

Priprava i karakterizacija prevlaka na bazi TiO₂ dopiranog rijetkim zemljama

Ivezić, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:816370>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marija Ivezić

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA PREVLAKA NA BAZI TiO₂
DOPIRANOG RIJETKIM ZEMLJAMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Jelena Macan
Neposredni voditelj rada: Ivana Panžić, mag. chem.
Članovi ispitnog povjerenstva:
prof. dr. sc. Jelena Macan
doc. dr. sc. Vilko Mandić
dr. sc. Anamarija Rogina, znan.sur.

Zagreb, rujan 2018.

Zahvale

Ovim putem zahvaljujem svim zaposlenicima u Laboratoriju materijala za konverziju energije i senzore, sastavnice Instituta „Ruđer Bošković“, koji su me primili u svoj tim kao ravnopravnog člana i pružili mi priliku da samostalno obavljam dužnosti kao dio kolektiva. Posebno hvala dragoj voditeljici laboratorija dr. sc. Andreji Gajović na savjetima za pisanje znanstvenih radova, ali i savjetima za daljnji rad u znanstvenoj zajednici. Zahvaljujem se kolegicama i prijateljicama Lari Bagladi i Vedrani Krajnović na podršci i pomoći kako u laboratoriju tako i u privatnom životu. Hvala i našem zajedničkom prijatelju K. P. na uvijek otvorenim vratima i mudrim savjetima. Zahvale mentoricama prof. dr. sc. Jeleni Macan i Ivani Panžić, kolegi Jurju Hanžeku na suradnji te mojoj obitelji. Na kraju želim zahvaliti prijateljima Jurju Sumajstorčiću i Silviju Jakopecu koji su mi pomogli u teškim trenucima zadnjih mjeseci i bez čije pomoći bi pisanje ovog rada bilo otežano i dugotrajno.

Ovaj rad sufinancirala je Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2014-09-9419. Zahvaljujem se dr. sc. Milivoju Plodincu na snimanju TEM-a u Berlinu i dr. sc. Domagoju Beliću na snimanju SEM-a na Institutu.

Priprava i karakterizacija prevlaka na bazi TiO₂ dopiranog rijetkim zemljama

Sažetak

U ovom radu prikazano je istraživanje utjecaja dopanata, samarija i neodimija, na strukturu i svojstva TiO₂. Istraživanje je provedeno prvenstveno za primjenu prevlaka TiO₂ u bojom senzibiliziranim solarnim ćelijama (DSSC). TiO₂ je poluvodič širokog energijskog procjepa, a njegova fizikalno-kemijska svojstva čine ga pogodnim za vodljivi sloj radne elektrode u DSSC. Dopiranjem ionima rijetkih zemalja dodatne razine unutar energijskog procjepa dozvoljavaju TiO₂ da sudjeluje i kao aktivan sloj u radu DSSC. Daljnje modificiranje dopiranog TiO₂ organskim molekulama dodatno povećava apsorpciju u vidljivom dijelu spektra. Modificiranje utječe na topografiju i morfologiju prevlaka, a posljedično i na njihova svojstva. Elektronskom mikroskopijom i UV/Vis i Ramanovom spektroskopijom okarakterizirani su nanoprahovi i prevlake dopiranog TiO₂ i dopiranog pa naknadno modificiranog TiO₂. Rezultati UV/Vis spektroskopije ukazuju na to da će u DSSC biti aktivnije prevlake veće specifične površine i prevlake s manje aglomerata, a najaktivniji bi trebao biti TiO₂ dopiran samarijem i modificiran salicilnom kiselinom. Najmanje aktivan biti će TiO₂ dopiran samarijem i modificiran 5-aminosalicilnom kiselinom.

ključne riječi: bojom senzibilizirane solarne ćelije, dopiranje, prevlake, titanijev dioksid

Preparation and characterization of coatings based on TiO₂ doped with rare earths

Summary

This bachelor's thesis presents a study of the effects of dopants, samarium and neodymium, on the structure and properties of TiO₂. This research focuses primarily on the application of TiO₂ coatings in dye-sensitized solar cells (DSSC). TiO₂ is a wide band gap semiconductor with physical and chemical properties suitable for application as a conductive layer of the working electrode in DSSC. By doping with rare earth ions additional energy levels in a band gap are added which allow TiO₂ to participate as an active layer of DSSC as well as the conductive one. Further modification of rare-earth doped TiO₂ with organic molecules increases the absorption in the visible part of the spectrum. Modification affects coatings topography and morphology, and consequently their properties. Electron microscopy and UV/Vis and Raman spectroscopy are used to characterize nanopowders and coatings of rare-earth doped TiO₂ and doped TiO₂ modified with organic molecules. The results showed that the coatings with larger specific area and lower degree of agglomeration should have greater activity. The most active should be TiO₂ doped with samarium and modified with salicylic acid. The least active should be TiO₂ doped with samarium and modified with 5-aminosalicylic acid.

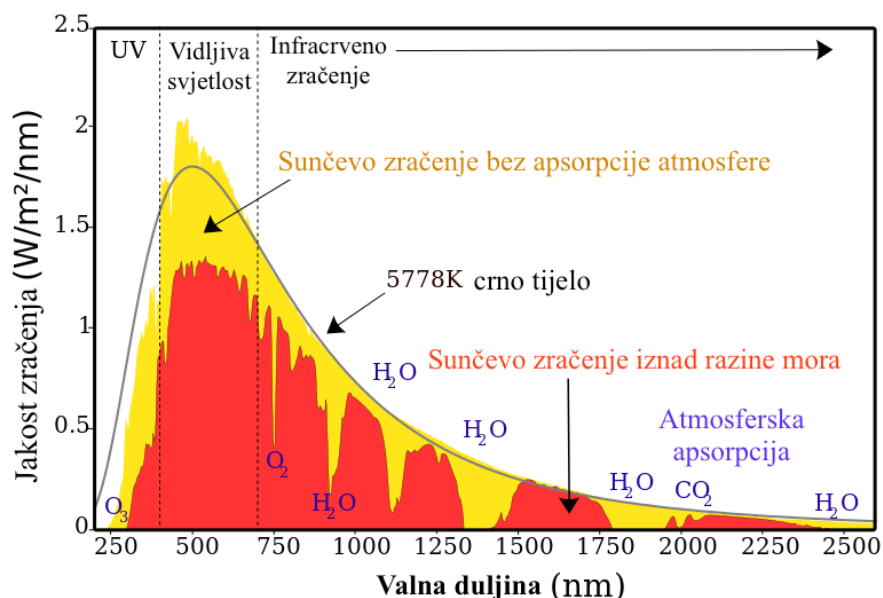
keywords: coatings, doping, dye-sensitized solar cells, titanium dioxide

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski dio	4
2.1. Nanoprahovi TiO ₂ dopiranog rijetkim zemljama [1].....	4
2.2. Priprava prevlaka	4
2.3. Elektronska mikroskopija	5
2.4. Ramanova spektroskopija	7
2.5. UV/Vis spektroskopija.....	8
3. Eksperimentalni dio	10
4. Rezultati i rasprava	12
5. Zaključak.....	21
6. Literatura.....	23
Prilog: Rendgenska analiza (EDS).....	25
Životopis	28

1. Uvod

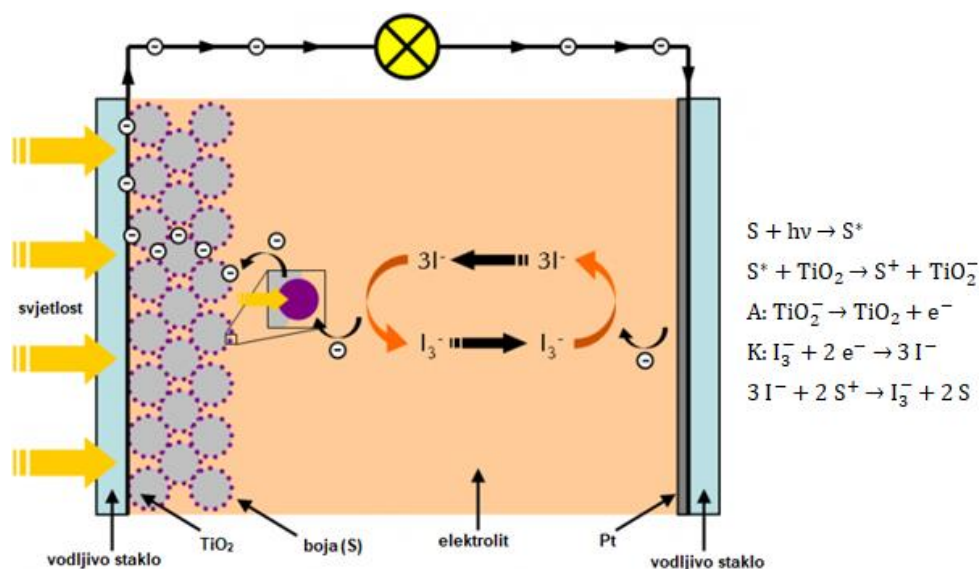
Titanijev dioksid je poluvodič s velikom fotokatalitičkom aktivnošću, kemijski je stabilan i netoksičan. Zbog toga se primjenjuje u raznim fotoelektričnim uređajima, posebice u fotonaponskim ćelijama. Širok energijski procjep titanijeva dioksida ($\sim 3,2$ eV za anatas, $\sim 3,02$ eV za rutil) ograničava njegovu primjenu na UV područje, ali se ugradnjom dopanata u strukturu ili aktiviranjem površine to područje može proširiti. [1,2] Često se primjenjuje kao sloj za vođenje elektrona u bojom senzibiliziranim solarnim ćelijama (DSSC). Solarne ćelije su uređaji koji pretvaraju elektromagnetsko zračenje Sunca u električnu energiju. Sunce emitira zračenje valne duljine 250 – 3000 nm, a njegov spektar prikazan je na slici 1. Do površine Zemlje dopire samo dio izvornog zračenja jer molekule u atmosferi apsorbiraju određene valne duljine.



Slika 1. Spektar Sunčevog zračenja (Zemlja) [3]

Iskoristivost ćelija ili fotokatalizatora čije je područje rada ograničeno na UV nije velika jer Sunce emitira samo oko 5 % zračenja u tom području valnih duljina. Stoga je osnovna zadaća unaprjeđenja takvih fotoaktivnih prevlaka proširiti njihovo područje djelovanja. Svaka sljedeća generacija solarnih ćelija koristi unaprijeđene prevlake radi proširenja područja djelovanja, ali i smanjenja troškova proizvodnje. DSSC pripadaju trećoj generaciji solarnih ćelija [4]. DSSC temelje se na adsorpciji organske boje na tanki sloj poluvodiča, najčešće TiO_2 . Boja sadrži konjugirani sustav koji osigurava apsorpciju svjetlosti u vidljivom dijelu spektra.

Boje korištene za prevlake na TiO₂ sloju umjetne su boje na bazi kompleksa rutenija N-3, N-719 ili Z-907 [5]. Boja mora biti topljiva u elektrolitu, a za ove boje najčešće korišten elektrolit je acetonitril s jodom. Apsorpcijom svjetlosti boja prelazi u pobuđeno stanje i predaje elektron TiO₂ pri čemu rutenij prelazi iz Ru²⁺ u Ru³⁺. Elektroni putuju kroz sloj TiO₂ te vanjskim strujnim krugom dolaze do platinske protuelektrode na kojoj se reducira jod iz elektrolita. Reducirani jod predaje elektron ruteniju pri čemu regenerira i sebe i boju. Ovaj kružni proces nije u potpunosti reverzibilan, dolazi do trošenja boje pa tako i same radne elektrode. Princip rada DSSC i pripadajuće kemijske jednadžbe prikazane su na slici 2. [6] U DSSC aktivni sloj je organska boja, a sloj TiO₂ služi za prijenos elektrona s boje u vanjski strujni krug. Elektroni boje pobuđeni su fotonima vidljivog dijela spektra.



