

## Poboljšanje apsorpcionih svojstava TiO<sub>2</sub> nanocevi pomoću CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskita kao fotosenzitivizatora

MILICA P. STEFANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnoško-metalurškog  
fakulteta doo, Beograd

JELENA D. VUJANČEVIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

RADA P. PETROVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

MARIJA S. STEVANOVIĆ, Univerzitet u Beograd

Inovacioni centar Tehnoško-metalurškog fakulteta doo, Beograd

DORDE T. JANACKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 621.383.51

DOI: 10.5937/tehnika2201015S

*Organsko-neorganski perovskiti su privukli veliku pažnju istraživača zbog visoke apsorpcije u vidljivom delu spektra i jeftine proizvodnje. Apsorbovanjem svetlosti dolazi do stvaranja para elektron-šupljina. U cilju razdvajanja nosilaca naelektrisanja, perovskit se kombinuje sa TiO<sub>2</sub> što ima za posledicu spontani prelazak elektrona sa perovskita na TiO<sub>2</sub>. Ovo istraživanje je imalo za cilj povećanje dodirne površine između nanocevi TiO<sub>2</sub> i perovskita punjenjem nanocevi perovskitnim materijalom. Rastvor metilamonijum olovo(II)-bromidnog perovskita (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>) u dimetilformamidu (DMF) je deponovan na anodizacijom sintetisane TiO<sub>2</sub> nanocevi pomoću sistema visokog vakuuma i inertnog gasa. Postupak je uključivao degazaciju uzorka u visokom vakuumu u trajanju od 3 h na 200 °C, hlađenje uzorka, a zatim nanošenje rastvora CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> u DMF-u, uz naknadni tretman inertnim gasom (N<sub>2</sub>) u cilju ostvarenja natpritiska, što je omogućilo punjenje nanocevi perovskitnim materijalom. Difuzno-refleksiona spektroskopija pokazala je da taloženje CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> poboljšava apsorpciona svojstva TiO<sub>2</sub> nanocevi. I-V karakteristike uzorka pokazale su fotodiodno ponašanje i histerezisnu krivu, koja je karakteristična za perovskitni materijal. Vrednost struje uzorka snimljenim pod vidljivom svetlošću iznosila je 46 μA bez primene prednapona, dok je nakon primene prednapona iznosila 76 μA. Rezultati rada ukazuju da je napravljena perovskitna fotodioda sa povećanim kontaktom između TiO<sub>2</sub> i perovskita, koja predstavlja osnovu za buduću konstrukciju solarnih ćelija.*

**Ključne reči:** titanijum(IV)-oksid nanocevi, perovskit, strujno-naponske karakteristike, fotostruja

### 1. UVOD

Na godišnjem nivou globalna potrošnja električne energije iznosi 10 TW, koja po procenama stručnjaka do 2050. godine može da dostigne čak 30 TW [1]. Kako kvalitet života na Zemlji umnogome zavisi od količine električne energije, postavlja se pitanje kako rešiti problem iscrpljivanja nalazišta i zaliha fosilnih energenata (ugalj, nafta i gas). Sagledavajući negativne

posledice tehnološkog napretka, istraživači rade na pronalaženju ekoloških alternativa fosilnim gorivima i razvijanju ekonomski isplativih postupaka za njihovu eksploataciju. Zahvaljujući sposobnosti iskorišćenja solarne energije koja dospeva na Zemlju, fotoaktivni materijali imaju poseban značaj u misiji očuvanja Zemlje. Među fotoaktivnim materijalima, titanijum(IV)-oksid se izdvaja zbog niza prednosti, kao što su hemijska stabilnost, netoksičnost, biološka inertnost, otpornost na koroziju, ali i ekonomski prihvatljiva cena.

Zahvaljujući mogućnosti apsorbovanja svetlosti i pretvaranja iste u električnu struju, TiO<sub>2</sub> ima široku primenu u optoelektronici (fotodetektor i solarne ćelije). TiO<sub>2</sub> apsorbuje zračenje talasnih dužina manjih od 390 nm, tačnije UV oblasti, koju čini do 5% sunčeve svetlosti. Kako bi se bolje iskoristio vidljivi deo

---

Adresa autora: Milica Stefanović, Univerzitet u Beogradu, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd, Karnegijeva 4

e-mail: m.stefanovic@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 23.01.2022.

