ⁻²)	V _{oc} (mV)	FF	η
TiO ₂ (S)	18,3	883	0,61	9,89
BaTiO ₃ (S)/TiO ₂ (S)	18,0	903	0,60	9,70
BaTiO ₃ (D)/TiO ₂ (S)	19,3	962	0,67	12,4
BaTiO ₃ (T)/TiO ₂ (S)	19,0	913	0,60	10,3

5. ZAKLJUČAK

Od prvog objavljenog istraživanja 2009. godine, hibridne organsko–neorganske PSC, čija je efikasnost sada već prešla 25%, izazvale su veliko interesovanje u naučnoj zajednici. Ovako velika efikasnost koja je uporediva sa efikasnošću tradicionalnih komercijalnih solarnih ćelija postignuta je metodama pripreme iz rastvora čija je cena pristupačna. Izuzetne performanse se najviše pripisuju hibridnim perovskitnim materijalima (ABX₃: A – CH₃NH₃, HC(NH₂)₂; B – Pb, Sn; X – Cl, Br, I) koji su pokazali obećavajuća optoelektronska svojstva, uključujući visok apsorpcioni koeficijent, veliku pokretljivost i difuzionu dužinu nosilaca naelektrisanja, kao i malu energiju veze ekscitona. Međutim, pored velikog potencijala ovih materijala, fotonaponske karakteristike PSC dosta zavise i od materijala za transport elektrona i šupljina, kao i

od odabrane strukture ćelije. U istraživanjima je najčešće ispitivana mezoskopska struktura, sa $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ kao apsorpcionim slojem, TiO_2 i Spiro-OMeTAD kao materijalima za transport elektrona i šupljina, respektivno. Zbog slabe pokretljivosti elektrona, velike gustine centara zahvata ispod provodne zone i podložnosti defektima, TiO_2 se često dopira ili se uzima drugi materijal, najčešće ZnO i SnO_2 , kao i njihove dopirane varijante. I pored izvanrednih osobina pomenutih PSC, na putu ka širokoj upotrebi stoji nestabilnost. Uzrok nestabilnosti su organske komponente. Spiro-OMeTAD kao organski materijal za transport šupljina, iako su sa njim postignute najveće efikasnosti, ima dobru alternativu u CuSCN , NiO_x i MoS_2 . Veći izazov je pronaći alternativu za apsorpcioni sloj. U prisustvu vlage i visokih temperatura, dolazi do razgradnje organsko-neorganskih perovskita. MAPbI_3 može lako da se razloži na PbI_2 i MAI, a MAI se dalje može razlagati na CH_3NH_2 i NH_3 na visokim temperaturama. Toksičnost olova takođe može predstavljati problem. Predložena su različita rešenja kako bi se ublažili pomenuti nedostaci: kompoziciono podešavanje perovskitnog sloja, umrežavanje perovskitnog filma ili upotreba različitih materijala za transport naelektrisanja, ugljenične elektrode, upotreba UV-filtera kako bi se smanjila šteta od svetlosti, kao i zaptivanje PSC.

Međutim, veliki potencijal leži i u potpuno neorganskim PSC. Kada se isparljivi i higroskopni organski katjoni zamene neorganskim jonima, ne dolazi tako lako do razlaganja u prisustvu toplote i vlage, odnosno, postiže se veća unutrašnja stabilnost. Stoga su u proteklih nekoliko godina uloženi ogromni naponi za proizvodnju efikasnih i stabilnih neorganskih PSC. Do sada je CsPbI_3 pokazao najveću efikasnost, preko 17%. Na primer, i materijali poput BaTiO_3 , BaSnO_3 ili njihova kombinacija takođe mogu biti upotrebljivani kao neorganski perovskitni slojevi, što bi trebalo detaljnije proučiti.

Oblast PSC je veoma aktuelna i dalje u relativno ranoj fazi ispitivanja, tako da je preostao još veliki broj materijala za ispitivanje i veliki broj pitanja na koja treba dati odgovor kako bi se postigla velika efikasnost uz stabilnost i niske troškove proizvodnje što je potrebno kako bi ovo postala nova generacija komercijalno korišćenih solarnih ćelija.

6. ZAHVALNICA

Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, ugovor broj 451-03-68/2022-14/200175.

LITERATURA

- [1] Delgado J. L., Bouit P. A., Filippone S., Herranz M. A., Martin N. Organic photovoltaics: A chemical

approach, *Chemical Communications*, 46, 4853-4865, 2010.

