Procjena kvalitete grafitnog filma za DSSC mjerenjem površinske otpornosti

Ercegović, Matej

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:655889

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PROCJENA KVALITETE GRAFITNOG FILMA ZA DSSC MJERENJEM POVRŠINSKE OTPORNOSTI

DIPLOMSKI RAD

MATEJ ERCEGOVIĆ

Matični broj: 259

Split, 24. rujna 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER MATERIJALI

PROCJENA KVALITETE GRAFITNOG FILMA ZA DSSC MJERENJEM POVRŠINSKE OTPORNOSTI

DIPLOMSKI RAD

MATEJ ERCEGOVIĆ

Matični broj: 259

Split, 24. rujna 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

STUDY ORIENTATION: MATERIALS

ASSESSMENT OF GRAPHITE FILM QUALITY FOR DSSC BY MEASURING SURFACE RESISTANCE

DIPLOMA THESIS

MATEJ ERCEGOVIĆ

Parent number: 259

Split, September 24th 2020

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij kemijske tehnologije Smjer - Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta 25. rujna 2019. godine

Mentor: prof. dr. sc. Pero Dabić

Pomoć pri izradi: mag. ing. kem. inž. Anđela Čović,

Procjena kvalitete grafitnog filma za DSSC mjerenjem površinske otpornosti

Matej Ercegović, 259

Sažetak:

U radu je ispitana površinska otpornost grafitnog vodljivog filma na staklenom supstratu namjenjenom za DSSC ćelije (eng. dye-sensitized solar cell). Površina 8 stakalaca (5 x 5 cm) za nanošenje grafitnog filma pripremljena je u sljedećem nizu: odmašćivanje, obrada koncentriranom sulfatnom kiselinom, ispiranje destiliranom vodom, ispiranje koncentriranim etanolom i sušenje. Na suhu površinu stakalaca nanesen je tanki sloj grafita sprej tehnikom do postizanja dobre pokrivenosti površine. Ispitana je električna otpornost i električna provodnost grafitnog filma pečenog pri 150, 200 i 250 °C u trajanju od 30 min. Radi usporedbe izmjerena je električna površinska otpornost i električna provodnost komercijalnih vodljivih stakalaca. Grafitni filmovi ispitani su mikroskopski pri različitim uvećanjima.

Ključne riječi: DSSC, tankoslojni film, grafitni vodljivi film, površinska otpornost, električna provodnost, sprej piroliza

Rad sadrži: 53 stranice, 29 slika, 6 tablica, 38 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko – predsjednik
2. doc. dr. sc. Damir Barbir – član
3. prof. dr. sc. Pero Dabić – član-mentor

Datum obrane: 24. rujna 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Graduate Study of Chemical Technology

Scientific area: Tehnical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28. from September 25th , 2019

Mentor: Pero Dabić, full professor, Ph. D.

Technical assistance: Anđela Čović, Master eng. chem. eng.

Assessment of graphite film quality for DSSC by measuring surface resistance

Matej Ercegović, 259

Abstract:

In this paper the surface resistance of a conductive graphite film on a glass substrate intended for dye-sensitized solar cell - DSSC was analyzed. The surface of 8 glasses (5 x 5 cm) for applying the graphite film was prepared in the following sequence: degreasing, treatment with concentrated sulphuric acid, rinsing with distilled water, rinsing with concentrated ethanol and drying. A thin graphite film was sprayed onto the dry surface of the glasses to achieve good surface coverage. The surface resistance and electrical conductivity of graphite film heated to 150 °C, 200 °C and 250 °C for 30 min was tested. For comparison, the surface resistivity and electrical conductivity of commercial conductive glasses were measured. The graphite films were microscopically analyzed at available magnifications.

Keywords: DSSC, thin film, graphite conductive film, surface resistance, electrical conductivity, spray pyrolysis

Thesis contains: 53 pages, 29 figures, 6 tables, 38 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ivana Smoljko, associate professor, Ph.D. – chair person
2. Damir Barbir, assistant professor, Ph.D. – member
3. Pero Dabić, full professor, Ph.D. – supervisor

Defence date: September 24th, 2020

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Teslina 10 (Ruđera Boškovića 35).

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Pere Dabića, u razdoblju od svibnja do rujna 2020. godine.

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Peri Dabiću na ukazanoj stručnoj pomoći pri osmišljavanju, izradi i izvedbi ovog diplomskog rada.

Također se zahvaljujem mag. ing. kem. inž. Anđeli Čović na velikoj pomoći pri obavljanju eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

Posebnu zahvalu upućujem izv. prof. dr. sc. Ivani Smoljko na provedenom mikroskopskom snimanju uzoraka

Najveće hvala mojoj obitelji na velikoj podršci tijekom cjelokupnog školovanja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripremiti površinu 8 stakalaca (5 x 5 cm) za nanošenje filma – odmastiti te obraditi koncentriranom sulfatnom kiselinom, isprati destiliranom vodom, a zatim koncentriranim alkoholom i osušiti.
- Na površinu suhih stakalaca sprej tehnikom nanositi tanki sloj grafita. Postupak nanošenja grafita ponavljati dok se ne dobije dobra pokrivenost stakalaca i kompaktan grafitni film.
- Svih osam stakalaca s nanesenim grafitnim filmom sušiti pri 105 °C u trajanju od 1 sat, a zatim po dva stakalca dalje zagrijavati pola sata pri 150 °C, 200 °C i 250 °C.
- Konstruirati mjerni uređaj za određivanje površinske električne otpornosti i pomoću njega izmjeriti otpornost 6 komercijalnih stakalaca s vodljivim filmom.
- Odrediti specifičnu električnu provodnost i površinsku otpornost na 8 stakalaca s grafitnim filmom.
- Dobivene rezultate obraditi tabelarno i grafički te donijeti zaključke o optimalnim uvjetima pripreme grafitnih slojeva.

SAŽETAK

U radu je ispitana površinska otpornost grafitnog vodljivog filma na staklenom supstratu namjenjenom za DSSC ćelije (*eng. dye-sensitized solar cell*). Površina 8 stakalaca (5 x 5 cm) za nanošenje grafitnog filma pripremljena je u sljedećem nizu: odmašćivanje, obrada koncentriranom sulfatnom kiselinom, ispiranje destiliranom vodom, ispiranje koncentriranim etanolom i sušenje. Na suhu površinu stakalaca nanesen je tanki sloj grafita sprej tehnikom do postizanja dobre pokrivenosti površine. Ispitana je električna otpornost i električna provodnost grafitnog filma pečenog pri 150, 200 i 250 °C u trajanju od 30 min. Radi usporedbe izmjerena je električna površinska otpornost i električna provodnost komercijalnih vodljivih stakalaca. Grafitni filmovi ispitani su mikroskopski pri različitim uvećanjima.

Ključne riječi: DSSC, tankoslojni film, grafitni vodljivi film, površina otpornost, električna provodnost, sprej piroliza

SUMMARY

In this paper the surface resistance of a conductive graphite film on a glass substrate intended for dye-sensitized solar cell - DSSC was analyzed. The surface of 8 glasses (5 x 5 cm) for applying the graphite film was prepared in the following sequence: degreasing, treatment with concentrated sulphuric acid, rinsing with distilled water, rinsing with concentrated ethanol and drying. A thin graphite film was sprayed onto the dry surface of the glasses to achieve good surface coverage. The surface resistance and electrical conductivity of graphite film heated to 150 °C, 200 °C and 250 °C for 30 min was tested. For comparison, the surface resistivity and electrical conductivity of commercial conductive glasses were measured. The graphite films were microscopically analyzed at available magnifications.

Keywords: DSSC, thin film, graphite conductive film, surface resistance, electrical conductivity, spray pyrolysis

Sadržaj

UVOD 1
1. OPĆI DIO 3
1.1. Povijest solarnih ćelija 3
1.2. Fotoelektrični efekt 4
1.3. Princip rada solarne ćelije 5
1.4. Osnovni parametri solarne ćelije 6
1.5. Vrste solarnih ćelija 10
1.5.1. Solarne ćelije prve generacije 10
1.5.1.1. Monokristalne silicijske solarne ćelije 11
1.5.1.2. Polikristalne silicijske solarne ćelije 12
1.5.2. Solarne ćelije druge generacije 12
1.5.2.1. Solarne ćelije od amorfnog silicija 12
1.5.2.2. Solarne ćelije od kadmij telurida 13
1.5.2.3. Solarne ćelije od bakar-indij-galij selenida 15
1.5.3. Solarne ćelije treće generacije 16
1.5.3.1. Nanokristalne QD solarne ćelije 16
1.5.3.2. Polimerne solarne ćelije 17
1.5.3.3. Višeslojne solarne ćelije 18
1.5.3.4. Solarne ćelije s fotoosjetljivim bojama 20
1.5.3.4.1. Struktura i princip rada 20
1.5.3.4.2. TiO_2 nanočestice 22
1.5.3.4.3. Priprava TiO_2 nanočestica sol – gel postupkom 23
1.5.3.4.4. ZnO nanočestice 24
1.5.3.4.5. Fotoosjetljiva bojila 25
1.5.3.5. Vodljiva stakla 26
1.5.3.5.1. ITO stakla 26
1.5.3.5.2. FTO stakla 27
1.5.3.5.3. Priprava SnO_2 tankog filma sprej pirolizom 28
1.5.3.5.4. Nanošenje grafita sprej tehnikom 30
2. EKSPERIMENTALNI DIO 32
2.1. Korišteni pribor i kemikalije 32

2.2. Obrada staklenih uzoraka ... 33
2.3. Nanošenje grafitnog sloja ... 33
2.4. Pečenje grafitnog sloja ... 34
2.5. Mjerenje površinske otpornosti grafitnog sloja ... 34
2.5.1. Izrada uređaja za mjerenje površinske otpornosti ... 34
2.5.2. Postupak određivanja površinske otpornosti ... 36
3. REZULTATI I RASPRAVA ... 39
3.1. Rezultati određivanja površinske otpornosti ... 39
3.2. Mikroskopska analiza uzoraka grafita ... 42
4. ZAKLJUČAK ... 49
5. LITERATURA ... 51

UVOD

UVOD

Sunce je glavni izvor elektromagnetskog zračenja na zemlji, a samim tim i izvor velike količine energije. Sunce u jednoj sekundi proizvede više energije nego što je cijela civilizacija proizvela u povijesti. Stoga iskorištavanje sunčeve energije pretvorbom u korisne oblike energije postaje bitan segment današnje civilizacije radi velike mogućnosti rješavanja problema energetske krize, koja je sve prisutnija. Sunčeva energija stvara velike količine toplinske energije koja se može sakupljati u sunčevim kolektorima na vrhu zgrada i krovovima kuća te iskorištavati za zagrijavanje vode, energija se također, može pohraniti preko sustava gorivih ćelija s vodikom. Optimalnim upravljanjem takvim sustavima moguće je uspostaviti energetski neovisne solarne zgrade. Spoznajom fotonaponskog efekta počele su se javljati ideje o razvoju uređaja koji bi pretvarali sunčevu energiju u električnu energiju. Takvi uređaji su danas poznati kao solarne ili fotonaponske ćelije. Proizvodnja električne struje iz sunčeve energije ubraja se u obnovljive izvore energije te se uklapa u koncept održivog razvoja (ravnoteža ekološkog, socijalnog i ekonomskog aspekta) s ciljem smanjenja korištenja fosilnih goriva: nafte i zemnog plina. Sve je veća tendencija prema korištenju obnovljivih prirodnih izvora energija kao što su energija vjetra, sunca, biomase, valova, razlike plime i oseke. Proizvodnja električne energije iz obnovljivih izvora energije emitira neusporedivo niske količine CO_2 u odnosu na konvencionalne načine dobivanja električne energije. Procjenjuje se da će do 2050. godine upotreba solarnih ćelija pokriti 20-25 % potreba globalne svjetske energije ili preko 90 % globalne proizvodnje električne energije. Uzme li se u obzir cijena sirovina za konvencionalne načine dobivanja energije, koja sve teže prati stroge ekološke zakone i propise, može se smatrati da će korištenje obnovljive Sunčeve energije postati temelj budućeg razvoja.[1]

1. OPĆI DIO

1. OPĆI DIO

1.1. Povijest solarnih ćelija

Solarne ili fotonaponske ćelije su poluvodički elementi koji direktno pretvaraju sunčevu energiju u električnu energiju na principu fotonaponskog efekta. Povezivanjem solarnih ćelija u seriju dobivaju se solarni moduli, a povezivanjem više modula dobivaju se solarni paneli u cilju povećanja ukupno dobivene snage. Edmond Becquerel je 1839. g. otkrio fotonaponski efekt. On je opazio da dvije različite mjedene ploče uronjene u kapljevinu stvaraju kontinuiranu struju kad su osvjetljene sunčevim svjetlom. Kasnije tijekom 1870-ih godina W. Smith, W. G. Adams i R. E. Day otkrili su fotonaponski efekt kod selenija, a Charles Fritts je 1883. godine izradio prvu solarnu ćelije od selenija kojeg je obložio zlatom. Hallwachs je 1904. g. izradio solarnu ćeliju od fotosenzitivnog spoja bakra i bakrova oksida. Efikasnost pretvorbe bakrenih i selenijskih solarnih ćelija bila je manja od 1 % čemu je osnovni razlog bio nepoznavanje principa rada solarnih ćelija. Objašnjenje p-n spojeva kod poluvodiča 1953. godine i razvoj monokristala poluvodiča predstavljaju temelj razvoja solarnih ćelija veće efikasnosti pretvorbe. Znanstvenici Darly Chapin, Calvin Souther i Gerald Pearson u Bell Laboratories u New Yorku napravili su solarnu ćeliju od monokristala silicija koja je imala efikasnost od 6 %. Tijekom idućih godina znanstvenici su povećali efikasnost pretvorbe sunčeve energiju u električnu do 15 % koristeći silicij. Međutim, do 1975. godine takve ćelije su se koristile samo za umjetne satelite u svemiru, 1957. godine solarne ćelije je koristio umjetni satelit Sputnjik, a danas se silicijeve solarne ćelije koriste na Međunarodnoj svemirskoj postaji. Tijekom 1970.-ih godina američka vlada ulaže velika sredstva u razvoj solarnih panela za uporabu u svemiru i na zemlji zbog nastale naftne krize. Firma Arco Solar 1982. g. izgradila je prvi solarni park u Kaliforniji koji je generirao 1000 kW/h električne energije. Solarne ćelije od kristala monosilicija do danas se najviše proizvode i koriste za dobivanje struje u sunčanim elektranama i kućanstvima najčešće efikasnosti 15-20 %. Prvi veći komercijalni proizvođač silicijevih monokristalnih ćelija je tvrtka Solar Technology International (danas SolarWorld) koja danas proizvodi prepoznatljive i komercijalizirane solarne panele rešetkastog oblika (slika 1.). U zadnjih 20 godina na tržištu se sve više pojavljuju kineski proizvođači što je bitno smanjilo cijenu silicijevih solarnih ćelija. Osnovni problem silicijevih monokristalnih ćelija

su velika početna investicijska ulaganja, stoga su se razvile mnogobrojne vrste drugih solarnih ćelija kao što su bakar-indij-galij-selenij tankoslojne ćelije (CIGS) i kadmij telurid (CdTe). 1990.-ih godina razvijen je novi tip solarnih ćelija s fotoosjetljivim bojilima (eng. *dye – sensitized solar cells, DSSC*) koje pokazuju solidnu efikasnost od 11 %, relativno niske početne troškove i kratko vrijeme isplaćivanja uloženog novca (cca. 6 mjeseci).[2]

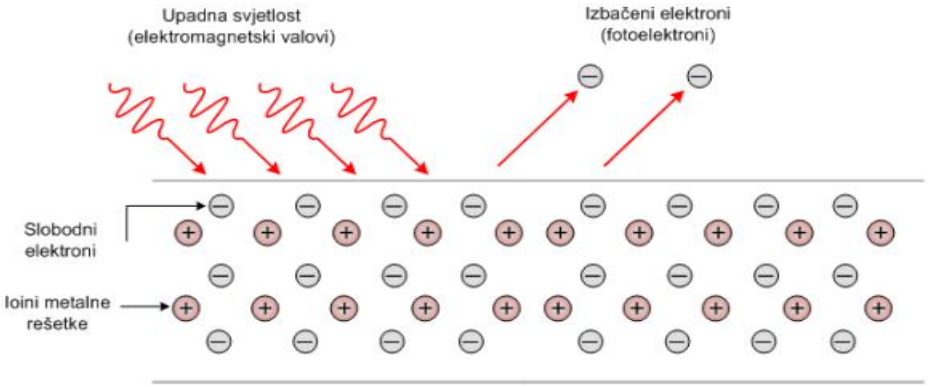
Slika 1. Solarni park u Asuanu na jugu Egipta, snage 1,5 GW, omogućava električnu energiju za milijun kućanstava [3]