Rad prihvaćen: 04.02.2022.

spektra sunčeve svetlosti, neophodno je poboljšati apsorpcione osobine TiO<sub>2</sub>. Jedan od načina poboljšanja fotoaktivnosti TiO<sub>2</sub> je sinteza 1D materijala, kao što su nanocevi. Prednost upotrebe TiO<sub>2</sub> u obliku nanocevi, u odnosu na nanočestice, su velika specifična površina i kraći difuzioni put nosilaca naelektrisanja [2]. Postoje različite metode za sintezu TiO<sub>2</sub> nanocevi kao što su: hidrotermalna, sol-gel postupak uz korišćenje komercijalnih nanostrukturnih templata, tretiranje TiO<sub>2</sub> nanočestičnog praha kiselinom i anodizacija folije titanijuma. Naučnici se najčešće opredeljuju za sintezu TiO<sub>2</sub> nanocevi postupkom anodizacije, zbog jednostavnosti samog izvođenja. Mnogi parametri, kao što su: sastav i temperatura elektrolita, primenjen napon, vreme anodizacije, rastojanje između elektroda, svojstva supstrata, kao i proces termičkog tretmana nakon anodizacije, utiču na morfologiju nanocevi [3].

Nanocevi sintetisane procesom anodizacije imaju amorfnu strukturu, koju karakteriše veliki broj defekata koji mogu prouzrokovati zarobljavanje i/ili rekombinaciju nosilaca naelektrisanja. Istraživanjima je dokazano da se prevođenjem TiO<sub>2</sub> iz faze rutila u fazu anatasa postiže smanjenje rekombinacije nosilaca naelektrisanja. Pored smanjenja rekombinacije nosilaca naelektrisanja, anatas ima veću provodnost zbog čega je neophodno žariti nanocevi nakon anodizacije na temperaturama u opsegu od 400 do 500°C [4,5]. Drugi način poboljšanja optičkih svojstva TiO<sub>2</sub> jeste nanošenje materijala koji apsorbuje vidljivi deo spektra kao što su organsko-neorganski perovskiti [6]. Deo transportnog mehanizma elektrona odvija se kroz sam perovskit čija je provodnost mnogo veća od provodnosti TiO<sub>2</sub>. Pokretljivost elektrona u perovskitu iznosi ~ 25 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, što je 3-4 puta veća vrednost od pokretljivosti elektrona u TiO<sub>2</sub> (7,5 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) [7].

Organsko-neorganski perovskiti predstavljaju široku klasu jedinjenja, koja su zahvaljujući mnogobrojnim prednostima (visok koeficijent apsorpcije, jaka fotoluminiscencija, pokretljivost nosilaca naelektrisanja i dr.) našla primenu kako u oblasti fotonaponskih sistema, tako i kao fotodetektor, detektor zračenja, gasni detektor, materijali za emitovanje svetlosti i termoelektrični materijali [8]. Ovi materijali se označavaju opštom hemijskom formulom AMX<sub>3</sub>, gde su A i M katjoni različitih veličina, dok je X anjon. U slučaju organo-metalnih halogenidnih perovskita, katjon A je obično alifatični ili aromatični amonijum jon, B katjon dvovalentnih metala (Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup> i dr.), dok je X halogenidni anjon (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>). Modifikovanjem hemijskog sastava potpunom ili delimičnom zamenom jednog od tri sastavna elementa pruža se mogućnost podešavanja elektronskih svojstava perovskita, kao što su npr. širina zabranjene zone i pokretljivost nosilaca naelektrisanja. Razvijene su različite metode sinteze i nanošenja organsko-neorganskog perovskita. Najčešće

se nanosi iz tečne faze i to tehnikom rotirajućeg prevlačenja (eng. *spin coating*): jednostepeno ili dvo-stepeno; kristalizacijom perovskita uz optimizaciju vrste rastvarača ili uz optimizaciju vrste aditiva. Pored toga, perovskiti se mogu nanositi i iz parne faze. Nedostaci ovih metoda su: loša pokrivenost supstrata, pucanje filma, pojava rupica u filmu i velika hrupavost [9,10]. Dodatne poteškoće se javljaju kod upotrebe TiO<sub>2</sub> nanocevi, koje se teško popunjavaju perovskitnim materijalom, što ima za posledicu lošiji kontakt, a samim tim i lošiji prenos nosilaca naelektrisanja.

