

Razvoj nanostrukturiranih ZnO/TiO₂ tankih filmova za fotonaponske i fotokatalitičke primjene

Panžić, Ivana

Doctoral thesis / Disertacija

2021

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:149:492784>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-05**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Ivana Panžić

**RAZVOJ NANOSTRUKTURIRANIH
ZnO/TiO₂ TANKIH FILMOVA ZA
FOTONAPONSKE I FOTOKATALITIČKE
PRIMJENE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2021.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Ivana Panžić

**DEVELOPMENT OF NANO-STRUCTURED
ZnO/TiO₂ THIN FILMS FOR
PHOTOVOLTAIC AND
PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2021.



Sveučilište u Zagrebu
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Ivana Panžić

**RAZVOJ NANOSTRUKTURIRANIH
ZnO/TiO₂ TANKIH FILMOVA ZA
FOTONAPONSKE I FOTOKATALITIČKE
PRIMJENE**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Dr. sc. Andreja Gajović, znan. savj.

Prof. dr. sc. Jelena Macan

Zagreb, 2021.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Ivana Panžić

**DEVELOPMENT OF NANO-STRUCTURED
ZnO/TiO₂ THIN FILMS FOR
PHOTOVOLTAIC AND
PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Ph.D. Andreja Gajović
Prof. Ph.D. Jelena Macan

Zagreb, 2021.

Bibliografski podaci

UDK:	539.216:[621.383.51+544.526.5](043.3)
Znanstveno područje:	prirodne znanosti
Znanstveno polje:	kemija
Znanstvena grana:	primijenjena kemija
Institucija:	Institut Ruđer Bošković, Zavod za fiziku materijala Laboratorij materijala za konverziju energije i senzore
Voditelji rada:	dr.sc. Andreja Gajović, prof. dr. sc. Jelena Macan
Broj stranica:	114
Broj slika:	86
Broj tablica:	11
Broj priloga:	0
Broj literaturnih referenci:	137
Datum obrane:	7. siječnja 2021.
Sastav povjerenstva za obranu:	doc. dr.sc. Vilko Mandić izv. prof. dr.sc. Marijana Kraljić Roković dr.sc. Maja Mičetić, viša znan. sur.

Rad je pohranjen u: knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20; Nacionalnoj i sveučilišnoj biblioteci u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb; Biblioteci Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1; Biblioteci Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i Biblioteci Sveučilišta u Osijeku, Trg sv. Trojstva 3.

Tema rada prihvaćena je na 229. sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 21. listopada 2019., te odobrena na 5. sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu održanoj dana 14. siječnja 2020.

Hvala svima koji su na bilo koji način doprinijeli izradi ovog doktorskog rada, posebice mentoricama dr. sc. Andreji Gajović i prof. dr. sc. Jeleni Macan na stručnom vodstvu i uloženom trudu.

Kolegama iz laboratorija LMKES hvala na pomoći i podršci. Zahvaljujem se svim ostalim suradnicima: dr. sc. Ani Šantić (IRB, Zagreb) na IS mjerenjima, dr. sc. Ivani Capan (IRB, Zagreb) na električnim mjerenjima, dr. sc. Ivani Grčić (GFV, Varaždin) na fotokatalitičkim mjerenjima, dr. sc. Nikši Krstuloviću na pulsnoj laserskoj depoziciji (IF, Zagreb), dr. sc. Domagoju Beliću na SEM mjerenjima (SJJS, Osijek), dr. sc. Milivoju Plodincu na TEM mjerenjima (FHI, Berlin), dr. sc. Janezu Kovaču na XPS mjerenjima (IJS Ljubljana), dr. sc. Thomasu Rathu (ICTM, TUG, Graz) na pomoći oko izrade i mjerenja fotonaponskih ćelija i posebno dr. sc. Vilku Mandiću (FKIT, Zagreb) na savjetima i znanstvenim usmjeravanjima tijekom izrade cijelog doktorata.

Članovima komisije hvala na posvećenom vremenu i konstruktivnim komentarima.

Sveučilište u Zagrebu

Doktorska disertacija

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Razvoj nanostrukturiranih ZnO/TiO₂ tankih filmova za fotonaponske i fotokatalitičke primjene

IVANA PANŽIĆ

Institut Ruđer Bošković

U ovoj disertaciji istraživani su tanki filmovi ZnO, TiO₂ te kompozita ZnO@TiO₂. Cilj je bio pripremiti nanostrukturirane materijale pogodne za fotokatalitičke i fotonaponske primjene.

Za provjeru uspješnost postizanja željenih svojstava navedenih mikrostrukturiranih i nanostrukturiranih materijala od ključne važnosti je određivanje morfoloških i strukturnih svojstava, što se postiglo korištenjem prvenstveno elektronske mikroskopije i Ramanove spektroskopije.

Za potrebe pripreme fotonaponskih ćelija u čvrstom stanju s nanostrukturiranim ZnO tankim filmovima kao slojevima za prijenos elektrona bilo je potrebno optimirati debljinu i sastav susjednih slojeva što je utjecalo na pojavu električne histereze u različitim razmjerima.

Nanostrukturirani TiO₂ filmovi dodatno su dekorirani sa česticama i spojevima baziranim na Ag ili Cu za potrebe primjene u fotokatalitičkim reaktorima. Tim procesom je poboljšana efikasnost razgradnje organskih onečišćivala.

Ispitana je mogućnost pripreme filmova kompozitnih ZnO@TiO₂ nanostrukture korištenjem niza fizikalnih i kemijskih metoda nanošenja TiO₂ na nanostrukture ZnO. Utvrđena je najveća uspješnost nanošenja kemijskim metodama, što je razvidno iz najvećih vrijednosti postignutih vodljivosti i transmisije filmova. Problematika razjašnjavanja određenih mikrostrukturnih specifičnosti kompozita ZnO@TiO₂ ostaje izazov s ciljem daljnjeg poboljšavanje efikasnosti i stabilnosti fotonaponskih i fotokatalitičkih sustava.

(114 stranice, 86 slika, 11 tablica, 137 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Ključne riječi: cinkov oksid, fotokataliza, fotonaponske ćelije, nanoštapići, nanocjevčice, titanijev dioksid

University of Zagreb

Doctoral thesis

Faculty of Chemical Engineering and Technology

Development of nano-structured ZnO/TiO₂ thin films for photovoltaic and photocatalytic applications

IVANA PANŽIĆ

Ruđer Bošković Institute

This dissertation investigates ZnO, TiO₂ and ZnO@TiO₂ composites thin films. The aim was to prepare nanostructured materials suitable for photocatalytic and photovoltaic applications.

In order to validate the obtaining of microstructured and nanostructured materials with desired properties, it was necessary to optimise morphologic and structural properties, which was primarily achieved using electron microscopy and Raman spectroscopy.

In order to prepare solid state solar cells with nanostructured ZnO thin films for transport of the charge carriers, it was necessary to optimise the thickness and the composition of the adjacent layers, which influenced the extent of the occurring electric hysteresis.

For use in photocatalytic reactors, TiO₂ nanostructures were additionally decorated with Ag particles or Cu compounds, which improved the decomposition rate and efficiency of organic pollutants.

A possibility of preparing ZnO@TiO₂ thin film composites using various physical and chemical methods of TiO₂ layer deposition on ZnO nanostructures was investigated. Chemical methods rose above others since composite films obtained thereof displayed the highest conductivity and the highest transmission properties. The challenges related with clarifying microstructural particularities of the ZnO@TiO₂ composites remain with the aim of further improvement of efficiency and stability of photovoltaic and photocatalytic systems.

(114 pages, 86 figures, 11 tables, 137 references, original language: Croatian)

Keywords: nanorods, nanotubes, photocatalysis, photovoltaic cells, titanium oxide, zinc oxide

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Opći dio	3
2.1	<i>Nanomaterijali</i>	3
2.2	<i>Cinkov oksid</i>	4
2.3	<i>Titanijev dioksid</i>	6
2.4	<i>Fotokataliza</i>	7
2.5	<i>Fotonaponske ćelije</i>	11
2.6	<i>Teorija tehnika pripreme i karakterizacije tankih filmova</i>	13
2.6.1	Priprava tankih filmova ZnO	13
2.6.2	Priprava tankih filmova TiO ₂	15
2.6.3	Pulsna laserska depozicija	17
2.6.4	Magnetronsko rasprašenje	18
2.6.5	Ramanova spektroskopija	19
2.6.6	Elektronska mikroskopija	24
2.6.7	Rendgenska difrakcija	27
2.6.8	Transmisija u vidljivom dijelu spektra	28
2.6.9	Električna mjerenja	28
2.6.10	Rendgenska fotoelektronska spektroskopija	30
2.6.11	Kontaktni kut	30
3	Materijali, metode pripreme i tehnike karakterizacije uzoraka	32
3.1	<i>Materijali</i>	32
3.2	<i>Kemijske metode</i>	33
3.2.1	Priprava tankih filmova ZnO	33
3.2.2	Priprava tankih filmova TiO ₂	34
3.2.3	Priprema uzoraka kompozita ZnO@TiO ₂	35
3.3	<i>Fizikalne metode depozicije</i>	36
3.3.1	Priprema uzoraka kompozita ZnO@TiO ₂ pulsnom laserskom depozicijom	36
3.3.2	Priprema uzoraka kompozita ZnO@TiO ₂ magnetronskim rasprašenjem	36
3.4	<i>Tehnike karakterizacije</i>	37
3.4.1	Karakterizacija uzoraka Ramanovom spektroskopijom	37
3.4.2	Karakterizacija uzoraka elektronskom mikroskopijom	38
3.4.3	Karakterizacija uzoraka rendgenskom difrakcijom pod malim kutom	38
3.4.4	Karakterizacija uzoraka transmisijom u vidljivom dijelu spektra	39

3.4.5	Električna mjerenja uzoraka.....	39
3.4.6	Karakterizacija uzoraka XPS-om.....	39
3.4.7	Određivanje kontaktnog kuta	39
3.4.8	Fotokatalitička mjerenja.....	40
4	Rezultati i rasprava.....	42
4.1	<i>Tanki filmovi ZnO</i>	42
4.2	<i>Tanki filmovi TiO₂</i>	62
4.3	<i>Kompoziti ZnO@TiO₂</i>	79
5	Zaključci	92
6	Literatura.....	94
7	Popis slika, tablica, kratica i simbola	105

1 Uvod

Općenito, nanomaterijali su tvari koje imaju jednu ili više dimenzija ispod 100 nm. Ovisno o tome koliko dimenzija zadovoljava kriterij veličine, nanostrukture možemo podijeliti u nekoliko skupina. Nultodimenzionalni (0D) nanomaterijali imaju sve dimenzije manje od 100 nm, najčešće su to izotropne nanočestice ili kvantne točke. U jednodimenzionalnim nanomaterijalima (1D) jedna dimenzija prelazi 100 nm, gdje nalazimo nanocjevčice, nanoštapiće, nanožice itd. U dvodimenzionalnim nanomaterijalima (2D) dvije su dimenzije veće od 100 nm što uključuje slojevite materijale poput grafena i sl. Trodimenzionalni nanomaterijali (3D) nemaju nanometarskih ograničenja, ali se sadrže elemente ili komponente nanometarskih dimenzija. Ovdje nalazimo razne praške, disperzije nanočestica, višeslojne strukture, itd.

Poluvodički materijali na bazi cinkovog oksida (ZnO) uvelike se istražuju i primjenjuju zbog pogodnih svojstava, kao što su široki energijski procijep (3,37 eV), visoka energija vezanja od 60 meV pri sobnoj temperaturi i laka sinteza čak i u obliku jedno ili višedimenzionalnih nanostrukture. O dimenzionalnosti ZnO nanostrukture ovisi njihova prikladnost za pojedinu primjenu. 1D ZnO nanoštapići imaju veliku specifičnu površinu, pri sintezi usmjereno kristaliziraju te imaju unutarnje električno polje u smjeru kristalne *c* osi. Na taj način se olakšava prijenos elektrona kroz sloj ZnO nanoštapića i smanjuje rekombinacija nastalih parova elektron-šupljina. Stoga ZnO nanostrukture imaju velik potencijal za primjenu u optoelektroničkim uređajima, posebice solarnim ćelijama, sensorima plina, biosenzorima, diodama itd. Kontroliranje morfologije nanostrukture ZnO prilikom njihovog rasta važno je za sve navedene primjene. Sinteza ZnO različitih morfologija provodi se raznim metodama.

Materijali bazirani na nanostrukturiranom TiO₂ su među najistraživanijim poluvodičkim materijalima posljednjih 40-ak godina. Zbog svoje dostupnosti i niske cijene, nanostrukturirani TiO₂ ima široku primjenu u različitim područjima kao što su: solarne ćelije, fotokatalizatori, baterije, senzori plina itd. Među interesantnijima, nalazimo samoorganizirajuće TiO₂ nanocjevčice (engl. *nanotubes*, NT, koje se zbog izvrsnih fotonaponskih svojstava i kemijske stabilnosti uvelike istražuje za primjenu u solarnim ćelijama.

Zbog pogodnog energetskog procijepa, ZnO se pokazao kao dobra alternativa TiO₂ u fotonaponskim PV-uređajima, kao što su bojom senzibilizirane solarne ćelije (engl. *dye sensitized solar cells*, DSSC) i perovskitne solarne ćelije (engl. *perovskite solar cells*, PSC). Nanostrukturirani PV-uređaji na bazi poluvodiča su široko razvijeni, međutim, zbog velikih specifičnih površina postoje velike količine defekata na površini jednodimenzionalnih nanostrukture koje se ponašaju kao rekombinacijski centri i onemogućavaju poboljšanje efikasnosti PV-uređaja. Stoga je pasiviziranje površine presudno za visoku učinkovitost PV-uređaja. Korištenje ljuske (engl. *shell*) nameće se kao učinkovita metoda za suzbijanje površinske rekombinacije stvaranjem energetske barijere ili dipolnog sloja koji olakšava razdvajanje naboja i pasivizira površinu. Kao tipična heterostruktura jezgra/ljuska, ZnO-TiO₂ kompoziti mogu kombinirati prednosti ZnO i TiO₂ te povećati kontaktnu površinu između sloja za transport elektrona (engl. *electron transport layer*, ETL) i apsorbirajućeg sloja, što je korisno za učinkoviti prijenos nosilaca naboja. Ta heterostruktura široko se primjenjuje u DSSC i nešto manje u PSC. Dodatkom TiO₂ ljuske, perovskitni sloj ne može doći u izravan dodir (kontakt) s ZnO nanostrukturom, što bi trebalo uvelike poboljšati stabilnost PSC. Štoviše, nakon generiranja i razdvajanja para elektron-šupljina iz perovskitnog sloja, elektron koji ulazi u heterostrukturirani ETL može se učinkovitije transportirati do katode zbog visoke mobilnosti elektrona u ZnO. Upravo kombinirajući kemijsku stabilnost TiO₂ i visoku mobilnost elektrona u ZnO, ZnO/TiO₂ strukture jezgra/ljuska imaju visoku učinkovitost te povećanu stabilnost PV-uređaja. Osim u fotonaponskim uređajima, ZnO i TiO₂ imaju široku primjenu u fotokatalizi za pročišćavanje otpadnih voda i plinova. Fotokatalitička aktivnost čistih TiO₂ nanocjevčica je ograničena na UV-područje spektra zbog relativno velikog energetskog procijepa od oko 3 eV (3,20 eV za anatas, 3,02 eV za rutil). Stoga, pomak fotokatalitičke aktivnosti u vidljivi dio spektra temelj je za poboljšanje fotoaktivnosti TiO₂. Poboljšanje fotoaktivnosti može se postići dopiranjem odnosno dodavanjem drugih kemijskih elemenata (dopanata) u kristalnu strukturu TiO₂ ili površinskim ukrašavanjem (dekoriranjem) TiO₂ s ciljem sužavanja energetskog procijepa i sprječavanja rekombinacije nosilaca naboja (elektrona i šupljina).

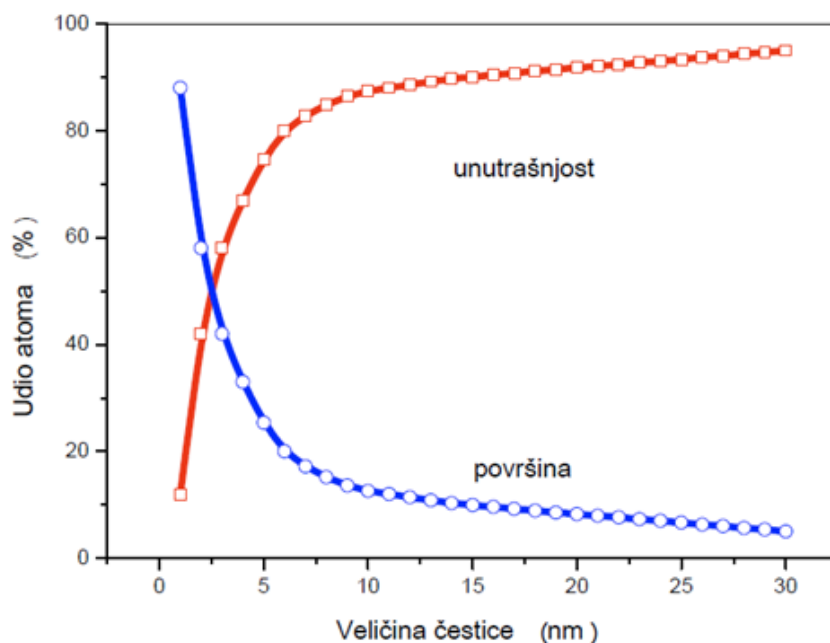
U ovoj disertaciji pripremljeni su i istraženi tanki filmovi (nano) strukturiranog TiO₂ i ZnO, kao i njihovih kompozita; uspoređene su kemijske i fizikalne metode pripreme kompozita (heterostruktura). Korelirana su strukturalna svojstva s metodama pripreme, što je praćeno nizom metoda karakterizacije. Dobivene heterostrukture, uz dodatno dopiranje, dekoriranje ili aktivaciju površine, ispitane su kao imobilizirani fotokatalizatori te kao sloj za vođenje elektrona u fotonaponskim ćelijama (DSSC ili PSC).

2 Opći dio

2.1 Nanomaterijali

Nanomaterijale možemo definirati kao prirodne ili proizvedene materijale koji sadrže čestice u nevezanom stanju ili kao aglomerate, kod kojih je jedna ili više dimenzija čestica reda veličine od 1 nm do 100 nm kod više od 50 % čestica (prema brojčanoj raspodjeli veličina) [1]. Nanomaterijalima se također smatraju i materijali koji su nanostrukturirani. Pojam nanostruktura odnosi se na strukture koje sadrže elemente s jednom ili više dimenzija na nanorazini (< 100 nm) [2].

Do promjene svojstava materijala koji su nanostrukturirani dolazi zbog promjena omjera atoma na površini i unutrašnjosti čestice (slika 2.1.). Kod materijala strukturiranih na makroskali broj atoma na površini je beznačajan u odnosu na broj atoma u cijelom volumenu materijala, dok je kod nanostrukturiranih materijala taj broj značajan. Zbog smanjenja dimenzija čestica u područje nanometarskih veličina do izražaja dolaze svojstva površine materijala, npr. povećava se reaktivnost materijala, smanjuje se temperatura faznih prijelaza znatno, što je vidljivo u kemijskim ili fizikalnim procesima.



Slika 2.1. Prikaz udjela atoma na površini i u unutrašnjosti čestice [2].

Nanomaterijale možemo podijeliti po raznim kriterijima, primjerice prema dimenzijama, sastavu, morfologiji, strukturi itd. [3]. Ipak najčešća podjela je prema dimenzijama i strukturi. Tako se može definirati da nanočestice (engl. *nanoparticles*) imaju dimenzije manje od 100 nm u sve tri prostorne koordinate, dok nanovlakna (engl. *nanofibers*) imaju dvije dimenzije na nano razini. Kod nanovlakana razlikujemo tri tipa:

- nanoštapiće (engl. *nanorod*) – kruta nanovlakna
- nanocjevčice (engl. *nanotube*) – šuplja nanovlakna
- nanožice (engl. *nanowire*) – vodljiva nanovlakna.

Treći najčešći tip su nanoslojevi (eng. *nanolayers*), tj. prevlake koje se nanose na različite supstrate, a debljina im je manja od 100 nm [2].

Tehnike dobivanja najčešće se dijele prema pristupu stvaranja samih nanostrukture na dva osnovna pristupa:

- a) odozgo prema dolje (engl. *top-down*) te
- b) odozdo prema gore (engl. *bottom-up*).

Metode *top-down* temelje se na uklanjanju agregata atoma ili molekula s površine. Tipične metode koje pripadaju u ovu skupinu su litografske metode. Metode *bottom-up* temelje se na okupljanju i raspoređivanju individualnih atoma ili molekula u nanostrukture koristeći fizikalne i kemijske interakcije koje omogućuju da se komponente rasporede na uređen način i pri tome stvore kompleksne strukture [3]. Primjer metode koja pripada u ovu skupinu je elektrokemijska oksidacija metala [4,5].

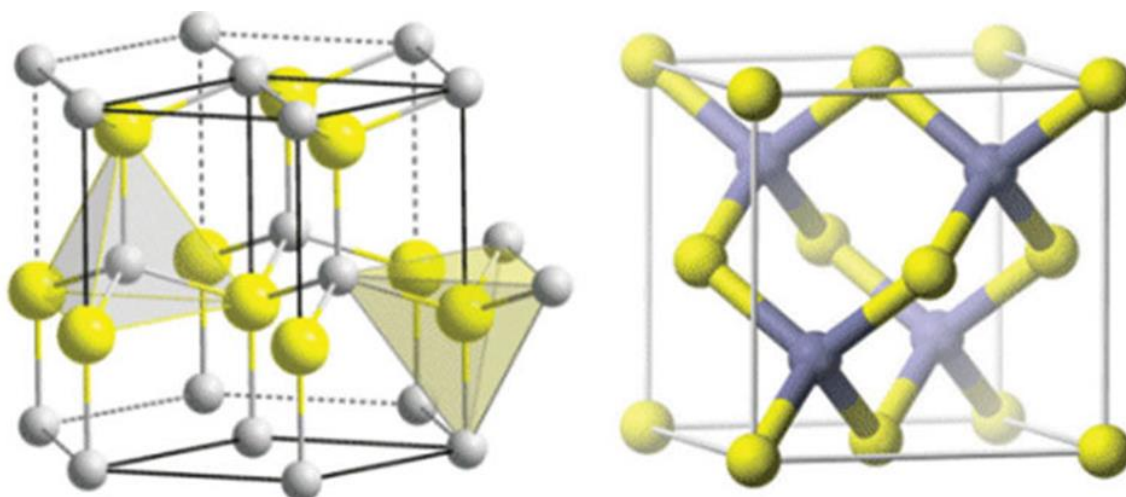
2.2 Cinkov oksid

Cinkov oksid (ZnO) je poluvodički oksid iz skupine IIb-IV koji privlači veliku pažnju istraživača jer je pogodan za razne primjene zbog toga što ima veliki energijski procijep (3,37 eV), relativno visoku energiju vezanja ekscitona (60 meV), veliku pokretljivost nosioca naboja, jednostavno ga je sintetizirati te nije toksičan [6, 7].

ZnO se u prirodi pojavljuje kao bijeli prah koji se naziva mineral cinkit. Mineral obično sadrži određenu količinu mangana i drugih elemenata i žute je do crvene boje. Kristalni cinkov oksid je termokroman, mijenja boju od bijele do žute kada se zagrijava (hlađenjem se vraća u bijelu), što je uzrokovano vrlo malim gubitkom kisika na visokim temperaturama pri čemu

nastane nestehiometrijski $Zn_{1+x}O$, na $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x = 0,00007$. Cinkov oksid je amfoterni oksid. Gotovo je netopiv u vodi i alkoholu, ali je topiv u većini kiselina i lužina.

Tetraedarski orijentirana geometrija vezanja određuje kristalnu strukturu ZnO. Svaki ion Zn okružen je s četiri iona kisika i obrnuto, što je karakteristično za dosta elemenata iz IV grupe. Iako je po prirodi to kovalentna veza, i polarnog karaktera je zbog razlike u elektronegativnosti uzrokovane visokom elektronegativnošću kisikovog atoma. Posljedica toga je i piezoelektričnost. Tetraedarska geometrija je slabo prostorno popunjena pa je stabilizirana krutim sp^3 hibridnim orbitalama na kutovima. Tetraedri se slažu u slojeve i dovode do ili kubične strukture kamene soli ili sfalerita, ili do heksagonske vurcicne strukture (pri sobnoj temperaturi i tlaku).



Slika 2.2. Kristalna struktura ZnO a) heksagonska i b) kubična [8].

Na slici 2.2. prikazane su kubična i heksagonska struktura. Vurcicna struktura pripada u prostornu grupu $P6_3mc$. Parametri rešetke su $a = b = 0,3249\text{ nm}$ i $c = 0,52042\text{ nm}$ s gustoćom od $d = 5,675\text{ g cm}^{-3}$ [7].

Zbog dobrih optoelektričnih svojstava i mogućnosti dopiranja ZnO (intrinzično n-tip poluvodiča) pogodan je kandidat upravo za primjenu kao prozirni vodljivi oksid u raznim uređajima. Za tu primjenu najčešće se dopira s metalima III grupe (Al, Ga). Aluminij je najčešći donator, a dopiranje se može postići raznim metodama [9,10]. Dobiveni AZO filmovi imali su veliku vodljivost uz zadržavanje visoke prozirnosti [11]. Što se tiče mobilnosti elektrona, dokazano je da je veća u tankim filmova čistog ili dopiranog ZnO nego u *bulk* materijalu [11, 12].

Osim jednostavnosti sinteze u obliku praškastih materijala i tankih filmova, ZnO je poseban po raznolikosti 0D,1D i 2D struktura koje je moguće dobiti nizom fizikalnih i kemijskih metoda. Kombinacija brzog rasta kristala ZnO u tri smjera ($\langle 2110 \rangle$, $\langle 0110 \rangle$, i $\langle 0001 \rangle$) i tri prilagodljive plove ($\{2110\}$, $\{0110\}$, i $\{0001\}$) rezultira raznolikosti i kompleksnosti različitih nanostrukture ZnO [13]. Raznolikost je vidljiva u raznim strukturnim konfiguracijama kao što su nanožice, nanoštapici, nanocjevčice, nanoprsteni itd. [13-16]. Upravo ZnO nanoštapici su uvelike istraživani za primjenu u fotonaponskim ćelijama, sensorima i sličnim uređajima [17-19]. Veliki omjer površine i volumena te usmjereni rast, uz prethodno navedenu visoku mobilnost elektrona i prozirnost, čini ih pogodnim kandidatima za sloj za vođenje elektrona u fotonaponskim ćelijama [17]. Za sintezu ZnO nanoštapica mogu se uspješno koristiti različite fizikalne tehnike kao što su: termalna evaporacija, magnetronsko rasprašenje [20], pulsna laserska depozicija [21] i sl., ali navedene tehnike zahtijevaju specifične uvjete kao što su npr. visoka temperatura, niski ili povišeni tlakovi. S druge strane, kemijske tehnike omogućavaju jeftinije sinteze koje se mogu provoditi pri umjerenim temperaturama [22,23].

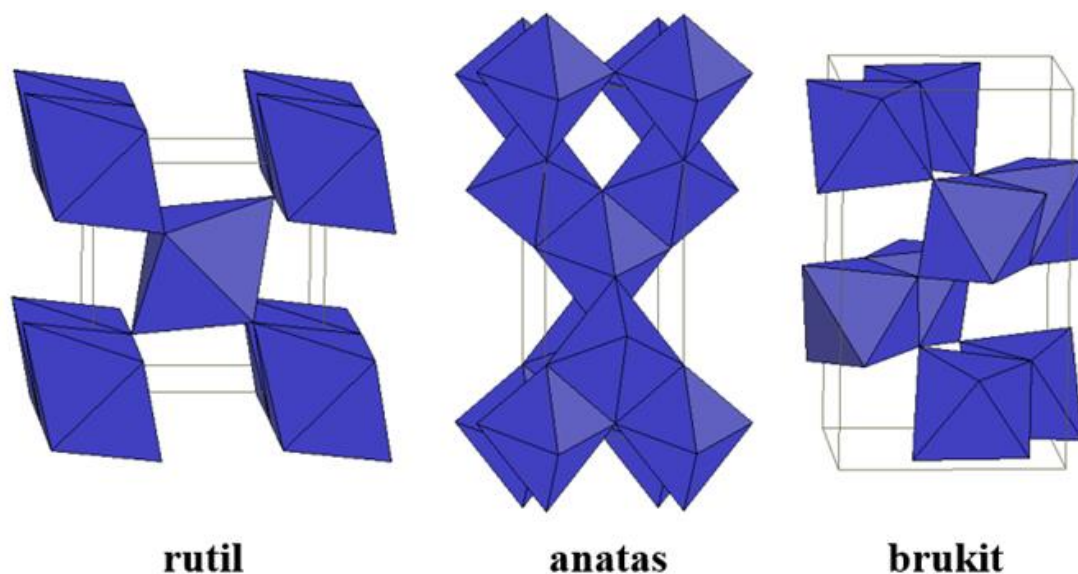
2.3 Titanijev dioksid

Titanijev dioksid (TiO_2) je poluvodič s velikom fotokatalitičkom aktivnošću, kemijski je stabilan i netoksičan. Javlja se u tri kristalne modifikacije: rutil, anatas i brukit (slika 2.3.). Najčešći oblik je rutil koji je ujedno i najstabilniji oblik, dok je anatas stabilan pri sobnoj temperaturi i tlaku, te kao i rutil ima tetragonsku strukturu. U sve tri modifikacije Ti^{4+} ion je okružen s oktaedrom O^{2-} iona. Obje metastabilne faze (anatas i brukit) prelaze u stabilnu fazu (rutil) zagrijavanjem u temperaturnom rasponu od 400 do 1200 °C.

Zbog svojih kemijskih i fizikalnih svojstava, TiO_2 se primjenjuje za fotokatalizu te u raznim fotoelektričnim uređajima [25-27]. Širok energijski procijep titanijeva dioksida ($\sim 3,2$ eV za anatas, $\sim 3,02$ eV za rutil) ograničava njegovu fotokatalitičku primjenu na UV područje, ali se ugradnjom dopanata u strukturu ili aktiviranjem površine to područje može proširiti.

TiO_2 nanočestice, nanocjevčice, nanoplahte i sl. mogu se također dobiti različitim fizikalnim [28] i kemijskim metodama [29]. Od navedenih najzanimljivije su svakako TiO_2 nanocjevčice, a najčešće korištena metoda njihovog dobivanja je anodizacija, jer se dodatkom određene količine fluorida u elektrolit može potaknuti formiranje pora. Za titanij to su prvi put

postigli Assefpour-Dezfuly i sur. 1984. [30] te Zwilling i sur. 1999. [31]. Oni su pokazali da elektrolit s dodatkom F^- omogućuje formiranje vidljivo razdvojenih individualnih nanocjevčica (NT) titanijeva dioksida. U počecima istraživanja upotreba TiO_2 NT bila je donekle ograničena zbog ograničene debljine samih slojeva od samo nekoliko stotina nanometara. Nakon istraživanja Macak i sur. [32,33] u kojem se razjasnio utjecaj pH i viskoznosti elektrolita na rast nanocjevčica, te je dokazano da se u organskim, nevodenim otapalima poput etilen-glikola, može lako dobiti cjevčice veće duljine te uniformnih dimenzija. Nakon tih otkrića došlo je do značajnog porasta broja istraživanja TiO_2 NT za različite primjene kao što su: fotokataliza [34], DSSC ćelije [35], litij-ionske baterije [36], biomedicina [37], itd.



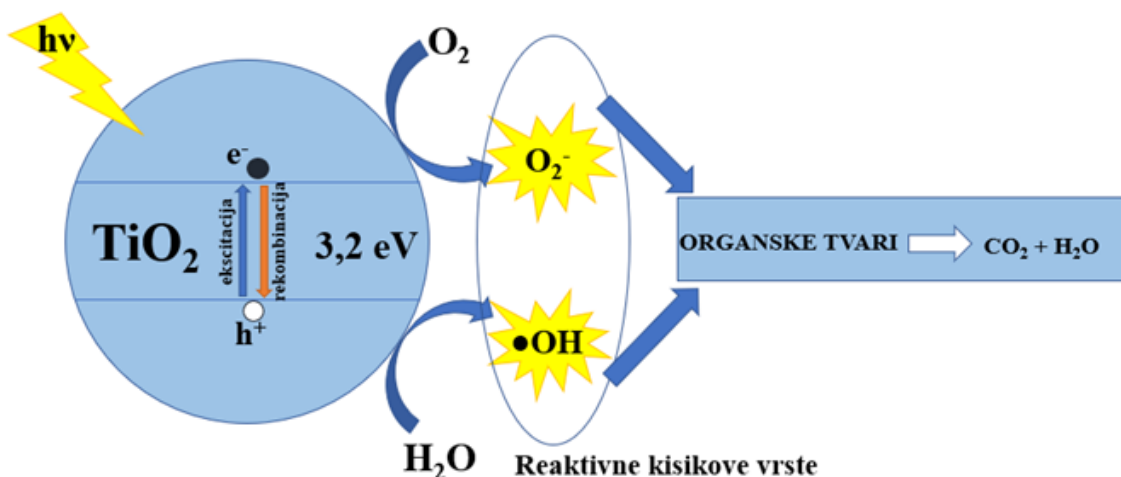
Slika 2.3. Kristalne strukture TiO_2 : rutil, anatas i brukit. Ti^{4+} se nalazi u sredini oktaedra dok se O^{2-} nalazi u kutovima [24].

2.4 Fotokataliza

Fotokatalizator je tvar koja nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju, sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti. Fotokatalizator se regenerira nakon svakog ciklusa. Među češćim primjenama fotokatalize je fotodegradacija organskih spojeva koji onečišćuju zrak i vode.

Pionirski rad Fujishime i suradnika [38], u kojem je opisana hidroliza vode pomoću TiO_2 fotoelektrode, privukao je pozornost ostalih istraživača u tom području. Zahvaljujući njima, TiO_2 je ubrzo postao najčešće korišteni poluvodič za fotokatalizu. TiO_2 kao anatas još uvijek je visoko na listi katalizatora koji se danas primjenjuju u fotokatalizi [39] unatoč velikom broju

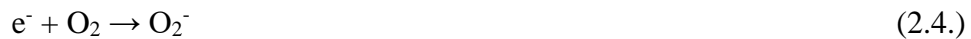
istraživanih kandidata. Kao što je već spomenuto, TiO_2 postoji u tri kristalne strukture. Rutil je termodinamički stabilnija kristalna struktura, ali anatasa je preferirani oblik za fotokatalizu zbog veće aktivnosti. Neka istraživanja ukazuju na poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti kod miješanja kristalnih faza TiO_2 [40]. Dio istraživača smatra da je do poboljšanja fotokatalitičkih svojstava došlo zbog prijelaza elektrona iz rutila u anatasa, što za posljedicu ima poboljšano razdvajanje nosioca naboja [41], dok većina istraživača tvrdi da do prijelaza elektrona dolazi iz obratno, iz anatasa u rutil [42].



Slika 2.4. Pojednostavljeni shematski prikaz mehanizma fotokatalitičkog djelovanja TiO_2 [39].

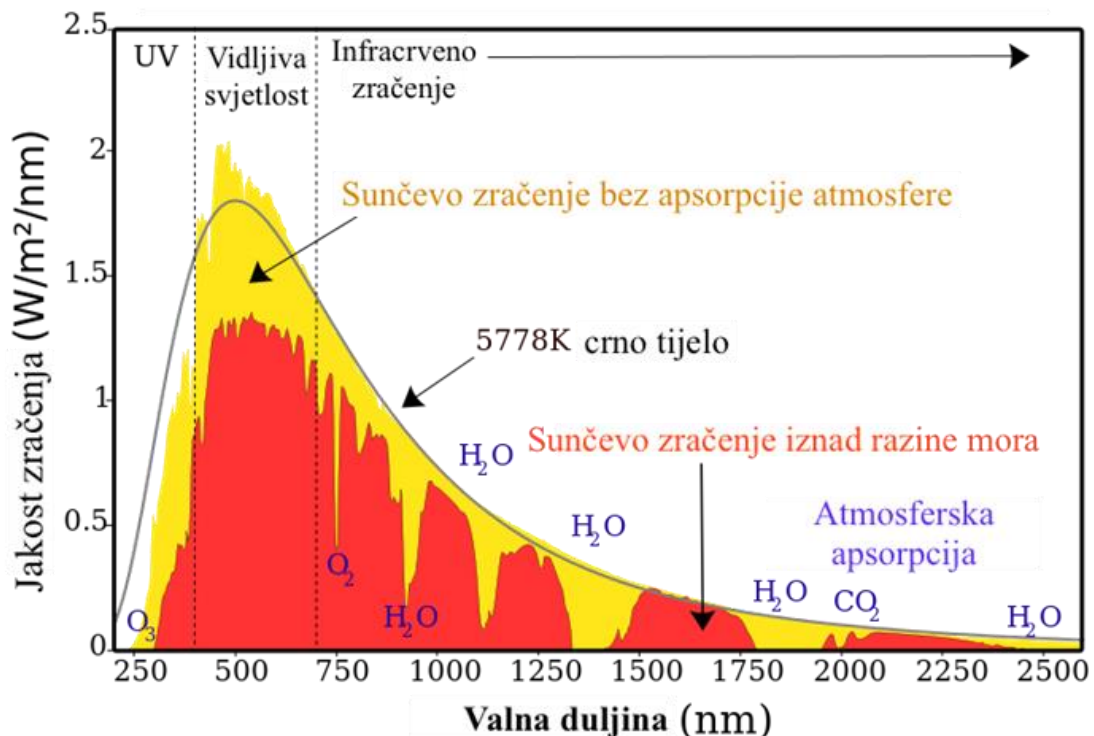
Prilikom ekscitacije elektrona s fonom više energije od energetskog procijepa TiO_2 , elektron prelazi iz valentne u vodljivu vrpcu i dolazi do nastajanja para nosioca naboja elektron–šupljina (slika 2.4.) prema jednadžbi 2.1. Ukoliko dođe do rekombinacije elektrona i šupljine, oni ne sudjeluju u daljnjim procesima te nastaje toplina (jednadžba 2.2). Ukoliko nije došlo do rekombinacije, nosioci naboja difundiraju prema površini TiO_2 gdje se odvija redoks reakcija. Šupljine (h^+) mogu stvoriti ili vakancije na površini TiO_2 ili hidroksilne radikale $\bullet\text{OH}$ iz vode (jednadžba 2.3), dok ekscitirani elektroni (e^-) reagiraju s kisikom i tvore superoksidne radikale O_2^- (jednadžba 2.4). Nastali radikali odgovorni su za degradaciju organskih tvari. Poznato je nekoliko mehanizama fotodegradacije onečišćivala [43,44]. Najčešće primjenjivani mehanizam u literaturi je onaj temeljen na Langmuir-Hinshelwoodovoj kinetici [45]. Onečišćivalo se iz otopine apsorbira na aktivni centar na fotokatalizatoru (S, jednadžba 2.5), a zatim reagira s hidroksilnim ili superoksidnim radikalom (jednadžba 2.6).





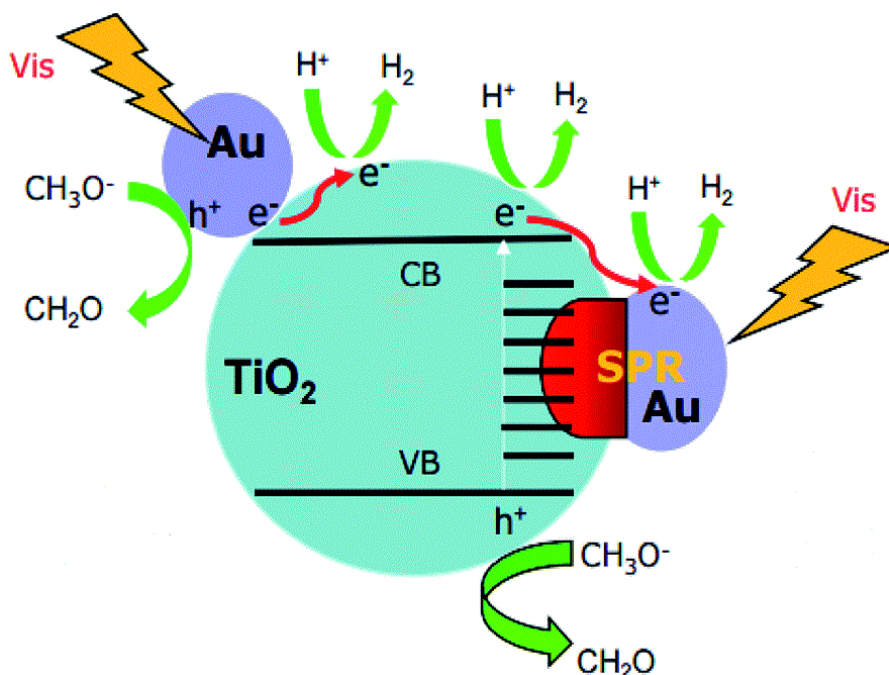
Konačni produkt fotokatalitičke razgradnje organskih onečišćivala su najčešće CO_2 i H_2O [46].

Sunčeva svjetlost obuhvaća 5 – 7 % ultraljubičaste (UV) svjetlosti, 46 % vidljive (Vis) svjetlosti i 47 % infracrvenog (IR) zračenja (Slika 2.5.), a anatas apsorbira samo u UV dijelu spektra [47]. Stoga, pomak fotokatalitičke aktivnosti u vidljivi spektar jedan je od načina za poboljšanje fotoaktivnosti TiO_2 . Pomak u Vis dio se najčešće postiže dekoracijom s nanočesticama metala kao što su Au [48], Ag [49], Cu [50] itd. ili metalnih oksida i hidroksida kao što su Fe_2O_3 [51], FeOOH [52], CuO [53], itd. Osim dekoracijom površine, poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 može se postići tretiranjem u inertoj atmosferi kao što je vakuum ili reducirajućoj kao što je vodik. Time dolazi do oslobađanja kisika i formiranja Ti^{3+} iona, te poboljšanje vodljivosti i pomaka apsorpcije u vidljivi dio spektra [54, 55].

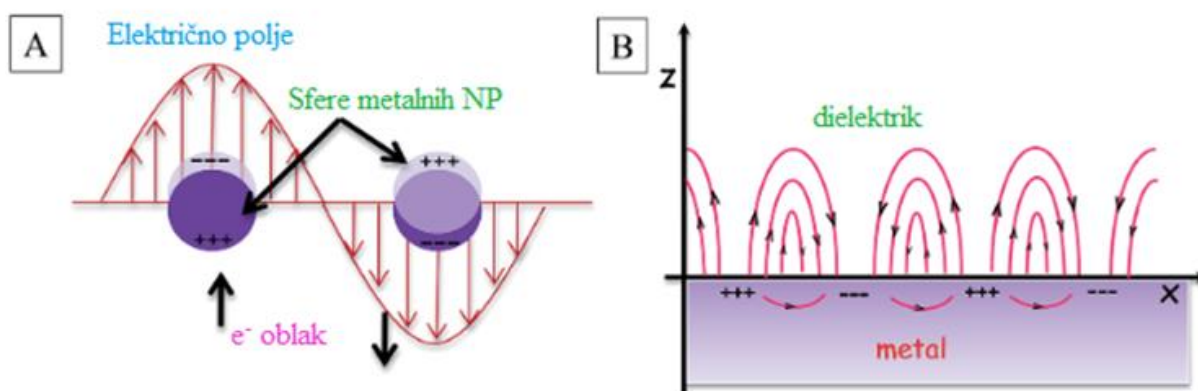


Slika 2.5. Spektar Sunčevog zračenja [56].

Sprječavanje rekombinacije e^-/h^+ omogućuje učinkovito stvaranje više slobodnih radikala, što omogućuje bolju apsorpciju šireg sunčevog spektra. Dokazano je da upravo brzina rekombinacije ima snažan doprinos ukupnoj fotokatalitičkoj aktivnosti. Migracija elektrona na čestice kojima je dekorirana površina potvrđena je istraživanjima koja su pokazala poboljšanu fotokatalitičku aktivnost dekoriranog TiO_2 u usporedbi s čistim TiO_2 [57]. Važno je napomenuti da je jedan od mogućih nedostataka TiO_2 dekoracije metalnim nanočesticama korozija i otapanje dekorativnih metalnih čestica tijekom fotokatalitičke reakcije [58].



Slika 2.6. Shematski prikaz SPR mehanizma [59].



Slika 2.7. a) (Lokalizirana) rezonancija površinskih plazmona na nanočesticama metala; b) rezonancija površinskih plazmona na metalu na makro razini [61].

Dekoracija površine TiO₂ metalnim nanočesticama utječe na povećanje fotokatalitičke aktivnosti zbog procesa do kojih dolazi pod utjecajem svjetlosti, odnosno elektromagnetskog polja (slika 2.6.). Kada se nanočestica metala podvrgne oscilirajućem elektro-magnetskom polju, npr. sunčevoj svjetlosti, slobodni elektroni u nanočestici (NP) metala odgovorit će na to polje također osciliranjem. Takvo ponašanje naziva se lokalizirana površinska plazmonska rezonancija (engl. *surface plasmon resonance*, SPR) i njena frekvencija se može podesiti manipulacijom veličine i oblika nanočestice metala te dielektrične okoline, kako bi se promijenila interakcija nanočestica metala s upadnom svjetlošću (slika 2.7.). Na ovaj način moguće je raspršiti upadnu svjetlost metalnim NP i povećati optički put fotona, što dovodi do povećanja apsorpcije određenih valnih duljina [59]. Općenito, metali sa slabije vezanim elektronima u valentnoj vrpci pokazuju jedinstvena svojstva, a glavni razlog tih svojstava je upravo SPR. Nanočestice zlata, srebra i bakra pokazuju jaku apsorpciju u vidljivom i infracrvenom području spektra što se može iskoristiti za poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ [60, 61].