1.2. Fotoelektrični efekt

Fotoelektrični efekt je 1838. g. otkrio Edmond Becquerel (slika 2). On je primjetio da dvije ploče od mesinga uronjene u kiselu, neutralnu ili lužnatu otopinu stvaraju struju uz djelovanje sunčevog svjetla. Hertz je 1887. g. primjetio iskrenje između metalnih elektroda kad se obasjaju svjetlošću. Prema A. Einsteinu svjetlost putuje kroz prostor brzinom svjetlosti iste frekvencije, a sastoji se od kvanata energije – fotona. Einstein je smatrao da je foton lokaliziran te da predaje svu energiju elektronu u metalu. Takva pojava objašnjena je na način da se prilikom djelovanja elektromagnetskog zračenja dovoljno kratke valne duljine (foton) o površinu metala izbijaju elektroni s površine osvjetljenog metala. Frekvencija upadnog zračenja (fotona) mora biti veća od granične frekvencije materijala nakon čega njegova energija postane veća od izlaznog rada materijala. Stoga, ulazni foton mora imati dovoljno energije da bi izbio elektron s površine materijala. Energija izbačenog elektrona proporcionalna je frekvenciji ulaznog elektrona. Maksimalna kinetička energija

elektrona ovisi o frekvenciji upadnog svjetla i izlaznom radu W_i (minimalna energija koju treba predati elektronu da ga se izbaci iz metala tj. minimalna energija koja zadržava elektron vezan za atom ili molekulu), što je prikazano jednadžbom 1:

$$E_y = h \cdot \nu = E_k + W_i \tag{1}$$

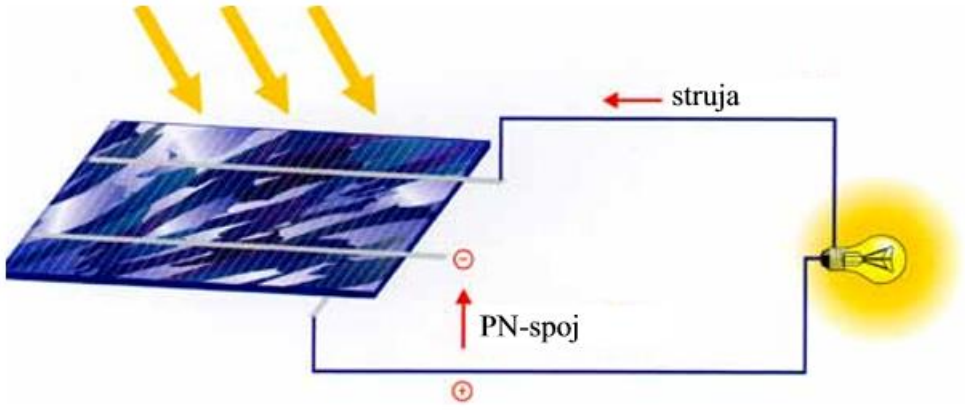


Slika 2. Fotoelektrični efekt [4]

Prema Einsteinu, svjetlost putuje kroz prostor brzinom svjetlosti iste frekvencije, a sastoji se od kvanata energije $E_y = h \cdot \nu$, pri čemu je h Planckova konstanta koja iznosi 6,6260693· 10^{-34} J s, a ν je frekvencija promatranog elektromagnetskog zračenja (1/s).[5]

1.3. Princip rada solarne ćelije

Solarne ćelije rade na principu fotoelektričnog efekta. Glavni dio solarne ćelije je poluvodič jer se u njemu generira struja prilikom izbijanja elektrona. Najčešće korišteni poluvodički element za izradu solarnih ćelija je silicij. Koristi se u različitim oblicima kao monokristal, polikristal ili amorfni silicij. Solarna ćelija radi na principu pn-spoja poluvodiča. P i N su spojevi različitog naboja. Kada se solarna ćelija osvjetli, na njezinim krajevima javlja se elektromotorna sila tj. napon pri čemu ćelija zapravo postaje poluvodička dioda, tj. pn-spoj koji propušta struju u samo jednom smjeru. Ako apsorpcija svjetla nastane daleko od pn-spoja nastali par elektron - šupljina se rekombinira, ako apsorpcija nastane unutar ili blizu pn-spoja unutrašnje električno polje odvaja nastali elektron i šupljinu. Elektron se giba prema n-strani, a šupljina prema p-strani (Slika 3.). Zbog sakupljanja elektrona i šupljina na suprotnim stranama pn-spoja dolazi do pojave elektromotorne sile odnosno napona između krajeva solarne ćelije. [5]



Slika 3. Tok nastale struje kod solarne ćelije [5]

1.4. Osnovni parametri solarne ćelije

Veza između vanjskog napona *U* i jakosti struje I_d kroz PN – spoj tzv. *I-U* karakteristika diode može se prikazati jednadžbom 2:

$$I_d = I_z \cdot \left(e^{e \cdot U / k \cdot T} - 1\right) \tag{2}$$

gdje je:

I_d – struja diode kroz PN – spoj, A

I_z – struja zasićenja, A

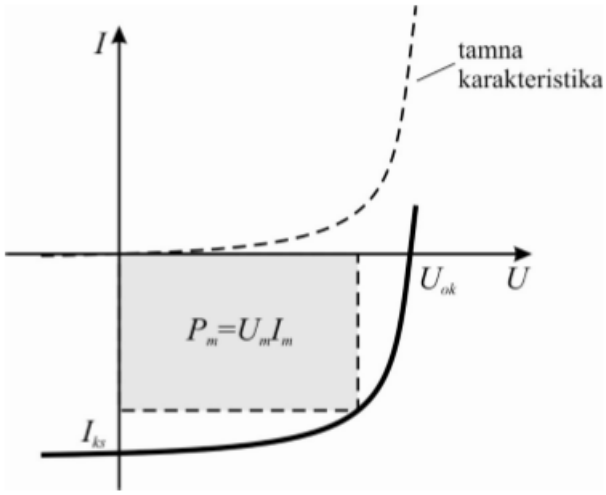
e – elementarni naboj, $1{,}602176462 \cdot 10^{-14}$C

U – električni napon, V

k – Boltzmannova konstanta, $1{,}3806 \cdot 10^{-23}$J/K

T – termodinamička temperatura, K

Kada se solarna ćelija osvjetli, stvaraju se parovi nosilaca koje razdvaja električno polje u osiromašenom području. Kao posljedica osvjetljenja nastaje fotostruja I_f, a ćelija se ponaša kao strujni izvor.



Slika 4. *I-U* karakteristika neosvjetljene i osvjetljene solarne ćelije [6]

I-U karakteristika se obično crta u 4. kvadrantu jer je to radno područje solarne ćelije u kojem se dobiva električna energija (slika 4.). Dogovorno se uzima pozitivna vrijednost struje pa se *I-U* karakteristika prikazuje u 1. kvadrantu, tada se struja *I* kroz vanjski strujni krug može prikazati jednadžbom 3:

$$I = I_f - I_d = I_f - I_z \cdot \left(e^{e \cdot U/k \cdot T} - 1\right) \tag{3}$$

gdje je:

I_f – fotostruja, A

I_d – struja diode, A

I_z – struja zasićenja, A

e – elementarni naboj, $1{,}602176462 \cdot 10^{-14}$C

U – električni napon, V

k – Boltzmannova konstanta, $1{,}3806 \cdot 10^{-23}$J/K

T – termodinamička temperatura, K

Strujno-naponska ili *I-U* karakteristika najpotpunije opisuje solarnu ćeliju. Na temelju *I-U* karakteristike određuju se osnovni parametri solarne ćelije. *I-U* karakteristika prolazi kroz tri točke u kojima se definiraju najvažniji parametri solarne ćelije:

1. Struja kratkog spoja I_{ks} - struja koja teče kad je napon na stezaljkama solarne ćelije jednak nuli
2. Napon otvorenog kruga U_{ok} – napon koji postoji na stezaljkama solarne ćelije u režimu otvorenog kruga (kada je $I = 0$)
3. Točka maksimalne snage P_m – točka u kojoj solarna ćelija daje najveću moguću snagu. Maksimalna snaga P_m odgovara maksimalnoj površini pravokutnika prikazanog na slici 5, a može se odrediti pomoću elektromotorne sile i struje kratkog spoja:

$$P_m = U_m \cdot I_m = U_{ok} \cdot I_{ks} \cdot F \tag{4}$$

gdje je:

I_m – maksimalna struja, A

U_m – maksimalni napon, V

U_{ok} – napon otvorenog strujnog kruga, V

I_{ks} – struja kratkog spoja, A

F – faktor punjenja

Najvažniji parametar solarne ćelije je njezina elektromotorna sila odnosno napon na njenim stezaljkama u slučaju otvorenog strujnog kruga (I=0). Ako se u (jednadžbu 3) uvrsti I=0, dobiva se napon otvorenog strujnog kruga:[7]

$$U_{ok} = \frac{k \cdot T}{e} ln\left(\frac{I_f}{I_z} + 1\right) \tag{5}$$

Ako se u jednadžbu 3 uvrsti da je U=0, dobije se struja kratkog spoja I_{ks} jednaka fotostruji I_f:

$$I_{ks} = I_f \tag{6}$$

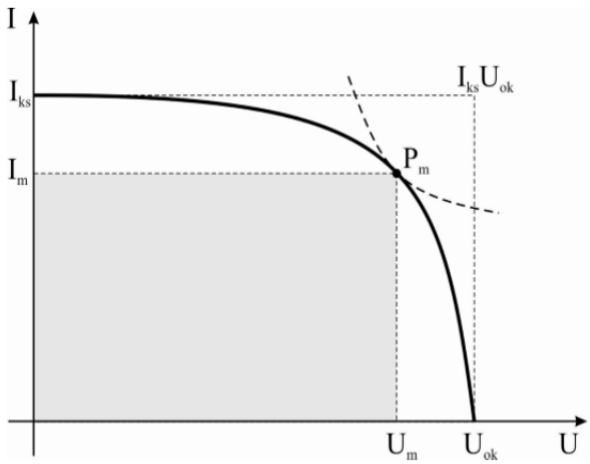
Karakteristični otpor R_k solarne ćelije definiran je omjerom:

$$R_k = \frac{U_{ok}}{I_{ks}} \tag{7}$$

gdje je:

U_{ok} – napon otvorenog strujnog kruga, V

I_{ks} – struja kratkog spoja, A



Slika 5. Osnovni parametri solarne ćelije [7]

Još jedan bitan parametar je definiran pri maksimalnoj snazi P_m, a to je faktor punjenja F (*eng. fill factor*). Faktor punjenja F, kvantitativno opisuje omjer između maksimalne snage P_m i hipotetskog iznosa snage, a opisan je jednadžbom 8:

$$F = \frac{U_m \cdot I_m}{U_{ok} \cdot I_{ks}} \tag{8}$$

gdje je umnožak $U_m \cdot I_m$ struje i napona pri maksimalnoj snazi P_m, a umnožak $U_{ok} \cdot I_{ks}$ hipotetski iznos snage između 25 % paralelnog spoja solarne ćelije i 90 % serijskog spoja solarne ćelije, faktor punjenja kreće se između 0,7 i 0,9.

Stupanj djelovanja solarne ćelije η, je omjer maksimalne snage solarne ćelije i snage sunčeva zračenja na površinu A ćelije, a mjerenja se vrše pri uvjetima sunčevog zračenja snage 100 mW/cm^2 i pri temperaturi od 25 °C:[8]

$$\eta = \frac{P_m}{G \cdot A} = \frac{U_m \cdot I_m}{G \cdot A} = \frac{U_{ok} \cdot J_{ks} \cdot F}{G} \tag{9}$$

gdje je:

P_m – maksimalna snaga solarne ćelije, W

I_m – maksimalna struja, A

U_m – maksimalni napon, V

G – ukupno Sunčevo zračenje, W/m^2

A – površina ćelije, m^2

F – faktor punjenja

U_{ok} – napon otvorenog kruga (elektromotorna sila ćelije), V

J_{ks} – gustoća struje kratkog spoja, A/m^2

1.5. Vrste solarnih ćelija

Solarne ili fotonaponske ćelije direktno pretvaraju obnovljivu energiju sunca u električnu energiju bez emisije CO_2 tijekom pretvorbe. Danas postoji mnogo vrsta solarnih ćelija među kojima su najraširenije solarne ćelije od kristalnog silicija. Proizvodnja kristalnog silicija zahtjeva veliku potrošnju energije, a daje skromnu učinkovitost (oko 20 %) za veliku cijenu. Zbog toga su razvijene mnogobrojne vrste različitih tipova solarnih ćelija. Općenito, na temelju različite tehnologije proizvodnje i materijala od kojih se prave, solarne ćelije se dijele na tri generacije. Prva generacija solarnih ćelija temelji se na kristalnom siliciju (monokristalni i polikristalni). Druga generacija solarnih ćelija zasniva se na principu tehnologije tankog filma, a u tu generaciju spadaju solarne ćelije od amorfnog silicija, kadmij telurida (CdTe) i bakar-indij-galij selenida (CIGS). Treća generacija solarnih ćelija temelji se na nanokristalima i nanoporoznim materijalima, a to su: solarne ćelije na bazi nanokristala (*eng. quantum dots, QD*), višeslojne ćelije kao što su galij arsenid ćelije (GaAs), polimerne i organske solarne ćelije i solarne ćelije s fotoosjetljivim bojama. Osnovni parametri solarnih ćelija navedeni su u tablici 1.

1.5.1. Solarne ćelije prve generacije

Solarne ćelije prve generacije proizvode se od kristalnog silicija u monokristalnom i polikristalnom obliku, čija proizvodnja predstavlja 90 % ukupne proizvodnje solarnih ćelija, od čega je na tržištu jedna trećina monokristalni silicij, a dvije trećine polikristalni silicij. Glavne prednosti korištenja silicijskih ćelija su: dobra učinkovitost pretvorbe

solarnih ćelija u seriji do 20 %, dobro poznata i razvijena elektronika, neograničeni izvor sirovine, jednostavnost izvedbe, stabilnost i ispunjavanje zahtjeva zaštite okoliša. Osnovne mane korištenja silicijskih ćelija su: potreba za tanjom apsorpcijskom površinom (<100 µm) za dobivanje veće učinkovitosti pretvorbe energije, korištenje velikih količina čistog silicija, problem odlaganja korištenih komponenti prilikom proizvodnje silicijevih ćelija.

1.5.1.1. Monokristalne silicijske solarne ćelije

Monokristalne silicijske ćelije pokazuju najveću učinkovitost pretvorbe od 15 do 20 % međutim, proizvodnja takvih ćelija zahtjeva velika početna ulaganja kao i veliku čistoću upotrebljenog silicija. Laboratorijska istraživanja su pokazala da su pojedinačne monokristalne ćelije pokazale učinkovitost pretvorbe od 24 %, a povezivanjem u seriju za masovnu upotrebu učinkovitost od 17 %. Monokristalne ćelije se proizvode od pojedinačnih kristala silicija Czochralskim procesom u kojem se rastaljenom siliciju u kalupu od kvarca pri 1500-1600 °C dodaje kristalna jezgra silicija (e*ng. seed crystal*) koja služi kao nukleacijska jezgra za rast monokristala. Preciznom kontrolom temperature, brzine povlačenja i rotacije kristalne jezgre moguće je iz taline dobiti veliki cilindrični monokristal. Monokristal se zatim hladi nakon čega se kristali fino režu od velikih ingota cilindričnog oblika u kvadratne pločice što ovim ćelijama daje karakterističan izgled. Povezivanjem ćelija u module određena površina mora ostati slobodna zbog toplinske ekspanzije ćelija. Paralelni spoj modula omogućava povećanje struje, a serijski spoj povećanje napona. [9]

Tablica 1. Osnovni parametri solarnih ćelija [1]

Vrsta ćelije	**U_{ok}, V**	**J_{ks}, mA/cm^2**	**η**
Monokristalna Si-ćelija	0,65	30	0,17
Polikristalna Si-ćelija	0,60	26	0,15
Amorfna Si-ćelija	0,85	15	0,09
CdS / Cu_2S	0,5	20	0,10
Cd / CdTe	0,7	15	0,12
GaAlAs / GaAs	1	30	0,24
GaAs	1	20	0,27

1.5.1.2. Polikristalne silicijske solarne ćelije

Polikristalne silicijske solarne ćelije se proizvode od velikih blokova silicija. Ćelije se proizvode u specijalnim kalupima pri čemu se rastaljeni silicij polagano hladi što omogućava rast većih kristala različitih kristalnih struktura. Ohlađeni silicij se reže u obliku kvadratnih pločica Proizvodni troškovi polikristalnih silicijevih ćelija su manji od monokristalnih (slika 6.), ali je i sama učinkovitost pretvorbe kod polikristalnih ćelija niža od monokristalnih i iznosi od 12 do 14 %.