Cilj ovog istraživanja je uspostavljanje što veće dodirne površine između perovskita i TiO<sub>2</sub> nanocevi. U tu svrhu TiO<sub>2</sub> nanocevi su sintetisane metodom anodizacije pločice titanijuma. Bromidni perovskit je deponovan pomoću sistema sa vakuumom radi uklanjanja vazduha iz nanocevi, kao i postupkom degazacije kojim su se uklanjale nečistoće. Inertni gas (N<sub>2</sub>), koji se uvodio u rastvor perovskita sa uzorkom imao je ulogu da obezbedi natpritisak i time omogući popunjavanje nanocevi perovskitnim materijalom. Izmerene su strujno-naponske karakteristike spoja TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> u mraku i pod osvetljenjem, bez primene i sa primenom prednapona.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

### 2.1. Sinteza titanijum(IV)-oksid nanocevi

Komercijalna pločica titanijuma (16 mm × 20 mm × 0,127 mm, 99,7 %, Sigma-Aldrich) ultrazvučno je očišćena u acetonu, etanolu, a zatim u destilovanoj vodi tokom 30 minuta, kako bi se uklonile nečistoće sa površine pločice. Nakon čišćenja, pločica titanijuma je isprana destilovanim vodom i osušena pomoću N<sub>2</sub>. Nanocevi su dobijene procesom anodizacije, u kojem je folija titanijuma predstavljala anodu, dok je pločica platine bila katoda. Anoda i katoda su uronjene u rastvor elektrolita na rastojanju  $d = 2,5$  cm. Elektrolit za anodizaciju pločice titanijuma sastojao se od 50 mL 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i 625 μL 40% HF. Proces anodizacije izveden je pomoću potenciometra DC power source (powerPRO 300) na sobnoj temperaturi, tokom 90 minuta na naponu od 25 V, uz blago mešanje elektrolita [11]. Nakon anodizacije, uzorak je ispran destilovanim vodom i osušen pomoću N<sub>2</sub>. Titanijum(IV)-oksidne nanocevi su žarene na 450°C u struji vazduha brzinom zagrevanja od 5°C/min tokom 1 h, nakon čega je uzorak ostavljen da se hladi do sobne temperature.

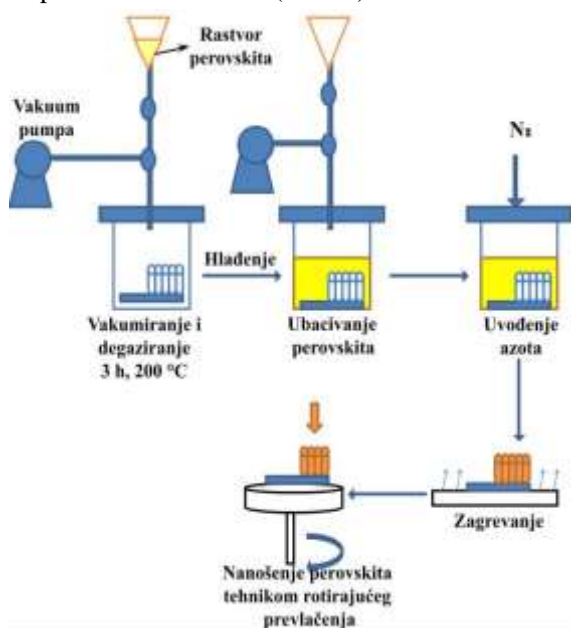
### 2.2. Sinteza metilamonijum olovo(II)-bromidnog perovskita (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>)

Kristali metilamonijum olovo(II)-bromida (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>) sintetisani su metodom rasta kristala iz rastvora. Rastvor soli olova u bromovodoničnoj kiselini napravljen je rastvaranjem 3,3 mmol olovo(II)-acetat trihidrata (Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, > 99,9%,

Kemika Zagreb) u 6 ml bromovodonične kiseline (HBr, 48%, Acros Organics) u troglrom balonu opremljenim povratnim kondenzatorom, termometrom, kapalicom i magnetnom mešalicom. Dobijeni rastvor PbBr<sub>2</sub> je ohlađen do 5°C pomoću ledenog kupatila, nakon čega je dodato 3,3 mmol vodenog rastvora metilamina (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, 40%, Acros Organics) u kapima [12]. Sadržaj balona je mešan tokom 2 h na 5°C. Formirani mikrokristali perovskita narandžaste boje su proceđeni, isprani anhidrovanim dietil-etrom i sušeni u vakuum sušnici tokom 4 h na 45°C. Za potrebe deponovanja na nanocevi TiO<sub>2</sub>, dobijeni mikrokristali su rastvoreni u anhidrovanom dimetil-formamidu (DMF, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO, 99,8%, Acros Organics).

### 2.3. Priprema TiO<sub>2</sub> nanocevi/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskitne fotodiode

Metilamonijum olovo(II)-bromidni perovskit deponovan je na TiO<sub>2</sub> nanocevi u sistemu sa visokim vakuumom. Aparatura za nanošenje perovskita na titanijum(IV)-oksidne nanocevi sastojala se od epruvete za uzorak, levka za rastvor perovskita, kao i sistema pumpi za visoki vakuum (slika 1).