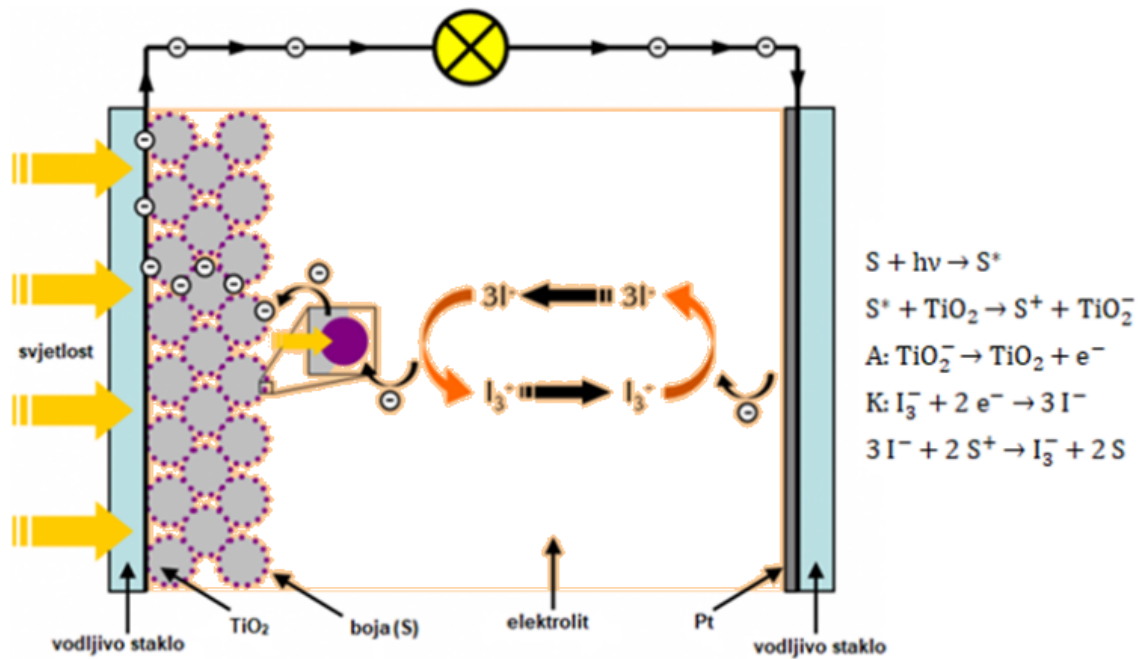
2.5 Fotonaponske ćelije

Korištenje fotonaponskih ćelija za proizvodnju električne energije predstavlja dobru alternativu klasičnim izvorima električne energije, pogotovo pojavom treće generacije ćelija.

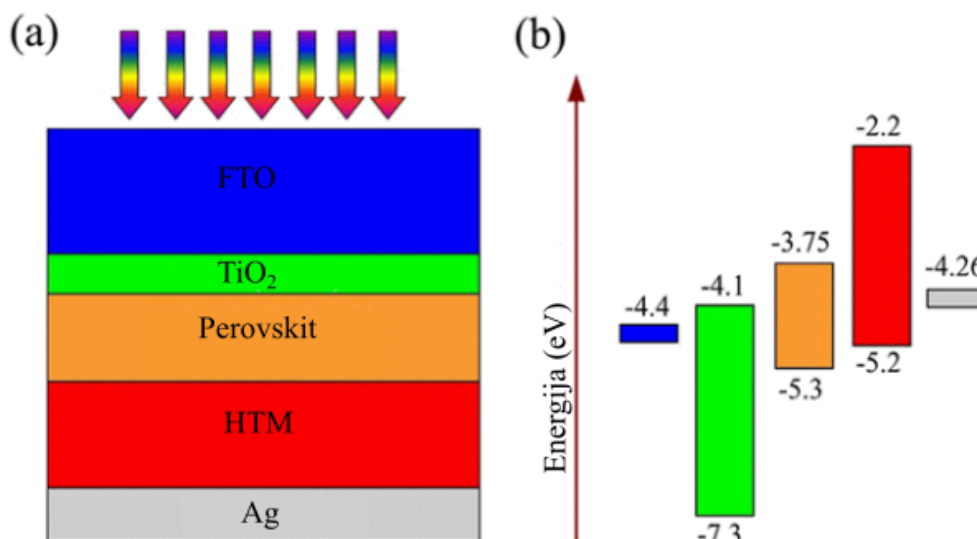
U treću generaciju spadaju polimerne tankoslojne ćelije, bojom senzibilizirane ćelije te perovskitne ćelije. Sastoje se od prozirne vodljive elektrode na koju su nanosene ili nanočestice ili nanostrukture poluvodičkog metalnog oksida, koje su prekrivene aktivnim slojem ili fotoaktivne boje (DSSC ćelije) [62,63] ili perovskita kao fotoaktivnog materijala (PSC ćelije) [58]. Kod DSSC ćelija generacija nosioca naboja se odvija u molekulama boje: elektroni prelaze iz boje u vodljivu vrpču metalnog oksida, nastavljaju put do vodljive prozirne elektrode i kroz vanjski krug, stražnju elektrodu i elektrolit (redoks reakcije) te se vraćaju u aktivni sloj, tj. boju (slika 2.8.). Kod PSC generacija nosioca naboja događa se nakon što aktivni sloj (hibridni organsko-metalni halid perovskitne strukture, kraće perovskit) apsorbira foton i nastaju slobodni elektroni i šupljine koji ili generiraju napon u vanjskom krugu ili se rekombiniraju u ekscitone (parove šupljina/elektron).

Devedesetih godina 20. stoljeća istraživane su bojom senzibilizirane solarne ćelije zbog njihove niske cijene, dobre učinkovitosti pretvorbe (η) i jednostavnosti izrade. Maksimalna postignuta učinkovitost je 13 % [63]. Učinkovitost fotoelektrične pretvorbe može se dodatno

poboljšati izborom pogodnijih anoda, aktivnog materijala itd. Solarne ćelije na bazi perovskita (slika 2.9.) počele su se istraživati 2009. godine [64,65] te su privukle veliku pozornost zbog svoje velike učinkovitosti pretvorbe: oko 25 % u 2020.(slika 2.10.) [66-68].

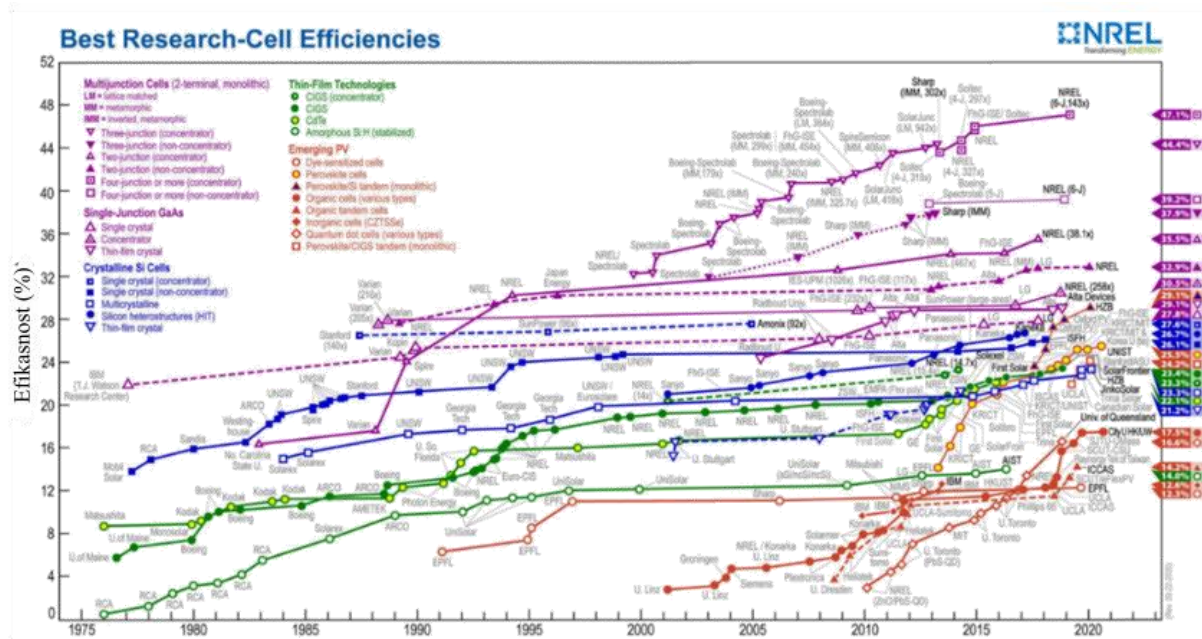


Slika 2.8. Princip rada DSSC i pripadajuće jednačbe [62].



Slika 2. 9. Princip rada perovskitne fotonaponske ćelije [66].

PSC imaju mnoge prednosti kao što su niska cijena te korištenje fleksibilnih podloga [68]. Bez obzira na arhitekturu, tj. količinu i vrstu slojeva u PSC [66], sloj za prijenos elektrona (ETL) ima vrlo važnu ulogu u razdvajanju i prijenosu nosioca naboja u PSC. Morfologija, fizikalne i kemijske karakteristike ETL-a imaju velik utjecaj na kvalitetu nanosenih aktivnih perovskitnih filmova i prijenosa naboja na granici faza ETL/perovskit, što je presudno za karakteristike PSC-a.



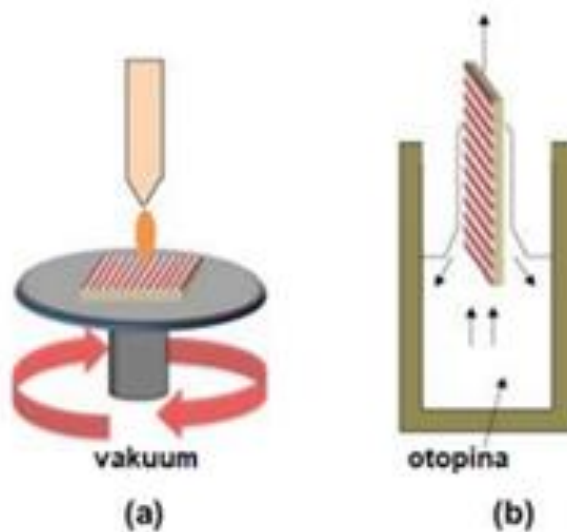
Slika 2.10. Dijagram efikasnosti solarnih ćelija za 2020 [56]; ljubičasto označene višeslojne ćelije te galij-arsenidne ćelije, plavo ćelije s kristalnim silicijem, zeleno tankoslojne, te crveno ćelije treće generacije – perovskitne su one sa žuto ispunjeno kružićima.

2.6 Teorija tehnika priprave i karakterizacije tankih filmova

2.6.1 Priprava tankih filmova ZnO

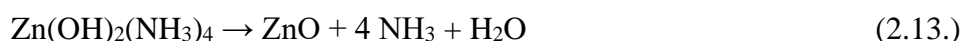
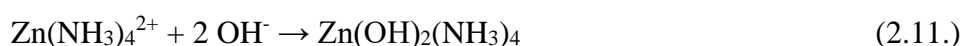
Za nanošenje nanočestica na podloge koriste se razne tehnike. Najčešće korištene su oblaganje rotiranjem i oblaganje uranjanjem (engl. *spin-coating*, SC i *dip-coating*, DC) (slika 2.11.) koje pripadaju klasi fizikalnih prevlačenja. Oblaganje rotiranjem i umakanjem korisne su za pripremu prevlaka iz sola nastalog u prvom koraku sol-gel sinteze te su one korištene u ovom radu. Oblaganje umakanjem se provodi uranjanjem u sol i vađenjem podloge pri čemu se čestice sola nanose u obliku tankog filma. Može se provoditi s jedne ili s obje strane podloge. Oblaganje 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 nakon prekrivanja otapalo ispari, a na podlozi ostaje tanki film nanočestica.



Slika 2.11. Tehnike oblaganja a) oblaganje rotiranjem, b) oblaganje uranjanjem [69].

Tanki filmovi ZnO nanostruktura mogu se pripraviti kristalizacijom iz otopine. Mehanizam rasta ZnO nanostruktura iz vodene otopine uključuje sljedeće reakcije:



Uloga heksametilentaetraamina (HMT-a, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) je opskrba hidroksilnim ionima koji pokreću reakciju taloženja (jednadžbe 2.7 i 2.8) [70]. U početku, zbog otapanja cinkovog nitrata i raspadanja HMT-a na povišenoj temperaturi, u otopini nastaje $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ te $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (jednadžbe 2.9 i 2.10). Iz tih kompleksa nastaje $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Jednadžbe 2.11 i 2.12) koji s porastom temperature prelazi u ZnO (jednadžbe 2.13 i 2.14). Kad je otopina zasićena, započinje

nukleacija nanočestica ZnO. U sljedećem koraku nanočestice ZnO kombiniraju se zajedno kako bi se smanjila slobodna površinska energija, jer su molekule na površini energetski manje stabilne od onih koje su se nalaze u unutrašnjosti [71]. Kristali cinkita rastu duž smjera osi c , odnosno (002) ravnina je tipična ravnina rasta. Na taj način se tvore nanoštapići (engl. *zinc oxide nanorods*, ZNR). Nukleacija određuje omjer površine i volumena ZnO nanoštapića, a daljnji rast nanoštapića odvija se reakcijom dehidracije (jednadžba 2.14).

Glavni faktori koji utječu na mikrostrukturu i svojstva nastalih ZnO filmova su: kemijski sastav otopine prekursora, koncentracija, pH, redosljed dodavanja i temperatura miješanja; a kod nanošenja filma viskoznost otopine (sola) te svi parametri koji se mogu mijenjati prilikom nanošenja rotiranjem ili uranjanjem (brzina, trajanje, i sl.). Osim ovih faktora, na krajnja svojstva filmova uvelike utječe i termička obrada: obrada između pojedinih slojeva te obrada nakon nanošenja sloja (temperatura, trajanje, atmosfera). Filmovi općenito rastu tako da smanje površinsku energiju. Ako je energija jednog smjera rasta manja od ostalih, filmovi će rasti u tom smjeru [72]. Upravo za ZnO kristal površinska energija smjera 002 je najmanja [73]. Zrna s nižom energijom postaju veća i kristal raste u smjeru s najmanjom energijom. Zbog toga (002) najbrže raste i dovodi do preferirane orijentacije. Ovo se jednostavno može opisati modelom *survival of the fittest* predloženim od strane Van der Drifta [74], prema kojem u početnoj fazi nukleacije imamo zrna (nukleacijske centre) koja rastu u svim smjerovima i koja se međusobno natječu, tako da rast nastavljaju samo ona s najvećom brzinom rasta.

2.6.2 Priprava tankih filmova TiO₂

Proizvodnja oksidnih filmova na metalnim površinama oksidacijom u elektrolitičkom procesu naziva se elektrokemijska anodizacija. Metalna elektroda kompatibilna s rastom oksida povezana je s pozitivnim polom (anodom) istosmjernog napajanja, a katoda, obično platina spojena je na negativni pol (Slika 2.12.). Elektrode se stavljaju u elektrolitičku otopinu. Primjenom vanjskog napona, metal reagira s ionima kisika iz elektrolita, stvarajući oksidni film na površini anode. Elektroni nastali oksidacijom putuju kroz vanjski krug kako bi došli do katode gdje reagiraju s H⁺ ionima i generiraju plinoviti H₂ [75]. Sastav elektrolita je ključan čimbenik koji određuje oblik oksida.

Rast samoorganiziranih TiO₂ NT elektrokemijskom anodizacijom u elektrolitu koji sadrži fluorid određen je ravnotežom kemijskih procesa koji se odvijaju istovremeno. Prvo nastaje oksid na površini metala (jednadžba 2.15). U ovom koraku dolazi do oksidacije metala

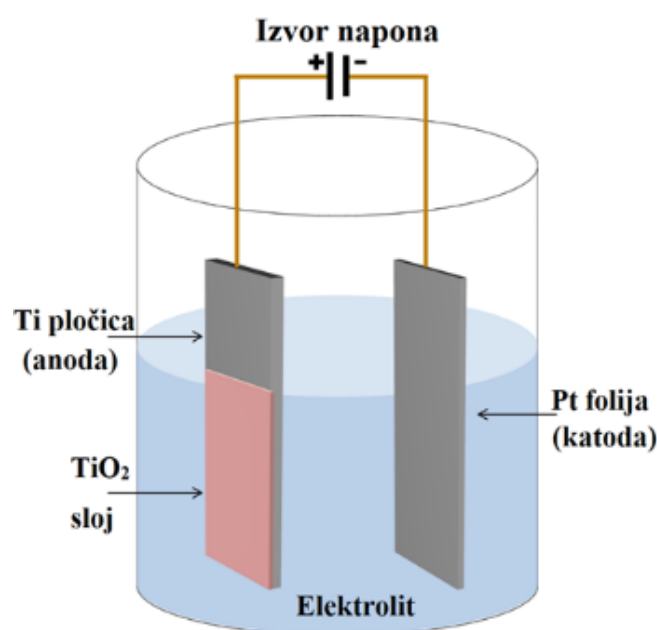
(Ti) na površini, uz stvaranje Ti^{4+} vrsta koje će reagirati s O^{2-} (iz H_2O). Nakon formiranja početnog sloja oksida, daljnji rast oksida kontrolira se ionskim transportom uz pomoć električnog polja, gdje O^{2-} anioni migriraju kroz oksidni sloj sve dok ne dosegnu granicu metal/oksid gdje reagiraju s metalom.



U drugom koraku, Ti^{4+} ioni migriraju iz metala kroz oksid uz pomoć električnog polja sve dok ne dođu do granice oksid/elektrolit. Zatim se formiraju male jame, zbog lokaliziranog otapanja oksida visokim električnim poljem, koje djeluju kao centri za stvaranje pora. Ključni korak je kemijsko otapanje oksida fluoridnim ionima na formiranim jamama, tvoreći tako topljive komplekse fluorida (jednadžba 2.16).



Ti^{4+} ion koji dolazi na granicu faza oksid/elektrolit također je kompleksiran u obliku fluoridnog kompleksa (jednadžba 2.17) [76].

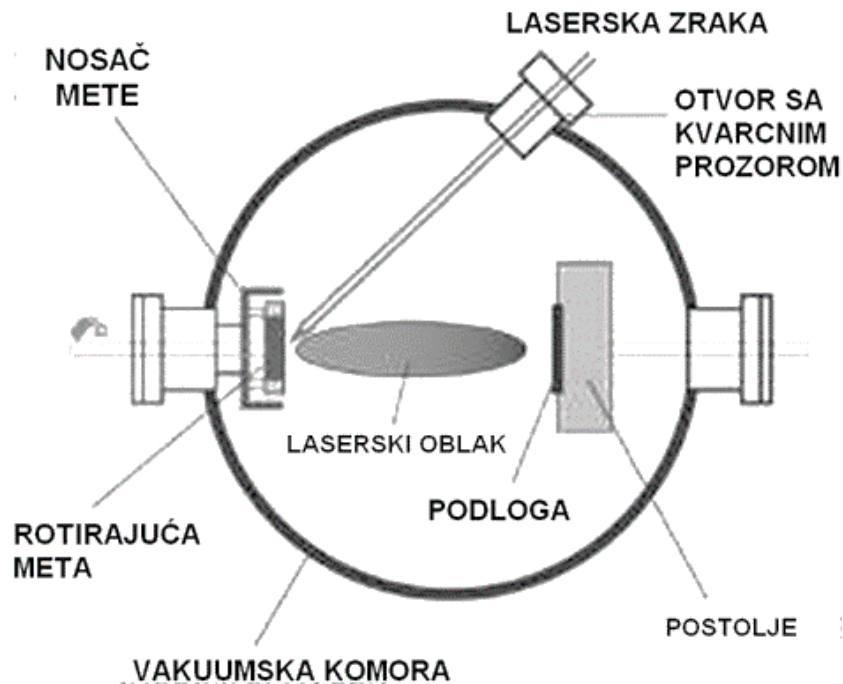


Slika 2.12. Shematski prikaz elektrokemijske ćelije za sintezu TiO_2 NT anodizacijom Ti [75].

Različiti anodizacijski parametri utječu na uspješnu pripravu samoorganizirajućih TiO_2 NT. Značajniji parametri su: izbor elektrolita i njegov pH [77] te primijenjeni napon i vrijeme anodizacije [78]. Istraživanja ističu kako sastav elektrolita ima ključnu ulogu u određivanju

oblika i veličine nanocjevčica, dok je koncentracija fluoridnih iona, F^- , krucijalan čimbenik za stvaranje NT. U organskom elektrolitu, obično se koristi udio NH_4F u rasponu od 0,1 do 0,5 wt% [77, 78].

2.6.3 Pulsna laserska depozicija



Slika 2.13. Shematski prikaz pulsne laserske depozicije [84].

Pulsna laserska depozicija (engl. *Pulsed laser deposition*, PLD) postala je vrlo korištena tehnika fizikalne metode depozicije nakon 1980-ih [79, 80]. Kao što je prikazano na Slici 2.13. laserska zraka je najčešće postavljena pod kutom od 45° u odnosu na metu u komori. Plazma koja nastaje kad laserska zraka udari na metu sastoji se od elektrona, iona i neutralnih čestica energija od 1 do 100 eV [81, 82]. Iako je po tome PLD sličan ostalim tehnikama rasprašivanja ono po čemu se razlikuje je veća mogućnost rasta epitaksijalnih filmova [81]. Sam proces depozicije je vrlo stehiometrijski te time omogućuje nanošenje i kompleksnijih spojeva. PLD se može izvoditi ili u ultravisokom vakuumu ili pri visokim tlakovima, te u inertnim ili reaktivnim atmosferama. U slučaju kada se depozicija radi u prisutnosti plina, kinetika rasta je složenija pa se mora korigirati udaljenost meta-substrat [83]. Meta koja se koristi tijekom depozicije nema ograničenja vezano za sastav, svojstva ili veličinu, iako način pripreme utječe na konačnu kvalitetu nanosenih filmova. Vrlo često se primjećuje prisustvo većih čestica (3 –

4 μm) te nejednolikost debljine filma, čime se ograničava široka upotreba PLD tehnike za rast tankih filmova, pogotovo na industrijskoj razini. Na to se može utjecati na razne načine, kao što su rotiranje podloge, optimizacija udaljenosti, grijanje mete ili supstrata i sl. ali i dalje je sam proces PLD podložan dugotrajnom eksperimentalnom optimiranju.

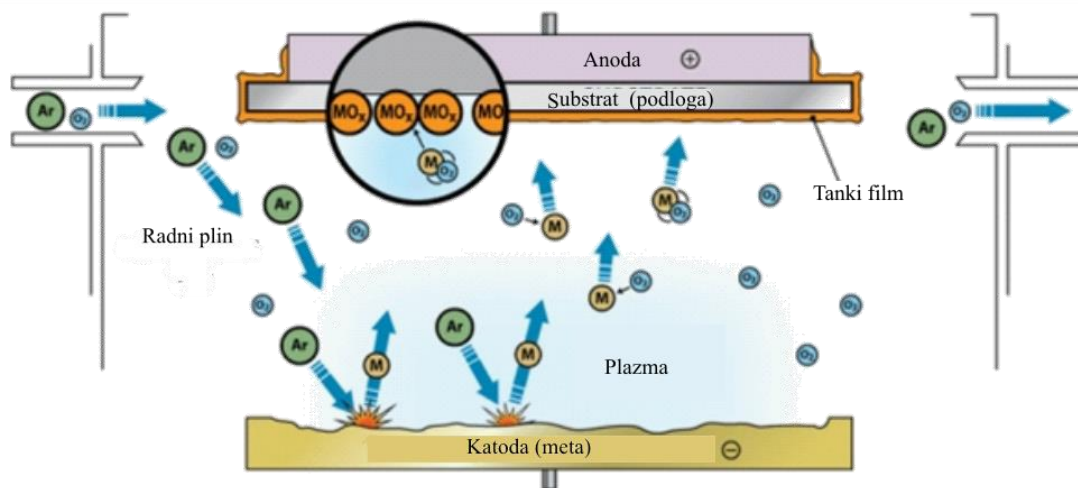
2.6.4 Magnetronsko rasprašenje

Općenito rasprašivanje je jedna od najčešće korištenih tehnika proizvodnje tankih filmova. U najosnovnijem obliku, rasprašivanje je proces u kojem se ionizirani atomi ubrzavaju prema površini mete da bi izbacili atom s te površine. Izbačeni atomi se zatim kondenziraju na supstratu u obliku tankog filma izbačenog materijala. Rasprašivanje omogućuje prekrivanje velikih površina glatkim filmovima uz zadržavanje stehiometrije. Bombardirajući ion ubrzava se prema meti kao rezultat razlike potencijala u komori za rasprašivanje [85]. Mjera kojom se karakterizira rasprašivanje naziva se iskoristivost rasprašivanja, Y , i predstavlja omjer izbačenih atoma iz mete za svaki ulazni bombardirajući ion. Kod magnetronskog rasprašenja (engl. *Magnetron sputtering*, MS, slika 2.14.) ioni iz plazme (ioni radnog plina) se ubrzavaju električnim poljem koje ubrzava sekundarne elektrone u smjeru okomitom na površinu mete. Konfiguracija magnetskog polja obično se izrađuje na način da su silnice paralelne s površinom mete. Elektroni su time zadržani na kružnim orbitama paralelnim s površinom mete (elektronska stupica), što rezultira pojačanom ionizacijom atoma plina rasprašivanja i daje višu ukupnu struju u plazmi. Magnetron obično djeluje u rasponu tlakova od <1 mTorr do >10 mTorr.

Meta, tj. katoda, je kružna ili pravokutna ploča. U ovoj konfiguraciji magnetsko polje mogu stvoriti trajni magneti [86], elektromagneti [87] ili kombinacija oba [88]. Budući da elektroni provode više vremena tamo gdje je električno polje okomito na magnetsko polje, idealna konfiguracija bi bila da magnetsko polje bude paralelno s površinom katode. Međutim, u stvarnosti magnetsko polje koje generiraju magnet i njegovi povezani dijelovi (polovi) sastoji se od linija koje se protežu od površine katode i vraćaju se u nju oblikujući luk nad onim što se naziva erozijskim područjem. Unutar ovog luka zadržavaju se ionizirajući elektroni i ionizirani plin koji tvore ionizacijsku regiju. Ako je katodna ploča kružna, magnetsko zadržavanje dovodi do pojave svjetleće plazme. Položaj anode vrlo je važan za interakciju između plazme i podloge. Ako anoda zaštiti podlogu od plazme stvorene na katodi, tada će plazma biti vrlo slaba

u blizini supstrata i mogućnost korištenja plazme za modificiranje rasta filma će biti ograničena.

Parametri na koje možemo utjecati su izbor materijala katode, radni plin, trajanje depozicije, električna snaga tijekom depozicije, brzina depozicije, grijanje podloge, rotacija podloge itd. Prije početka depozicije komoru je potrebno ispumpati (vakuum $10^{-6} - 10^{-7}$ Pa)[85].



Slika 2.14. Shematski prikaz magnetronskog rasprašenja [89].

2.6.5 Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je tehnika koja se koristi za određivanje vibracijskih modova molekula. Oslanja se na neelastično raspršivanje fotona (upadnog elektromagnetskog zračenja) na uzorku. Molekula prilikom raspršenja ne prelazi u više elektronsko energijsko stanje već samo u tzv. Virtualno stanje, koje je niže od stvarnog elektronskog stanja.

Slika 2.15. prikazuje osnovne procese koji se odvijaju prilikom raspršenja elektromagnetskog zračenja na molekuli. Rayleighevo raspršenje javlja se kada energija upadnog fotona ostaje ista nakon interakcije s molekulom. Ukoliko upadni foton gubi energiju u interakciji s molekulom, riječ je o Stokesovom raspršenju, a ako se njegova energija povećava, radi se o anti-Stokesovom raspršenju. Odnosno, prilikom pobuđenja molekule u više vibracijsko stanje nastaju Stokesove vrpce, a kada fotoni preuzmu dio energije od molekule koja prelazi u niže vibracijsko stanje nastaju anti-Stokesove vrpce.

Naseljenost nivoa molekule dana je Boltzmanovom raspodjelom:

$$N(E_k) \sim N g_k e^{-\frac{E_k}{kT}} \quad (2.18.)$$

gdje je g_k degeneracija nivoa energije E_k , N je ukupan broj molekula, k Boltzmannova konstanta ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), a T temperatura. O naseljenosti nivoa ovisi intenzitet vrpce nastale prijelazom molekule s nivoa energije E_k . Iz omjera intenziteta Stokesovih i anti-Stokesovih vrpce vidi se da su Stokesove vrpce intenzivnije. Razlog tome je što je gustoća naseljenosti osnovnog stanja veća od gustoće naseljenosti nekog pobuđenog stanja. Rayleighovo raspršenje je najintenzivnije zbog toga što se većina fotona rasprši elastično te je $10^3 - 10^5$ puta intenzivnije od Ramanovog raspršenja [90]. Stoga se kao izvor svjetlosti koristi laser velike snage, a za prikupljanje i snimanje raspršenog zračenja koristi se spektrometar s dobrim razlučivanjem i velikom osjetljivošću detektora.

Molekula s N atoma ima $3N$ stupnjeva slobode. Položaj centra mase molekule opisan je sa šest stupnjeva slobode; tri se odnose na translaciju centra mase, a tri na rotaciju (orijentaciju u prostoru). Postoji $3N-6$ vibracijskih stupnjeva slobode molekule koji opisuju relativne pomake atoma. U ramanskom spektru vidljive su samo one vibracije dozvoljene izbornim pravilima određenim simetrijom molekule, a nju pak određuje prostorni raspored jezgara koje grade molekulu. Zbog toga je važno upoznati se s elementima simetrije. Molekula ima odgovarajući element simetrije ako transformacija koordinata (refleksija ili rotacija ili njihova kombinacija) dovodi molekulu u položaj koji se ne razlikuje od početnog. Bilo koja molekula se može klasificirati po svojim elementima simetrije, a tada ju je moguće dodijeliti točkastoj grupi koja ima te iste elemente [90]. Mogući elementi simetrije su:

1. *Identitet, I* – imaju ga sve molekule te odgovara operaciji koja molekulu ostavlja nepromijenjenom, npr. rotacija cijele molekule za 360° . Zbog primjene teorije grupa nužno je uvođenje ovog elementa.

2. *Ravnina simetrije, σ* – ravnina u odnosu na koju refleksijom molekule nastaje konfiguracija identična početnoj.

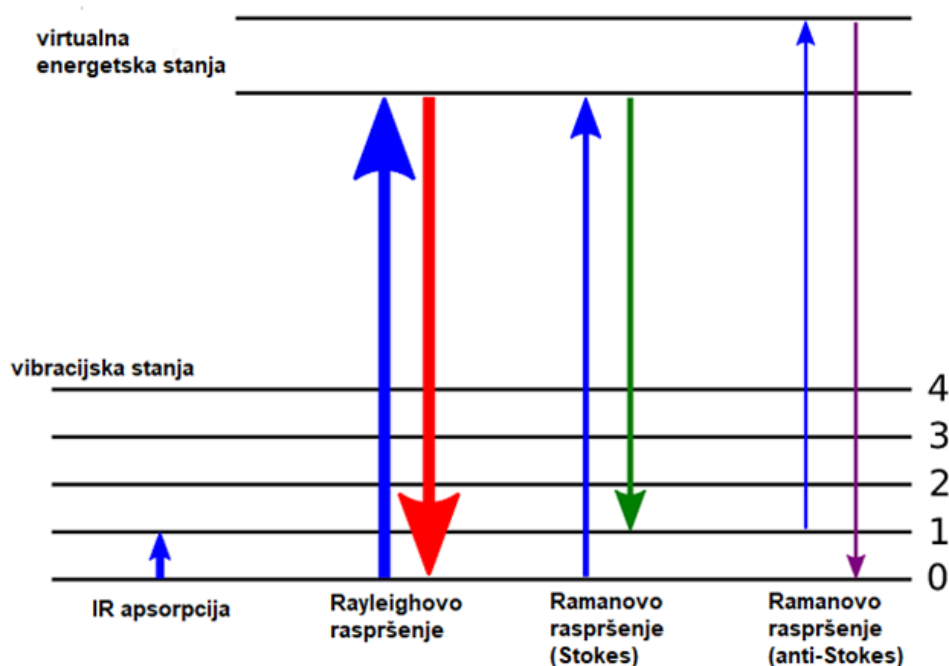
3. *Centar simetrije, i* – inverzija kroz centar simetrije stvara konfiguraciju identičnu početnoj.

4. *Os simetrije, C_p* – ako rotacija molekule oko osi za kut $360^\circ/p$ stvara konfiguraciju koju nije moguće razlikovati od početne, onda se ta os naziva os p -tog reda simetrije. Npr. rotacija oko osi trećeg reda se odnosi na rotaciju za 120° koja reproducira originalnu konfiguraciju.

5. *Rotacijsko-refleksijska os, S_p* – ako rotacija oko osi za kut $360^\circ/p$, nakon koje slijedi refleksija preko ravnine okomite na istu os, stvara konfiguraciju identičnu početnoj, ta se os naziva rotacijsko-refleksijska os p -tog reda.

Molekule mogu imati više od jednog elementa simetrije. Više simetrije nastaju njihovim kombiniranjem, ali sve kombinacije nisu moguće. Moguća kombinacija operacija simetrije čije se osi presijecaju u jednoj točki naziva se točkaste grupa [90].

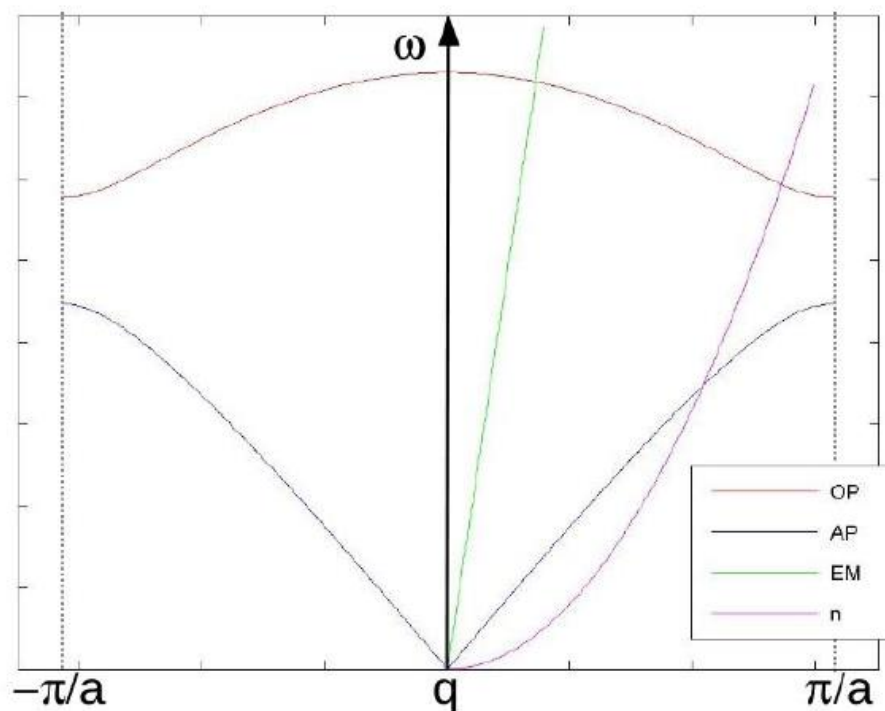
Raspršenje elektromagnetskog zračenja koristi se za proučavanje vibracija u kristalu. Zbog vibracija u kristalu dolazi do grupnog gibanja koje se opisuje fononima (kvanti vibracije). Slika 2.16. prikazuje disperzijsku krivulju za akustične i optičke fonone za jednodimenzionalni dvoatomni kristal. Vidi se kako je elektromagnetsko zračenje (EM) prikladno za proučavanje samo optičkih fonona (OP), dok se s termalnim neutronima (n) mogu proučavati i optički i akustični fononi (AP).



Slika 2. 15. Energetski dijagram raspršenja fotona na uzorku [90].

Budući da nisu svi optički modovi za valni vektor $q \approx 0$ Raman aktivni, upotrebom teorije grupa možemo odrediti njihovu aktivnost iz simetrije elementarne ćelije kristala. Ograničenje na $q \approx 0$ znači da je valna duljina pobuđenog fonona λ_{ph} reda veličine rešetke. Može se, dakle, reći, da susjedne elementarne ćelije titraju u fazi i faza se promjeni nakon mnogo ćelija. Zbog toga se može, pri određivanju simetrije normalnih modova, ograničiti na elementarnu ćeliju i

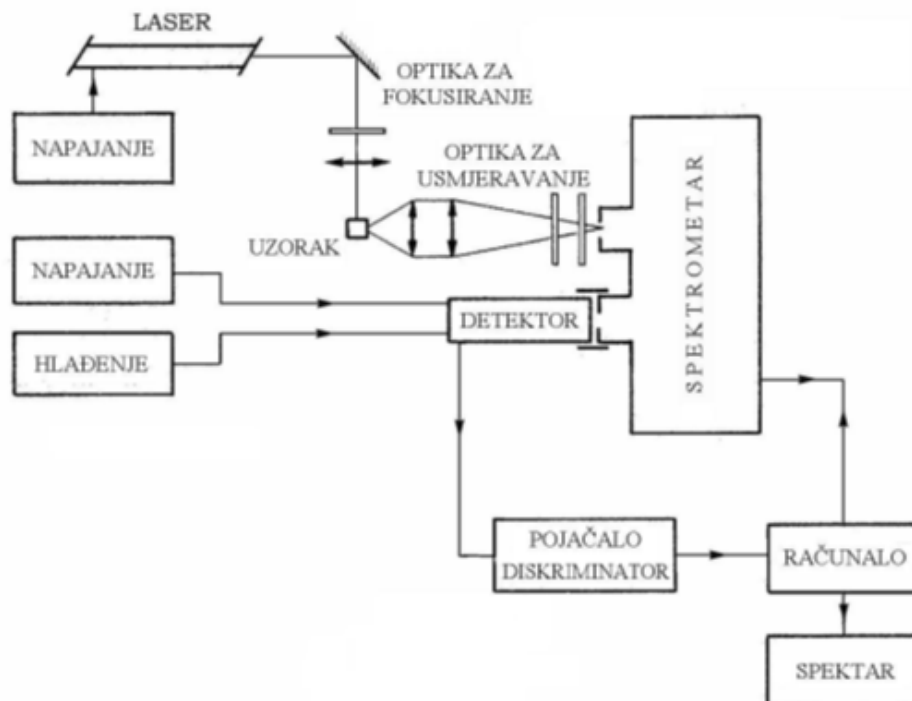
tretirati je kao molekulu tj. radi se o točkastoj grupi jedinične ćelije koja je izomorfna faktorskoj grupi prostorne grupe kristala. Izborna pravila za Ramanovo raspršenje zahtijevaju da se komponente tenzora polarizabilnosti α_{ij} i normalne koordinate transformiraju na isti način. Zbog toga će od $3N-3$ optičkih modova biti Raman aktivni samo oni koji se transformiraju kao produkt ij ($i, j = x, y, z$) i samo će ti modovi davati vrpce u spektru. Tako iz broja vrpce u spektru Ramanovog raspršenja možemo zaključiti koliko će biti Raman aktivnih modova za određenu molekulu ili kristal i obrnuto.



Slika 2.16. Disperzijska krivulja za akustičke (AP) i optičke fonone (OP) [91].

Ramanovo raspršenje je, također, osjetljivo na stupanj kristaliničnosti uzorka. Kristalni materijali imaju spektre s vrlo oštrim i intenzivnim ramanskim vrpčama, dok amorfni materijal imaju slabije intenzivne i široke vrpce. U slučaju npr. djelomično kristalnog uzorka ili nanočestičnog uzorka spektar će sadržavati vrpce koje će biti proširene u odnosu na vrpce kristalnog uzorka, ali nešto uže u odnosu na isključivo amorfni materijal. Razlike takvih spektara mogu biti neznatne pa je dobro da uređaj ima visoku spektralnu rezoluciju, kako bi se i najmanje promjene u položaju, širini i intenzitetu vrpce mogle pouzdano okarakterizirati. Glavna posljedica amorfности materijala je kršenje pravila simetrije koje govori kako se elektromagnetsko zračenje iz vidljivog spektra raspršuje samo na fononima s $q \approx 0$. Ovo pravilo

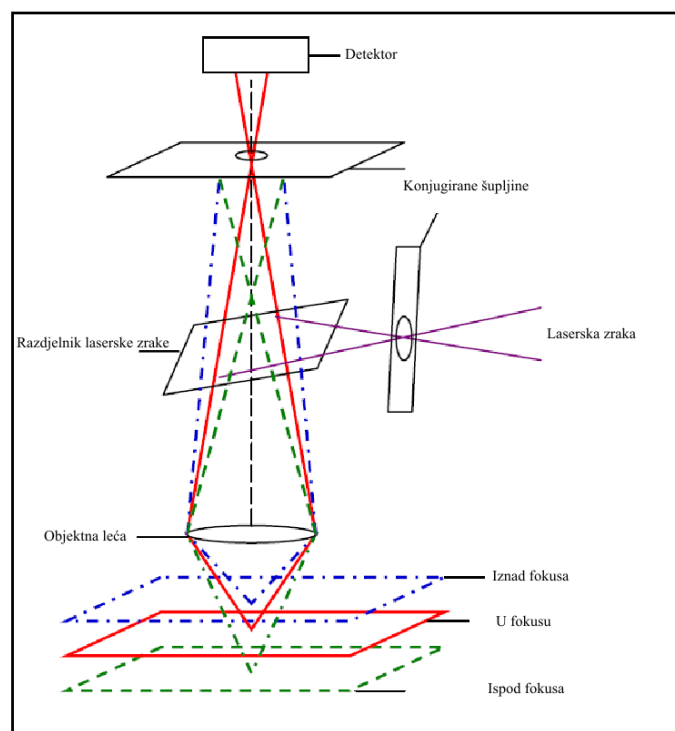
isključuje Ramanovu aktivnost optičkih i akustičnih vibracijskih modova (fonona) cijele Brillouinove zone. Stoga ograničenje na $q \approx 0$ vrijedi samo za dobro uređene kristale reda veličine mikrometra, jer kod tih kristala samo modovi u centru zone dovode do Ramanove aktivnosti, obzirom da susjedne elementarne ćelije titraju u fazi i faza se promjeni tek nakon mnogo ćelija. Do širokih asimetričnih vrpca koje se opažaju kod nanokristaliničnih ili djelomično amornih materijala dolazi zbog toga što se elektromagnetsko zračenje u tim slučajevima raspršuje i na fononima $q \approx 0$, dok u slučaju potpuno amornih materijala (npr. stakla), opažanje ramanskih modova upućuje na uređenje kratkog doseg.



Slika 2.17. Shematski prikaz Ramanovog spektrometra[91].

Slika 2.17. prikazuje shemu Ramanovog spektrometra. Laserska svjetlost je fokusirana na uzorak gdje se svjetlost raspršuje. Većina tog raspršenja je Rayleighovo, a samo mali dio se odnosi na Ramanovo raspršenje. Zbog toga detektor (fotomultiplikator ili CCD kamera) mora biti visoke osjetljivosti. Prilikom snimanja ramanskog spektra vodi se računa o pomaku spektrometra od pobudne linije kako bi se izbjegao ulazak visokog intenziteta Rayleighevog raspršenja u detektor. Kako bi se smanjio intenzitet krila Rayleighove linije primjenjuje se trostruki monokromator koji se sastoji od tri serijski povezana monokromatora. Ramanski sistemi se najčešće sastoje od tri monokromatora, ali osim rada u tzv. tripl modu, omogućavaju

također rad u tzv. single modu gdje se raspršena svjetlost uvodi samo u jedan (zadnji) monokromator na kojem se nalazi detektor. Pri tome se za smanjenje intenziteta krila Rayleigheve linije koristi filter podešen za lasersku liniju. U spektrometru rešetka ogiba upadnu svjetlost prema detektoru gdje nastaje električni signal koji odgovara intenzitetu svjetla. Signal se dalje prenosi na računalo gdje se podaci spremaju i obrađuju. Prilikom snimanja uzoraka tankih filmova može se dodatno koristiti uska konfokalna pukotina koja se koristi kako bi se smanjio utjecaj signala s točaka na uzorku koje nisu u fokusu, tj. omogućuje nam da Ramanski signal dolazi samo sa jako male točke u uzorku te povećava rezoluciju i smanjuje doprinos zalutalih fotona, tj. luminiscencije (slika 2.18.) [92].

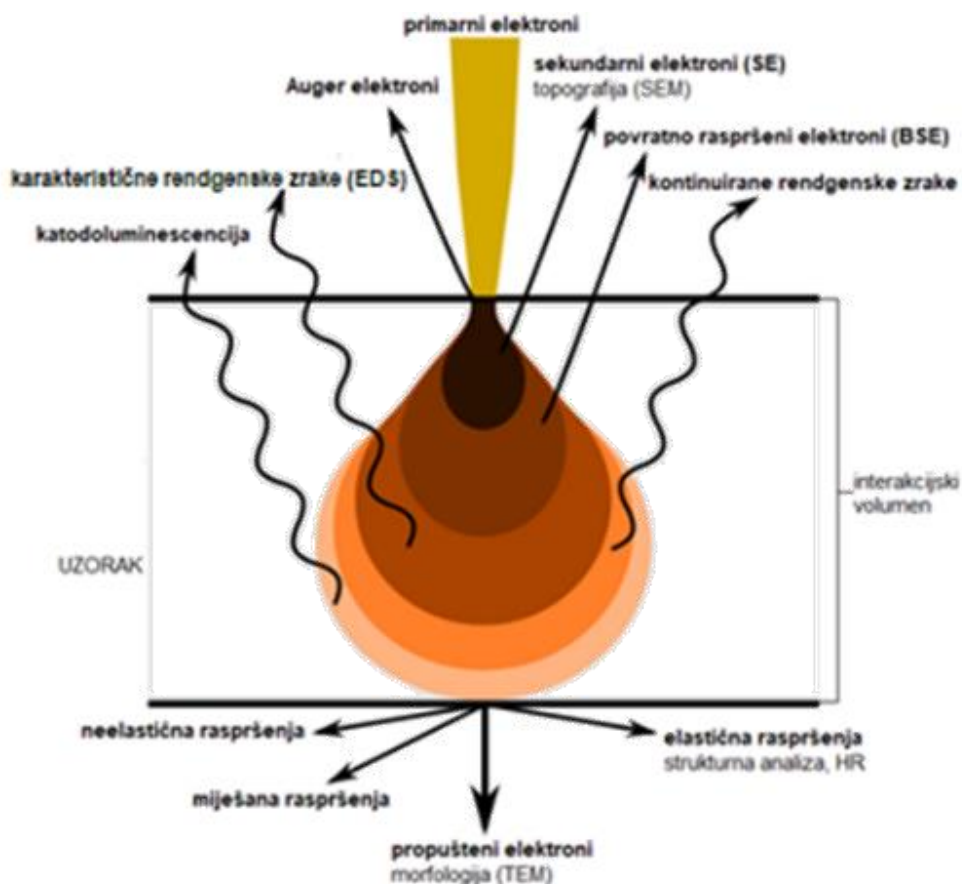


Slika 2.18. Shematski prikaz konfokalne pukotine [92].