Slika 6. Solarni paneli od monokristalnog i polikristalnog silicija [10]

1.5.2. Solarne ćelije druge generacije

Druga generacija solarnih ćelija bazira se na tehnologiji tankog filma. Ukupna cijena se može sniziti smanjenjem debljine sloja poluvodiča (najskuplja komponenta solarne ćelije) na debljinu od nekoliko mikrona i nanošenjem takvih slojeva na jeftine supstrate (čelik, staklo, polimeri) s velikom specifičnom površinom što čini ove ćelije jeftinijim od monokristalnog i polikristalnog silicija. Danas se od druge generacije solarnih ćelija najčešće koristi amorfni silicij (najviše za napajanje niskoenergetskih uređaja kao što su satovi, kalkulatori itd.), a samo 4 % u upotrebi imaju ostali materijali: kadmij telurid i bakar-indij-galij selenid. Stupanj pretvorbe ovih ćelija kreće se od 10 do 15 %.

1.5.2.1. Solarne ćelije od amorfnog silicija

Amorfni silicij je obećavajući materijal za izradu solarnih ćelija zbog svoje netoksičnosti, neograničene količine sirovine i dobro poznate tehnologije proizvodnje. Ćelije od a–Si (slika 7.) se izrađuju u obliku tankog filma koji se nanosi na savitljivu podlogu od jeftinog polimera, metalne folije ili stakla. Ćelije se koriste za uređaje gdje je potrebna mala snaga

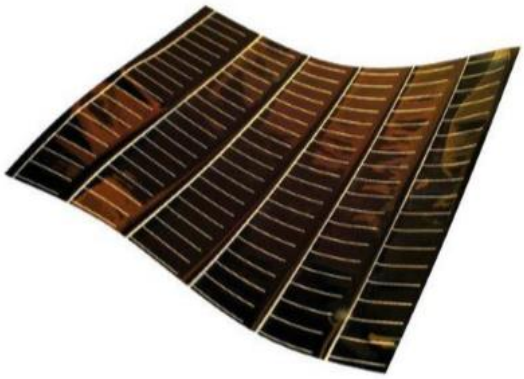
kao što su satovi i džepna računala ili na fasadama zgrada. Efikasnost pretvorbe ovih ćelija je najmanja od svih ćelija i ne prelazi 9 %. Efektivna apsorpcijska dubina za a – Si iznosi 1 µm odnosno za dvije veličine manje od kristalnog silicija što čini proizvodnju ćelije u obliku tankog filma pogodnom. Glavni čimbenik koji smanjuje efikasnost pretvorbe a – Si ćelija je refleksijski gubitak s prednje strane ćelije. Razlog tome je optička impendacijska nepodudarnost uslijed razlike refrakcijskih indeksa zraka, a – Si i ostalih slojeva. Za rješavanje tog problema danas se najviše koriste antirefleksijski premazi (*eng. anti reflection coating, ARC*). Takvi premazi omogućavaju smanjenje refleksije svjetla (smanjenje velike razlike u indeksu loma različitih slojeva) kao i visoku provodnost jer dolaze kao prednji kontakti u izradi solarnih ćelija u obliku tankog filma. Kao antirefleksijski premazi se koriste: TiO_2, Si_3N_4, Al_2O_3, SiO_2, Ta_2O_5[11]. Korištenjem supstrata mezoporoznog ZnO dobivenog metodom ultraljubičaste nano litografije (*eng. ultraviolet nanoimprint lithography, UV-NIL*) postiže se poboljšanje apsorpcijskog kapaciteta uz povećanje gustoće struje otvorenog strujnog kruga J_{ks} i efikasnosti pretvorbe koja iznosi 6,47 % u odnosu na efikasnost referentne ćelije (*eng. flat AZU-Al doped* ZnO_2) 5,11 %, čemu je razlog veliki kapacitet raspršenja svjetla kod referentnog ZnO sloja. Prednost korištenja nano litografije za proizvodnju ovih ćelija je mogućnost kontrole veličine i oblika nanočestica što direktno utječe na kvalitetu izvedbe ćelije.[12]

Slika 7. Solarne ćelije od amorfnog silicija [13]

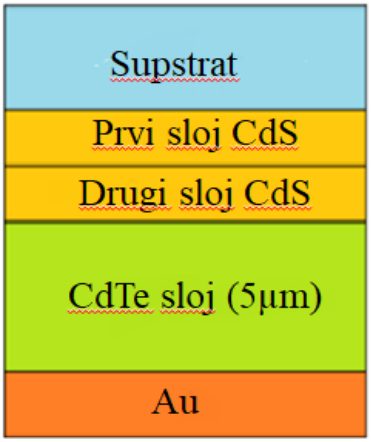
1.5.2.2. Solarne ćelije od kadmij telurida

CdTe ćelije izrađuju se u obliku tankog filma od kadmijeva telurida (slika 8.). Tehnologija izrade ćelija je kemijski jednostavna i stabilna. Kadmij telurid je polikristalni materijal koji

ima najveću primjenu od svih tankoslojnih ćelija. Poluvodički sloj posjeduje gotovo idealan energijski procjep od 1,45 eV i veliki apsorpcijski koeficijent za terenske uređaje. Prilikom osvjetljavanja ćelije veliki broj fotona se apsorbira u prvih nekoliko mikrona apsorpcijskog sloja što smanjuje količinu korištenog materijala u odnosu na druge ćelije. CdTe ćelije imaju efikasnost pretvorbe od 7 do 18 %. Postoji nekoliko načina dobivanja CdTe ćelija kao što su: tiskanje, metaloorganska kemijska parna depozicija, sublimacija, prskanje i kemijsko taloženje. CdTe ćelije su obično višeslojne kao što su CdTe/CdS/ZnO ili dvoslojne CdTe/CdS (slika 9.). Kadmij je teški metal koji je vrlo toksičan za živi svijet jer se akumulira u ljudskom i životinjskom organizmu, kao i u biljkama. Stoga zbrinjavanje i recikliranje CdTe ćelija nakon njihove dotrajalosti čini veliko opterećenje za okoliš te se zbog toga ograničava upotreba ovakvih ćelija unatoč dobrim svojstvima.[14]



Slika 8. Solarna ćelija od CdTe [14]



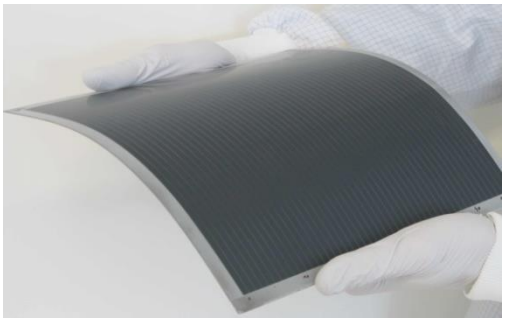
Slika 9. Dvoslojna CdTe solarna ćelija [15]

1.5.2.3. Solarne ćelije od bakar-indij-galij selenida

CIGS solarne ćelije (slika 10.) čine višeslojni poluvodič koji se sastoji od četiri elementa: bakra, indija, galija i selena. CIGS ćelije imaju niz prednosti kao što su: veliki optički apsorpcijski koeficijent, mogućnost nanošenja na fleksibilni supstrat i relativno jednostavna proizvodnja. Imaju najveću efikasnost pretvorbe od svih tankoslojnih ćelija, trenutno najveća postignuta učinkovitost iznosi 22,9 %, što je usporedivo s učinkovitošću kristalnog silicija dok većina komercijalnih CIGS ćelija postiže učinkovitost oko 14 %. CIGS ćelije se nanose na supstrate od titanija, poliimida, molibdena, čelika, itd. Danas se koriste dvije metode za dobivanje CIGS ćelija, a to su:

- vakuumska metoda i
- nevakuumska metoda.

Vakuumska metoda se dijeli s obzirom na način spajanja sastavnih elemenata. Prvim načinom svi elementi solarne ćelije su spojeni istovremeno pri čemu se formira kompletan sloj. Drugim načinom indij, galij i bakar se u obliku prekursora nanose procesima evaporacije ili prskanja, nakon čega se provodi selenizacija ili sulfurizacija. Najveće efikasnosti pretvorbe se postižu vakuumskim metodama, ali zbog njihove visoke cijene više se koriste nevakuumske metode. Kod nevakuumske metode solvotermalnim postupkom se iz otopine prekursora koja sadrži indijeve ($InCl_3$, 99,99 %), galijeve ($GaCl_3$, 99,99 %), selenijeve (u obliku praha čistoće 99,9 %) i bakrove ione (u obliku praha čistoće 99,999 %) u etilendiaminu dobiju CIGS nanočestice. Iz otopine se procesima prskanja i elektroplatiranja stvara sloj na koji se nanosi praškasti selenij pri temperaturi od 500 °C. Nevakuumska metoda je ekonomičnija, ali su ćelije dobivene ovim načinom manje učinkovitosti od ćelija dobivenih vakuumskim metodama.[16]



Slika 10. CIGS solarna ćelija [17]

1.5.3. Solarne ćelije treće generacije

Solarne ćelije treće generacije još uvijek su predmet velikih znanstvenih istraživanja zbog čega nemaju značajnu komercijalnu primjenu. Temelje se na nanokristalima i nanoporoznim materijalima, a dijele se u četiri grupe:

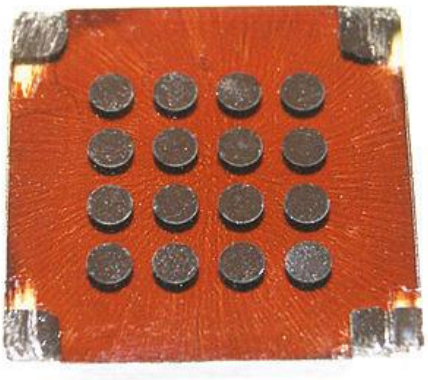
- solarne ćelije na bazi nanokristala
- solarne ćelije na bazi polimera
- višeslojne solarne ćelije i
- solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima.

1.5.3.1. Nanokristalne QD solarne ćelije

Konvencionalna mikrostruktura jednoslojnih solarnih ćelija pokazala je određene nedostatke prilikom udara fotona. Kada dođe do udara fotona koji ima manju energiju od energije zabranjene zone poluvodiča fotoni više nisu skupljeni, a u slučaju kad foton ima veću energiju od energije zabranjene zone poluvodiča dolazi do gomilanja topline u ćeliji koja se prilikom hlađenja otpušta u okolinu. Razvojem nanostruktura reda veličine 10^{-9} m kao što su kvantne točke, moguće je namještanje energijskih razina (ograničavanje kretanja elektrona) u strukturi poluvodiča što omogućava veliku prilagodljivost na sunčev spektar. Za razliku od klasičnih struktura solarnih ćelija (kristalnih i amorfnih), nanostrukture omogućuju različito dvodimenzionalno i trodimenzionalno prostorno usmjerenje. Kvantne točke (*eng. quantum dots, QD*) su specijalna grupa poluvodiča koje uglavnom tvore nanokristale od kombiniranih elemenata II-VI, III-V ili IV-VI skupine (slika 11.). Mogu se razmatrati kao umjetne molekule sa slobodnim energijskim razinama ovisne o vlastitom radijusu. Kada se veličina kvantne točke približi ili izjednači s veličinom Bohrovog eksitacijskog radijusa (udaljenost između elektrona i šupljine) dolazi do efekta kvantnog ograničavanja elektrona što znači da se elektronske energijske razine ne mogu više razmatrati kao kontinuirani pojas već kao diskretne energijske razine u obliku kvanta. Energija zabranjenog pojasa povećava se sa smanjenjem veličine kvantnih točaka stoga mogućnost mijenjanja energije zabranjenog pojasa omogućuje izradu nanostrukturiranih solarnih ćelija koje mogu sakupiti odnosno apsorbirati veći dio sunčeva spektra. Kvantne točke mogu se nanositi na jeftine supstrate kao što su plastika, staklo i metalne rešetke. Također, moguće ih je kombinirati s različitim organskim polimerima i bojilima. Kao

nanomaterijali se koriste PbS, CdSe, CdS, PbSe, TiO_2, kristalni silicij itd. QD-ovi se mogu integrirati na više načina, a tri najčešće korištene konfiguracije su:

- metal – poluvodički sloj ili schottky solarne ćelije
- poluvodičke nanostrukturirane polimerne solarne ćelije i
- senzibilizirajuće solarne ćelije. [18]

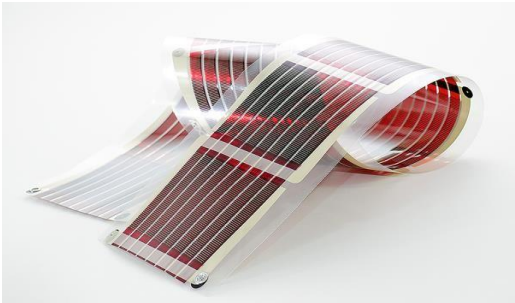


Slika 11. QD solarna ćelija [19]

1.5.3.2. Polimerne solarne ćelije

Polimerne (*eng. polymer solar cell, PSC*) se smatraju jednim su od najčišćih izvora obnovljive energije, a temelje se na organskim materijalima (podvrsta organskih ćelija). Prvu polimernu solarnu ćeliju izradila je istraživačka skupina Tang u Kodak Research laboratoriju, a 2000. godine Heeger, MacDiarmid i Shirakawa dobili su Nobelovu nagradu za kemiju za otkrivanje nove vrste polimernih materijala poznatih kao „vodljivi“ polimeri. Većina polimernih solarnih ćelija se temelji na ugljikovim spojevima koji se sastoje od C-C i C=C veza. Delokalizacija elektrona kod konjugiranih veza zaslužna je za poluvodička svojstva polimernih ćelija.[20] Upotreba ovakvih ćelija ima niz prednosti kao što su: velika površina, niska cijena za visok optički apsorpcijski koeficijent, mala težina, fleksibilnost u odnosu na anorganske materijale, mogućnost mijenjanja kemijskih svojstava primjenom različitih organskih materijala, niska cijena sirovine, mogućnost ekonomske isplatljivosti proizvodnje na velikoj skali, itd.[21] Nedostatak polimernih solarnih ćelija je podložnost fotorazgradnji što smanjuje njihov životni vijek. Npr. solarna ćelija sastava indijev oksid/polimer/aluminij izložena na zraku i ukupnom sunčevom zračenju od 1000 W/m^2, pri stuji 1,5 A, ima životni vijek od nekoliko sati, dok je životni vijek anorganskih ćelija 25

godina. Tipična polimerna solarna ćelija (slika 12.) se sastoji od više nanesenih slojeva na supstrat od polimerne folije. Sastoji se od fotoaktivnog sloja, koji sadrži akceptorske i donorske materijale, a s vanjskih strana se nalaze dvije elektrode (električni kontakti). Mješavina akceptora i donora čini trodimenzionalnu mrežu u strukturi ćelije. Gornja elektroda je anoda, obično od srebra ili zlata, ima veliku radnu funkciju, a donja elektroda je katoda, obično građena od prozirnog metalnog oksida kao npr. od indijeva oksida (ITO) nanesenog na staklo što omogućava prolaz svjetla. Polimerne solarne ćelije zbog svojih dobrih svojstava vrlo su zanimljive istraživačima diljem svijeta što je i razlog njihovom drastičnom povećanju stupnja pretvorbe do čak 17 %. Danas se koriste različite tandem ćelije u kojima se spajaju dvije ili više ćelija s različitim apsorpcijskim širinama što povećava ukupnu apsorpciju sunčeva zračenja (omogućena rekombinacija elektrona i šupljina između ćelija). Obično se ćelije povezuju serijski što znači da se naponi zbrajaju te daju veću struju nego pojedinačne ćelije. Povećanje djelotvornosti ćelije moguće je postići korištenjem nanočestica fulerena C_{60} u višeslojnom poluvodiču. Fuleren ima veliku provodnost struje i dobru topljivost, a služi kao akceptor u solarnim ćelijama. [22]

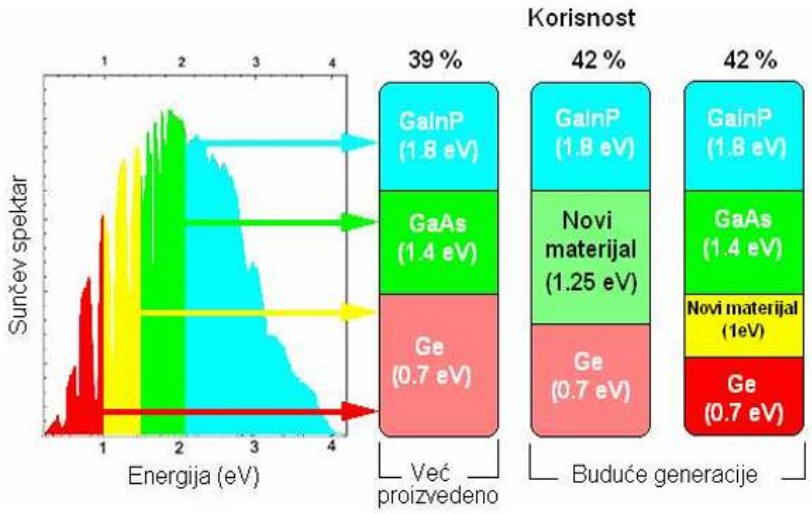


Slika 12. Fleksibilna polimerna solarna ćelija [23]