Slika 2. Princip rada DSSC i pripadajuće jednadžbe [7]

Najveća postignuta iskoristivost DSSC na bazi TiO₂ znatno je manja u odnosu na ćelije prve i druge generacije na bazi silicija. Ograničavajući čimbenici su energijski procjep u UV području i rekombinacija ekscitona prije prolaska kroz vanjski strujni krug. Njihov daljnji razvoj potiče činjenica da su ove ćelije aktivne u uvjetima male osunčanosti, kao u oblačnoj okolini i unutar građevina. Provedena su mnoga istraživanja s ciljem njihovog unaprjeđenja. Među njima vodeću ulogu ima dopiranje kojim se utječe na strukturu prevlaka i stabilnost ekscitona. [8]

Kad bi se u fotonaponskim sustavima TiO₂ koristio kao samostalna radna elektroda bez dodatnog aktivnog dijela, glavno ograničenje bio bi njegov širok energijski procjep. Zbog njega

TiO₂ apsorbira UV zračenje. Dopiranjem ionima rijetkih zemalja (RE, engl. rare earths) nastaju dodatne razine unutar energijskog procjepa pa u stvaranju elektrona može sudjelovati i TiO₂. Daljnjim modificiranjem TiO₂ organskim molekulama povećava se apsorpcija svjetlosti u vidljivom području spektra. Organske molekule sudjeluju i u stvaranju elektrona koje predaju TiO₂. Samim time raste i relativna efikasnost DSSC s dopiranim i modificiranim TiO₂ u odnosu na nedopirani jer se iskorištava veći udio Sunčeve svjetlosti. Dopirani i modificirani TiO₂ sudjeluje i kao aktivan sloj i kao vodljivi sloj. Uspješnost dopiranja i svojstva dopiranih prevlaka ispituju se raznim tehnikama. Mikroskopijom se utvrđuje topografija, morfologija i strukturni sastav prevlaka. Rendgenskom difrakcijom može se utvrditi sastav i karakteristike kristalne strukture. Optička i vibracijska svojstva ispituju se UV/Vis i Ramanovom spektroskopijom. Informacije dobivene ovim tehnikama služe za karakterizaciju prevlaka. Time se uviđa koje prevlake pokazuju bolja svojstva i u kojem smjeru je preporučeno nastaviti njihov razvoj za fotonaponsku primjenu.

U ovom radu provedena je priprava i karakterizacija prevlaka na bazi TiO₂ dopiranog s RE za potencijalnu primjenu u DSSC. Karakterizacija TiO₂ dopiranog samarijem i neodimijem te naknadno modificiranog organskim molekulama omogućila je razumijevanje morfologije pripremljenih prevlaka. Prevlakama se istražila struktura i morfologija kako bi se razumio utjecaj na svojstva pogodna za fotonaponsku primjenu. Istraživanje je provedeno prvenstveno za primjenu u DSSC. S obzirom na to da se prijenos elektrona s boje u vodljivu vrpcu TiO₂ odvija većinom iz prvog monosloja boje, pripravljene su prevlake velike poroznosti kako bi se dobila velika specifična površina. Pokazano je da dopiranje velikim ionima RE, kao što su samarij i neodimij, utječe na strukturu TiO₂ mijenjajući pritom njegova svojstva, dok modificiranje organskim molekulama utječe na poroznost kao i na optička svojstva prevlaka.

2. Teorijski dio

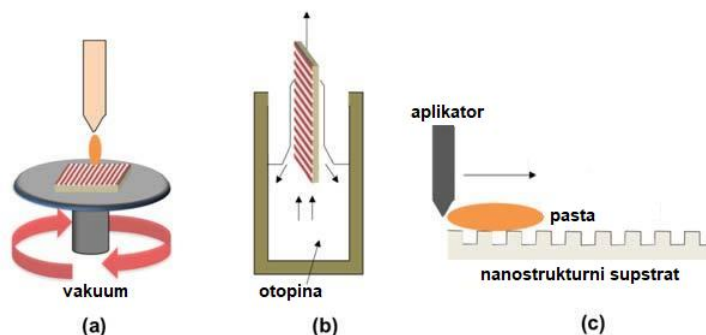
2.1. Nanoprahovi TiO_2 dopiranog rijetkim zemljama [1]

Rijetkim zemljama (RE) nazivamo elemente šeste skupine od ^{57}La do ^{71}Lu . Ovdje pripadaju neodimij i samarij koji su se u ovom radu promatrali kao dopanti za prevlake TiO_2 . Dopiranje podrazumijeva zamjenu Ti^{4+} sa Nd^{3+} ili Sm^{3+} . Ion neodimija ima elektronsku konfiguraciju $[Nd^{3+}]: [Xe]4f^3$, a ion samarija $[Sm^{3+}]: [Xe]4f^5$. Dopiranje TiO_2 ovim ionima vrlo je zahtjevno zbog njihove razlike u naboju i veličini. Razvijeni su razni postupci sinteze poput sol-gel, solvotermalne i elektrokemijske sinteze, metode elektrovrtnje (engl. *electrospinning method*) i pirolize termalnom plazmom. Ovisno o odabranoj metodi i uvjetima rada mogu se sintetizirati prahovi raznih struktura i svojstava. Najčešće korištena metoda je sol-gel sinteza. Postupak je jednostavan, jeftin i ne zahtjeva visoke temperature, a sintetizirani prahovi su visoke čistoće, homogenosti i lako se upravlja njihovom morfologijom. Općenito, sol-gel postupak je nastajanje čvrste faze iz koloidne otopine u nekoliko koraka. U prvom koraku miješaju se otopine prekursora pri čemu dolazi do reakcija hidrolize i polimerizacije te nastaje sol. Sol se može upotrijebiti za neke tehnike premazivanja. Daljnom kondenzacijom molekule prelaze u makroskopske oblike i nastaje gel. U drugom koraku gel se suši pri čemu nastaje kserogel visoke poroznosti, velike specifične površine i malih promjera pora. Toplinskom obradom kserogela dobiva se čvrsta faza. Prekursori za sintezu TiO_2 dopiranog rijetkim zemljama su otopine titanijevih alkoksida ili klorida i oksidi, nitrati, acetati ili kloridi RE. Metodom hidrolize titanijevih klorida, uz poželjnu anatasnu strukturu, nastaje i brukitna faza. Zato se za sintezu nanoprahova češće koriste titanijevi alkoksidi. Druga često korištena metoda je hidrotermalna sinteza, heterogena reakcija u vodi kao otapalu. Postupak zahtjeva rad pri povišenoj temperaturi i tlaku, a dobiveni nanoprahovi su visoke čistoće, homogenosti i kristalnosti. Prvo se provodi reakcija kiselinom ili bazom aktiviranih prekursora u autoklavnom reaktoru nekoliko dana. Nastali talog se neutralizira i provodi se kalcinacija kojom nastaju definirane nanočestice. Ovisno o uvjetima rada dobivaju se razne morfologije, nanocjevčice, nanožice, nanotrake ili sferične nanočestice. Ispitivanju funkcionalnih svojstava nanoprahova poluvodiča prethodi priprava njihovih prevlaka.

2.2. Priprava prevlaka

Prevlake za ispitivanja svojstava poluvodiča pripremaju se na vodljivom staklu. Za prevlačenje podloga nanočesticama koriste se razne tehnike. Najčešće korištene su Langmuir-Blodgett metoda, prekrivanje rotiranjem i prekrivanje umakanjem (engl. *spin-coating* i

dip-coating) (Slika 3. a i b) koje pripadaju klasi fizikalnih prevlačenja. Uz njih koriste se prilagođene tiskarske tehnike (engl. *roll-to-roll*) i tehnike depozicije pare. Prekrivanje rotiranjem i prekrivanje umakanjem korisne su za pripremu prevlaka iz sola nastalog u prvom koraku sol-gel sinteze. Prekrivanje umakanjem provodi se uranjanjem i vađenjem pogodne podloge u sol pri čemu se čestice sola nanose u obliku tankog filma. Može se provoditi s jedne ili s obje strane podloge. Prekrivanje rotiranjem provodi se tako da se kap sola stavi na sredinu podloge koja se zatim rotira velikim brzinama. Pritom se kap jednoliko raspoređi po cijeloj površini, a debljina sloja ovisi o brzini rotacije. U obje metode otapalo zatim ispari, a na podlozi zaostaje film nanočestica. [9]



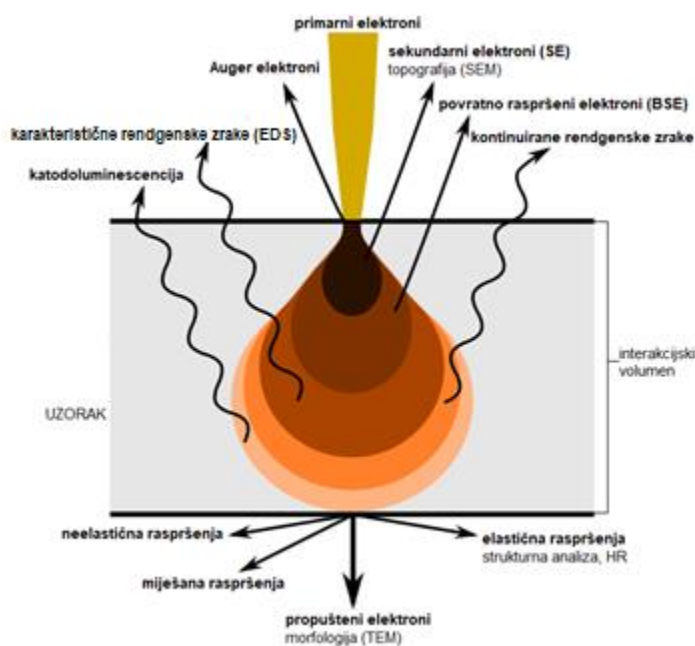
Slika 3. Tehnike razvlačenja: prekrivanje a) rotiranjem, b) umakanjem i c) rakel nož [10]

Rakel nož (engl. *doctor blade*) (Slika 3.c) pripada klasi tiskarskih tehnika. Temelji se na razvlačenju paste posebno oblikovanim aplikatorom. Pripremljena pasta nanese se na jedan kraj podloge te se aplikatorom razvuče po cijeloj površini. Površina aplikatora kojom se razvlači pasta u svakom trenu jednako je udaljena od površine podloge. Time se postiže jednaka debljina i homogenost u svim dijelovima prevlake. Način i uvjeti nanošenja prevlake utječu na njenu strukturu i debljinu. Loše prevlačenje utjecat će na mjerenja, a posebice na mikroskopske tehnike.