2.6.6 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 elektromagnetskim lećama fokusiraju na uzorak. Ulaskom primarnih elektrona u električno polje jezgri atoma uzorka dolazi do elastičnih interakcija pri čemu se mijenja putanja zrake

elektrona [75]. Otklon putanje elektrona bit će veći što elektron prođe bliže jezgri (slika 2.19.). Sekundarni elektroni (engl. *secondary electrons*, SE) izbijeni su iz omotača atoma uzorka. Elektroni čija je putanja otklonjena pod velikim kutom ($\sim 180^\circ$) nazivaju se povratno raspršeni elektroni (engl. *back scattered electrons*, 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. 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. Katodoluminiscencija je fenomen inverzan fotoelektričnom efektu. Pri interakciji elektrona s luminiscentnim materijalom dolazi do emisije fotona. Uzimajući u obzir valna svojstva elektrona, na kristalnim uzorcima može doći i do njihove difrakcije.



Slika 2.19. Interakcije elektrona i materije [94].

Pretražni elektronski mikroskop (engl. *scanning electron microscope*, SEM) detektira signale elastičnih i neelastičnih interakcija. SE i BSE elektroni su elastično raspršeni [93]. SE su odgovorni za formiranje slike uzorka kod pretražnog elektronskog mikroskopa, dok su BSE odgovorni za dobivanje slike čiji je kontrast proporcionalan masi jezgre (Rutherfordovo raspršenje elektrona). 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.

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. Dijagram optičkog puta kroz objektnu leću pojašnjava nastanak slike u transmisijskom elektronskom mikroskopu (slika 2.20.).



Slika 2.20. Princip nastajanja slike u TEM-u [91].

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, sa ispravljenim aberacijama, oko 90 pm. Slike dobivene transmisijskim elektronskim mikroskopom visoke razlučivosti (engl. *high resolution transmission electron microscope*, HRTEM), osim kontrasta zbog masa i debljine,

karakterizira i difrakcijski kontrast. On daje informaciju o orijentaciji kristala. Pretražni transmisivski 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. U mikroskope može biti ugrađen i detektor karakterističnog rendgenskog zračenja (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDS,) što omogućuje snimanje spektra energije karakterističnih rendgenskih zraka nastalih neelastičnim raspršenjem elektrona na uzorku te je tako moguća i kemijska analiza uzorka.

2.6.7 Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija (engl. *X-ray diffraction*, XRD) koristi se primarno za karakterizaciju kristalne strukture materijala, veličine kristalita i naprezanja u kristalnoj rešetci[95]. XRD radi na principu Braggove jednadžbe koja se može opisati refleksijom ulazne zrake na kristalnoj ravnini uzorka koji se karakterizira. XRD se zasniva na elastičnom raspršenju širokog kuta i uglavnom se koristi za uređene materijale (posebno kristalne materijale uređenosti dugog dometa) [95]. Rendgenska zraka prolazi kroz uzorak i raspršuje se ili ogiba na atomima koji se nalaze na putu zrake. Međusobne interferencije koje se događaju zbog difrakcije zraka promatraju se korištenjem Braggova zakona, te se može odrediti kristalna struktura materijala. Za potvrdu rezultata XRD-a može ih se usporediti s rezultatima visokorezolucijske mikroskopije ili drugih tehnika karakterizacije uzoraka u čvrstom stanju, ali sama tehnika (HRTEM) može potrošiti puno vremena i može zahtijevati veliki broj uzoraka.

Kod eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja pri malom upadnom kutu (engl. *Grazing Incidence X-ray Diffraction*, GIXRD), upadno zračenje pada pod nekim malim kutom na površinu uzorka, čime difrakcija postaje površinski osjetljivija. Koristi se za proučavanje površina i višeslojnih uzoraka. Upadni kutevi su u blizini kritičnog kuta (kuta pri kojem se upadna zraka reflektira paralelno površini) čime se omogućuje analiza tankog površinskog sloja. Prednost GIXRD-a je u tome što se električno polje u blizini kritičnog kuta lokalno pojačava čineći signal jačim.

2.6.8 Transmisija u vidljivom dijelu spektra

UV/Vis spektroskopija temelji se na tri vrste interakcija svjetlosti i uzorka: apsorpciji, refleksiji i transmisiji. Apсорpcija 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 [96]. 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 refleksije, jer se difuzna refleksija događa u svim smjerovima. Za mjerenje takvih problematičnih zračenja koristi se integrirajuća sfera koja ih fokusira na detektor. 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 procijepa poluvodiča. Za energijski procijep vrijedi jednadžba:

$$(\alpha E)^n = A(E - E_G) \quad (2.19.)$$

U kojoj je E energija fotona ($h\nu$), α linearni apsorpcijski koeficijent, A konstanta a „n“ broj između 0,5 i 3. Najčešće se uzima ili 0.5 ili 2 ovisno o direktnom ili indirektnom energijskom procijepu (što je za većinu materijala poznato iz literature ili se dobije obradom eksperimentalnih podataka). U grafičkom prikazu crta se produkt $(\alpha E)^n$ u ovisnosti o E te se nađe presjek sa osi x.

2.6.9 Električna mjerenja

Mjerenje ovisnosti strujno naponske karakteristike o temperaturi provodi se standardno za poluvodičke materijale s ciljem utvrđivanja vodljivosti. Osim određivanja vodljivost može se odrediti mehanizam transporta nosioca naboja. Mehanizmi transporta teorijski su modeli koji pokušavaju opisati tok električne struje u određenom mediju. Općenito pokretljivost nosioca naboja ovisi o temperature, primijenjenom električnom polju i koncentraciji, tj. gustoći samih nosioca. Ovisno o modelu povišena temperatura dovodi od povećanja ili smanjenja pokretljivosti, primijenjeno električno polje može također povećati pokretljivost, kao i sama gustoća nosioca. Tok struje (elektrona) u istom materijalu ovisno o temperaturi i narintom

vanjskom polju može se opisati sa više od jednog mehanizma [97]. Kako bi se provela eksperimentalna mjerenja uzorke treba pripremiti u formi dioda i mjeriti I - V karakteristiku [98]. Najčešći mehanizma transporta su : Fowler-Nordheimovo tuneliranje, termička emisija, temperaturna ovisnost (Arrhenius), Poole Frenkelovo preskakanje, te toplinski aktivirano tuneliranje.

Osim I - V mjerenja mjerenje električnih svojstava provedena je impedancijska spektroskopija, koja se zasniva na mjerenju impedancijskog spektra $Z^*(\omega)$ uzorka smještenog između dvije ili više elektroda. Kod dielektrične spektroskopije i spektroskopije provodnosti glavni su interes svojstva materijala, a doprinosi zbog elektrodnih efekata pokušavaju se izbjeći [99].

Intrinzična svojstva materijala, kao npr. kompleksni spektri permitivnosti $\varepsilon^*(\omega)$ ili provodnosti $\sigma^*(\omega)$, lako se procjenjuju na osnovu $Z^*(\omega)$ uz poznavanje dimenzija uzorka. Spektar magnetne permeabilnosti $\mu^*(\omega)$ može se odrediti ako se elektrode zamjene induktivnim zavojnicama napunjenim ispitivanim materijalom. Osim frekvencije, električna svojstva materijala ovise o dodatnim parametrima od kojih je najvažniji temperatura. Rezultati impedancijske spektroskopije mogu se prikazati spektrom električne provodnosti. Električna je provodnost, $\sigma_{UK}^*(\omega)$ kompleksna veličina određena realnom, σ'_{DC} , i imaginarnom, σ''_{AC} , komponentom. Realna komponenta električne površinske provodnosti odgovara električnoj površinskoj provodnosti uzorka [99]. Uobičajeni postupak u interpretaciji spektra je analiza temperaturne i frekvencijske ovisnosti. Općenito, ukupna električna površinska provodnost se može podijeliti na dva dijela: frekvencijski neovisni (odgovara DC provodnosti), te frekvencijski ovisni dio koji pokazuje AC provodnost (jednadžba 2.20.).

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) \quad (2.20.)$$

Istosmjerna površinska provodnost (σ_{DC}) je temperaturno ovisna veličina sukladno Arrheniusovoj jednadžbi.

Aktivacijska energija može se izračunati korištenjem jednadžbe :

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (2.21.)$$

2.6.10 Rendgenska fotoelektronska spektroskopija

Ovisno o energiji upadnog zračenja može doći do izbijanja elektrona iz orbitala. Kinetička energija (E_{kin}) je određena energijom vezanja (E_B) prema jednadžbi 2.22.:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi \quad (2.22.)$$

$h\nu$ je energija upadnih zraka, Φ izlazni rad elektrona. Svakom elementu odgovaraju maksimumi na točno definiranim energijskim položajima, što omogućuje karakterizaciju gotovo svih elemenata u periodnom sustavu [100]. Pri XPS (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) analizi najčešće se koriste zrake $K\alpha$ Mg (1,2536 keV) ili $K\alpha$ Al (1,4866 keV). Srednja dubina s koje pristižu elektroni je oko 2 nm, tako da je XPS površinska metoda analize. Detektori su najčešće polusferni.

2.6.11 Kontaktni kut

Napetost površine (slobodna površinska energija) je direktna mjera međumolekularnih sila i jednaka je radu potrebnom za jedinično povećanje površine. Kontaktni kut predstavlja kvantitativnu mjeru kvašenja krutine kapljevinom i posljedica je djelovanja međumolekularnih sila (međudjelovanja). Kvašenje je kontakt između kapljevine i krutine i posljedica je sila međudjelovanja. Određuje afinitet između dviju faza u kontaktu [101]. Hidrofilne površine imaju kontaktni kut $\theta_w < 90^\circ$, a hidrofobne $\theta_w \geq 90^\circ$. Sustavi visoke energije površine su npr. živa, staklo, metali, itd. a sustavi niske energije površina su npr. voda, polimeri, organske tekućine, itd.

Napetost površine se može direktno mjeriti dok se slobodna energija površine krutina određuje indirektno (mjerenjem kontaktnog kuta s kapljevinama poznate napetosti površine). Za mjerenje kontaktnog kuta koristi se goniometar a za mjerenje napetosti površine može se koristiti vaga s prstenom (Du Nouyev prsten) ili Wilhelmy pločica.

Za proračun slobodne energije površine koriste se razni matematički modeli [101] kao što su Owens-Wendtov (model geometrijske sredine koji pretpostavlja aditivnost komponenata slobodne energije, te se koristi najčešće za sustave visokih energija), Wuov (predpostavlja aditivnost komponenata slobodne energije površine, gdje je slobodna energija međupovršine jednaka harmonijskoj sredini slobodnih energija površina pojedinih faza, te se najčešće primjenjuje za sustave niskih energija) te kiselo bazni model (pretpostavlja da je ukupna energija međupovršina jednaka sumi LW sila (Lifshitz van der Waalsovih sila, uključuje Debay

i Keesom) i doprinosu kiselo-baznih sila AB (kratkog djelovanja, posljedica kiselo baznih interakcija). Sva tri modela bazirana su na Young jednadžbi i Young-Duperovoj jednadžbi:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta \quad (2.23.)$$

$$W_A = \gamma_{lv}(1 + \cos\theta) \quad (2.24.)$$

gdje je θ kontaktni kut, γ_{sl} slobodna energija međupovršine kruto/kapljevina, γ_{sv} slobodna energija međupovršine kruto/plinovito i γ_{lv} slobodna energija međupovršine kapljevina/plinovito.

3 Materijali, metode priprave i tehnike karakterizacije uzoraka

3.1 Materijali

Za pripravu tankih filmova ZnO i TiO₂ te kompozita ZnO/TiO₂ koristili su se cinkov acetat, cinkov nitrat, heksametilentetraamin, titanijev izopropoksid, titanijev butoksid, amonijev fluorid. Za DSSC koristile su se organske boje N3 i N719. Za pripremu perovskita koristio se olovov jodid, olovov bromid, metilamonijev bromid, formamidinijev jodid, te SpiroMeOTAD (N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-oktakis(4-metoksifenil)-9,9'-spirobi[9H-fluoren]-2,2',7,7'-tetramin).

Popis svih kemikalija korištenih u ovom radu nalaze se u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Popis korištenih kemikalija, nastavak na sljedećoj stranici

Naziv	Čistoća	Proizvođač
Voda	DI	
Etanol	99,6 %	Honeywell, Njemačka
Etilen-glikol	99 %	Honeywell, Njemačka
Amonijev fluorid	99,99 %	Sigma Aldrich, Njemačka
Titanijeva folija	99,5 %	Sigma Aldrich, Njemačka
Srebrov nitrat	99,995 %	Alfa Aesar, Njemačka
Cinkov acetat	98 %	Sigma Aldrich, Njemačka
Cinkov nitrat	98 %	Sigma Aldrich, Njemačka
Titanijev izopropoksid	97 %	Sigma Aldrich, Njemačka
2-metoksietanol	99,8 %	Sigma Aldrich, Njemačka
Etanolamin	98 %	Honeywell, Njemačka
Aluminijev nitrat	98 %	Alfa Aesar, Njemačka

Naziv	Čistoća	Proizvođač
Izopropanol	99,5 %	Honeywell, Njemačka
Titanijev butoksid	97 %	Honeywell, Njemačka
Heksametilentetraamin	97 %	Sigma Aldrich, Njemačka
Olovov jodid	99,999 %	Sigma Aldrich, Njemačka
Olovov bromid	99,999 %	Sigma Aldrich, Njemačka
Metilamonij bromid	99 %	Sigma Aldrich, Njemačka
Formamidinij-jodid	99 %	Sigma Aldrich, Njemačka
SpiroMeOTAD	99 %	Sigma Aldrich, Njemačka
N3	98 %	Sigma Aldrich, Njemačka
Bis(trifluorometan)sulfonimid litijeva sol	99,95 %	Sigma Aldrich, Njemačka
Cezijev jodid	99,9 %	Sigma Aldrich, Njemačka
Dimetil-sulfoksid	99,99 %	Sigma Aldrich, Njemačka
Dimetil-formamid	99,8 %	Sigma Aldrich, Njemačka
Rubidijev jodid	99,9 %	Sigma Aldrich, Njemačka
FK 209 kobaltova (III) PF6 sol	98 %	Sigma Aldrich, Njemačka
4-tert-butilpiridin	98 %	Sigma Aldrich, Njemačka
Bakrov (II) acetilacetonat	98 %	Sigma Aldrich, Njemačka
Bakrov (II) nitrat	99 %	Sigma Aldrich, Njemačka
2-propoksietanol	98 %	Sigma Aldrich, Njemačka

3.2 *Kemijske metode*

3.2.1 Priprava tankih filmova ZnO

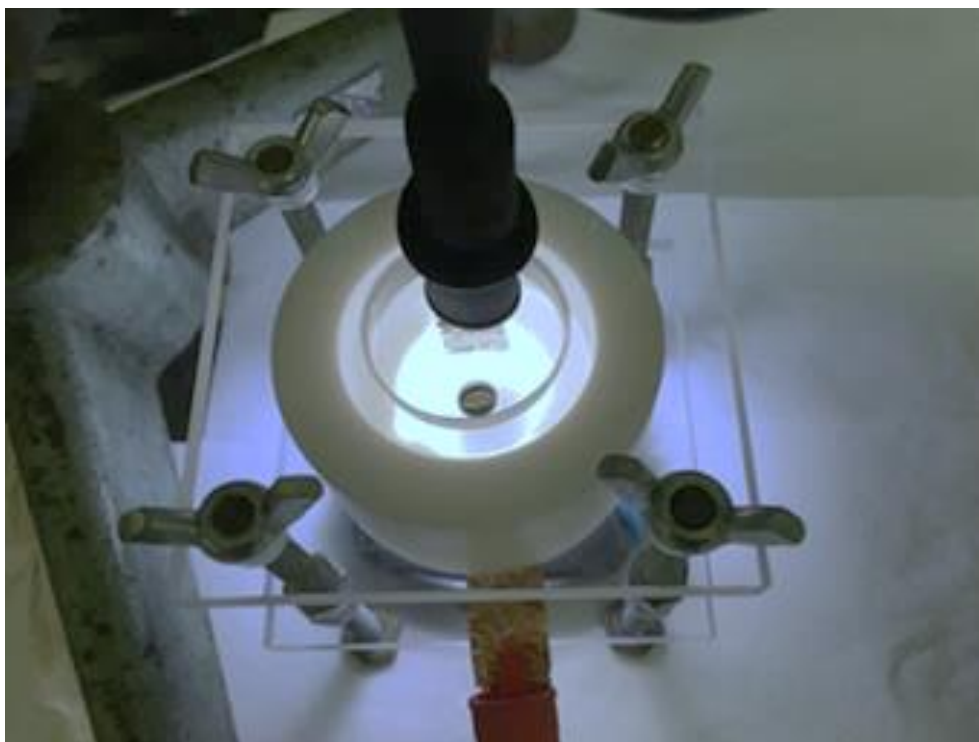
U prvom koraku pripremljeni su tanki filmovi ZnO dopiranog aluminijem, s ciljem ispitivanja korištenja jednostavne kemijske metode (sol-gel) i SC tehnike kao metode pripreve slojeva vodljivih prozirnih oksida (TCO). Sol-gel sinteza provedena je otapanjem cinkovog acetata u organskom otapalu (etanol, izopropanol, 2-metoksietanol) uz dodatak stabilizatora (etanolamina) te za dopirane slojeve dodatak aluminijevog nitrata (1 do 3 % atomni udio aluminija u ZnO). Korištene su otopine cinkova acetata uz dodatak stabilizatora mono- ili di-etanolamina. Preliminarnim ispitivanjem kao optimalna koncentracija cinkova acetata izabrana je 0,5 M, a kao idealan molarni omjer stabilizator : cink izabran je 1 : 1). Dopiranje je provedeno dodatkom 1, 2 ili 3% atomno aluminija u odnosu na ZnO, u obliku soli (aluminijev nitrat nonahidrat). Dobivene otopine su nakon stajanja (1, 2 ili 7 dana) nanošene SC-om na staklene podloge. Promjenom broja nanosenih slojeva (5 do 30) i različitim temperaturama

sušenja i vremenima između slojeva i naknadne termičke obrade dobiveni su filmovi različitih morfologija i optičkih svojstava.

U drugom koraku tanki filmovi ZnO su iskorišteni za rast nanostrukturiranog ZnO. Nakon termičke obrade uzorci su uronjeni u otopine cinkova nitrata kako bi se omogućio rast nanostruktura pri nižim temperaturama (taloženje iz otopine, engl. *chemical bath deposition*, CBD) ili u hidrotermalnim uvjetima. Rast je proveden u otopini $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HMT}$, koncentracijama od 0,125 M do 0,250 M, temperature od 80 °C do 92 °C, u vremenu trajanja od 45 do 90 min.

3.2.2 Priprava tankih filmova TiO_2

Titanijeva folija izrezana je na dimenzija cca 15 x 15 mm. te je očišćena u ultrazvučnoj kupelji u acetonu, etanolu i vodi, isprana DI vodom i osušena. Nakon čišćenja, na Ti foliju se postavi bakrena folija kao kontakt, preko samoljepljive ugljikove trake, te gumeni okvir (Ø 10 mm). Tako pripremljena Ti-folija postavlja se u kućište te se na njega stavlja teflonska ćelija koja se dobro učvrsti kako ne bi došlo do curenja elektrolita. Na dnu teflonske ćelije nalazi se otvor s istim dimenzijama kao i okvir (Ø 10 mm) (slika 3.1.)



Slika 3.1. Elektrokemijska ćelija spojena na izvor istosmjjerne struje.

Nakon učvršćivanja, bakreni kontakt spaja se na pozitivan kontakt (anoda), dok se platinska protuelektroda spaja na negativan kontakt (katoda) istosmjerne struje. Površina Pt-elektrode paralelna je s otvorom u teflonskoj ćeliji te otprilike istih dimenzija. Na kraju se dodaje pripremljeni elektrolit te se pušta istosmjerna struja s naponom od 60 V naredna 3 sata. Uvjeti anodizacije su izabrani na temelju ranijih istraživanja u laboratoriju vezanih za optimizaciju procesa s obzirom na promjer i duljinu nanocjevčica [102]. Nakon 3 h, dobiveni amorfni TiO₂ NT se ispiru DI vodom te se stavi u peć na 450 °C u trajanju od 1 h kako bi iz amorfne faze TiO₂ prešao u anatas.

Dodatna modifikacija srebrenim nanočesticama provedena je tako da je pripremljeno 50 ml 0,05 M vodene otopine AgNO₃ u koju se potom uronio uzorak TiO₂ NT, a iznad koje je na visini od 10 cm postavljen izvor UV zračenja od 395 nm u trajanju od 3 h. Uzorci su tretirani u redukcijskoj atmosferi (vodik + argon, trajanje 3 h, 500 °C, brzina zagrijavanja 5 °C/min) s ciljem dobivanja Ti³⁺ iona i poboljšanjem fotokatalitičke aktivnosti.

Sličan postupak modifikacije proveden je za bakar, s time da su ispitane tri metode: hidrotermalna sinteza, elektrodepozicija bakra te nanošenje sloja bakra oblaganjem rotiranjem. Hidrotermalna sinteza provedena je u vodenoj otopini bakrovog acetilacetona (0,025 M) u trajanju od 6 h na 150 °C. Elektrodepozicija bakra provedena je u sličnom sustavu kao i anodizacija TiO₂, s time da je u elektrolit dodan bakrov acetilacetona (0,05 M). SC tehnikom filmovi su prevučeni otopinom bakrovog acetilacetona u 2-propoksietanolu (0,250 M), te osušeni na 150 °C. S obzirom da su preliminarnim ispitivanjem najveće povećanje fotokatalitičke aktivnosti pokazali filmovi pripremljeni oblaganjem rotiranjem (SC), pripravljena je serija TiO₂ nanostruktura na koje je nanesen bakrov acetilacetona različitih koncentracija : 0,0625 M, 0,125 M, 0,250 M i 0,500 M.

3.2.3 Priprema uzoraka kompozita ZnO@TiO₂

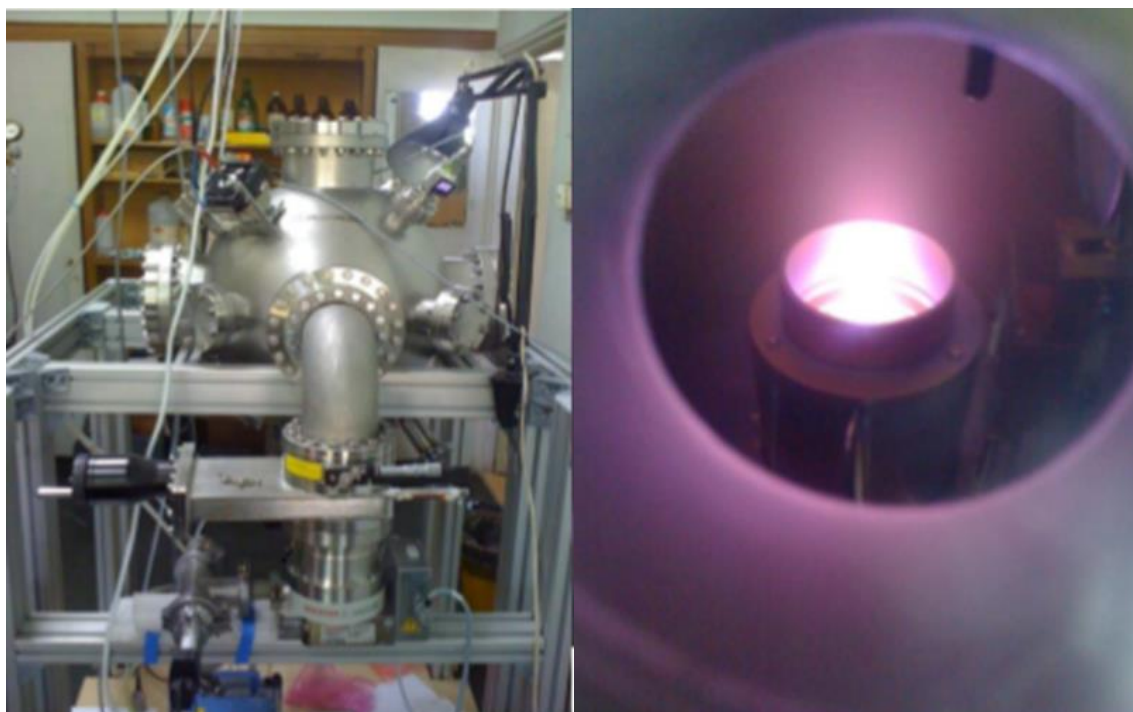
Na dobivene nanostrukturirane filmove ZnO tanki film TiO₂ nanesen je SC tehnikom korištenjem sol-gel otopine titanijeva propoksida ili butoksida u 2-metoksietanolu (koncentracije 0,0125 M) uz etanolamin kao stabilizator, te je termički obrađen na 450 °C.

3.3 Fizikalne metode depozicije

3.3.1 Priprema uzoraka kompozita ZnO@TiO₂ pulsnom laserskom depozicijom

Priprava TiO₂ tankih filmova na površini ZNR-a (poglavlje 3.2.1.) izvedena je korištenjem Nd: YAG lasera. Laserski parametri bili su: valna duljina 1064 nm, trajanje impulsa 4 ns, brzina ponavljanja 5 Hz i izlazna energija 340 mJ. Energija laserskog pulsa iznosila je 150 mJ, dok su laserski pulsevi fokusirani na metu s fluktuacijom od 20 J/cm². Udaljenost između mete i supstrata bila je 4 cm. Meta i supstrat držani su na sobnoj temperaturi tijekom depozicije i zakretani su kako bi se izbjeglo bušenje mete i povećala homogenost deponiranih filmova. Filmovi su pripremljeni pomoću 5000 i 7500 laserskih pulseva, u vakuumu (tlak < 10⁻³ mbar) ili u argonu (tlak 30 Pa). Dobivene filmove bilo je potrebno termički obraditi na 400 °C s ciljem dobivanja kristalnog filma anatasa. Uvjeti korišteni prilikom depozicije su izabrani na temelju preliminarnih eksperimenata u kojima su varirani parametri depozicije, a kontrolirana je morfologija dobivenog TiO₂ sloja. Temperatura termičke obrade je izabrana tako da prilikom kristalizacije ne dođe do formiranja rutila.

3.3.2 Priprema uzoraka kompozita ZnO@TiO₂ magnetronskim rasprašenjem



Slika 3.2. a) Vakumska komora s magnetronskim izvorom; b) plazma formirana oko magnetronskog izvora.

Pripravljanje uzoraka kompozita istraživanih u ovoj disertaciji izvedeno je magnetronskim izvorom Torus 2” proizvođača Kurt J. Lesker u ultra-visokovakuumskoj komori (slika 3.2.). Prije početka depozicije komora je ispumpana pomoću turbo-molekularne pumpe povezane membranskom pumpom do visokog vakuuma u rasponu $10^{-4} - 10^{-5}$ Pa. Priprema TiO₂ tankih filmova na ZNR izvedena je korištenjem 2“ Ti 99,999 % mete i Ar + O₂ smjese kao radnog plina (tablica 3.2.). Taloženja su izvršena na sobnoj temperaturi, međutim zbog interakcije s plazmom, temperatura podloge je tijekom taloženja povišena na 60 °C. Da bi se dobila kristalna struktura anatasa, kompoziti su dodatno termički obrađeni na temperaturama između 400 i 500 °C.

Tablica 3.2. Parametri magnetronske depozicije TiO₂ tankog flima na ZNR.

Parametar	Vrijednost
Tlak	7×10^{-7} mbar
Ar/O ₂ omjer protoka	5×10^{-3} mbar
Snaga	100 W
Struja	200 mA
Udaljenost od mete do substrata	100 mm

3.4 Tehnike karakterizacije

3.4.1 Karakterizacija uzoraka Ramanovom spektroskopijom

Mjerenja su izvedena primjenom sistema za Ramanovu spektroskopiju (slika 3.33.). Jobin Yvon T64000 koji je radio u mikro-Raman modu uz primjenu uske konfokalne pukotine i uz korištenje lasera valne duljine 532,5 nm za pobudu ramanskih modova. Spektri su snimljeni pomoću programa LABSPEC. Spektri su najčešće snimani uz snagu lasera do 25 mW (nekad uz manju da bi se izbjeglo grijanje uzorka u snopu i eventualni fazni prijelazi), u području od 100 do 2000 cm⁻¹, uz korištenje trostrukog monokromatora koji je prikladniji za snimanje uzoraka tankih filmova metalnih oksida koji imaju karakteristične Ramanske vrpce i oko 100 cm⁻¹ te se korištenjem trostrukog a ne jednostrukog monokromatora može snimati i u tom području.



Slika 3.3. Uređaj za Ramanovu spektroskopiju u Laboratoriju za molekulska fiziku i sinteze novih materijala, Zavod za fiziku materijala, Institut Ruđer Bošković.

3.4.2 Karakterizacija uzoraka elektronskom mikroskopijom

Morfologija i sastav uzoraka okarakterizirana je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa s izvorom elektrona korištenjem polja (engl. *field emission gun*, FEG SEM) JEOL JSM-700F uz korištenje energijski razlučujuće rendgenske spektroskopije (engl. *energy dispersive x-ray spectroscopy*, EDS-a). Kristalna struktura na nanorazini proučavana je transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM) primjenom mikroskopa JEOL-ARM300 u režimu rada transmisije i širokutnog prstenastog tamnog polja (engl. *high angle annular dark field*, HAADF).

3.4.3 Karakterizacija uzoraka rendgenskom difrakcijom pod malim kutom

GIXRD spektri snimljeni su na korištenjem difraktometra s Co izvorom, RADICON detektorom, u rasponu $2\theta=25-95^\circ$, te upadnim kutom od $\alpha_i=1.5^\circ$. Difraktogrami uzoraka kompozita snimljeni su na MCX liniji sinkrotrona Elettra pod malim upadnim kutom korištenjem valne duljine 0,155 nm (8,00 keV) [103]. Difraktogrami su snimljeni pri nekoliko vrijednosti upadnog kuta, malo iznad vrijednosti kritičnog kuta totalne refleksije ($\alpha_i = 0,2^\circ, 0,3^\circ, 0,6^\circ$), s ciljem ispitivanja kristalne strukture uzoraka na različitim dubinama. Signal je prikupljan u 2θ rasponu od $10^\circ - 75^\circ$ s 2θ korakom od $0,05^\circ$.

3.4.4 Karakterizacija uzoraka transmisijom u vidljivom dijelu spektra

Za detektiranje transmitiranog intenziteta svjetla korišten je spektrometar Ocean Optics HR4000. Kao izvor svjetla korištena je Xe svjetiljka snage 150 W. Leće za fokusiranje snopa na uzorak, odnosno za sakupljanje transmitiranog zračenja, povezane su optičkim vlaknima s izvorom svjetla odnosno spektrometrom. Transmitirano zračenje je detektirano u području valnih duljina od 300 do 1000 nm.

3.4.5 Električna mjerenja uzoraka

Za električna mjerenja na uzorak su naparene Al i Au elektrode. Temperaturno ovisna strujno - naponska mjerenja provedena su korištenjem 4200-SCS Semiconductor Parameter Analyzer, u vakuumu pri temperaturama od 100 do 300 K, te naponom u rasponu od -6 do 4 V.

Za istraživanje impedancije korišten je impedancijski analizator (Novocontrol Alpha-AN dielektrični spektrometar) u širokom frekvencijskom području od 0,01 Hz do 1 MHz i u temperaturnom području od 30 °C do 240 °C (u razmaku od 30 °C) pri naponu od 10 mV. Na uzorcima su provedena mjerenja realne i imaginarne komponente impedancije, a kao električni kontakti korištene su srebrene elektrode na površini, dimenzija 2×2 mm, s razmakom od 2 mm.

3.4.6 Karakterizacija uzoraka XPS-om

XPS mjerenja provedena su korištenjem PHI-TFA XPS spektrometra (Physical Electronics Inc., Eden Prairie, MN, USA) opremljenog s Al izvorom, uz grijanje uzoraka od sobne temperature do 100 °C. Prosječna dubina prodiranja zrake je bila oko 2 – 5 nm.

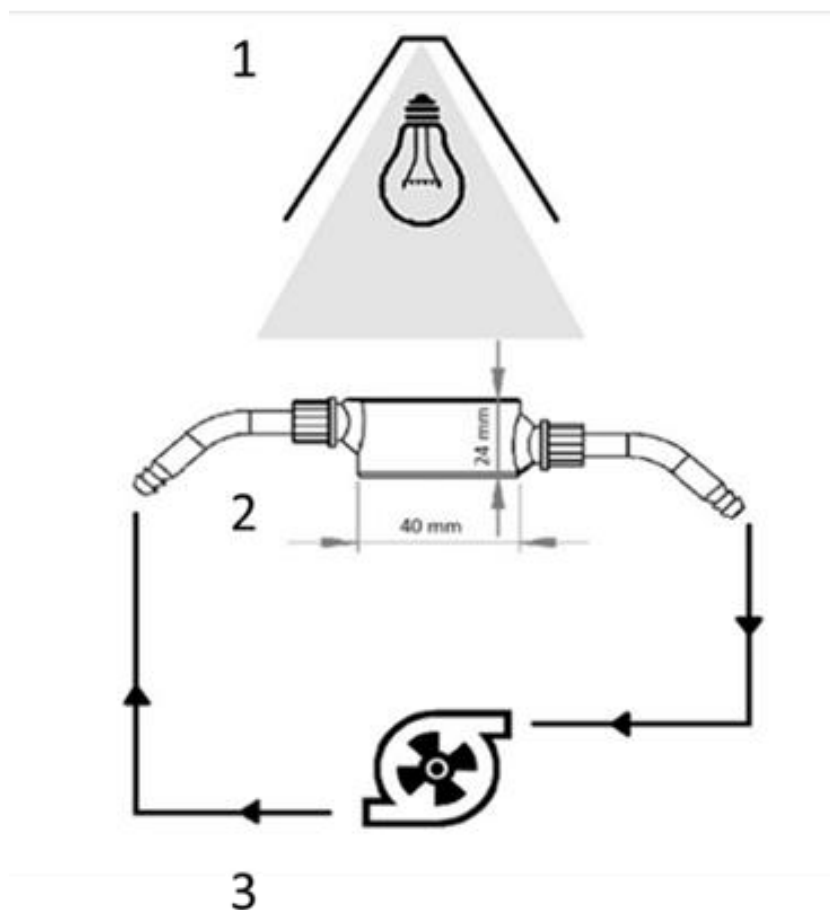
3.4.7 Određivanje kontaktnog kuta

Kontaktni kut mjeren je pomoću Contact Angle System OCA goniometra koristeći metodu viseće kapi (engl. *Sessile drop technique*) tako da se kap tekućine (~2 µL) poznate površinske energije nanese na površinu uzorka, a kut se odredi pomoću softvera za analizu slika. Mjerenje je provedeno za vodu i dijodometani formamid kako bi se mogli odrediti parametri potrebni za račun površinske energije uzoraka. Provedeno je tri do pet mjerenja za svaki uzorak, a prosječna vrijednost se koristila u izračunu.

3.4.8 Fotokatalitička mjerenja

Fotokatalitički eksperimenti za mjerenje uzoraka modificiranih srebrom provedeni su u protočnom reaktoru (promjer 4,5 cm, visina 2 cm) s potpunom recirkulacijom uz protok reakcijske smjese od 67 ml min^{-1} i ukupni volumen od 40 ml. Pločice s fotokatalitičkim filmom uronjene su na dno reaktora te osvijetljene [104]. Prije početka eksperimenta otopina salicilne kiseline, kao modelnog farmaceutskog onečišćivala, (SA , $C_0, \text{SA} = 0,5; 0,2; 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$) recirkulirana je u mraku preko uzoraka. Korišteni su izvori zračenja a) lampa širokog spektra zračenja s pojačanim UVB, Ra98/Class 1A, 6500K (Exo Terra, 20 W), b) lampa vidljivog spektra (Osram Daylight, 100 W). UVA i UVB intenziteti mjereni su UVP UVX radiometrom, opremljenim s odgovarajućim sensorima. Za lampu širokog spektra zračenja intenziteti na vrhu ćelije (površini vode) bili su $I_{\text{UVB},0} = 2,92 \text{ mW cm}^{-2}$ i $I_{\text{UVA},0} = 3,43 \text{ mW cm}^{-2}$, dok su intenziteti na površini uzorka bili $I_{\text{UVB},f} = 0,18 \text{ mW cm}^{-2}$ i $I_{\text{UVA},f} = 2,65 \text{ mW cm}^{-2}$. Dosta niži $I_{\text{UVB},f}$ u odnosu na $I_{\text{UVB},0}$ je posljedica apsorpcije SA. Eksperimenti su provedeni u triplicatima kako bi se odbacila mogućnost eksperimentalne pogreške i provjerila mogućnost ponovnog korištenja fotokatalizatora. S ciljem proučavanja stabilnosti eksperimenti su provedeni u 10 uzastopnih ciklusa koristeći lampu širokog spektra. Koncentracija SA određena je pomoću tekućinske kromatografije Shimadzu, SUPELCO C18 kolumna, duljine 250 mm, promjera 4,6 mm i UV detektor na 303 nm.

Eksperimenti za uzorke modificirane bakrom provedeni su vrlo slično u protočnom reaktoru (slika 3.4.) s potpunom recirkulacijom uz protok reakcijske smjese od 120 ml min^{-1} i ukupni volumen od 40 ml. Pločice s fotokatalitičkim filmom uronjene su na dno reaktora te osvijetljene. Prije početka eksperimenta otopine 1H-benzotriazola (BT) i metilenskog modrila (MB) ($C_0 = 30 \text{ mg dm}^{-3}$) recirkulirane su u mraku preko uzoraka. MB je korišten kao primarna referenca no pokazalo se da nije primjeren za procjenu fotokatalitičke aktivnosti uzoraka TiO_2 modificiranih s Cu, te je stoga korišten BT, kao modelno onečišćivalo prisutno u okolišu, pogotovo u vodenom sustavu [105]. Korištena je lampa širokog spektra zračenja s visokim UVB, Ra98/Class 1A, 6500K (JBL Reptil Desert UV, 15 W). Lampa je smještena unutar posebnog kućišta s reflektirajućom unutrašnjom površinom. UVA i UVB intenziteti mjereni su UVP UVX radiometrom, opremljenim s odgovarajućim sensorima. Intenziteti na površini uzorka bili su $I_{\text{UVB}} = 0,18 \text{ mW cm}^{-2}$ i $I_{\text{UVA}} = 2,45 \text{ mW cm}^{-2}$. Eksperimenti su provedeni u 4 ponavljanja kako bi se odbacila mogućnost eksperimentalne pogreške i provjerila stabilnost, tj. mogućnost ponovnog korištenja fotokatalizatora. Kontrolni eksperimenti provedeni su bez katalizatora kako bi se proučila fotoliza onečišćivala.



Slika 3.4. Shematski prikaz rektora: 1 izvor zračenja, 2 protočna ćelija ($V = 30$ ml),
3 peristaltička pumpa.

Degradacija BT i MB na uzorcima proučavana je praćenjem smanjenja koncentracije odabranog zagađivala. Koncentracije BT određene su pomoću tekućinske kromatografije, Knauer, SUPELCO C18 kolumna, duljine 250 mm, promjera 4,6 mm i UV detektor na 275 nm.

4 Rezultati i rasprava

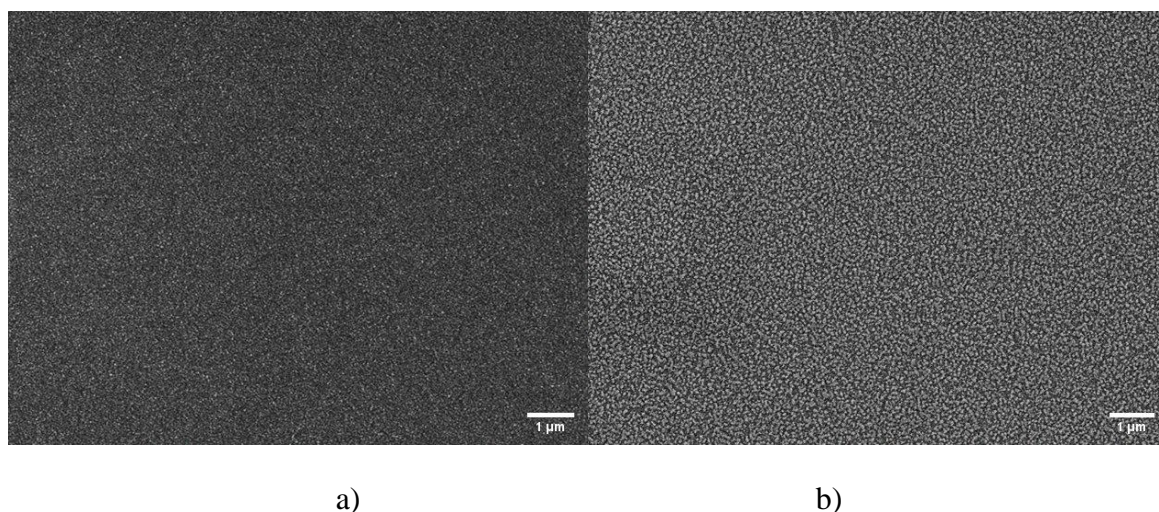
4.1 Tanki filmovi ZnO

Tanki filmovi ZnO pripremljeni su korištenjem sol-gel i SC tehnike. Cilj je aluminijem dopirati cinkitne filmove (AZO uzorci) te time poboljšati njihovu vodljivost uz zadržavanje transparentnosti u UV/Vis području, za potencijalnu primjenu u fotonaponskim i fotokatalitičkim uređajima, poglavito kao alternativa najčešće korištenim prozirnim vodljivim oksidima ITO (indijev kositrov oksid) i FTO (fluorom dopiran kositrov oksid), od kojih je AZO značajno jeftiniji, a sirovine dostupnije.

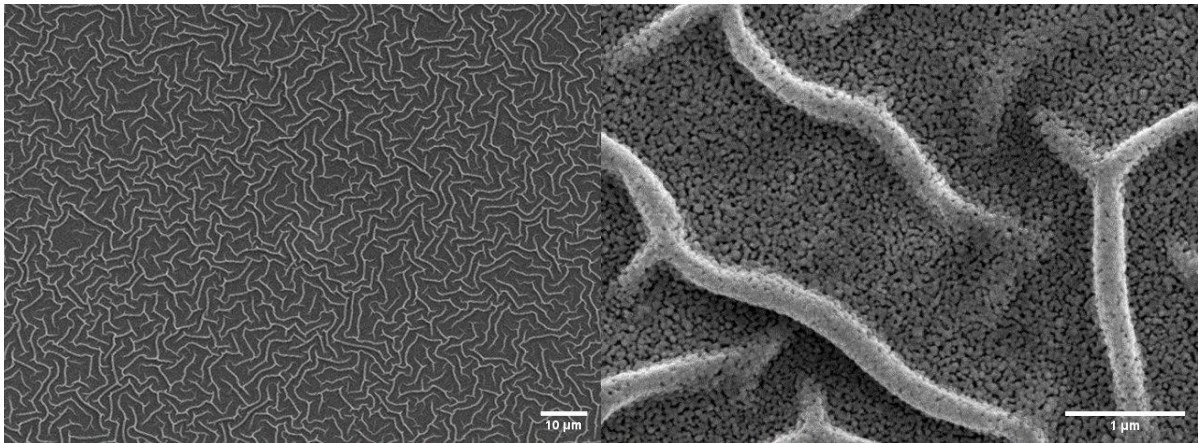
Za sintezu ZnO filmova dopiranih s Al, Ga, In [106,107] uobičajeno se koriste dvije metode:

- a) alkoksidna (prekursor metalni alkoksid) i
- b) nealkoksidna, koja koristi vodene ili alkoholne otopine metalnih soli kao što su nitrati, kloridi i slično.

U ovoj disertaciji je korištena nealkoksidna metoda koja se temelji na cinkovom acetatu. Karakteristične FE-SEM mikrografije površine filmova ZnO i AZO prikazane su na slikama 4.1. i 4.2. Filmovi ZnO i AZO dobiveni duljim sušenjem između nanošenja pojedinih slojeva, u trajanju od 20 minuta pri 150 °C, imaju homogenu i glatku površinu (slika 4.1.).



Slika 4.1. SEM mikrografije a) ZnO, b) AZO (1 %) filmova dobivenih duljim trajanjem sušenja pri 150 °C između slojeva.



a)

b)

Slika 4.2. SEM mikrografija a) AZO filma dobivenog brzim sušenjem između slojeva, b) uvećani detalj s površine.

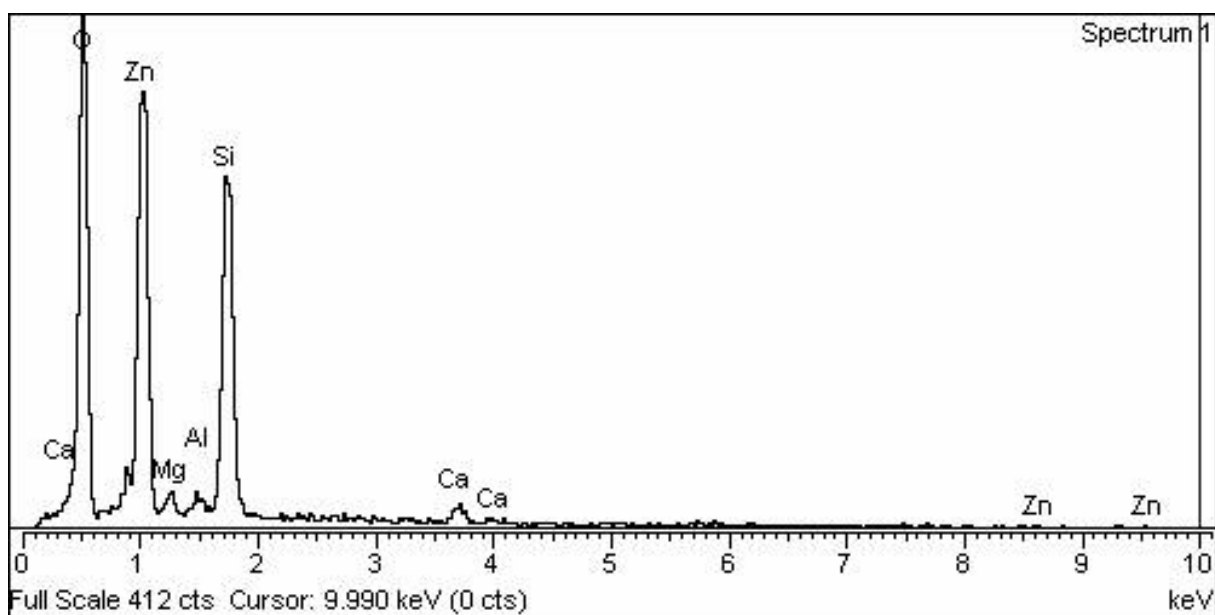
Kao što je vidljivo na prethodnim slikama, veliki utjecaj na morfologiju i specifičnu površinu AZO slojeva imalo je sušenje između pojedinih slojeva. U slučaju kraćeg sušenja, koje je trajalo 5 minuta na 150 °C, došlo je do stvaranja nabora na površini uzoraka (slika 4.2.) Termička predobrada nakon svakog nanošenja imala je najveći ujecaj na morfologiju ZnO slojeva. Termička predobrada može utjecati i na orijentaciju kristalita tijekom isparavanja otapala te na uspješnost uklanjanje organskih ostataka prekursora. Temperatura predobrade varira ovisno o sastavu prekursorske otopine. U pravilu bi trebala biti viša od temperature vrelišta otapala i dodataka (stabilizatora). U literaturi se najčešće koriste temperature predobrade od 150 °C do 450 °C [108]. S višom temperaturom bolja je orijentiranost filmova ali previsoka temperatura dovodi do brže kristalizacije što ubrzava raspad organskih komponenti i ubrzava isparavanje otapala što u konačnici dovodi do pucanja, i nabiranja površine [109].