- [2] Benito IG. Molecular engineering of hole and electron transporting materials for perovskite solar cells, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2017.
- [3] Engelbrecht DA, Tiedje T. Temperature and Intensity Dependence of the Limiting Efficiency of Silicon Solar Cells, *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 11, no. 1, pp. 73-84, 2021.
- [4] Tai Q, Tang KC, Yan F. Recent progress of inorganic perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science*, 2375-2405, 2019.
- [5] Chen LC, Tseng ZL. ZnO-Based Electron Transporting Layer for Perovskite Solar Cells, *Nanostructured Solar Cells*, 203-215, 2017.
- [6] Roy P, Kumar Sinha N, Tiwari S, Khare A. A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status, *Solar Energy*, 198, 665-688, 2020.
- [7] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050-6051, 2009.
- [8] Dastidar S, Egger DA, Tan LZ, Cromer SB, Dillon AD, Liu S, Kronik L, Rappe AM, Fafarman AT. High chloride doping levels stabilize the perovskite phase of cesium lead iodide, *Nano Letters*, 16(6), 3563-3570, 2016.
- [9] Im JH, Lee C. R., Lee J. W., Park SW, Park N. G. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell, *Nanoscale*, 3(10), 4088-4093, 2011.
- [10] Kim H. S., Lee CR, Im J. H., Lee K. B., Moehl T, Marchioro A, Moon SJ, Humphry-Baker R, Yum J. H, Moser J. E., Grätzel M, Park N. G. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, *Sci. Rep.*, 2, 591, 2012.
- [11] Lee M. M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami TN, Snaith H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites, *Science*, 338, 643-647, 2012.
- [12] Zhou Y, Zhou Z, Chen M, Zong Y, Huang J, Pang S, Pature N. P. Doping and alloying for improved perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(45), 17623-17635, 2016.
- [13] Cai Y, Cui J, Chen M, Zhang M, Han Y, Qian F, ... Liu S. Multifunctional Enhancement for Highly

- Stable and Efficient Perovskite Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, 2005776. 2020.
- [14] Schmidt LJ. Tracking down the truth of Perovski, 38th Rochester Mineralogical Symp. Program Notes, 31-32, 2011.
- [15] Green MA, Ho-Baillie A, Snaith HJ. The emergence of perovskite solar cells, *Nature Photonics*, 8(7), 506–514, 2014.
- [16] Yi Z, Ladi NH, Shai X, Li H, Shen Y, Wang M. Will organic–inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications? *Nanoscale Advances*, 1276-1289, 2019.
- [17] Tiep NH, Ku Z, Fan HJ. Recent Advances in Improving the Stability of Perovskite Solar Cells, *Advanced Energy Materials*, 6(3), 1501420, 2015.
- [18] Glazer AM. Simple ways of determining perovskite structures, *Acta Crystallographica Section A*, 31(6), 756–762, 1975.
- [19] He T, Huang Q, Ramirez A et al. Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi₃, *Nature*, 411, 54–56, 2001.
- [20] Gupta A, Gong GQ, Xiao G, Duncombe PR, Lecoer P, Trouilloud P, ... Sun JZ. Grain-boundary effects on the magnetoresistance properties of perovskite manganite films, *Physical Review B*, 54(22), R15629–R15632, 1996.
- [21] Liao K, Hu X, Cheng Y, Yu Z, Xue Y, Chen Y, Gong Q. Spintronics of Hybrid Organic–Inorganic Perovskites: Miraculous Basis of Integrated Optoelectronic Devices, *Advanced Optical Materials*, 190035, 2019.
- [22] Rezlescu N, Rezlescu E, Popa PD, Doroftei C, Ignat M. Characterization and catalytic properties of some perovskites, *Composites Part B: Engineering*, 60, 515–522, 2014.
- [23] Tai Q, Tang KC, Yan F. Recent progress of inorganic perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science*, 2375-2405, 2019.
- [24] Mahmood K, Sarwar S, Mehran MT. Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties, *RSC Advances*, 7(28), 17044–17062, 2017.
- [25] Zhou D, Zhou T, Tian Y, Zhu X, Tu Y. Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives, *Journal of Nanomaterials*, 1–15, 2018.
- [26] Green MA, Ho-Baillie A, Snaith HJ. The emergence of perovskite solar cells, *Nature Photonics*, 8(7), 506–514, 2014.
- [27] Zhou Y, Zhou Z, Chen M, Zong Y, Huang J, Pang S, Pature NP. Doping and alloying for improved perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(45), 17623–17635, 2016.
- [28] Benito, IG. Molecular engineering of hole and electron transporting materials for perovskite solar cells, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2017.
- [29] Lian J, Lu B, Niu F, Zeng P, Zhan X. Electron-Transport Materials in Perovskite Solar Cells, *Small Methods*, 1800082, 2018.
- [30] Lakhdar N, Hima A. Electron transport material effect on performance of perovskite solar cells based on CH₃NH₃GeI₃, *Optical Materials*, 109517, 2019.
- [31] Tai Q, You P, Sang H, Liu Z, Hu C, Chan HLW, Yan F. Efficient and stable perovskite solar cells prepared in ambient air irrespective of the humidity, *Nature Communications*, 7, 11105, 2016.
- [32] Boyd CC, Cheacharoen R, Leijtens T, McGehee MD. Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics, *Chemical Reviews*, 3418–3451, 2018.
- [33] Li X, Zhang W, Wang YC et al. In-situ cross-linking strategy for efficient and operationally stable methylammonium lead iodide solar cells, *Nat Commun* 9, 3806, 2018.
- [34] Zhu Z, Zhao D, Chueh CC, Shi X, Li Z, Jen AKY. Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Enabled by All-Crosslinked Charge-Transporting Layers, *Joule*, 2(1), 168–183, 2018.
- [35] Yan J, Lin S, Qiu X, Chen H, Li K, Yuan Y, ... Zhou C. Accelerated hole-extraction in carbon-electrode based planar perovskite solar cells by moisture-assisted post-annealing, *Applied Physics Letters*, 114(10), 103503, 2019.
- [36] Sun Y, Fang X, Ma Z, Xu L, Lu Y, Yu Q, ... Ding J. Enhanced UV-light stability of organometal halide perovskite solar cells with interface modification and a UV absorption layer. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(34), 8682–8687, 2017.
- [37] Dong Q, Liu F, Wong MK, Tam HW, Djurišić AB, Ng A, ... Ng AMC. Encapsulation of Perovskite Solar Cells for High Humidity Conditions, *ChemSusChem*, 9(18), 2597–2603, 2016.
- [38] Cao J, Wu B, Peng J, Feng X, Li C, Tang Y. Copper-copper iodide hybrid nanostructure as hole transport material for efficient and stable inverted perovskite solar cells, *Science China Chemistry*, 363–369, 2019.
- [39] Saliba M, Matsui T, Domanski K, Seo JY, Ummadisingu A, Zakeeruddin SM, ... Gratzel M.

- Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance, *Science*, 354(6309), 206–209, 2016.
- [40] Park NG, Grätzel M, Miyasaka T. (Eds.). *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics*, 2016.
- [41] Roy P, Kumar Sinha N, Tiwari S, Khare A. A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status, *Solar Energy*, 198, 665–688, 2020.
- [42] Karunakaran SK, Arumugam GM, Yang W, Ge S, Khan SN, Lin X, Yang G. Recent progress in inkjet-printed solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 13873-13902, 2019.
- [43] Eslamian M, Soltani-Kordshuli F. Development of multiple-droplet drop-casting method for the fabrication of coatings and thin solid films, *Journal of Coatings Technology and Research*, 15(2), 271–280, 2017.
- [44] Deng Y, Wang Q, Yuan Y, Huang J. Vividly colorful hybrid perovskite solar cells by doctor-blade coating with perovskite photonic nanostructures, *Materials Horizons*, 2(6), 578–583, 2015.
- [45] Whitaker JB, Kim DH, Larson BW, Zhang F, Berry JJ, van Hest MFAM, Zhu K. Scalable slot-die coating of high performance perovskite solar cells, *Sustainable Energy & Fuels*, 2442-2449, 2018.
- [46] Park M, Cho W, Lee G, Hong SC, Kim M, Yoon J, ... Choi M. Highly Reproducible Large-Area Perovskite Solar Cell Fabrication via Continuous Megasonic Spray Coating of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Small*, 1804005, 2018.
- [47] Lian J, Lu B, Niu F, Zeng P, Zhan X. Electron-Transport Materials in Perovskite Solar Cells, *Small Methods*, 1800082, 2018.
- [48] Liu M, Johnston MB, Snaith HJ. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature*, 501(7467), 395–398, 2013.
- [49] Abrusci A, Stranks SD, Docampo P, Yip HL, Jen AKY, Snaith HJ. High-Performance Perovskite-Polymer Hybrid Solar Cells via Electronic Coupling with Fullerene Monolayers, *Nano Letters*, 13(7), 3124–3128, 2013.
- [50] Luo X, Ding J, Wang J, Zhang J. Electron transport enhancement in perovskite solar cell via the polarized BaTiO_3 thin film, *Journal of Materials Research*, 1–8, 2020.
- [51] Rajić V, Stojković Simatović I, Veselinović L, Belošević Čavor J, Novaković M, Popović M, ... Marković S. Bifunctional catalytic activity of $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ toward OER/ORR: Seeking an optimal stoichiometry, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22078-22095, 2020.
- [52] Kumar MA, Yantara N, Dharani S, raelzelj M, Mhaisalkar S, Boix PP, Mathews N. Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells, *Chemical Communications*, 49(94), 11089–11091, 2013.
- [53] Bi D, Boschloo G, Schwarzmuller S, Yang L, Johansson EMJ, Hagfeldt. A. Efficient and stable $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -sensitized ZnO nanorod array solid-state solar cells, *Nanoscale*, 5(23), 11686–11691, 2013.
- [54] Liu D, Kelly TL. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques, *Nature Photonics*, 8(2), 133–138, 2014.
- [55] Kim J, Kim G, Kim TK, Kwon S, Back H, Lee J, Lee SH, Kang H, Lee K. Efficient planar-heterojunction perovskite solar cells achieved via interfacial modification ZnO-Based Electron Transporting Layer for Perovskite Solar Cells, *J. Mater. Chem. A*, 2, 17291-17296, 2014.
- [56] Dong X, Hu H, Lin B, Ding J, Yuan N. The effect of ALD-ZnO layers on the formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ with different perovskite precursors and sintering temperatures, *Chemical Communications*, 50(92), 14405–14408, 2014.
- [57] Liang L, Huang Z, Cai L, Chen W, Wang B, Chen K, Bai H, Tian Q, Fan B. Magnetron sputtered zinc oxide nanorods as thickness-insensitive cathode interlayer for perovskite planar-heterojunction solar cells, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(23), 20585–20589, 2014.
- [58] Mahmood K, Swain BS, Amassian A. 16.1% Efficient Hysteresis-Free Mesostructured Perovskite Solar Cells Based on Synergistically Improved ZnO Nanorod Arrays, *Advanced Energy Materials*, 5(17), 1500568, 2015.
- [59] Luo X, Ding J, Wang J, Zhang J. Electron transport enhancement in perovskite solar cell via the polarized BaTiO_3 thin film, *Journal of Materials Research*, 1–8, 2020.
- [60] Zhu L, Shao Z, Ye J, Zhang X, Pan X, Dai S. Mesoporous BaSnO_3 layer based perovskite solar cells, *Chemical Communications*, 52(5), 970–973, 2016.
- [61] Ameen S, Rub MA, Kosa SA, Alamry KA, Akhtar MS, Shin HS, Seo HK, Asiri AM, Nazeeruddin MK. Perovskite solar cells: Influence of hole transporting materials on power conversion efficiency, *ChemSusChem*, 9, 10-27, 2016.