2.3. Elektronska mikroskopija

Elektronska mikroskopija vrsta je mikroskopije koja koristi snop elektrona za stvaranje slike. Snop elektrona stvara se u području katode s oštrim vrhom i dvije šuplje anode. Razlika potencijala između katode i prve anode uzrokuje emisiju primarnih elektrona iz vrha katode. Elektroni se ubrzavaju pomoću razlike potencijala između katode i druge anode te se elektro-magnetskim lećama fokusiraju na uzorak. Ulaskom primarnih elektrona u električno polje jezgri atoma uzorka dolazi do elastičnih interakcija pri čemu se mijenja putanja zrake elektrona. Otklon putanje elektrona bit će veći što elektron prođe bliže jezgri. Elektroni čija je putanja otklonjena pod velikim kutom ($\sim 180^\circ$) nazivaju se povratno raspršeni elektroni (BSE). Neelastične

interakcije pojavljuju se ulaskom primarnih elektrona u električno polje elektronskog omotača pri čemu može doći do emisije sekundarnih i Augerovih elektrona, emisije rendgenskih zraka i katodoluminescencije. Sekundarni elektroni (SE) izbijeni su iz omotača atoma uzorka. U slučaju izbijanja elektrona unutrašnje ljuske, popunjavanjem nastale šupljine elektronom iz viših orbitala dolazi do emisije rendgenskih zraka. Alternativnim mehanizmom relaksacije viška energije, uz emitiranu rendgensku zraku oslobađa se i drugi elektron. Tako izbijeni elektroni nazivaju se Augerovi elektroni. Katodoluminescencija je fenomen inverzan fotoelektričnom efektu, pri interakciji elektrona s luminescentnim materijalom dolazi do emisije fotona. Uzimajući u obzir valna svojstva elektrona, na kristalnim uzorcima može doći i do njihove difrakcije. [11, 12]



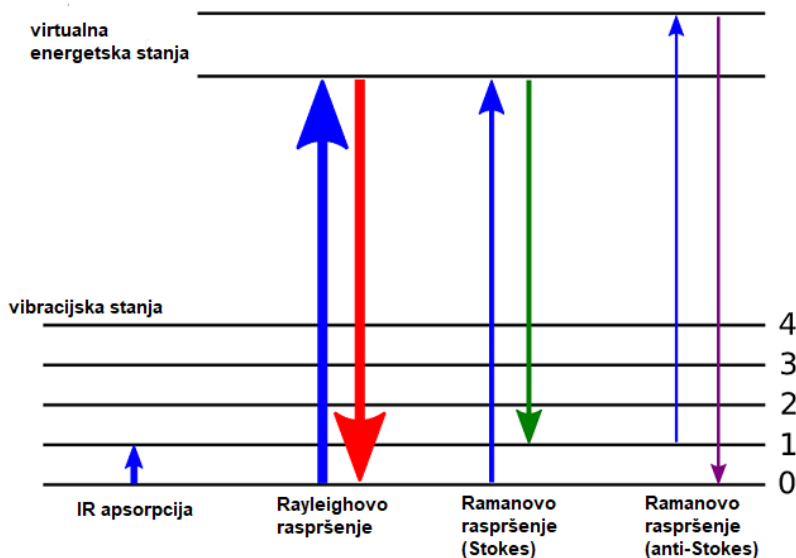
Slika 4. Interakcije elektrona i materije [13]

Pretražni elektronski mikroskop (SEM) detektira signale elastičnih i neelastičnih interakcija, najčešće SE i BSE. Emisija SE karakteristična je za područja u blizini površine uzorka pa se njihovom detekcijom dobiva informacija o topografiji površine uzorka. SEM stvara 3D slike površine gdje svjetlija područja odgovaraju debljim dijelovima uzorka i dijelovima s većom masom atoma zbog većeg broja interakcija. Također, svjetliji će biti i dijelovi površine usmjereni prema detektoru zbog većeg doprinosa SE iz tih područja. [14] Transmisijski elektronski mikroskop (TEM) detektira signale elektrona propuštenih kroz uzorak. Njihovom detekcijom dobiva se informacija o morfologiji i kristalnoj strukturi uzorka. TEM stvara 2D projekcije unutrašnje strukture. Ovdje tamnija područja odgovaraju debljim dijelovima uzorka i dijelovima s

većom masom atoma jer veći broj interakcija posljedično ima manji broj propuštenih elektrona. [15] Kod obje tehnike visoka razlučivost dobiva se povećanjem napona ubrzavanja elektrona i boljom koherentnošću snopa elektrona. Bolja koherentnost postiže se sužavanjem varijacije u energiji i smjeru snopa elektrona, odnosno smanjenjem sferne i kromatske aberacije. Optimalna razlučivost SEM-a je oko 0,5 nm, TEM-a s ispravljenim aberacijama oko 90 pm [16]. Slike transmisijskog elektronskog mikroskopa visoke razlučivosti (HRTEM), osim kontrasta zbog masa i debljine, karakterizira i difrakcijski kontrast. On daje informaciju o orijentaciji kristala. Pretražni transmisijski elektronski mikroskop sa širokokutnim prstenastim tamnim poljem (HAADF-STEM) kombinira SEM i TEM te sadrži dodatnu komponentu koja detektira elektrone otklonjene pod velikim kutom (Rutherfordovo raspršenje elektrona). Svjetlija područja odgovaraju dijelovima uzorka s atomima veće mase jer je kontrast proporcionalan kvadratu atomskog broja elementa u uzorku. [17] U mikroskope može biti ugrađen i detektor karakterističnog rendgenskog zračenja (EDS detektor) što omogućuje kemijsku analizu uzorka.

2.4. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija vrsta je molekulske spektroskopije koja se temelji na neelastičnom raspršenju pobudnog zračenja na molekuli uzorka. U interakciji fotona s elektronima uzorka elektroni mogu prijeći u virtualna energetska stanja. Zatim dolazi do emisije fotona iste ili različite energije od početnog. U slučaju emisije fotona iste energije, došlo je do elastičnog Rayleighevog raspršenja. Ramanovo raspršenje je neelastično i pritom dolazi do emisije fotona različite energije od početnog, uz promjenu vibracijskog ili drugog niskofrekventnog stanja uzorka. Stokesovo raspršenje naziva se slučaj u kojem je emitirani foton manje energije, a anti-Stokesovo raspršenje kad je emitirani foton veće energije od pobudnog fotona. Ramanov efekt nije apsorpcijski efekt, već se radi o neelastičnom raspršenju fotona. Apsorbiranjem fotona elektron prelazi u pobuđeno stanje te se emisijom fotona vraća u osnovno stanje. Ta relaksacija naziva se luminescencija. Prije emisije fotona može doći do vibracijske relaksacije pa će emitirani foton biti niže energije od apsorbiranog. Posljedica je Stokesov pomak, razlika u maksimumu apsorpcijskog i luminescentnog spektra. Luminescencijski efekti često ometaju mjerenje Ramanovog raspršenja jer su puno većeg intenziteta pa maskiraju slab Ramanov signal. [18]



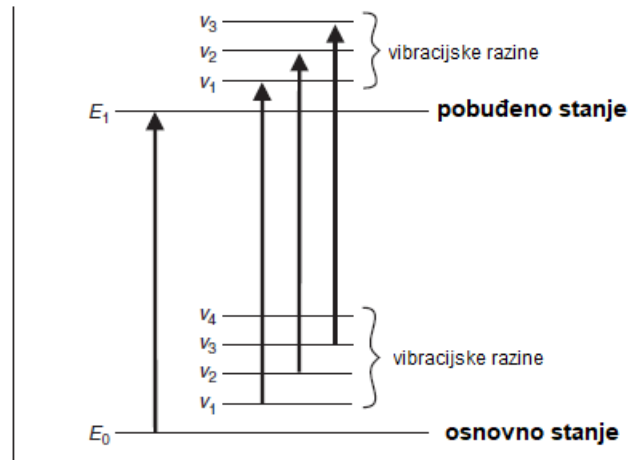
Slika 5. Energetski dijagram raspršenja fotona na uzorku [19]

Ipak, Ramanova spektroskopija može se koristiti u detekciji luminescencija niskog intenziteta i uskog područja energija (npr. prijelazi elektrona u f orbitalama). Luminescentni fotoni uvijek su iste energije pa promjenom energije pobudnog zračenja ostaju na istom položaju u spektru. Ramanski raspršeni fotoni ovise o energiji pobudnog zračenja i njihov položaj pomiče se s njenom promjenom. Ramanova spektroskopija ima široku primjenu u raznim područjima znanosti. Može se koristiti za kvantitativnu i kvalitativnu analizu, proučavanje amorfnih i kristalnih sustava, ispitivanje kinetike reakcija, strukture i sastava materijala te ostalih svojstava koja su povezana s vibracijskim stanjima molekula.

2.5. UV/Vis spektroskopija

UV/Vis spektroskopija temelji se na tri vrste interakcija svjetlosti i uzorka: apsorpciji, refleksiji i transmisiji. Apsorpcija u ovom dijelu elektromagnetskog spektra podrazumijeva elektronske prijelaze iz orbitala niže u orbitale više energije. Iako su takvi prijelazi kvantizirani što upućuje na to da će se u spektru vidjeti kao diskretne oštre linije, takve spektre imaju samo atomi. Molekule imaju različita vibracijska i rotacijska stanja pa se istovremeno događaju i elektronske i vibracijsko-rotacijske pobude. Energijski dijagram ovih prijelaza prikazan je na slici 6. S obzirom na to da su vibracijsko-rotacijska stanja energijski slična, apsorpcijski spektri molekula sastoje se od širokih vrpca pa slične na kontinuirane spektre. [20] Pri snimanju spektara čvrstih uzoraka u obzir se mora uzeti utjecaj površine uzorka na odstupanje propuštene zrake svjetlosti u odnosu na pobudnu zraku. Ako su odstupanja velika postoji mogućnost da se

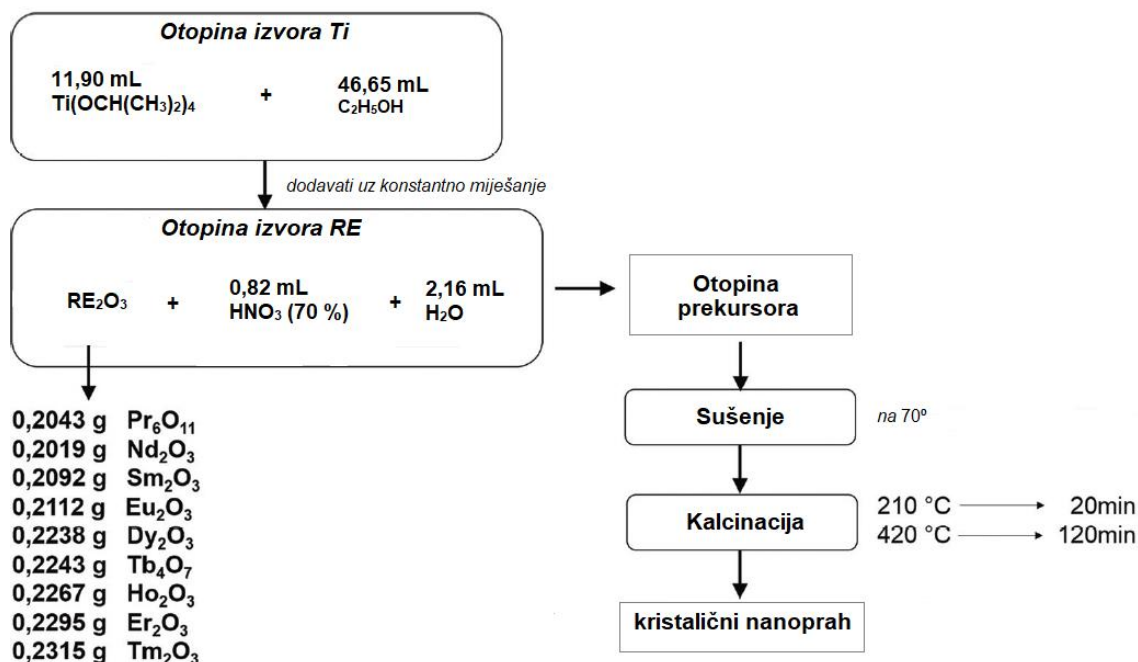
propusnost neće u potpunosti detektirati. Najčešći uzroci odstupanja su nejednolike površine i refrakcija. Sličan problem postoji u mjerenju difuzne i ukupne reflektancije jer je difuzna refleksija u svim smjerovima. Za mjerenje takvih problematičnih zračenja koristi se integrirajuća sfera koja ih fokusira na detektor. [21] UV/Vis spektroskopija koristi se za kvantitativnu analizu, a u kombinaciji s drugim metodama i za kvalitativnu analizu. Ključna je za određivanje optičkih svojstava uzoraka, posebice za određivanje energijskog procjepa poluvodiča.



