

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Andželika Z. Bjelajac

**POBOLJŠANJE APSORPCIONIH SVOJSTAVA
FOTOANODE NA BAZI NANOCEVI TITAN(IV)-
OKSIDA DEPONOVANJEM KADMIJUM-SULFIDA
RAZLIČITIM TEHNIKAMA**

doktorska disertacija

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Anđelika Z. Bjelajac

**ABSORPTION PROPERTIES ENHANCEMENT OF
THE PHOTOANODE WITH TITANIUM DIOXIDE
NANOTUBES BY DEPOSITION OF CADMIUM
SULFIDE VIA DIFFERENT TECHNIQUES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016

Mentor:

Dr Rada Petrović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Đorđe Janačković, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Jovan M. Nedeljković, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča

Dr Ion N. Mihailescu, naučni savetnik,

Nacionalni institut za lasere, plazmu i fiziku zračenja (NILPRP), Magurele,

Rumunija i redovni profesor,

Univerzitet u Bukureštu, Fakultet za fiziku

Veljko Đokić, naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta

Datum odbrane doktorske disertacije:

Doktorska disertacija je urađena pod mentorstvom prof. dr Rade Petrović, kojoj se posebno zahvaljujem na pruženoj dragocenoj pomoći, uloženom trudu i vremenu, brojnim korisnim savetima i podršci tokom izrade ovog rada. Ogromnu zahvalnost dugujem i prof. dr Đorđu Janačkoviću, koji mi je omogućio da se bavim ovom aktuelnom tematikom i davao mi korisne sugestije i smernice. Takođe se zahvaljujem dr Jovanu Nedeljkoviću na savetima i pomoći tokom izrade ove doktorske disertacije. Prof. dr Ion-u Mihailescu i dr Gabriel-u Socolu, naučnom savetniku Nacionalnog Instituta za lasere, plazmu i radijacionu fiziku (The National Institute for Laser, Plasma & Radiation Physics (NILPRP), Laser-Surface-Plasma Interactions Laboratory), u Bukureštu, Rumunija, se zahvaljujem na pomoći oko realizacije eksperimentalnih rezultata vezanih za pulsnu lasersku depoziciju. Zahvalna sam i drugim kolegama sa NILPRP-a, što su me prihvatili i pomogli mi, kao članu svog tima.

Prof. dr Ovidiu Ersenu i dr Ileani Florea iz Instituta za fiziku i hemiju materijala u Strazburu (Institut de Physique et Chimie des Materiaux de Strasbourg – IPCMS), Francuska, kao i dr Tamari Radetić, naučnom savetniku Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, kojoj se zahvaljujem na pomoći oko realizacije eksperimentalnih rezultata vezanih za konvencionalnu i visokorezolucionu transmisionu elektronsku mikroskopiju.

Dr George Stan-u, sa Nacionalnog instituta za fiziku materijala (National Institute of Materials Physics (NIMP) u Bukureštu, Rumunija, na pomoći oko realizacije eksperimentalnih rezultata vezanih za magnetno spaterovanje i rendgensku difrakciju X zraka. Njegovoj kolegini sa istog instituta dr Monici Enculescu za SEM/EDS analizu uzoraka dobijenih na NILPRP.

Dr Jovani Ćirković, istraživaču saradniku Instituta za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu, na brojnim merenjima difuzno-refleksione spektrometrije. Dr Nenadu Bundaleskom i dr Zlatku Rakočeviću sa Instituta za nuklearna istraživanja,

Vinča, Univerziteta u Beogradu, za obezbeđivanje i pomoć pri tumačenju rezultata XPS analize.

Najveći deo ove disertacije je urađen na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu i ovom prilikom se zahvaljujem svim kolegama koji su mi pomogli u toku izrade ovog rada, posebno dr Veljku Đokiću i mom velikom prijatelju Sonji Smiljanić.

Najveću zahvalnost dugujem onima koji su sve vreme bili uz mene i bodrili me- mojoj porodici, naročito mom suprugu Srećku.

Doktorsku disertaciju posvećujem svom dedi Miodragu, koji bi bio najviše ponosan na svoje Ane-lane.

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	SOLARNA ĆELIJA.....	7
2.1	SOLARNA ENERGIJA.....	8
2.2	PRINCIP RADA SOLARNE ĆELIJE	10
2.3	EFIKASNOST SOLARNE ĆELIJE.....	12
2.4	TIPOVI SOLARNIH ĆELIJA.....	15
3	SOLARNE ĆELIJE SA KVANTNIM TAĀKAMA KAO SENZIVATORIMA	18
3.1	FOTOANODA NA BAZI TITAN(IV)-OKSIDA.....	20
3.1.1	Struktura i svojstva titan(IV)-oksida	20
3.1.2	Nanocevi TiO ₂	22
3.1.3	Dopiranje TiO ₂	32
3.2	KVANTNE TAĀKE KADMIJUM-SULFIDA	34
3.3	REDUKUJUĆI ELEKTROLIT I KONTRAELEKTRODA.....	41
4	DEPONOVANJE KADMIJUM-SULFIDA NA NANOCEVI TITAN(IV)-OKSIDA	45
4.1.1	Pulsna laserska depozicija	46
4.1.2	Pulsna laserska depozicija potpomognuta matricom	50
4.1.3	Hemijska depozicija korišćenjem vezujućih reagenasa.....	51
5	POBOLJŠANJE APSORPCIONIH SVOJSTAVA NANOCEVI TiO ₂ DEPONOVANJEM KADMIJUM-SULFIDA PULSNOM LASERSKOM DEPOZICIJOM	56
5.1	UVOD	56
5.2	EKSPERIMENTALNI RAD	57
5.2.1	Sinteza nanocevi TiO ₂ anodizacijom pločice titana.....	57
5.2.2	Pulsna laserska depozicija CdS na nanocevi TiO ₂	58
5.2.3	Tehnike karakterizacije.....	58
5.3	REZULTATI I DISKUSIJA	60

6	PRIMENA PULSNE LASERSKE DEPOZICIJE ZA DOBIJANJE CdS/TiO ₂ I PbS	
	FOTOELEKTRODA.....	77
6.1	UVOD.....	77
6.2	EKSPERIMENTALNI RAD.....	79
6.2.1	Sputerovanje tankih filmova titana na FTO staklima.....	79
6.2.2	Sinteza nanocevi TiO ₂ anodizacijom sputerovanog titana na provodnom staklu.....	79
6.2.3	Pulsna laserska depozicija CdS na nanocevi TiO ₂	80
6.2.4	Pulsna laserska depozicija PbS na provodno staklo i sklapanje solarnih ćelija.....	81
6.2.5	Tehnike karakterizacije.....	81
6.3	REZULTATI I DISKUSIJA.....	82
7	PRIMENA TEHNIKE PULSNE LASERSKE DEPOZICIJE POTPOMOGNUTE MATRICOM ZA DEPONOVANJE KADMIJUM-SULFIDA NA TRANSPARENTNE FILMOVE SA NANOCEVIMA TiO ₂	93
7.1	UVOD.....	93
7.2	EKSPERIMENTALNI RAD.....	95
7.2.1	Sinteza kvantnih tačaka CdS u DMSO.....	95
7.2.2	Sinteza nanocevi TiO ₂ anodizacijom sputerovanog titana na provodnom staklu.....	96
7.2.3	Deponovanje kvantnih tačaka CdS na nanocevi TiO ₂ pulsnom lasersom depozicijom potpomognutom matricom.....	97
7.2.4	Pulsna laserska depozicija PbS na provodno staklo i sklapanje solarnih ćelija.....	97
7.2.5	Tehnike karakterizacije.....	98
7.3	REZULTATI I DISKUSIJA.....	99
8	PRIMENA PULSNE LASERSKE DEPOZICIJE KADMIJUM-SULFIDA U MATRICI DIMETIL- SULFOKSIDA NA NEDOPIRANE I AZOTOM DOPIRANE NANOCEVI TiO ₂	109
8.1	UVOD.....	109

8.2	EKSPERIMENTALNI RAD	111
8.2.1	Sinteza kvantnih tačkaka CdS u DMSO	111
8.2.2	Sinteza nanocevi TiO ₂ anodizacijom spaterovanog titana na provodnom staklu i dopiranje azotom žarenjem u atmosferi NH ₃	111
8.2.3	Deponovanje kvantnih tačkaka CdS na nedopirane i azotom dopirane nanocevi TiO ₂ pulsnom lasersom depozicijom potpomognutom matricom.....	112
8.2.4	Tehnike karakterizacije.....	113
8.3	REZULTATI I DISKUSIJA	114
9	POBOLJŠANJE APSORPCIONIH SVOJSTAVA NANOCEVI TiO ₂ DEPONOVANJEM SINTETISANIH KVANTNIH TAČAKA KADMIJUM-SULFIDA U VODENOJ SREDINI UZ POMOĆ MERKAPTO SILANA	130
9.1	UVOD	130
9.2	EKSPERIMENTALNI RAD	131
9.2.1	Sinteza nanocevi TiO ₂ anodizacijom pločice titana	131
9.2.2	Sinteza kvantnih tačkaka CdS stabilisanih merkapto-silanom u vodenoj sredini	132
9.2.3	Tehnike karakterizacije.....	134
9.3	REZULTATI I DISKUSIJA	134
10	ZAKLJUČAK.....	145
	LITERATURA	150

POBOLJŠANJE APSORPCIONIH SVOJSTAVA FOTOANODE NA BAZINANOCEVI
TITAN(IV)-OKSIDA DEPONOVANJEM KADMIJUM-SULFIDA RAZLIČITIM TEHNIKAMA

IZVOD

Poslednjih decenija mnoga naučna istraživanja su fokusirana na alternativne izvore energije usled sve većih potreba svetske populacije za energijom. Solarna energija može pokriti celokupnu energetske potrošnju svetske populacije i zadovoljiti buduće energetske potrebe. Iako komercijalne solarne ćelije na bazi silicijuma imaju efikasnost i preko 20 %, troškovi proizvodnje ovog tipa solarne ćelije su veoma visoki. Zbog toga su veliki naponi naučnika poslednjih godina usmereni na razvoj novog i jeftinijeg tipa solarne ćelije.

Među izučavanim strukturama su solarne ćelije sa kvantnim tačkama kao senzivorima, čija je uloga poboljšanje apsorpcionih svojstava fotoanode na bazi TiO_2 . U poređenju sa organskim bojama kao senzivorima, kvantne tačke su jeftinije, stabilnije i pokazuju efekat višestrukog pobuđivanja elektrona. Ove ćelije se sastoje od nanoporoznog TiO_2 , čija je apsorpciona granica pomerena ka većim talasnim dužinama deponovanjem nanočestica jedinjenja halkogenih elemenata na površini TiO_2 . Kadmijum-sulfid (CdS) ima granicu provodne zone nižu za 0,5 eV od granice provodne zone TiO_2 , što omogućava transfer pobuđenih elektrona iz CdS u TiO_2 , sprečavajući rekombinaciju elektrona sa fotogenerisanim šupljinama. S obzirom na to da je za transfer elektrona bitan direktan kontakt između senzivatora i TiO_2 neophodno je da se obezbedi velika specifična površina TiO_2 dostupna za depoziciju senzivatora. Od izučavanih nanostrukture TiO_2 , koji zadovoljavaju traženi kriterijum, dokazano je da nanocevi omogućavaju bolje performanse konačne solarne ćelije u odnosu na nanočestični TiO_2 . Jednodimenzionalnost nanocevi omogućava ubrzan transport

ekcitovanih elektrona i smanjenje gubitka energije elektrona koji se dešava na međugranicama nanočestica.

Cilj ove doktorske disertacije je poboljšanje apsorpcionih svojstava nanocevi TiO_2 deponovanjem CdS različitim tehnikama. Za sintezu TiO_2 nanocevi korišćena je metoda anodizacije ilipločice titanaili titana spaterovanog na provodno staklo. Nanocevi dobijene anodizacijom pločice titana su, nakon žarenja u cilju transformacije u anatas fazu, korišćene kao supstrati za deponovanje CdS metodom pulsne laserske depozicije (PLD). Struktura, morfologija i hemijski sastav dobijenih filmova analizirani su skenirajućom i transmisionom elektronskom mikroskopijom sa EDS i EELS detektorima. Pokazano je da se količina deponovanog CdS može kontrolisati variranjem broja pulseva lasera. Hemijskim mapiranjem elemenata uz pomoć metode filtriranja energije pri analizi transmisionim elektronskim mikroskopom je dokazano da je pulsna laserska depozicija adekvatna tehnika za deponovanje stehiometrijskog CdS unutar i između TiO_2 nanocevi širine ~ 90 nm. Spektroskopijom difuzne reflektance su ispitivana apsorpciona svojstva CdS/ TiO_2 nanokompozitnih filmova. Ova studija je pokazala da deponovanje CdS na TiO_2 utiče na proširenje apsorpcionog opsega u vidljivi deo spektra. Primenom Taukove metode transformisane Kubelka-Munk funkcije su aproksimirane vrednosti širina zabranjenih zona uzoraka pri čemu je pokazano da dobijeni CdS/ TiO_2 nanokompoziti imaju užu zabranjenu zonu od čistog TiO_2 .