S obzirom na to da je u ovoj disertaciji korištena otopina cinkova acetata (ZnAc) u etanolu, odabrana je temperatura od 150 °C (temperatura vrelišta etanola je 78 °C). Korištenje etanola je odabrano jer promjena otapala nije dovela do razlike u morfologiji filmova te je etanol odabran kao jeftiniji i ne toksični izbor od ispitanih otapala (2-propanol, etanol, 2-metoksietanol) No osim temperature ulogu u formiranju homogenog sloja ima i vrijeme trajanja sušenja kao što je već prethodno navedeno. Brzina i volumen nanošenja kod SC nisu utjecali na morfologiju filmova, kao ni stajanje otopine ZnAc prije samog nanošenja na podloge.

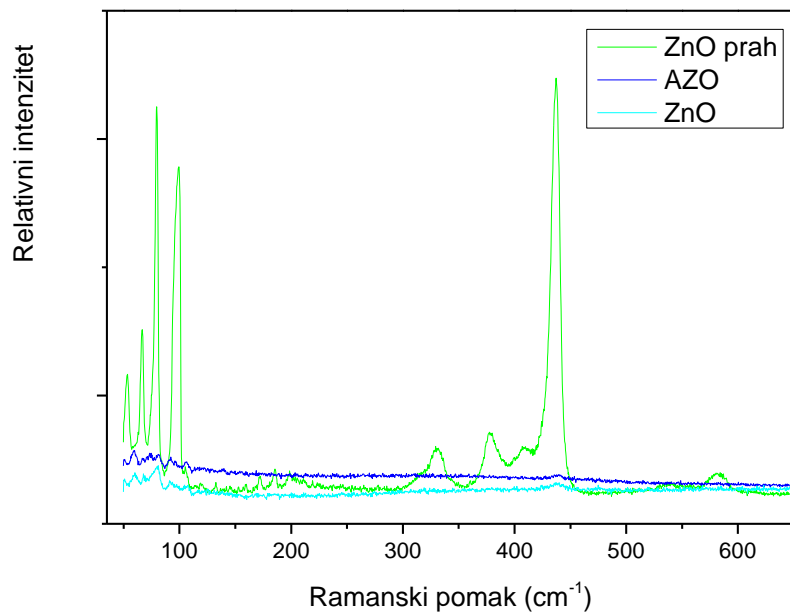
Značajnije razlike u morfologiji površina između AZO i ZnO uzoraka nije bilo, dakle dodatak Al nije utjecao na morfološka svojstva (ni u kojem postotku dopiranja). EDS analizom je potvrđeno prisustvo aluminija u AZO filmovima, u tablici 4.1. naveden je primjer za dopiranje s 1 %, za 2 % i 3 % su dobiveni slični EDS spektri. U EDS spektru (zbog dubine prodiranja) vidljivi su i vrhovi Si, Mg i Ca koji potječu od staklene podloge.

Tablica 4.1. EDS analiza uzorka dopiranog tijekom sinteze s 1% Al.

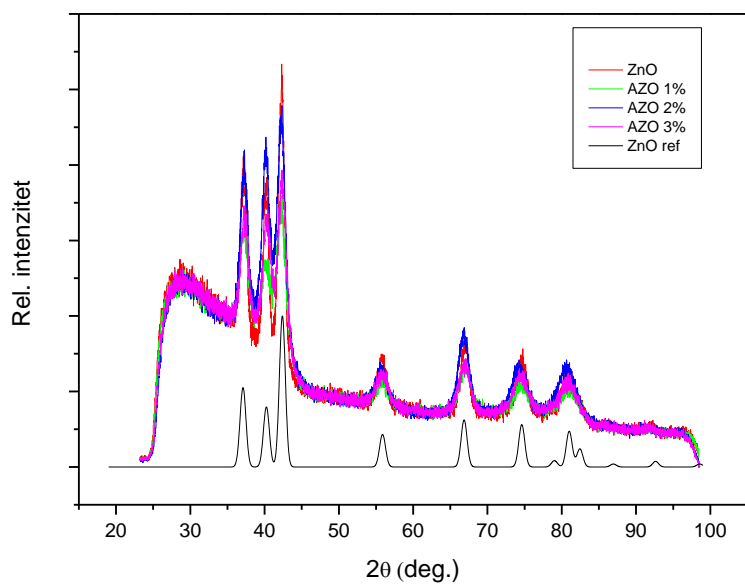
Element	Maseni %	Atomski %
O K	38,69	61,79
Mg K	1,90	1,99
Al K	0,68	0,64
Si K	22,42	20,40
Ca K	3,99	2,54
Zn L	32,32	12,63
Ukupno	100,00	100,00



Slika 4.3. EDS spektar AZO filma dopiranog tijekom sinteze s 1% Al.



Slika 4.4. Ramanski spektar ZnO praha, ZnO filma i AZO (dopiranog s 1 % Al) filma.

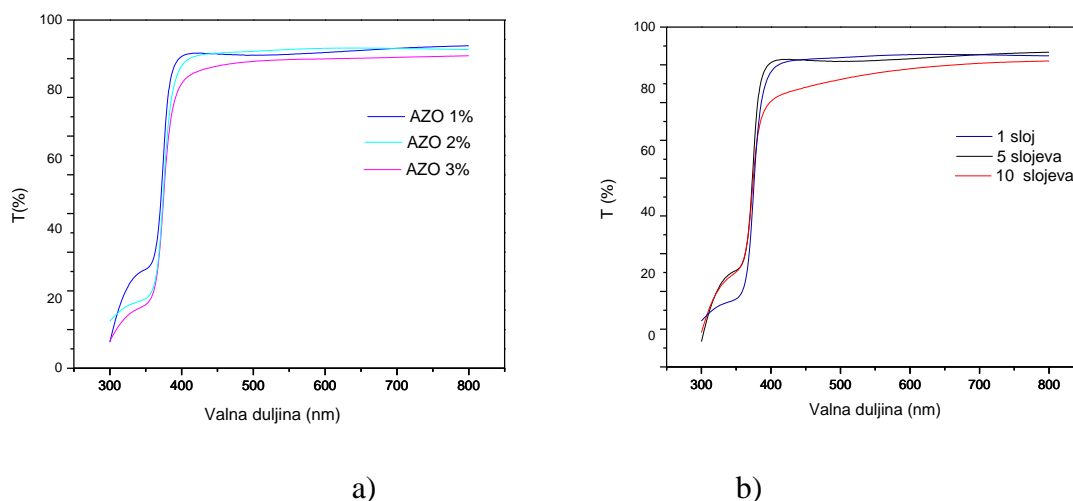


Slika 4.5. Rendgenski difraktogram AZO filmova.

Kako bi se utvrdilo da su pripremljeni tanki filmovi ZnO kristalinični te da bi se zaključilo o kojem polimorfizmu se radi, snimljeni su Ramanski spektri filmova u mikro-Raman konfiguraciji spektrometra uz usku konfokalnu pukotinu. Svi Ramanski spektri tankih filmova cinkovog oksida dopiranog aluminijem su slični spektru čistog ZnO praha, neovisno o udjelu aluminija. Na slici 4.4. prikazani su spektri ZnO praha (dobivenog sušenjem prekursorske otopine, tj. sola na 350 °C) te tankih filmova ZnO i AZO nanosenih na staklo.

Ramanski spektri i ZnO i AZO su slični te pripadaju grupi C_{6V}^4 (P_{63mc}). Postoji 12 fonona, od toga 3 akustična (LA + 2 TA) te 9 optičkih (LO, TO) [85]. Šest Raman aktivnih modova su $A_1(\text{TO}) = 381$, $A_1(\text{LO}) = 574$, $E_1(\text{TO}) = 407$, $E_1(\text{LO}) = 583$, $E_2(\text{low}) = 101$ i $E_2(\text{high}) = 437 \text{ cm}^{-1}$. Na uzorcima praha su vidljivi gotovo svi modovi dok je na uzorcima tankih filmova vidljiva samo najintenzivnija vrpca E_2 (slika 4.4.). Uz ZnO vidljive su i široke vrpce stakla na 788 i 1096 cm^{-1} [110].

GIXRD spektri potvrđuju kristalnu strukturu ZnO i AZO filmova. Svi uzorci su pokazali difrakcijske vrpce karakteristične za cinkit (ICDD PDF#36-1451) vurtitne strukture, kao što je i prikazano na slici 4.5. Nije opažena razlika s obzirom na udio aluminija u prekursorskoj otopini (0 do 3 %), što ukazuje na uspješnost dopiranja. Odnosno, na to da je aluminij vjerojatno ugrađen u kristalnu rešetku ZnO te nije kristalizirao u obliku Al spojeva.

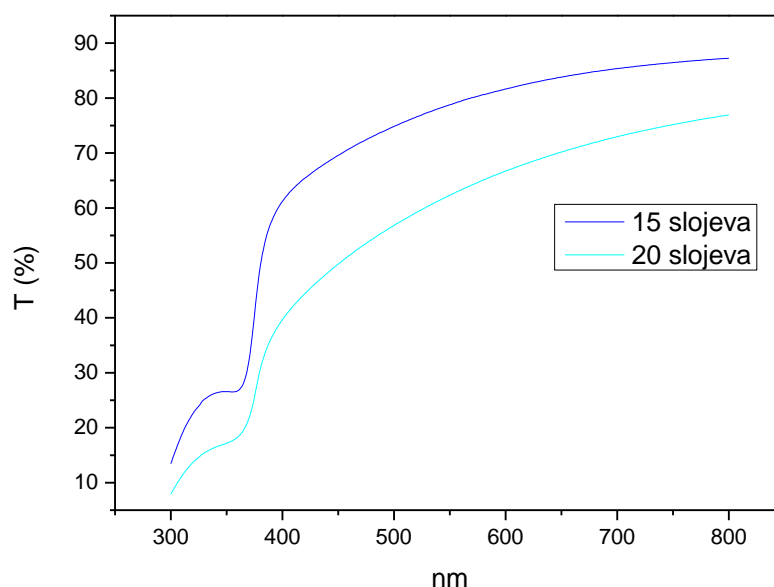


Slika 4.6. a) Transmisijski UV/Vis spektri uzoraka dopiranih s 1, 2 i 3 % Al; b) Transmisijski UV/Vis spektri uzorka dopiranog s 1% Al s različitim brojem nanosenih slojeva.

S obzirom na to da su AZO filmovi pripremljeni u svrhu primjene za prozirne vodljive elektrode u optičkim uređajima (npr. fotonaponske ćelije), ključna za primjenu je njihova

prozirnost. Kako bi se utvrdila prozirnost AZO tankih filmova izvedena su UV-Vis mjerenja u transmisijskom modu. AZO filmovi su imali slične UV/Vis spektre (Slika 4.6.), i transmisiju u vidljivom dijelu spektra, također neovisno o udjelu Al.

Optička mjerenja (slika 4.6.) pokazuju da su AZO filmovi vrlo prozirni s prosječnom propusnošću od 85 % u vidljivom području, s rubom apsorpcijske vrpce oko 370 nm. Raspon energijskog procijepablago je pomaknut na oko 360 nm što se može pripisati tzv. plavom pomaku općenito primijećenom u Al dopiranim tankim filmovima u literaturi [111].



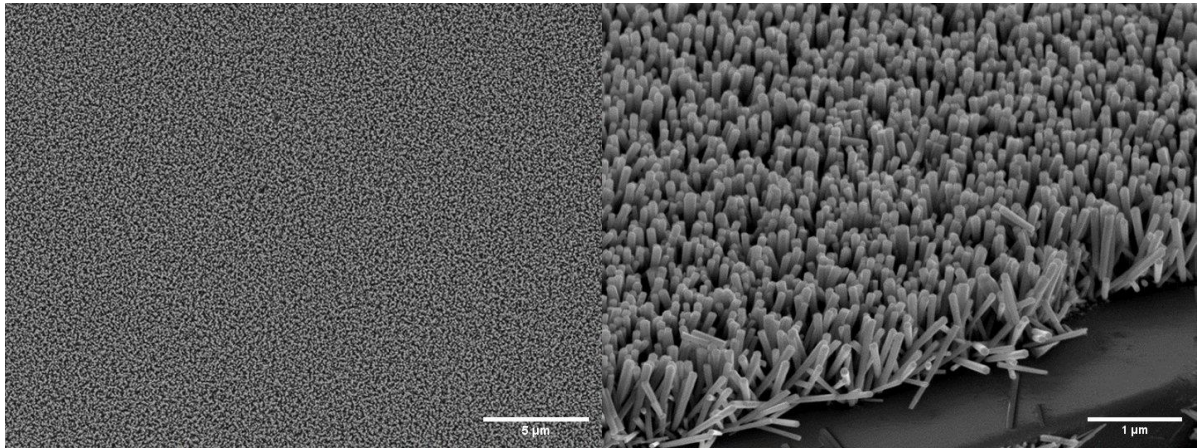
Slika 4.7. Transmisijski UV/Vis spektri uzorka dopiranog s 1%Al s većim brojem nanesenih slojeva.

S povećanjem broja slojeva na više od 5 (slika 4.7.), s ciljem povećanja vodljivost slojevi su drastično izgubili na prozirnosti. Zaključeno je da ovom metodom pripreve, iako jeftinijom i bržom od fizikalnih metoda uobičajeno korištenih za priprevu transparentnih vodljivih oksida [88], nije moguće pripremiti slojeve koji bi imali zadovoljavajuću vodljivost i prozirnost.

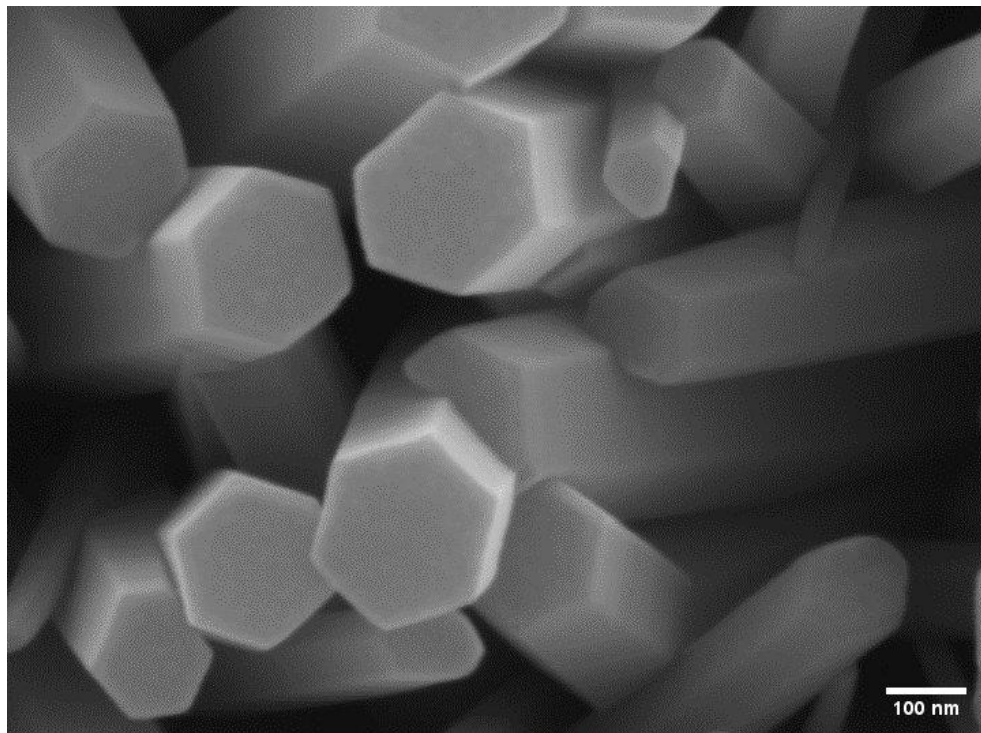
Iz tog razloga, u idućem koraku se odlučilo pripremiti nanostrukturirane uzorke ZnO koji bi se koristili kao sloj za prijenos elektrona (ETL) u fotonaponskim ćelijama, a ne kao TCO sloj.

Tanki filmovi ZnO su iskorišteni kao prvi korak u dobivanju nanostrukturiranog ZnO. Kao što je detaljno opisano u poglavlju 3.2.1 rast nanostrukture ZnO proveden je u vodenim

otopinama $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ i HMT-a, pri temperaturama nižim od $100\text{ }^\circ\text{C}$. Kao što je vidljivo na SEM mikrografijama (slike 4.8. i 4.9.) korištenjem jednostavne i ne zahtjevne tehnike dobiveni su homogeni i ponovljivi nanostrukturirani filmovi ZnO, tj. nanoštapići (engl. *zinc oxide nanorods*, ZNR). Opažena je ista morfologija ZNR neovisno i o korištenoj podlozi (staklo, vodljivo staklo, silicij), a na slikama su prikazane tipične morfologije dobivene na običnom staklu.

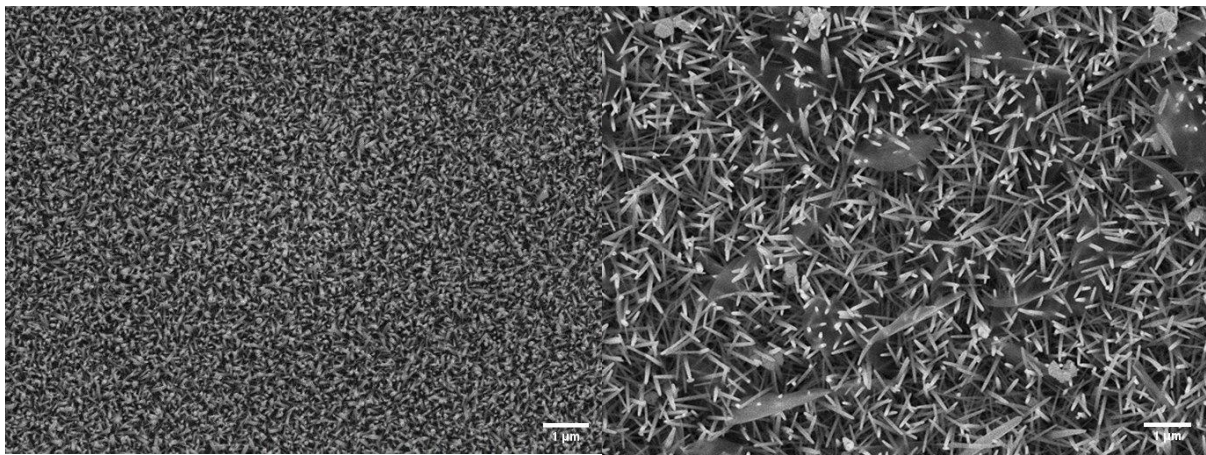


Slika 4.8. SEM mikrografija ZNR na običnom staklu, pogled odozgora i bočni pogled.

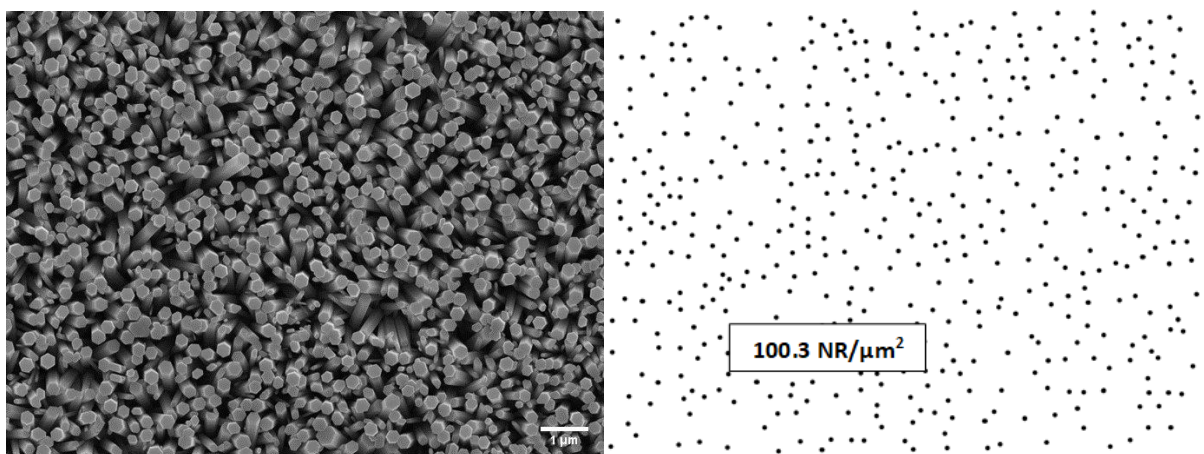


Slika 4.9. SEM mikrografija ZNR (uvećani detalj).

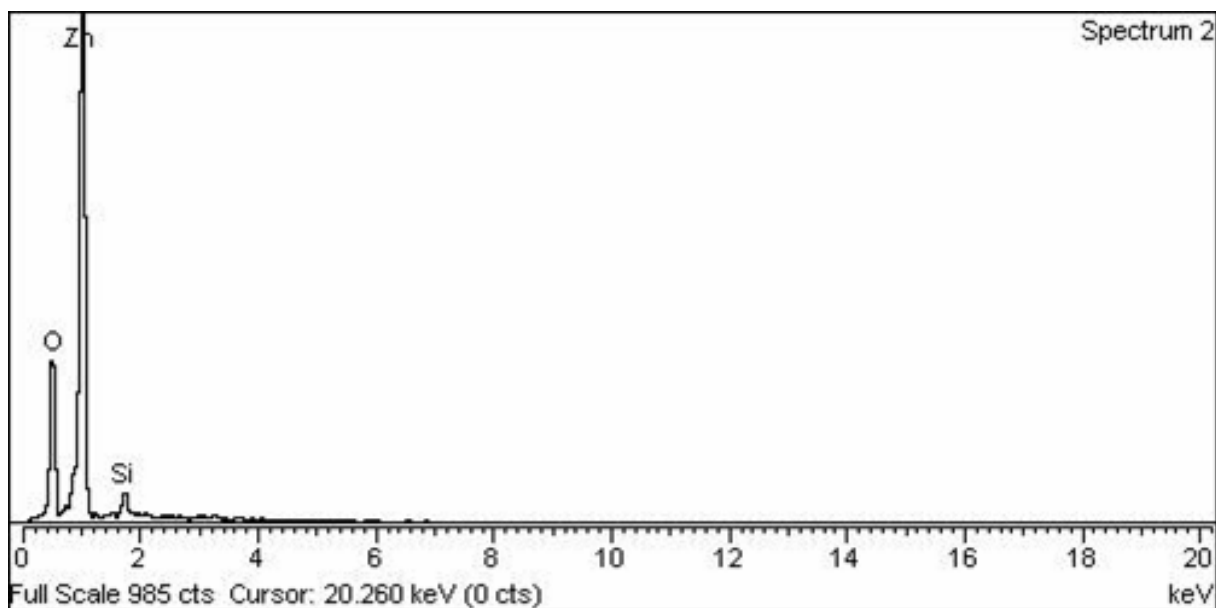
Promjenom koncentracije otopine iz koje se nanosio početni sloj (engl. *seed layer*) ili koncentracije otopine za rast te promjenom temperature i vremena trajanja reakcije može se utjecati na promjer i duljinu samih nanoštapića [112,113]. Na sljedećim SEM mikrografijama prikazani su tipični uzorci: nanožice (promjera do 30 nm na slici 4.10.), nanožice s nanoplahtama (slika 4.10), te nanoštapići (promjera do 100 nm na slici 4.11.). Nanožice i nanoplahte dobivene su korištenjem niže koncentracije otopine početnog sloja (0,0125 M) te niže koncentracije otopine za rast (0,125 M), dok su nanoštapići dobiveni korištenjem više koncentracije otopine početnog sloja (0,125 M) te više koncentracije otopine za rast (0,250 M). Vrijeme rasta utječe samo na duljinu nanostrukture, trajanjem rasta oko 60 minuta na 90 °C ZNR su bili duljine oko 800 μm.



Slika 4.10. SEM mikrografije ZnO nanožica i nanoplahti.

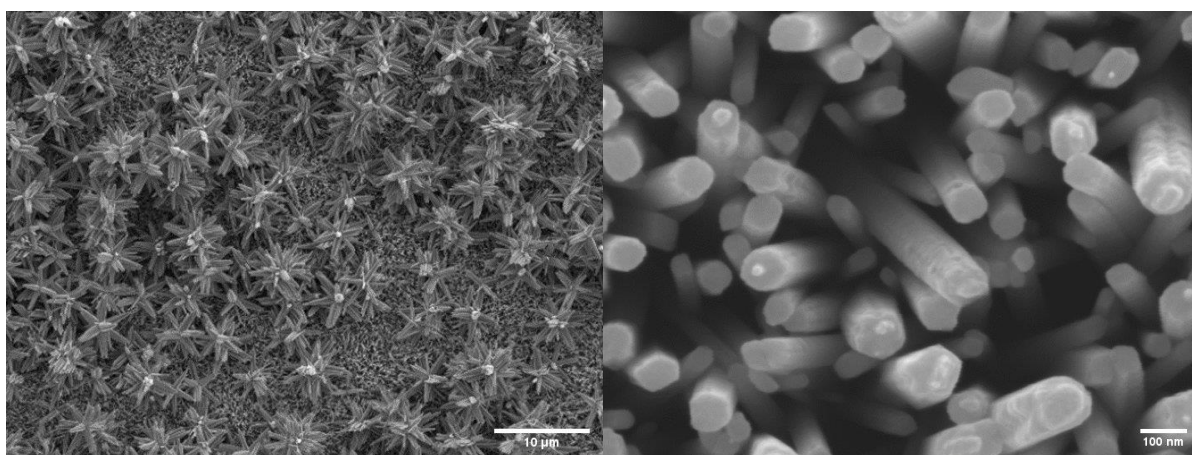


Slika 4.11. SEM mikrografija ZnO nanoštapića s prikazom tipične površinske po kvadratnom mikrometru (uvjeti reakcije 0,125 M; 90 °C, 60 min).



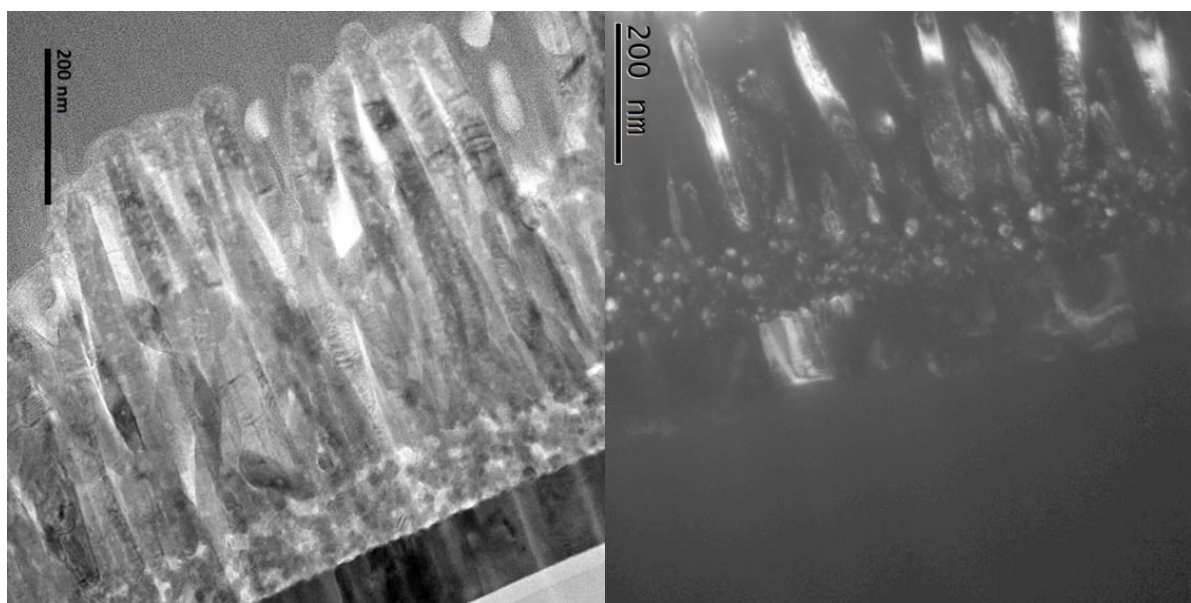
Slika 4.12. EDS ZNR uzorka na Si podlozi.

Opaženo je da koncentracija ZnAc otopine utječe na površinsku gustoću dobivenih nanoštapića (korištenjem Fiji/ImageJ programa, slika 4.11.), što ne odstupa od literaturnih vrijednosti [114]. Najčešće korištena početna koncentracija ZnAc otopine od 0,125 M dala je prosječnu gustoću nanoštapića od cca 100 po μm^2 , promjera 100 nm, dok je duljina varirala ovisno o vremenu trajanja reakcije od 200 do 800 nm (slika 4.11.). Za sve daljnje modifikacije kao i pripremu uzoraka kompozita korišteni su uvjeti od 0,125 M ZnAc, 0,250 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ te temperatura od 90°C i vrijeme trajanja od 60 min.

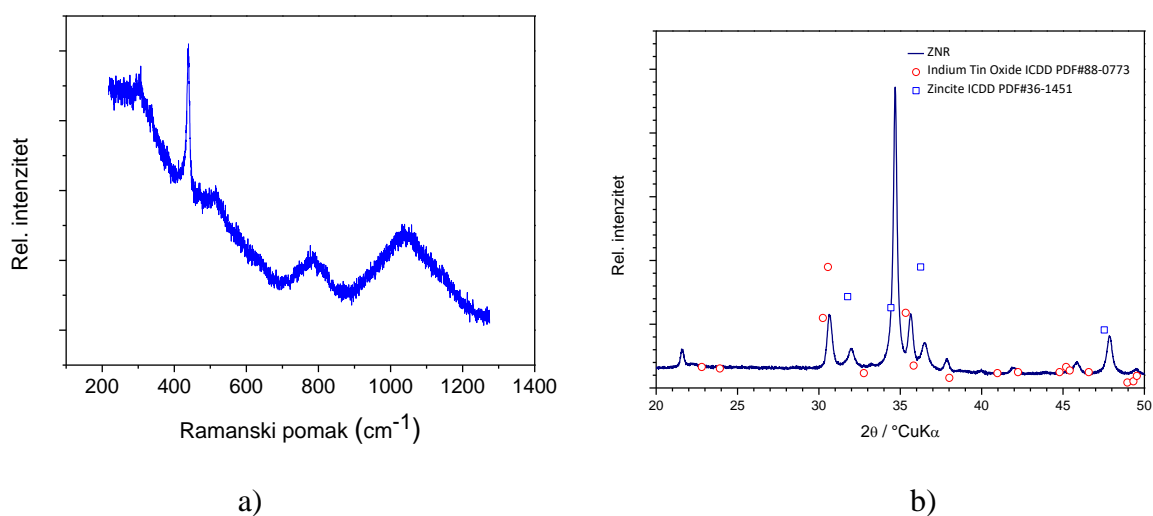


Slika 4.13. SEM mikrografija ZnO nano/mikro struktura te uvećani prikaz.

Osim korištenjem CBD metode, ZNR se mogu dobiti i korištenjem hidrotermalnog postupka. HT postupak sinteze dulje traje, uključuje više temperature te viši tlak od CBD metode. Dužim trajanjem dobivaju se nanostrukture i mikrostrukture ZnO (slika 4.13.), a vrhovi nanoštapića lagano deformiraju oblik (slika 4.13.). Pregledom literature postaje razvidno da velik broj autora ukazuje na činjenicu da sustavi strukturiranih cinkita pokazuju poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti upravo zbog povećanja specifične površine strukturiranjem, na temelju čega se i za naše uzorke očekuju poboljšanja fotokatalitičkih svojstva [115].



Slika 4. 14. TEM mikrografija svijetlo/tamno polje ZNR.



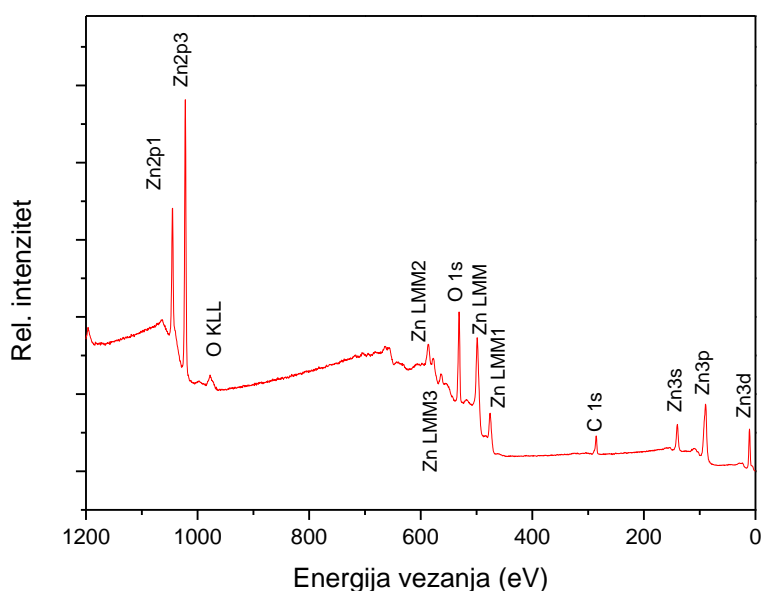
Slika 4.15. a) Ramanski spektar ZNR (na staklenoj podlozi), b) GIXRD ZNR (na ITO podlozi).

Na uzorcima ZNR (0, 125 M ZnAc, 0,250 M Zn(NO₃)₂ te temperatura od 90° C i vrijeme trajanja od 60 min) snimljene su transmisivske mikrofografije tamnog i svijetlog polja (slika 4.14), na kojima je vidljiv rast ZNR (duljine 400 nm) iz početnog sloja (debljine 50 nm). Mikrografija tamnog polja koja je snimljena u (002) orijentaciji potvrđuje rast ZNR iz početnog sloja (*seed layer*).

Ramanova spektroskopija, slično kao kod ZnO tankih filmova, pokazuje najintenzivniju vrpce E₂ na 438 cm⁻¹ (slika 4.15. a)), što se u slučaju ZNR može objasniti i izrazitim preferiranim rastom u 002 smjeru [84,85]. Uz vrpce ZnO vide se i vrpce podloge (stakla, na 780 i 1090 cm⁻¹) [110].

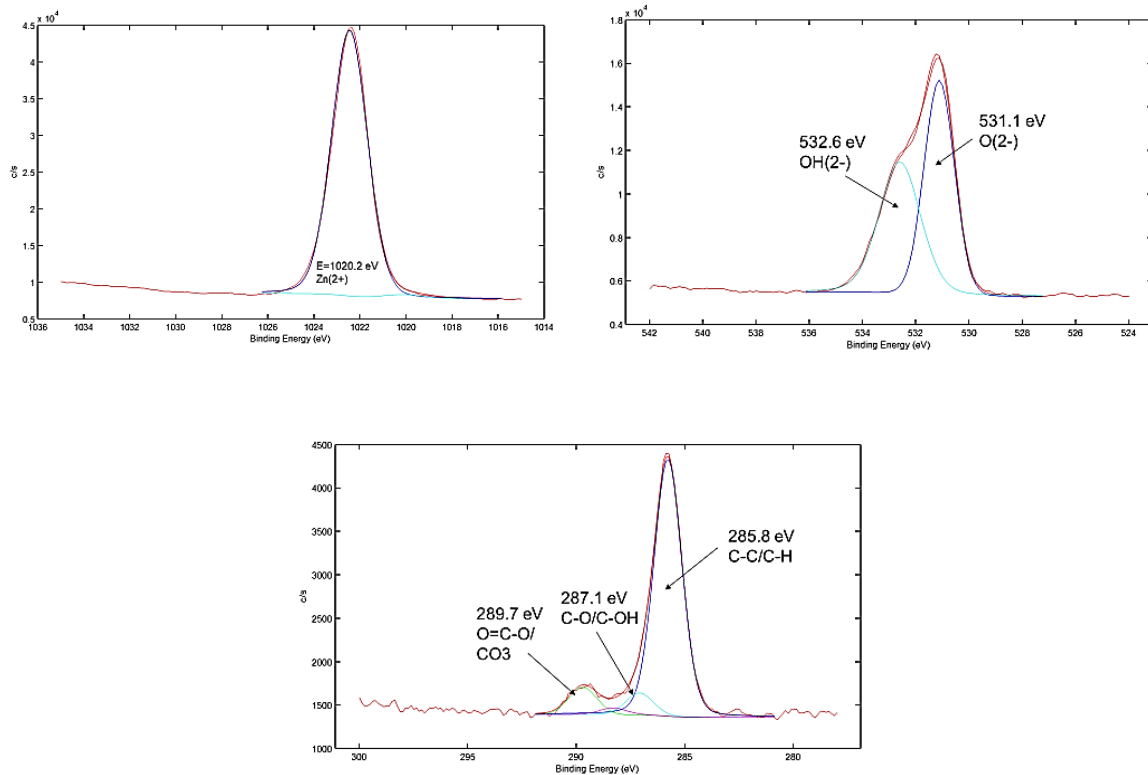
GIXRD (slika 4.15.b)) potvrđuje ZnO vurcitni cinkit, ICDD PDF#36-1451, kao glavnu fazu. Intenzivni signal u 002 smjeru ukazuje na usmjereni rast, što je u skladu s RS i TEM (tamno polje) mjerenjima.

Na uzorcima ZNR napravljena je i rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) (slika 4.16.) s grijanjem do 100 °C kako bi se eventualno ukazalo na zaostatke molekula plinova ili OH⁻ iona na površini (kao posljedica rasta u vodenoj otopini), jer je u pripremi pojedinih kompozita primijećeno da je predgrijanjem ZNR u magnetronu prije nanošenja TiO₂ sloja došlo do rasta kristalnog sloja koji nije zahtijevao dodatnu termičku obradu.



Slika 4.16. XPS spektar ZNR snimljen na 100 °C.

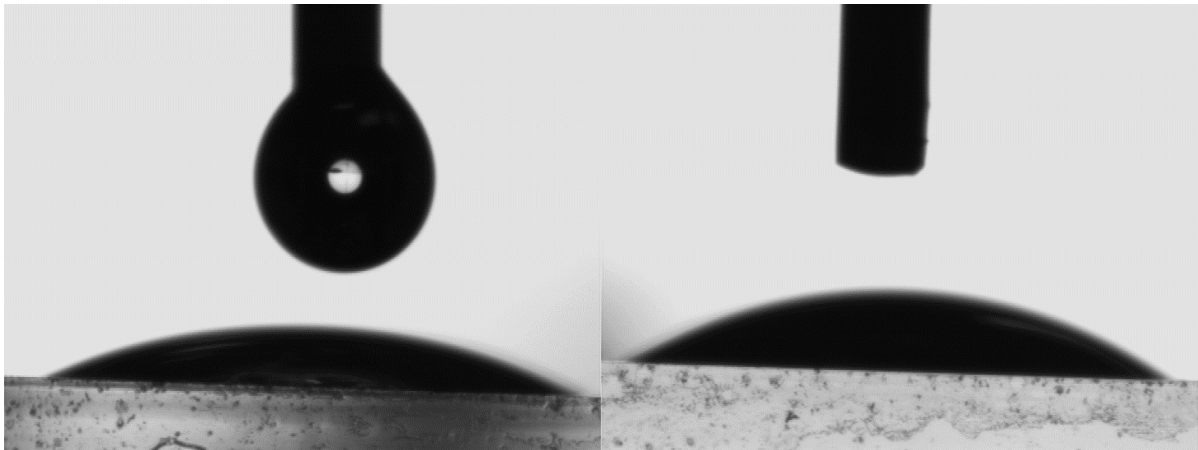
XPS nije pokazao značajnije razlike u signalu za cink i kisik u spektrima prije grijanja i na temperaturi od 100 °C (slike 4.16. i 4.17.). Utjecaj predgrijanja ZNR podloge prije nanošenja TiO₂ sloja biti će ispitan u budućim istraživanjima, s naglaskom i na ispitivanje površine na višim temperaturama.



Slika 4.17. XPS spektri cinka, kisika i ugljika na ZNR uzorku.

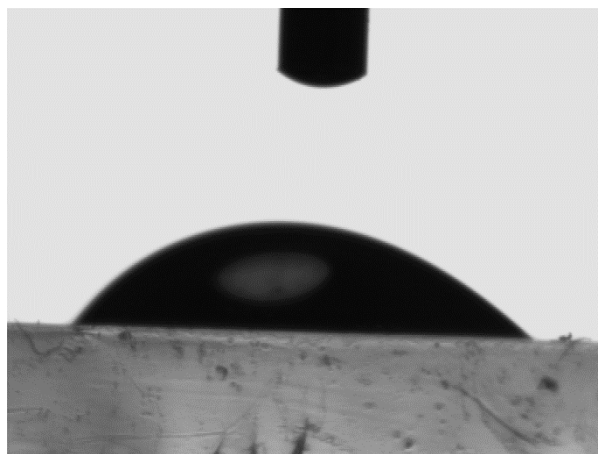
Slični spektri dobiveni su za sve uzorke za cink i za kisik na svim temperaturama tijekom grijanja, položaji vrpci odgovaraju literaturnim vrijednostima za ZnO filmove [116].

Kako bi se zaključilo o i dodatno potvrdila mogućnost korištenja ZNR slojeva u fotonaponskim ćelijama utvrđena je njihova površinska energija, budući da je hidrofilnost/hidrofobnost slojeva jedan od ključnih parametara kojeg treba uzeti u obzir kod višeslojnih sustava kao što su fotonaponske ćelije, pogotovo perovskitne. Na uzorcima ZnO *seed layer*-a i ZNR filмова na staklu napravljena su i mjerenja kontaktnog kuta s tri testne kapljevine (najčešće korištene: voda, dijodmetan i formamid). Kutovi su prikazani na slikama 4.18. i 4.19.



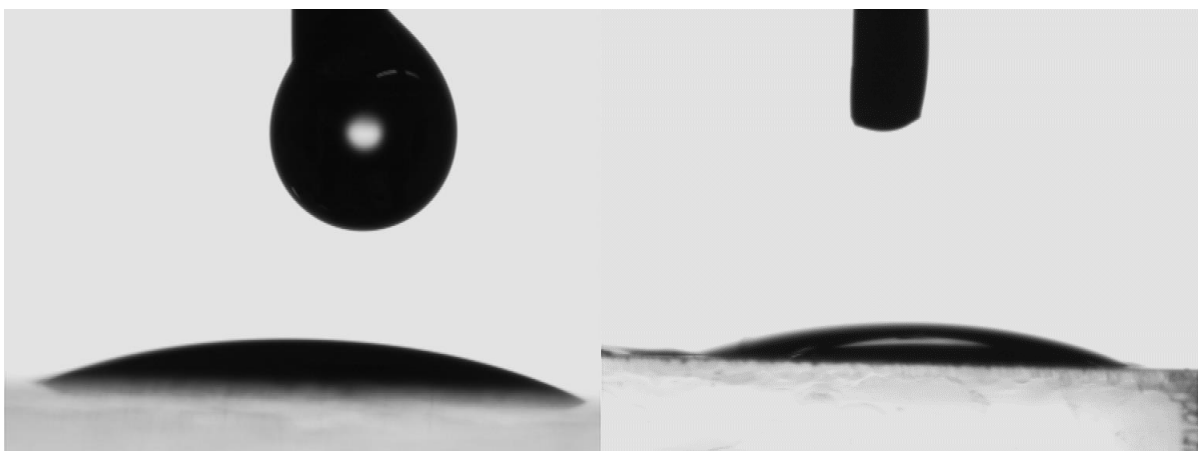
a)

b)



c)

Slika 4.18. a) kap dijodometana na uzorku tankog filma cinkova oksida, b) kap formamida na uzorku tankog filma cinkova oksida, c) kap vode na uzorku tankog filma cinkova oksida.



a)

b)

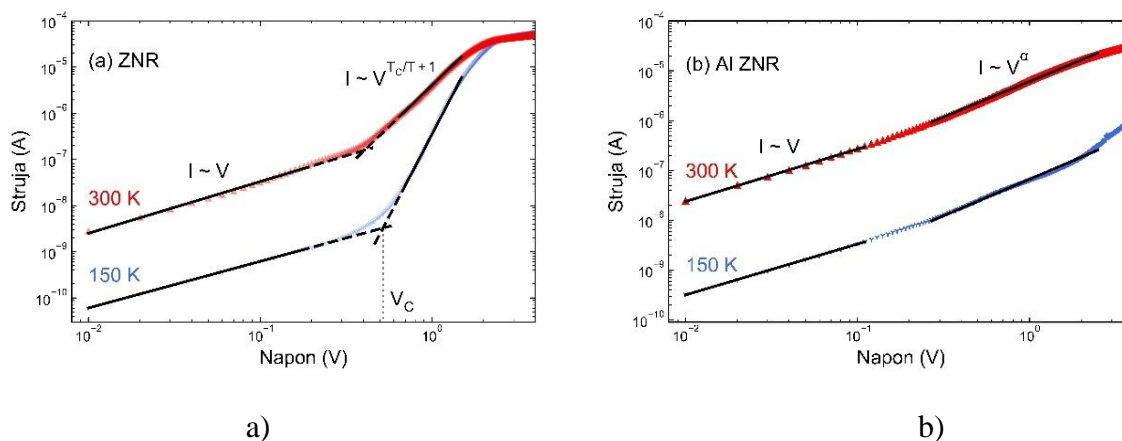


c)

Slika 4.19. a) kap dijodmetana na uzorku nanoštapića cinkova oksida, b) kap formamida na uzorku nanoštapića cinkova oksida, c) kap vode na uzorku nanoštapića cinkova oksida.