Slika 6. Istovremeni vibracijski i elektronski prijelazi [20]

3. Eksperimentalni dio

Sintezu nanoprahova proveli su Dramićanin i suradnici [1] na Institutu nuklearnih znanosti „Vinča“ u Beogradu, Srbija. Za sintezu 3 g nanopraha TiO_2 dopiranog s 1 at.% RE, pomiješani su titanijev (IV) izopropoksid, voda, etanol i nitratna kiselina u molarnom omjeru 1:3:20:0,08. Korištena je hidrotermalna sol-gel sinteza čiji je slijed prikazan na shemi 1. Ostatak eksperimenta proveden je na Institutu „Ruđer Bošković“ ako nije drugačije navedeno. Prije pripreve prevlaka ispitana su strukturna svojstva nanopraha TiO_2 dopiranog samarijem, 3 nanopraha TiO_2 dopiranog samarijem i naknadno modificiranih organskim molekulama te jednog dopiranog neodimijem (tablica 1.). Tri nanopraha TiO_2 dopiranog samarijem modificirani su salicilnom kiselinom (SA), 5-aminosalicilnom kiselinom (5-ASA) i kateholom (CAT).



Shema 1. Postupak sinteze nanoprahova TiO_2 dopiranog rijetkim zemljama [1]

Tablica 1. Prahovi kojima su ispitana svojstva

A	TiO_2 + 1 at.% Sm
B	TiO_2 + 1 at.% Sm + SA
C	TiO_2 + 1 at.% Sm + 5-ASA
D	TiO_2 + 1 at.% Sm + CAT
E	TiO_2 + 1 at.% Nd

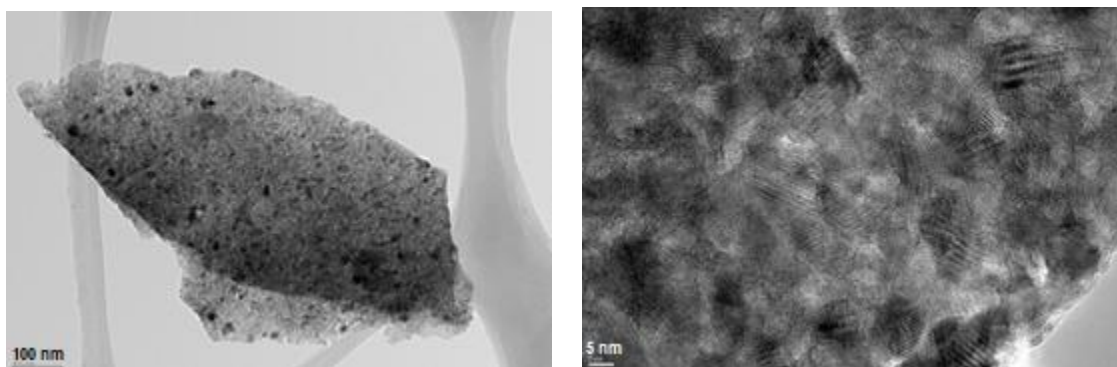
Za pripremu prevlaka, 0,1 g nanoprah dodano je u 250 μ L etilen-glikola (EG) ili N-metil-2-pirolidina (NMP) s 3 % poli(vinilidin-fluorida) (PVDF). Suspenzija je miješana u tarrioniku do nastanka homogene paste. Dobivena pasta nanosena je na vodljivo staklo (SnO_2 dopiran s fluorom ili ZnO dopiran aluminijem) očišćeno u acetonu, etanolu i destiliranoj vodi pomoću ultrazvučne kupelji, po 8 minuta. Tehnikom rakel noža pasta je ručno razvučena čeličnim cilindrom Baker na 40 μ m debljine. Prevlake su sušene 20 minuta na 75 °C, zatim toplinski obrađene 1 dan na 150 °C. Ispitivanje površine prevlaka provedeno je SEM-om JEOL JSM-7000F u SE načinu rada uz akceleracijske napone 1,5 kV, 5,0 kV i 10,0 kV. Prahovi korišteni za pripremu prevlaka ispitivani su u Berlinu, Njemačka HRTEM-om Philips CM200 FEG uz akceleracijski napon 200,0 kV te su primjenom JEOL ARM TEM-a u STEM načinu rada s korektorima astigmatizma snimljene HAADF slike dopiranih prahova. Tijekom mikroskopijskih snimanja mjerene su i specifične rendgenske zrake (EDS) odnosno provedeno je EDS mapiranje uzoraka u SEM-u. Optička i strukturna svojstva ispitana su UV/Vis i Ramanovom spektroskopijom. Mjerenje transmitancije provedeno je na spektrometru Ocean optic HR4000. Ramanova raspršenja mjerena su Horiba Jobin-Yvon T64000 ramanskim sistemom uz pobudu Ar laserom (532 nm).

Prionjivost je mehaničko svojstvo prevlaka koje opisuje stabilnost prevlake pod površinskim mehaničkim opterećenjem. Ispitivanje prionjivosti provedeno je progresivnim zarezivanjem silom 30 – 5000 mN dijamantnim intenderom radijusa 100 μ m za prevlake pripravljene s EG i 3 % PVDF u NMP.

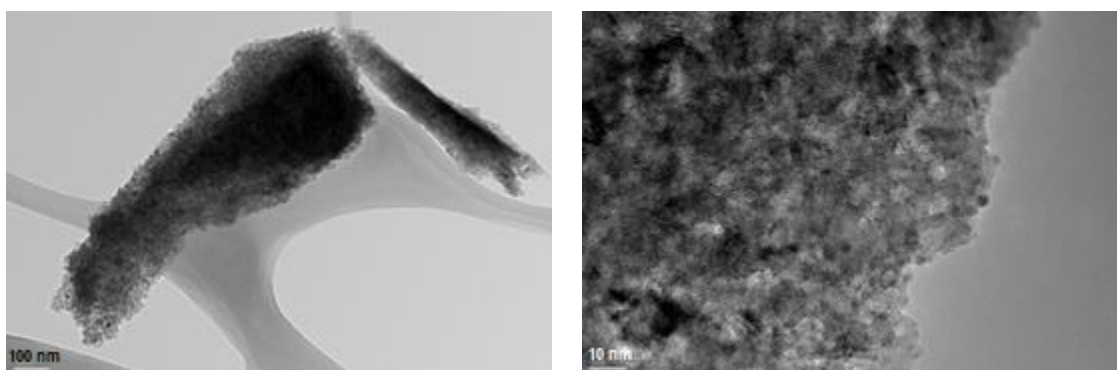
4. Rezultati i rasprava

Kao što je opisano u uvodu, TiO_2 se zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava primjenjuje u fotonaponskim sustavima, a dopiranje velikim ionima RE, kao što su samarij i neodimij, utječe na strukturu TiO_2 mijenjajući pritom njegova svojstva. Provedena je strukturna i morfološka karakterizacija početnih prahova i prevlaka na bazi TiO_2 dopiranog samarijem i neodimijem.

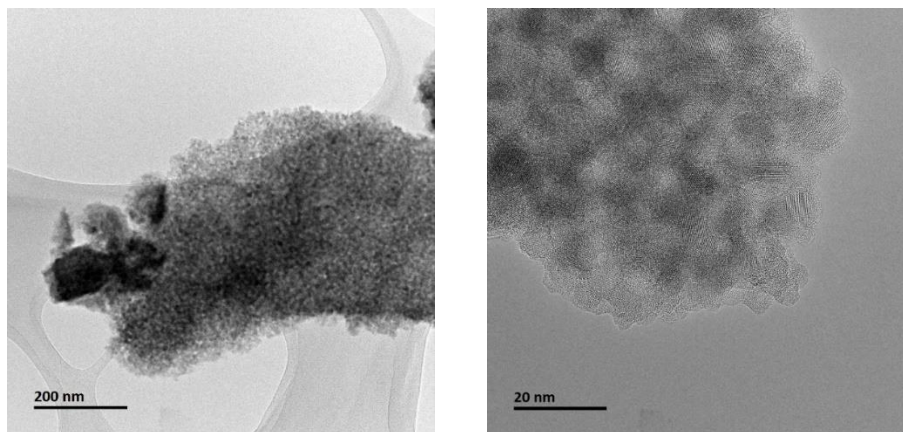
Kako bi se utvrdila struktura, morfologija te veličina i aglomeracija čestica početnog praha koji se koristio za pripremu prevlaka primijenjena je visokorezolucijska elektronska mikroskopija (HRTEM). Slike 7. – 9. HRTEM mikrografije su prahova TiO_2 dopiranih neodimijem i samarijem, te dopiranog samarijem i modificiranog kateholom, prije homogenizacije i nanošenja u obliku prevlaka. Velika rezolucija HRTEM-a u odnosu na SEM omogućava preciznije određivanje veličine čestica praha.



Slika 7. HRTEM slike praha A $\text{TiO}_2 + 1 \text{ at.}\% \text{ Sm}$

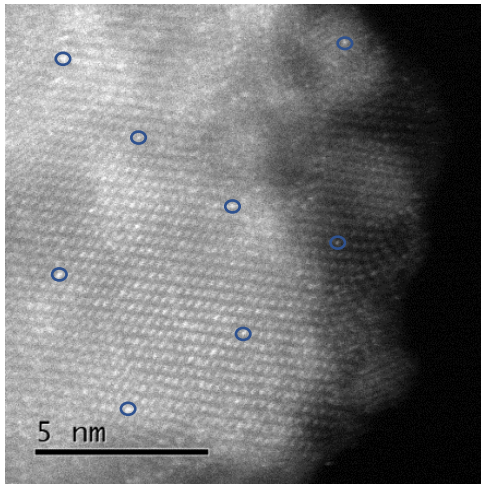


Slika 8. HRTEM slike praha D $\text{TiO}_2 + 1 \text{ at.}\% \text{ Sm}$ modificiran sa CAT

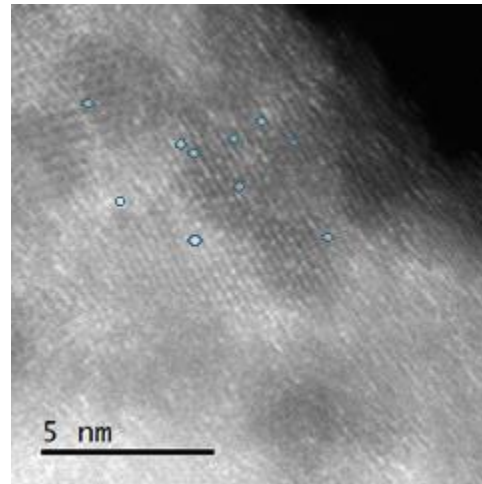


Slika 9. HRTEM slike praha E $\text{TiO}_2 + 1 \text{ at.}\% \text{ Nd}$

Procijenjena veličina čestica u sva tri praha iznosi 5 – 10 nm. Iz slika manjeg povećanja jasno se vidi aglomeracija pojedinih prahova. Najveća aglomeracija opažena je kod praha D koji je modificiran kateholom. Poroznost aglomerata A i E, koja se očituje svijetlim točkama na slikama, ukazuje na manje adhezijske sile među česticama aglomeriranog praha. U svim uzorcima postoje aglomerati, s tim da su najveći i najzastupljeniji u uzorku D. Na slikama HRTEM-a većeg povećanja vidljive su kristalne ravnine koje određuju orijentaciju kristala. Pomoću njih se detaljnijom analizom može odrediti raspodjela veličine čestica jer jasno opisuju granice kristala. Tamnije točke odgovaraju područjima s težim atomima, odnosno atomima dopanata. Grubo procijenjeno, područja s atomima dopanata čine oko 1 % ukupne slike. Atomska raspodjela dopanata preciznije se određuje HAADF-om. Njime su snimljeni početni prahovi A i E (Slika 10.). Atomi Sm homogeno su raspoređeni u strukturi dok atomi Nd nisu. Vidljivo je da su Sm i Nd ugrađeni u rešetku, a ne adsorbirani ili na drugi način vezani na kristale TiO_2 . Ovom tehnikom može se odrediti je li atom ugrađen intersticijski ili supstitucijski. Iz slike 10.a) može se uočiti da je Sm ugrađen supstitucijski. Za Nd ne može se sa sigurnošću reći kojim mehanizmom je ugrađen u rešetku. Važno je znati je li dopant ugrađen u rešetku jer će tako najviše utjecati na svojstva TiO_2 . Paralelno sa snimanjem mikroskopskih slika provedena je i rendgenska analiza (EDS). Dobiveni sastav prevlaka prikazan je u prilogu.