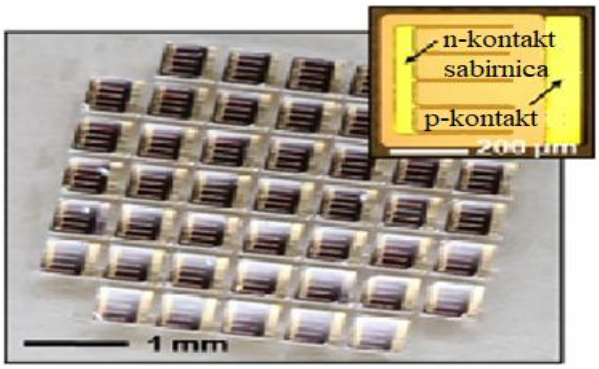
1.5.3.3. Višeslojne solarne ćelije

Svemirska tehnologija zahtjeva sve veće djelotvornosti solarnih ćelija. Ćelije koje ispunjavaju i koje će ispunjavati te zahtjeve su višeslojne (*eng. multi-junction solar cells*) solarne ćelije kao npr. InGaP/GaAs/InGaAs, InGaP/GaAs/Ge, InGaNAs (indij galij nitrid arsenid) itd. Specifičnost ovih ćelija je da svaka podćelija u sloju (*eng. sub-cells*) pokriva određeno područje valnih duljina sunčevog spektra što doprinosi povećanju ukupnog učinka višeslojnih ćelija.[24] Višeslojne ćelije imaju sposobnost generiranja duplo veće snage u odnosu na konvencionalne solarne ćelije. Podćelije na vrhu imaju veće energijske

procjepe, a niže ćelije imaju sve manje energijske procjepe što doprinosi spektralnoj selektivnosti ćelija (slika 13.). Boeing Spectrolab Inc. prvi je uspio proizvesti eksperimentalnu InGaP/GaAs/InGaAs ćeliju djelotvornosti 41,6 %. Optimizacijom debljine slojeva, uz održavanje ostalih parametara konstantnim, moguće je povećati djelotvornost ćelije. Kod InGaP/GaAs/InGaAs ćelije (slika 14.) najveća djelotvornost se postiže kod debljine gornjeg sloja InGaP od 600 nm i debljini srednjeg sloja GaAs od 4 µm pri čemu je postignuta djelotvornost ćelije 42,01 %. Veća djelotvornost se može postići povećanjem debljine srednjeg sloja na 5 µm pri čemu je djelotvornost 42,2 % međutim, nužno je povećanje veličine uređaja što zahtjeva veće proizvodne troškove za malu razliku u djelotvornosti od 0,2 % stoga je optimalna debljina srednjeg sloja 4 µm.[25]



Slika 13. Slaganje poluvodičkih materijala višeslojnih ćelija od većeg prema manjem energijskom procjepu uz iskorištavanje različitih dijelova sunčevog zračenja [25]



Slika 14. Višeslojna InGaP/GaAs/InGaAs solarna ćelija [26]

1.5.3.4. Solarne ćelije s fotoosjetljivim bojama

Solarne ćelije s fotoosjetljivim bojama se smatraju jednim od vodećih inovacija na području nanotehnologije i fotonaponskih ćelija. Za razliku od konvencionalnih silicijskih ćelija, zahtjevi za čistoćom materijala od kojih se proizvode DSSC ćelije nisu tako visoki, a prognozirani troškovi proizvodnje DSSC ćelija su upola manji u odnosu na proizvodnju silicijskih ćelija. Danas djelotvornost ovih ćelija iznosi oko 10 % što ih čini usporedivim s ćelijama u obliku tankog filma. Prof. Michael Grätzel i njegovi suradnici su 1991. g. razvili DSSC ćeliju koristeći nanokristalični TiO_2 kao poluvodički materijal i ekstrakt bobičastog voća kao fotoosjetljivu komponentu.

1.5.3.4.1. Struktura i princip rada

DSSC ćelije (slika 15.) se baziraju na foto elektrokemiji na međupovršini između apsorbiranog bojila, mezoporoznog sloja titanijevog oksida (TiO_2) i elektrolita. Ćelija se sastoji od fotoaktivne radne elektrode (prednja elektroda) od prozirnog i vodljivog metalnog oksida (*eng. transparent conductive oxide, TCO*) nanesenog na staklo ili savitljivi supstrat. Elektroda je premazana mezoporoznim TiO_2 i monoslojem fotoosjetljivog bojila. Protuelektroda je također, izrađena od vodljivog oksida nanesenog na staklo ili savitljivi supstrat, a premazana je tankim katalitičkim slojem obično od platine koja katalizira redoks reakciju između elektrolita i vodljivog oksida. S unutarnje strane vodljiva staklena pločica se premazuje kompaktnim slojem grafita koji se ponaša kao negativna protuelektroda. Prostor između dviju elektroda sadrži elektrolit s redoks parom. Najčešće se koristi jodid/trijodid (I^-/I_3^-) kao redoks par jer omogućava najbolju izvedbu ćelije.

Slika 15. Struktura Grätzelove solarne ćelije [25]

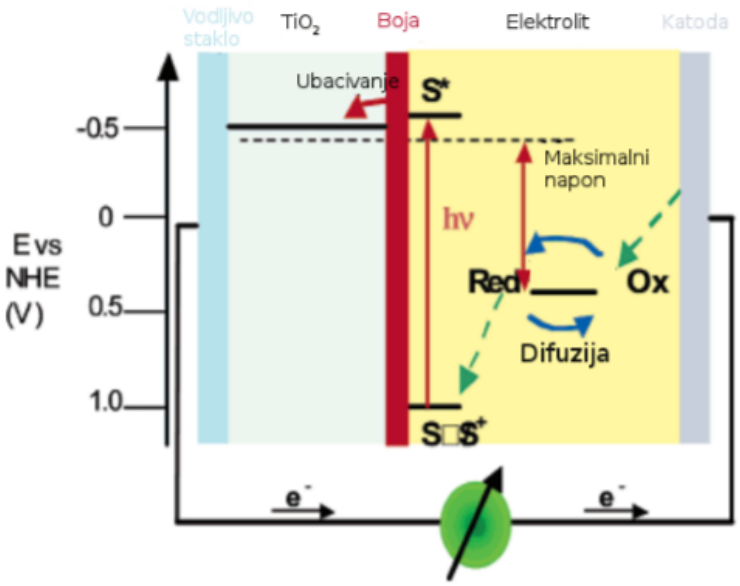
Princip rada DSSC ćelija (slika 16.) drugačiji je od ostalih vrsta ćelija. Kada dođe do apsorpcije fotona (jednadžba 10), molekula bojila se pobuđuje iz osnovnog stanja D^0 u pobuđeno stanje D^*, što znači da elektron iz najviše okupirane molekulske orbitale (*eng. highest occupied molecular orbital, HOMO*) prelazi u najnižu okupiranu molekulsku orbitalu (*eng. lowest unoccupied molecular orbital, LUMO*). Eksiton (neutralna kvazičestica sastavljena od jednoga elektrona i jedne šupljine koji su vezani Coulombovom silom) u LUMO orbitali brzo injektira elektron u provodljivi pojas TiO_2 (E_C) dok istovremeno molekula bojila postaje pozitivnog naboja D^+ (jednadžba 11). Elektron iz provodljivog pojasa sloja TiO_2 odlazi do vodljivog oksida, a zatim preko vanjskog kruga do protuelektrode. Pozitivno nabijena molekula fotoosjetljivog bojila D^+ vraća se u osnovno stanje D^0, primanjem elektrona od jodida (jednadžba 12). Oksidacija I^- iona na međupovršini elektrolit/bojilo stvara I_3^- ion dok se obrnuta reakcija redukcije I_3^- u I^- (jednadžba 13), događa na protuelektrodi pritjecanjem elektrona iz vanjskog kruga, a reakcija je katalizirana platinom. Gradijent u koncentraciji između I^- i I_3^- u elektrolitu dovodi do difuzije iona. S difuzijom I^- iona prema prednjoj elektrodi i I_3^- iona prema protuelektrodi zatvara se strujni krug DSSC ćelije. Mehanizam djelovanja DSSC ćelije može se prikazati preko sljedećih jednadžbi:[8]

$$D^0 + h\nu \rightarrow D^* \tag{10}$$

$$D^* \rightarrow D^+ + e^- \tag{11}$$

$$D^+ + I^- \rightarrow I_3^- + D^0 \tag{12}$$

$$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^- \tag{13}$$



Slika 16. Energijski dijagram DSSC ćelije pri uvjetima otvorenog kruga [27]

1.5.3.4.2. TiO_2 nanočestice

Titanijev dioksid (TiO_2) priprada prijelaznim metalnim oksidima. Ima veliki koeficijent refrakcije (2,4-2,5), a ima široku primjenu kao bijeli pigment u bojama, plastici i papiru, a koristi se i kao aditiv u zubnim pastama, kremama za sunce itd. U prirodi se nalaze tri polimorfne modifikacije TiO_2: anatas, rutil i brukit. Nanokristalni TiO_2 u anatasu pokazuje najveći difuzijski koeficijent i energijski procjep od 3,2 eV, te se smatra prikladnim materijalom za korištenje kod DSSC ćelija. Razlog je u tome što se njegova vodljiva vrpca nalazi malo ispod najniže zauzete orbitale kompleksa bojila s rutenijem koji je dobro istražen. To dovodi do većeg napona kod DSSC ćelija za istu elektronsku koncentraciju u vodljivoj vrpci. Veličina čestica TiO_2 iznosi 10 – 25 nm, a debljina filma nanosloja oko 10 µm dok poroznost nanosloja iznosi od 50 do 65 %. Porozni sloj ima veliku specifičnu površinu što omogućuje dobru prionjivost bojila unutar nanosloja i potrebnu penetraciju elektrolita kroz sloj. Zadnjih godina velik je napredak napravljen u području sinteze nanostruktura anatasa u obliku nanočestica, nanocjevčica, nanožica, nanomrežica i mezoporoznih materijala kao što su aerogelovi i fotonski materijali. Takve strukture pripravljaju se sljedećim metodama: sol-gel, micele, hidrotermalni i solvotermalni postupak, mikrovalno taloženje, direktna oksidacija, fizikalno taloženje iz plinovite faze

(PVD), kemijsko taloženje iz plinovite faze (CVD) i elektroplatiranjem. Za pripremu TiO_2 nanočestica najčešće se koristi sol – gel postupak, nakon čega se pripravlja pasta s nanočesticama. Pasti se dodaju različiti dispergenti (metoksi-benzojeva kiselina u otopini etanola), otapala (terpineol, etilen-glikol) da bi se spriječilo nastajanje aglomerata nanočestica. Nakon priprave i taloženja paste na staklu ili fleksibilnom supstratu, sloj se obično zagrije na 400 °C da bi se uklonile organske komponente i da bi se ostvarila dobra električna interakcija između nanočestica.[8]

1.5.3.4.3. Priprava TiO_2 nanočestica sol – gel postupkom

Sol – gel sinteza je postupak kojim se mogu dobiti nanomaterijali iz keramičkih materijala. Sol- gel postupak se sastoji od priprave sola stabilne koloidne suspenzije reakcijama hidrolize (vrlo fine čestice čvrste faze dispergirane u kapljevitoj fazi) i polimerizacije organometalnog prekursora. Zadnja faza sol – gel postupka je prijelaz sola u gel stanje (disperzije kapljevite faze u čvrstoj matrici). Sol – gel postupak se može prikazati preko reakcija hidrolize u prvom koraku (jednadžbe 14 i 15) i kondenzacije (jednadžba 16) u drugom koraku:

$$\mathrm{Ti(OR)_4) + H_2O \xrightarrow{\Delta T=110°C} Ti(OR)_3 + ROH} \tag{14}$$

$$\mathrm{Ti(OR)_3 + H_2O \rightarrow Ti(OR)_2(OH)_2 + ROH} \tag{15}$$

$$\mathrm{Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2 \cdot n/2\ H_2O} \tag{16}$$

gdje je R organska skupina (npr. etilna skupina $-C_2H_5$)[29]

Za pripravu TiO_2 nanočestica koriste se titanijevi prekursori kao što su titanijev (IV) alkoksid u vodenom mediju, a reakcija može biti kiselo ili lužnato katalizirana. Kiselo ili lužnato katalizirana hidroliza daje materijale različitih oblika i svojstava. Okrugle nanočestice TiO_2 pokazuju najbolja svojstva za DSSC ćelije. Kao preksursori se najčešće koriste titanijev tetraklorid ($TiCl_4$), titanijev(IV) izopropoksid ($C_{12}H_{28}O_4Ti$), titanijev (IV) etoksid ($C_{32}H_{80}O_{16}Ti_4$) i titanijev(IV) butoksid ($C_{16}H_{36}O_4Ti$). Da bi se ostvarila željena kontrola procesa rasta mikrostrukture potrebno je razdvojiti stupnjeve hidrolize i kondenzacije te prilagoditi njihove brzine željenom produktu. Kompleksiranjem alkoksida s kordinacijskim agensima kao što su karboksilati i diketoni usporava se reakcija hidrolize. Kiseli katalizatori ubrzavaju stupanj hidrolize dajući kristalan prašak iz potpuno

hidroliziranih prekursora dok bazični katalizatori promoviraju stupanj kondenzacije dajući amorfan prašak iz nepotpuno hidroliziranog prekursora. Dodatkom amino alkohola moguće je reducirati ili potpuno izbjeći reakciju kondenzacije i taloženja TiO_2. Nakon reakcije kondenzacije slijedi žarenje pri 400 °C da bi se uklonile organske komponente i da bi došlo do kristalizacije nanočestica rutila ili anatasa. Sloj TiO_2 za DSSC ćelije može se direktno pripraviti iz sola korištenjem tehnika uranjanja (*eng. dip coating*), rotiranja (*eng. spin coating*) i tiskanja (*eng. printing coating*), dok su ostali načini dobivanja TiO_2 nanosloja: solvotermalnim postupkom, elektrokemijskom depozicijom, hidrotermalnim postupkom, metodom micela, mikrovalnom sintezom, plamenom pirolizom, anodizacijom itd. Nanosloj se može dopirati dodacima alkalijskih (Li), zemnoalkalijskih metala (Mg, Ca), metaloida (B, Si, Sb, Ge,), nemetala (I, F, S, N, C) i prijelaznih metala (V, Cr, Co, Fe, Zn) koji pojedinačno dopirani u nanosloju mogu doprinjeti povećanju J_{ks} i U_{ok} i životnom vijeku DSSC ćelije.[30]

1.5.3.4.4. ZnO nanočestice

Kao alternativa TiO_2, sve više se primjenjuje cinkov oksid (ZnO) kao poluvodički materijal. ZnO je jeftiniji materijal od TiO_2, ima sličan energijski procjep kao TiO_2, ima dobra elektronička svojstva, može se proizvesti u različitim nanostrukturama kao nanožice, nanošipke, plosnate i razgranate strukture s velikim omjerom površine i volumena. Stupanj pretvorbe kod DSSC ćelija sa ZnO iznosi oko 7 %, koristeći bojilo na bazi rutenija N719. Mezoporozni sloj ZnO ima odlična optička svojstva jer posjeduje dva optička centra koji izvrsno raspršuju ulazno svjetlo. ZnO ima određene nedostatke kao što su: slaba otpornost na jake kiseline i lužine (prilikom priprave paste može doći do otapanja u kiselini), Zn^{2+} ioni lako tvore komplekse što u slučaju DSSC ćelija smanjuje stupanj pretvorbe zbog stvaranja kompleksa s bojilima stoga je nužno maksimalno ubrzati nanošenje bojila.[11] Cinkov oksid pokazuje puno veću pokretljivost elektrona što omogućava veliku brzinu prijenosa naboja međutim, zbog brzog prijenosa naboja dolazi do sakupljanja naboja što uzrokuje smanjenje rekombinacije elektrona. Istraživanja pokazuju da se ekstrakcija nositelja naboja značajno poboljšava selektivnim pobuđivanjem ZnO sloja s UV-zračenjem pri čemu se povećava J_{ks} i (*eng. external quantum efficiency,* EQE). U odsutnosti UV-zračenja dolazi do smanjenja provodljivosti ZnO sloja zbog gubitka elektrona na površini sloja uslijed kemisorpcije kisika (jednadžba 17):

$$O_2(g) + e^- \rightarrow O_2^-(ad) \quad (17)$$

gdje je O_2 (g) plin koji se troši, a O_2^- (ad) plin koji se aposorbira na površini. Proces desorpcije, prilikom osvjetljivanja sloja UV-zračenjem, je olakšan zbog stvaranja fotogeneriranih šupljina (jednadžba 18):

$$h^+ + O_2^-(ad) \rightarrow O_2(g) \quad (18)$$

što rezultira povećanjem provodljivosti i ravnanjem energijskih vrpca na površini ZnO sloja.[31]