TiO_2 nanocevi su dobijene i postupkom anodizacije spaterovanog titana na FTO staklu. Primenom 50, 100, 150 i 200 pulseva lasera deponovan je CdS na supstrate sa ~ 60 nm širokim nanocevima TiO_2 . Skenirajuća elektronska mikroskopija je korišćena za analizu morfologije dobijenih uzoraka pre i posle depozicije CdS. Spektroskopijom dispergovane energije je pokazano da sa povećanjem broja pulseva lasera pri deponovanju CdS na TiO_2 raste i količina Cd i S. Pulsna laserska depozicija je korišćena i za dobijanje PbS kontraelektroda. Strujno-naponske karakteristike solarnih ćelije sklopljenih spajanjem CdS/ TiO_2 i PbS fotoelektroda su izmerene i upoređene pri zračenju AM1.5. Fotonaponska ćelija sa fotoanodom dobijenom primenom 150 pulseva lasera za deponovanje CdS je

pokazala najveću gustinu struje i napon u odnosu na ostale ćelije dobijeneu okviru ove studije.

Kadmijum-sulfid je deponovan na transparentne anode saTiO₂ nanocevima i tehnikom pulsne laserske depozicije potpomognute matricom (MAPLE tehnika). Variran je broj pulseva i podešavana gustina energije lasera čime je kontrolisana količina deponovanog CdS. Nanocevi TiO₂ su dobijene anodizacijom spaterovanog titana na FTO staklu. Za sintezu CdS izabran je dimetil-sulfoksid (DMSO) koji, apsorbujući zračenje KrF lasera ($\lambda = 248 \text{ nm}$), isparava i omogućava deponovanje dispergovanih kvantnih tačaka CdS na nanocevi TiO₂. Pokazano je da se veličina nanočestica CdS sintetisanih u DMSO može kontrolisati izlaganjem mikrotalasnom zračenju, pri čemu DMSO postaje izvor S²⁻ jona za stvaranje CdS nukleusa i/ili dalji rast sintetisanih nanočestica CdS. Optimizacija sinteze je postignuta variranjem dužine mikrotalasnog tretiranja kao i snage mikrotalasa. Dobijene fotoanode sa različitim količinama CdS spojene su sa PbS fotokatodom i ubrizgan je polisulfidni elektrolit između, da bi se ispitaio uticaj količine deponovanog CdS na fotonaponske karakteristike sklopljenih solarnih ćelija pod standardizovanih sunčevim zračenjem. Solarne ćelije dobijene korišćenjem CdS sola sintetisanog sa primenom mikrotalasnog zračenja pokazuju bolje fotonaponske karakteristike što se objašnjava činjenicom da se oko CdS kvantnih tačaka pretitranih mikrotalasila formira kompleks Cd(S)-DMSO koji poboljšava kontakt između CdS i nanocevi TiO₂. Bolji CdS/TiO₂ kontakt omogućava bolji prenos elektrona što obezbeđuje i bolje PV performanse solarnih ćelija.*

U cilju poboljšanja apsorpcionih svojstava, fotoanode na bazi nanocevi TiO₂ su dopirane azotom i korišćene za deponovanje CdS. Dopiranje je postignutom žarenjem amorfnih TiO₂ nanocevi u atmosferi amonijaka. Nanocevi TiO₂ su dobijene postupkom anodizacije spaterovanog titana na FTO staklu. Kvantne tačke CdS su sintetisane u dimetil-sulfoksidu, što je omogućilo korišćenje KrF lasera za deponovanje CdS MAPLE tehnikom na nedopirane i N-dopirane nanocevi TiO₂. Takođe je ispitivan uticaj mikrotalasnog zračenja na rast sintetisanih nanočestica CdS. Primenom modela efektivne mase (EMM)*

izračunate su veličine dobijenih kvantnih tačaka CdS u netretiranom i mikrotalasima tretiranom solu. Solovi se razlikuju i u strukturi što je pokazano FTIR analizom. Merenjem difuzne reflektance dobijenih CdS(MW)/(N)-TiO₂ fotoanoda ispitan je uticaj dopiranja azotom, kao i deponovanja kvantnih tačaka CdS različitih veličina na apsorpciona svojstva TiO₂ nanocevi.

Pored PLD i MAPLE tehnike, u okviru ove doktorske disertacije izučavana je hemijska depozicija CdS na nanocevi TiO₂ korišćenjem merkpto-silana kao vezujućeg reagensa. Tehnikom anodizacije pločica titana, dobijene su ~90 nm široke nanocevi TiO₂, koje su dalje korišćene kao supstrati za ex-situ depoziciju CdS kvantnih tačaka. Pri sintezi koloidnih disperzija, CdS nanočestice su stabilisane uz pomoć merkpto-silana (MS), koji ima ulogu i vezujućeg reagensa zbog svoje bifunkcionalnosti. Ispitivan je i uticaj koncentracije surfaktanta na stabilizaciju koloida. Primenom EMM modela izračunate su veličine dobijenih nanočestica. Provera EMM aproksimacije je urađena karakterizacijom koloida primenom transmisione elektronske mikroskopije, a fazni sastav je utvrđen tumačenjem difrakcije elektrona selektovanog područja. Korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije sa detektorom za dispergovanu energiju elektrona dobijeni su kvalitativni i kvantitativni rezultati karakterizacije TiO₂ nanocevi pre i posle depozicije CdS. Pokazano je da se dužim potapanjem, 72 h, deponuje veća količina CdS u odnosu na 24 h potapanje. Apsorpciona svojstva sintetisanih koloidnih disperzija CdS kvantnih tačaka ispitana su uz pomoć UV-Vis spektrofotometra, dok je merenje difuzne reflektance nanocevi TiO₂ sa različitim koncentracijama deponovanih kvantnih tačaka rađeno je uz pomoć spektrofotometra sa integrisanom sferom. Ovom studijom je pokazano da se deponovanjem kvantnih tačaka CdS na nanocevi TiO₂ pomera apsorpciona granica ka većim vrednostima, što je tumačeno uz pomoć Kubelka-Munk modela.

Ključne reči: solarna ćelija, TiO₂, nanocevi, CdS, kvantne tačke, pulsna laserska depozicija, pulsna laserska depozicija potpomognuta matricom, mikrotalasno zračenje, N-dopirane TiO₂ nanocevi, silanizacija, bifunkcionalni surfaktant.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo.

UDK broj: 535.34:621.3.032.22:620.3:549.514:621.383.4-039.648'221

ABSORPTION PROPERTIES ENHANCEMENT OF THE PHOTOANODE WITH TITANIUM
DIOXIDE NANOTUBES BY DEPOSITION OF CADMIUM SULFIDE VIA DIFFERENT
TECHNIQUES

ABSTRACT

In recent decades, many scientific studies have been focused on alternative energy sources due to the growing energy needs of the world's population. Solar energy can cover the entire energy consumption of the world population and meet the future energy needs. Although commercial solar cells based on silicon have the efficiency over 20%, the production costs of this type of solar cells are very high. Therefore, in recent years the great efforts of researchers have been focused on the development of a new and cheaper type of solar cells. Among the studied structures there are solar cells sensitized with quantum dots, whose role is to improve the absorption properties of TiO₂ photoanode. Compared to organic dyes as sensitizers, quantum dots are cheaper, more stable and show the multiple exciton generation effect. These cells consist of nanoporous TiO₂, whose absorption onset is shifted to longer wavelengths by depositing of nanoparticles of selenium and tellurium compounds on the surface of TiO₂. Cadmium sulfide (CdS) has a conduction band edge 0.5 eV lower than the conduction band edge of TiO₂, which allows the transfer of the excited electrons from CdS to TiO₂, preventing the recombination of electrons with photogenerated holes. Since for the effective electron transfer, the direct contact between the TiO₂ and sensitizers is essential, thus it is necessary to provide a large specific surface available for sensitization. Among the investigated TiO₂ nanostructures, that meet the required criteria, it has been shown that nanotubes allow better performance of the final solar cell compared to TiO₂ nanoparticle. Onedimensional nanotubes allow rapid transport of excited electrons and reduce the electron energy loss that happens at nanoparticles interfaces.

The aim of this doctoral thesis is to improve the absorption properties of TiO₂ nanotubes by depositing of CdS via different techniques. For TiO₂ nanotubes synthesis, the anodization technique of titanium plates or titanium sputtered on conductive glass was used. The nanotubes obtained by anodization of titanium plates, were annealed in order to transform to the anatase phase, and to be further used as substrates for deposition of CdS using pulsed laser deposition (PLD) technique. The structure, morphology and chemical composition of the obtained films were analyzed by scanning and transmission electron microscopy with EDS and EELS detectors. It was shown that the amount of deposited CdS can be controlled by varying the number of laser pulses. Chemical mapping of elements using energy filtered mode of transmission electron microscope analysis has proven that the PLD is an adequate technique for deposition of stoichiometric CdS within and between ~ 90 nm wide TiO₂ nanotubes. The diffuse reflectance spectroscopy was used to investigate the absorption properties of CdS/TiO₂ nanocomposite films. This study showed that the deposition of CdS on TiO₂ leads to shifting of the absorption onset to the visible range of the spectrum. By applying the Tauc's plot of transformed Kubelka-Munk functions, the energy band gap values were approximated and it is shown that the resulting CdS/TiO₂ nanocomposites have a narrower band gap compared to pure TiO₂.

The TiO₂ nanotubes were also obtained by anodization of titanium films sputtered on FTO glass. By applying 50, 100, 150 and 200 laser pulses, CdS was deposited on the substrates with ~ 60 nm wide TiO₂ nanotubes. The scanning electron microscopy was used to analyze the morphology of the obtained samples before and after the deposition of CdS. The energy dispersive spectroscopy has shown that by increasing the number of laser pulses for CdS deposition on TiO₂, the amount of Cd and S increase. The pulsed laser deposition was used for the preparation of PbS contraelectrodes. The current-voltage characteristics of the solar cells consisted of the assembled CdS/TiO₂ and PbS photoelectrodes were measured and compared upon AM1.5 radiation. The photovoltaic cells with photoanode produced using 150 laser pulses for CdS deposition showed the

highest current density and voltage compared to the other cells studied in the framework of this study.

Furthermore, cadmium sulfide was deposited on a transparent anode with TiO₂ nanotubes via matrix assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) technique. The amount of the CdS deposit was controlled by varying the number of laser pulses and by adjusting the laser energy flux. The TiO₂ nanotubes were obtained by anodization of titanium film sputtered on FTO glass. For the synthesis of CdS, dimethyl sulfoxide (DMSO) was elected, which absorbs radiation of KrF laser ($\lambda = 248$ nm) and evaporates enabling the deposition of dispersed CdS quantum dots onto TiO₂ nanotubes. It was shown that the size of CdS nanoparticles synthesized in DMSO can be controlled by exposure to microwave radiation, whereby DMSO acts a source of S²⁻ ions for creation of CdS nuclei and/or further growth of the synthesized CdS nanoparticles. The synthesis optimization was achieved by varying the length of the microwave treatment and the microwave power. The obtained photoanodes with different amounts of CdS were assembled with PbS photocathodes and the polysulfide electrolyte was injected between, in order to examine the effect of the amount of the deposited CdS on the photovoltaic characteristics of the solar cells under standardized solar radiation. The solar cells obtained using CdS sol synthesized with microwave irradiation showed better photovoltaic characteristics which can be associated by the presence of a Cd(S)-DMSO complex which is formed on the surface of CdS quantum dots due to the microwave treatment. That surface complex enhances the contact between the CdS nanoparticles and TiO₂ nanotubes. Better CdS/TiO₂ contact ensures better electrons transfer, which provides better PV performance of the solar cells.*

To further improve the absorption properties, the studied photoanode with TiO₂ nanotubes were doped with nitrogen and used for deposition of CdS. The doping was achieved by annealing of amorphous TiO₂ nanotubes in ammonia atmosphere. The TiO₂ nanotubes were obtained by the anodization of titanium films sputtered on FTO glass. The CdS quantum dots were synthesized in dimethyl sulfoxide, which allowed the use of

KrF laser for deposition of CdS via MAPLE technique on undoped and N-doped TiO₂ nanotubes. Also, the effect of microwave radiation on the growth of CdS nanoparticles during the synthesis was studied. Applying the effective mass model (EMM) the size of CdS quantum dots obtained with and without microwave treatment were calculated. The structural differences of obtained sols were analyzed by FTIR. By measuring diffuse reflectance of the obtained CdS(MW)/(N)-TiO₂ photoanodes, the effect of nitrogen doping, as well as the effect of deposition of CdS quantum dots of different sizes on the absorption properties of TiO₂ nanotubes was discussed.