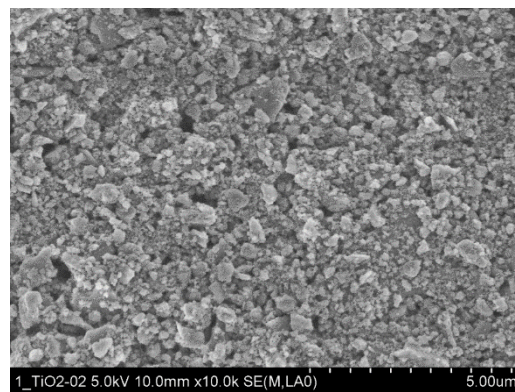
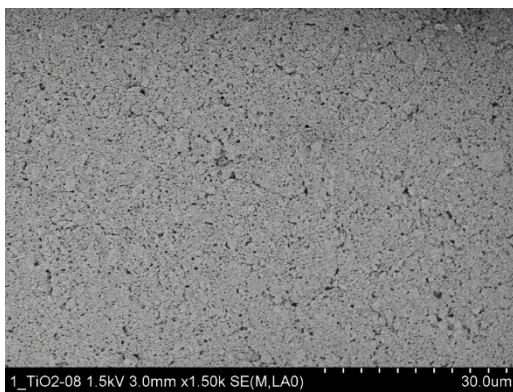
a)



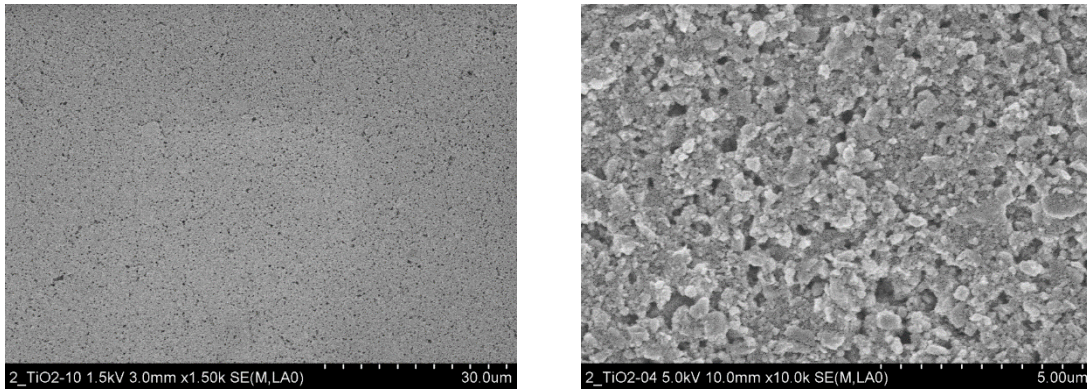
b)

Slika 10. HAADF-TEM slike a) praša A $\text{TiO}_2+1 \text{ at.}\% \text{ Sm}$, b) praša E $\text{TiO}_2+1 \text{ at.}\% \text{ Nd}$

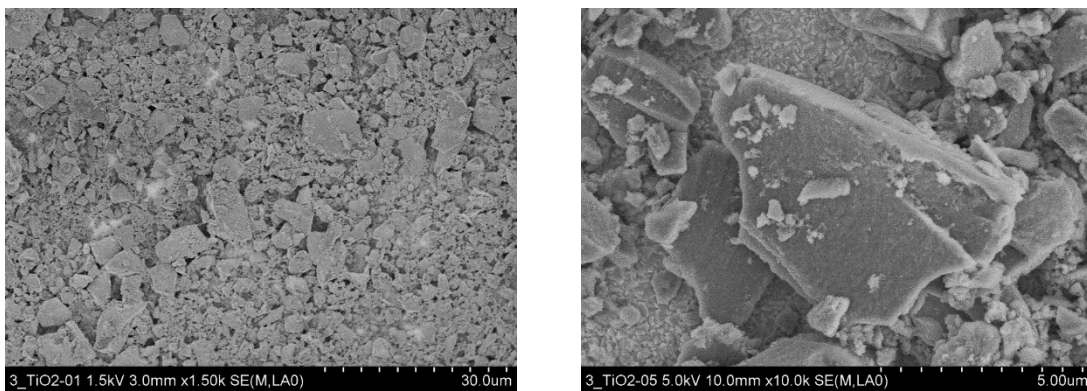
S obzirom na to da se u DSSC prijenos elektrona s boje u vodljivu vrpcu TiO_2 odvija većinom iz prvog monosloja boje važno je da prevlaka ima veliku specifičnu površinu. Prema tome pripravljene su prevlake koje bi trebale imati veliku poroznost, a pretražna elektronska mikroskopija primijenjena je s ciljem karakterizacije površine prevlaka. Površine prevlaka (Slike 11. – 14.) snimljene su SEM-om pri povećanjima $1500 \times$ i $10000 \times$.



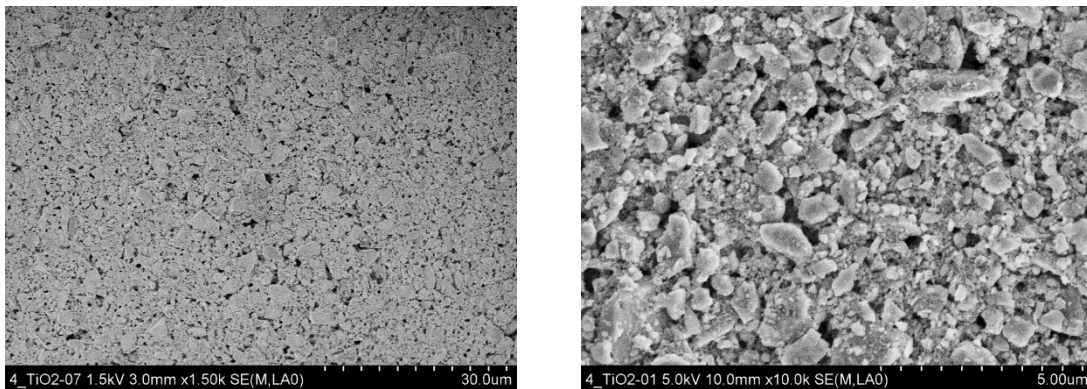
Slika 11. SEM slike prevlake A $\text{TiO}_2 + 1 \text{ at.}\% \text{ Sm}$



Slika 12. SEM slike prevlake B $\text{TiO}_2 + 1 \text{ at.}\%$ Sm modificiran sa SA



Slika 13. SEM slike prevlake C $\text{TiO}_2 + 1 \text{ at.}\%$ Sm modificiran sa 5-ASA



Slika 14. SEM slike prevlake D $\text{TiO}_2 + 1 \text{ at.}\%$ Sm modificiran sa CAT

Na slikama je vidljivo da sve četiri prevlake TiO_2 dopiranog samarijem imaju strukture velike poroznosti. Strukture A i B imaju nešto manje pore od C i D. U primjeni ovih prevlaka za DSSC, manje pore osiguravaju veliku specifičnu površinu na koju se boja može adsorbirati. Zbog toga će aktivnost ćelija biti bolja i efikasnost veća. Površine prevlaka A i B homogene su s česticama uglavnom nanometarskih veličina. Čestice prevlaka C i D većih su promjera što je posljedica aglomeracije. U pripravi paste opisanoj u eksperimentalnom dijelu, nanoprah dopiranog TiO_2

suspendira se u organskom otapalu. S obzirom na to da su nanoprahovi anorganski gotovo su netopljivi u organskim otapalima. Za dobivanje homogene paste suspenziju je potrebno dugo i neprestano miješati. Do pojave aglomerata, kao u prevlakama C i D, može doći ako suspenzija nije dovoljno dugo miješana ili ako je pripravljena homogena pasta predugo stajala bez miješanja do nanošenja na podlogu. Također modificiranje dopiranog TiO₂ organskim molekulama povećava početnu aglomeraciju praha pa primijenjeno homogeniziranje nije omogućilo da se čestice dopiranog i naknadno modificiranog TiO₂ u potpunosti razdvoje. To je u skladu s opažanjima tijekom HRTEM mjerenja gdje su aglomerati praha kod kojeg je provedena modifikacija organskim molekulama (uzorak D) znatno manje porozni od uzoraka samo dopiranog TiO₂. Za prevlake TiO₂ dopiranog neodimijem može se očekivati topografija slična prevlaci A. Ova pretpostavka proizlazi iz toga da prevlaka A, kao ni prevlaka s Nd, nije modificirana organskim molekulama. Osim toga, HRTEM slika praha TiO₂ dopiranog s Nd pokazuje da njegove čestice nisu čvrsto aglomerirane.