Slika 1 - Šema postupka nanošenja perovskita na TiO<sub>2</sub> nanocevi

Uzorak sa TiO<sub>2</sub> nanocevima stavljen je u epruvetu. Nakon vakumiranja, uzorak je degaziran tokom 3 h na 200°C. Nakon hlađenja uzorka, rastvor bromidnog perovskita u DMF-u (4,0154 g u 50 mL DMF) je dodat u kapima preko uzorka. Nakon devakumiranja, epruveta sa uzorkom i rastvorom perovskita preneti je u kalorimetarsku bombu u cilju uvođenja inertnog gasa (N<sub>2</sub>) tokom 15 minuta postepeno do 14 bara. Nakon toga, uzorak je izvađen iz rastvora perovskita i postavljen na grejnu ploču radi kristalisanja perovskita. Ideja ovakve postavke eksperimenta bila je da se

vakuumiranjem i degazacijom postigne uklanjanje vazduha i nečistoća iz nanocevi, dok bi se uvođenjem N<sub>2</sub> obezbedio natpritisak za punjenje nanocevi. Da bi se obezbedila dovoljna debljina sloja perovskita kako bi se sprečio kratak spoj tokom merenja strujno-naponskih karakteristika, primenom tehnike rotirajućeg prevlačenja (eng. *spin-coating*) rastvor perovskita nanet je u dodatna tri sloja. Naime, 500 µl rastvora bromidnog perovskita u DMF-u (0,5 g u 1500 µL DMF) naneto je pri brzini od 500 rpm na uzorak sa sintetisanim nanocevima TiO<sub>2</sub> i deponovanim perovskitom u sistemu vakuuma i izlaganja inertnog gasa. Nakon svakog nanošenja uzorak je izložen zagrevanju na grejnoj ploči.

### 3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

Morfologija površine dobijenih uzoraka je analizirana uz pomoć skenirajućeg elektronskog mikroskopa sa emisijom polja (FESEM), model Tescan Mira X3. Fazni sastav je utvrđen pomoću rendgenske difrakcione analiza (XRD), na automatskom rendgenskom difraktometru za prah Rigaku Smartlab u ugaonom opsegu 3-60 ° 2θ, sa korakom 0,01 ° i brzinom snimanja 5 °/min. Korišćeno je rendgensko zračenje bakra (CuK<sub>α</sub>), U = 40 kV i I = 30 mA.

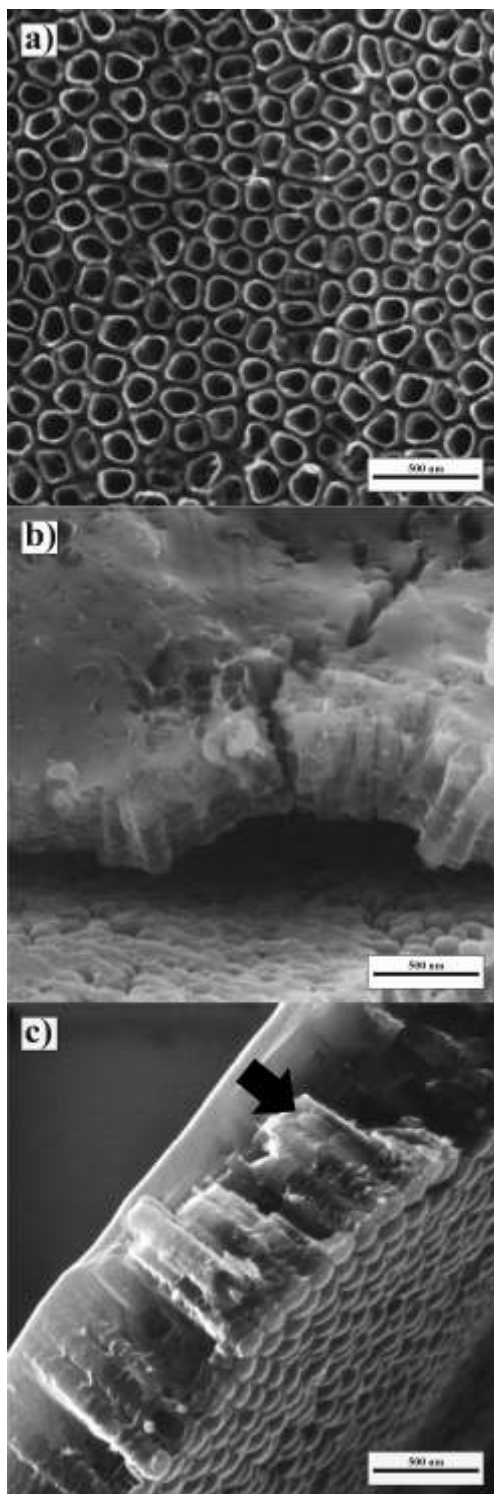
Spektri difuzne reflektanse uzoraka su snimljeni u opsegu od 250 do 650 nm na Shimadzu 2600 UV-Vis spektrofotometru sa integrisanom sferom. Za dobijanje bazne linije korišćen je barijum-sulfat kao referenti uzorak. Strujno-naponske karakteristike fotodiode su izmerene uz pomoć Keithley 2.400 merača opremljenog adapterom National Instruments GPIB-USB-HS. Korišćen je Thermal Oriel solarni simulator sa podešenim zračenjem na 100 mW/cm<sup>2</sup> (AM1.5).