In addition to the PLD and MAPLE techniques, within this doctoral thesis the chemical deposition of CdS on TiO₂ nanotubes using mercapto-silane as a binding reagent was studied. By anodizing titanium plates, ~ 90 nm wide TiO₂ nanotubes were obtained, which were further used as substrates for ex-situ deposition of CdS quantum dots. In the synthesis of a colloidal dispersion, CdS nanoparticles were stabilized by using mercapto-silane (MS), which acted as a binding reagent to TiO₂ surface due to its bifunctionality. The effect of the concentration of the surfactant on the stabilization of the colloids was studied. Applying the EMM the sizes of the obtained nanoparticles were calculated. Validation of the EMM approximation was done by characterization of colloids using transmission electron microscopy, and the phase composition was determined by interpretation of the selected area electron diffraction patterns. Using scanning electron microscopy with EDS detector the qualitative and quantitative characterization results of TiO₂ nanotubes before and after the deposition of CdS were provided. It has been shown that by extending the time of immersion, 72 h, CdS was deposited in a greater amount, compared to 24 h immersion. The absorption properties of the synthesized CdS colloids were investigated by UV-Vis spectrophotometer, while by measuring diffuse reflectance of TiO₂ nanotubes with different concentrations of the CdS deposit was done by using a spectrophotometer with an integrated sphere. This study has shown that by depositing CdS quantum dots onto TiO₂ nanotubes using mercapto-silane, the absorption limit moved towards higher value, which was interpreted with the use of Kubelka-Munk model.

Keywords: solar cells, TiO₂ nanotubes, CdS, quantum dots, pulsed laser deposition, matrix assisted pulsed laser evaporation, microwave radiation, N-doped TiO₂ nanotubes, silanization, bifunctional surfactant.

Science Field: Technical Engineering.

UDC: 535.34:621.3.032.22:620.3:549.514:621.383.4-039.648'221

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

AFM	mikroskopija atomskih sila
AM	optička vazдушna masa
a-TiO ₂	amorfni TiO ₂
CB	provodna zona
CBD	hemijska depozicija iz tečne faze
CVD	depozicija u gasnoj fazi sa hemijskom reakcijom
D	Dimenzionalnost
DC	direktna struja
DFTEM	transmisiona elektronska mikroskopija u tamnom polju
DMSA	2,3-dimerkapto-sukcinska kiselina
DMSO	dimetil sulfoksid
DRS	spektroskopija difuzne reflectance
DSSC	solarna ćelija sa bojama kao senzivatorima
EDS	spektroskopija dispergovane energije elektrona
EELS	spektroskopija gubitka energije elektrona
EFTEM	transmisiona elektronska mikroskopija sa filtriranjem energije
EMM	model efektivne mase
FTIR	infracrvena spektroskopija sa Furijeovom (Fourier) transformacijom
FTO	staklo sa tankom prevlakom kalaj(IV)oksida dopiranog fluorom
GIXRD	rendgenska difrakcija sa raspršenjem x-zraka pri malom upadnom uglu
HGP	heksagonalno gusto pakovanje
HRTEM	visokorezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija
HTM	materijali za transportovanje šupljina
II	udarna jonizacija

IPCE	kvantna efikasnost solarne ćelije
ITO	staklo sa tankom prevlakom kalaj(IV)oksida dopiranim indijumom
KM	Kubelka-Munk
MAPLE	pulsna laserska depozicija potpomognuta matricom
MPA	merkaptopropionska kiselina
MS	merkaptosilan
MW	mikrotalasno
NHE	standardna vodonikova elektroda
OMeTAD	2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoksifenilamin)-9,9'-spirobifluoren
PDDA	poli(dialildimetilamonijum-hlorid)
PLD	pulsna laserska depozicija
PTFE	politetrafluoroeten
PV	fotonaponski
QDSSC	solarne ćelije sa kvantnim tačkama kao senzivorima
RA	prosečna hrapavost
RF-MS	radio-frekventno magnetno spaterovanje
RMS	srednji kvadratni koren
SAED	difrakcija elektrona izabranog područja
SEM/FESEM	skenirajuća elektronska mikroskopija/sa emisijom polja
SILAR	sukcesivna adsorpcija jonskog sloja i reakcija
TCO	provodno transparentno staklo
TEM	transmisiona elektronska mikroskopija
TEOS	tetraetilorto silikat
TGA	tioglikolna kiselina
THF	tributilfosfin
TTIP	Ti(IV)-izopropoksid
UHV	ultravisoki vacuum
UV-Vis	ultraljubičasta/vidljiva spektroskopija

VB	valentna zona
XPS	fotoelektronska spektroskopija X-zracima
XRD	rendgenska difrakcija
A	površina solarne ćelije
a_b	Borov radijus
a_b^*	Borov radijus pobuđivanja
C	brzina svetlosti
c/a	odnos parametara kristalne rešetke
D	rastojanje pločice titana od katode
E	elementarno naelektrisanje
e^-	Elektron
E_a	energija akceptorskog nivoa
E_d	energija donorskog nivoa
E_G	energija zabranjene zone
E_G^*	širina zabranjene zone kvantnih tačaka
E_G^{bulk}	širina zabranjene zone <i>bulk</i> materijala
E_{tot}	ukupno normalizovano upadno zračenje
E_λ	energija fotona
Ff	faktor ispunje
h^+	Šupljina
I_{max}	maksimalna jačine struje
I_s	zračenje Sunca
I_{sc}	struja kratkog spoja
m_0	masa elektorna u stanju mirovanja
m_e	masa slobodnog elektrona
m_e^*	efektivna masa elektrona iz provodne zone
m_h^*	efektivna masa šupljine iz valentine zone
P	maksimalna snaga

qE_f	kvazi Fermijev nivo
R	difuzna reflektanca u procentima
R	poluprečnik čestice
R_{ct}	otpor prenosu elektrona u elektrolit
R_k	karakteristični otpor ćelije
R_p	paralelni otpor
R_s	redni otpor
V_{max}	maksimalno proizveden napon solarne ćelije
V_{oc}	napon na krajevima ćelije u slučaju otvorenog kola
V_{oc1}	razlika između qE_f katode i redoks potencijala elektrolita
V_{oc2}	razlika između qE_f anode i redoks potencijala elektrolita
Z	atomski broj
ΔG_f°	standardna Gibsova energija nastajanja

Grčka slova

A	apsorpcioni koeficijent
h	Planck-ova konstanta
ϵ_0	dielektrična konstanta vakuuma
ϵ_r	relativna dielektrična konstanta
H	efikasnost solarne ćelije
θ	difrakcioni ugao
λ	talasna dužina
M	redukovana masa elektrona
ν	frekvencija

SPISAK SLIKA

Slika 1. Spektralna raspodela Sunčevog zračenja (preuzeto iz [1])	9
Slika 2. Šematski prikaz uobičajene solarne ćelije od silicijuma (preuzeto iz [1]).....	11
Slika 3. <i>I-V</i> dijagram: a) osvetljene i neosvetljene solarne ćelije, b) osvetljene ćelije prikazano u prvom kvadrantu (prilagođeno iz [6])	14
Slika 4. Odnos cene i efikasnosti različitih generacija solarnih ćelija (preuzeto iz [10])	17
Slika 5. Šematski prikaz QDSSC i princip rada (Prilagođeno iz [5]).....	19
Slika 6. Kristalna struktura: a) anatasa, b) rutila i c) brukita, gde zelene sfere predstavljaju atome Ti, crvene sfere atome O (Preuzeto iz [18]).....	21
Slika 7. Difuzija elektrona iz kvantnih tačaka u: a) nanočestičnom TiO ₂ ; b) nanocevima TiO ₂ (Preuzeto iz [26])	22
Slika 8. Sinteza nanocevi primenom surfaktanta (Prilagođeno iz [37]).....	24
Slika 9. Eksperimentalna postavka anodizacije	25
Slika 10. Šematski prikaz procesa anodizacije (prilagođeno iz [55]).....	26
Slika 11. Dijagram zavisnosti gustine struje od vremena anodizacije (Prilagođeno iz [56])	27
Slika 12. Šematski prikaz procesa RF magnetnog spaterovanja	32
Slika 13. Šematski prikaz procesa: a) udarne jonizacije i b) Ože rekombinacije (elektroni su crne sfere, šupljine bele). Preuzeto iz [106].....	37
Slika 14. Transfer svetlošću pobuđenih elektrona iz CdS u TiO ₂ sa prikazom položaja granica provodnih zona (CB) i valentnih zona (VB) prema standardnoj vodonikovoj elektrodi (engl. <i>normal hydrogen electrode</i> , NHE), kao i vrednosti zabranjenih zona (E_G) za CdS i TiO ₂ . Preuzeto iz [112].....	38
Slika 15. Šematski prikaz: a) kubne strukture CdS, b) heksagonalne strukture CdS (prilagođeno iz [113]).....	39
Slika 16. (a) Šematski prikaz zabranjenih zona TiO ₂ , CdS i CdSe pojedinačno, (b) pomeranje granica zabranjenih zona u TiO ₂ /CdS/CdSe elektrodi nakon redistribucije	

elektrona između CdS i CdSe međupovršine (pojava poznata kao usklađivanje Fermijevog nivoa) [68]	40
Slika 17. Šematski prikaz položaja zabranjenih zona i procesa transfera elektrona u QDSSC (VB i CB su valentna zona i provodna zona, redom) [129].	43
Slika 18. Uporedni prikaz vrednosti R_{ct} na V_{oc} potencijalu različitih katoda u QDSSC (preuzeto iz [128])	44
Slika 19. Šematski prikaz PLD procesa.....	48
Slika 20. Šematski prikaz: a) CdS čestice stabilisane vezivanjem MPA preko tiol grupe, b) CdS čestica stabilisanih negativno naelektrisanim MPA na površini na visokim pH vrednostima. Preuzeto iz [155].	53
Slika 21. Stabilizacija čestica merkaptosilanom i destabilizacija daljim dodavanjem merkaptosilana. Prilagođeno iz [156].	54
Slika 22. SEM slike nanocevi TiO_2 : a) nakon anodizacije i b) nakon žarenja. SAED difraktogrami dobijeni analizom fragmenata nanocevi odgovarajućeg uzorka prikazani su u insertima.....	61
Slika 23. SEM slike uzorka: a) NC250, b) NC500 i c) NC1000.	62
Slika 24. HRTEM slika niz vezanih fragmenata nanocevi uzorka NC250.....	64
Slika 25. HRTEM analiziranog dela nanocevi NC250.....	64
Slika 26. EELS spektar NC250 i EFTEM rezultujuće slike signala za O, Cd i Ti. Za Ti su date sve tri slike za dobijanje rezultujuće slike signala.	65
Slika 27. EELS i EFTEM slike signala za sumpor u NC250	66
Slika 28. HRTEM slika fragmenta uzorka NC250 sa pogledom odozgo.....	67
Slika 29. EELS spektar uzorka NC250 i EFTEM slike signala S	68
Slika 30. EFTEM slike signal fragmenta uzorka NC250 za : a) Ti, b) O i c) S.....	68
Slika 31. EFTEM kumulativna slika signala u boji fragmenta uzorka NC250 za S (zeleno), O(crveno) i Ti (plavo).....	69
Slika 32. HRTEM slika analiziranog dela nanocevi NC500	70
Slika 33. EFTEM slike signal fragmenta NC500 uzorka za: a) Ti, b) O i c) S.....	70
Slika 34. HRTEM analiziranog dela NC500; nanocevi su usmerene na gore.	71