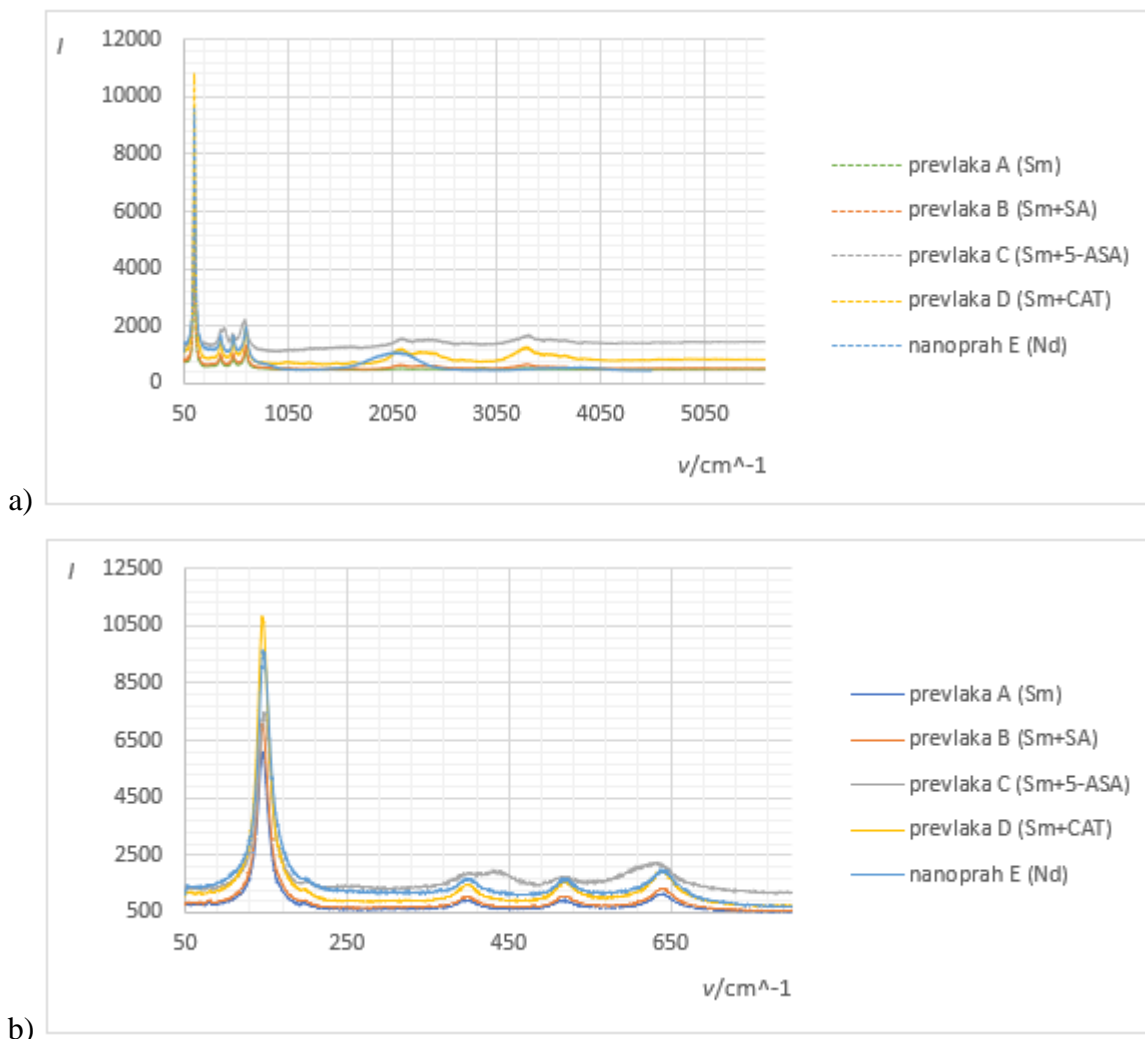
Osim poroznosti važnu ulogu ima i debljina prevlake. Vidljivo je da su prevlake C i D nejednake debljine. Za primjenu prevlaka u DSSC važno je da su prevlake jednake debljine jer to osigurava jednoliku raspodjelu struje i napona u elektrolitu. Do nejednolike raspodjele dolazi zbog većeg otpora elektrolita u točkama elektrode manje debljine. U tim točkama manja je gustoća struje što može uzrokovati neravnomjerno iskorištavanje radne elektrode, a time i smanjiti energetske učinkovitost. Nejednaka debljina uzrokovana je nehomogenošću veličine aglomerata. Na makroskopskoj razini može biti uzrokovana pripravom prevlaka ručnom tehnikom rakel noža jer ručno razvlačenje paste nije jednoliko. Za potrebe istraživanja električnih svojstava za koja je potrebno sastaviti ćelije, razlike u debljini sloja kompenziraju se smanjenjem površine protuelektroda. Platina se nanese na vodljivo staklo u manjim izoliranim segmentima. Sastavljanjem takve protuelektrode s radnom elektrodom dobiva se nekoliko manjih ćelija u kojima je jednoličnija raspodjela struje i napona.

Ugrađivanjem velikih iona dopanata u rešetku TiO₂ narušava se simetrija sustava. U simetričnim sustavima Laporteovo pravilo zabranjuje elektronske prijelaze između orbitala istih energetske razina. Nesimetričnost novonastalog sustava i kristalno polje u kojem se nalaze atomi dopanata uzrokuje Starkovo cijepanje u energijama 4f orbitala dopanata. Takav sustav više ne podliježe Laporteovom pravilu i omogućeni su prijelazi elektrona između 4f orbitala. S obzirom na to da su orbitale energetske vrlo bliske njihove razlike odgovaraju energiji fotona u vidljivom

dijelu spektra. Zbog toga je elektrone 4f orbitala moguće pobuditi tijekom snimanja ramanovih spektara. Također ih je moguće detektirati Ramanovom spektroskopijom jer se opaža luminescencija tijekom relaksacije elektrona iz viših energijskih stanja 4f orbitala u niže. Ramanovi spektri snimljeni su zelenim laserom (532 nm) kao izvorom zračenja, a prikazani su slikom 15 a). Vrpce u području 2000 – 3500 cm^{-1} nisu posljedica ramanskog raspršenja, već je to luminescencija nastala prilikom prijelaza elektrona između 4f orbitala atoma dopanata. Opažena je za sve prevlake. Za potvrdu o luminescenciji može se provesti snimanje laserom druge valne duljine. Luminescencija je uvijek na istoj valnoj duljini bez obzira na valnu duljinu pobudnog lasera. Ramanovi pomaci ovise o valnoj duljini lasera pa će se njenom promjenom pomicati i položaji vrpce. Krivulja prevlake E ima jedan široki maksimum 1700 – 2400 cm^{-1} . Ova razlika u odnosu na izgled ostalih krivulja pojavila se zbog različite naseljenosti 4f orbitala atoma neodimija (prevlaka E) i samarija (prevlake A, B, C i D). U području do 800 cm^{-1} nalaze se karakteristične ramanske vrpce za anatasnu fazu TiO_2 . Anatas ima 9 optički aktivnih modova vibracija, 1 A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g + 1 A_{2u} + 1 B_{2u} + 2 E_u . Njih 6 su ramanski aktivni, (1 A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g). Uvećan taj dio spektra dan je slikom 15. b). Položaji vrpce prevlaka određeni su ručno i dani u tablici 2.

Tablica 2. Položaji maksimuma iz Ramanovog spektra (u cm^{-1})

anatas [22]	prevlaka A	prevlaka B	prevlaka C	prevlaka D	prevlaka E
144	146	145	148	146	148
197	198	198	-	199	200
399	399	400	399	400	400
519	517	518	515	519	520
639	639	640	633	641	640

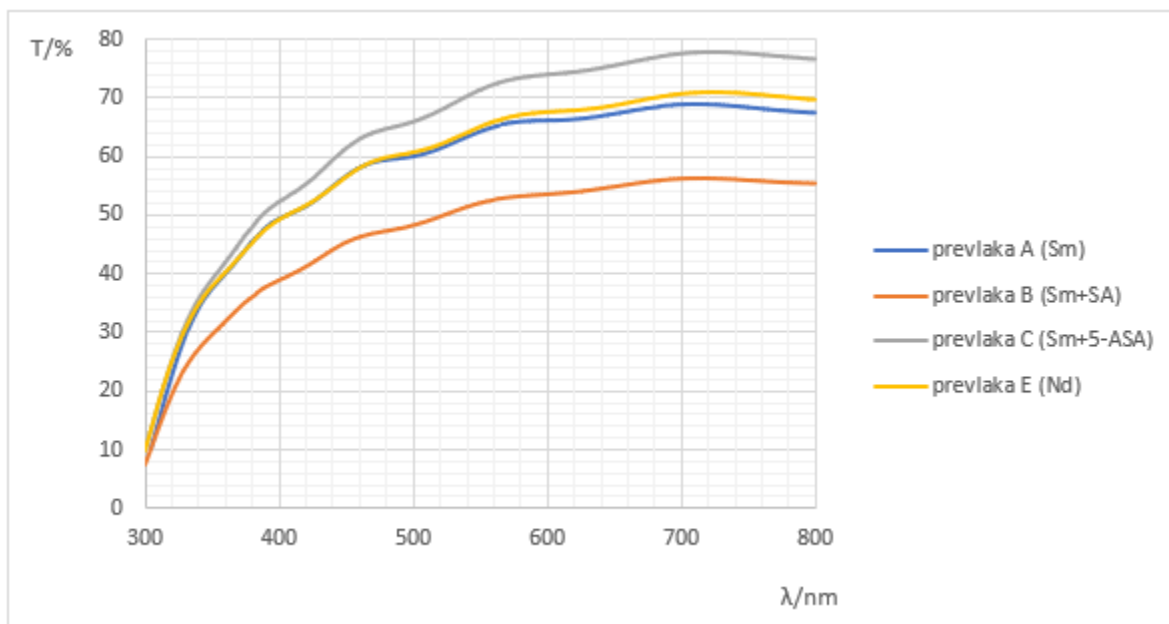


Slika 15. Ramanovi spektri prevlaka A, B, C, D i nanopraha E

a) cijeli spektar, b) interval 0 – 800 cm^{-1}

Sve prevlake osim prevlake C imaju 5 vrpce karakterističnih za anatas. Vrpce su malo pomaknute u odnosu na teoretske vrijednosti zbog utjecaja dopanata na strukturu. Kod prevlake C izostaje vrpca na $\sim 197 \text{ cm}^{-1}$ i pojavio se dodatni maksimum na 436 cm^{-1} . S obzirom na to da je jedan od karakterističnih maksimuma rutilne faze na $\sim 447 \text{ cm}^{-1}$, vjerojatno se na mjestu snimanja počeo odvijati fazni prijelaz. Svaki uzorak koji je predugo izložen laserskoj zruci dovoljno se zagrije da dođe do faznog prijelaza. Ovaj uzorak je tamne boje što znači da dobro apsorbira toplinu. Zračenjem se brzo zagrijava i vrlo lako postiže temperaturu faznog prijelaza. Za tako osjetljive uzorke preporučljivo je koristiti manju snagu lasera jer je manja vjerojatnost pregrijavanja uzorka.

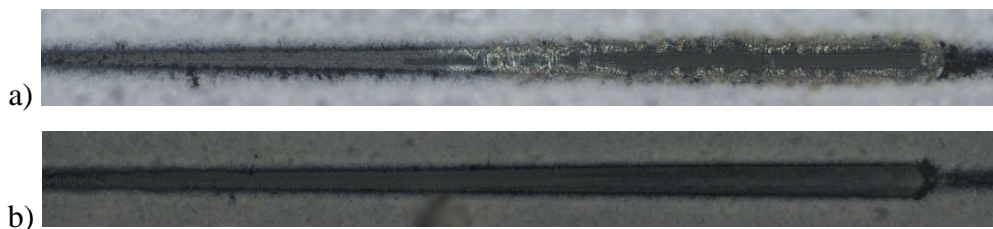
Dopiranjem TiO_2 mijenja se iznos njegovog energijskog procjepa zbog izmijenjene kristalne strukture TiO_2 . Energijski procjepi određuju se UV/Vis spektroskopijom računanjem iz mjernih podataka. Za prevlaku A on iznosi 3,09 eV [23] što odgovara valnoj duljini ~ 402 nm. Mjerena je transmitancija prevlaka A, B, C i E. Ovisnost transmitancije prevlaka o pobudnoj valnoj duljini dana je slikom 16. Sve prevlake apsorbiraju u vidljivom dijelu spektra što dodatno potvrđuje da su atomi Sm ili Nd ugrađeni u kristalnu rešetku TiO_2 . Krivulje prevlaka A i E gotovo se preklapaju što znači da su strukturno vrlo slične. Što je transmitancija manja veća je apsorpcija prevlake u tom području. Najmanju transmisiju pokazala je prevlaka B, a najveću prevlaka C. Znači da prevlaka B najviše apsorbira od mjerenih prevlaka. Povezujući ove podatke s informacijama dobivenima SEM-om, može se zaključiti da će prevlaka veće homogenosti i manjeg udjela aglomerata biti najpogodnija za primjenu u fotonaponskim ćelijama. Prevlaka B ima najhomogeniju površinu, nema aglomerata i ima najmanju transmitanciju. Prevlaka A također je homogena, ali ima nešto manjih aglomerata. Ona ima transmitanciju srednjih vrijednosti u odnosu na ostala mjerenja. Prevlaka C ima velike aglomerate i nehomogenu površinu te transmitanciju najviših vrijednosti. U svim krivuljama vidi se periodična promjena transmitancije. Takav fenomen često se primjećuje kod tankih filmova jer zbog refleksije dolazi do interferencija.