### 4. REZULTATI I DISKUSIJA

TiO<sub>2</sub> nanocevi su sintetisane procesom anodizacije folije titanijuma, čime je obezbeđeno dobijanje uspravno postavljenih cevi u odnosu na supstrat, što doprinosi smanjenju rekombinacije nosilaca naelektrisanja i efikasnijem transportu elektrona.

Na slici 2a prikazana je FESEM mikrografija sintetisanih TiO<sub>2</sub> nanocevi. Uočava se da su nanocevi sa otvorenom poroznošću, orijentisane na gore uspravno u odnosu na foliju titanijuma. Unutrašnji prečnik TiO<sub>2</sub> nanocevi je oko 120 nm, dok je dužina oko 350 nm.

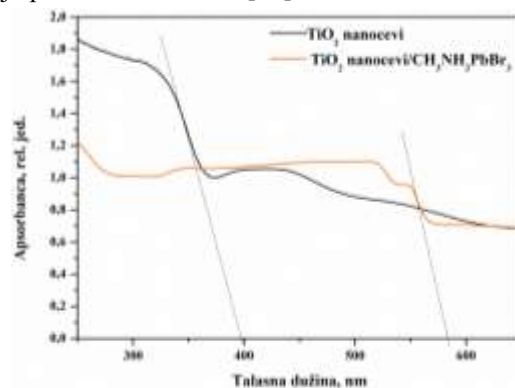
Slike 2b i 2c prikazuju FESEM mikrografije TiO<sub>2</sub> nanocevi na koje je nanet rastvor perovskita. Pokrivenost nije u potpunosti homogena, ali se može uočiti da je u izvesnoj meri postignuta ispunjenost nanocevi perovskitim materijalom. Na slici 2c strelicom je označeno mesto na kome se uočava da je perovskitni materijal ispunio nanocev.



Slika 2 - FESEM mikrografija TiO<sub>2</sub> nanocevi nakon: a) anodizacije (pogled odozgo), b) i c) deponovanja CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskita (strelica ukazuje na deo nanocevi za koji se pretpostavlja da je ispunjen perovskitim materijalom)

Organsko-neorganski perovskit je nanet na nanocevi TiO<sub>2</sub> kao fotoosetljiva komponenta s ciljem poboljšanja optičkih svojstava. Kako bi se potvrdio uticaj

nanošenja perovskita na TiO<sub>2</sub> nanocevi, snimani su difuziono-refleksioni spektri. Na slici 3 prikazan je apsorpcioni spektar TiO<sub>2</sub> nanocevi pre i nakon nanošenja perovskita. Uočava se da je došlo do crvenog pomeraja nakon nanošenja perovskita. Apsorpciona granica se dobija u preseku tangetne na linearni deo DRS spektra i x-ose, i za čist TiO<sub>2</sub> iznosi 398 nm, a nakon nanošenja perovskita je 583 nm. Ovi rezultati ukazuju da su poboljšane optičke osobine, tj. Poboljšana je apsorpcija vidljivog dela spektra nakon nanošenja perovskita na TiO<sub>2</sub> [13].