Slika 35. EFTEM slike signala analiziranog dela NC500 uzorka za: a) Ti, b) O i c) S.	71
Slika 36. EFTEM kumulativna slika analiziranog dela NC500 uzorka: S (zeleno), O (crveno) i Ti (plavo).....	72
Slika 37. Apsorpcione krive: a) čistog TiO ₂ , b) NC250 uzorka i c) NC500.....	73
Slika 38. Tauk grafici transformisane Kubelka-Munk funkcije $[F(R) \cdot hv]^{1/2} = f(hv)$ za: a) žarene TiO ₂ nanocevi, b) NC250 i c) NC500 uzorak, korišćeni za aproksimaciju širine zabranjene zone linearnom ekstrapolacijom.....	74
Slika 39. Strujno-naponske karakteristike pod simuliranim Sunčevim zračenjem za solarnu ćeliju sa: a) NC250 i b) NC500 fotoanodom.....	75
Slika 40. Transmitanca tankog filma platine spaterovanog na staklo.....	76
Slika 41. SEM slika spaterovanog Ti filma na FTO staklu.....	83
Slika 42. FESEM TiO ₂ nanocevi: a) pogled sa strane - dužina nanocevi je ~3,5 μm, b) pogled iskosa gde se nanocevi jasnije vide, c) pogled odozgo - unutrašnji prečnik nanocevi je ~60 nm.	83
Slika 43. Anodizirani transparentni film na FTO staklu sa manjim oštećenjima: a) ivice filma se ljušte, b) mikropukotine na filmu i c) uveličana mikropukotina sa ciljem da se prikažu nanocevi.....	84
Slika 44. Anodizirani transparentni film na FTO staklu sa većim oštećenjima: a) film se ljušti po celoj površini, b) struktura nanocevi sa nanotravom i c) uveličani deo filma sa nanotravom.....	85
Slika 45. Izrazito oštećen anodizirani transparentni film na FTO staklu: a) mala površina filma je ostala na FTO staklu, b) poprečni presek nanocevi slikano na raslojenom filmu i c) konično dno nanocevi sa heksagonalnom geometrijom.	85
Slika 46. a) AFM slika sintetisanog filma na FTO staklu i b) 3D rekonstrukcija strukture.	86
Slika 47. a) TEM slika nekoliko povezanih fragmenata nanocevi, b) uveličana TEM slika dela nanocevi.	86
Slika 48. Nanocevi na FTO staklu posle žarenja na vazduhu	87

Slika 49. Reprezentativne FESEM slike uzoraka: a) NC50, b) NC100, c) NC150 i d) NC200.....	88
Slika 50. XRD difraktogram CdS/NC150/FTO fotoanode. U insertu je dat XRD dijagram CdS deponovanog na silikatnom staklu primenom istog broja pulseva lasera (100 i 150). ICDD referentne difrakcione linije za TiO ₂ -anatas, SnO ₂ i CdS su date radi poređenja.....	90
Slika 51. <i>I-V</i> karakteristike fotonaponskih ćelja sa NC50, NC100 i NC150 fotoanodama.	91
Slika 52. UV-VIS transmisioni spektri PLD deponovanih filmova CdS i PbS u opsegu 300-700 nm.....	92
Slika 53. Apsorpcioni spektri disperzija kvantnih tačaka CdS: a) No-MW, b) Pre-MW.....	99
Slika 54. TEM mikrografije kvantnih tačaka CdS sintetisanih: a) i b) bez primene mikrotalasa (No-MW) i c) i d) sa primenom mikrotalasnog zračenja (Pre-MW).....	101
Slika 55. FTIR spektri: a) čistog DMSO, b) sola No-MW, c) sola Pre-MW.....	102
Slika 56. FESEM slike žarenih nanocevi dobijenih postupkom anodizacije spaterovanog titana, gde je prikazana: a) homogena struktura pravilno raspoređenih pora, b) debljina filma ~3 μm, c) nanotubularna struktura, i d) prečnik nanocevi 60-70 nm.....	103
Slika 57. Nanocevi TiO ₂ posle MAPLE depozicije CdS: korišćenjem meta od No-MW koloida sa primenom pulseva lasera od: a) 2000, b) 2500 i c) 3000 i korišćenjem meta od Pre-MW koloida sa primenom pulseva lasera od: d) 2000, e) 2500 i f) 3000.....	104
Slika 58. XRD dijagram filma sa TiO ₂ nanocevima nakon žarenja.....	105
Slika 59. <i>I-V</i> dijagrami za solarne ćelije sa CdS/TiO ₂ fotoanodom dobijenom MAPLE depozicijom CdS iz No-MW mete primenom: a) 2000, b) 2500 i c) 3000 pulseva lasera.	107
Slika 60. <i>I-V</i> dijagrami za solarne ćelije sa CdS/TiO ₂ fotoanodom dobijenom MAPLE depozicijom CdS iz Pre-MW mete primenom: a) 2000, b) 2500 i c) 3000 pulseva lasera.....	108

Slika 61. FESEM slike anodizovanih TiO ₂ nanocevi: a) i b) pre žarenja (visina ~2,5 μm, prečnik ~60 nm), c) nakon žarenja u vazduhu, d) nakon žarenja u NH ₃	115
Slika 62. XPS spektar Ti 2 <i>p</i> linija zajedno sa rezultatima fitovanja.....	116
Slika 63. XPS spektar O 1 <i>s</i> linije zajedno sa rezultatima fitovanja.....	117
Slika 64. XPS spektar N 1 <i>s</i> linije, zajedno sa rezultatima fitovanja, snimljenih na FTO podlozi dopiranog uzorka.	118
Slika 65. N 1 <i>s</i> linija XPS spektra dopiranog uzorka, zajedno sa rezultatima fitovanja: a) pre jonskog rasprašivanja i b) posle jonskog rasprašivanja.....	120
Slika 66. Ti 2 <i>p</i> linije XPS spektra, zajedno sa rezultatima fitovanja, snimljenih na TiO ₂ filmu a) pre jonskog rasprašivanja i b) posle jonskog rasprašivanja.	122
Slika 67. DRS spektri i Tauk grafici transformisane Kubelka-Munk funkcije $[F(R) \cdot hv]^{1/2} = f(hv)$ za: a) nedopirani TiO ₂ film na FTO staklu i b) dopirani TiO ₂ film na FTO staklu	124
Slika 68. Apsorpcioni spektar: a) No-MW CdS koloida i b) Post-MW CdS koloida.	125
Slika 69. TEM mikrografije: a) i b) No-MW CdS koloida c) i d) Post-MW CdS koloida.	126
Slika 70. FTIR spektri: a) čistog DMSO, b) No-MW CdS koloida i c) Post-MW CdS koloida.....	127
Slika 71. SEM slike CdS/TiO ₂ filmova dobijeni depozicijom CdS MAPLE tehnikom korišćenjem Post-MW CdS mete, primenom: a) 5000, b) 8000 i c) 10000 pulseva lasera.....	128
Slika 72. DRS spektri uzoraka sa: a) nedopiranim i b) dopiranim TiO ₂ filmovima nakon MAPLE depozicije CdS, korišćenjem Post-MW CdS mete primenom 10000 pulseva .	129
Slika 73. Eksperimentalna postavka sinteze CdS koloidnih nanočestica.....	133
Slika 74. Apsorpcioni spektri disperzija CdS nanočestica sintetisani sa: a) 0,01 mM MS i b) 0,02 mM MS.....	135
Slika 75. DFTEM mikrografije i odgovarajući histogrami veličina CdS čestica sintetisanih sa: a) 0,01 mM i b) 0,02 mM MS.....	136

Slika 76. SAED paterni CdS nanočestica sintetisanih sa: a) 0,01 mM i b) 0,02 mM MS.	137
Slika 77. FESEM slike nanocevi TiO ₂ nakon žarenja.....	138
Slika 78. FESEM slike CdS/TiO ₂ nanokompozita: a) i b) NC1-24, c) i d) NC2-24.....	139
Slika 79. FESEM mikrografije uzorka: a) NC1-72 i b) NC2-72.....	140
Slika 80. Apsorpcioni spektri preračunati iz spektara difuzne reflektance: a) čistog TiO ₂ (NC0), b) NC1-24, c) NC1-72 d) NC2-24 i e) NC2-72.	142
Slika 81. Taukovi grafici uzoraka: a) čistog TiO ₂ (NC0), b) NC1-24, c) NC1-72, d) NC2-24 i e) NC2-72.	143

SPISAK TABELA

Tabela 1. Hemijski sastav (at. %) uzoraka NC250 i NC500, dobijen EDS analizom.....	62
Tabela 2. Hemijski sastav (at. %) uzoraka NC50, NC100 i NT150, dobijeni EDS analizom.	89
Tabela 3. Aproksimirane apsorpcione granice dobijenih solova, λ , i prečnici CdS nanočestica, $2r$, izračunati uz pomoć EMM	100
Tabela 4. Hemijski sastav (at.%) svih uzoraka dobijen EDS analizom	106
Tabela 6. Sastav površine filma sa TiO ₂ pre i posle rasprašivanja.....	119
Tabela 8. Hemijski sastav (at.%) CdS/TiO ₂ uzoraka dobijen EDS analizom. CdS je deponovan MAPLE tehnikom korišćenjem Post-MW sola CdS/DMSO.....	128
Tabela 9. Nazivi uzoraka u zavisnosti od vremena depozicije i korišćenog koloida ...	133
Tabela 10. Hemijski sastav (at.%) uzoraka NC1-24, NC2-24, NC1-72 i NC2-72 dobijeni EDS analizom.....	141
Tabela 11. Vrednosti apsorpcionih granica, λ , uzoraka NC0, NC2-24, NC4-24, NC2-72 i NC4-72 i širine zabranjenih zona, E_G , dobijenih Taukovom metodom.....	144

1 UVOD

Sunčeva fuziona energija, za razliku od hidro, nuklearne i eroziona, predstavlja nepresušni izvor koji daje Zemlji energiju od 130 TWh. Na osnovu predviđanja da će stanovnici Zemlje do 2050. godine trošiti oko 40 TW energije, može se zaključiti da je energija koju Sunce pruža u toku jednog sata dovoljna da zadovolji godišnje potrebe celokupnog svetskog stanovništva. Taj teorijski potencijal sunčeve energije je još uvek nedovoljno iskorišćen najviše usled ekonomskih razloga. Prednost Sunca kao alternativnog izvora energije je pouzdanost i pristupačnost energije koja je pre svega čistija u odnosu na fosilna goriva koja zagađuju atmosferu emitujući CO₂, SO₂, NO₂ i bezbednija u odnosu na nuklearne elektrane sa velikim zalihama radioaktivnog otpada. Dodatne prednosti Sunca kao izvora energije su u tome što fotonaponski (engl. *photovoltaic*, PV, sastavljeno iz grčke reči *phos* što znači svetlost i reči *voltaic*- napon, po italijanskom naučniku Volta) sistemi ne zahtevaju velike troškove održavanja i mogu biti instalirani na postojećim objektima, dok su mane za sada nedovoljna efikasnost i visoka cena same opreme i instalacije PV sistema [1, 2]. Struja dobijena konverzijom Sunčeve energije trenutno pokriva samo oko 0,1 % svetske potrebe za energijom. Međutim, ako se uzme u obzir da je doba moderne tehnologije solarne energije počelo tek 1954. godine izumom naučnika iz Bell laboratorije u SAD i da današnja cena PV sistema iznosi svega 1% u odnosu na 1970. godinu, opravdano je verovanje da je Sunčeva energija - energija budućnosti. Brojni su radovi naučnika koji svojim istraživanjima teže da snize cenu i poboljšaju kvalitet solarnih ćelija uvođenjem novih vrsta materijala specijalnih karakteristika.