1.5.3.4.5. Fotoosjetljiva bojila

Bojila su važna komponenta DSSC ćelija jer sudjeluju u apsorpciji spektra sunčevog zračenja i u samoj pretvorbi sunčeve u električnu energiju. Raznolikost apsorpcijskih područja spektra za pojedino bojilo daje DSSC ćelijama mogućnost primjene pri različitim osvjetljenjima. TiO_2 sloj ima visoki energijski procjep, stoga se samo mali dio sunčevog spektra (ispod 350 nm) apsorbira. Da bi se povećala apsorpcija ostalih dijelova sunčevog zračenja, koristi se monosloj bojila (*eng. dye*) koji pokriva čitavu unutrašnju površinu poluvodičkog sloja. Organske molekule bojila sadrže različite funkcionalne skupine (-COOH, $-H_2PO_3$, $-SO_3H$ itd.) koje olakšavaju injektiranje generiranih elektrona u vodljivu vrpcu poluvodiča. Osnovni parametar kod bojila je razlika između LUMO i HOMO energijske razine, koja je povezana s rubom apsorpcijskog pojasa. Što je razlika između energijskih razina manja, to je apsorpcija bojila pomaknuta prema većim valnim duljinama što uzorkuje povećanje I_{ks}. Međutim, U_{ok} ne može prekoračiti razliku između LUMO i HOMO razina stoga je uvijek potrebno naći optimalnu razliku između energijskih LUMO i HOMO razina koje ovise o incidentnom sunčevom spektru, energiji potrošenoj za injektiranje elektrona u vodljivi sloj poluvodiča i energiji potrošenoj za regeneraciju molekula bojila. Danas se kod izrade DSSC ćelija najviše koriste bojila na bazi kompleksa rutenija. Rutenijevi kompleksi imaju širok apsorpcijski spektar, relativno dug životni vijek i dobru elektrokemijsku stabilnost. Najčešće korišteni rutenijev kompleks kod DSSC ćelije je di-tetrabutilamonij *cis*-bis (diizotiocijanat) bis (2,2′-dipiridil-4,4′-dikarboksilat) rutenij (II), komercijalnog naziva N719, koji omogućuje izradu ćelija s stupnjem pretvorbe od 10 %. Rutenij je rijedak i skup prijelazni metal, stoga se traže jeftiniji metali za zamjenu kao što su Fe, Pt, Cu, Re i Os.[8] Kao alternativa metal – kompleksnim bojilima danas se koriste

organska prirodna ili sintetizirana bojila. Organska bojila su jeftinija i ekološki prihvatljivija od metalnih kompleksa. Posebice su značajna prirodna organska bojila poput ekstrakata različitih dijelova biljki, npr. lišće, latice, cvjetovi, a glavne prednosti korištenja takvih bojila su upravo niska cijena i niski troškovi izrade, jednostavnost izrade, laka dostupnost sirovina, kao i manja štetnost za okoliš.

1.5.3.5. Vodljiva stakla

Vodljiva stakla su prozirni i vodljivi metalni oksidi (*eng. transparent conducting oxide, TCO*) koji su u obliku tankog filma nanose na supstrat (staklo, polimer). Koriste se u elektronici kao: bio senzori, plinski senzori, različiti kontaktni zasloni, elektrokromatski uređaji, LCD zasloni (*eng. liquid crystal displays*), OLED televizori (eng. o*rganic light-emitting diode)*, solarne ćelije, itd. Vodljiva stakla su sastavni dio DSSC ćelija. Od njih se izrađuje fotoaktivna elektroda s prednje i protuelektroda sa stražnje strane ćelije na koju se nanosi katalitički sloj platine. Metalni oksidi su mehanički čvrsti i kemijski stabilni materijali koji moraju zadovoljiti traženu transmitaciju za izradu prozirnih i vodljivih filmova.[32] Dopiranjem se može značajno utjecati na električnu vodljivost filmova (samo pri određenim koncentracijama), najčešće se provodi dopiranje s floridima i antimonom.

1.5.3.5.1. ITO stakla

Dopirani IO (In_2O_3) jedan od najkvalitetnijih prozirnih i vodljivih metalnih oksida. IO se dopira s različitim elementima kao što su Ti, Zr (IZrO) i Sn (In_2O_3:SnO_2) odnosno ITO koji se danas najčešće koristi u elektronici. ITO stakla su n – tip poluvodiča sa širokim energijskim procjepom (3,3 – 4,3 eV). ITO stakla predstavljaju 90 % tržišta za različitu elektroničku primjenu. ITO posjeduje visoku transmitaciju u vidljivom dijelu zračenja i uskim dijelovima IR – zračenja (280 – 2500 nm). Posjeduju dobru adheziju prema supstratu i kemijski su stabilna. Vodljivost ITO stakla je visoka što se postiže dopiranjem kositrom na upražnjena mjesta od kisika. Svojstva ITO tankog filma ovise o načinu nanošenja na supstrat. ITO stakla se mogu pripraviti različitim metodama kao što su: sprej piroliza, laserskom depozicijom, sol-gel postupkom, kemijskim taloženjem iz plinovite faze, magnetronskim raspršavanjem itd. Nanosi se u obliku tankog filma na supstrat (polikarbonati, akrilati, staklo). Nanošenjem filma magnetronskim raspršavanjem temperatura supstrata iznosi od 250 °C do 350 °C, a priprava se vodi s malim deficitom

kisika u filmu pri radio frekvenciji od 13,56 MHz. Sprej pirolizom priprava ITO filma se odvija iz prekursora indijeva klorida ($InCl_3$) i dodatka dopanda kositrovog (IV) klorida hidrata ($SnCl_4 \cdot H_2O$). Film se nanosi na supstrat pri temperaturi od 500 °C pri različitim koncentracijama dopanda. Udaljenost nebulizatora od supstrata iznosi 28 cm, a brzina nanošenja iznosi 1,5 mL/min. Koncentracija Sn održava se konstantnom od 5 mas %. Prilikom korištenja različitih koncentracije od 6,25 mM do 37,5 mM postignuta su sljedeća zapažanja (tablica 2.). [33]

Tablica 2. Električna i optička svojstva ITO tankog filma nanašenog na temperaturi supstrata od 500 °C pri različitim koncentracijama $InCl_3$

c ($InCl_3$), mM	Površinska otpornost, Ω/□	Debljina filma, nm	Transmitacija, %	Specifična otpornost $\times 10^{-3}$ Ω cm	Koncentracija nosača $\times 10^{19}$ 1/cm^3	Mobilnost cm^2/Vs
6,25	355	135	96,8	47,93	1,63	7,99
12,5	193	182	86,4	3,51	6,98	25,45
25,0	132	205	94,4	2,71	7,45	30,95
37,5	210	197	87,6	4,14	6,51	23,18

Najmanja specifična otpornost ($2{,}71 \cdot 10^{-3}$ Ω cm) postignuta je pri koncentraciji od 25 mM $InCl_3$ kao i površinska otpornost od 132 Ω/□ pri čemu je postignuta debljina filma od 205 nm. Također, pri toj koncentraciji zabilježena je visoka transmitacija od 94,4 %. Mobilnost se povećava do koncentracije 25 mM $InCl_3$, nakon čega se smanjuje s daljnjim povećanjem koncentracije. Smanjenje mobilnosti povećanjem koncentracije $InCl_3$ se pripisuje smanjenju koncentracije nosača i veličine kristalnih zrna što uzrokuje povećanje otpornosti. Prilikom nanošenja nanosloja TiO_2 na vodljivi film od In_2O_3 kod DSSC ćelija pri temperaturi 400–500 °C može doći do reakcije s kisikom iz atmosfere što drastično smanjuje električnu provodnost. [34]

1.5.3.5.2. FTO stakla

In_2O_3 se pokazao najboljim materijalom za izradu tankih vodljivih filmova, međutim zbog velike cijene i ograničene količine traže se jeftiniji oksidi koji zadovoljavaju željena

svojstva. Materijal koji je sve zanimljiviji za istraživanje je kositrov oksid, SnO_2. Kositrov oksid je poluvodič n tipa sa širokim energijskim procjepom (E_g = 3.7 eV), otporan je na visoku temperaturu, mehanički je stabilan, posjeduje dobru mobilnost nosača naboja, dosta je jeftiniji od In_2O_3, posjeduje dobra optička svojstva (apsorbira niske valne duljine kod UV-zračenje, propušta vidljivo zračenje i reflektira 90 % infracrvenog zračenja) pogodna za pripravu solarnih ćelija. Dodatkom dopanda kao što je antimon ili fluor povećava se vodljivost filma budući da su oni donori elektrona. Dopiranje fluoridima čini (*eng. flourine doped tin oxide, FTO*) vodljivo staklo. FTO stakla se koriste kao ravni kolektori za selektivno sakupljanje svjetlosti na prozorima, plinski detektori, foto-termalni konvertori, omogućuju termalnu izolaciju kuća itd. Različiti su fizički i kemijski načini dobivanja FTO stakla, a slični su načinima za dobivanje ITO stakla kao što su: kemijsko taloženje iz plinovite faze, isparavanje elektronskim snopom, sol – gel postupkom i sprej pirolizom.

1.5.3.5.3. Priprava SnO_2 tankog filma sprej pirolizom

Tehnikom sprejanja nanosi se otopina na vrući supstrat tvoreći tanki film. SnO_2 se dobiva iz različitih polaznih sirovina kao što su kositrov (IV) klorid $SnCl_4 \cdot nH_2O$ ili kositrov (II) klorid $\cdot nH_2O$, kositrov klorid anhidrid se ne koriste jer reagira s alkoholom. Nedopirani SnO_2 predstavlja n-tip poluvodiča te ne zadovoljava traženu vodljivost stoga se često dopira s fluorom ili antimonom. Dopiranjem s elementima 5. skupine (npr. 1 mol. % Sb) značajno se povećava kvazi koncentracija slobodnih elektrona dok se dopiranjem s većom količinom Sb (~20 mol. %) otpor povećava za 10 redova veličine uslijed porasta amorfne faze u materijalu. Dobivanje SnO_2 filma iz $SnCl_4$ dobro je istražen proces međutim, sve više istraživanja se vrši s $SnCl_2$ koji je jeftiniji od $SnCl_4$ i lakši za rukovanje. Sprej piroliza (slika 17.) se obično provodi na više različitih temperatura koristeći različite koncentracije otopina za sprejanje. Kao polazna sirovina najčešće se koristi $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Dopiranje se provodi najčešće se fluoridima (amonijev biflorid, $NH_4F \cdot HF$) i kloridima (amonijev klorid, NH_4Cl) ili njihovom mješavinom. Istraživanja su pokazala da je najniži električni otpor postignut kod koncentracije $SnCl_2$ od 40 mol. % pri temperaturi od 500 °C. U području koncentracije 40-60 mol. % $SnCl_2$ s dodatkom 1 % $NH_4F \cdot HF$ i pri temperaturi od 450 °C postignuta je najmanja specifična otpornost u iznosu od $1.8 \cdot 10^{-3}$ Ω cm. Koncentracije veće od 1 mol. % $NH_4F \cdot HF$ nisu praktične zbog male topljivosti tog spoja. Najveća transmitacija

u vidljivom području se postiže kod valne duljine od 700 nm, a iznosi od 44 do 58 %. Da bi se ostvarili što bolji rezultati ispitivanja nužno je naći kompromis između zahtjeva za električnu provodnost i prozirnosti. Žarenje u vakuumu je pokazalo puno bolje rezultate u odnosu na žarenje na zraka. Kod vakuuma otpor se smanjuje s trajanjem žarenja do određenog trenutka nakon kojeg pada dok kod žarenja na zraku otpor kontinuirano raste s vremenom žarenja. Prilikom vakuumskog žarenja dolazi do uklanjanja kemisorbiranog kisika što nije slučaj kod žarenja na zraku te se uslijed povećane nestehiometrije sastava smanjuje otpor. [35] U drugom istraživanju uzete su množinske koncentracije $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ u iznosu od 0,32 do 1,29 M (tablica 3.). Koncentracija NH_4F je konstantna i iznosi 1,53 M, što je u prethodnim radovima potvrđeno kao optimum za dobivanje kvalitetnih filmova. Volumen otapala propan-2-ola iznosi 10 mL i konstantan je za vrijeme izvođenja eksperimenta. Protok otopine iznosi 5 mL/min, a kontroliran je zračnim pritiskom od 1,5 kg/cm. Supstrat je zagrijan na temperaturi od 475 °C. [36]

Tablica 3. Parametri nanesenog $F:SnO_2$ tankog filma pri različitim koncentracijama SnO_2

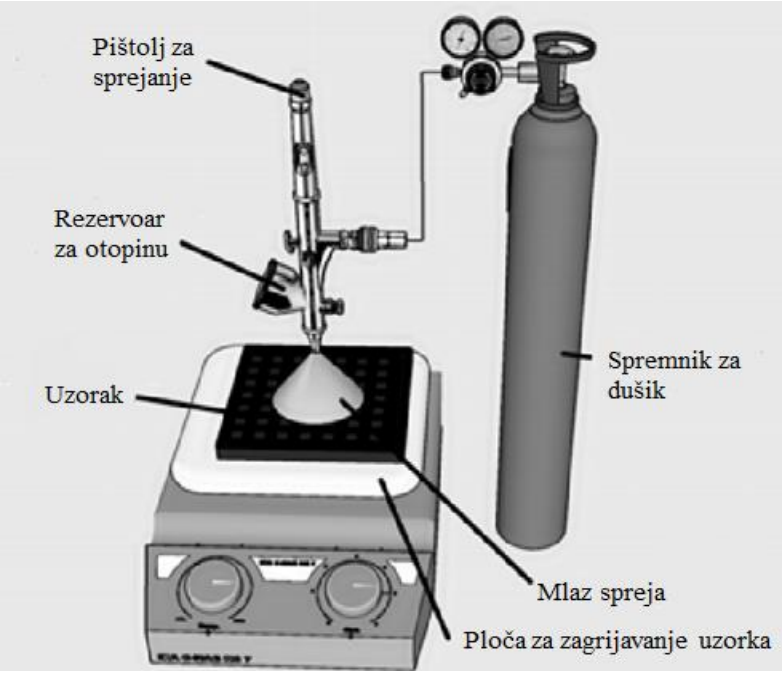
c ($SnCl_4$), mM	Debljina filma, nm	Površinska otpornost, Ω/□	Električna provodljivost $\times 10^2$ 1/Ω cm	Koncentracija nosača, $\times 10^{20}$ 1/cm^3	Mobilnost cm^2/Vs	Veličina zrna kristala, nm
0,32	718	61,6	5,22	1,07	30,48	39,1
0,48	840	20,19	10,21	3,03	21,00	43,5
0,65	925	8,88	13,79	7,43	11,58	44,0
0,81	1000	3,71	26,99	28,99	5,81	48,3
0,97	1075	6,56	13,25	5,51	15,00	46,4
1,13	1100	8,85	5,63	0,88	40,00	45,4
1,29	1108	17,28	2,26	0,25	55,41	43,1

Opaženo je da povećanjem koncentracije do 0,81 M transmitacija se povećava u vidljivom dijelu spektra (350-850 nm), nakon čega se smanjuje s daljnjim povećanjem koncentracije. Površinska otpornost (ρ_s) se smanjuje do koncentracije $SnCl_4$ od 0,81 M pri čemu iznosi 3,71 Ω/□, a daljnim povećanjem koncentracije povećava se površinska otpornost. Također,

i mobilnost (μ) opada do koncentracije 0,81 M nakon čega dolazi do porasta mobilnosti daljnjim povećanjem koncentracije $SnCl_4$. Prosječna veličina kristalnih zrna pri optimalnoj koncentraciji od 0,81 M iznosi 48,3 nm. [37]

1.5.3.5.4. Nanošenje grafita sprej tehnikom

Filmovi bazirani na ugljiku naneseni na različite supstrate pokazuju dobra apsorpcijska svojstva (za infracrveno zračenje), posjeduje izvrsnu električnu vodljivosti, a primjenjuju se u različitim piroelektričnim aplikacijama npr. IR detektori i za solarne ćelije. Grafitni slojevi mogu se nanositi različitim tehnikama na supstrat kao što su tiskanje, CVD metodom, samosklapanjem, mokrom spin tehnikom, elektrosprejanjem, a najčešće se grafit nanosi jednostavnom i pouzdanom sprej tehnikom koja se može kombinirati sa spin tehnikom. Sprej tehnika (slika 17.) je privlačna za proizvodnju grafitnih filmova zbog mogućnosti nanošenja na veće površine, moguće je koristiti dostupne sirovine kao što su grafitne paste i korištenje netoksičnih otapala za pastu, omogućena je lakša kontrola debljine nanesenog sloja i proces proizvodnje je kompatibilan s industrijskom proizvodnjom. Korištenje sprej tehnike u usporedbi s ostalim tehnikama je jeftino, brzo i lako se rukuje s opremom. Pri radu s grafitom sprejanje se provodi pri nižim temperaturama (oko 250 °C) nego kod sprej pirolize s SnO_2 (do 500 °C). [38]



Slika 17. Oprema za sprej tehniku [38]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2. EKSPERIMENTALNI DIO