Slika 3 - Apsorpcioni spektar za TiO<sub>2</sub> nanocevi sa i bez deponovanog CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskita

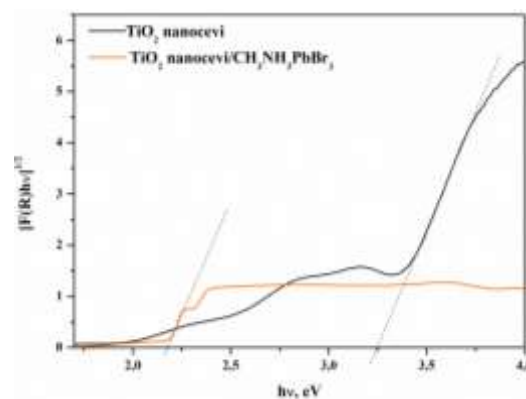
Za dalju analizu apsorpcionih spektara korišćen je Kubelka-Munk model, zasnovan na relaciji između apsorpcionog koeficijenta  $\alpha$  i širine zabranjene zone EG (engl. *energy gap*) koja se izražava jednačinom:

$$(\alpha h\nu)^s = h\nu - EG \quad (1)$$

$h\nu$  - energija upadnog fotona

$s$  - koeficijent rasejavanja koji za poluprovodničke materijale poput TiO<sub>2</sub> iznosi 1/2.

Širina zabranjene zone određuje se pomoću Tauk (engl.  $Tauc$ ) grafika transformisane Kubelka-Munk funkcije  $[F(R) \cdot h\nu]^{1/2} = f(h\nu)$ , gde je  $F(R) = \alpha = (1 - R)^2 / (2R)$ , a  $R$  difuzna reflektansa u procentima, koji je prikazan na slici 4.

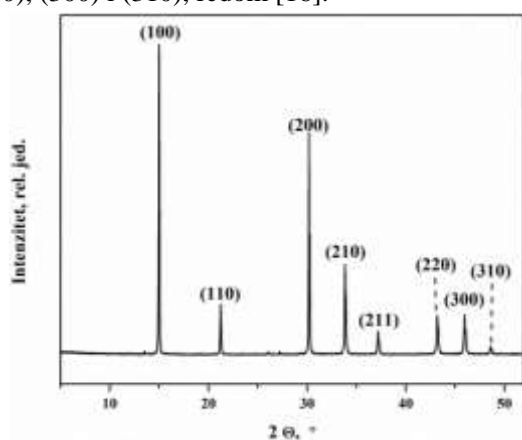


Slika 4 - Tauk grafik transformisane Kubelka-Munk funkcije  $[F(R) \cdot h\nu]^{1/2} = f(h\nu)$  za TiO<sub>2</sub> nanocevi sa deponovanim i bez deponovanog CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskita

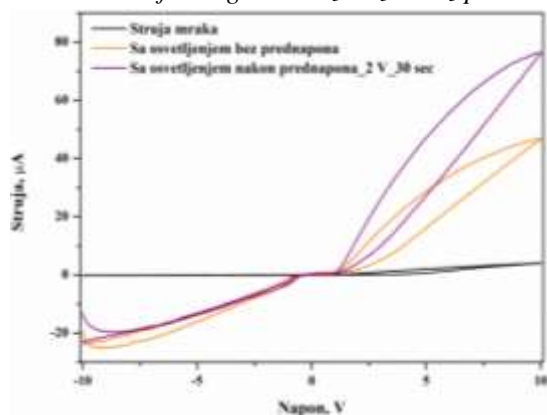


Na osnovu linearne ekstrapolacije procenjena je vrednost zabranjene zone i ona za TiO<sub>2</sub> nanocevi na koje je nanet perovskit iznosi 2,17 eV, što je značajno manja vrednost u odnosu na čist TiO<sub>2</sub> čija je vrednost zabranjene zone ≈ 3,20 eV [13,14].

Pomoću rendgenske difrakcione analize okarakterisan je fazni sastav sintetisanog perovskita koji je nanošen na TiO<sub>2</sub> nanocevi. Slika 5 prikazuje XRD dijagram kristala perovskita. Guo i saradnici su u svom istraživanju [15] prikazali standardni difraktogram CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskita (PDF#54-0752) na osnovu kog je uočeno poklapanje najintenzivnijih pikova. Očitane vrednosti 2θ od 15°, 21,24°, 30,19°, 33,85°, 37,18°, 43,21°, 45,95° i 48,61° odgovaraju kristalnim ravnima perovskita (100), (110), (200), (210), (211), (220), (300) i (310), redom [16].



Slika 5 - XRD difraktogram CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskita



Slika 6 - Strujno-naponske karakteristike osvetljenog i neosvetljenog spoja TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> bez primene i sa primenom prednapona od 2 V u trajanju od 30 sekundi

Na slici 6 prikazane su strujno-naponske karakteristike TiO<sub>2</sub> nanocevi na koje je nanet CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskit, određene pri ambijentalnim uslovima u mraku i pod osvetljenjem, bez primene i sa primenom prednapona od 2 V u trajanju od 30 sekundi. Uočava se diodno ponašanje spoja TiO<sub>2</sub> i perovskita, odnosno nelinearna zavisnost između struje i napona.