Među proučavanim strukturama su solarne ćelije sa kvantnim tačkama kao senzivorima (engl. *quantum dots sensitized solar cells*, QDSSCs), što je i predmet rada ove doktorske disertacije. Ove ćelije se sastoje od nanoporoznog titan(IV)-oksida (TiO₂), čija je apsorpciona granica od 400 nm proširena deponovanjem nanočestica halkogenih jedinjenja na površinu TiO₂. Kadmijum-sulfid (CdS) ima granicu provodne

zone nižu za 0,5 eV od granice provodne zone TiO_2 , što doprinosi pogonskoj sili za transfer pobuđenih elektrona iz CdS u TiO_2 sprečavajući rekombinaciju elektrona sa fotogenerisanim šupljinama. S obzirom na to da je za transfer elektrona bitan direktan kontakt između senzivatora i TiO_2 neophodno je da se obezbedi velika specifična površina TiO_2 dostupna za deponovanje senzivatora. Od izučavanih nanostrukture TiO_2 , koji zadovoljavaju traženi kriterijum, dokazano je da nanocevi omogućavaju bolje performanse konačne solarne ćelije u odnosu na nanočestični TiO_2 . Jednodimenzionalnost nanocevi omogućava ubrzan transport ekcitovanih elektrona i smanjenje gubitka energije elektrona koji se dešava na međugranicama nanočestica. Utvrđeno je da su nanocevi TiO_2 , dobijene anodizacijom titana, veoma pogodne za deponovanje senzivatora zahvaljujući otvorenoj strukturi i uspravnoj orijentaciji u odnosu na supstrat titana. Najčešće korišćene tehnike za deponovanje kvantnih tačaka su *in-situ* tehnike, kao na primer hemijska depozicija iz tečne faze (engl. *chemical bath deposition*, CBD) i sukcesivna adsorpcija jonskog sloja i reakcija (engl. *successive ionic layer adsorption and reaction*, SILAR), koje se svode na naizmenično potapanje supstrata sa TiO_2 nanocevima u rastvore sa Cd^{2+} i S^{2-} jonima. Iako su ove tehnike jednostavne za korišćenje, njima se teško postiže uniformnost deponovanja i kontrola morfologije kvantnih tačaka. Začepljenje nanocevi TiO_2 je još jedan od problema koje je teško izbeći. Zbog toga se javila potreba za razvojem novih *ex-situ* metoda deponovanja koje bi mogle da prevaziđu nedostatke *in-situ* tehnika. Kod *ex-situ* tehnika primenom prethodno sintetisanih disperzija nanočestica CdS, ključan je odabir i upotreba surfaktanta koji stabilizuje nanočestice sprečavajući njihov dalji rast i/ili aglomeraciju. Da bi se obezbedilo vezivanje stabilisanih nanočestica CdS za površinu TiO_2 potrebno je da surfaktant bude bifunkcionalan, kao što je (3-merkaptopropil)trimetoksisilan, $(\text{OCH}_3)_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$ (MS), koji ostvaruje jednim krajem kontakt sa TiO_2 površinom preko Si-O-Ti veza, a drugim krajem sa CdS preko tiol grupe.

Za deponovanje CdS na nanocevi TiO_2 se može koristiti i pulsna laserska depozicija (PLD), koja podrazumeva korišćenje mete od ispresovanog nanočestičnog praha CdS.

Optimizacijom parametara depozicije, kao što je broj pulseva lasera, kontoliše se stepen prekrivenosti nanocevi TiO_2 . Posebna vrsta PLD tehnike gde se kao meta koristi zamrznuta disperzija CdS nanočestica je evaporacija matrice pulsnim laserima (MAPLE). Matrica mora da apsorbuje zračenje lasera da bi se odigrala evaporacija pri čemu simultano dolazi do deponovanja CdS na nanocevi TiO_2 . Adekvatna matrica za dostupni KrF^* laser ($\lambda = 248 \text{ nm}$) je dimetil sulfoksid (DMSO). Kontrola veličine nanočestica CdS sintetisanih u DMSO se može postići izlaganjem mikrotalasnom zračenju, pri čemu DMSO postaje izvor S^{2-} jona za dalji rast sintetisanih nanočestica CdS. Optimizacija sinteze se postiže variranjem dužine mikrotalasnog tretiranja kao i snage mikrotalasa.

Dopiranje TiO_2 azotom takođe utiče na povećanje apsorpcionog opsega TiO_2 . Jedna od efikasnih metoda za inkorporiranje azota u TiO_2 nanocevi je žarenje u struji amonijaka (NH_3) na temperaturama na kojima dolazi do formiranja anatas faze. Dokazano je da u odnosu na rutil fazu TiO_2 , u anatas fazi je smanjena rekombinacija nosilaca naelektrisanja što doprinosi poboljšanju performansi solarne ćelije.

Za bolje performanse solarne ćelije sa CdS/ TiO_2 fotoanodom, poželjno je da tanak film CdS/ TiO_2 bude na provodnom transparentnom staklu, čime se omogućava i ozračivanje ćelije direktnim izlaganjem aktivne fotoanode. Da bi se to postiglo, na provodno staklo se nanosi tanak film titana, najčešće spatering metodom primenom radio talasa, koji se dalje koristi za anodizaciju i dobijanje nanocevi TiO_2 . Drugi neophodni elementi solarne ćelije sa CdS/ TiO_2 fotoanodom su polisulfidni elektrolit, koji redukuje oksidovane nanočestice CdS pri prenosu elektrona u TiO_2 i kontra elektroda koja redukuje elektrolit. Tipično korišćena platinska kontra elektroda se sve više zamenjuje olovo-sulfidnom (PbS), koja pokazuje bolju katalitičku aktivnost od platine. Sličnu katalitičku aktivnost imaju CoS i Cu_2S , međutim oni mogu reagovati sa polisulfidnim elektrolitom i kontaminirati fotoanodu sa TiO_2 , što dalje utiče na smanjenje efikasnosti solarne ćelije. Takođe, PbS apsorbuje svetlost do bliske

infracrvene oblasti što omogućava otpuštanje većeg broja elektrona za redukciju elektrolita.

Predmet rada ove doktorske disertacije je proučavanje uticaja deponovanja CdS različitim tehnikama na apsorpciona svojstva fotoanode sa nanocevima TiO_2 . Nanocevi TiO_2 su dobijene postupkom anodizacije pločica titana, kao i spaterovanih filmova titana na provodnom transparentnom staklu. U okviru ove doktorske disertacije izvršena je optimizacija uslova pulsne laserske depozicije CdS na TiO_2 nanocevi i ispitivan je uticaj uslova deponovanja na morfološke i apsorpcione karakteristike TiO_2 nanocevi. Takođe, proučavan je uticaj koncentracije merkaptosilana kao surfaktanta na stabilnost i veličinu nanočestica CdS, a zatim je proučavan uticaj *ex-situ* depozicije na apsorpciona svojstva TiO_2 nanocevi. Cilj sinteze kvantnih tačaka CdS u DMSO je bio ispitivanje uticaja mikrotalasnog zračenja na morfologiju kvantnih tačaka CdS, koje su zatim tehnikom MAPLE deponovane na nedopirane i azotom dopirane TiO_2 nanocevi. Proučavana su apsorpciona svojstva dobijenih fotoanoda, a zatim su ispitivane fotonaponske karakteristike solarnih ćelija sa PbS fotokatodom dobijenom PLD metodom na provodno transparentno staklo i fotoanodom sa TiO_2 nanocevima i CdS deponovanim PLD i MAPLE tehnikama.

Analiza morfologije sintetisanih dopiranih i nedopiranih nanocevi TiO_2 pre i posle žarenja, kao i pre i posle depozicije CdS je izvršena skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), dok je hemijski sastav utvrđen spektroskopijom dispergovane energije elektrona (EDS). Primenom transmisiona elektronske mikroskopije sa filtriranjem energije (EFTEM) analizirana je raspodela deponovanog CdS. Kvalitativa analiza CdS deponovanog PLD metodom na TiO_2 nanocevi na supstratu titana je urađena uz pomoć spektroskopije gubitka energije elektrona (EELS). Apsorpcioni spektri dobijenih filmova su izmereni i upoređeni korišćenjem UV-Vis spektrofotometra. Takođe su izmereni i upoređeni apsorpcioni spektri koloidnih disperzija sintetisanih nanočestica CdS, da bi se dokazao njihov kvantni efekat. Veličina CdS nanočestica je izračunata primenom modela efektivne mase i upoređena

sa rezultatima TEM analize. Difrakcijom elektrona izabranog područja (SAED) je utvrđen fazni sastav CdS nanočestica, dok je rendgenskom difrakcijom X zraka (XRD) utvrđen fazni sastav TiO₂ nanocevi. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovim transformacijama (FTIR) je omogućila poređenje koloida CdS u DMSO. Dokazivanje fotonaponskog efekata dobijenih solarnih ćelija vršeno je pod simuliranim sunčevim zračenjem merenjem strujno-naponskih karakteristika.

Teorijski deo

2 SOLARNA ČELIJA

Solarna ćelija je uređaj koji pretvara solarnu energiju u električnu. Izrađena je od poluprovodničkih materijala koji, kada su izloženi zračenju Sunca, proizvode slobodne elektrone obezbeđujući protok struje. U atomskoj strukturi poluprovodnika nalaze se i stabilni elektroni u unutrašnjim popunjenim orbitama, koji ne učestvuju u mehanizmu provođenja struje. Svi elektroni u izolovanom atomu se nalaze na različitim energetske nivoima, ali kako se u kristalnoj rešetki veliki broj atoma (reda $10^{22}/\text{cm}^3$) nalazi u međusobnoj sprezi, svaki energetski nivo se cepa u veći broj novih, međusobno malo pomerenih nivoa koji obrazuju energetske zone. Kod idealnog kristala poluprovodnika najviša energetska zona je prazna, tj. ne sadrži elektrone i naziva se provodna, dok je niža energetska zona popunjena elektronima iz spoljašne orbitale atoma (valentni elektroni) i naziva se valentna zona. Provodna zona je od valentne razdvojena nizom energetskih nivoa koje elektroni ne mogu da zauzimaju i zbog toga se naziva zabranjena zona, čija se širina obeležava sa E_G predstavlja najmanji iznos energije koju je potrebno dovesti elektronu u valentnoj zoni da bi mogao da pređe u provodnu i učestvuje u provođenju električne struje. Kod provodnika širina zabranjene zone je jednaka nuli, kod poluprovodnika do oko 3 eV, a kod izolatora veća od 3 eV. Prilikom oslobađanja elektrona iz valentne zone u provodnu, dolazi do stvaranja pozitivnog opterećenja, koje se po mnogim svojstvima ponaša kao čestica sa pozitivnim naelektrisanjem jednakim naelektrisanju elektrona, sa pripisanom određenom efektivnom masom, brzinom kretanja i energijom. Ova čestica se, zbog načina nastanka, naziva šupljinom. Proces stvaranja parova elektron-šupljina naziva se jonizacija i trajno je prisutan na temperaturama iznad apsolutne nule. Šupljine se lako popunjavaju slobodnim elektronima iz provodne zone, što se stalno i događa, i taj proces se naziva rekombinacija.

Poluprovodnici se mogu podeliti na dve osnovne grupe: sopstvene i primesne poluprovodnike. Sopstveni poluprovodnici su potpuno čisti materijali, dok se kod

primesnih poluprovodnika u kristalnu rešetku ugrađuju atomi drugog elementa (primese) i na taj način znatno povećava koncentracija slobodnih nosilaca naelektrisanja. Naime, dopira se čist poluprovodnik, pa se zato ovi poluprovodnici zovu i dopirani poluprovodnici. Poluprovodnici koji se dopiraju primesama čiji atomi imaju jedan elektron manje u odnosu na osnovni materijal, se nazivaju poluprovodnicima p-tipa, jer poseduju višak pozitivnog naelektrisanja. Pošto primesni atomi prihvataju ekscitovane elektrone iz valentne zone nazivaju se akceptorima, a njihov energetska nivo akceptorski nivo (E_a). Poluprovodnici koji su dopirani primesama čiji atomi imaju jedan elektron više i čime se stvara višak negativnog naelektrisanja, nazivaju se poluprovodnici n-tipa, energetska nivo slabo vezanih elektrona donorski nivo (E_d), a atomi primesa donori.

Najčešće upotrebljivan poluprovodnik za izradu solarnih ćelija je silicijum (Si), čije se apsorpcione karakteristike odlično poklapaju sa Sunčevim spektrom. Silicijum se nalazi u IV grupi periodnog sistema, što znači da ima 4 valentna elektrona koje deli sa okolnim atomima formirajući kovalentne veze. Dopiranjem silicijuma borom (B), galijumom (Ga), indijumom (In) ili aluminijumom (Al), dobijaju se poluprovodnici p-tipa, dok se dopiranjem fosforom (P), arsenom (As) ili antimonom (Sb) dobijaju poluprovodnici n-tipa. [1–3]

Poslednjih godina su izučavane i druge vrste poluprovodnika, poput kadmijum-telurida (CdTe), galijum-arsenida (GaAs), titan(IV)-oksida i drugih u cilju dobijanja jeftinijih solarnih ćelija boljih performansi. [2]

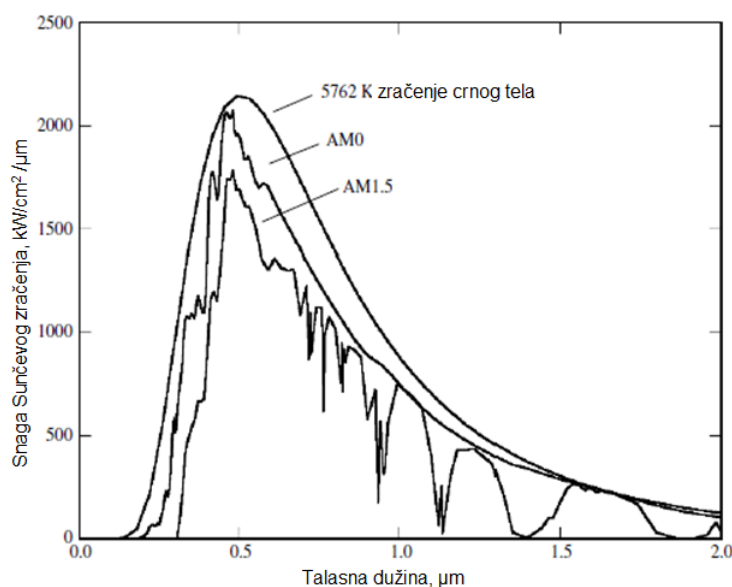
2.1 SOLARNA ENERGIJA

Sva elektromagnetna zračenja, uključujući Sunčevo zračenje, se sastoje od čestica fotona, koje nose količinu energije određenom spektralnim svojstvima izvora. Energija fotona, E_λ , zavisi od njegove talasne dužine, λ , i može se izračunati na sledeći način:

$$E_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

gde je h Plankova konstanta jednaka $6,6210^{-24}$ Js, a c brzina svetlosti jednaka $3,00 \times 10^8$ m/s.