Slika 16. Ovisnost transmitancije prevlaka o pobudnoj valnoj duljini

U obradi podataka SEM-a pretpostavljeno je da će prevlaka E imati sličnu strukturu kao prevlaka A jer nisu modificirane organskim molekulama. S obzirom na to da im je apsorbancija vrlo slična ta pretpostavka može se tvrditi s nešto većom sigurnošću.

Paste su pripravljene u dva različita otapala i to u EG i 3 % PVDF u NMP. O otapalu ovisi prionjivost prevlake na vodljivo staklo. Prionjivost je ispitana zarezivanjem, a rezultat je prikazan slikom 17.



Slika 17. Rezultat testa zarezivanjem a) EG, b) 3 % PVDF u NMP

Prionjivost ovisi o kohezijskim silama između čestica prevlake i adhezijskim silama između čestica prevlake i čestica podloge. Usporedbom gornjih slika vidljivo je da prevlaka s EG-om lošije prionja na vodljivo staklo. Loša prionjivost posljedica je većih kohezijskih nego adhezijskih sila. Zbog toga se prevlaka pod mehaničkim opterećenjem trusi s površine podloge. U drugom slučaju u otapalo NMP dodano je vezivo PVDF. Dodatak veziva znatno povećava prionjivost prevlaka jer povećava adhezijske sile. Za DSSC ćelije važno je da prionjivost prevlake bude što veća te je u nastavku istraživanja korišteno isključivo otapalo 3 % PVDF u NMP. Velika prionjivost znači dugotrajnu mehaničku izdržljivost ćelija što je važno s ekonomskog aspekta.

5. Zaključak

Provedena je karakterizacija prevlaka TiO_2 dopiranog samarijem, TiO_2 dopiranog samarijem i naknadno modificiranim organskim molekulama kao i TiO_2 dopiranog neodimijem. Prevlake su pripravljene ručnom tehnikom rakel noža. Za karakterizaciju su korištene tehnike elektronske mikroskopije i to SEM, HRTEM i HAADF-TEM uz EDS analizu, UV/Vis spektroskopija i Ramanova spektroskopija. Ispitana je prionjivost testom zarezivanja za prevlake pripravljene s EG i s 3 % PVDF u NMP.

Strukturnom analizom utvrđeno je da su atomi dopanata ugrađeni u kristalnu rešetku TiO_2 . Obradom slika TiO_2 dopiranog samarijem određen je supstitucijski mehanizam ugradnje samarija. Za TiO_2 dopiranog neodimijem nije se sa sigurnošću mogao odrediti mehanizam zbog njegove nehomogene raspodjele. Procijenjena veličina čestica za sve uzorke je 5 – 10 nm. Daljnjom obradom podataka elektronske mikroskopije moguće je odrediti stvarnu raspodjelu veličine čestica. U prevlakama TiO_2 dopiranog samarijem i modificiranog s 5-ASA i CAT postoje aglomerati većih dimenzija. Aglomerati su posljedica težnje čestica nanopraha nakupljanju u organskom otapalu korištenom za dobivanje paste. Sve prevlake imaju strukture visoke poroznosti. Mjerenjem transmitancije uočena je ovisnost optičkih svojstava prevlaka spektra i njihovih strukturnih karakteristika. Utvrđeno je da će veću apsorpciju imati prevlake veće homogenosti, veće poroznosti i prevlake bez aglomerata. Prevlaka TiO_2 dopiranog samarijem ima homogenu površinu s česticama nanometarskih veličina uz nešto manjih aglomerata. Sličnu topografiju ima i prevlaka TiO_2 dopiranog neodimijem. Njihove krivulje transmitancije gotovo se preklapaju i poprimaju srednje vrijednosti u odnosu na ostala mjerenja. Prevlaka TiO_2 dopiranog samarijem modificiranog sa SA ima homogenu površinu s nanometarskim česticama bez aglomerata. Njena krivulja transmitancije poprima najniže vrijednosti. Prevlaka TiO_2 dopiranog samarijem modificiranog s 5-ASA ima nehomogenu površinu s velikim aglomeratima s najvišim vrijednostima transmitancije. Mjerenja transmitancije nisu bila uspješna za prevlaku TiO_2 dopiranog samarijem modificiranog s CAT zbog neadekvatne pripreme prevlake za to mjerenje. Prema njenoj strukturi, koja je također puna aglomerata, ali je više homogena od prevlake modificirane s 5-ASA može se pretpostaviti apsorpcija. Sve prevlake imaju anatasnu strukturu TiO_2 što je potvrđeno Ramanom. Četiri karakteristične Ramanove vrpce za anatas pokazuju sve prevlake, a petu slabijeg intenziteta imaju sve osim modificirane s 5-ASA. Ova prevlaka imala je i nekarakterističan maksimum na 436 cm^{-1} . Taj maksimum pripisan je rutilnoj fazi koja jedan od

karakterističnih maksimuma ima na $\sim 447 \text{ cm}^{-1}$. Do faznog prijelaza došlo je zbog pregrijavanja uzorka laserom tokom snimanja. Ramanom su potvrđene i luminescencije koje se javljaju u intervalu $2000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$.

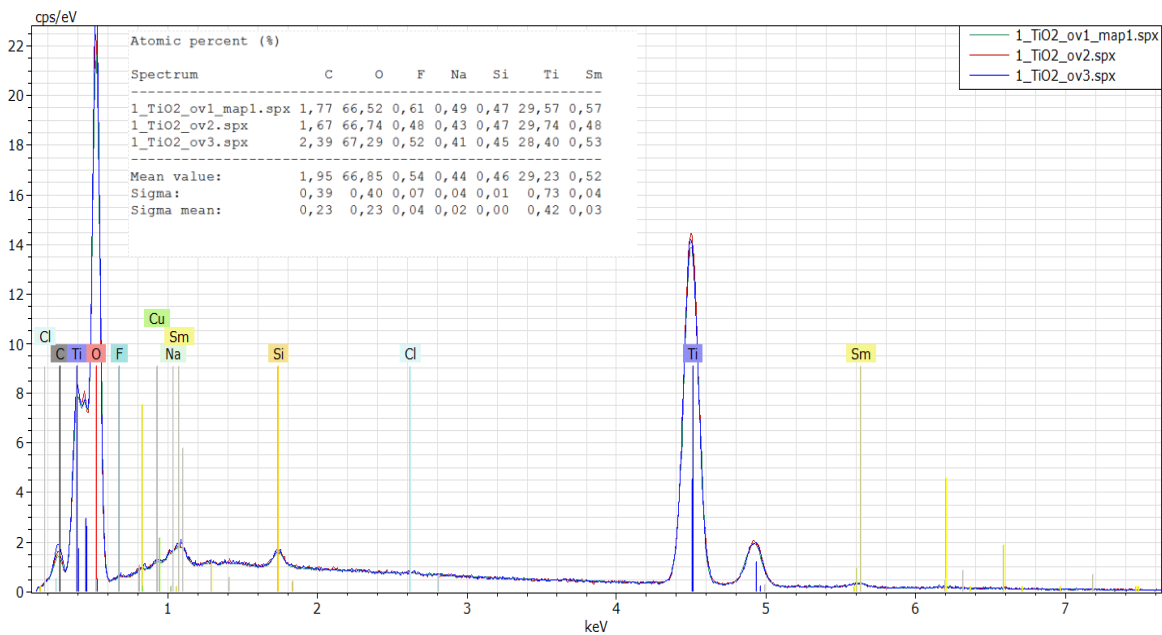
Hidrotermalna sol-gel metoda uspješna je za pripremu nanoprahova TiO_2 dopiranog ionima rijetkih zemalja. Dodatkom veziva u otapalo pri pripremi prevlaka povećava se njihova buduća prionjivost na vodljivom staklu. Suspenzija nanopraha u organskom otapalu mora biti dovoljno dugo miješana i odmah razvučena na vodljivo staklo kako bi se smanjila vjerojatnost nastajanja aglomerata. Ručno razvlačenje dobivene paste stvara prevlake sa slojevima različitih debljina, što će utjecati na raspodjelu struje i napona u ćeliji. O strukturi prevlaka ovise njihova svojstva pa je za usporedbena istraživanja važno pripremiti prevlake sličnih struktura. Prevlake TiO_2 dopiranog samarijem i neodimijem apsorbiraju u vidljivom dijelu zračenja čime se proširuje njihovo područje djelovanja. Najbolje karakteristike ima prevlaka TiO_2 dopiranog samarijem modificiranog sa SA pa je preporučen njen razvoj u daljnjim istraživanjima. Ovo istraživanje provedeno je primarno za njihovu primjenu u DSSC, ali primjena ovih prevlaka može se istražiti i u drugim fotoaktivnim uređajima. Zbog apsorpcije u UV i vidljivom području može se primijeniti u sensorima ili fotokatalizatorima. Buduća istraživanja mogu se usmjeriti i prema razvoju fotonaponskih ćelija u kojima će ove prevlake biti samostalne radne elektrode.

6. Literatura

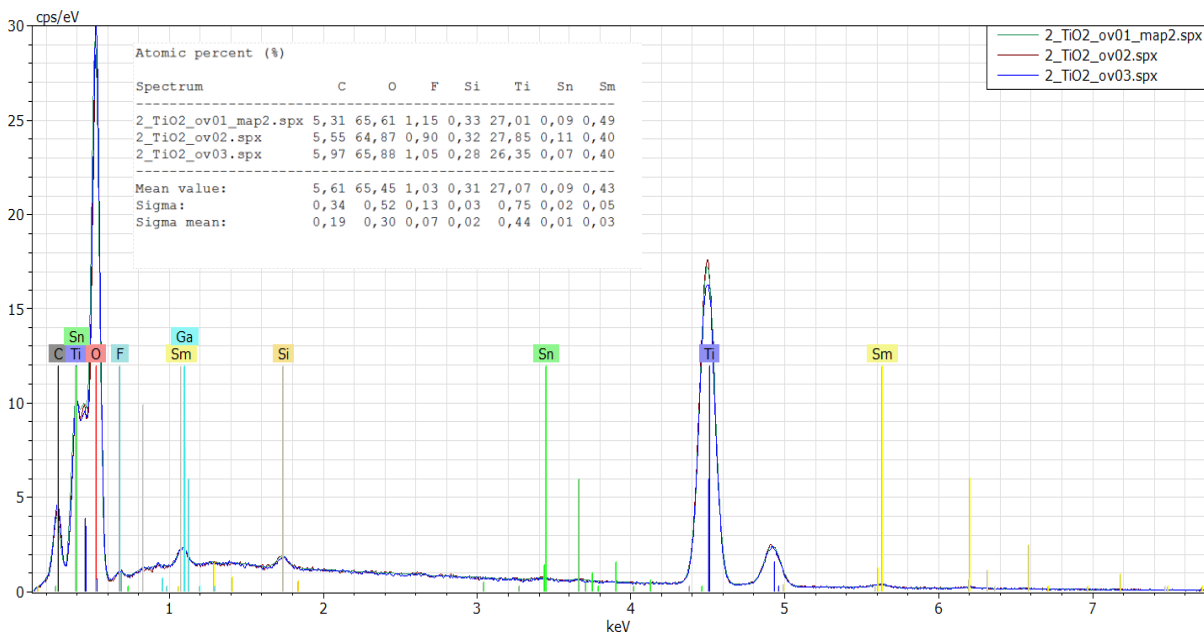
1. M. D. Dramićanin, V. Đorđević, B. Miličević, *Rare Earth-Doped Anatase TiO₂ Nanoparticles* u: M. Janus, *Titanium Dioxide*, IntechOpen, 2017. (dostupno na <https://www.intechopen.com/books/titanium-dioxide/rare-earth-doped-anatase-tio2-nanoparticles>)
2. B. Bartova, D. Bregiroux, M. D. Dramićanin, V. Đorđević, A. Gajović, B. Miličević, R. K. Whiffen, *Characterization of Nd³⁺-doped TiO₂ nanopowders synthesized by hydrolytic sol-gel method: structural, morphological and optical properties*, poster prezentiran na kongresu MCM2017, 24. – 29. 9. 2017., Rovinj, Hrvatska
3. https://hr.wikipedia.org/wiki/Sun%C4%8Deva_svjetlost (pristupljeno 11. rujna 2018.)
4. M. V. Madsen, *Solar cells-the three generations*, blog, dostupan na <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-solarcells/lc-introduction.html> (pristupljeno 4. rujna 2018.)
5. Y. Qin, Q. Peng, *Ruthenium Sensitizers and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells*, *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012 (2012) ID 291579, dostupno na <https://doi.org/10.1155/2012/291579>
6. A. Dergez, *Bojom senzibilizirane solarne ćelije na osnovi ZnO i TiO₂*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2016.
7. izvor: <http://wvwm.waters.com/waters-solutions-for-rd-on-dye-sensitized-solar-cells/> (pristupljeno 11. rujna 2018.)
8. Z. Hamden, D. Conceição, S. Boufi, L. F. Vieira Ferreira, S. Bouattour, *Structural, Morphological, Optical and Photocatalytic Properties of Y, N-Doped and Codoped TiO₂ Thin Films*, *Materials*, 10.6 (2017) 600, dostupno na <http://www.mdpi.com/1996-1944/10/6/600>
9. L. E. Scriven, *Physics and Applications of Dip Coating and Spin Coating*, *Materials Research Society Proceedings*, Vol.121 (1988) 717
10. izvor: https://www.researchgate.net/publication/320712263_Review_on_recent_Developments_on_Fabrication_Techniques_of_Distributed_Feedback_DFB_Based_Organic_Lasers/figures?lo=1 (pristupljeno 11. rujna 2018.)