Iz provedenih mjerenja možemo zaključiti da su površine oba uzorka hidrofilne (kontaktni kutovi s vodom 27° i 50°). Kontaktni kut za ZnO nanoštapiće je skoro dvostruko veći (50°) što možemo pripisati nanostrukтури samih nanoštapića (dolazi do velikog povećanja specifične površine u odnosu na tanki film). Slobodna energija površine određena s tri različita modela pokazuje poklapanje Owens-Wendtovog i Wuovog modela. Ukupna energija za ZnO tanki film je 57 do 60 mN/m, udio polarne komponente je oko 16 – 20 % a disperzijske oko 40 %, a za ZnO nanoštapiće ukupna slobodna energije površine je po Owens-Wendtu i Wuu iznosila oko 69 – 72 mN/m, udio polarne komponente je oko 30 %, a disperzijske oko 38 %. Kiselo-bazni model je dao nešto drugačije iznose za oba uzorka (manje iznose i za ZnO film i za ZnO nanoštapiće). Prema dostupnoj literaturi bilo je za očekivati da će filmovi ZnO pokazivati hidrofilnu prirodu [117,118]. ZnO nanoštapići sintetizirani u vodenoj otopini cinkovog nitrata i heksametilentaamina zbog načina sinteze zadržavaju površinske hidroksidne skupine koje im poboljšavaju hidrofilnost [118] što je uočeno upravo na ZNR uzorcima koji su sintetizirani na sličan način.

Kako bi se potvrdila mogućnost primjene ZNR sloja kao ETL sloja te s obzirom da je dopiranje aluminijem potvrđeno samo u EDS spektru (tablica 4.2) dodatno su provedena električna mjerenja. na uzorcima kojima je dodano 2% Al prilikom CBD-a.



Slika 4.20. Strujno-naponska karakteristika u ovisnosti o temperaturi za uzorke a) nedopiranih i b) Al dopiranih ZNR.

Tablica 4.2. EDS analiza ZNR dopiranih s 2 % Al na Si podlozi.

Element	Maseni %	Atomski %
O K	4,72	8,11
Al K	0,88	0,90
Si K	91,65	89,83
Zn L	2,75	1,61
Ukupno	100,00	100,00

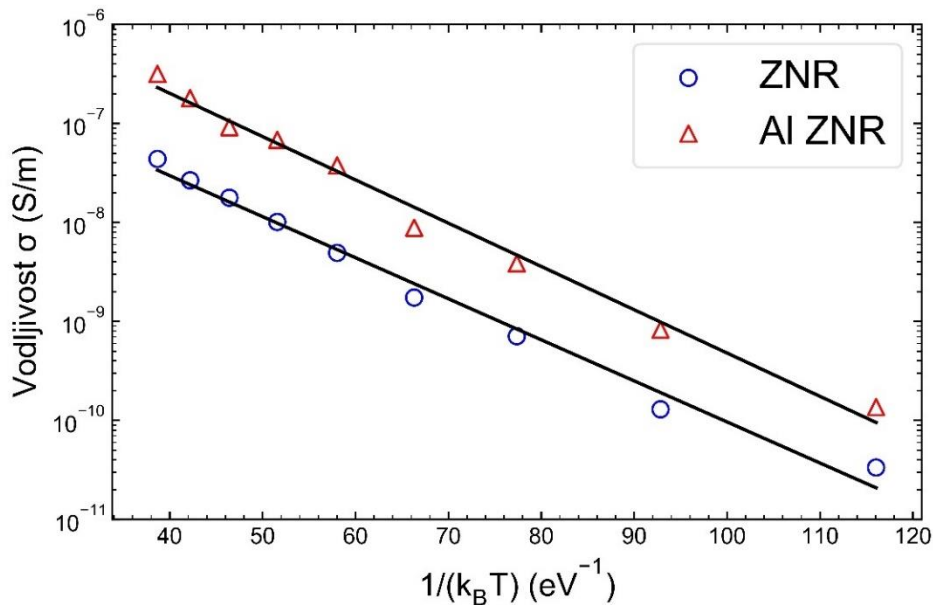
Na slici 4.20. prikazane su strujno-naponske (I - V) karakteristike dopiranih i nedopiranih ZNR uzoraka. Možemo jasno vidjeti dvije linearne regije u oba slučaja. Za niže primijenjene napone I - V karakteristika se može opisati omskim transportnim modelom, dok za više narinute napone se opaža veća razlika u mehanizmu električnog transporta između dopiranih i nedopiranih ZNR.

Tablica 4.3. Električna vodljivost σ dopiranih i nedopiranih ZNR.

Uzorak	σ (mS/m) pri 300K	σ (mS/m) pri 150K
ZNR	$3,5 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-7}$
Al-ZNR	$2,4 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-6}$

Na slici 4.21. je Arrheniusov prikaz električne vodljivosti za aluminijem dopirane i nedopirane ZNR. Energije aktivacije iznose 0,095 eV za nedopirane i 0,099 eV za dopirane

uzorke, što je u skladu s literaturnim vrijednostima (0,140 eV) za slične uzorke [119-121]. Male razlike mogu se pripisati različitim metodama pripreme uzorka i eksperimentalnim uvjetima mjerenja I - V karakteristike. Opažena linearnost upućuje na to da u mjenom temperaturnom području od 100 do 300 K dominira toplinska aktivacija transportnih procesa. Dodatak aluminijske impurizacije doveo je do povećanja vodljivosti (slika 4.20. i tablica 4.3.).



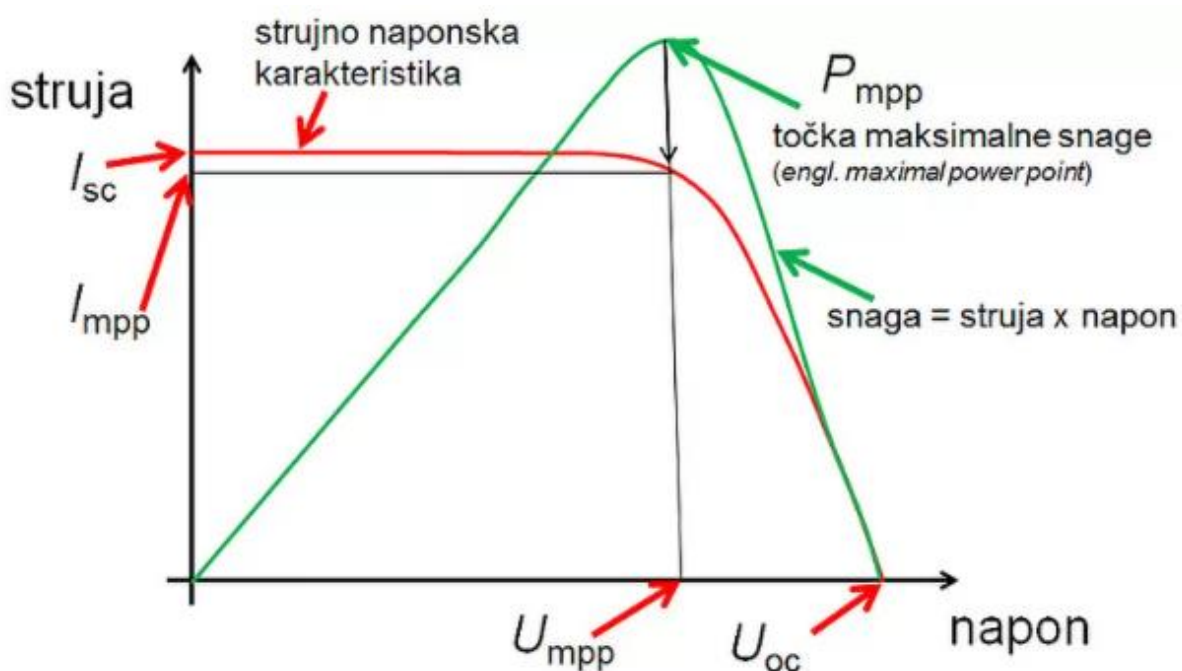
Slika 4.21. Arrheniusov prikaz električne vodljivosti za dopirane i nedopirane uzorke ZNR.

ZNR podloge isprobane su kao ETL slojevi u PSC ćelijama. Trenutno najefikasnije PSC ćelije [122] koriste TiO_2 ETL sloj, organsko olovni perovskit kao aktivni sloj te Spiro-MeOTAD kao sloj za vođenje šupljina (engl. *hole transport layer*, HTL) te je za usporedbu ispitan upravo takav standardni sastav PSC sa ZNR ETL slojem.

Karakteristike koje se najčešće određuju u PV uređajima (prikazane na slici 4.22.) su sljedeće:

- struja kratkog spoja (I_{SC}) (maksimalna struja koju ćelija može proizvesti; češće se prikazuje kao gustoća električne struje, J_{SC} tj. omjer struje i površine solarne ćelije),
- napon otvorenog kruga (V_{OC}) (maksimalni napon kojeg ćelija može proizvesti)
- maksimalna snaga (P_M) (maksimalna snaga koju solarna ćelija proizvodi pri standardnim testnim uvjetima od 1000 W/m^2 upadnog zračenja i $25 \text{ }^\circ\text{C}$),
- struja pri maksimalnoj snazi (I_M) (struja koju proizvodi ćelija pri maksimalnoj snazi, a njena vrijednost je uvijek manja od I_{SC}),

- napon pri maksimalnoj snazi (V_M)(napon kojeg proizvodi ćelija pri maksimalnoj snazi, a njegova vrijednost je uvijek manja od V_{oc}),
- faktor ispune (FF) (pokazuje koliko se ćelija približava idealnoj ćeliji, te je zapravo jednak $P_M/I_{sc} \times V_{oc}$)
- efikasnost (η , PCE) (omjer maksimalne proizvedene snage i snage upadnog solarnog zračenja).

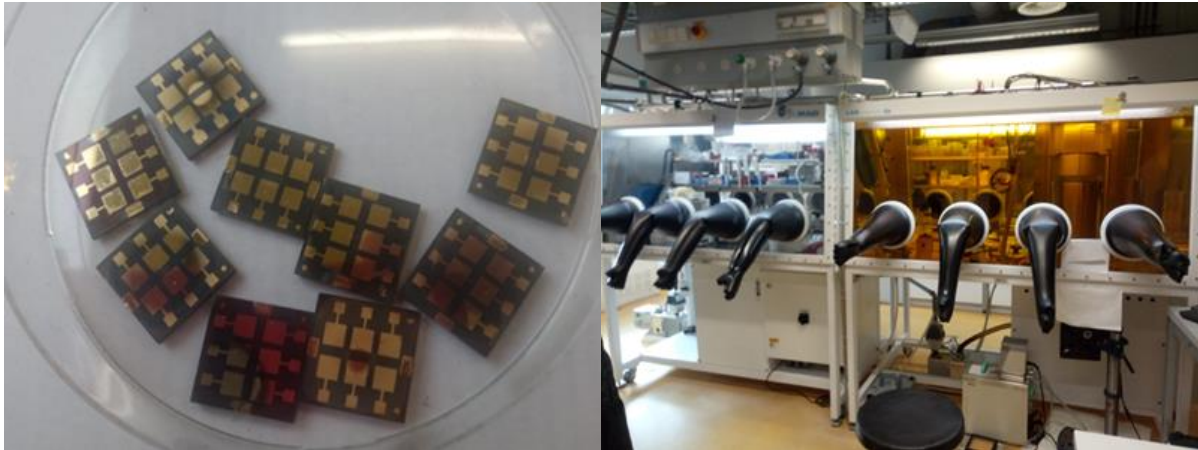


Slika 4.22. Strujno naponska karakteristika ćelije s prikazom snage [123].

Tablica 4.4. Strujno naponske karakteristike ZNR perovskitnih fotonaponske ćelije (PSC).

Uzorak	I_{sc} / mA	V_{oc} / V	PCE	FF
ZnO_PbRbCsFAI	19,9	0,85	8,42	0,51
ZnO_PbCsMAFAI	15,31	0,83	5,88	0,47
ZnO_PbCsMAFA_P3HT_Ag	1,44	0,32	0,22	0,33
ZnO_PbCsBrIFAI_1	21,31	0,89	9,41	0,52
ZnO_PbCsBrIFAI_2	18,32	0,90	8,65	0,46

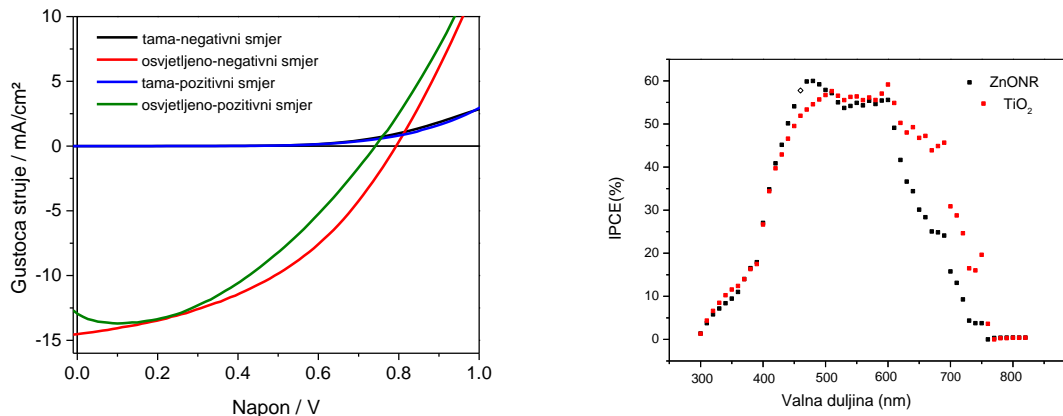
Perovskitne otopine (tablica 4.4.) pripravljene su metodom u jednom koraku (engl. *single step deposition*). Na ZNR nanosena je otopina olovo metilamonijevog jodid/klorida SC metodom s dodatnim korakom dodatka otapala (engl. *antisolvent step*) te termički tretirana na 100 °C u trajanju od 15 do 60 minuta [122]. Nakon toga je nanosen sloj za transport šupljina. Čelije su ostavljene preko noći te su nakon toga metodom termalne evaporacije nanosene zlatne elektrode debljine 80 do 100 nm (slika 4.23. a)). Odmah nakon toga snimljene su *I-V* karakteristike ćelija, sve u zaštitnoj atmosferi dušika (slika 4.23. b)).



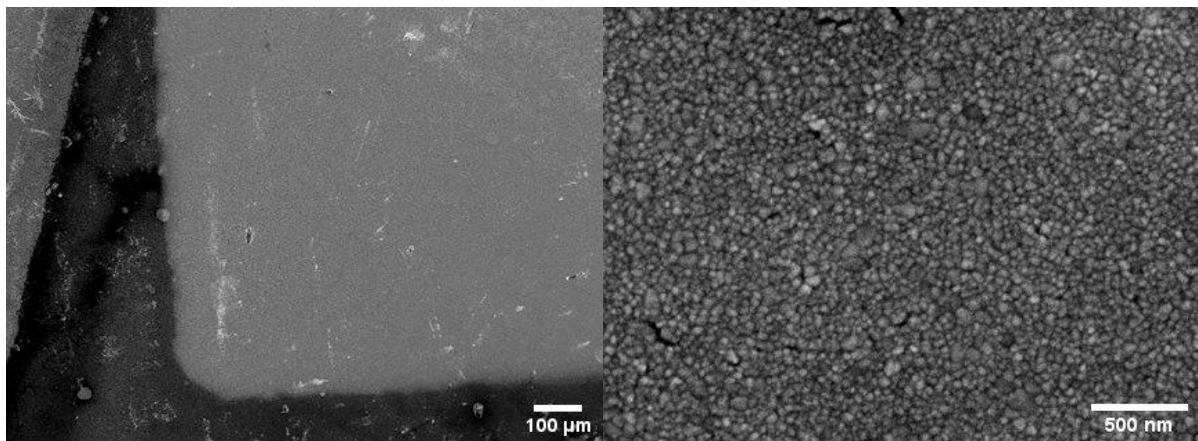
a)

b)

Slika 4.23. a) Perovskitne solarne ćelije, b) komora za rad u zaštitnoj atmosferi.

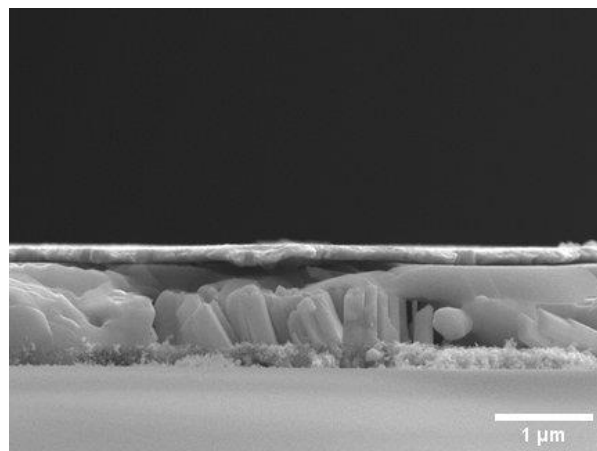


Slika 4.24. *J-V* karakteristika PSC s ZNR ETL slojem, b)EQE spektar PSC s TiO₂ i ZNR ETL slojem.



a)

b)

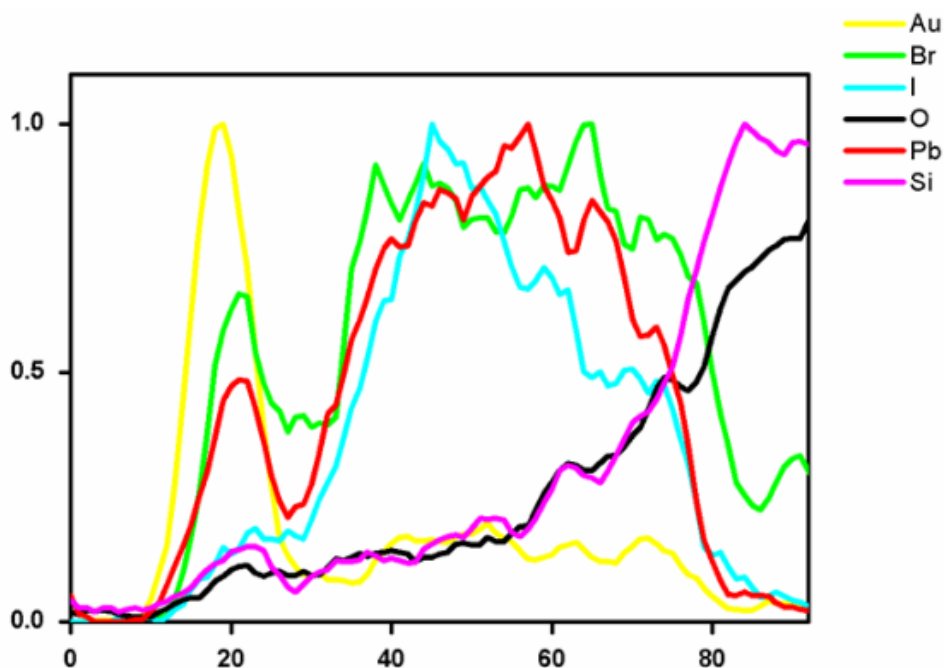


c)

Slika 4.25. SEM mikrografije solarne ćelije bazirane na ZnO i Pb perovskitu (ZnO_PbCsBrIFAI). a) i b) pogled odozgora, c) bočni pogled.

Kao što je vidljivo iz tablice, najbolje rezultate dale su ćelije u kombinaciji ZnO ETL sloja s organskim perovskitom bez metilamonijevog kationa, tj. uzorci ZnO ETL sa aktivnim slojem koji se sastoji od formamidij rubidij cezij olovog bromid jodida kao perovskita (ZnO PbRbCsFAI, ZnO_PbCsBrIFAI_1 i_2 u tablici 4.3.). Nestabilnost klasičnog olovnog perovskita na granici s ZnO ETL slojem su dokazali S.-H. Turren-Cruz i suradnici [124] te je bilo za očekivati da će i na nanostrukturiranom ZnO sloju upravo ta kombinacija bez metilamonijevog kationa dati ćelije s višom stabilnosti i manjom histerezom prilikom mjerenja strujno naponskih karakteristika. Tipična J - V karakteristika prikazana je na slici 4.24. a) dok je usporedba s standardnim ETL slojem TiO_2 dana na slici 4.24. b) koja prikazuje kvantnu

efikasnost ćelija (engl. *External Quantum Efficiency*, EQE) tj. efikasnost pretvorbe upadnih fotona u električnu energiju (engl. *incident photon to electron conversion efficiency*, IPCE).



Slika 4.26. EDS linijski spektar solarne ćelije bazirane na ZnO i Pb perovskitu (ZnO_PbCsBrIFAI).

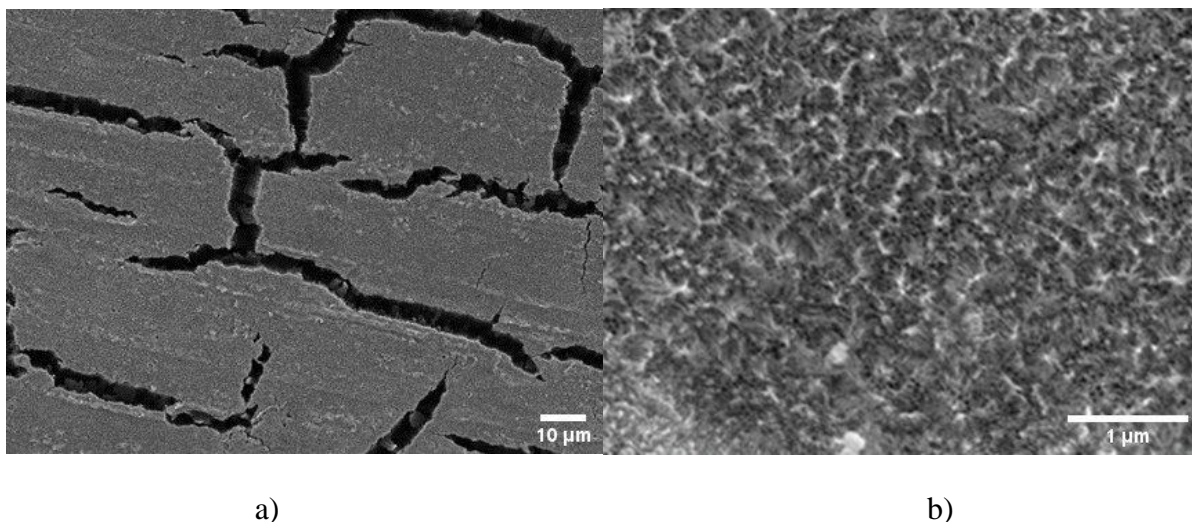
U usporedbi sa standardnom arhitekturom PSC-a koja umjesto ZNR sloja koristi mezoporozni TiO₂ ETL sloj [125], ZNR PSC imale su manje faktore ispunje, te posljedično i manje efikasnosti. *I-V* karakteristike. Slika 4.24. i tablica 4.4. pokazuju da su postignute dobre vrijednosti I_{sc} i V_{oc} , male razlike u struji u pozitivnom i negativnom smjeru (snimanje od -100 mV do 1200 mV i obratno) su očekivane, no faktor ispunje je i dalje dosta niži u odnosu na TiO₂ PSC ćelije, isto je vidljivo i u EQE spektru (slika 4.24). Prethodno je vjerojatno posljedica nedovoljne infiltracije aktivnog sloja u ZNR sloj, a i mogućih kratkih spojeva (engl. *shunt*) koji nastaju kao posljedica variranja duljine nanoštapića što je i vidljivo na SEM mikrografijama (slike 4.25.). Upravo PSC bazirane na tankom filmu ZnO postižu efikasnosti slične onima na TiO₂ [126]. S obzirom na dobivene rezultate, u budućnosti se planira razvijati metodologija koja bi dovela do bolje infiltracije aktivnog sloja perovskita u ZNR sloj.

4.2 Tanki filmovi TiO_2

Tanki filmovi TiO_2 na titanskim pločicama su pripremljeni i istraživani s primarnim ciljem dobivanja imobiliziranog fotokatalizatora za pročišćavanje organskih onečišćivala u vodi. Istraživao se utjecaj morfologije i površinskih modifikacija na fotokatalitičku aktivnost.

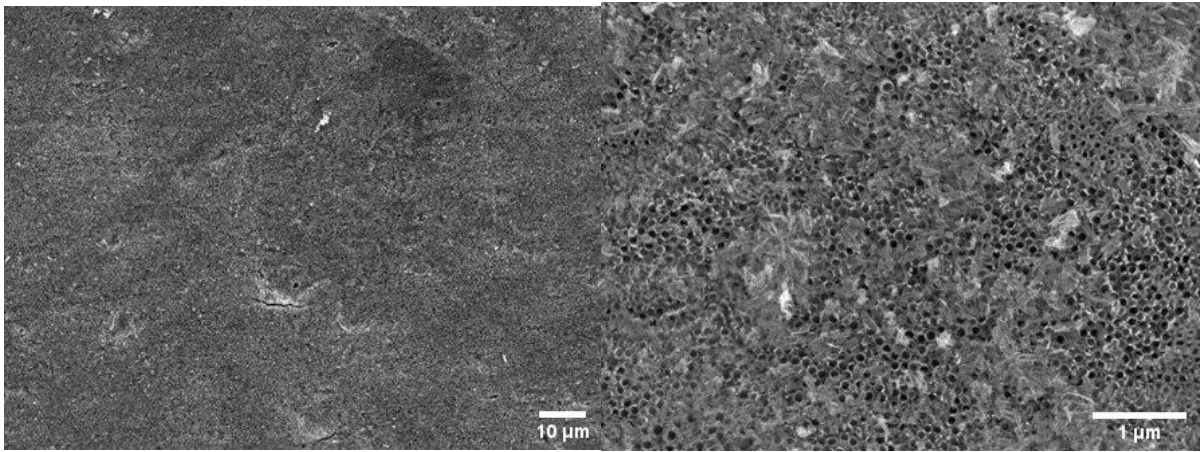
Unutar istraživačke grupe se već uspostavio postupak anodizacije, kako na Ti foliji tako i na Ti magnetronskim filmovima [102]. U ovom doktoratu kao podloga korištena je Ti folija, te je ispitan utjecaj dodatnih modifikacija površine na poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti.

Prije modifikacije površine metalnim ionima i spojevima utvrdio se utjecaj koncentracije elektrolita, tj. udjela vode na morfologiju dobivenih poroznih TiO_2 nanostrukture. Izveden je niz anodizacija, pri čemu je udio NH_4F u elektrolitu držan konstantan na 0,3 %, dok je udio vode mijenjan od 2 do 24 % (slika 4.27.).



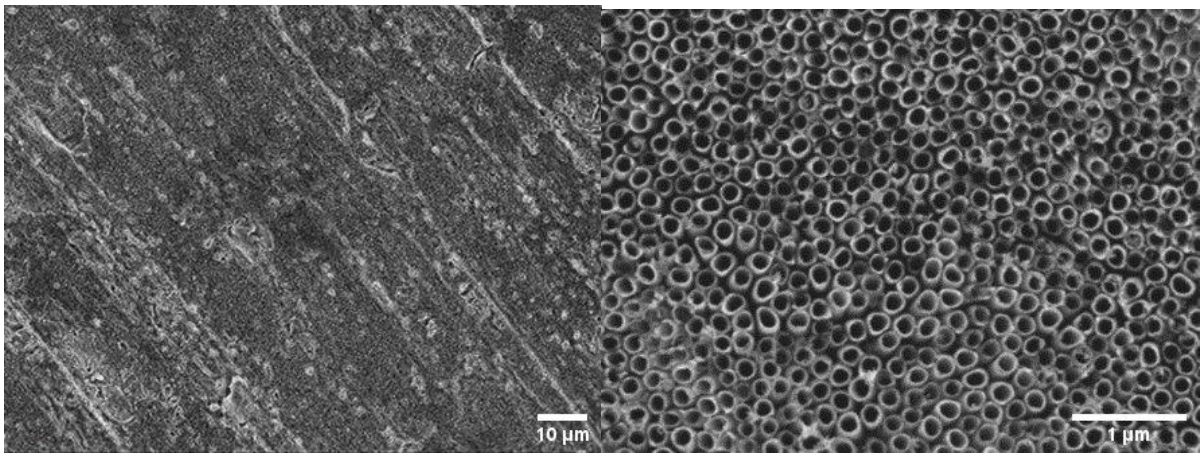
Slika 4.27. SEM mikrografije TiO_2 NT s različitim udjelima vode u elektrolitu: a) i b) 2 %, c) i d) 6 %, e) i f) 12 %, g) i h) 18 % te i) i j) 24 %.

Kao što je vidljivo na prethodnim FE SEM mikrografijama (slika 4.28.) variranje udjela vode dovelo je do značajnih morfoloških razlika, te su samo pri udjelu vode 12 % nastale pravilno formirane TiO_2 nanocjevčice (slika 4.28.) promjera oko 100 nm s najmanje zaostalog materijala na površini, te su upravo one korištene za daljnje modifikacije.



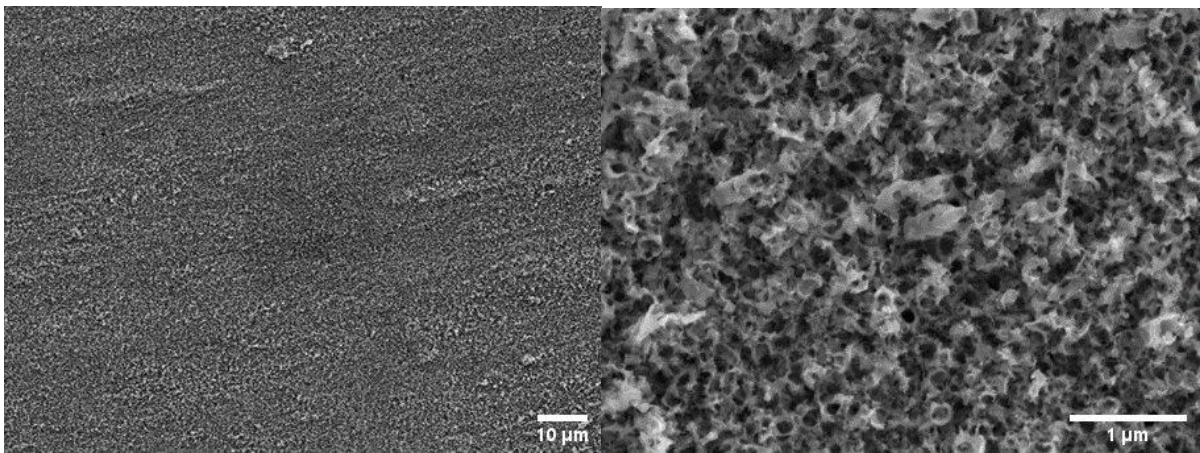
c)

d)



e)

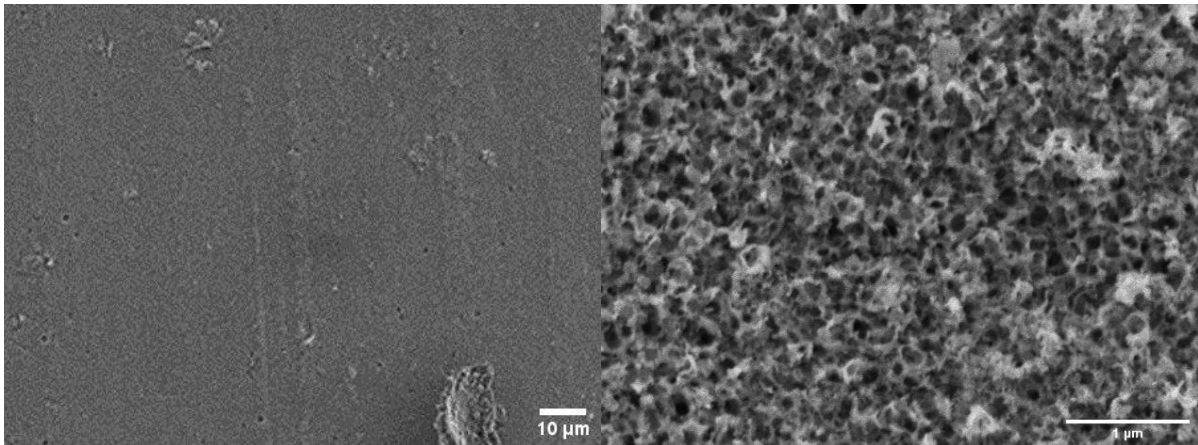
f)



g)

h)

Slika 4.27. Nastavak

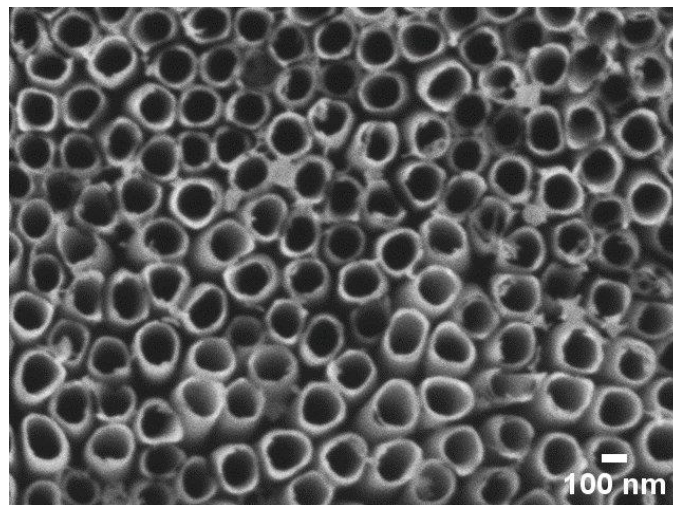


i)

j)

Slika 4.27. Nastavak

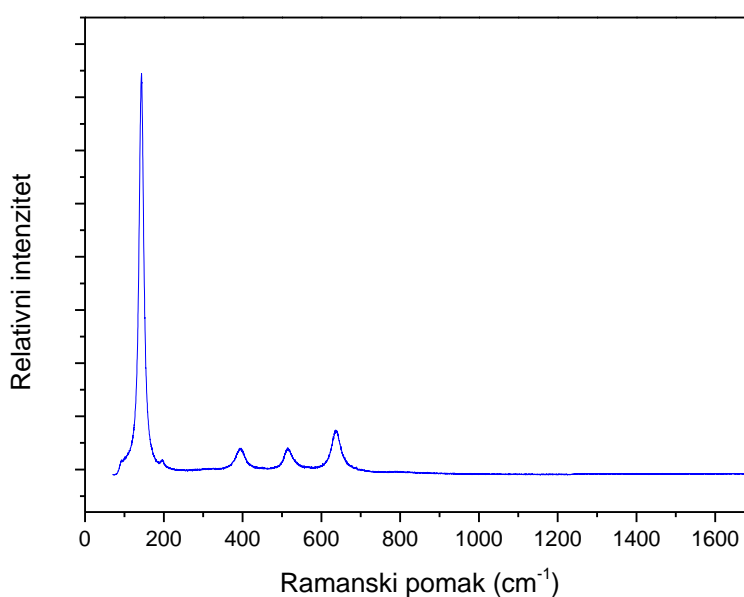
Pri manjim udjelima vode došlo je do formiranja cjevčica ali su na površini imale velike zaostatke TiO_2 oksid hidroksida [127], dok je kod većih udjela došlo do nepravilnog formiranja samih cjevčica tijekom rasta, što je u skladu s dostupnom literaturom [128].



Slika 4.28. SEM mikrografija TiO_2 NT s udjelom vode 12 %.

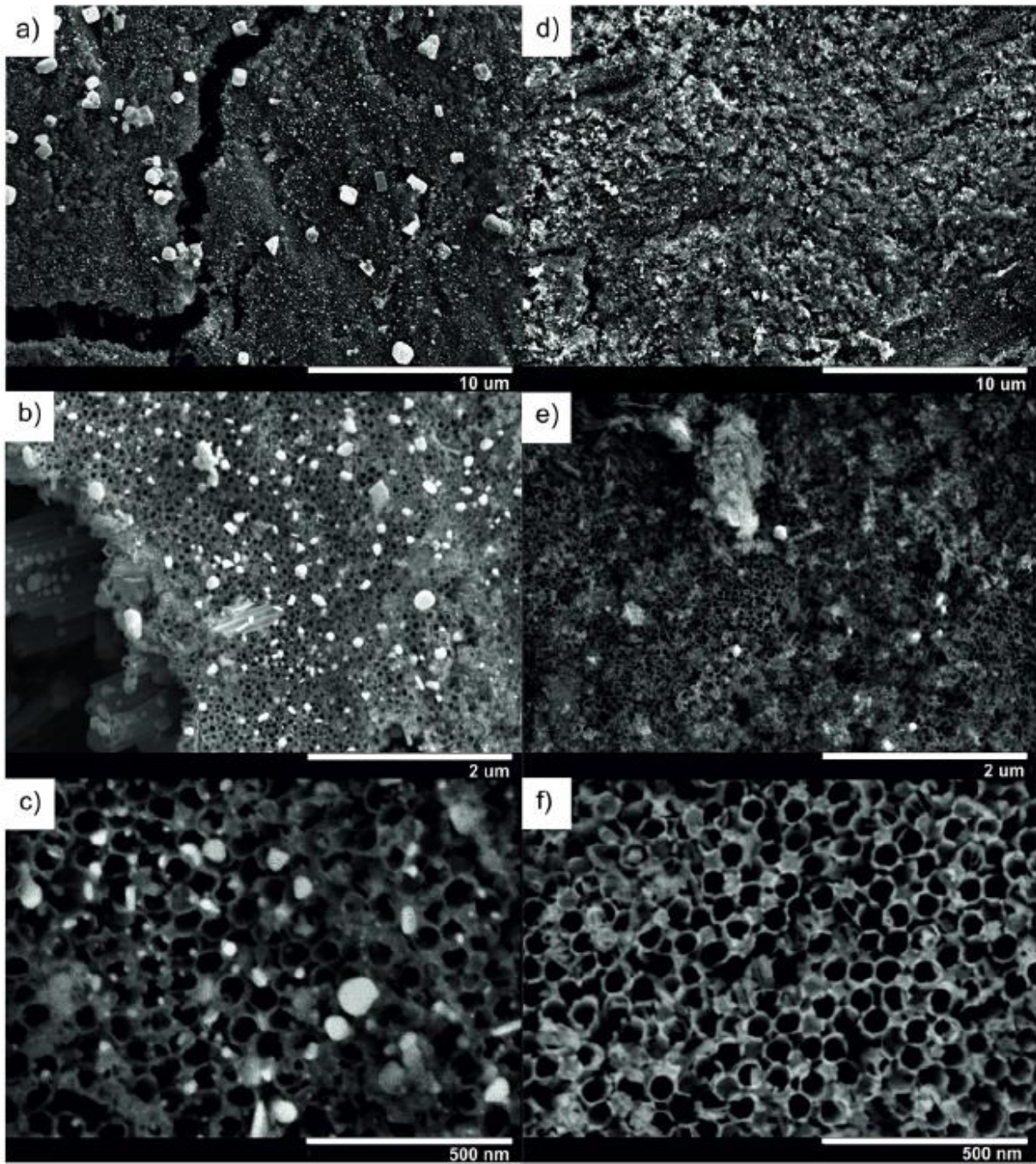
Kako bi se utvrdila kristalna struktura pripremljenih nanocjevčica ili nanostrukture TiO_2 (anatas i/ili rutil), površina dobivena anodizacijom uz naknadnu kristalizaciju na temperaturi od $450\text{ }^\circ\text{C}$ snimljena je Ramanovom spektroskopijom. Anatas TiO_2 ima dvije formulske jedinice u jediničnoj ćeliji i strukturu prostorne grupe D_{4h}^{19} (I4/amd). Očekuje se 15 optičkih modova, od toga je 6 Raman aktivnih (1 A_{1g} +2 B_{1g} +3 E_g), a 3 infracrveno aktivna (1 A_{2u} +2

E_u). Položaji vrpce su, u cm^{-1} : 144(E_g), 197(A_{1g}), 399(B_{1g}), 513(E_g), 519(B_{1g}) i 639(E_g). [129]. Rutil TiO_2 sa dvije molekule TiO_2 u elementarnoj ćeliji i tetragonskom strukturom prostorne grupe D_{4h}^{14} ($P4_2/mnm$) ima 15 optički aktivnih vibracijskih stupnjeva slobode. Od toga su 4 moda Raman aktivna (1 A_{1g} + 1 B_{1g} + 1 B_{2g} + 1 E_g) i 4 infracrveno aktivna (1 A_{2u} + 3 E_u). Položaji vrpce u cm^{-1} su: 143 (B_{1g}), 235 (kombinacija), 447(E_g), 612(A_{1g}) i 826(B_{2g}) [130]. Iz ramanskih spektara nanocjevčica TiO_2 žarenih na 450 °C zaključeno je da su sve imale kristalnu strukturu anatasa, ponekad s tragovima rutila. Na slici 4.29. je prikazan tipični ramanski spektar TiO_2 NT.

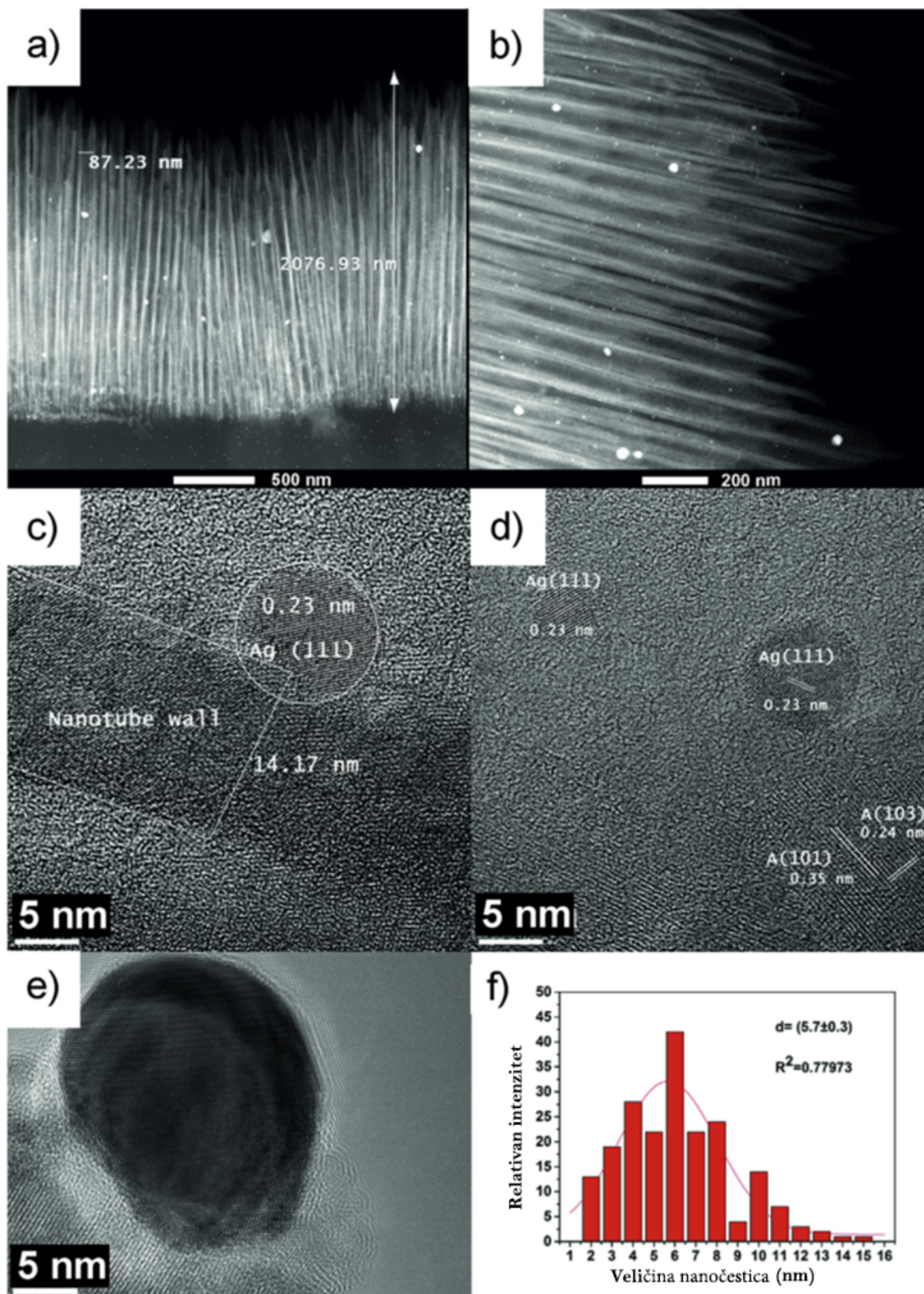


Slika 4.29. Ramanski spektar TiO_2 NT pripremljenih s udjelom vode 12 % nakon grijanja na 450 °C.

Kako bi se dobila apsorpcija svjetlosti u vidljivom i infracrvenom području i na taj način povećala fotokatalitička aktivnost TiO_2 nanostruktura, površina pripremljenih uzoraka je dodatno modificirana. Dodatne modifikacije TiO_2 NT rađene su dekoracijom površine s Ag i Cu česticama. Dekoriranje površine TiO_2 NT nanočesticama Ag napravljeno je prema postupku opisanom poglavlju 3.2.2. i radu M. Plodinec i suradnici [131]. Napravljena je serija uzoraka označena na sljedeći način: TiO_2 NT (čiste nanocjevčice TiO_2), TiO_2 NT@Ag (nanocjevčice dekorirane srebrom), TiO_2 NT-HA (termički obrađene u reducirajućoj, vodikovoj, atmosferi), te TiO_2 NT@Ag-HA (nanocjevčice dekorirane srebrom i termički obrađene u reducirajućoj, vodikovoj, atmosferi) prikazane na slici 4.30.



Slika 4.30. SEM mikrografije uzoraka: a), b) i c) TiO_2 NT dekorirane s Ag česticama, d), e) i f) dodatno obrađene u reducirajućoj atmosferi [131].



Slika 4.31. HAADF STEM mikrografije, TiO₂ NT dekorirane s Ag nanočesticama: a) manje povećanje, b) veće povećanje, c) i d) HRTEM mikrografije s označenim parametrima rešetke, e) HRTEM mikrografija Ag nanočestice na površini nanocjevčice, f) raspodjela veličina Ag nanočestica [131].

Tablica 4.5. Kinetički parametri raspada SA (reakcija pseudo prvog reda) na uzorcima TiO₂ NT, TiO₂ NT@Ag, TiO₂ NT@Ag-HA, te fotolize pod osvjetljenjem punog spektra (UV i vidljivi dio) i samo vidljivog dijela spektra (dan je prosjek za 10 uzastopnih mjerenja).