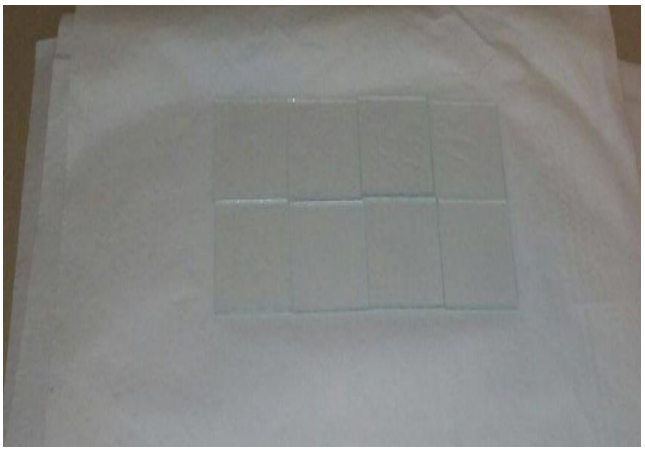
2.1. Korišteni pribor i kemikalije

U eksperimentalnom radu je korišteno sljedeće:

- staklene pločice (50 x 50 mm)
- komercijalna vodljiva stakla (s nanesenim kositrovim dioksidom) Nanocrystalline Solar Cell Kit, proizvođač Institute for Chemical Education, SAD
- etanol, 96 % - tni, denaturirani, proizvođač GRAM-MOL d.o.o., Zagreb, Hrvatska
- sumporna kiselina, 96 % - tna, proizvođač Kemika Zagreb, Hrvatska
- destilirana voda, proizvedena u laboratoriju Zavoda za anorgansku tehnologiju, provodnosti 6 $\mu S\ cm^{-1}$, pH=6,4
- laboratorijska peć DEMITERM EASY 9, proizvođač Elektrosanitarij Sv. Nedelja
- sušionik
- multimetar
- grafit u obliku spreja, proizvođač CRC Industries Europe BVBA, Belgija
- optički mikroskop MXFMS-BD, proizvođač Ningbo Sunny Instruments Co, Kina

2.2. Obrada staklenih uzoraka

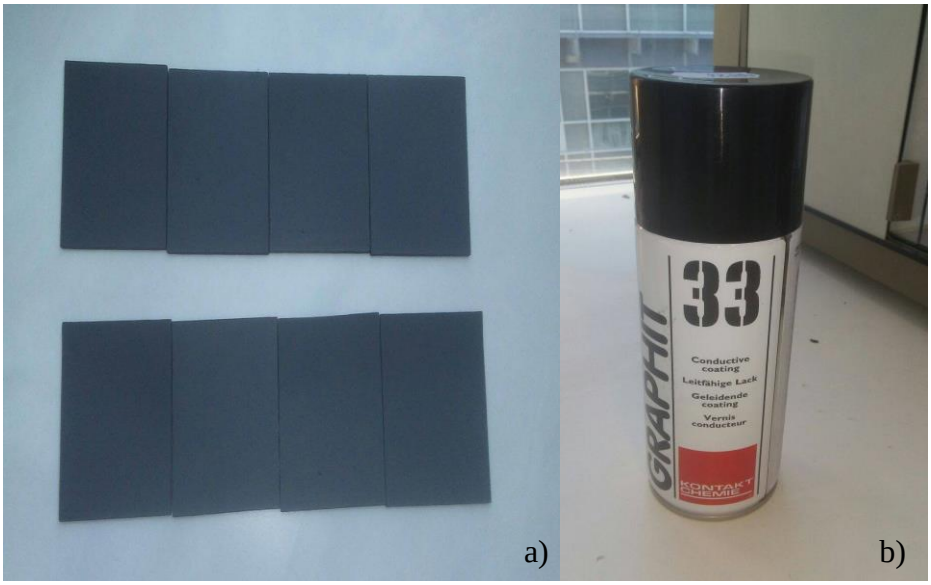
Rubovi 8 stakalaca površine 5 x 5 cm (slika 18.) su mehanički tretirani brušenjem. Nakon brušenja stakalca su ispirana u destiliranoj vodi da bi se uklonile krhotine stakla. Stakalca su zatim nagrizana s 96 %-tnom H_2SO_4 nekoliko minuta i u konačnici isprana s destiliranom vodom i odmašćena 96 %-tnim etanolom nakon čega su spremna za nanošenje grafita.



Slika 18. Uzorci prozorskog stakla

2.3. Nanošenje grafitnog sloja

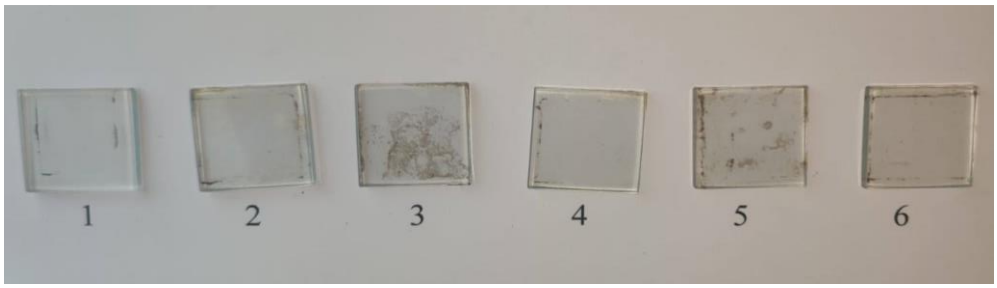
Grafit se nanosi sprejanjem (slika 19.) u trajanju od nekoliko sekundi dok se grafit jednoliko rasporedi po površini stakalaca.



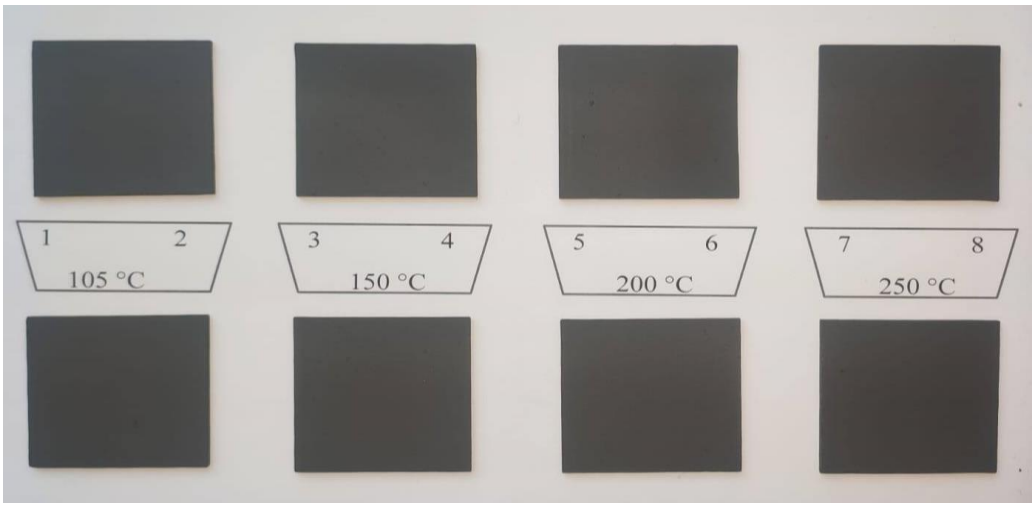
Slika 19. a) Naneseni sloj grafita na stakalcima, b) grafitni sprej

2.4. Pečenje grafitnog sloja

Nakon nanošenja grafita, uzorci stakla se suše pri 105 °C u sušioniku uz 6 komercijalnih vodljivih stakalaca (slika 20.) u trajanju od 1 sat. Nakon sušenja po dva uzorka stakla se peku pri temperaturi od 150, 200 i 250 °C (slika 21.) u vremenu od 30 minuta.



Slika 20. Komercijalna vodljiva stakalca



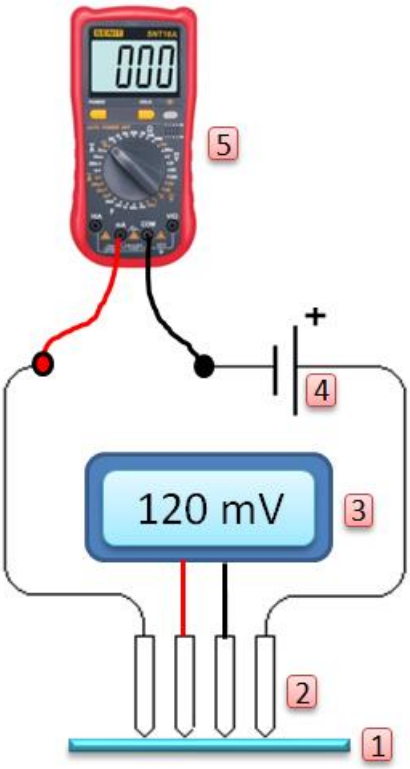
Slika 21. Grafitni filmovi na stakalcima pečeni pri temperaturama od 105 °C, 150 °C, 200 °C i 250 °C

2.5. Mjerenje površinske otpornosti grafitnog sloja

2.5.1. Izrada uređaja za mjerenje površinske otpornosti

Mjerenje otpora između dvije elektrode često daje različite rezultate ovisno o mjestu mjerenja na stakalcu i naravno o udaljenosti mjernih kontakata. Radi ujednačavanja mjerenja korisno je imati sondu s kontaktima na uvijek jednakoj udaljenosti, uz stalan izvor istosmjernog napona pri čemu se mjeri struja između dvije elektrode te napon između druge dvije elektrode. Uveden je pojam površinske otpornosti kao mjera za procjenu kvalitete

vodljivog tankog filma pa tako i stakalaca s vodljivim filmom za solarne ćelije. Jedinica za površinsku otpornost je Ω/□ (čita se: Ohma po kvadratu). Ovo odgovara otporu između dva suprotna kuta kvadrata površine materijala koji se mjeri, pri čemu kvadrat može biti bilo koje veličine. Vrijednost se može odrediti upotrebom sonde s četiri kontakta, kao što je prikazano na slici 22.



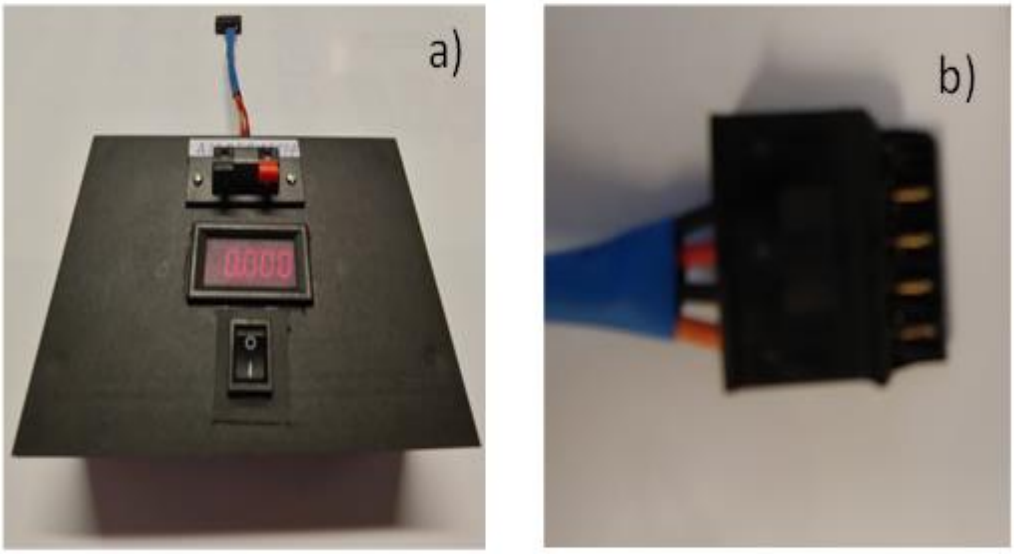
Slika 22. Shematski prikaz mjerenja površinske otpornosti: 1-vodljivo stakalce, 2-kontakti sonde, 3-precizni digitalni voltmetar, 4-izvor istosmjernog napona, 5-digitalni miliampermetar

Ako kroz film prolazi poznata struja između vanjskih kontakata, a napon se mjeri između unutarnjih kontakata, površinski otpor se izračuna prema jednadžbi 19:

$$R\square = \frac{V}{I} \cdot \frac{\pi}{ln2} \tag{19}$$

gdje je $R\square$ - površinski otpor, Ω/□; V- istosmjerni napon, V; I – istosmjerna struja. A.

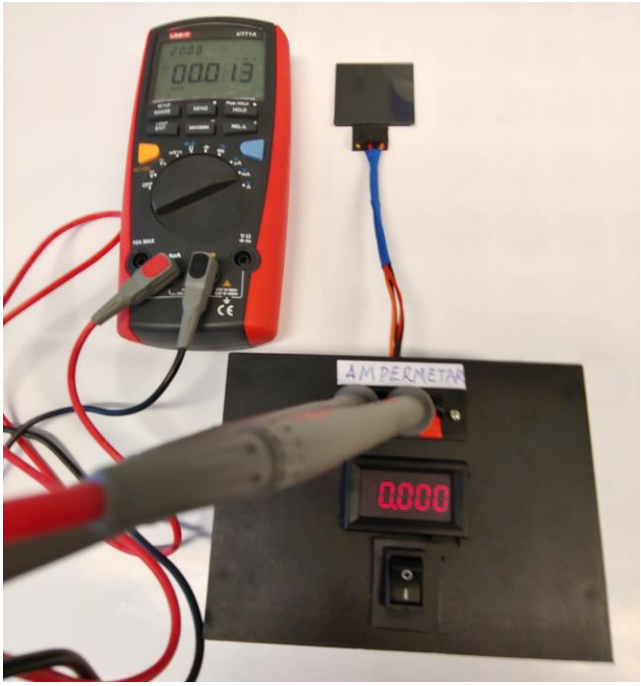
Bitno je da je razmak između kontakata jednak, debljina filma mnogo je manja od razmaka kontakata, a razmak kontakata je puno manji od širine filma. Ove uvjete lako je zadovoljiti. Za izradu sonde poslužio je komercijalni kabel s kontaktima za SATA tvrdi disk, koji je prilagođen tako da su ostavljena četiri pozlaćena kontakta s jednakim razmakom od 3 mm. U prikladno kućište smješten je ugradbeni digitalni voltmetar, model VM533, rezolucije ± 1 mV, baterija s prekidačem za napajanje voltmetra napona 9 V, baterija od 1,5 V koja služi kao izvor istosmjernog napona, te kontakti za priključivanje digitalnog multimetra koji će mjeriti istosmjernu struju. Sklopljen uređaj prikazan je na slici 23.



Slika 23. Uređaj za određivanje površinske otpornosti a) i sonda s kontaktima b)

2.5.2. Postupak određivanja površinske otpornosti

Za određivanje površinske otpornosti korišten je uređaj opisan u poglavlju 2.5.1., na koji je priključen digitalni multimetar UT 71, koji se uključi i postavi na miliampersko područje za istosmjernu struju. Uključi se prekidač za napajanje ugrađenog digitalnog voltmetra i zaslon pokazuje vrijednost 0,000 V. Mjerna sonda se nasloni na vodljivu grafitnu površinu stakalca i na zaslonu voltmetra se očita napon te na multimetru struja u mA. Postupak je prikazan na slici 24.



Slika 24. Mjerenje napona i struje za određivanje površinske otpornosti

Dobivene vrijednosti se upišu u tablicu. Postupak se ponovi za sva vodljiva stakalca te se izračuna površinska otpornost za pojedino stakalce. Radi usporedbe određena je površinska otpornost i komercijalnih vodljivih stakalaca iz seta za DSSC čije su vrijednosti napona i struje te izračunata površinska otpornost prikazani u tablici 4.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Rezultati određivanja površinske otpornosti

Uzorcima slojeva grafita (pri različitim temperaturama pečenja) i komercijalnim vodljivim stakalcima izmjereni su parametri struja (mA), napon (mV), specifična električna otpornost (Ω/cm) i izračunata je površinska otpornost (Ω/□). Rezultati mjerenja za komercijalna vodljiva stakalca prikazani su u tablici 4., a za stakalca sa grafitnim slojem u tablici 5. Mjerenja su provedena na način da su kontakti uređaja u dodiru s površinom grafitnih filmova.