Takođe se zapaža pojava histerezisa, odnosno da pri direktnoj (eng. *forward bias*) i pri inverznoj polarizaciji (eng. *reverse bias*), *I-V* krive imaju različite putanje. Ova pojava dovodi do pogoršanja performansi perovskitnih uređaja. Histerezisna kriva zavisi kako od samog perovskitnog materijala, tako i od tipa kontakta i načina snimanja (brzina snimanja, spoljašnjeg električnog polja, prekondicioniranja).

Tačan uzrok histerezisa nije u potpunosti razjašnjen, ali pretpostavlja se da je posledica feroelektričnog efekta, migracije jona ili zarobljavanja nosilaca naelektrisanja. Histerezisna petlja se može smanjiti sintezom monokristala ili povećanjem transfera nosilaca naelektrisanja. Vrednost fotostruje se povećava sa 46 na 76 µA primenom prednapona, što se objašnjava povećanjem provodljivosti perovskitne fotodiode, jer na taj način dolazi do migracije jona unutar perovskitnog materijala [17].

#### 4, ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada je bio poboljšanje kontakta između TiO<sub>2</sub> nanocevi i perovskita CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> kao fotosetljive komponente. TiO<sub>2</sub> nanocevi su sintetisane postupkom anodizacije folije titanijuma. Unutrašnji prečnik nanocevi je bio ~ 120 nm, a dužina nanocevi oko 350 nm. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> kristali visoke čistoće su sintetisani metodom rasta kristala iz rastvora, što je potvrđeno XRD analizom.

Nanošenje CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> na TiO<sub>2</sub> nanocevi je izvršeno kombinovanjem dva načina, upotrebom aparature koja je podrazumevala upotrebu vakuuma i uvođenje inertnog gasa (N<sub>2</sub>), a zatim i tehnikom rotirajućeg prevlačenja. Ovakav način nanošenja perovskita obezbedio je veću dodirnu površinu između nanocevi i perovskita. FESEM mikrografije su pokazale da je upotrebom vakuuma u kombinaciji sa uvođenjem N<sub>2</sub> omogućeno punjenje nanocevi perovskitom u izvesnoj meri.

Analizom optičkih svojstava utvrđeno je da je energija zabranjene zone spoja nanocevi TiO<sub>2</sub>/perovskit značajno manja nego energija zabranjene zone nanocevi TiO<sub>2</sub>: 2,17 eV naspram 3,20 eV. Izmerene strujno-naponske karakteristike su pokazale diodno ponašanje spoja. Dobijeni rezultati predstavljaju osnovu za dalja sveobuhvatnija istraživanja, koja bi podrazumevala konstruisanje fotodiode i perovskitnih solarnih ćelija zadovoljavajućih karakteristika.

#### 5. ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Evidencioni broj 451-03-9/2021-14/200135, 451-03-9/2021-14/200287 i 451-03-9/2021-14/200175).