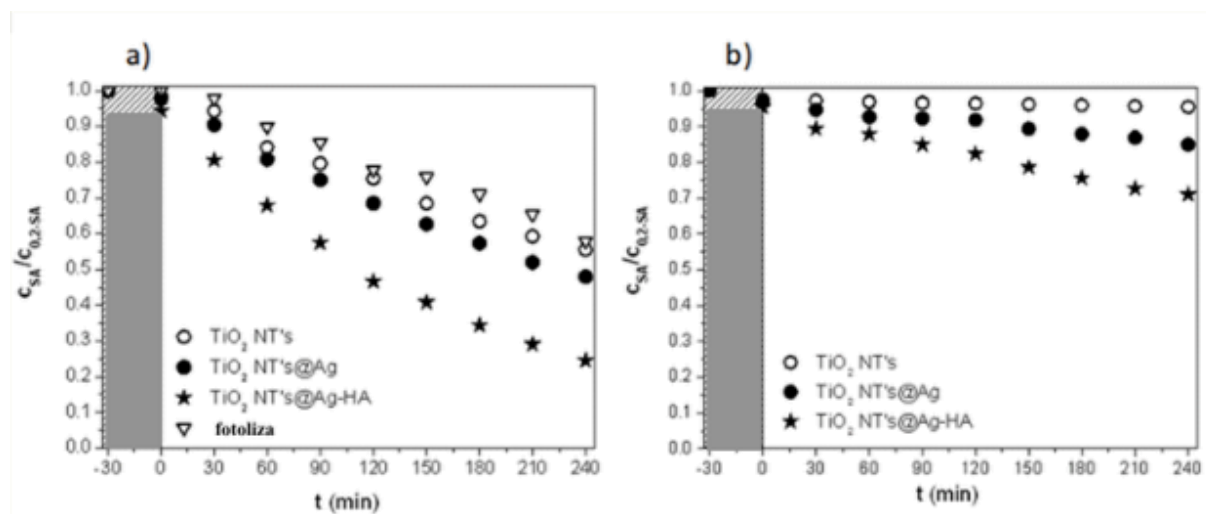
Uzorak	Pod osvjetljenjem punog spektra			Pod osvjetljenjem vidljivog dijela spektra		
	$k_{SA} \times 10^3, \text{ min}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{ h}$	R^2	$k_{SA} \times 10^3, \text{ min}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{ h}$	R^2
TiO ₂ NT	2,19±0,07	4,6	0,9718	0,09	125,2	0,9655
TiO ₂ NT @ Ag	2,98±0,14	3,7	0,9966	0,56	20,0	0,8269
TiO ₂ NT Ag-HA	5,81±0,13	1,9	0,9966	1,29	8,5	0,9371
Fotoliza	1,99±0,06			≈0		

Kako bi se utvrdila prisutnost i raspodjela Ag nanočestica na površini uzoraka snimljen je FE SEM. Na mikrofotografijama (slika 4.30.) vidi se homogena raspodjela Ag čestica uz prisustvo nešto većih čestica na površini. Dodatno je napravljena pretražna transmisijska elektronska mikroskopija sa širokokutnim prstenastim tamnim poljem (HAADF-STEM) na poprečnom presjeku uzorka (slike 4.31. a) i b)). Duljina nanocjevčica je oko 2 μm, debljine stijenke oko 14 do 20 nm. HRTEM analiza potvrdila je anatas kristalnu strukturu TiO₂ nanocjevčica i srastanje kristalne rešetke Ag i TiO₂ (slike 4.31 c), d) i e)). Srebrene nanočestice homogeno su raspoređene po površini i cijeloj duljini nanocjevčica, s prosječnom veličinom od 5,7 nm (slika 4.31. f) određeno korištenjem ImageJ/Fiji programa).

Primjenom TiO₂ NT, dekoriranih s Ag, kao katalizatora, napravljena su fotokatalitička mjerenja prilikom kojih je praćena razgradnja salicilne kiseline (SA) (detalji u poglavlju 3.4.8.). Najbolje rezultate dali su uzorci dekorirani sa srebrom i tretirani u reducirajućoj atmosferi, što je i vidljivo na grafičkom prikazu (slika 4.32.) i u konstantama reakcija danima u tablici 4.5. Uzorci koji su bili tretirani samo u reducirajućoj atmosferi (TiO₂ NT-HA) bez dekoracije srebrom nisu korišteni u fotokatalitičkim ispitivanjima jer su imali slabiju apsorpciju od onih dekoriranih i grijanih u reducirajućoj atmosferi.

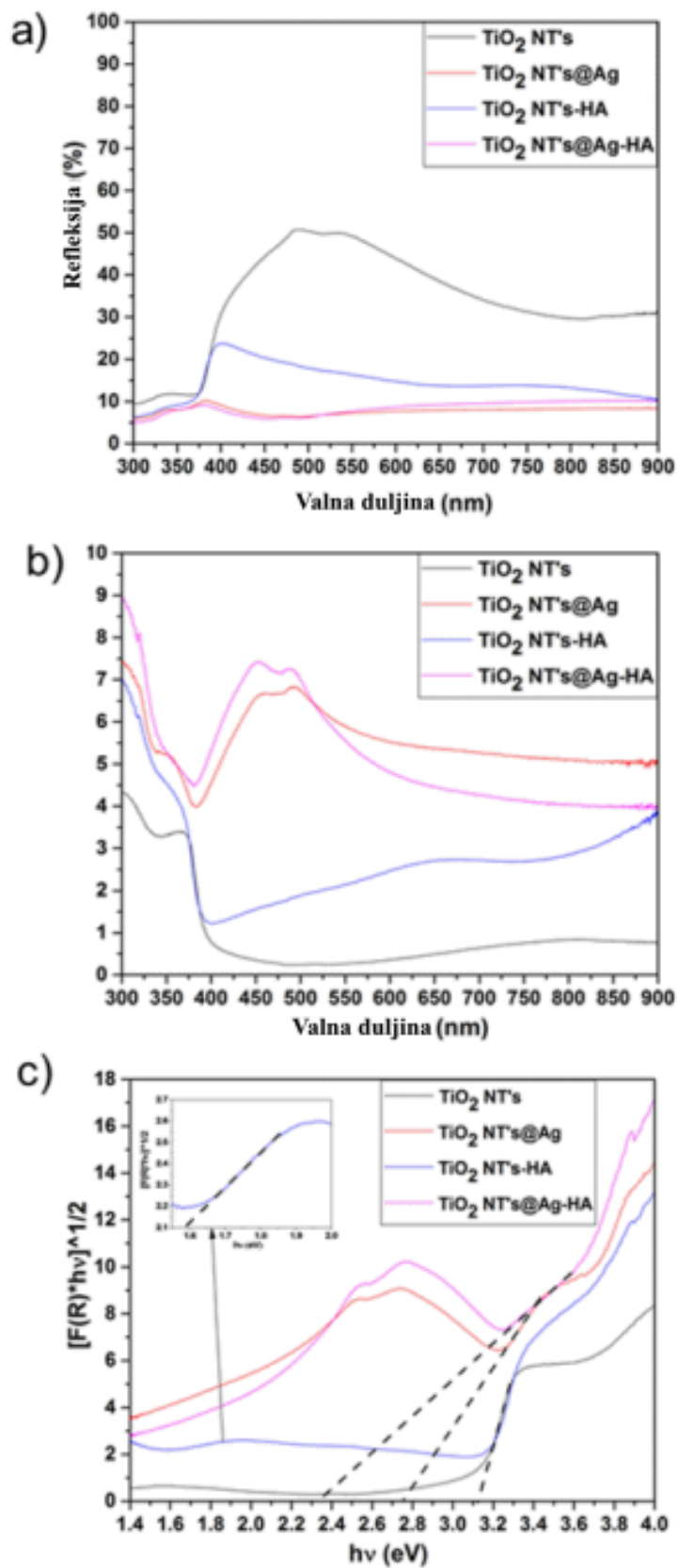
Efekt površinske plazmonske rezonancije zbog prisutnih srebrenih nanočestica odgovoran je za porast fotokatalitičke aktivnosti. U uzorcima koji su nakon dekoracije tretirani u redukcijskoj atmosferi pojava dodatnih stanja u energijskom procjepu povećala je apsorpciju fotokatalizatora (slika 4.33.). Uzorci TiO₂ NT i TiO₂ NT-HA imaju slične energijske procijepe oko 3,1 eV; s tim da uzorak TiO₂ NT-HA ima dodatni prijelaz oko 1,6 eV.

Uzorci dekorirani srebrenim nanočesticama imaju energijske procijepe oko 2,7 eV (TiO_2 NT@Ag) i 2,3 eV(TiO_2 NT@Ag-HA), iz čega je vidljivo da dodatak srebrenih nanočestica značajno pomiče energijski procijep u vidljivo područje.

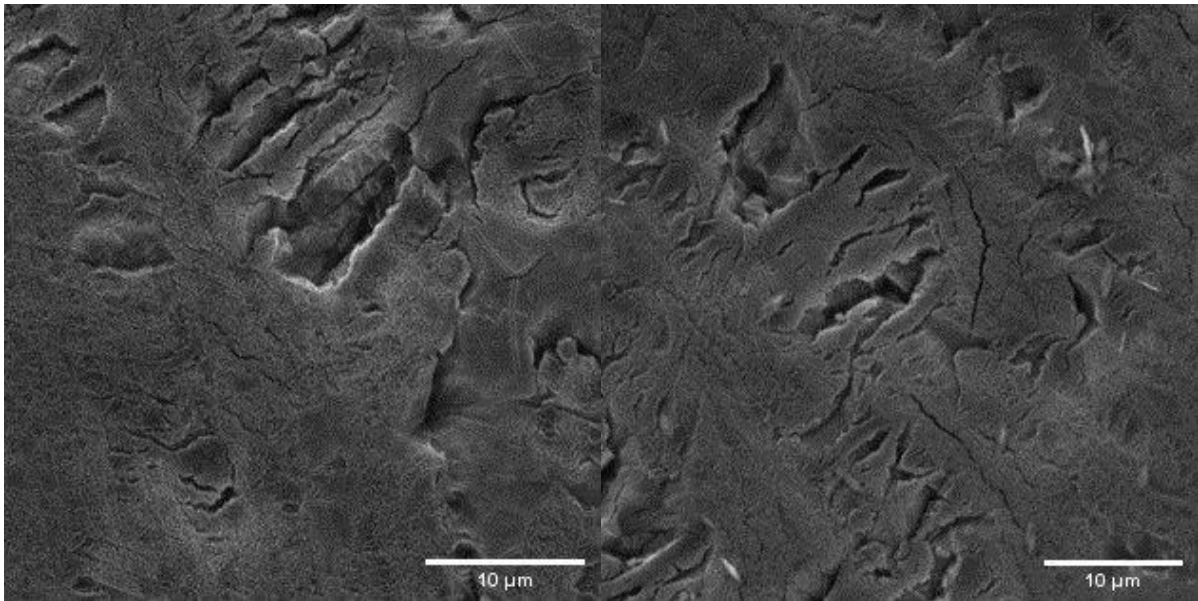


Slika 4.32. Kinetika fotolize i fotokatalitičke razgradnje SA: a) pod osvjetljenjem punog spektra b) pod osvjetljenjem vidljivog dijela spektra; $C_{0, SA} = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 4. Sivi dio označava adsorpciju u mraku potrebnu za postizanje ravnoteže [131].

Opaženo ponašanje je dokaz da se fotokatalitička djelotvornost povećala sinergijskim učinkom apsorbancije u UV dijelu spektra (čisti TiO_2) i vidljivom dijelu spektra (kombinirani efekt površinske plazmonske rezonancije srebrenih nanočestica i formiranja Ti^{3+} oksidacijskog stanja nakon redukcijskog tretmana).

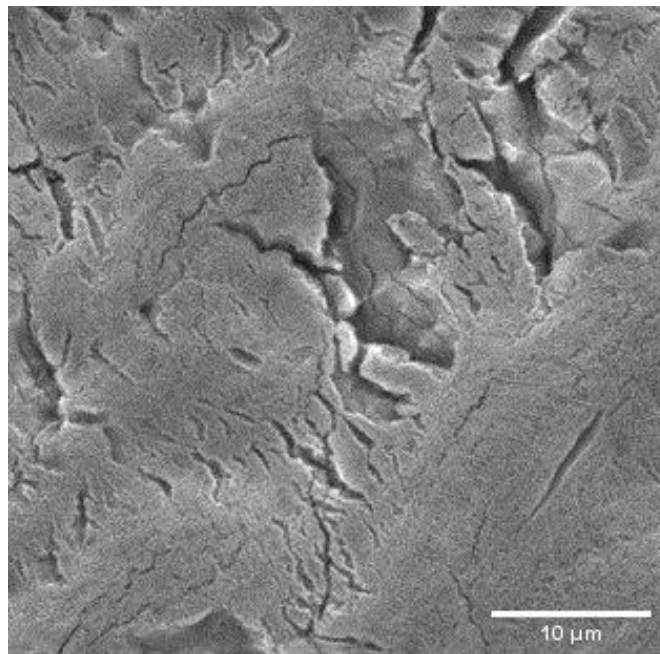


Slika 4. 33. UV/Vis spektri: a) difuzna refleksija, b) Kubelka-Munk apsorpcijske krivulje, c) energijski procijep , s uvećanim dijelom za uzorak TiO_2 NT-HA u području 1,5 - 2 eV [131].



a)

b)



c)

Slika 4.34. SEM mikrografije uzoraka TiO_2 modificiranih bakrom: a) elektrodepozicija, b) hidrotermalna sinteza, c) metoda oblaganja rotiranjem.

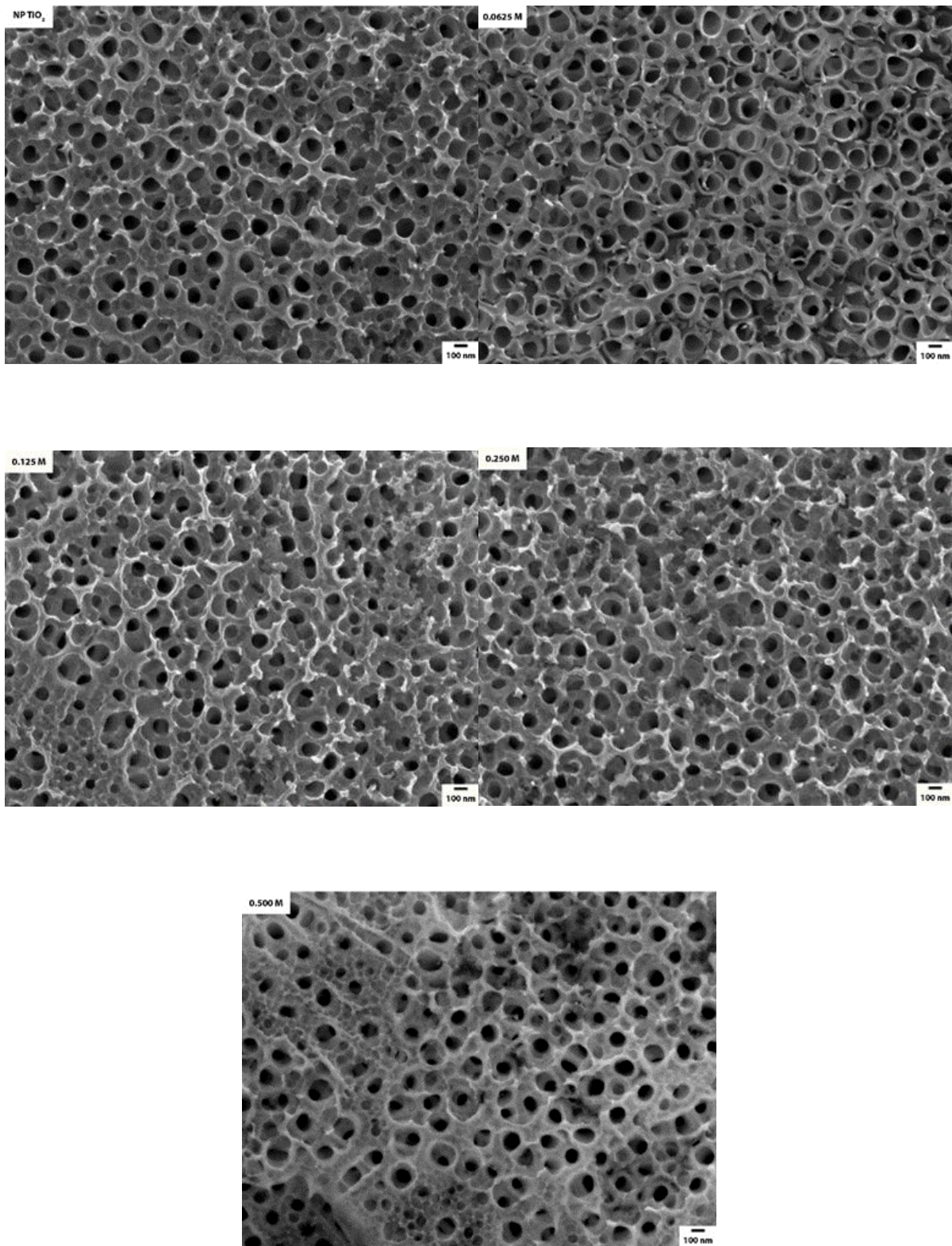
Slična površinska modifikacija TiO_2 nanostruktura provedena je korištenjem bakra. Spojevi na bazi bakra su na tri načina nanoseni na površinu TiO_2 nanostruktura: hidrotermalna sinteza, elektrodepozicija i metoda oblaganja rotiranjem (SC). Korištene metode dale su

morfološki slične uzorke kako je i vidljivo na SEM mikrografijama (slika 4.34.) s time da su hidrotermalno sintetizirani uzorci imali zaostatke prekursora na površini.

S obzirom da su preliminarnim fotokatalitičkim ispitivanjem najveće povećanje fotokatalitičke aktivnosti pokazali filmovi pripremljeni oblaganjem rotiranjem (SC) 100 μ L otopine bakrovog acetilacetona u 2-propoksietanolu (tablica 4.6. uzorak F4) pripravljena je serija TiO₂ nanostruktura na koju je nanesen bakrov acetilacetat različitih koncentracija: 0,0625 M, 0,125 M, 0,250 M i 0,500 M (slika 4.35).

Tablica 4.6. Usporedba aktivnosti za sve uzorke iz serije TiO₂ + Cu (kinetika pseudo prvog reda).

Oznaka	Puno ime	Metoda priprave	k (BT) / h^{-1}	k (MB) / h^{-1}
A1	NEA TiO ₂	Anodizacija	0,079	0,113
A2	NP TiO ₂	Anodizacija i termička obrada	0,141	0,198
B1	HT_NP_TiO ₂ _Cu_0.025 M	Hidrotermalna sinteza	0,130	0,161
B2	HT_NP_TiO ₂ _Cu_0.025 M	Hidrotermalna sinteza	0,248	0,365
C1	ED_NP_TiO ₂ _Cu_0.05M_5min	Elektrodepozicija	0,194	0,302
C2	ED_NP_TiO ₂ _Cu_0.05M_5min	Elektrodepozicija	0,185	0,276
E	SC_NP_TiO ₂ _Cu_0.250M	SC	0,094	0,140
F1	0.0625 M	SC	0,150	0,198
F2	0.125 M	SC	0,275	0,375
F3	0.250 M	SC	0,316	0,510
F4	0.500 M	SC	0,480	0,556

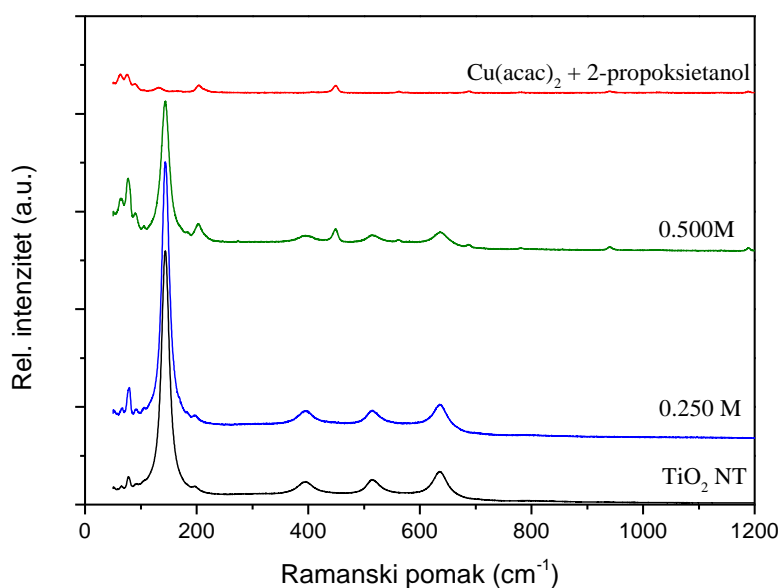


Slika 4.35. SEM mikrografije modificiranih TiO₂ s različitim koncentracijama Cu acetilacetonata (0,0625, 0,125, 0,250 i 0,500 M) [132].

Tablica 4.7. EDS analiza Cu modificiranih TiO₂ uzoraka.

Uzorak	Ti K (at. %)	O K (at. %)	Cu K (at. %)
TiO ₂	32,53	67,47	0
0,0625M	32,26	66,98	0,76
0,125 M	35,45	62,96	1,59
0,250 M	31,36	66,61	2,03
0,500 M	31,83	65,92	2,25

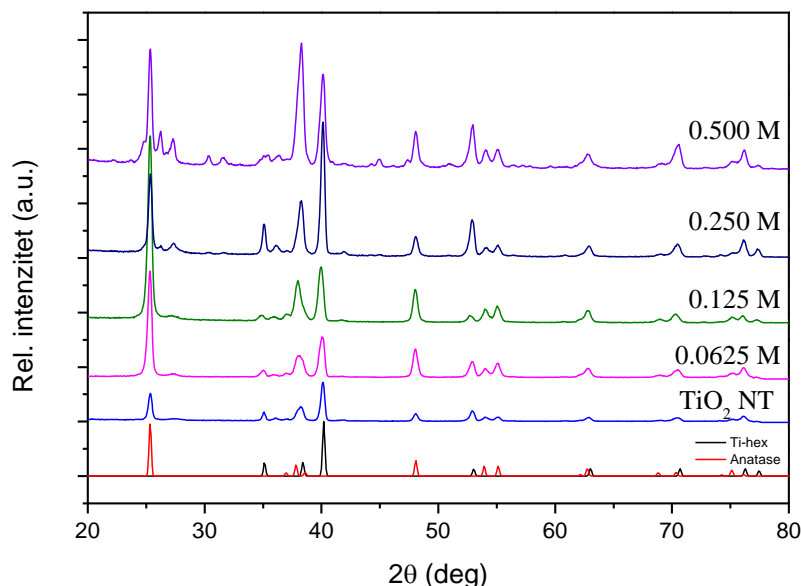
Uzorci modificirani s Cu acetilacetonom nisu pokazali značajnije promjene u morfologiji, osim prisustva nekoliko nanočestica/nanoaglomerata na površini za veće koncentracije bakra. Količina formiranog bakra raste s porastom koncentracije otopine korištene za modifikaciju što je i vidljivo iz EDS analize (tablica 4.7.), te se u fotokatalitičkim mjerenjima pokazao isti trend porasta do trenutka kada zbog zasićenosti površine dolazi do kontraefekta (smanjenja fotokatalitičke aktivnosti).



Slika 4.36. Ramanski spektri TiO₂ NP + Cu acetilacetonom uzoraka.

Kako bi se utvrdila kristalna faza pripremljenih TiO₂ nanostrukture i koji je sastav spoja na bazi bakra nakon nanošenja na TiO₂, izvedena su GIXRD i RS mjerenja. Mikro Raman spektri svih uzoraka imali su pet karakterističnih vrpca za TiO₂ anatas fazu (144, 199, 396, 514 i 636 cm⁻¹) [105]. Na slici 4.36. prikazani su spektri uzorka samo za uzorke 0,250 M i 0,500 M

s obzirom da su slični rezultati dobiveni za sve uzorke iz serije. Dodatne ramanske vrpce, iako znatno slabijeg intenziteta od TiO_2 vrpce (uzrok čemu je mala veličina čestica i manji Ramanski udarni presjek), koje su se pojavile na 203 cm^{-1} i 448 cm^{-1} pripisane su $\text{Cu}(\text{acac})_2$ kompleksu s kojim je izvedena modifikacija.



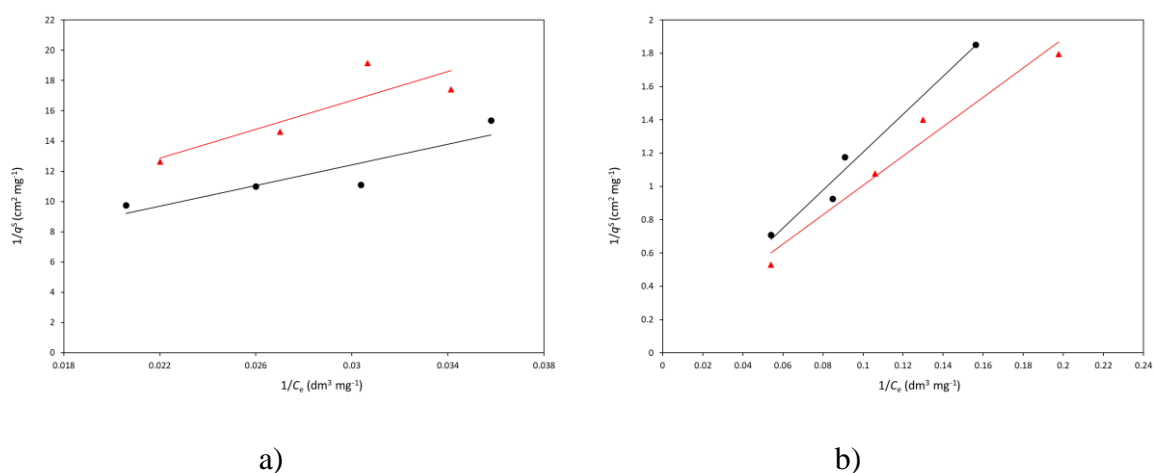
Slika 4.37. GIXRD difraktogrami za uzorke nemodificiranog TiO_2 NP i Cu modificirane TiO_2 NP.

GIXRD rezultati (slika 4.37.) su u skladu s Raman spektrima. Anatas TiO_2 dominantna je faza u svim uzorcima, s tragovima Ti folije, tj. podloge (vrh na 40°). Cu modificirani uzorci s nižim koncentracijama (0,0625 M i 0,125 M) pokazali su iste difraktograme kao i TiO_2 NP uzorak. Uzorci s višom koncentracijom (0,250 M i 0,500 M) pokazali su dodatne maksimume na 2θ $24,7^\circ$, $26,1^\circ$, $27,3^\circ$, $30,4^\circ$ i $31,5^\circ$ koji pripadaju organskom kompleksu $\text{Cu}(\text{acac})_2 + 2\text{-propoksietanol}$ (spektar snimljen nanošenjem na podlogu i obradom na $150\text{ }^\circ\text{C}$, kao i kod RS mjerenja), što ukazuje na to da termička obrada na $150\text{ }^\circ\text{C}$ nije dovela do degradacije tog kompleksa.

Nakon detaljne strukturne karakterizacije na uzorcima su napravljeni fotokatalitički testovi razgradnje metilenskog modrila i 1H-benzotirazola. Eksperiment adsorpcije u mraku proveden je koristeći različite početne koncentracije BT i MB ($c_0 = 5, 15, 25, 30\text{ mg dm}^{-3}$). Rezultati su prikazani u obliku Langmuirove izoterme korištenjem jednadžbe 4.1. na slici 4.38.

$$\frac{1}{q_i^S} = \frac{1}{q_{i,max}^S} + \frac{1}{K_{L,i}q_{i,max}^S c_{e,i}} \quad (4.1.)$$

U jednadžbi q_i^S predstavlja količinu adsorbiranog onečišćivala na površini fotokatalizatora (mg cm^{-2}); $q_{i,max}^S$ predstavlja maksimalnu moguću površinu, koja se ekstrapolira iz linearne ovisnosti; K_L je konstanta vezivanja ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$), a $c_{e,i}$ predstavlja ravnotežnu koncentraciju BT ili MB.



Slika 4.38. Langmuirove izoterme za a) BT i b) MB adsorpciju na fotokatalitičke filmove A2 i F4 ($T = 23 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).

Rezultati su dani za nemodificirani fotokatalizator (A2) i Cu modificirani (F4). Za BT obje adsorpcijske izoterme slijede sličan trend, i vrijednosti q_{BT}^S (0,071 za A2, 0,073 za F4) i $K_{L,BT}$ (za BT: $4,09 \times 10^{-2}$ za A2, $2,83 \times 10^{-2}$ za F4) su sličnih vrijednosti, dok za MB dolazi do razlike u izotermi adsorpcije na referentom i modificiranom fotokatalizatoru (q_{MB}^S : 14,7 za A2, 8,1 za F4; $K_{L,MB}$: $6,0 \times 10^{-3}$ za A2, $14,1 \times 10^{-3}$ za F4). Pokrivenost površine porasla je s povećanjem površine filma i s povećanjem početne koncentracije MB. Razlika u strukturama BT i MB je vjerojatno odgovorna za ovu razliku. BT se vezuje na površinu TiO_2 preko vodikovih veza između vodika iz strukture BT te kisika iz TiO_2 , te dodatak Cu nije utjecao na to vezanje ali je prisutnost Cu spojeva na površini smanjila dostupnost kisika za vezivanje s BT. Molekula MB je nešto drugačija jer se radi o fenotiazinskoj boji, tj. kloridnoj soli, te je upravo Cl^- ion odgovoran za dodatna vezivanja Cu spoja na površinu MB. Zbog ovih razlika detaljnija kinetička analiza napravljena je korištenjem Lagmuir-Hinshelwood modela (jednadžbe 4.2 i 4.3):

$$r_i = \frac{d[\text{BT}]}{dt} = \frac{k_{a,BT}K_{L,BT}}{1+K_{L,BT}[\text{BT}]_0} [\text{BT}] \quad (4.2.)$$

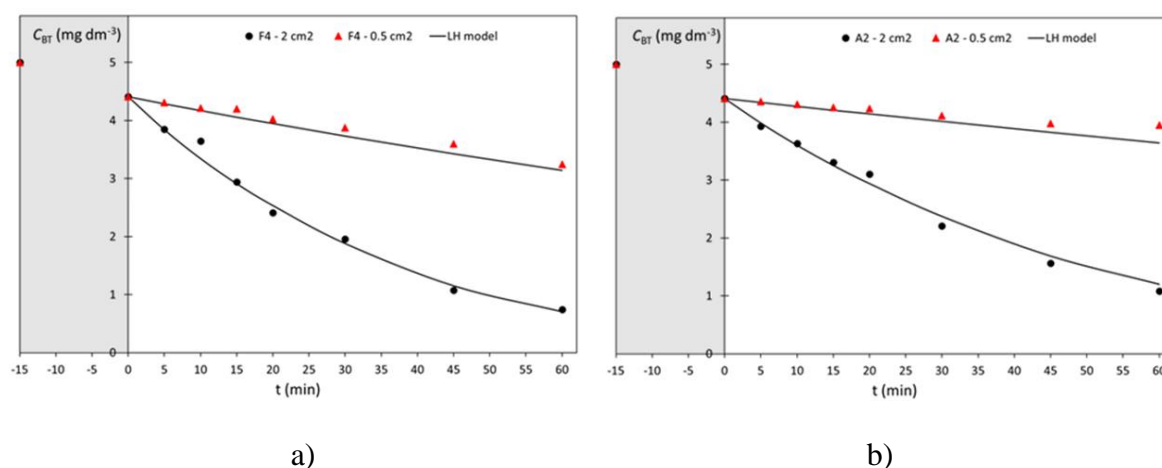
$$r_i = \frac{d[\text{MB}]}{dt} = \frac{k_{a, \text{MB}} K_{L, \text{MB}}}{1 + K_{L, \text{MB}} [\text{MB}]_0} [\text{MB}] \quad (4.3.)$$

Kao konstanta vezivanja za kinetički model korištena je vrijednost izračunata iz adsorpcijske izoterme (jednadžba 4.1), dok je k_a konstanta reakcijske brzine. Uvođenje izraza za q^s_i i $q^s_{i, \text{max}}$ u jednadžbu 4.1 omogućilo je analizu učinkovitosti katalizatora neovisnu o površini koja je korištena u eksperimentu za pojedini fotokatalizator.

S obzirom da je uzorak modificiran s 0,250 M otopinom $\text{Cu}(\text{acac})_2$ SC tehnikom imao najvišu aktivnost fotokatalitičke razgradnje, kao što je već prije istaknuto, na toj seriji su napravljeni dodatni fotokatalitički eksperimenti razgradnje BT. Rezultati su dani u tablici 4.8. i grafičkom prikazu (slika 4.39.).

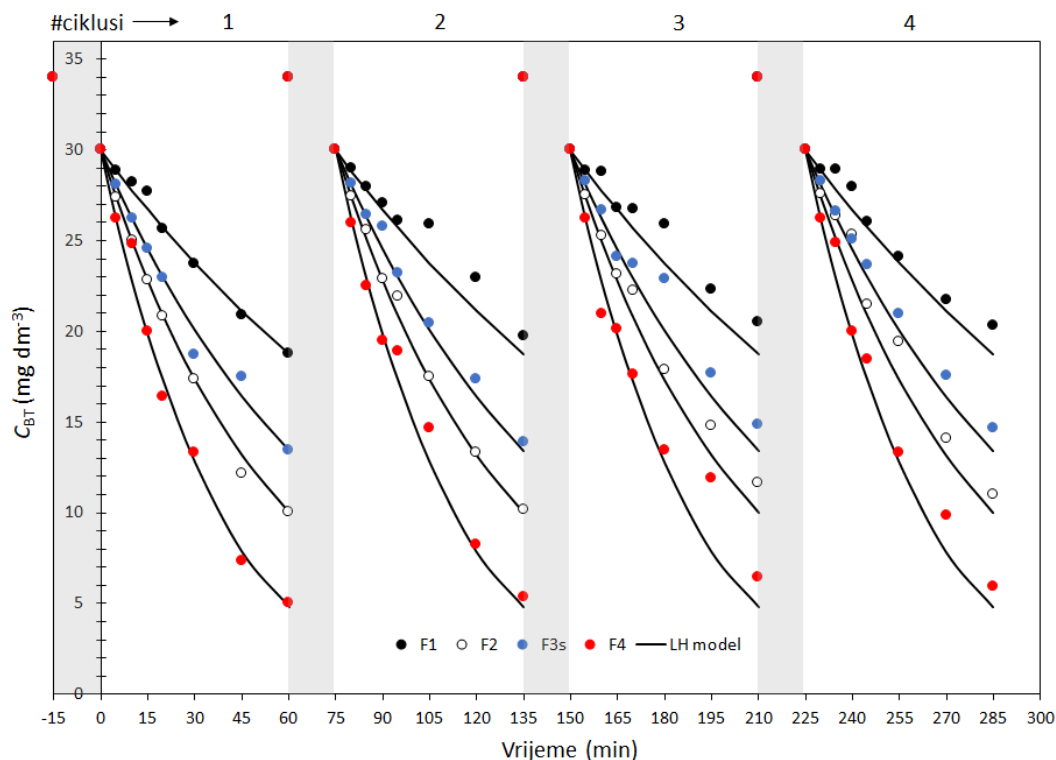
Tablica 4.8. Kinetički parametri razgradnje BT na uzorcima korištenjem LH modela.

Uzorak	$k / \text{mg dm}^{-3} \text{min}^{-1}$	R^2
TiO₂ NP (A2)	$1,05 \pm 0,02$	0,9805
0,0625 M (F1)	$0,55 \pm 0,00$	0,9645
0,125 M (F2)	$1,32 \pm 0,02$	0,9913
0,250 M (F3)	$1,45 \pm 0,02$	0,9778
0,500 M (F4)	$1,70 \pm 0,04$	0,9861



Slika 4.39. Kinetika razgradnje benzotriazola (BT) na filmovima F4 (modificirani TiO_2 s 0,500 M $\text{Cu}(\text{acac})_2$ SC tehnikom) te A2 (nemodificirani TiO_2), s različitim površinama (0,5 cm^2 te 2 cm^2) Sivi dio označava adsorpciju u mraku potrebnu za postizanje ravnoteže.

Kao što je prikazano na slici 4.38. BT razgradnja može se dobro opisati LH modelom. Veća površina fotokatalizatora dovela je očekivano do povećanja brzine razgradnje.



Slika 4.40. Kinetika razgradnje BT na uzorcima iz serije modificirane SC tehnikom [132].

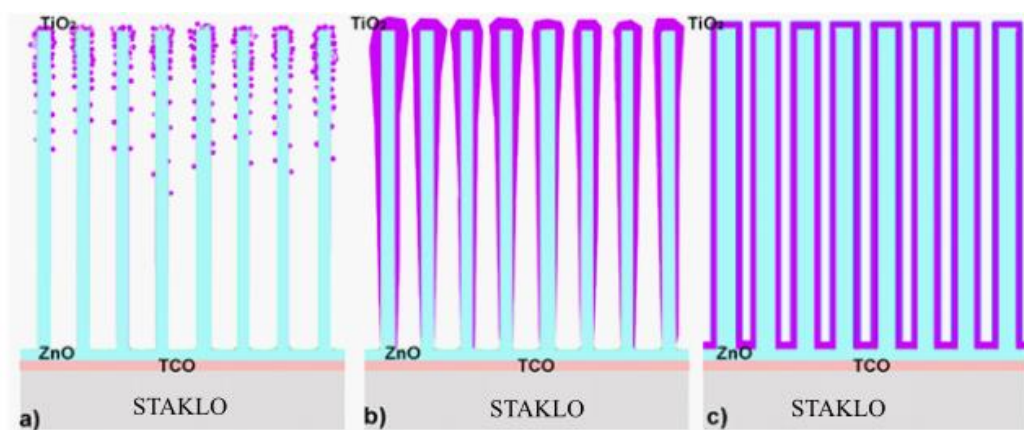
S ciljem provjere stabilnosti filmova, korišteni su u 4 uzastopna ciklusa fotokatalize (Slika 4.40.). Između ciklusa filmovi su isprani vodom i osušeni. Svaki eksperiment u ciklusu ponovljen je tri puta, i četiri ciklusa predstavljaju 12 eksperimenata u trajanju od 1 h. Nije opažen pad aktivnosti u ponovljenim ciklusima.

Mjerenja fotokatalitičke aktivnosti pokazala su 2,8 puta povećanje za MB degradaciju i 3,4 za BZ degradaciju za najaktivniji F4 film (TiO_2 NP modificiran s $0,500 \text{ M Cu}(\text{acac})_2$) u usporedbi s nemodificiranim TiO_2 NP A2 filmom. Pripravljene tanki filmovi su pričvršćeni na površinu Ti i nakon završene reakcije lako ih je ukloniti iz otopine.

4.3 Kompoziti ZnO@TiO₂

U ovom radu korištene su tri različite procedure nanošenja TiO₂ sloja na ZNR (poglavlje 3.2.1): pulzna laserska depozicija, magnetronsko rasprašenje i kemijsko nanošenje; s ciljem dobivanja stabilnijih slojeva poboljšane vodljivosti za potencijalnu upotrebu kao ETL u fotonaponskim ćelijama. Ispitan je utjecaj metode i parametara nanošenja na strukturu, morfologiju te električna i optička svojstva.

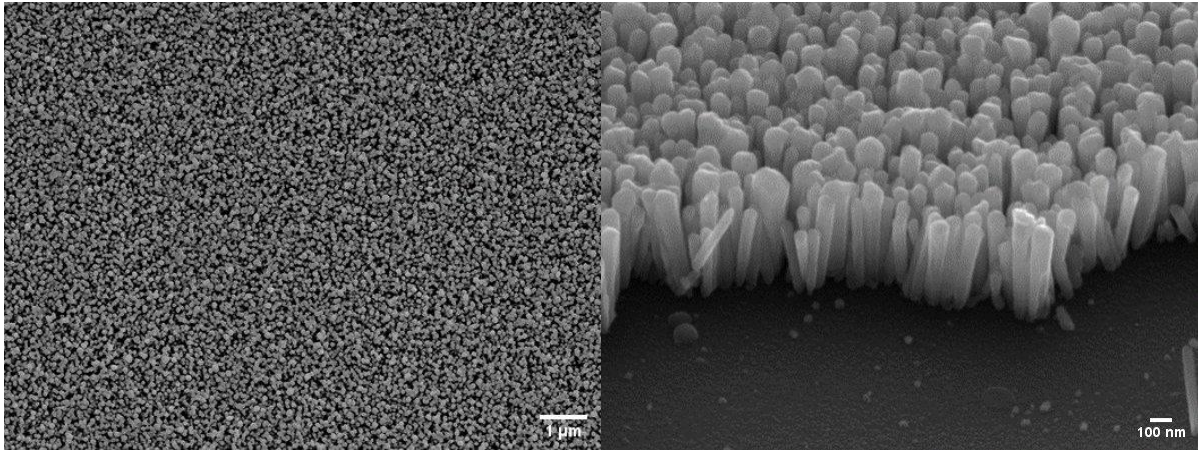
TiO₂ ljuska je pokazala vrlo različite morfologije ovisno o primijenjenoj metodi i parametrima nanošenja; PLD metoda dala je sloj razdvojenih nanočestica (nanošenje u argonu), te sloj nejednake debljine (nanošenje u vakuumu). Magnetronsko rasprašenje dalo je nejednolik sloj slično kao i kod PLD nanošenja u vakuumu, dok je kemijska metoda dala homogeni sloj (shematski prikazano na slici 4.41.).



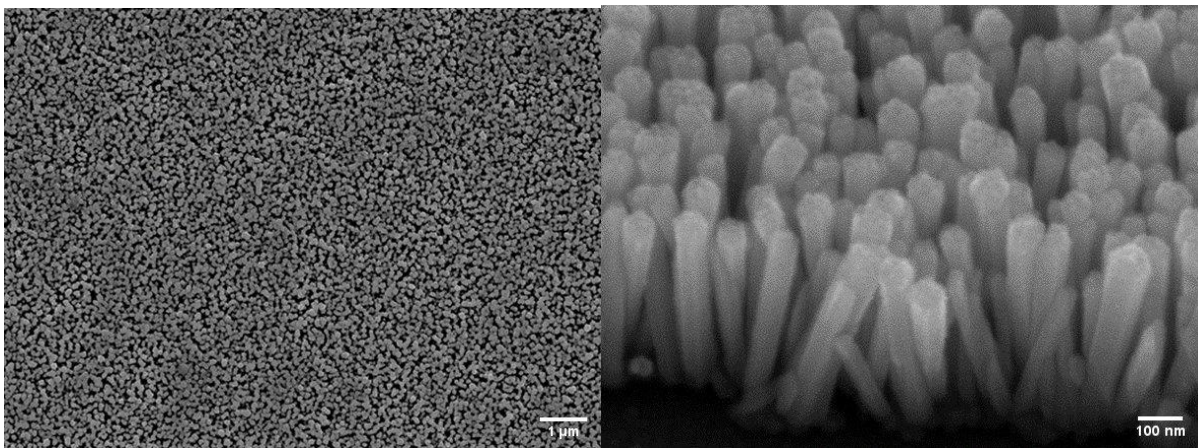
Slika 4.41. Shematski prikaz TiO₂ slojeva s različitim morfologijama: a) TiO₂ sloj u obliku nanočestica raznih veličina; b) sloj TiO₂ sa zadebljanjima na vrhovima nanoštapića; c) glatki, homogeni sloj TiO₂ [133].

Upravo uzorak dobiven kemijskom metodom pokazao je najveću vodljivost, i prozirnost u vidljivom dijelu spektra, što će biti detaljnije opisano kasnije u tekstu. ZNR sloj (poglavlje 3.2.1) modificiran je nanašanjem TiO₂ sloja postupkom opisanim u poglavlju 3.2.3., 3.3.1. i 3.3.2. Prvo su optimirani uvjeti nanošenja TiO₂ sloja za svaku pojedinu metodu na temelju strukturnih rezultata. Nakon toga su izabrani uzorci karakterizirani impedancijskom spektroskopijom i UV/Vis spektroskopijom.

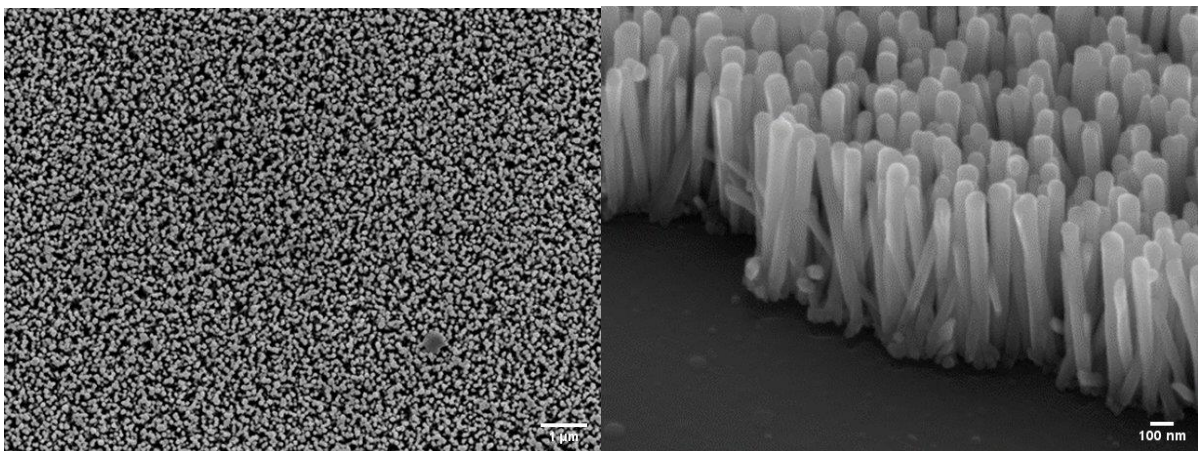
PLD tehnikom uzorci su nanoseni koristeći različiti broj pulseva i različitu atmosferu tijekom samog nanošenja (detalji u poglavlju 3.3.1.).



Slika 4.42. SEM mikrografija uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog korištenjem 5000 pulseva u 30 Pa Ar.