Tablica 4. Rezultati ispitanih parametara za komercijalna vodljiva stakalca

Komercijalno vodljivo stakalce	Specifična električna otpornost, (R_s), Ω/cm	Napon, mV	Struja, mA	Površinska otpornost (ρ_s), Ω/□
1	25,06	226	61,7	16,59
2	14,68	151	67,61	10,12
3	15,79	227	60,87	16,89
4	12,99	161	66,67	10,94
5	16,21	134	55,24	10,99
6	15,76	188	54,31	15,68
Sr. vrijednost	16,75	181,17	61,07	13,54

Tablica 5. Rezultati ispitanih parametara za staklaca sa grafitnim slojem

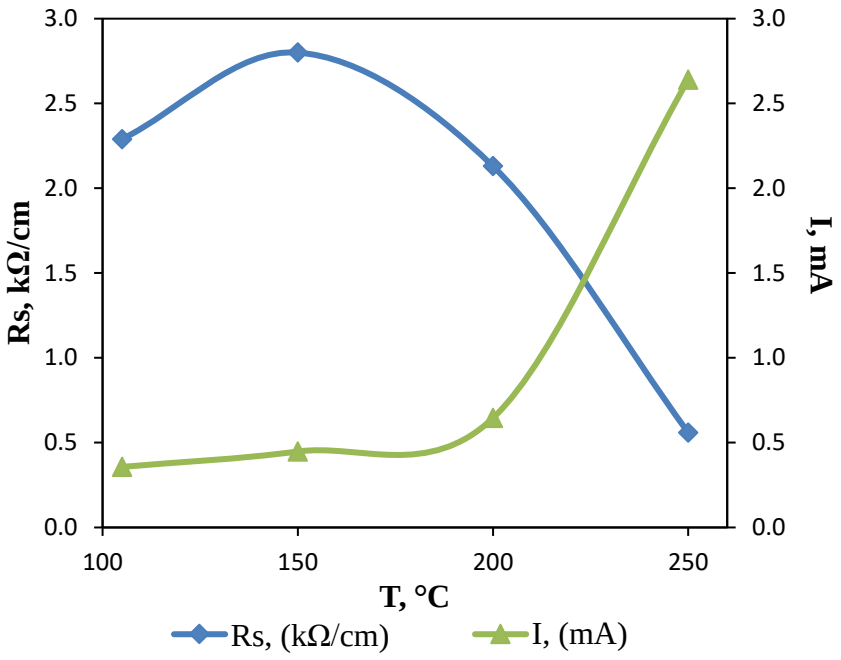
Stakalca s grafitnim slojem	Temperatura pečenja, °C	Specifična električna otpornost (R_s), kΩ /cm	Napon, mV	Struja, mA	Površinska otpornost (ρ_s), Ω/□
1	105	2,28	232	0,359	2927,465
2	105	2,30	232	0,355	2960,451
3	150	2,89	338	0,493	3105,761
4	150	2,70	333	0,403	3743,151
5	200	2,70	349	0,661	2391,785
6	200	1,56	326	0,629	2347,822
7	250	0,62	291	2,440	540,258
8	250	0,50	318	2,835	508,127

Ispitivanje komercijalnih stakalaca se provelo u svrhu provjere valjanosti same mjerne opreme, a na temelju dobivenih podataka iz kojih su uzete srednje vrijednosti zaključeno je da je oprema ispravna jer dobiveni rezultati odgovaraju podacima koje je naveo proizvođač. Rezultati mjerenja za komercijalna i grafitna stakalca su uspoređivani preko srednjih vrijednosti (tablica 6.) zbog lakšeg grafičkog prikaza kao i zbog jasnijeg prikaza rezultata.

Tablica 6. Srednje vrijednosti ispitanih parametara za stakalca sa grafitnim slojem

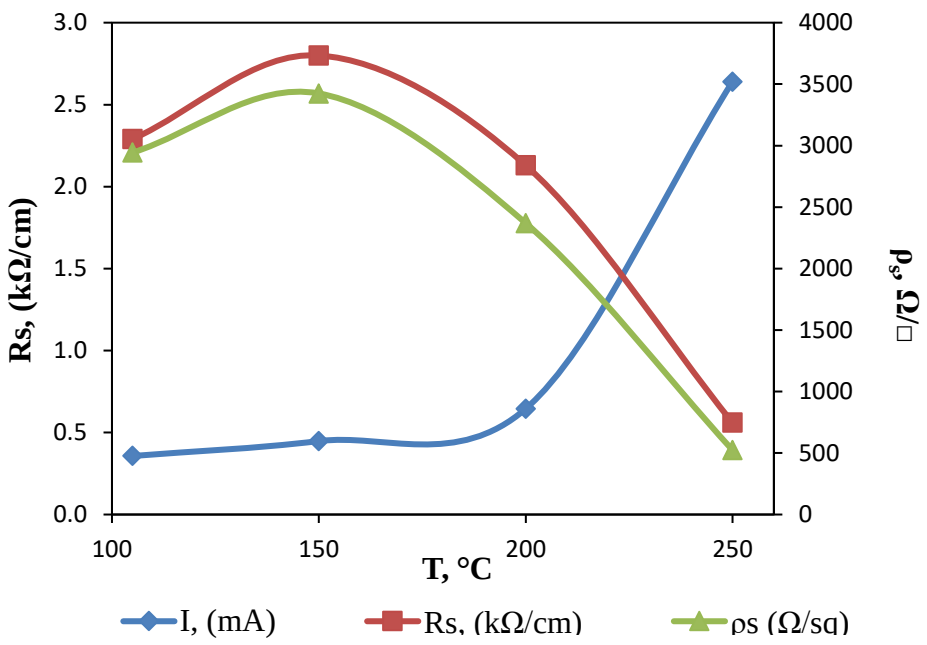
Srednje vrijednosti				
Temperatura pečenja (T), °C	Specifična električna otpornost (R_s), kΩ/cm	Napon (U), mV	Struja (I), mA	Površina otpornost (ρ_s), Ω/□
105	2,29	322	0,357	2943,958
150	2,8	319	0,448	3424,456
200	1,83	320	0,645	2369,804
250	0,56	303	2,638	524,193

Nakon pečenja pri temperaturi 105 °C dobiveni rezultati na dva različita mjesta na površini grafitnog sloja su pokazala veliki specifični električni otpor 2,29 kΩ/cm za razliku od komercijalnih stakalaca kojima je izmjereni otpor reda 16,75 Ω /cm i struja (0,357 mA) koja je manja za 170 puta u odnosu na srednju vrijednost za komercijalna stakla što znači da grafitna stakalca pečena pri ovoj temperaturi nemaju nikakvu praktičnu upotrebu. Površinska otpornost je velika i iznosi 2943,96 Ω/□. Nakon pečenja pri temperaturi 150 °C dobivaju se veći iznosi specifičnog otpora od 2,8 kΩ/cm, ali uz veću struju (0,448 mA) u odnosu na obradu pri 105 °C. Stakalca pečena na ovoj temperaturi također nemaju nikakvu uporabnu vrijednost. Pečenjem na temperature 200 °C dolazi do očekivanog pada električne otpornosti do 1,83 kΩ/cm i porasta struje do 0,645 mA, no unatoč padu otpora još uvijek nisu postignuti pogodni rezultati. Pri temperaturi 250 °C postižu se najbolji rezultati tj. najmanji specifični električni otpor (0,56 kΩ/cm) i površinski otpor (524,193 Ω/□). Primjećuje se naglo smanjenje površinske otpornosti za skoro 5 puta što pokazuje da je temperatura od 250 °C najbolja za pečenje grafitnog sloja. Dobivena struja od 2,638 mA pokazuje zadovoljavajuće rezultate kao tankoslojni vodljivi film.



Slika 22. Ovisnost struje i specifične električne otpornosti o temperaturi pečenja

Grafička ovisnost struje i specifične električne otpornosti o temperaturi pečenja filmova (slika 22.) pokazuje blagi porast struje od 105 °C do 200 °C nakon čega do 250 °C slijedi nagli linearni rast struje do vrijednosti 2,64 mA. Specifična električna otpornost ima najveću vrijednosti pri 150 °C gdje iznosi 2,8 kΩ/cm nakon čega slijedi blagi pad otpornosti do 200 °C, a zatim i nagli pad specifične električne otpornosti do temperature 250 °C pri čemu iznosi 0,56 kΩ/cm što pokazuje da se tek nakon 200 °C grafit počinje pokazivati zadovoljavajuće rezultate iako je površinska otpornost i dalje razmjerno velika i oko 40 puta veća u odnosu na komercijalna vodljiva stakla. Također, vrijeme pečenja može se smatrati razlogom ovakvim rezultatima (nakon sušenja 1 sat pri 105 °C) stoga je nužno ispitati utjecaj vremena pečenja da bi se stvorila detaljnija slika kvalitete grafitnog sloja.



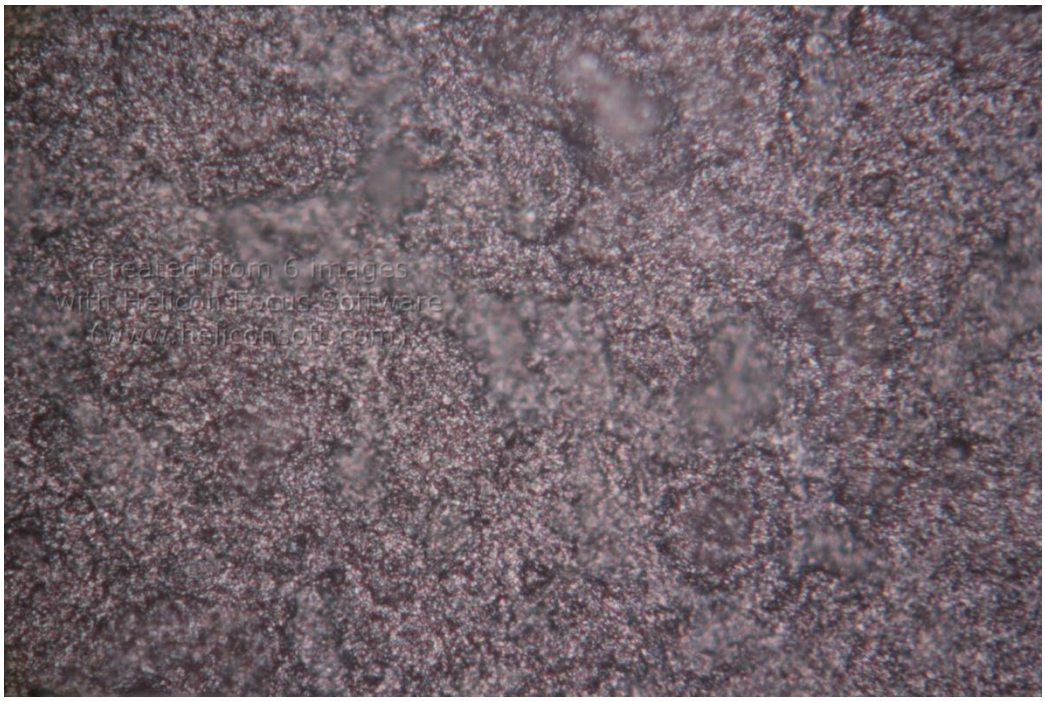
Slika 23. Ovisnost specifičnog električnog i površinskog otpora o temperaturi pečenja grafitnih filmova

Slika 23. predstavlja grafički prikaz ovisnosti specifičnog električnog i površinskog otpora o temperaturi pečenja grafitnih filmova. Ovisnost specifičnog električnog otpora (y-os) o temperaturi pečenja (x-os), identična je kao na prethodnom grafu. Specifična električna otpornost u ovisnosti o temperaturi pečenja ima skoro isti oblik krivulje kao i krivulja ovisnosti površinske otpornosti (z-os) o temperaturi pečenja grafitnih filmova. Najveća vrijednost površinskog otpora se postiže pri temperaturi od 150 °C, a iznosi 3424,46 Ω/□. Iako otpor raste do 150 °C primjećuje se blagi porast struje od 0,357 do 0,448 mA čemu je razlog nejednolikost površine zbog nedovoljnog broja nanesenih slojeva grafita te uslijed mjerenja dolazi do oštećenja same površine grafita što u konačnici daje varljive rezultate. Od 150 do 200 °C površinska otpornost postiže blag pad, a od 200 do 250 °C postiže nagli pad do vrijednosti 524,19 Ω/□.

3.2. Mikroskopska analiza uzoraka grafita

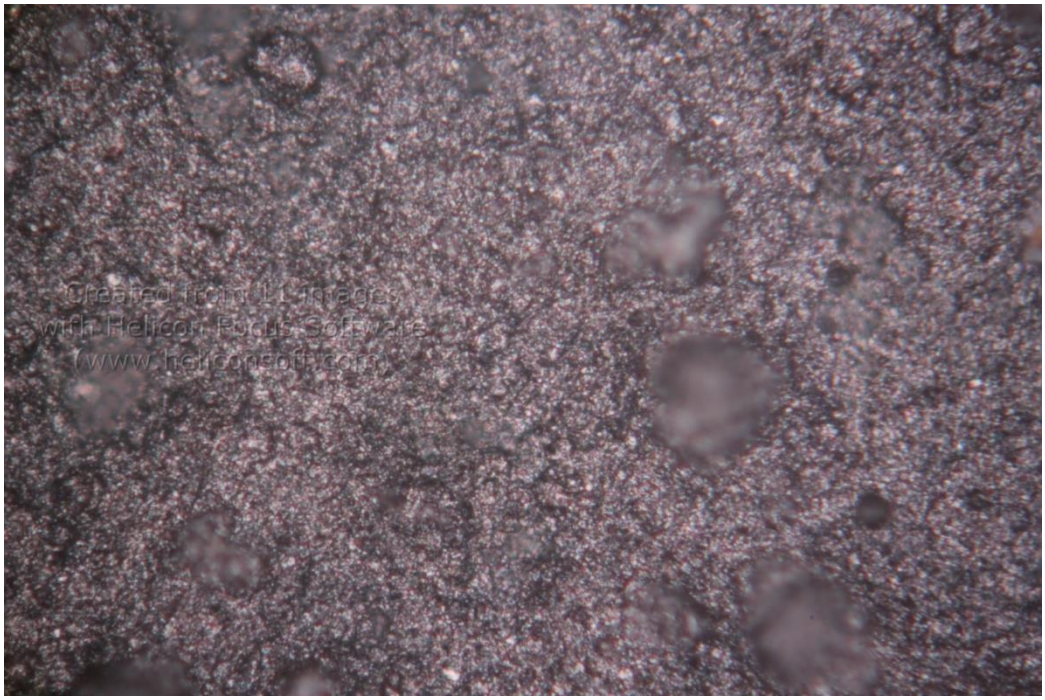
Mikroskopska analiza uzoraka grafita provedena je na Zavodu za elektrokemiju i zaštitu. Površina ispitivanog uzorka je analizirana optičkim mikroskopom MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments Co. pri različitim uvećanjima (od 50x, 200x i 500x) te je fotografirana

digitalnim fotoaparatom. Za svaki ispitivani uzorak snimljen je veći broj slika koje su računalno renderirane i spojene u jednu.



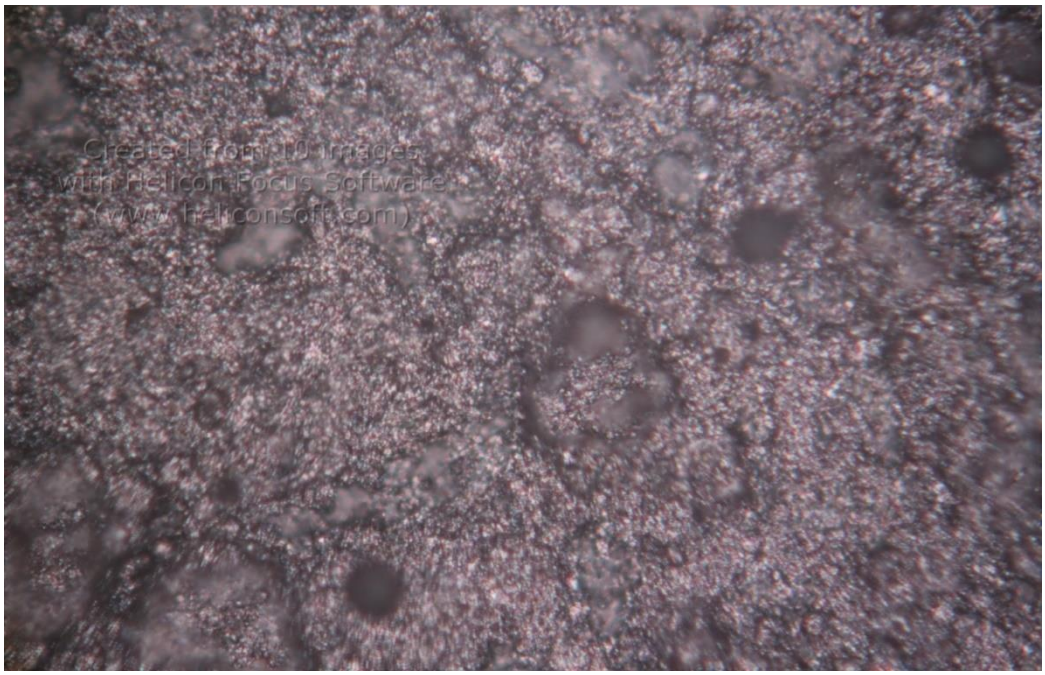
Slika 24. Površina grafitnog sloja pečenog pri 105°C pri uvećanju od 500x

Mikroskopska analiza površine grafita pečenog pri 105 °C (slika 24.) pri povećanju od 500x pokazuje relativnu nejednolikost površine. Na površini nije vidljiv nikakav znak rekristalizacije odnosno srastanja zrna. Grafitni sloj nije zadovoljavajuće vodljivosti jer je otapalo zaostalo u strukturi grafita. Slika nije izrazite rezolucije zbog refleksije svjetla od površine grafita stoga je mikroskopija uzoraka izvedena u mraku da bi se utjecaj refleksije što više smanjio.