Spektar Sunčevog zračenja (slika 1) se može aproksimirati sa zračenjem crnog tela na temperaturi površine Sunca od 5762 K i može se podeliti na tri oblasti: ultraljubičastu ($0,01 \mu\text{m} < \lambda < 0,39 \mu\text{m}$), vidljivu ($0,40 \mu\text{m} < \lambda < 0,76 \mu\text{m}$) i infracrvenu ($0,76 \mu\text{m} < \lambda < 4,0 \mu\text{m}$) sa maksimumom energije zračenja na talasnoj dužini od $0,476 \mu\text{m}$. Od ukupne energije koja se generiše na Suncu, 50% je infracrvena, 40 % vidljiva i oko 10 % ultraljubičasta oblast. [2]



Slika 1. Spektalna raspodela Sunčevog zračenja (preuzeto iz [1])

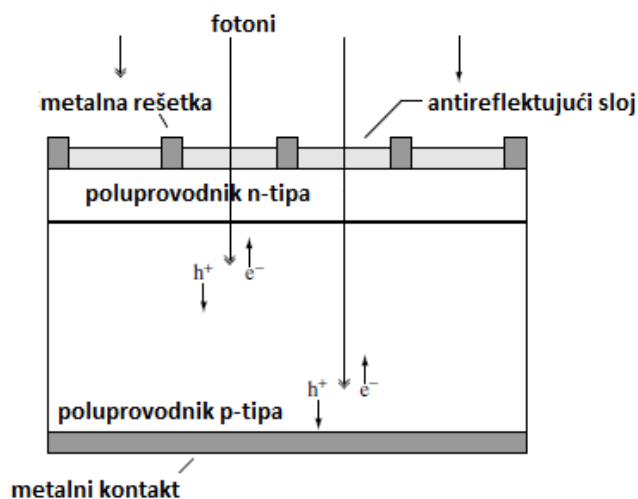
Spektalna raspodela energije zračenja Sunca iznad Zemljine atmosfere se označava sa AM0 (engl. *air mass*, AM), jer se uzima da je optička vazдушna masa, koja opisuje put sunčevih zraka kroz atmosferu, jednaka nuli. Ukoliko Sunčevo zračenje vertikalno pada na Zemlju na nadmorskoj visini nula, uzima se da je optička vazдушna masa 1 i u

tom slučaju se spektralna raspodela energije Sunčevog zračenja obeležava sa AM1, a ukoliko Sunčevo zračenje zaklapa ugao od 60° sa normalom na površinu Zemlje, optička masa je 2, a spektralna raspodela AM2. Po preporuci Evropske komisije (*Commission of the European Communities*) kao normirano prizemno Sunčevo zračenje pri merenjima strujno-naponskih karakteristika solarnih ćelija uzima se da je zračenje koje dolazi do površine mora AM1.5, odnosno da je zenitni ugao $48,2^\circ$, kada je ugao visine Sunca $41,8^\circ$. Ovaj parametar je bitan za određivanje performansi solarne ćelije, jer se prilikom laboratorijskih ispitivanja koriste određeni veštački izvori zračenja koji oponašaju Sunčevo i uzima se da je $AM1.5 = 100 \text{ mW/cm}^2$ [1, 2].

2.2 PRINCIP RADA SOLARNE ĆELIJE

Osnovni element solarne ćelije od silicijuma je pn-spoj ili dioda, koji se ostvaruje bliskim kontaktom poluprovodnika n-tipa i poluprovodnika p-tipa (pn-kontakt), čime dolazi do termodinamičkog uravnotežavanja i pomeranja granica energetskih nivoa poluprovodnika. Fermijev nivo se kod poluprovodnika n-tipa nalazi u gornjoj polovini zabranjene zone, a kod poluprovodnika p-tipa u donjoj polovini (kvazi-Fermijevi nivoi). Da bi se održala električna neutralnost poluprovodnika u celini u pn-spoju dolazi do izjednačavanja Fermijevih nivoa. Formiranjem pn-spoja dolazi do prelaza slobodnih nosilaca naelektrisanja kroz granicu kontakta u drugu oblast i do njihove rekombinacije. Oblast u blizini pn-kontakta se naziva osiromašena oblast, jer u njoj nema slobodnih nosilaca naelektrisanja. U toj oblasti dolazi do formiranja električnog polja, koje se suprotstavlja daljem kretanju nosilaca naelektrisanja kroz granicu pn-kontakta. Na pn-kontaktu se pojavljuje mala razlika napona, koja se naziva potencijalna barijera. Veličina potencijalne barijere zavisi od poluprovodničkog materijala i količine primesa. Kada se solarna ćelija osvetli, apsorbirani fotoni proizvode parove elektron-šupljina. Ako apsorpcija nastane daleko od pn-kontakta, nastali par ubrzo se rekombinuje. Ali ako apsorpcija nastane unutar ili u blizini pn-

kontakta, unutrašnje električno polje, koje postoji u osiromašenom području, odvaja nastali elektron i šupljinu (elektron se kreće prema n-strani, šupljina prema p-strani). Takvo skupljanje elektrona i šupljina na odgovarajućim stranama pn-spoja uzrokuje elektromotornu silu na krajevima ćelije. Da bi se skupila naelektrisanja koja su nastala apsorpcijom fotona iz Sunčevog zračenja, na prednjoj površini nalazi se metalna rešetka, a zadnja strana solarne ćelije je prekrivena metalnim kontaktom, koji vraća elektrone u valentnu zonu sa istom energijom sa kojom su je napustili. Rešetkasti kontakt na prednjoj strani napravljen je tako da ne prekrije više od 5 % površine, pa on skoro da ne utiče na apsorpciju Sunčevog zračenja. Prednja površina ćelije može biti prekrivena i providnim antireflektujućim slojem koji smanjuje refleksiju Sunčeve svetlosti i obezbeđuje veći broj slobodnih nosilaca naelektrisanja. Šematski prikaz jednostavne uobičajene solarne ćelije dat je na slici 2. Slobodni nosioci naelektrisanja, elektron i šupljina, su redom označeni sa e^- i h^+ . [1,2]



Slika 2. Šematski prikaz uobičajene solarne ćelije od silicijuma (preuzeto iz [1])

2.3 EFIKASNOST SOLARNE ČELIJE

Efikasnost solarne ćelije, η , je definisana kao udeo ukupno proizvedene električne energije, $I_{sc} \cdot V_{oc}$, od solarne energije koja dospeva na ćeliju:

$$\eta = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot ff}{I_s} \quad (2)$$

gde su: I_s - zračenje Sunca, 100 mW/cm^2 , I_{sc} (engl. *short circuit current*)- struja kratkog spoja tj. kada je na krajevima ćelije napon nula, V_{oc} (engl. *open circuit voltage*)- napon na krajevima ćelije u slučaju otvorenog kola ($I = 0$), R_k - karakteristični otpor ćelije i ff (engl. *fill factor*)- faktor ispunje, koji predstavlja odnos maksimalne snage koju idealna ćelija može dati i realne snage solarne ćelije i uvek je manji od jedinice. [2–5]

Solarne ćelije proizvode napon oko 0,5 V uz gustinu struje oko 20 mA/cm. Da bi se dobio odgovarajući napon, odnosno snaga, ćelije se mogu spajati redno i paralelno. Tako se dobijaju moduli solarnih ćelija na kojima su ćelije učvršćene i zaštićene od atmosferskih i drugih uticaja. Moduli se slažu jedan do drugog u fotonaponske ravne kolektore, a kolektori zajedno s ostalim potrebnim elementima (pretvaračima, regulatorima, akumulatorima i sl.) čine fotonaponski sistem.

Prema jednačini (2), može se zaključiti da efikasna solarne ćelije treba da ima velike vrednosti I_{sc} i V_{oc} , i da vrednost ff bude što bliza jedinici. Solarne ćelije se zato dizajniraju tako da se zadovolje 2 osnovna cilja:

- 1) smanjenje rekombinacije
- 2) povećanje apsorpcije fotona sa $E > E_G$, što se postiže odabirom odgovarajućeg materijala.

Šokli (engl. *Shockley*) i Kejsler (engl. *Queisser*) su uzimajući u obzir sve teorijske parameter koji utiču na efikasnost solarne ćelije, izračunali da bi najbolje bilo da se za izradu solarnih ćelija koriste poluprovodnički materijali sa širinom zabranjene zone između 1,0 eV i 1,6 eV, koji pokazuju približno istu maksimalnu teorijsku efikasnost (~48 %) pri nekoncentrisanom AM1.5 zračenju. Međutim, u praksi je i sa materijalima koji imaju ovu širinu zabranjene zone postignuta manja efikasnost od teorijski predviđene efikasnosti. Mogući razlozi gubitaka energije u standardnoj solarnoj ćeliji mogu biti: 1) transmisija fotona nedovoljne energije, 2) gubici na kristalnoj rešetki, 3) gubici na pn spoju i kontaktima i 4) gubici usled rekombinacije.

Karakteristični otpor solarne ćelije se definiše odnosom:

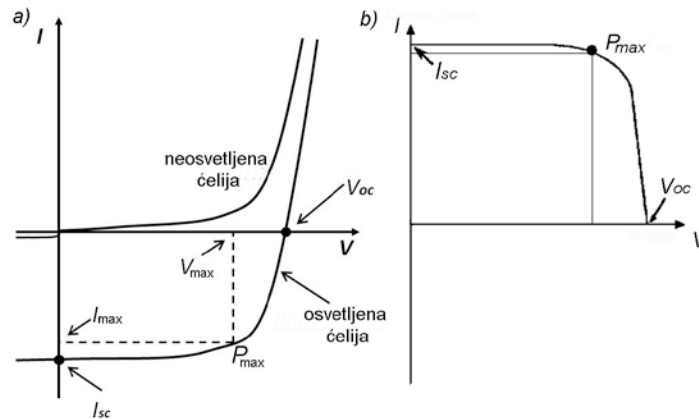
$$R_k = \frac{V_{oc}}{I_{sc}} \quad (3)$$

Svaka solarna ćelija ima određeni redni, R_s , i paralelni, R_p , otpor. Redni otpor, koji zavisi od materijala i izrade solarne ćelije, je omski otpor na koji nailazi struja koja teče kroz ćeliju, pa kroz površinu ćelije prema omskim kontaktima do spoja sa priključkom na spoljašnje kolo. Paralelni otpor zavisi od tipa ćelije i potiče od mikrodefekata i nečistoća unutar solarne ćelije i kod idealnog poluprovodnika je beskonačno veliki. Dakle, za efikasnu solarnu ćeliju poželjno je da R_s bude što manji i R_p što veći.

Performanse solarne ćelije se mogu očitati sa I - V dijagrama (slika 3). Maksimalna snaga koju ćelija može proizvesti je P_{max} i predstavlja proizvod maksimalne jačine struje, I_{max} , i maksimalno proizvedenog napona, V_{max} , date solarne ćelije. Radno područje ćelije se obično crta u 1. kvadrantu, uzimajući vrednosti struje pozitivnim, kao što je prikazano na slici 3b), dok je na slici 3a) prikazan I - V dijagram osvetljene ćelije u 4. kvadrantu. Takođe, prikazan je i I - V dijagram neosvetljene ćelije. Faktor ispunje, ff , se tumačenjem ovog dijagrama može definisati kao odnos površine pravougaonika sa stranicama V_{max} i I_{max} , i pravougaonika sa stranicama V_{oc} i I_{sc} , tj. računa se uz pomoć sledećeg izraza:

$$ff = \frac{V_{\max} \cdot I_{\max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (4)$$

Vrednost faktora ispune, ff , opada linearno sa odnosom R_s/R_k i R_k/R_p .