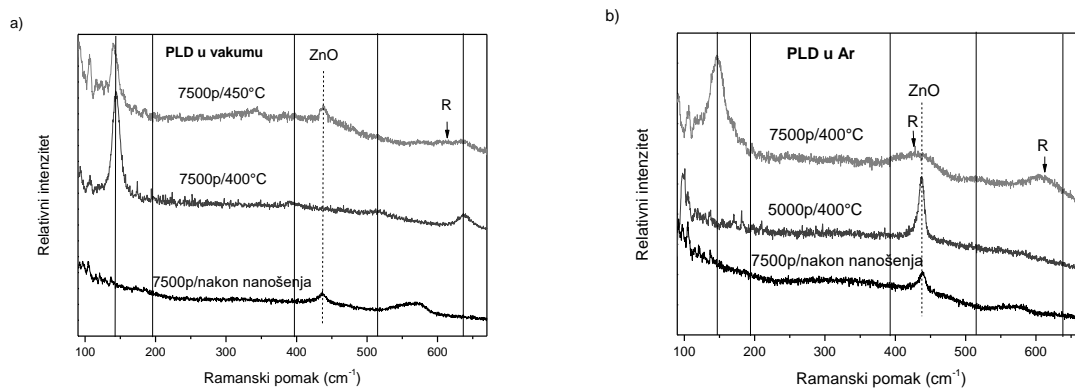


Slika 4.43. SEM mikrografija uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog korištenjem 7500 pulseva u 30 Pa Ar.



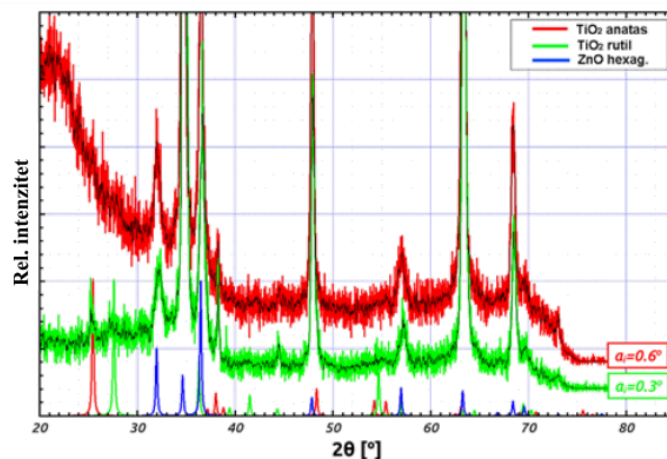
Slika 4.44. SEM mikrografija uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog korištenjem 7500 pulseva u vakuumu.

Nakon FE SEM karakterizacije uzoraka bilo je očito da nanošenje u argonu (slike 4.42. i 4.43.) dovodi do formiranja većih klastera nanočestica i grublje površine, dok nanošenje u vakuumu dovodi do formiranja glatkog sloja (slika 4.43.). Vidljivo je da je broj pulseva utjecao na oblik vrha nanoštapića (slike 4.42. do 4.44.). Kao optimirani parametri odabrani su broj pulseva 7500, te vakuum kao atmosfera tijekom PLD nanošenja TiO₂ sloja na ZNR. Slojevi su nakon nanošenja termički obrađeni na 400 °C, nešto niža temperatura od ustaljene literaturne vrijednosti od 450 °C jer je opaženo da je već na toj temperaturi dolazilo do početka faznog prijelaza u rutil.

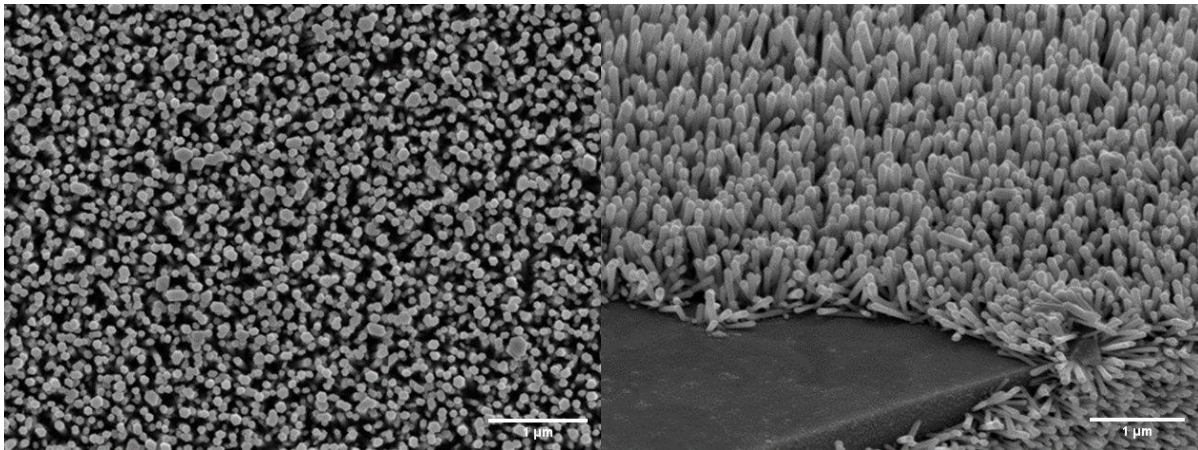


Slika 4.45. Ramanski spektar TiO₂ nanesenog PLD om: a) u vakuumu, b) u argonu. Pune crte označavaju vrpce anatas TiO₂, dok R označava rutilne vrpce.

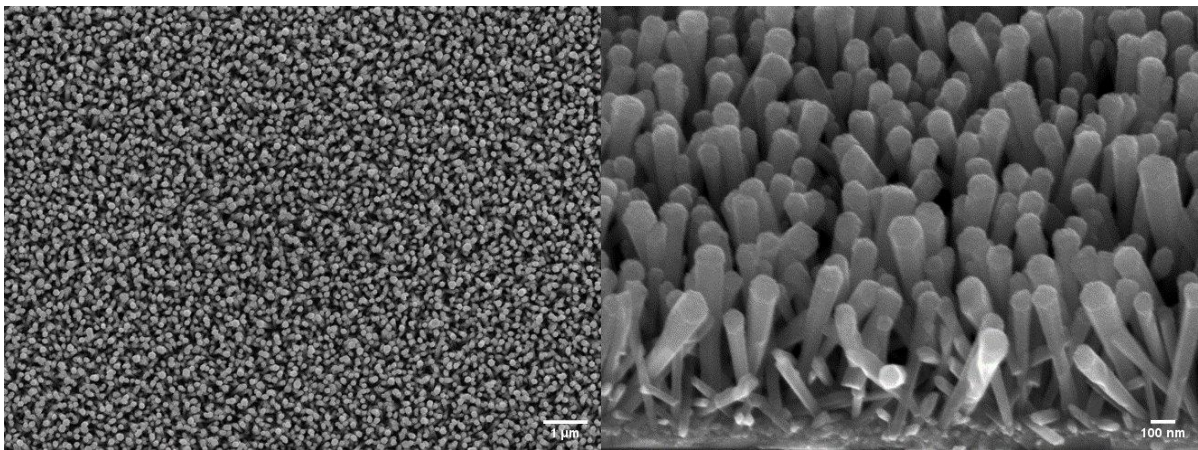
Iz Ramanskih spektara (slika 4.45.) se može zaključiti da je prije termičke obrade TiO₂ sloj bio amorfan, dok su uzroci nakon obrade na 400 °C pokazali vrpce karakteristične za anatas, uz tragove rutila. To je dodatno potvrđeno i GIXRD mjerenjima (slika 4.46.)



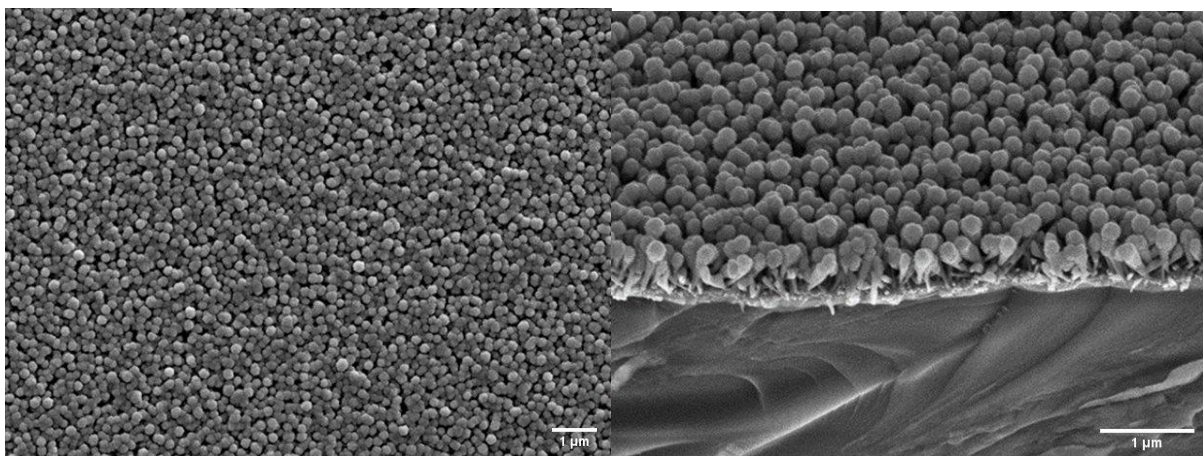
Slika 4.46. GIXRD difraktogrami ZnO@TiO₂ PLD uzoraka [133].



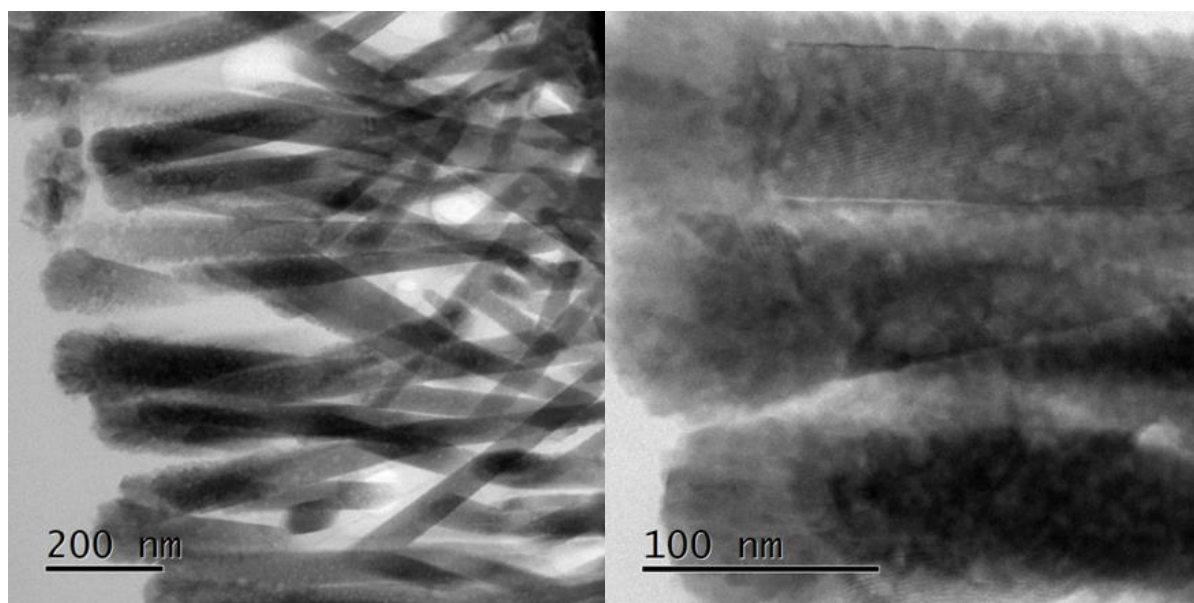
Slika 4.47. SEM mikrografija uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog MS u trajanju od 30 min.



Slika 4.48. SEM mikrografija uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog MS u trajanju od 60 min.



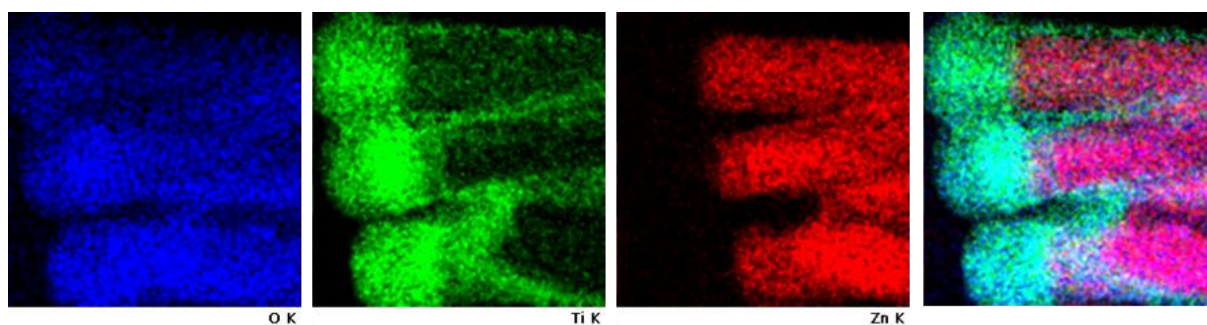
Slika 4.49. SEM mikrografija uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog MS u trajanju od 180 min.



a)

b)

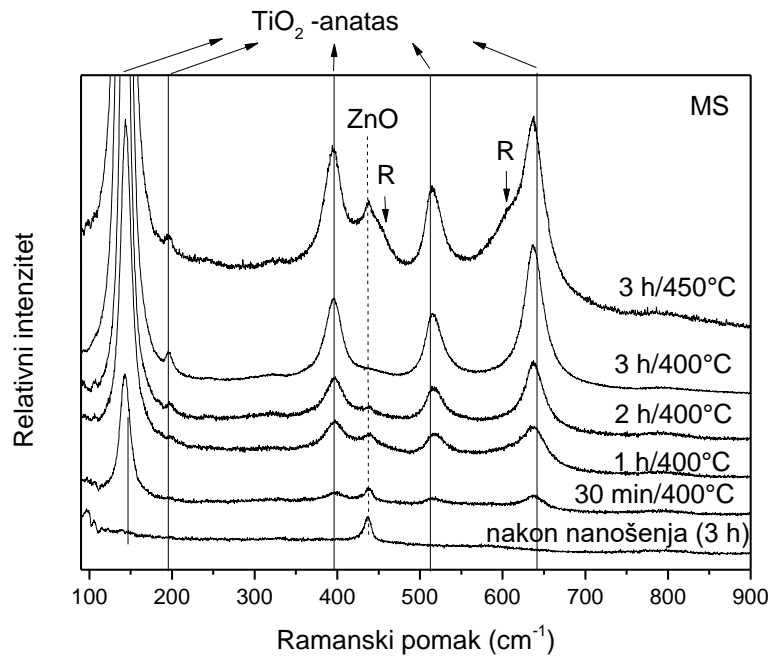
Slika 4.50. TEM mikrografija ZnO@TiO₂ uzoraka dobivenih MS u trajanju od 60 min.



Slika 4.51. EDS mape za kisik, titan, cink, te skupna mapa.

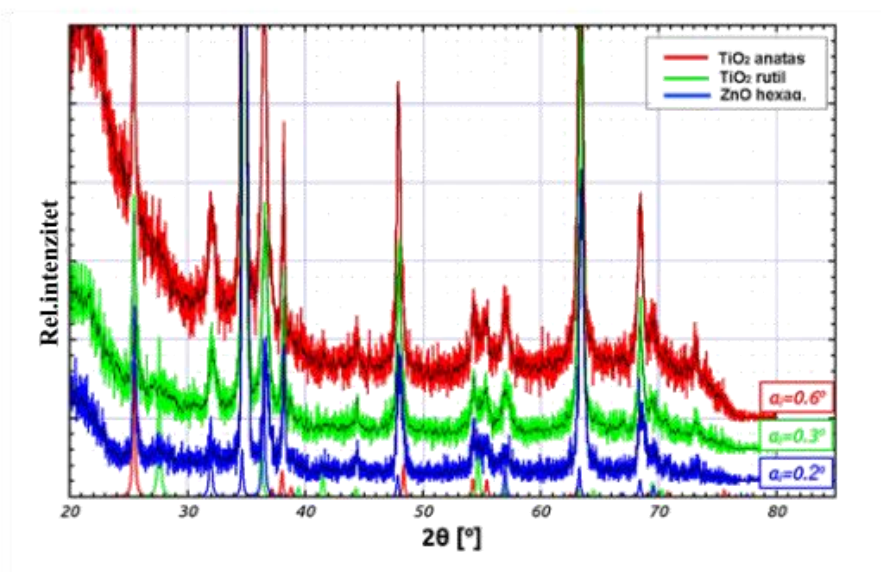
Magnetronskim rasprašenjem TiO₂ sloj se nanosio variranjem vremena nanošenja, u trajanju od 30, 60 i 180 min. Nakon FE SEM karakterizacije (slike 4.47. do 4.49.) zaključeno je da je optimalno trajanje nanošenja 30 min, sve više od toga dovodi do deformacije ZNR i potpunog prekrivanja površine. Uzorci su termički obrađeni na 450 °C kako bi se dobila kristalna struktura TiO₂ sloja.

TEM mikrografije (slika 4.50.) i EDS (slika 4.51.) pokazale su dodatno da je sloj TiO₂ formiran MS nanošenjem koncentriran na vrhu ZNR.

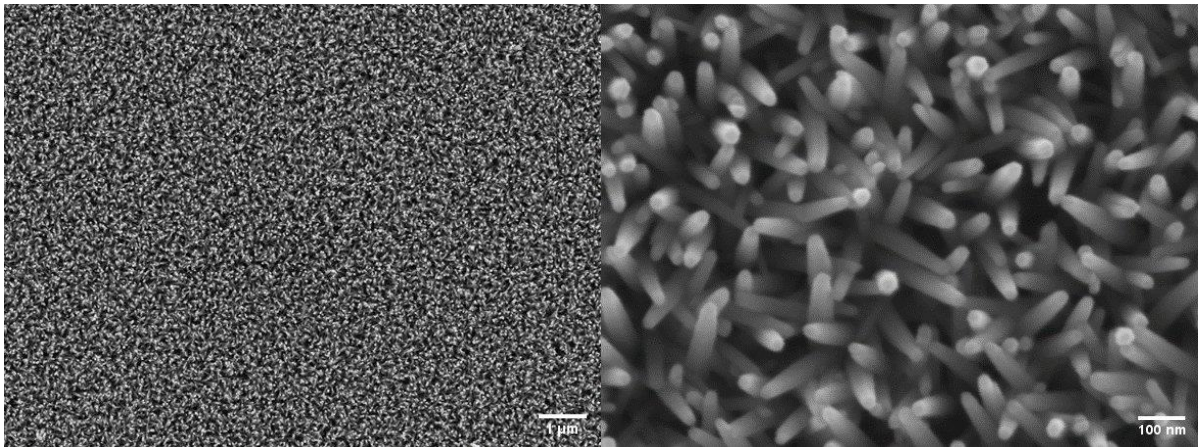


Slika 4.52. Ramanski spektar uzoraka ZnO@TiO₂ dobivenih MS (vrijeme nanošenja navedeno na grafu).

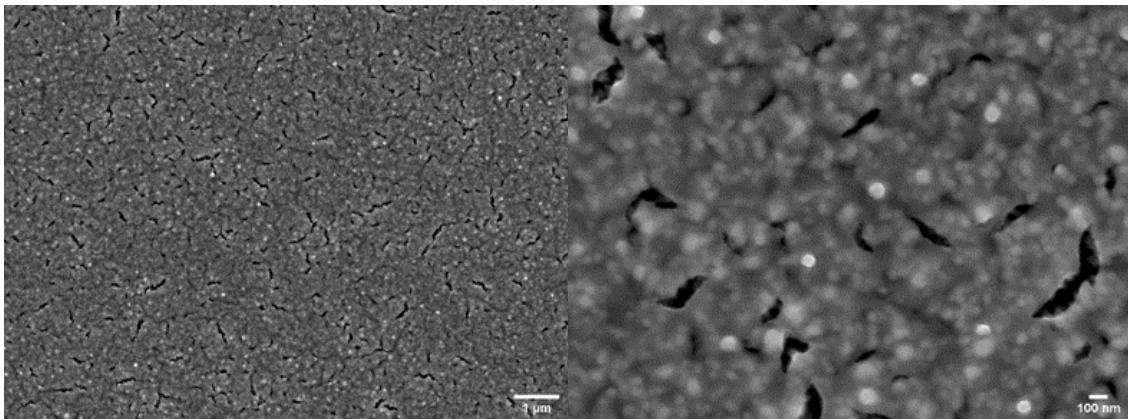
Slično kao kod PLD uzoraka prije termičke obrade TiO₂ sloj je bio amorfan, dok su nakon obrade na 400 °C uzorci su pokazali vrpce karakteristične za anatas, uz tragove rutila (slika 4.52.), što je potvrđeno GIXRD mjerenjima (slika 4.53.).



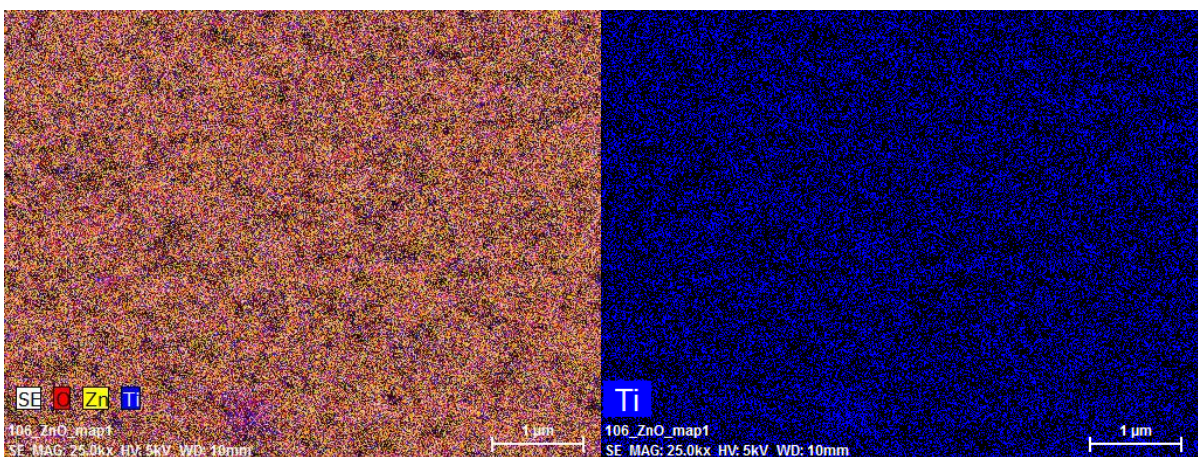
Slika 4.54. GIXRD difraktogrami ZnO@TiO₂ MS uzoraka (60 min nanošenja) [133].



Slika 4.54. SEM mikrografija uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog kemijskom metodom uz nanošenje 1 sloja.

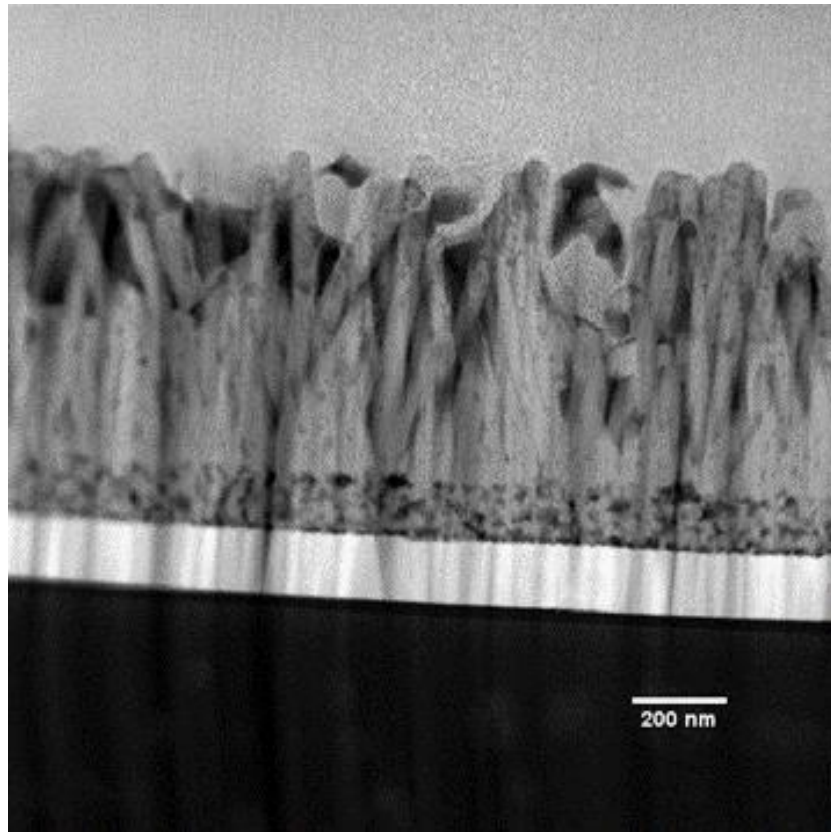


Slika 4.55. SEM mikrografija uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog kemijskom metodom uz nanošenje 3 sloja.

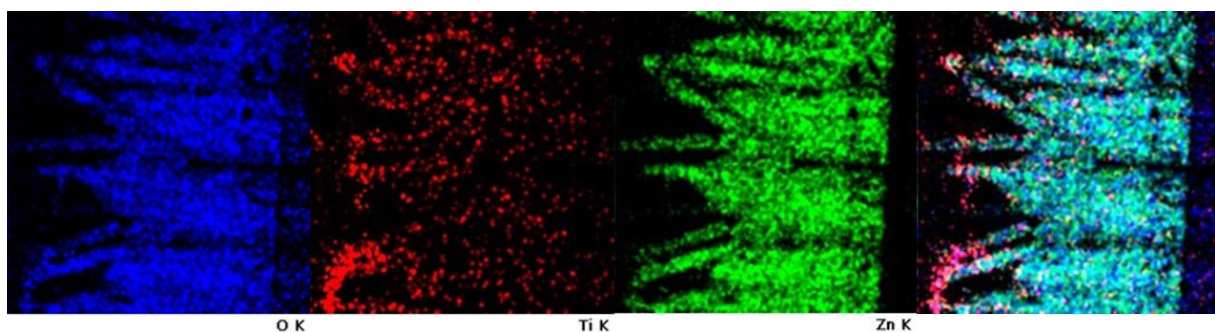


Slika 4.56. SEM EDS mape uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog kemijskom metodom uz nanošenje 1 sloja: a) skupna mapa, b) mapa za Ti.

Uzorci s kemijski nanesenim 1 slojem TiO_2 imali su najhomogeniju površinu (slika 4.54.), pa su i dodatno okarakterizirani i EDS mapiranjem, STEM i TEM EDS om (slike 4.56. 4.57). Iz rezultata je vidljivo da je jedino kod kemijske metode nanošenja sloj TiO_2 prisutan i između ZNR. Kod kemijski uzoraka s 3 sloja (slika 4.55) došlo je do potpunog prekrivanja ZNR slično kao kod MS uzoraka s trajanjem depozicije 3 h.

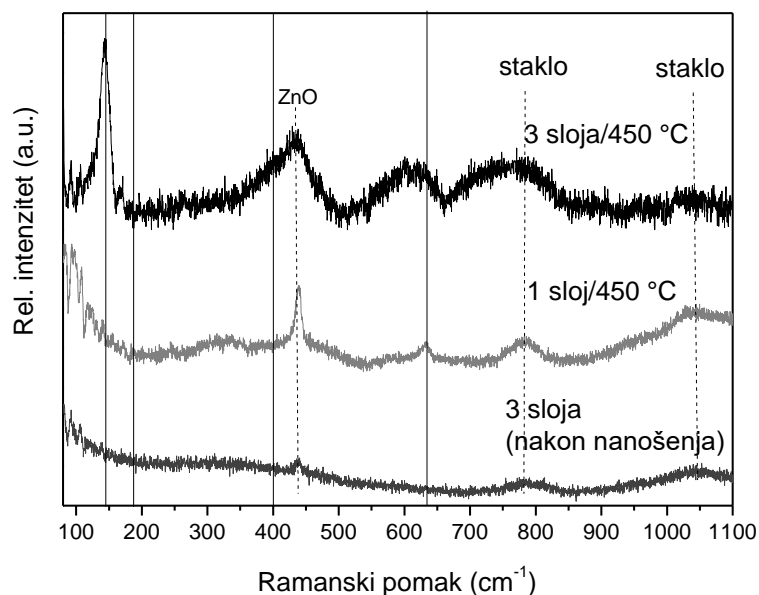


a)

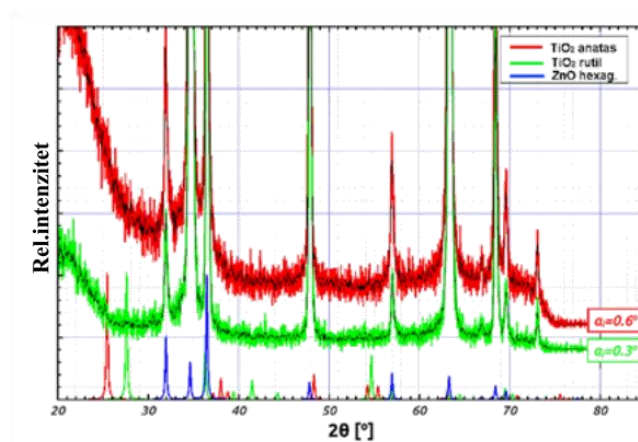


b)

Slika 4.57. a) STEM mikrografija, b) STEM EDS mape za kisik, titan i cink za uzorak ZnO@TiO_2 s kemijski nanesenim 1 slojem.



Slika 4.58. Ramanski spektar uzoraka ZnO@TiO₂ dobivenih kemijskom metodom (broj slojeva naglašen na grafu, pune crte označavaju vrpce TiO₂ anatase).



Slika 4. 59. GIXRD difraktogrami uzoraka ZnO@TiO₂ dobivenih kemijskom metodom [133].

Iz Ramanskih spektara (slika 4.58.) se može zaključiti da je prije termičke obrade TiO₂ sloj bio amorfan, dok su vrpce TiO₂ vidljive tek nakon obrade na 450 °C i nanošenja tri sloja, što je vjerojatno uzrokovano premalom debljinom samo jednog sloja koja bi se mogla okarakterizirati Ramanovom spektroskopijom te je potvrđena tek STEM i EDS analizom

kemijskih uzoraka s jednim slojem TiO₂. GIXRD (slika 4.59.) dao je slične rezultate kao RS, nisu vidljivi maksimumi za TiO₂.

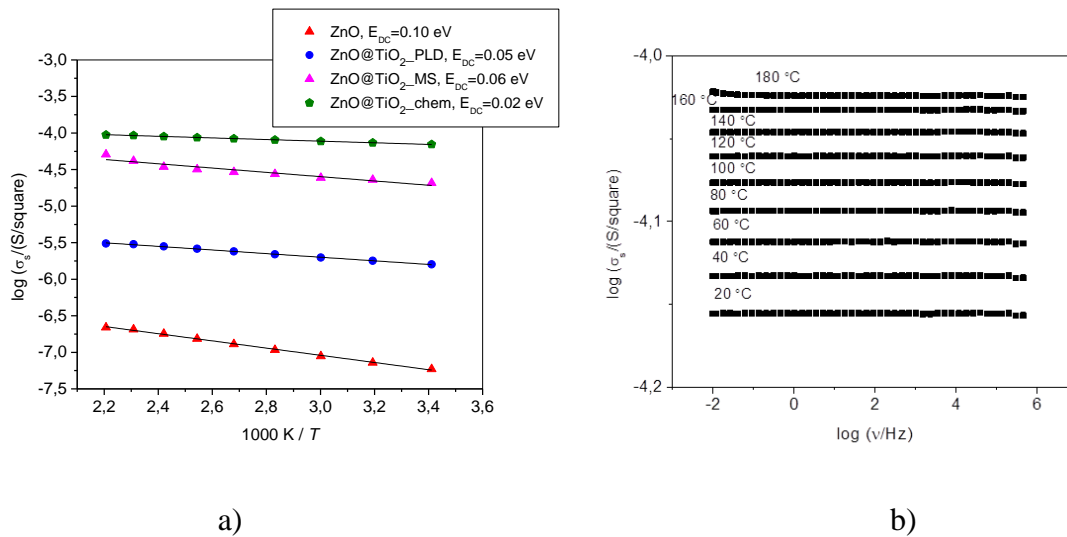
Tablica 4.9. Rezultati EDS mjerenja na uzorcima pripremljenim različitim metodama.

Uzorak/Uvjeti depozicije	Zn L (at%)	Ti K (at%)	O K (at%)	Si K (at%)
ZnONR@TiO ₂ – PLD (Ar, 7500 p)	44,6	3,0	49,2	3,2
ZnONR@TiO ₂ – PLD (vakuum, 7500 p)	23,8	8,8	56,8	10,6
ZnONR@TiO ₂ – MS (30 min)	37,5	5,0	54,0	3,5
ZnONR@TiO ₂ – MS (1 h)	37,8	7,9	53,3	1,0
ZnONR@TiO ₂ – MS (3 h)	18,6	19,2	61,6	0,6
ZnONR@TiO ₂ – kem (1 sloj)	40,7	1,3	51,2	6,8
ZnONR@TiO ₂ – kem (3 sloja)	28,8	4,2	54,8	12,2

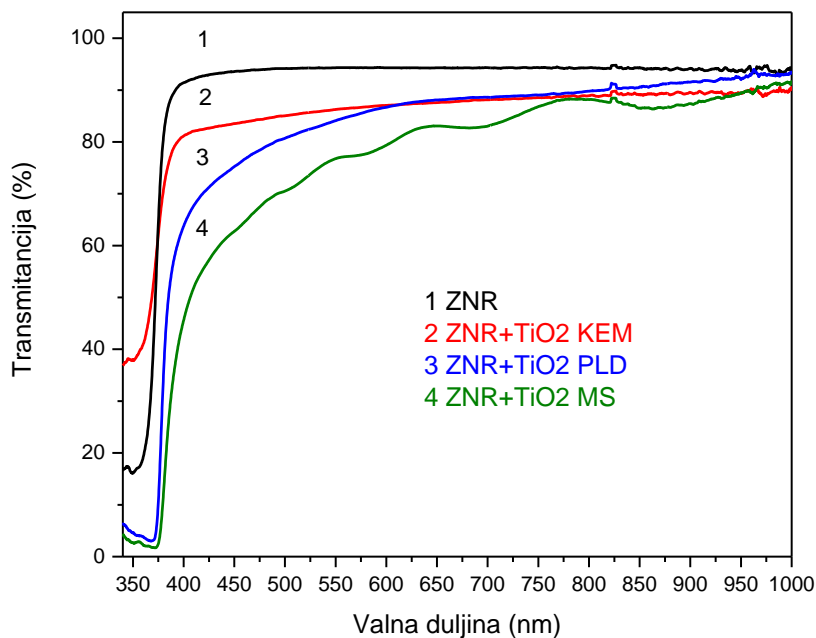
EDS mjerenja (tablica 4.9.) za odabrane uzorke iz sve tri metode pokazala su slične udjele Ti za kraće trajanje i manje slojeva (od 1 do 5%), dok najviše ali i očekivano odskake uzorak MS 3 h čija je površina u potpunosti bila prekrivena TiO₂ slojem.

Površinska električna vodljivost (provodnost) svih uzoraka pokazuje Arrheniusovu temperaturnu ovisnost, što je prikazano na slici 4.60. Prikazani su rezultati vodljivosti samo za po jedan uzorak dobiven svakom metodom (oni s najvišom vrijednosti vodljivosti) : 7500 pluseva u vakuumu, 30 min DC MS, 1 sloj kemijsko nanošenje. Svi ZnO@TiO₂ jezgra-ljuska kompoziti pripremljeni različitim metodama pokazuju višu površinsku vodljivost od čistih ZnO nanoštapića. Također, uzorak s 1 slojem nanesenim kemijskim nanošenjem pokazuje najvišu vodljivost, što se može povezati s morfologijom, tj. glatkim slojem TiO₂ koji jednoliko prekriva ZnO nanoštapiće. Takav homogeniji sloj, dobiven samo kemijskom metodom nanošenja, olakšava brži i lakši elektronski prijenos, što dovodi do više električne vodljivosti.

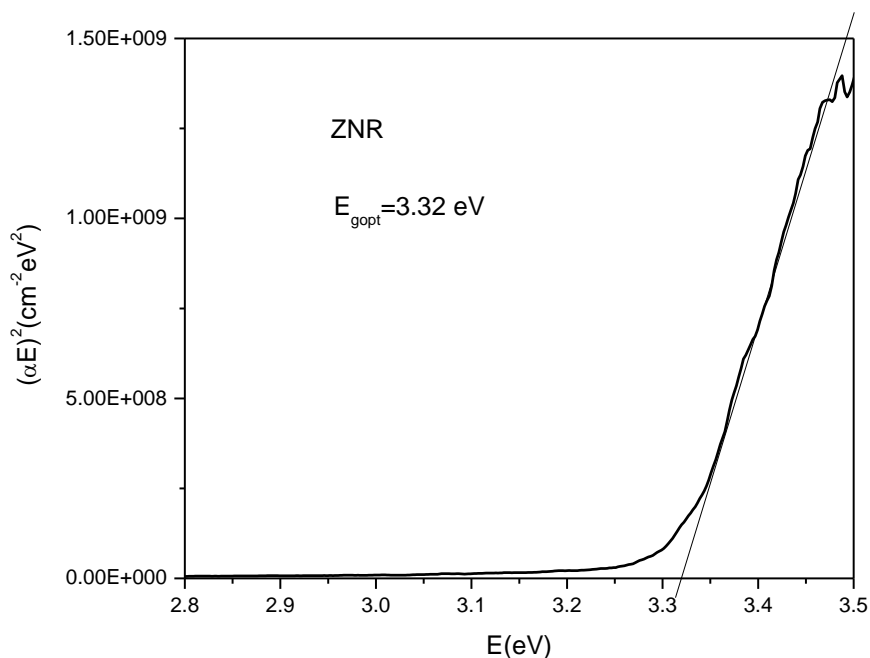
Na slici 4.60. b) se vidi da je vodljivost neovisna o frekvenciji pri različitim temperaturama za uzorke ZnO@TiO₂ dobivene kemijskom metodom. Dobiveni platoi vodljivosti, koji odgovaraju DC površinskoj vodljivosti, tipični su za brze elektronske transportne procese. Slični spektri dobiveni su i za uzorke kompozita dobivenih fizikalnim metodama nanošenja.



Slika 4.60. a) Arrheniusov prikaz temperaturne ovisnosti površinske vodljivosti ZnO nanoštapića i ZnO@TiO₂ jezgra ljuska kompozita pripremljenih različitim metodama. Vrijednosti DC aktivacijskih energija su dane na grafu, b) Spektri površinske vodljivosti pri različitim temperaturama za ZnO@TiO₂ kompozite pripremljene kemijskom metodom [133].



Slika 4.61. Transmittancija ZnO@TiO₂ kompozita, za uzorke dobivene: 1 sloj kemijskim nanošenjem ; 7500 pulseva u vakuumu; magnetronsko rasprašenje 30 min [133].



Slika 4.62. Određeni energijski procijep ZNR iz grafičkog prikaza $(\alpha E)^2$ nasuprot energiji fotona E; linija predstavlja fit za vrijednost $n = 1/2$ [133].

Energijski procijepi, E_g , za sve ZnO@TiO₂ kompozite procijenjeni su iz transmitancije, a primjer je prikazan na slici 4.62. Rezultati su dobiveni pretpostavljajući slično ponašanje kao za čiste praškaste (engl. *bulk*) materijale, korištenjem Tauc-Davis-Mott modela [134,135]:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad (4.4.)$$

Energijski procijepi iznosili su: 3,24 eV za PLD uzorak (7500 pulseva); 3,23 eV za MS uzorak (30 min) te 3,21 eV za kemijski uzorak (1 sloj).

Na slici 4.54. gdje su prikazani rezultati UV/Vis spektroskopije za ZnO@TiO₂ kompozite dobivene pomoću sve tri metode vidljive su razlike u transmitanciji koje se mogu korelirati sa strukturnim svojstvima i morfologijama pojedinih filmova, iako je količina deponiranog TiO₂ skoro jednaka u odabranim uzorcima (1 kem, sloj, MS 30 min, PLD 5000 pulseva).

Transmitancija kompozita je znatno niža od čistih ZnO nanoštapića što se može objasniti dodatnom apsorpcijom i raspršenjem upadne svjetlosti unutar TiO₂ sloja. Efekt je izraženiji pri nižim valnim duljinama (UV dio spektra). Niža apsorpcija predstavlja potencijalnu

zanimljivost za primjenu u fotonaponskim ćelijama, s obzirom da bi mogla poslužiti kao dodatna zaštita aktivnog sloja od fotodegradacije. Uzorak dobiven kemijskom metodom ima višu prozirnost zbog najhomogenijeg sloja. Vrijednosti energijskog procijepa više su od očekivanih, ali i dalje u skladu s električnim mjerenjima koja pokazuju niske energije aktivacije. Očekivano morfologija TiO₂ sloja utjecala je na električna i optička svojstva, te je upravo ona bitna za potencijalnu primjenu u fotonaponskim uređajima. Sami parametri pripreme u pojedinoj metodi utjecali su i na debljinu slojeva; deblji slojevi dobiveni su korištenjem više pulseva u PLD, dužim trajanjem MS nanošenja, te nanošenjem više kemijski pripremljenih slojeva SC tehnikom. Svi slojevi su zahtijevali dodatnu obradu na 400 °C kako bi TiO₂ kristalizirao. Odabrana je nešto niža temperatura od ustaljene literaturne vrijednosti od 450 °C jer je opaženo da je već na toj niskoj temperaturi dolazilo do početka faznog prijelaza u rutil. Iako se taj fazni prijelaz u *bulk* monokristalima događa na temperaturama od oko 1000 °C, znatno niže temperature faznog prijelaza se mogu objasniti prisustvom malih klastera amornog TiO₂ koji ubrzavaju prijelaz i na nižim temperaturama.

Električna mjerenja impedancijskom spektroskopijom pokazala su da kemijski pripremljen uzorak pokazuje karakteristike isključivo elektronske vodljivosti, te da je vodljivost u svim kompozitima ZnO@TiO₂ viša nego u slojevima pojedinačnih oksida. Kemijski uzorci imali su najbolju vodljivost i najvišu prozirnost upravo zbog nanošenja TiO₂ sloja iz otopine što olakšava homogeno pozicioniranje između ZNR i jednoliku raspodjelu po površini nanoštapića.

Usporedbom s kompozitima iz literature, npr. onima koje su pripravili Ahmadi i suradnici koji su korištenjem sol gel metode i metode oblaganja uranjanjem dobili transmitanciju od 69 % i niže od 40 % u dijelu ispod 450 nm [136], ovi uzorci su pokazali puno bolju vodljivost (između 10⁴ i 10⁶ Ω, tj. 1 i 10 Ω cm⁻¹, što je znatno niže od 177 Ω cm⁻¹) i veću prozirnost (niža od 50 %) u Vis dijelu spektra. S druge strane Giannakopoulou i suradnici [137] dobili su uzorke kompozita nešto bolje prozirnosti nego naši uzorci no razlika se može objasniti time što su oni imali tanje filmove (do 60 nm) dok je debljina naših filmova oko 300 nm.

5 Zaključci

Pripravljene su nanostrukturirani tanki filmovi ZnO, TiO₂ te njihovi kompoziti. Na pripremljenim uzorcima ispitana su strukturna, električna i optička svojstva ovisno o uvjetima rasta nanostrukture. Kao metode pripreme, nanošenja i rasta korištene su kemijske metode, te fizikalne; pulsna laserska depozicija i magnetronsko rasprašenje.

Tanki filmovi ZnO i aluminijem dopiranog ZnO dobiveni su korištenjem modificiranog sol-gel postupka te tehnikom rotacijskog oblaganja. Utvrđeno je da na svojstva filmova ima utjecaj broja slojeva u pripremljenoj konfiguraciji, udjela aluminija te razmjera termičke obrade. Karakterizacija metodama SEM, EDS, XRD i RS potvrđuje pripremu homogenih i kristalnih filmova. Udio aluminija tijekom sinteze nije značajno utjecao na morfološka svojstva, ali je utjecao na mali pomak energijskog procijepa. Kako bi se potvrdila uspješnost dopiranja ZnO filmova provedena je EDS analiza. Kako bi se postigla zadovoljavajuća vodljivost bilo je potrebno nanositi i više od 10 slojeva filma čime se značajno izgubilo na prozirnosti uzoraka u vidljivom dijelu spektra, te je zaključeno da korištenje samo kemijskih metoda nije dovoljno kako bi se pripravili filmovi zadovoljavajuće vodljivosti i prozirnosti.

Tanki filmovi ZnO iskorišteni su kao prvi korak u rastu nanostrukturiranog ZNR filma. Različite nanostrukture ZnO dobivene su korištenjem metode rasta iz otopine te hidrotermalne metode. Karakterizacija je provedena SEM, TEM, XRD i RS metodama. Potvrđen je usmjereni rast, te visoka kristaliničnost filmova. Zaključeno je da promjenom uvjeta reakcije moguće vrlo lako kontrolirati izgled, duljinu te gustoću ZNR. Iz električnih mjerenja razvidno je da dodatak Al utječe na povećanje vodljivosti filmova, te da su u filmovima procesi prijenosa elektrona toplinski aktivirani. ZNR su korišteni kao ETL sloj u PSC ćelijama. Iz rezultata je razvidno da korištenje perovskita bez metilamonij kationa značajno utječe na smanjenje električne histereze i samu stabilnost ćelija. Niski FF te manja efikasnost u usporedbi sa ZnO ETL slojem u literaturi ukazuju da kompleksna morfologija nanostrukturiranog ZNR sloja zahtijeva dugotrajnu optimizaciju kako tog sloja tako i granice sa slojevima iznad i ispod u samoj fotonaponskoj ćeliji. Svrha optimizacije je povećanje efikasnosti i stabilnosti ćelija u smislu postizanja kompetitivnih efikasnosti sa ćelijama temeljenim na TiO₂ ETL sloju.

Nanostrukturirani TiO₂ filmovi pripremljeni su jednostavnom elektrokemijskom metodom anodizacije Ti-folije. Ispitan je utjecaj dodatka vode na morfološka svojstva. Optimirane vrijednosti korištene su u daljnjim sintezama TiNT koje su modificirane za potrebe fotokatalitičkih ispitivanja. Kako bi se omogućila apsorpcija svjetlosti u vidljivom i infracrvenom području i na taj način povećala fotokatalitička aktivnost TiO₂ nanostruktura, sastav pripremljenih uzoraka je dodatno modificiran, dekoracijom površine s Ag i Cu česticama, u redukcijskoj atmosferi. Analizom TEM, EDS te UV/Vis potvrđena je homogena raspodjela Ag nanočestica, te pomak energijskog procijepa u odnosu na čiste TiNT. Dokazano je da se fotokatalitička djelotvornost povećala sinergijskim učinkom apsorpcije u UV dijelu spektra (čisti TiO₂) i vidljivom dijelu spektra (kombinirani efekt površinske plazmonske rezonancije srebrnih nanočestica i formiranja Ti³⁺ oksidacijskog stanja nakon redukcijskog tretmana). Korištenjem bakra fotokatalitičke aktivnosti pokazala su povećanje aktivnosti u usporedbi s nemodificiranim TiO₂ filmom. Pripremljeni fotokatalitički filmovi su dobro pričvršćeni na površinu i najvažnije, lako uklonjivi iz otopine po završetku reakcije. Korištenjem jeftinih metoda pripreme kao što su anodizacija i dekoracija primjenom rotacijskog oblaganja ili taloženja u otopini pod UV svjetlom, moguće je proizvodnju navedenih fotokatalizatora podići na industrijsku razinu.