11. A. Nanakoudis, *SEM: types of electrons, their detection and the information they provide*, blog, 2017. dostupan na <http://blog.phenom-world.com/sem-electrons-detection-provide-information> (pristupljeno 4. rujna 2018.)
12. F. Krumeich, *Properties of Electrons, their Interactions with Matter and Applications in Electron Microscopy*, priručnik, ETH Zurich, Švicarska, 2015. dostupno na <http://www.microscopy.ethz.ch/downloads/Interactions.pdf>
13. izvor: <https://www.kisspng.com/png-scanning-electron-microscope-scanning-transmission-1319598/> (pristupljeno 11. rujna 2018.)
14. B. Hafner, *Scanning Electron Microscopy Primer*, priručnik, Sveučilište u Minnesoti, 2007.
15. M. De Graef, *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 2014.
16. A. Nanakoudis, *SEM and TEM: what's the difference?*, blog, 2018. dostupan na <http://blog.phenom-world.com/sem-tem-difference> (pristupljeno 4. rujna 2018.)
17. P. D. Nellist, S. J. Pennycook, *The principles and interpretation of annular dark-field Z-contrast imaging*, u: P.W. Hawkes, *Advances in Imaging and Electron Physics, Volume 113*, Elsevier Ltd., 2008.
18. *Raman spectroscopy explained*, priručnik BR009(EN)-01-A, Renishaw, 2015.
19. izvor: <https://www.semanticscholar.org/paper/Oxygen-Isotope-Effect-in-High-Temperature-Rubeck/1ef9b06a7b0d8956f5430a5625a840c8eb3a84e0> (pristupljeno 11. rujna 2018.)
20. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, J. R. Vyvyan, *Ultraviolet spectroscopy u: Introduction to spectroscopy*, Brooks/Cole, Washington, 2009.
21. C. Tams, N. Enjalbert, *The Use of UV/Vis/NIR Spectroscopy in the Development of Photovoltaic Cells*, aplikacijska bilješka, PerkinElmer, UK, 2009. dostupno na https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_UseofUVVisNIRinDevelopmentPV.pdf
22. U. Balachandran, N. G. Eror, *Raman Spectra of Titanium Dioxide*, Journal of Solid State Chemistry, 42 (1982) 276-282
23. J. Hanžek, *Istraživanje nanostruktura za fotonaponske ćelije ili fotodetektore*, seminarski rad

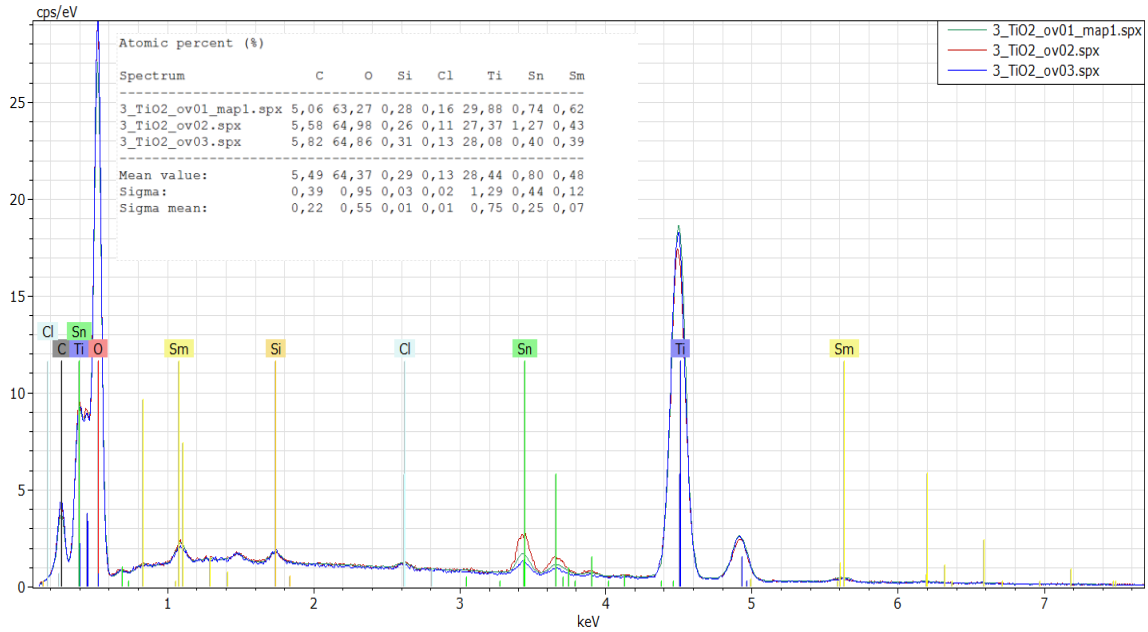
Prilog: Rendgenska analiza (EDS)



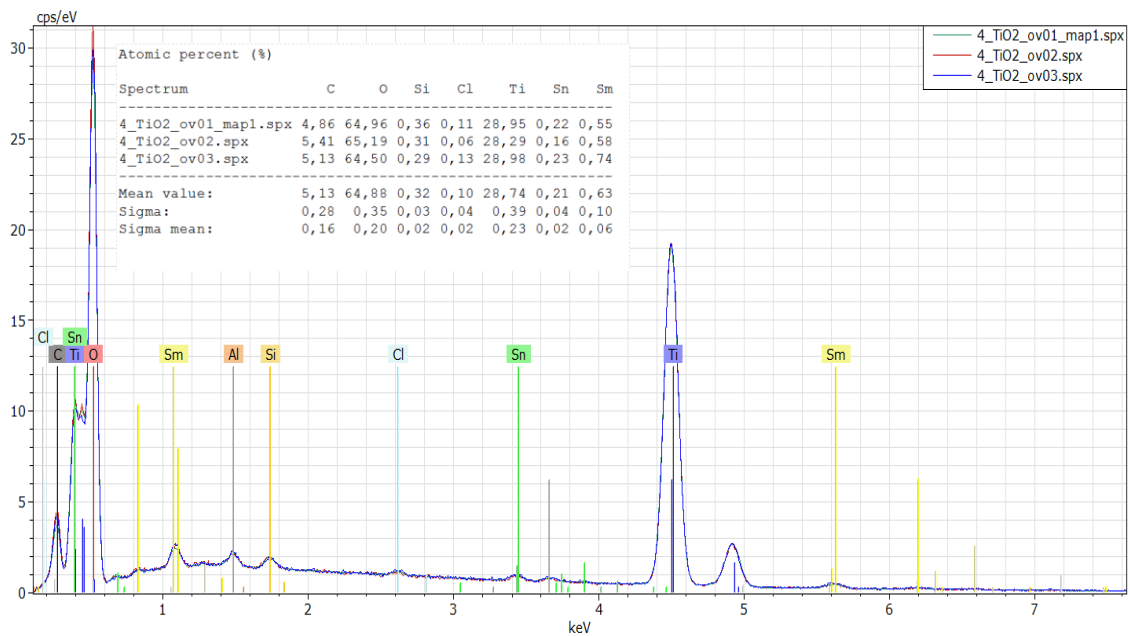
Slika 18. EDS rezultati: TiO₂ dopiran sa samarijem



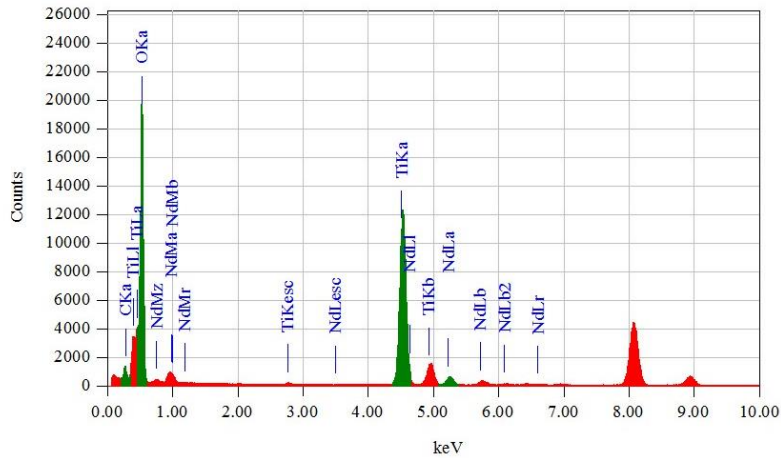
Slika 19. EDS rezultati: TiO₂ dopiran sa samarijem i modificiran sa SA



Slika 20. EDS rezultati: TiO₂ dopiran sa samarijem i modificiran sa 5-ASA



Slika 21. EDS rezultati: TiO₂ dopiran sa samarijem i modificiran sa CAT



Acquisition Parameter
 Instrument : JEM-ARM200I
 Acc. Voltage : 200.0 kV
 Probe Current: 1.00000 nA
 PHA mode : T4
 Real Time : 1070.55 sec
 Live Time : 1048.09 sec
 Dead Time : 2 %
 Counting Rate: 575 cps
 Energy Range : 0 - 40 keV

Thin Film Standardless Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.3237

Element	(keV)	Mass%	Counts	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	4.63	4381.57	0.05	9.04				3.2413
O K	0.525	47.52	106075.35	0.18	69.66				1.3739
Ti K (Ref.)	4.508	41.30	126652.98	0.19	20.23				1.0000
Nd L	5.229	6.55	6385.37	0.11	1.07				3.1474
Total		100.00			100.00				

Slika 22. EDS rezultati: TiO₂ dopiran neodimijem