## LITERATURA

- [1] Razykov T. M, Ferekides C. S, Morel D, Stefanakos E, Ullal H. S and Upadhyaya H. M. Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects *Sol. Energy* 85, 1580–1608, 2011.
- [2] Roy P, Kim D, Lee K, Spiecker E. and Schmuki P. TiO<sub>2</sub> nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells *Nanoscale* 2 45–59, 2010.
- [3] Roy P, Berger S and Schmuki P. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Synthesis and applications *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 2904–2939, 2011
- [4] Bjelajac A, Djokic V, Petrovic R, Socol G, Mihailescu I. N, Florea I, Ersen O. and Janackovic Dj. Visible light-harvesting of TiO<sub>2</sub> nanotubes array by pulsed laser deposited CdS *Appl. Surf. Sci.* 309 225–230, 2014.
- [5] Fang D, Luo Z, Huang K. and Lagoudas D. C. Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane *Appl. Surf. Sci.* 257 6451–6461, 2011.
- [6] Vujančević J, Andričević P, Bjelajac A, Đokić V, Popović M, Rakočević Z, Horváth E, Kollár M, Náfrádi B, Schiller A, Domanski K, Forró L, Pavlović V. and Janačković Đ. Dry-pressed anodized titania nanotube/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> single crystal heterojunctions: The beneficial role of N doping *Ceram. Int.* 45 10013–10020, 2019.
- [7] Yang Z. and Zhang W. H. Organolead halide perovskite: A rising player in high-efficiency solar cells *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 35 983–988, 2014.
- [8] M. Spina, Hybrid halide perovskite nanostructures: Beyond photovoltaics, Ecole Polytechnique federale de Laussane, Laussane, Switzerland, 2015.
- [9] Petrus M. L, Schlipf J, Li C, Gujar T. P, Giesbrecht N, Müller-Buschbaum P, Thelakkat M, Bein T, Hüttner S. and Docampo P. Capturing the Sun: A Review of the Challenges and Perspectives of Perovskite Solar Cells *Adv. Energy Mater.* 7 1–27, 2017.
- [10] Sum T. C. and Mathews N. Advancements in perovskite solar cells: Photophysics behind the photovoltaics *Energy Environ. Sci.* 7 2518–2534, 2014.
- [11] Marchezini E, Oliveira F. P, Lopes R, Almeida T, Gastelois P. L. and Martins M. D. Controlling morphological parameters of a nanotubular TiO<sub>2</sub> coating layer prepared by anodic oxidation *Mater. Res. Express* 7, 2020.
- [12] Andričević P, Kollár M, Mettan X, Náfrádi B, Sienkiewicz A, Fejes D, Hernádi K, Forró L and Horváth E. Three-Dimensionally Enlarged Photoelectrodes by a Protogenetic Inclusion of Vertically Aligned Carbon Nanotubes into CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> Single Crystals *J. Phys. Chem. C* 121 13549–13556, 2017.
- [13] Saidaminov M. I, Abdelhady A. L, Murali B, Alarousu E, Burlakov V. M, Peng W, Dursun I, Wang L, He Y, MacUlan G, Goriely A, Wu T, Mohammed O. F. and Bakr O. M. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization *Nat. Commun.* 6 7586-7592, 2015.
- [14] Bjelajac A, Poboljšanje apsorpcionih svojstava fotoanode na bazi nanocevi titan(IV)-oksida deponovanjem kadmijum-sulfida različitim tehnikama, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, 205 str, 2016.
- [15] Guo W, Chen N, Xu B, Lu Y, Li B, Wu T, Cheng Q, Li Y, Chen J, Lin Y. and Chen Z. Stability of Hybrid Organic-Inorganic Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> Nanocrystals under Co-Stresses of UV Light Illumination and Temperature *Nanomaterials*, 9(8), 1158-1170, 2019.
- [16] Wang K. H, Li L. C, Shellaiah M. and Sun K. W. Structural and Photophysical Properties of Methylammonium Lead Tribromide (MAPbBr<sub>3</sub>) Single Crystals *Sci. Rep.* 7 1–14, 2017.
- [17] Calado P, Telford A. M, Bryant D, Li X, Nelson J, O'Regan B. C and Barnes P. R. F. Evidence for ion migration in hybrid perovskite solar cells with minimal hysteresis *Nat. Commun.* 7 13831-13841, 2016.

## SUMMARY

### IMPROVEMENT OF ABSORPTION PROPERTIES OF TiO<sub>2</sub> NANOTUBES BY USING CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PBBR<sub>3</sub> PEROVSKITE AS PHOTOSENSITIZER

*Organic-inorganic perovskites have attracted much attention from researchers due to their high absorption in the visible part of the spectrum and low-cost fabrication. After absorption of the light, electron-hole pairs are formed. To separate electron-hole pairs and reduce recombination, perovskite is combined with TiO<sub>2</sub> which has as a consequence, a spontaneous transition of electrons from perovskite to TiO<sub>2</sub>. This research aims to increase the contact surface of perovskite and TiO<sub>2</sub> nanotubes by filling the nanotubes with perovskite material. The solution of methylammonium lead bromide perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>) in dimethylformamide (DMF) was deposited on anodically synthesized TiO<sub>2</sub> nanotubes by the high vacuum system and inert gas. The procedure involved degassing of the sample under high vacuum for 3 h at 200 °C, cooling of the sample, and putting the solution of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> in DMF, after which it was treated with inert gas (N<sub>2</sub>), as an overpressure which enabled the filling of the nanotubes with perovskite material. The diffuse reflectance spectroscopy measurement of the sample proved that deposition of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> improves the absorption properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes. The I-V characteristics of the sample showed photodiode behavior and characteristic hysteresis curve for perovskite material. The value of current under visible light for the sample without preconditioning was 46 μA, while after preconditioning value of current was 76 μA. The results indicate that a perovskite photodiode with increased contact between TiO<sub>2</sub> and perovskite was made, which is the basis for future solar cell construction.*

**Key Words:** titanium dioxide nanotubes, perovskite, current-voltage characteristics, photocurrent