- [62]Singh R, Singh PK, Bhattacharya B, Rhee HW. Review of current progress in inorganic hole-transport materials for perovskite solar cells, *Applied Materials Today*, 14, 175–200, 2019.
- [63]Kung PK, Li MH, Lin PY, Chiang YH, Chan CR, Guo TF, Chen P. A Review of Inorganic Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells, *Advanced Materials Interfaces*, 1800882, 2018.
- [64]Zhu G, Shen Y, Xu K, Huangfu M, Cao M, Gu F, Wang L. Preparation of ZnO electron transport layers by spray technology for perovskite solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 689, 192–198, 2016.
- [65]Dehghan M, Behjat A. Deposition of zinc oxide as an electron transport layer in planar perovskite solar cells by spray and SILAR methods comparable with spin coating, *RSC Advances*, 9(36), 20917–20924, 2019.
- [66]Chen LC, Tseng ZL. ZnO-Based Electron Transporting Layer for Perovskite Solar Cells. *Nanostructured Solar Cells*, 203-215, 2017.
- [67]SPALLA M, Planes E, Perrin L, Matheron M, Berson S, Flandin L. Alternative electron transport layer based on Al-doped ZnO and SnO₂ for perovskite solar cells: impact on microstructure and stability, *ACS Applied Energy Materials*, 7183–7195, 2019.
- [68]Lakhdar N, Hima A. Electron transport material effect on performance of perovskite solar cells based on CH₃NH₃GeI₃, *Optical Materials*, 109517, 2019.
- [69]Liu C, Li W, Zhang C, Ma Y, Fan J, Mai Y. All-Inorganic CsPbI₂Br Perovskite Solar Cells with High Efficiency Exceeding 13%, *Journal of the American Chemical Society*, 140(11), 3825–3828, 2018.
- [70]Luo X, Ding J, Wang J, Zhang J. Electron transport enhancement in perovskite solar cell via the polarized BaTiO₃ thin film, *Journal of Materials Research*, 1–8, 2020.
- [71]Okamoto Y, Suzuki Y. Mesoporous BaTiO₃/TiO₂ Double Layer for Electron Transport in Perovskite Solar Cell, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(26), 13995–14000, 2016.

SUMMARY

PEROVSKITE SOLAR CELLS: RECENT DEVELOPMENT AND PERSPECTIVES

The energy conversion efficiency of hybrid organic-inorganic perovskite solar cells (PSCs) has reached a value comparable to commercially available silicon solar cells. The main challenges for their commercialization are instability and toxicity.

Key Words: solar cells, perovskite