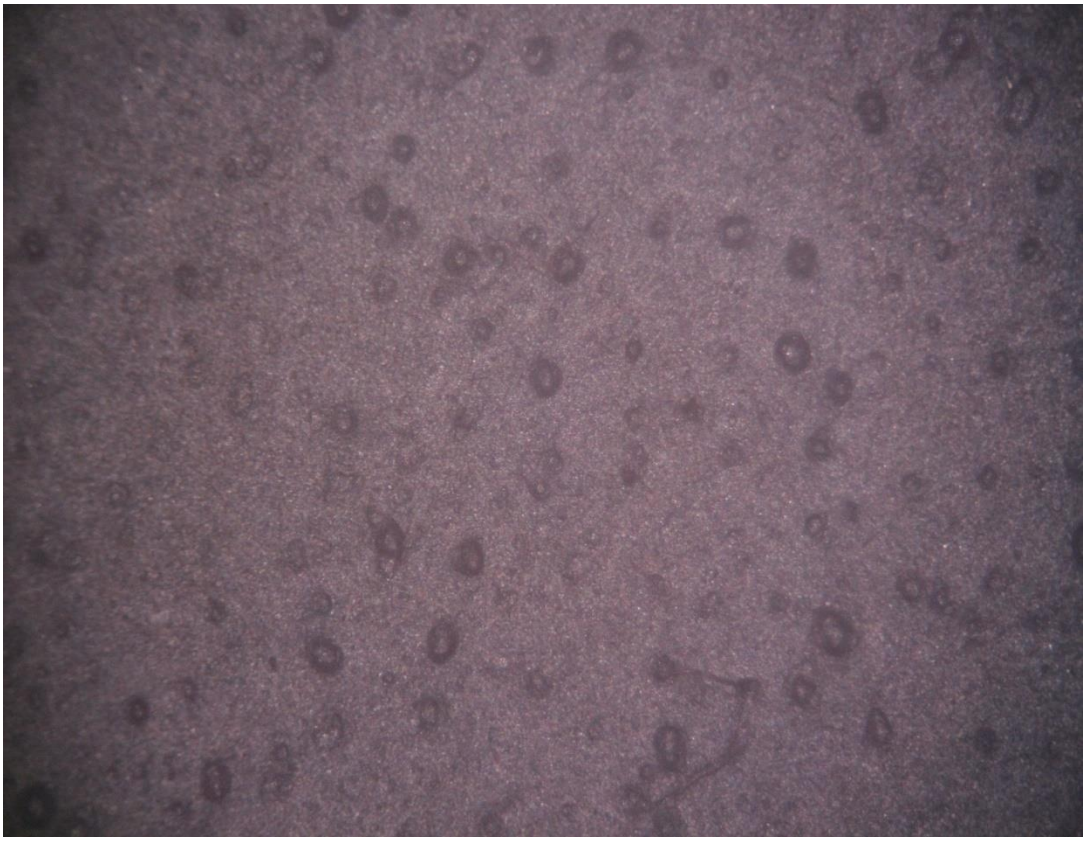
Slika 25. Površina grafitnog sloja pečenog pri 150 °C pri povećanju od 500x

Mikroskopska analiza površine grafita pečenog pri 150 °C pri povećanju od 500x (slika 25.) ne pokazuje bitne promjene od pečenja pri 105 °C. Mogu se zamijetiti jasnije granice zrna u odnosu na obradu pri 105 °C.



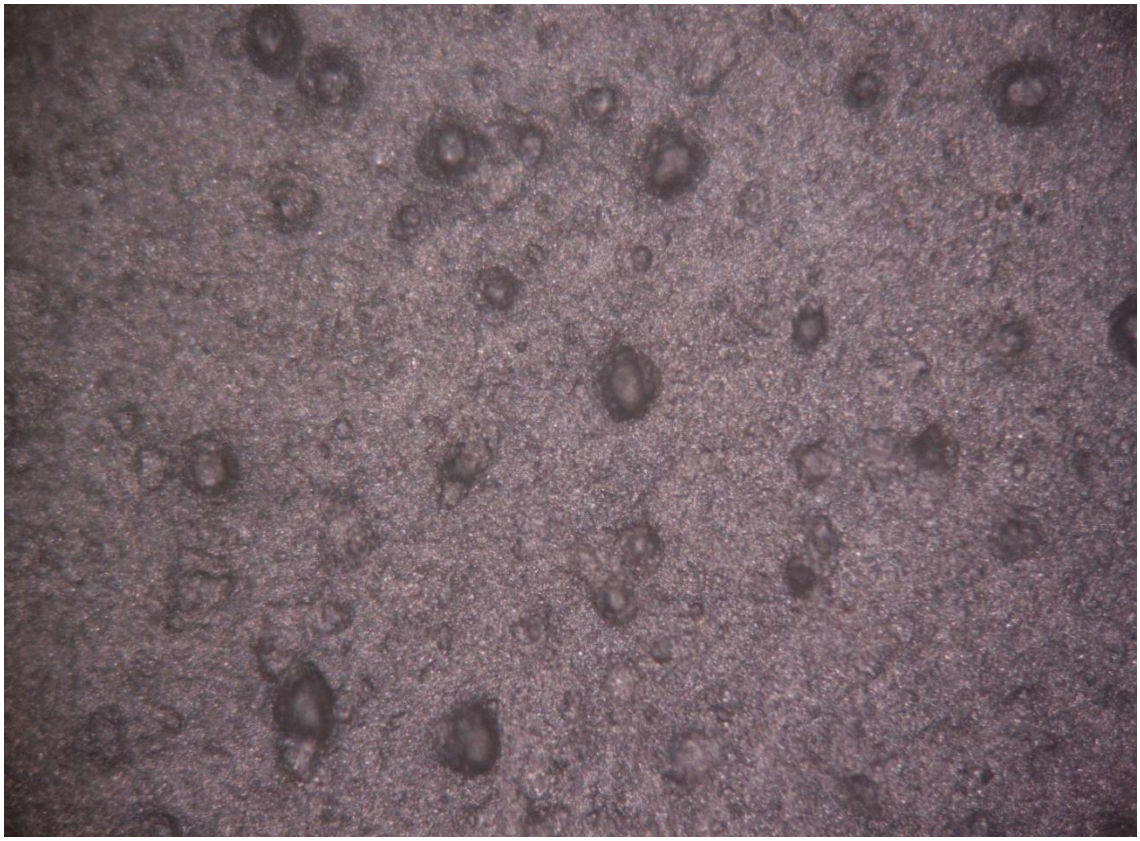
Slika 26. Površina grafitnog sloja pečenog pri 200 °C pri uvećanju od 500x

Mikroskopskom analizom površine grafita pečenog pri 200 °C pri povećanju 500x (slika 26.) pokazuje određene udubine na površini koje nisu bile prisutne na prethodnim uzorcima što bi moglo značiti da na temperaturama većim od 200°C započinje proces rekristalizacije.



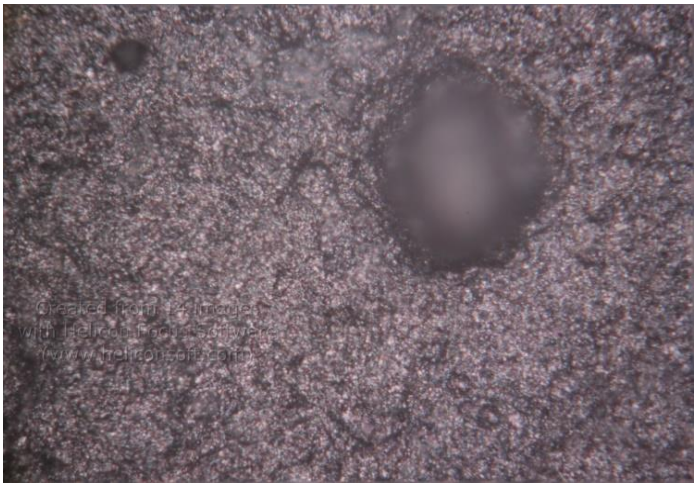
Slika 27. Površina grafitnog sloja pečenog pri 250 °C pri uvećanju od 50x

Mikroskopska analiza površine grafita pečenog pri 250 °C pri uvećanju od 50 x (slika 27.) pokazuje vidljive promjene u odnosu na pečenje filma pri nižim temperaturama. Pojavljuje se mnoštvo udubina ili neravnina na površini uzorka. Razlog tomu je isparavanje organskog otapala u kojem je grafit u spreju dispergiran (izopropanol), kao i početak rekristalizacije.



Slika 28. Površina grafitnog sloja pečenog pri 250 °C pri uvećanju od 200x

Povećanjem slike površine od 200x (slika 28.) jasnije su vidljive udubine na površini grafita kao i granice zrna.



Slika 29. Površina grafitnog sloja pečenog pri 250 °C pri uvećanju od 500x

Povećanje segmenta površine na 500x (slika 29.) potvrđuje početak rekristalizacije, međutim za detaljnije istražiti taj proces nužno je ispitati toplinsku obradu grafita na temperaturama većim od 250 °C (iako su u literaturi navedene temperature od 200 do 250 °C) u dužem vremenu pečenja (do 1 sat), te ispitati i usporediti kristalografiju uzoraka. Mikroskopskom analizom površine grafita potvrđeno je da je uzorak grafita toplinski obrađen na 250 °C najpogodniji.

4. ZAKLJUČAK

4. ZAKLJUČAK

Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Sprej tehnika je pouzdana i jeftina metoda nanošenja tankih vodljivih filmova što je dokazano postignutim zadovoljavajućim svojstvima nanesenog grafitnog filma.
- Grafitni filmovi pečeni pri 105, 150 i 200 °C imaju relativno visoke vrijednosti specifičnog električnog otpora kao i površinske otpornosti.
- Pečenjem grafitnog filma pri temperaturi od 250 °C postižu se optimalni rezultati, postignuta je specifična električna otpornost iznosi 0,56 kΩ/cm, a površinska otpornost iznosi 524,193 Ω/□, što je za skoro 5 puta manja površinska otpornost u odnosu na grafitni film pečen pri 200 °C.
- Mikroskopija površine grafitnih filmova pečenih pri temperaturama od 105, 150 i 200 °C ukazuje na kompaktnost grafitnog filma bez vidljivih promjena na površini.
- Mikroskopija površine grafitnog filma pečenog pri temperaturi od 250 °C pokazuje vidljive promjene na površini grafita što se može smatrati početkom rekristalizacije i potpunim isparavanjem otapala sadržanog u grafitnom spreju.

5. LITERATURA

5. LITERATURA

1. Lj. Majdandžić, Solarni sustavi, Graphis, Zagreb 2010.
2. L. M. Fraas, Low - Cost Solar Electric Power, Springer International Publishing, Cham 2014.
3. URL:https://www.neweurope.eu/article/africas-largest-solar-park-provides-green-energy-for-1-million-homes-in-egypt (17. 3 .2020.)
4. URL:https://www.thoughtco.com/the-photoelectric-effect-2699352 (25. 5. 2020.)
5. Lj. Majdandžić, Fotonaponski sustavi, Tehnička škola Ruđera Boškovića u Zagrebu, Zagreb, 2013.
6. P. Kulišić, J. Vuletin, I. Zulin, Sunčane ćelije, Školska knjiga, Zagreb 1994.
7. T. Betti, Testiranje fotonaponskih modula u realnim uvjetima, magistarski rad, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Splitu, Split, 2005.
8. L. A. Dobrzański, A. Drygała, M. Giedroć, M. Macek, Monocrystalline silicon solar cells applied in photovoltaic system, Journal of Achievments in Materials and Manufacturing Engineering, 53/1 (2012) 7 – 13.
9. URL:https://www.redarc.com.au/poly-vs-mono-vs-amorphous-know-the-difference (17.3.2020)
10. S. Roy, A. Pattanayak, S. P. Duttagupta, Enhancement in absorption of amorphous Si solar cell by using conducting anti-reflection coating and plasmonic nano-structured back reflector, Centre for Research for nanotechnology and Science, Indian Institute of Technology Bombay, 2016.
11. Bit-Na Go, Yang Doo Kim, Kyoung suk Oh, Chaehyun Kim, Hak-jong Choi, Heon Lee, Improved conversion efficiency of amorphius Si using mesophourus ZnO pattern, Nanoscale Research Letters, (2014) 9-486.
12. URL:https://www.aliexpress.com/item/32899655032.html (21 . 3. 2019.)
13. Antonio Luque and Steven Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
14. URL:https://phys.org/news/2011-06-efficiency-flexible-cdte-solar-cell.html(25.3. 2020.)
15. E. Ghanbari, M. Zahedifar, M. Moradi, Improving CIGS thin film by evaporation of CIGS nanoparticles without phase change, Springer Nature, A (2019) 125-327.

16. URL:https://www.iw-cigstech.org/committee.html (23.3.2020)
17. V. Aroutiounian, S. Petrosyan, A. Khachatryan, Quantum Dot Solar Cells, Journal Of Applied Physics, 89 (2001) 4458-4497.
18. URL:https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_dot_solar_cell (25.3.2020.)
19. G. Li, R. Zhu and Y.Yang, Polymer solar cells, Nature Photonics, 6 (2012) 153-161
20. A. S. Iskander, Polymer Solar Cells, BTL Nederland Insights, 2 (2019) 1-5
21. A. A. Darbani, Polymer Solar Cells, Solar Cells, 21 (2015) 1076–1081.
22. URL:https://www.pinterest.com/pin/174584923041135627/ (24.3.2020.)
23. R. Campesato, A. Tukiainen, A. Aho, G. Gori, R. Isoaho, E. Greco, M. Guina, 31% European InGaP/GaAs/InGaNAs Solar Cells For Space Application, E3S Web of Conferences 16 (2017) 1-5.
24. R.R..King, Prog. Photovolt: Res. Appl. 20 (2012) 801-815.
25. P. Dabić, D. Barbir, Novi anorganski materijali, Laboratorijske vježbe, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2013.
26. URL:https://www.x-mol.com/paper/5612574 (26.3. 2020.)
27. Michael Gratzel: Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells Inorg. Chem. 44, 20 (2005), 6841–6851.
28. A. Antonini, V. Borzatta, G. Gorni, C. Martelli, F. Martina, F. Matteucci, I. Zama, Dye-sensitized solar cells: from lab to fab, Daunia Solar Cell, 2010.
29. B. Roose, S. Pathak, U. Steiner, Doping of TiO_2 for sensitized solar cells, Royal society of chemistry, 44 (2015) 8326-8349.
30. N. Shahzad, F. Risplendi, D. Pugliese, S. Bianco, A. Sacco, A. Lamberti, R. Gazia, E. Tresso, G. Cicero, Comparison of Hemi-□uaraine Sensitized TiO_2 and ZnO Photoanodes for DSSC Applications, J. Phys. Chem. C. 2013, 117, 44, 22778–22783.
31. D. Scheunemann, S. Wilken, J. Parisi, H. Borchert, Charge carrier loss mechanisms in $CuInS_2$/ZnO nanocrystal solar cells, Physical Chemistry Chemical Physics, 18 (2016) 16258 – 16265.
32. W. R. Saleh, A. Assi, M. Al-Ansari, Prepared SnO_2 conductive glass by spray pyrolysis and enhancement conductivity to use as substrate for counter electrode of DSSC, International Journal of Basic and Applied Science, 3 (2014) 119-126.

33. A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, V. Ganesan, C.H. Bhosaleon, Effect of precursor concentration on the properties of ITO thin films, Journal of Alloys and Compounds, 464 (2008) 387-392.
34. M. Okuya, K. Ohashi, T. Yamamoto, J. Madarász, Preparation of SnO_2 transparent conducting films for dye-sensitized solar cells by SPD technique, Electrochemistry, 76 (2008) 2 132-135.
35. s R. Krishnakumar, A. S. Lakshmanan, K. Ramakrishnan, V. Subramanian, C. V. Suryanarayan, Preparation of thin fllm transparent tin oxide conducting contacts, Bulletin of electrochemistry, 1 (1985) 2 185-191.
36. A. V. Moholkar, S. M. Pawar, K. Y. Rajpure, C. H. Bhosale, Effect of concentration of $SnCl_4$ on sprayed fluorine doped tin oxide thin films, Journal of Alloys and Compounds, 455 (2008) 440–446.
37. Darsikin, Z. Arifin, Nasar, S. Saehana, Preliminary, Study in fabricating fluorine-doped tin oxide by using spray pyrolysis methods, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 395 (2018) 899-1757.
38. C. Chirila, M. Botea, A. Iuga, A. G. Tomulescu, L. Balescu, A. C. Galca, A. G. Boni, L. Leonat, I. Pintilie, L. Pintilie, Carbon-based sprayed electrodes for pyroelectric applications, Plos One, 8 (2019) 1-14.