Slika 3. I - V dijagram: a) osvetljene i neosvetljene solarne ćelije, b) osvetljene ćelije prikazano u prvom kvadrantu (prilagođeno iz [6])

Efikasnost solarne ćelije se računa uz pomoć jednačine (5) korišćenjem eksperimentalno izmerene vrednosti maksimalne snage, P , površine date ćelije, A , i ukupnog normalizovanog upadnog zračenja, E_{tot} .

$$\eta = \frac{P}{AE_{tot}} \times 100\% \quad (5)$$

Za preciznije merenje efikasnosti, zračenje se meri uz pomoć referentne ćelije, čija je I_{sc} kalibrisana prema standardnom spektru i standardnom zračenju. Kao izvor zračenja se koristi iluminator, najčešće Ksenonova lučna lampa (engl. *Xenon arc lamp*) sa filterima instaliranim tako da zračenje lampe odgovara AM1.5 spektru. Kod

jednostavnijih merenja se koristi jeftinija alternativa- halogena lampa sa dihromatskim filterom.

Uz uređaj koji služi za merenje promena jačine struje i napona solarne ćelije - elektrometar sa spoljašnjim opterećenjem ili napajanjem, potreban je kompjuterski softver za obradu podataka. U radovima su kao najčešće korišćeni elektrometri navedeni modeli marke Keithley. Za dobijanje veće tačnosti, I_{sc} i V_{oc} se obično mere odvojeno, podešavajući na nultnu vrednost u prvom slučaju napon, a u drugom slučaju struju.[7]

Sem merenja strujno-naponskih karakteristika solarnih ćelije, moguće je izmeriti i kvantnu efikasnost ćelije (engl. *incident photon-to-current efficiency*, IPCE), tj. verovatnoću da će upadni foton energije $h\nu$ izazvati prelaz elektrona u spoljašnje kolo. Merenje IPCE podrazumeva beleženje odnosa broja elektrona produkovanih solarnom ćelijom i broja fotona upadnog zračenja u zavisnosti od talasne dužine.[8]

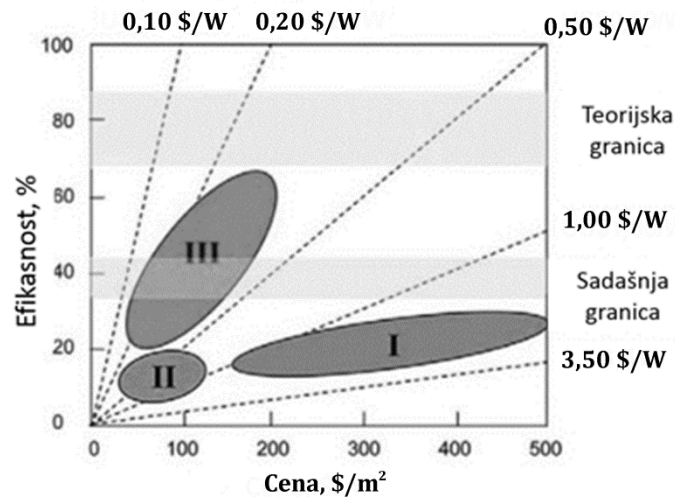
2.4 TIPOVI SOLARNIH ĆELIJA

Razvoj solarnih ćelija počeo je 1839. godine kada je Bekerel primetio da se jačina struje između dve elektrode u elektrolitu povećava prilikom osvetljavanja elektroda. Isti efekat na čvrstom telu (selenu) prvi su primetili Adams i Dej (engl. *Day*) 1877. godine. Zahvaljujući ovome ubrzo je napravljen uređaj za merenje intenziteta svetlosti. Odmah zatim istraživači su se okrenuli rešavanju problema korišćenja solarnih ćelija kao komercijalnih izvora električne energije. Nagli razvoj solarnih ćelija počeo je 1954. godine kada su Parson (engl. *Pearson*), Fuller (engl. *Fuller*) i Čapin (engl. *Chapin*) napravili prvu solarnu ćeliju od monokristalnog silicijuma (prva generacija solarnih ćelija). Drugu generaciju solarnih ćelija (*thin films solar cell*) čine solarne ćelije izrađene od amorfno silicijuma (a-Si), kadmijum-telurida (CdTe) itd.

Najčešće upotrebljivan silicijum kao materijal za fotonaponske ćelije se polako prevazilazi, najviše zbog cene samog procesa proizvodnje visoko čistog kristalnog Si iz SiO_2 . Nakon isticanja mana komercijalnih solarnih ćelija na bazi silicijuma u vidu rekombinacije nosilaca naelektrisanja u 3D materijalima (engl. *bulk materials*) i toplotnih gubitaka, naučnici su izučavali druge materijale koji bi bili pogodni za novu generaciju fotonaponskih ćelija. Poznata Gracelova (engl. *Gratzel*) ćelija, nazvana po svom inovatoru, predstavlja solarnu ćeliju sa bojama kao senzivorima (engl. *dye sensitized solar cell*, DSSC [9]) i taj tip solarne ćelije spada u treću generaciju. Za ovaj tip solarnih ćelija se najčešće koristi fotoanoda od nanokristalnog TiO_2 , koji se nanosi na provodno transparentno staklo. U odnosu na druge okside metala u upotrebi (ZnO i SnO_2) TiO_2 je stabilniji i dostupniji. Dodatne prednosti TiO_2 su: efikasnije razdvajanje nosilaca naelektrisanja i velika brzina transporta elektrona. Međutim, TiO_2 apsorbuje samo 7 % sunčevog spektra zračenja (UV oblast). U cilju proširenja apsorpcionog opsega TiO_2 , na površinu TiO_2 se nanosi tanak sloj organskih boja koje apsorbuju i vidljivi deo spektra. Pobuđeni elektroni iz boje se prenose u provodnu zonu TiO_2 . Boje su najčešće na bazi rutenijuma (Ru) i komercijalne oznake tih boja su N719, N3 itd. Redoks par boji, koji nadoknađuje elektrone, je tečni elektrolit, najčešće jodidni. Iako je efikasnost DSSC veća od 10 % [2], njihova široka upotrebljivost kao i vek trajanja je smanjena usled problema stabilnosti tečnog elektrolita i razgradnje organskih boja. U cilju prevazilaženja ovih problema, brojni su pokušaji konstruisanja solarne ćelije sa svim elementima u čvrstom stanju, međutim, efikasnost ovakvih uređaja je još uvek znatno manja u odnosu na teorijsku vrednost. Postoje studije koje pokazuju da nanokristali halkogenih jedinjenja mogu efektivno senzibilisati površinu TiO_2 kao boja u DSSC, što je dovelo do razvoja novije generacije solarnih ćelija senzibilisane kvantnim tačkama (engl. *quantum dots sensitized solar cell*, QDSSC).

Na slici 4 dat je prikaz odnosa cene i efikasnosti različitih generacija solarnih ćelija tokom njihovog razvoja. Prva generacija solarnih ćelija je imala visoke troškove proizvodnje sa umerenom efikasnošću (15-20 %). Druga generacija ima niže troškove proizvodnje, ali je i efikasnost manja (5-10 %), dok treća generacija ima visoku

efikasnost i veće troškove proizvodnje, koji se uglavnom brzo otplate kroz efikasnu proizvodnju električne energije niže cene (0,2 \$/W). Osenčene površine sa slike 4 predstavljaju sadašnju granicu efikasnosti solarne ćelije sa jednim poluprovodnikom (31-41 %) i teorijsku granicu (67-87 %). Donje vrednosti granica se odnose na efikasnosti solarnih ćelija pri nekoncentrovanoj svetlosti, a gornje vrednosti granica su pri maksimalno koncentrovanoj svetlosti.



Slika 4. Odnos cene i efikasnosti različitih generacija solarnih ćelija (preuzeto iz [10])

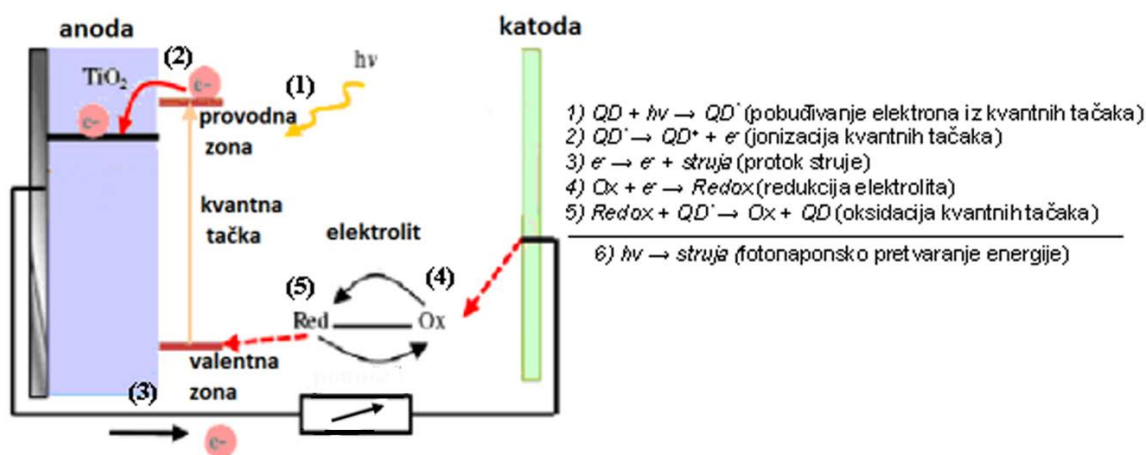
3 SOLARNE ĆELIJE SA KVANTNIM TAČKAMA KAO SENZIVATORIMA

Izučavanja solarnih ćelija sa bojom kao senzivatorom (DSSC) su dovela do nove ideje da se iskoriste jedinstvena fizička svojstva kvantnih tačaka (engl. *quantum dots*, QD). Težnja naučnika je da se dostigne teorijska efikasnost QDSSC od 44 %, koja je čak četiri puta veća od teorijske efikasnosti DSSC [11]. Teorijska vrednosta od 44 % je izračunata za solarnu ćeliju sa jednom vrstom senzivatora koji pokazuje efekat višestrukog energetskog pobuđivanja, pri nekoncentrovanom AM1.5 zračenju. [12]

Prednost kvantnih tačaka u odnosu na organske boje je pre svega u tome što su kvantne tačke neorganske i stabilnije, ali najviše zbog efekta višestrukog energetskog pobuđivanja pri čemu se više od jednog elektrona pobuđuje pri svakom upadnom fotonu, što znači da QDSSC imaju veći IPCE od DSSC. Usled toga solarne ćelije sa kvantnim tačkama kao senzivatorima mogu da proizvedu veću struju čime se povećava i njihova efikasnost. [11, 13]

Glavne komponente solarne ćelije ovog tipa su: senzibilisana TiO_2 fotoanoda, katoda na drugom kraju i redukujući elektrolit između. Na slici 5 dat je šematski prikaz QDSSC, zajedno sa mehanizmom fotonaponskog pretvaranja energije, definisan jednačinama (1)–(6) u okviru slike.

Uloga kvantnih tačaka u QDSSC je predaja svetlošću pobuđenih elektrona u provodnu zonu TiO_2 . Elektroni se dalje transportuju do katode (Pt, Au, C) na poleđini solarne ćelije. Elektrolit između elektroda obezbeđuje nove elektrone oksidovanim kvantnim tačkama, regenerišući ih do početnog osnovnog stanja. Oksidovani joni elektrolita dalje difunduju do kontra-elektrode (katode), gde se zatim redukuju, čime se ciklus zatvara i obezbeđuje energija zahvaljujući poluprovodničkim kvantnim tačkama koje su apsorbovale fotone. [5]



Slika 5. Šematski prikaz QDSSC i princip rada (Prilagođeno iz [5])

Anoda i katoda QDSSC se najčešće prave nanošenjem tankih filmova katodnog i anodnog materijala na supstrate, koji su najčešće provodna transparenta stakla koja omogućavaju transmisiju upadnog sunčevog zračenja. Stakla su provodna zahvaljujući tankoj prevlaci kalaj(IV)-oksida (SnO₂) dopiranog fluorom i komercijalno se nazivaju FTO stakla (engl. *fluorine doped tin oxide*). U upotrebi su i stakla sa tankim filmom kalaj(IV)-oksida dopiranim indijumom (engl. *indium doped tin oxide*, ITO). Iako su ITO stakla bolje provodna, FTO se češće koriste zbog manje cene i bolje adhezije sa TiO₂ filmom. Solarne ćelije sa FTO staklima kao supstratima za TiO₂ su pokazale bolje performance u odnosu na solarne ćelije sa ITO staklima [14].