Za pripremu kompozita ZnO@TiO₂ korištene su tri različite metode nanošenja TiO₂ sloja na ZNR sloj. TiO₂ ljuska je pokazala vrlo različite konfiguracije u smislu debljine slojeva, morfologije, električnih i optičkih svojstva ovisno o primijenjenoj metodi i parametrima nanošenja. Deblji slojevi dobiveni su korištenjem više pulseva u PLD, dužim trajanjem MS nanošenja, te nanošenjem više kemijski pripremljenih slojeva SC tehnikom. Električna mjerenja impedancijskom spektroskopijom pokazala su da kemijski uzorak ima čistu elektronsku vodljivost, te da je vodljivost u svim kompozitima ZnO@TiO₂ viša nego u samim slojevima pojedinačnih oksida. Kemijski uzorci imali su najbolju vodljivost i najvišu transmisiju upravo zbog nanošenja TiO₂ sloja iz otopine što olakšava homogenu infiltraciju između ZNR i jednoliku raspodjelu po površini nanoštapića. Na optimiranim tankim filmovima ZnO@TiO₂ valja ispitati fotokatalitičku aktivnost te primjenjivost u fotonaponskim ćelijama kao ETL. Korištenje tankih filmova ZnO@TiO₂ kao ETL podrazumijeva i dodatnu obradu površine na koju se vežu aktivni slojevi, kako bi se osiguralo efikasnije razdvajanje ekscitona na granici faza i time značajno povećala efikasnost i stabilnost samih ćelija.

6 Literatura

- [1] The European Commission, COMMISSION RECOMMENDATION of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial, Official Journal of the European Union, 54 (2011) 38-40.
- [2] S. Kurajica, S. Lučić – Blagojević, Uvod u nanotehnologiju, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017.
- [3] C. Buzea, I. Pacheco, Nanomaterials and their Classification. In: EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials. Advanced Structured Materials, vol 62. Springer, New Delhi, 2017.
- [4] J. M. Tour, Top-Down versus Bottom-Up Fabrication of Graphene-Based Electronics, Chemistry of Materials, 26 (2014) 163 – 171.
- [5] S. H. Cha, S-S. Kim, S. K. Cho, J. J. Kim, Bottom-Up Filling Using Electrochemical Oxidation on Patterned Wafers, Electrochemical and Solid-State Letters, 8 (2005) 170-172.
- [6] A. Janotti, C. G Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 490-501.
- [7] C. Jagadish, S. J. Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, Elsevier Ltd., Amsterdam, 2006.
- [8] N. Aggarwal, A. Vasishth, B. Singh, Investigation of room temperature ferromagnetic behaviour in dilute magnetic oxides. Integrated Ferroelectrics, 186 (2018) 10–16.
- [9] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, J. Appl. Phys, 98 (2005) 041301
- [10] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering, Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L280
- [11] Guojia Fang, Dejie Li, Bao-Lun Yao, Fabrication and vacuum annealing of transparent conductive AZO thin films prepared by DC magnetron sputtering, Vacuum, 68 (2002) 363-372.
- [12] P. Wagner, R. Helbig, The Hall effect and the anisotropy of the mobility of the electrons in ZnO, J. Phys. Chem. Solids, 35 (1974) 327-335.
- [13] Z. L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) R829

- [14] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, Optical Properties of ZnO Nanostructures, *SMALL*, 2 (2006) 944-961.
- [15] J. Y. Lao, J. W. Wen, Z. F. Ren, Hierarchical ZnO nanostructures, *Nano Lett.* 2 (2002) 1287–1291.
- [16] J. Cui, Zinc oxide nanowires, *Mat. Char.* 64 (2012) 43-52.
- [17] S.K. Lim, S.H. Hong, S.H. Hwang, W.M. Choi, S. Kim, H. Park, M. G. Jeong, Synthesis of Al-doped ZnO Nanorods via Microemulsion Method and Their Application as a CO Gas Sensor. *J. Mater. Sci. Technol.* 31 (2015) 639-644.
- [18] Y. M. Sung, F. C. Hsu, Y. F. Chen, Improved charge transport in inverted polymer solar cells using surface engineered ZnO-nanorod array as an electron transport layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 125 (2014) 239-247
- [19] E. Placzek-Popko, K. Gwozdz, Z. Gumienny, E. Zielony, R. Pietruszka, B. S. Witkowski, L. Wachnicki, S. Gieraltowska, M. Godlewski, W. Jacak, L. B. Chang, Si/ZnO nanorods/Ag/AZO structures as promising photovoltaic plasmonic cells. *J Appl Phys* 117 (2015) 193101
- [20] D. Zhang, Z. Xue, Q. Wang, The mechanisms of blue emission from ZnO films deposited on glass substrate by rf magnetron sputtering, *J. Phys. D Appl. Phys.* 35 (2002) 2837-2840.
- [21] J.H. Choi, H. Tabata, T. Kawai, Initial preferred growth in zinc oxide thin films on Si and amorphous substrates by a pulsed laser deposition, *J. Cryst. Growth* 226 (2001) 493-500.
- [22] H. Yu, Z. Zhang, M. Han, X. Hao, F. Zhu, A General Low-Temperature Route for Large-Scale Fabrication of Highly Oriented ZnO Nanorod/Nanotube Arrays, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 2378 -2379.
- [23] L. Schmidt-Mende, J. L. MacManus-Driscoll, ZnO – nanostructures, defects, and devices, *Materials today* 10 (2007) 40-48.
- [24] J-G. Li, T. Ishigaki, X. Sun, Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties, *J. Phys. Chem.*, 111 (2007) 4969-4976.
- [25] Q. Guo, C.Zhou, Z. Ma, X. Yang, Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1901997
- [26] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst, *Catalyst*, 3 (2013) 36 – 73.
- [27] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer, Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR, *J. Phys. Chem. B.*, 107 (2003) 4545 – 4549.

- [28] T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii, S. Ito, A Patterned TiO₂(Anatase)/TiO₂(Rutile) Bilayer-Type Photocatalyst: Effect of the Anatase/Rutile Junction on the Photocatalytic Activity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 2935.
- [29] Z. Song, J. Hrbek, R. Osgood, Formation of TiO₂ Nanoparticles by Reactive-Layer-Assisted Deposition and Characterization by XPS and STM, *Nano Lett.* 2005, 5, 7, 1327–1332
- [30] M. Assefpour-Dezfuly, C. Vlachos, E.H. Andrews, Oxide morphology and adhesive bonding on titanium surfaces, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 3626
- [31] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 629
- [32] J.M. Macák, H. Tsuchiya, P. Schmuki, Self-organized nanotubular TiO₂ matrix as support for dispersed Pt/Ru nanoparticles: Enhancement of the electrocatalytic oxidation of methanol, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2100
- [33] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki, Smooth Anodic TiO₂ Nanotubes, *Angew. Chem.Int. Ed.* 44 (2005) 7463-7465.
- [34] Z. Liu, X. Zhang, S. Nishimoto, T. Murakami, A. Fujishima, Efficient Photocatalytic Degradation of Gaseous Acetaldehyde by Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 8547
- [35] K. Zhu, N.R. Neale, A. Miedaner, A.J. Frank, Enhanced power conversion efficiency of quantum dot sensitized solar cells with near single-crystalline TiO₂ nanohelices used as photoanodes, *Nano Lett.* 7 (2007) 867-879.
- [36] G.F. Ortiz, I. Hanzu, T. Djenizian, P. Lavela, J.L. Tirado, P. Knauth, A novel architected negative electrode based on titaniananotube and iron oxidenanowire composites for Li-ion microbatteries, *Chem. Mater.* 21 (2009) 4041-4046.
- [37] H. Tsuchiya, J.M. Macak, A. Ghicov, P. Schmuki, Self-Organization of Anodic Nanotubes on Two Size Scales, *Small* 2 (2006) 888-891.
- [38] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [39] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, X. Yang, Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1901997
- [40] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst, *Catalyst*, 3 (2013) 36 – 73.

- [41] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer, Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR, *J. Phys. Chem. B.*, 107 (2003) 4545 – 4549.
- [42] T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii, S. Ito, A Patterned TiO₂(Anatase)/TiO₂(Rutile) Bilayer-Type Photocatalyst: Effect of the Anatase/Rutile Junction on the Photocatalytic Activity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 2935.
- [43] A. Mills, C. O'Rourke, K. Moore, Correlation between the photocatalysed oxidation of methylene blue in solution and the reduction of resazurin in a photocatalyst activity indicator ink (Rz Paii), *Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry*, 330 (2016) 86-89.
- [44] B. Liu, X. Zhao, C. Terashima, A. Fujishima, K. Nakata, Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 8751
- [45] C. S. Turchi, D. F. Ollis, Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack, *Journal of Catalysis*, 122 (1990) 178 – 192.
- [46] P. Pichat, *Photocatalysis and water purification from fundamentals to recent applications*, 1stedn, Wiley-VCH, Germany, 2013.
- [47] S. Rehman, R. Ullah, A. M. Butt, N. D. Gohar, Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 560 – 569.
- [48] T. Kochuveedu, D – P. Kim, D. H. Kim, Surface-Plasmon-Induced Visible Light Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanospheres Decorated by Au Nanoparticles with Controlled Configuration, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 2500 – 2506.
- [49] B. L. He, B. Dong, H. L. Lin, Preparation and electrochemical properties of Ag-modified TiO₂ nanotube anode material for lithium-ion battery, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 425-430.
- [50] G.Colón, M.Maicu, M. C.Hidalgo, J. A. Navío, Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67 (2006) 41-51.
- [51] S. Zhan, J. Yang, Y. Liu, N. Wang, J. Dai, H. Yu, X. Gao, Y. Li, Mesoporous Fe₂O₃-doped TiO₂ nanostructured fibers with higher photocatalytic activity, *Journal of Colloid and Interface Science*, 355 (2011) 328-333.
- [52] Z. Xu, M. Zhang, J. Wu, J. Liang, L. Zhou, B. Lu, Visible light-degradation of azo dye methyl orange using TiO₂/β-FeOOH as a heterogeneous photo-Fenton-like catalyst, *Water Sci Technol* 68 (2013) 2178–2185.

- [53] Z. Jinfeng, Y. Yunguang, L. We, Preparation, Characterization, and Activity Evaluation of CuO/F-TiO₂ Photocatalyst, *International Journal of Photoenergy* (2012) 139739
- [54] W.Q. Han, Y. Zhang, Phases TinO_{2n-1}TinO_{2n-1} Nanowires: Formation, Optical, and Transport Properties, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 203117-3.
- [55] Y. C. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, Doped TiO₂ and TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications, *ChemPhysChem* 11 (2010) 2698-2713.
- [56] <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>
- [57] He, Y. Cai, H. Zhang, C. Liang, Photocatalytic degradation of organic pollutants with Ag decorated free – standing TiO₂ nanotube arrays and interface electrochemical response, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 475 – 480.
- [58] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, 238 (2009) 253 – 278.
- [59] S. Banerjee, S. C. Pillai, P. Falaras, K. E. O'Shea, J. A. Byrne, D. D. Dionysiou, New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 (2014) 2543
- [60] Kah Hon Leong, Bee Ling Gan, Shaliza Ibrahim, Pichiah Saravanan, Synthesis of surface plasmon resonance (SPR) triggered Ag/TiO₂ photocatalyst for degradation of endocrine disturbing compounds, *Appl. Surf. Sci.*, 319 (2014) 128-135.
- [61] J. Jana, M. Ganguly, T. Pal, Enlightening surface plasmon resonance effect of metal nanoparticles for practical spectroscopic application, *RSC Adv.*, 6 (2016) 86174-86211.
- [62] B. O. Regan, M. Gratzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature* 353 (1991) 737-740.
- [63] Y. Bai, Y. M. Cao, J. Zhang, M. K. Wang, R. Z. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, High-performance dye-sensitized solar cells based on solvent-free electrolytes produced from eutectic melts, *Nat. Mater.* 7 (2008) 626-630.
- [64] A. Kojima; K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *Journal of the American Chemical Society*. 131 (2009): 6050–6051.
- [65] Y. Wang, M. Zhong, L. Chai, Effective control of the length of ZnO-TiO₂ nanorod arrays as electron transport layer of perovskite solar cells with enhanced performance, *Mater. sci. semicond. process.* 91 (2019) 66–72.
- [66] P. P. Boix, K. Nonomura, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells, *Materials Today*, 17 (2014) 16-23.

- [67] Y. Da, Y. Xuan, Q. Li, Quantifying energy losses in planar perovskite solar cells, *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 74 (2018) 206-213.
- [68] J. Zhang, W. Zhang, H. M. Cheng, R. P. Silva, Critical review of recent progress of flexible perovskite solar cells, *Materials Today*, 39 (2020) 66-88.
- [69] N. A. Talik, Y. B. Kar, S. Noradhliya, M. Tukijan, C. L. Wong, Review on recent Developments on Fabrication Techniques of Distributed Feedback (DFB) Based Organic Lasers, *Journal of Physics: Conf. Series* 914 (2017) 012032
- [70] M. N. R. Ashfold, R. P. Doherty, N. G. Ndifor-Angwafor, D. J. Riley, Y. Sun, The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8679-8683.
- [71] M. A. Mahmood, S. Jan, I. A. Shah, I. Khan, Growth Parameters for Films of Hydrothermally Synthesized One-Dimensional Nanocrystals of Zinc Oxide, *Int. J. Photoenergy* (2016) 3153170.
- [72] S. Goto, N. Fujimura, T. Nishihara, T. Ito, Heteroepitaxy of zinc oxide thin films, considering non-epitaxial preferential orientation, *J. Cryst. Growth*, 115 (1991) 816-820.
- [73] K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandaya, Transparent Conductors—A Status Review, *Thin Solid Films*, 102 (1983) 1-46.
- [74] A. Van der Drift, Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers, *Philips Res. Rep.*, 22 (1967) 267-288.
- [75] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11 (2007) 3–18.
- [76] N. Nyein, W. K. Tan, G. Kawamura, A. Matsuda, Z. Lockman, TiO₂ nanotube arrays formation in fluoride/ethylene glycol electrolyte containing LiOH or KOH as photoanode for dye – sensitized solar cell, *J. Photochem. Photobiol. A*, 343 (2017) 33 –39.
- [77] Z. Lockman, S. Sreekantan, S. Ismail, L. Schmid – Mende, J. L. MacManus – Driscoll, Influence of anodisation voltage on the dimension of titania nanotubes, *J. Alloys Compd*, 503 (2010) 359 – 364.
- [78] M. Michalska-Domańska, P. Nyga, M. Czerwiński, Ethanol-based electrolyte for nanotubular anodic TiO₂ formation, *Corrosion Science*, 134 (2018) 99 – 102.
- [79] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shasheen, N. Jisrawi, Y.H. Min lee, W.L. McLean and M. Croft, Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 619-625.

- [80] X.D. Wu, D. Dijkkamp, S.B. Ogale, A. Inam, E.W. Chase, P.F. Miceli, C.C. Chang, J.M. Tarascon and T. Venkateshan, Pulsed laser etching of high Tc superconducting films, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 861-868.
- [81] K. Hubler, in: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* eds. D.B. Chrisey and G.K. Hubler (Wiley, New York, 1994)
- [82] J. Gonzalo, C. N. Afonso, I. Madariaga, Expansion dynamics of the plasma produced by laser ablation of BaTiO₃ in a gas environment, *Journal of Applied Physics*, 81 (1997) 951-958.
- [83] D.B. Geohegan, Physics and diagnostics of laser ablation plume propagation for high-Tc superconductor film growth, *Thin Solid Films* 220 (1992) 138-145.
- [84] A Simple Overview of Pulsed Laser Deposition (PLD), Oxford Instruments
- [85] A. Thornton and A. S. Penfold, Cylindrical Magnetron Sputtering, In: J. L. Vossen and W. Kern (eds.), *Thin Film Processes*, Academic Press, New York, 1978.
- [86] R. K. Waits, Planar magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology* 15 (1987) 179–187.
- [87] A. E. Wendt, M. A. Lieberman, Spatial structure of a planar magnetron discharge. *Journal of Vacuum Science and Technology A* 8 (1990) 902–907.
- [88] A. V. Kozyrev, N. S. Sochugov, K. V. Oskomov, A. N. Zakharov, A. N. Odivanova, Optical studies of plasma inhomogeneities in a high-current pulsed magnetron discharge. *Plasma Physics Reports* 37 (2011) 621–627.
- [89] <https://www.alcatechnology.com/en/blog/magnetron-sputtering/>
- [90] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2005)
- [91] A. Gajović, Istraživanje sustava TiO₂/ZrO₂ između mikro- i nanočestica, 2003., doktorska disertacija, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb
- [92] Raman products, Technical note no.1350, Raman RXN Systems, 2002.
- [93] W. C. Nixon, The general principles of scanning electron microscopy, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. B.* 261 (1971) 45-50.
- [94] <https://www.kisspng.com/png-scanning-electron-microscope-scanning-transmission-1319598>
- [95] D. Alderton, X-Ray Diffraction (XRD), *Encyclopedia of Geology (Second Edition)*, Academic Press, (2021) 520-531.
- [96] <https://jascoinc.com/learning-center/theory-of-spectroscopy/uv-vis-spectroscopy/>

- [97] C. Bof Bufon, C. Vervacke, D. J. Thurmer, M. Fronk, G. Salvan, S. Lindner, Susi, M. Knupfer, D. Zahn, O. G. Schmidt, Determination of the Charge Transport Mechanisms in Ultrathin Copper Phthalocyanine Vertical Heterojunctions, *Journal of Physical Chemistry C*. 118 (2014) 7272–7279.
- [98] D. Conklin, S. Nanayakkara, T. H. Park, M. F. Lagadec, J. T. Stecher, M. J. Therien, D. A. Bonnell, Electronic Transport in Porphyrin Supermolecule-Gold Nanoparticle Assemblies, *Nano Letters*, 12 (2012) 2414–2419.
- [99] J. R. Macdonal, W. B. Johnson, *Fundamentals of Impedance Spectroscopy*, Chapter 1, 2018 John Wiley & Sons, Inc.
- [100] John F Moulder et al , *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1995, , Ulvac Phi
- [101] M. Zenkiewicz, Methods for the calculation of surface free energy of solids, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 24 (2007) 137-145.
- [102] V. Mandić, M. Plodinec, I. Kerekovic, K. Juraic, V. Janicki, D. Gracin, A. Gajović, A. Moguš-Milanković, M. G. Willinger, Tailoring anatase nanotubes for the photovoltaic device by the anodization process on behalf of microstructural features of titanium thin film. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2017, 168, 136–145.
- [103] Lausi, A. The MCX project: a powder diffraction beamline at ELETTRA. *Synchrotron Radiat. Nat. Sci.* 2006, 5, 5.
- [104] I. Grčić, I. Brnardić, D. Mutavdžić Pavlović, V. Mandić, S. Papić, Photocatalytic Activity of Synthesized Titanate Nanotubes and Nanoribbons vs. Commercial TiO₂ under Artificial Solar and Visible Irradiation using 17β-Estradiol as Model Micropollutant, *Desalin. Water Treat.* 67 (2017) 300–308.
- [105] B. Trček, D. Žigon, V. Kramarič Zidar, P. Auersperger, Profiles of the benzotriazole pollutant transformation products in an urban intergranular aquifer, *Water Res.* 144 (2018) 254-264.
- [106] S. Guillemin, V. Consonni, E. Appert, E. Puyoo, L. Rapenne, H. Roussel, Critical Nucleation Effects on the Structural Relationship Between ZnO Seed Layer and Nanowires. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 25106–25111.
- [107] M. Ohyama, H. Kouzuka, T. Yoko, Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution. *Thin Solid Films* 1997, 306,
- [108] L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, P. Yang, General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds. *Nano Lett.* 2005, 5, 1231–1236.

- [109] J.M. Nambala, A. G. Nel, B. W. Machatine, E. G. Mwakikunga, K. Njoroge, A. G. M. Maabong, M. Das Diale, Role of substrate and annealing temperature on the structure of ZnO and $\text{Al}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films for solar cell applications, *Physica B* 480 (2016) 72-79.
- [110] A. K. Yadav, P. Singh, A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy, *RSC Adv.*, 2015, 5, 67583
- [111] M.B. Shahzada, Y. Q.Hong, L. X. Wang, A study on the Al doping behavior with sol aging time and its effect on structural and optical properties of sol-gel prepared ZnO thin films, *Thins Solid Films*, 534, pp. 242-248, (2013)
- [112] Y. Liu, W. Gao, Growth process, crystal size and alignment of ZnO nanorods synthesized under neutral and acid conditions, *J. Alloys Compd*, 629 (2015) 84-91
- [113] J. L. Gomez, O. Tigli, Zinc oxide nanostructures: from growth to application, *J. Mater Sci.* 48 (2013) 612-624.
- [114] J. Song, S. Lim, Effect of Seed Layer on the Growth of ZnO Nanorods, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 2, 596-600.
- [115] S. Warule, N. S. Chaudhari, B. B. Kale, M. A. More, Novel sonochemical assisted hydrothermal approach towards the controllable synthesis of ZnO nanorods, nanocups and nanoneedles and their photocatalytic study, *CrystEngComm*, 2009, 11, 2776-2783.
- [116] P. Boryło, K. Matus, K. Lukaszewicz, J. Kubacki, K. Balinb, M. Basiaga, M. Szindler, J. Mikula, The influence of atomic layer deposition process temperature on ZnO thin film structure, *Applied Surface Science* 474 (2019) 177-186.
- [117] P.K.Basviskar, P.R.Nikam, S.S.Gargote, A.Ennaoui, B.R.Sankapal, Controlled synthesis of ZnO nanostructures with assorted morphologies via simple solution chemistry, *Journal of Alloys and Compounds*, 551 (2013) 233-242.
- [118] B.Gurav, S.S.Lathhe, R.S.Vhatkar, J.G.Lee, D.Y.Kim, J.J.Park, S.S.Yoon, Superhydrophobic surface decorated with ZnO nanorods modified by stearic acid, *Ceramics International*, 40 (2014) 7151-7160.
- [119] A. Yildiz, H. Cansizoglu, T. Karabacak, Electrical transport in AZO nanorods. *Appl Surf Sci*, 352(2015) 2-4.
- [120] P. Klason, O. Nur, M. Willander, Electrical characteristics and stability of gold and palladium Schottky contacts on ZnO nanorods. *Nanotechnology* (2008) 19 475202
- [121] S. Kishwar S, H. K. Ul, N. H. Alvi, P. Klason, O. Nur, M. Willander, A comparative study of the electrodeposition and the aqueous chemical growth techniques for the utilization of ZnO nanorods on p-GaN for white light emitting diodes, *Superlattices Microstruct* 49 (2011) 32-42.

- [122] M. Saliba, J. P. Correa-Baena, C. M. Wolff, M. Stolterfoht, N. Phung, S. Albrecht, D. Neher, A. Abate, How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures, *Chem. Mater.* 2018, 30, 4193–4201.
- [123] <https://www.schrack.hr/know-how/alternativni-izvori/osnove-o-fn-celiji-i-modulu/>
- [124] S. H. Turren-Cruz, A. Hagfeldt, M. Saliba, Methylammonium-free, high-performance and stable perovskite solar cells on a planar architecture, *Science*, 362 (2018) 449-453.
- [125] Zheng, Y. Hou, C. Bao, J. Yin, F. Yuan, Z. Huang, et al., Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3%-efficiency inverted perovskite solar cells, *Nature Energy* volume 5, pages131–140(2020)
- [126] R. Azmi, W. Tanyo, H. Septy, S. Chang-Lyoul, L. Sung, C. Yoon, I. Hwan, J. Sung, Y. Jang, High-Efficiency Low-Temperature ZnO Based Perovskite Solar Cells Based on Highly Polar, Nonwetting Self-Assembled Molecular Layers, *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1701683
- [127] A. Valota, D.J. LeClere, P. Skeldon, M. Curioni, T. Hashimoto, S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, G.E. Thompson, Influence of water content on nanotubular anodic titania formed in fluoride/glycerol electrolytes, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 4321-4327.
- [128] D. Regonini, A. Groff, G.D. Sorarù, F.J. Clemens, Photoelectrochemical study of anodized TiO₂ Nanotubes prepared using low and high H₂O contents, *Electrochimica Acta*, 186 (2015) 101-111.
- [129] Ohsada, T.; Izumi, F.; Fyiki, Y. Raman Spectrum of Anatase, TiO₂. *J. Raman Spec.* 1978, 7, 321-324.
- [130] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, T. C. Damen, Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂ and MnF₂, *Phys. Rev.* 154 (1967) 522-526.
- [131] M. Plodinec, I. Grčić, M.G. Willinger, A. Hammud, X. Huang, I. Panžić, A. Gajović, Black TiO₂ nanotube arrays decorated with Ag nanoparticles for enhanced visible-light photocatalytic oxidation of salicylic acid, *Journal of alloys and compounds*, (0925-8388) 776 (2019); 883-896.
- [132] T. Čižmar; I. Panžić, K. Salamon, I. Grčić, L. Radetić, J. Marčec, A. Gajović, Low-cost synthesis of Cu-modified immobilized nanoporous TiO₂ for photocatalytic degradation of 1H-benzotriazole, *Catalysts*, 10 (2020), 1, 19
- [133] I. Panžić, K. Juraić, N. Krstulović, A. Šantić, D. Belić, D. Blažeka, M. Plodinec, V. Mandić et al., ZnO@TiO₂ Core Shell Nanorod Arrays with Tailored Structural, Electrical, and Optical Properties for Photovoltaic Application, *Molecules*, 24 (2019), 3965, 18
- [134] J. Tauc, Eds; *Amorphous and Liquid Semiconductors*; Plenum: London, UK 1974

- [135] A. David, N. F. Mott, Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philos. Mag.* 1970, 22, 903
- [136] K. Ahmadi, A. A. Ziabari, K. Mirabbaszadeh, A. A. Shal, Synthesis and characterization of ZnO/TiO₂ composite core/shell nanorod arrays by sol–gel method for organic solar cell applications. *Bull. Mater. Sci.* 38 (2015) 617–623.
- [137] T. Giannakopoulou, N. Todorova, M. Giannouria, J. Yub, C. Trapalisa, Optical and photocatalytic properties of composite TiO₂/ZnO thin films. *Catal. Today*, 230 (2014) 174–180.

7 Popis slika, tablica, kratica i simbola

Slike

Slika 2.1. Prikaz udjela atoma na površini i u unutrašnjosti čestice.

Slika 2.2. Kristalna struktura ZnO a) heksagonska i b) kubična.

Slika 2.3. Kristalne strukture TiO₂: rutil, anatas i brukit. Ti⁴⁺ se nalazi u sredini oktaedra dok se O²⁻ nalazi u kutovima.

Slika 2.4. Pojednostavljeni shematski prikaz mehanizma fotokatalitičkog djelovanja TiO₂.

Slika 2.5. Spektar Sunčevog zračenja.

Slika 2.6. Shematski prikaz SPR mehanizma.

Slika 2.7. a) (Lokalizirana) rezonancija površinskih plazmona na nanočesticama metala; b) rezonancija površinskih plazmona na metalu na makro razini.

Slika 2.8. Princip rada DSSC i pripadajuće jednačbe.

Slika 2. 9. Princip rada perovskitne fotonaponske ćelije.

Slika 2.10. Dijagram efikasnosti solarnih ćelija za 2020.

Slika 2.11. Tehnike oblaganja a) oblaganje rotiranjem, b) oblaganje umakanjem.

Slika 2.12. Shematski prikaz elektrokemijske ćelije za sintezu TiO₂ NT anodizacijom Ti.

Slika 2.13. Shematski prikaz pulsne laserske depozicije.

Slika 2.14. Shematski prikaz magnetronskog rasprašenja.

Slika 2. 15. Energetski dijagram raspršenja fotona na uzorku.

Slika 2.16. Disperzijska krivulja za akustičke (AP) i optičke fonone (OP).

Slika 2.17. Shematski prikaz Ramanovog spektrometra.

Slika 2.18. Shematski prikaz konfokalne pukotine.

Slika 2.19. Interakcije elektrona i materije.

Slika 2.20. Princip nastajanja slike u TEM-u.

Slika 3.1. Elektrokemijska ćelija spojena na izvor istosmjerne struje.

Slika 3.2. a) Vakumska komora s magnetronskim izvorom; b) plazma formirana oko magnetronskog izvora.

Slika 3.3. Uređaj za Ramanovu spektroskopiju u Laboratoriju za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala, Zavod za fiziku materijala, Institut Ruđer Bošković.

Slika 3.4. Shematski prikaz rektora: 1 izvor zračenja, 2 protočna ćelija ($V = 30$ ml), 3 peristaltička pumpa.

Slika 4.1. SEM mikrografije a) ZnO, b) AZO (1 %) filmova dobivenih duljim trajanjem sušenja pri 150 °C između slojeva.

Slika 4.2. SEM mikrografija a) AZO filma dobivenog brzim sušenjem između slojeva, b) uvećani detalj s površine.

Slika 4.3. EDS spektar AZO filma dopiranog tijekom sinteze s 1% Al.

Slika 4.4. Ramanski spektar ZnO praha, ZnO filma i AZO (dopiranog s 1 % Al) filma.

Slika 4.5. Rendgenski difraktogram AZO filmova.

Slika 4.6. a) Transmisijski UV/Vis spektri uzoraka dopiranih s 1, 2 i 3 % Al; b) Transmisijski UV/Vis spektri uzorka dopiranog s 1% Al s različitim brojem nanesenih slojeva.

Slika 4.7. Transmisijski UV/Vis spektri uzorka dopiranog s 1%Al s većim brojem nanesenih slojeva.

Slika 4.8. SEM mikrografija ZNR na običnom staklu, pogled odozgora i bočni pogled

Slika 4.9. SEM mikrografija ZNR (uvećani detalj).

Slika 4.10. SEM mikrografije ZnO nanožica i nanoplahti.

Slika 4.11. SEM mikrografija ZnO nanoštapića s prikazom tipične površinske po kvadratnom mikrometru (uvjeti reakcije 0,125M; 90 °C, 60 min).

Slika 4.12. EDS ZNR uzorka na Si podlozi.

Slika 4.13. SEM mikrografija ZnO nano/mikro struktura te uvećani prikaz.

Slika 4. 14. TEM mikrografija svijetlo/tamno polje ZNR.

Slika 4.15. a) Ramanski spektar ZNR (na staklenoj podlozi), b) GIXRD ZNR (na ITO podlozi).

Slika 4.16. XPS spektar ZNR snimljen na 100 °C.

Slika 4.17. XPS spektri cinka, kisika i ugljika na ZNR uzorku.

Slika 4.18. a) kap dijodometana na uzorku tankog filma cinkova oksida, b) kap formamida na uzorku tankog filma cinkova oksida, c) kap vode na uzorku tankog filma cinkova oksida.

Slika 4.19. a) kap dijodmetana na uzorku nanoštapića cinkova oksida, b) kap formamida na uzorku nanoštapića cinkova oksida, c) kap vode na uzorku nanoštapića cinkova oksida.

Slika 4.20. Strujno-naponska karakteristika u ovisnosti o temperaturi za uzorke a) nedopiranih i b) Al dopiranih ZNR.

Slika 4.21. Arrheniusov prikaz električne vodljivosti za dopirane i nedopirane uzorke ZNR.

Slika 4.22. Strujno naponska karakteristika ćelije s prikazom snage.

Slika 4.23. a) Perovskitne solarne ćelije, b) komora za rad u zaštitnoj atmosferi.

Slika 4.24. *J-V* karakteristika PSC s ZNR ETL slojem, b). EQE spektar PSC s TiO₂ i ZNR ETL slojem.

Slika 4.25. SEM mikrografije solarne ćelije bazirane na ZnO i Pb perovskitu (ZnO_PbCsBrIFAI). a) i b) pogled odozgora, c) bočni pogled.

Slika 4.26. EDS linijski spektar solarne ćelije bazirane na ZnO i Pb perovskitu (ZnO_PbCsBrIFAI).

Slika 4.27. SEM mikrografije TiO₂ NT s različitim udjelima vode u elektrolitu: a) i b) 2 %, c) i d) 6 %, e) i f) 12 %, g) i h) 18 % te i) i j) 24 %.

Slika 4.28. SEM mikrografija TiO₂ NT s udjelom vode 12 %.

Slika 4.29. Ramanski spektar TiO₂ NT pripremljenih s udjelom vode 12 % nakon grijanja na 450 °C.

Slika 4.30. SEM mikrografije uzoraka: a), b) i c) TiO₂ NT dekorirane s Ag česticama, d), e) i f) dodatno obrađene u reducirajućoj atmosferi.

Slika 4.31. HAADF STEM mikrografije, TiO₂ NT dekorirane s Ag nanočesticama: a) manje povećanje, b) veće povećanje, c) i d) HRTEM mikrografije s označenim parametrima rešetke, e) HRTEM mikrografija Ag nanočestice na površini nanocjevčice, f) raspodjela veličina Ag nanočestica.

Slika 4.32. Kinetika fotolize i fotokatalitičke razgradnje SA: a) pod osvjetljenjem punog spektra b) pod osvjetljenjem vidljivog dijela spektra; C_{0, SA} = 0,2 mmol dm⁻³, pH 4. Sivi dio označava adsorpciju u mraku potrebnu za postizanje ravnoteže.

Slika 4.33. UV/Vis spektri: a) difuzna refleksija, b) Kubelka-Munk apsorpcijske krivulje, c) energijski procijep, s uvećanim dijelom za uzorak TiO₂ NT-HA u području 1,5 - 2 eV.

Slika 4.34. SEM mikrografije uzoraka TiO₂ modificiranih bakrom: a) elektrodpozicija, b) hidrotermalna sinteza, c) metoda oblaganja rotiranjem.

Slika 4.35. SEM mikrografije modificiranih TiO₂ s različitim koncentracijama Cu acetilacetonata (0,0625, 0,125, 0,250 i 0,500 M).

Slika 4.36. Ramanski spektri TiO₂ NP + Cu acetilacetonat uzoraka.

Slika 4.37. GIXRD difraktogrami za uzorke nemodificiranog TiO₂ NP i Cu modificirane TiO₂ NP.

Slika 4.38. Langmuirove izoterme za a) BT i b) MB adsorpciju na fotokatalitičke filmove A2 i F4 (T = 23 ± 3 °C).

Slika 4.39. Kinetika razgradnje benzotriazola (BT) na filmovima F4 (modificirani TiO₂ s 0,500 M Cu(acac)₂ SC tehnikom) te A2 (nemodificirani TiO₂), s različitim površinama (0,5 cm² te 2 cm²) Sivi dio označava adsorpciju u mraku potrebnu za postizanje ravnoteže.

Slika 4.40. Kinetika razgradnje BTa na uzorcima iz serije modificirane SC tehnikom.

Slika 4.41. Shematski prikaz TiO₂ slojeva s različitim morfologijama: a) TiO₂ sloj u obliku nanočestica raznih veličina; b) sloj TiO₂ sa zadebljanjima na vrhovima nanoštapića; c) glatki, homogeni sloj TiO₂.

Slika 4.42. SEM mikrografija uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog korištenjem 5000 pulseva u 30 Pa Ar.

Slika 4.43. SEM mikrografija uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog korištenjem 7500 pulseva u 30 Pa Ar.

Slika 4.44. SEM mikrografija uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog korištenjem 7500 pulseva u vakuumu.

Slika 4.45. Ramanski spektar TiO₂ nanesenog PLD om: a) u vakuumu, b) u argonu. Pune crte označavaju vrpce anatas TiO₂, dok R označava rutilne vrpce.

Slika 4.46. GIXRD difraktogrami ZnO@TiO₂ PLD uzoraka.

Slika 4.47. SEM mikrografija uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog MS u trajanju od 30 min.

Slika 4.48. SEM mikrografija uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog MS u trajanju od 60 min.

Slika 4.49. SEM mikrografija uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog MS u trajanju od 180 min.

Slika 4.50. TEM mikrografija ZnO@TiO₂ uzoraka dobivenih MS u trajanju od 60 min.

Slika 4.51. EDS mape za kisik, titan, cink, te skupna mapa.

Slika 4.52. Ramanski spektar uzoraka ZnO@TiO₂ dobivenih MS (vrijeme nanošenja navedeno na grafu).

Slika 4.53. GIXRD difraktogrami ZnO@TiO₂ MS uzoraka (60 min nanošenje).

Slika 4.54. SEM mikrografija uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog kemijskom metodom uz nanošenje 1 sloja.

Slika 4.55. SEM mikrografija uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog kemijskom metodom uz nanošenje 3 sloja.

Slika 4.56. SEM EDS mape uzorka ZnO@TiO₂ dobivenog kemijskom metodom uz nanošenje 1 sloja: a) skupna mapa, b) mapa za Ti.

Slika 4.57. a) STEM mikrografija, b) STEM EDS mape za kisik, titan i cink za uzorak ZnO@TiO₂ s kemijski nanesenim 1 slojem.

Slika 4.58. Ramanski spektar uzoraka ZnO@TiO₂ dobivenih kemijskom metodom (broj slojeva naglašen na grafu, pune crte označavaju vrpce TiO₂ anatas).

Slika 4. 59. GIXRD difraktogrami uzoraka ZnO@TiO₂ dobivenih kemijskom metodom.

Slika 4.60. a) Arrheniusov prikaz temperaturne ovisnosti površinske vodljivosti ZnO nanoštapića i ZnO@TiO₂ jezgra ljuska kompozita pripremljenih različitim metodama.

Vrijednosti DC aktivacijskih energija su dane na grafu, b) Spektri površinske vodljivosti pri različitim temperaturama za ZnO@TiO₂ kompozite pripravljene kemijskom metodom.

Slika 4.61. Transmitancija ZnO@TiO₂ kompozita, za uzorke dobivene: 1 sloj kemijskim nanošenjem ; 7500 pulseva u vakuumu; magnetronsko rasprašenje 30 min [108].

Slika 4.62. Određeni energijski procijep ZNR iz grafičkog prikaza $(\alpha E)^2$ nasuprot energiji fotona E; linija predstavlja fit za vrijednost $n = 1/2$ [108].

Tablice

Tablica 3.1. Popis korištenih kemikalija.

Tablica 3.2. Parametri magnetronske depozicije TiO₂ tankog flima na ZNR.

Tablica 4.1. EDS analiza uzorka dopiranog tijekom sinteze s 1% Al.

Tablica 4.2. EDS analiza ZNR dopiranih s 2 % Al na Si podlozi.

Tablica 4.3. Električna vodljivost σ dopiranih i nedopiranih ZNR.

Tablica 4.4. Strujno naponske karakteristike ZNR perovskitnih fotonaponske ćelije (PSC).

Tablica 4.5. Kinetički parametri raspada SA (reakcija pseudo prvog reda) na uzorcima TiO₂ NT's, TiO₂ NT's@Ag, TiO₂ NT's@Ag-HA, te fotolize pod osvjetljenjem punog spektra (UV i vidljivi dio) i samo vidljivog dijela spektra (dan je prosjek za 10 uzastopnih mjerenja).

Tablica 4.6. Usporedba aktivnosti za sve uzorke iz serije TiO₂ + Cu (kinetika pseudo prvog reda).

Tablica 4.7. EDS analiza Cu modificiranih TiO₂ uzoraka.

Tablica 4.8. Kinetički parametri razgradnje BT na uzorcima korištenjem LH modela.

Tablica 4.9. Rezultati EDS mjerenja na uzorcima pripremljenim različitim metodama.

Kratice

AP	akustični fononi
AZO	aluminijem dopiran cinkov oksid
BSE	povratno raspršeni elektroni
BT	1H-benzotirazol
CBD	taloženje iz otopine
DC	oblaganje umakanjem
DSSC	bojom senzibilizirane solarne ćelije
EDS	energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija
ETL	sloj za transport elektrona

EQE	kvantna efikasnost
FEG-SEM	pretražni elektronski mikroskop s izvorom elektrona korištenjem polja
FF	faktor ispune
FTO	fluorom dopiran kositrov oksid
GIXRD	difrakcija rendgenskog zračenja pri malom upadnom kutu
HAADF	širokutno prstenasto tamno polje
HMT	heksametilentaamin
HRTEM	transmisijski elektronski mikroskop visoke razlučivosti
HT	hidrotermalna sinteza
HTL	sloj za vođenje šupljina
IPCE	efikasnost pretvorbe upadnih fotona u električnu energiju
ITO	indijev kositrov oksid
MB	metilensko modri
MS	magnetronsko rasprašenje
NR	nanoštapići
NT	nanocjevčice
OP	optički fononi
PCE	efikasnost fotonaponske ćelije
PLD	pulsna laserska depozicija
PSC	perovskitne solarne ćelije
RS	Ramanova spektroskopija
SA	salicilna kiselina
SC	oblaganje rotiranjem
SE	sekundarni elektroni
SEM	pretražni elektronski mikroskop
SPR	površinska plazmonska rezonancija
TCO	vodljivi prozirni oksidi
TEM	transmisijski elektronski mikroskop
ZN	nanoštapići cinkova oksida
XPS	Rendgenska fotoelektronska spektroskopija
XRD	rendgenska difrakcija

Simboli

A	konstanta
---	-----------

α	linearni apsorpcijski koeficijent
α_{ij}	tenzor polarizabilnosti
$c_{e,i}$	ravnotežna koncentracija
Cp	os simetrije
e^-	elektroni
E	energija fotona ($h\nu$)
E_B	energija vezanja
E_{kin}	kinetička energija
ε	permitivnost
Φ	izlazni rad elektrona
θ	kontaktni kut
g_k	degeneracija nivoa energije E_k
h^+	šupljine
H	učinkovitosti pretvorbe
i	centar simetrije
I	identitet
$I_{UVB,UVA}$	intenziteti zračenja
I_{SC}	struja kratkog spoja
k	Boltzmannova konstanta
k_a	konstanta reakcijske brzine
K_L	konstanta vezivanja
N	je ukupan broj molekula
η	efikasnost
σ	ravnina simetrije
σ	provodnost
P_M	maksimalna snaga
S	aktivni centar na fotokatalizatoru
Sp	rotacijsko-refleksijska os
T	temperatura
V_{OC}	napon otvorenog kruga
Z	impedancija
μ	permeabilnost
W_A	rad

q	valni vektor
γ_{sl}	slobodna energija međupovršine kruto/kapljevina
γ_{sv}	slobodna energija međupovršine kruto/plinovito
γ_{lv}	slobodna energija međupovršine kapljevina/plinovito
q^s_i	količina adsorbiranog onečišćivala na površini fotokatalizatora
$q^s_{i,max}$	maksimalna moguću površina prekrivena onečišćivalom

Životopis

Ivana Panžić [REDACTED] Osnovnu školu i III. gimnaziju završila je u Splitu. 2012. godine diplomirala je na Kemijsko tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Splitu s diplomskim radom „Određivanje čestičnih tvari PM₁₀ i PM_{2.5} u zraku grada Splita “ pod vodstvom prof. dr. sc. Marije Bralić. Zaposlena je kao asistent Hrvatske zaklade za znanost na Zavodu za fiziku materijala na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, od 2016. Iste godine upisala je poslijediplomski sveučilišni (doktorski) studij kemije, smjer kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija, na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Sudjelovala je na međunarodnim, domaćim, te bilateralnim projektima pod vodstvom dr. sc. Andreje Gajović i dr. sc. Vilka Mandić, te je bila voditeljica HAZU projekta pod naslovom „Nanostrukturirani titanijev dioksid dopiran rijetkim zemljama za uporabu u fotonaponskim i fotoosjetljivim uređajima“. Objavila je 8 znanstvenih radova, od kojih je na dva prvi autor. Sudjelovala je na domaćim i međunarodnim znanstvenim konferencijama (15 sažetaka u zbornicima skupova).

Popis objavljenih radova

- S. Kurajica, V. Mandić, **I. Panžić**, M. Gaboardi, K. Mužina, A. Lozančić, J. Šipušić, L. Višić, S. Lučić Blagojević, et al., In-Operando Diffraction and Spectroscopic Evaluation of Pure, Zr-, and Ce-Doped Vanadium Dioxide Thermochromic Films Derived via Glycolate Synthesis, *Nanomaterials*, 10 (2020), 2537, 20
- I. Erceg; A. Selmani; A. Gajović; **I. Panžić**; D. Iveković; F. Faraguna; S. Šegota; M. Ćurlin; V. Strasser; J. Kontrec et al., Calcium phosphate formation on TiO₂ nanomaterials of different dimensionality, *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*, 593 (2020), 124615, 13
- T. Čižmar; **I. Panžić**, K. Salamon, I. Grčić, L. Radetić, J. Marčec, A. Gajović, Low-cost synthesis of Cu-modified immobilized nanoporous TiO₂ for photocatalytic degradation of 1H-benzotriazole, *Catalysts*, 10 (2020), 1, 19
- **I. Panžić**, K. Jurać, N. Krstulović, A. Šantić, D. Belić, D. Blažeka, M. Plodinec, V. Mandić et al., ZnO@TiO₂ Core Shell Nanorod Arrays with Tailored Structural,

Electrical, and Optical Properties for Photovoltaic Application, *Molecules*, 24 (2019), 3965, 18

- M. Plodinec, I. Grčić, M.G. Willinger, A. Hammud, X. Huang, **I. Panžić**, A. Gajović, Black TiO₂ nanotube arrays decorated with Ag nanoparticles for enhanced visible-light photocatalytic oxidation of salicylic acid, *Journal of alloys and compounds*, (0925-8388) 776 (2019); 883-896
- N. Periš, M. Buljac, M. Bralić, M. Buzuk, S. Brinić, **I. Plazibat**, Characterization of the Air Quality in Split, Croatia Focusing upon Fine and Coarse Particulate Matter Analysis, *Analytical Letters* 48 (2015) 553-565
- L. Kukoč-Modun, **I. Plazibat**, Nj. Radić, Flow-injection spectrophotometric determination of N-Acetyl-L-cysteine based on coupled redox- complexation reaction, *Croatica chemica acta* 84 (2011) 81-85
- **I. Panžić**, J. Macan, K. Juraić, K. Salamon, A. Gajović, Zinc oxide thin films doped with aluminium, *Proceedings of International Conference MATRIB*, 2018 HDMT, Zagreb (2018) 1-10