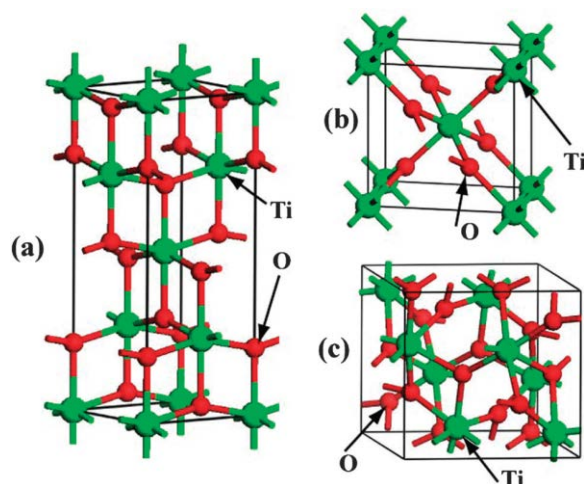
Uprkos brojnim istraživanjima, performanse QDSSC su još uvek lošije u odnosu na DSSC. Mala efikasnost QDSSC (1,5–6,5 %) je najčešće posledica površinskog zarobljivanja nosilaca naelektrisanja i povratnog transfera elektrona koji se može desiti na međupovršini senzibilisana anoda/elektrolit.[5, 7]

3.1 FOTOANODA NA BAZI TITAN(IV)-OKSIDA

3.1.1 Struktura i svojstva titan(IV)-oksida

Titan(IV)-oksid se, usled netoksičnosti, otpornosti na koroziju i mogućnosti apsorpcije talasnih dužina < 387 nm, primenjuje u fotokatalizi, fotonaponskim ćelijama, električnim uređajima, senzorima i kao pigment. U prirodi se javljaju tri faze TiO_2 -rutil, anatas i brukit. Postoje i tri metastabilna oblika, proizvedena sintetički: monokliničan, tetragonalan i ortorombičan, kao i $\alpha\text{-TiO}_2$, badeleit i kotunit, koji su stabilni na visokim pritiscima.

Rutil ima strukturu baziranu na kvazi-heksagonalno gustom pakovanju (HGP) jona kiseonika. Iako katjoni popunjavaju polovinu postojećih oktaedarskih šupljina, rezultujuća jedinična ćelija je tetragonalna, kao i kod anatas, dok je jedinična ćelija brukita ortorombična. Razlika između strukture anatas u odnosu na rutil je u tome što je vertikalna osa kristala anatas duža od vertikalne ose kristala rutila, tj. odnos parametara kristalne rešetke c/a kod anatas je > 1 , a kod rutila < 1 . Po toj karakteristici je anatas i dobio ime, na grčkom anatisis znači izduženje. [15–17] Kristalne structure anatas, rutila i brukita su prikazane na slici 6[18]. Rutil pripada $P4_2/mnm$ grupi simetrije, jer oktaedri u rutilu dele 2 ivice formirajući lance, dok anatas pripada $I4/amd$ grupi jer oktaedri anatas dele 4 ivice.[18]



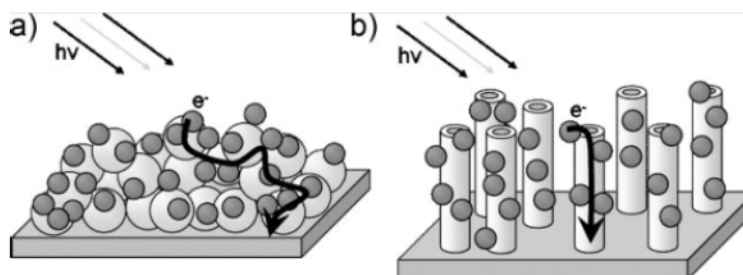
Slika 6. Kristalna struktura: a) anatasa, b) rutila i c) brukita, gde zelene sfere predstavljaju atome Ti, crvene sfere atome O (Preuzeto iz [18])

Rutil je najčešći i najstabilniji oblik TiO₂, koji ima veliku dielektičnu konstantu (86 u pravcu a ose i 170 u pravcu c ose), i široku zabranjenu zonu, $E_G = 3,0$ eV, dok je dielektična konstanta anatasa niža (31), a $E_G = 3,2$ eV [19]. Rutil je termodinamički najstabilnija faza za veličine čestica > 35 nm, dok je anatas stabilniji za čestice veličine < 20 nm. Površinski napon anatas faze je manji od površinskog napona rutila. Anatas faza je stabilna u temperaturnom intervalu 300-500 °C, dok se fazna transformacija u rutil dešava na temperaturama višim od 550 °C i ta temperatura fazne transformacije zavisi od količine prisutnih nečistoća, kao i od morfologije samog uzorka. Anatas i rutil se razlikuju i po nekim fizičkim svojstvima: tvrdoća po Morsovoj skali za anatas iznosi 5,5–6, dok za rutil iznosi 6–6,5, gustina anatasa je 3,9, a rutila 4,2.

U prirodi se TiO₂ ne nalazi u obliku pogodnom za direktnu upotrebu. Najčešće se dobija iz ilmenita (FeTiO₃, sadrži 44–70 % TiO₂), ali i iz rude rutila, najčistijeg prirodnog minerala TiO₂ (93–96 % TiO₂) [15, 20]. Najveća nalazišta ilmenita (oko 65 % poznatih rezervi) su u Norveškoj, Kini i bivšem Sovjetskom Savezu.

3.1.2 Nanocevi TiO₂

Povećanje efikasnosti solarnih ćelija sa kvantnim tačkama se postiže obezbeđivanjem što većeg broja direktnih kontakata između TiO₂ i kvantnih tačaka, tako da elektroni pređu što kraći put do TiO₂ sa što manjim gubitkom energije. Jedan od načina da se poboljša efikasnost QDSSC je da se poveća ukupna površina TiO₂ koja se može senzibilisati. Još 1998. godine je Kasuga sa saradnicima publikovao rad o sintezi TiO₂ nanocevi predviđajući veliki upotrební potencijal ovako visoko poroznog materijala [21]. U odnosu na kompaktne nanočestične TiO₂ fotoelektrode, u nanocevima TiO₂ je usporen transport nosilaca naelektrisanja. Međutim, pod UV zračenjem difuzija elektrona je i do 30 puta brža u nanocevima TiO₂ u odnosu na nanočestice, usled smanjene površinske rekombinacije, koja se uvek javlja na granicama zrna u nanočesticom uzorku (slika 7). Dodatna prednost nanocevi u odnosu na nanočestice je u smanjenom difuzionom putu nosilaca naelektrisanja. [20, 22–25]



Slika 7. Difuzija elektrona iz kvantnih tačaka u: a) nanočestičnom TiO₂; b) nanocevima TiO₂ (Preuzeto iz [26])

3.1.2.1 Postupci dobijanja nanocevi TiO₂

Nanocevi TiO₂ se mogu dobiti različitim postupcima sinteze: sol-gel postupkom uz korišćenje komercijalnih nanostrukturnih „templejta“ (engl. *template*) [27–29],

tretmanom TiO_2 nanočestičnog praha kiselinom, hidrotermalnom sintezom, korišćenjem surfaktanata, anodizacijom itd.

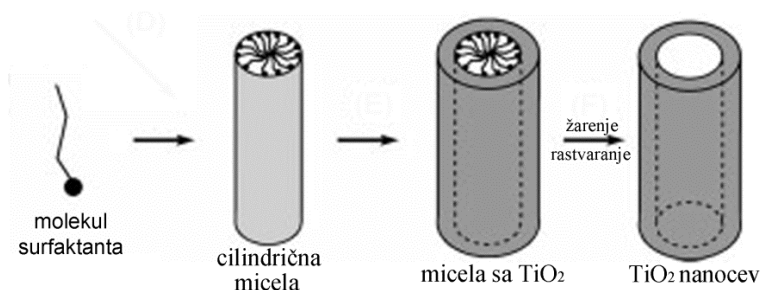
Kod sol-gel postupka, koristi se templejt od Al_2O_3 u obliku nanožica ili nanocevi koji služi kao podloga za nanošenje TiO_2 prevlake. Da bi se formirale TiO_2 nanocevi templejt se potapa u rastvor Ti(IV)-izopropoksida u 2-propanolu, nakon čega se vakuumiranjem sa dna templejta uklanja sav preostali rastvor. Posle sušenja na $30\text{ }^\circ\text{C}$ i žarenja na $600\text{ }^\circ\text{C}$, ohlađeni templejtp sa TiO_2 prevlakom se potapa u 3 M vodeni rastvor NaOH i zatim ispira destilovanom vodom da bi se uklonio rastvoreni Al_2O_3 i NaOH [30].

Tretmanom TiO_2 nanočestičnog praha kiselinom takođe se mogu dobiti nanocevi TiO_2 . Nanočestice TiO_2 su sintetisane sol-gel postupkom korišćenjem Ti(IV)-izopropoksida ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, TTIP) [21, 31]. Dobijeni TiO_2 nanočestični prah se tretira 10 M rastvorom NaOH u autoklavu na $100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ nekoliko sati, a zatim se uz pomoć HCl pretvara u uzorak nanocevi sa širokom raspodelom veličina prečnika i visina nanocevi, što predstavlja manu ovog postupka [20,32–34]. U literaturi [35] je prikazano dobijanje nanocevi V oblika, nagrizanjem mešavinom $5\text{--}20\text{ cm}^3$ dejonizovane vode i $5\text{--}20\text{ ml}$ 37 % HCl, nanoštapića TiO_2 prethodno sintetisanih hidrotermalnim postupkom. Solarne ćelije sa takvim nanocevima pokazuju veću efikasnost jer je sunčev zrak moguće usporiti ili čak zarobiti unutar V nanocevi (teorija zarobljivanja duge).

U literaturi [36] dokazano je da solarne ćelije sa nanoštapićima TiO_2 na zidovima nanocevi TiO_2 imaju veću efikasnost od solarnih ćelija sa TiO_2 nanocevima koje imaju glatke zidove. Nanoštapići su dobijeni hidrotermalnim postupkom potapanjem supstrata sa glatkim TiO_2 nanocevima u 0,6 M vodeni rastvor HCl sa 8 zapr.% TTIP.

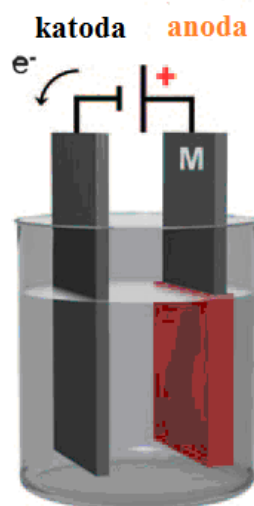
Korišćenjem surfaktanta u prisustvu Ti(IV) prekursora takođe se mogu sintetisati TiO_2 nanocevi. Poznato je da molekuli surfaktanta pri kritičnoj koncentraciji spontano formiraju cilindrične micelle. U vodenoj sredini formirana micela je inverzna

(hidrofilne glave su okrenute ka obodu micela), kao što je to prikazano na slici 8. Kontrolisanom hidrolizom Ti(IV) prekursora dolazi do precipitacije TiO_2 na površini formiranih cilindričnih micela. Daljim sagorevanjem ili rastvaranjem odgovarajućim rastvaračem se surfaktant uklanja čime se dobijaju nanocevi TiO_2 . [37]



Slika 8. Sinteza nanocevi primenom surfaktanta (Prilagođeno iz [37])

Jednostavnost postupka anodizacije titana za dobijanje visokog orijentisanih TiO_2 nanocevi je najveći razlog zbog kojeg se naučnici uglavnom odlučuju za korišćenje ove metode sinteze u odnosu na druge. Uspravna orijentacija nanocevi u odnosu na supstrat titana, čini ovu strukturu pogodnom za deponovanje kvantnih tačaka na zidove nanocevi [4]. Na slici 9 je dat šematski prikaz galvanskog sprega za anodizaciju. Anoda (M) može da bude pločica titana ili FTO staklo na kojem je prethodno spaterovan titan, dok se kao katoda najčešće koristi pločica od platine. Elektrolit treba da sadrži F^- jone da bi došlo do formiranja nanocevi (crveni film na slici 9).



Slika 9. Eksperimentalna postavka anodizacije

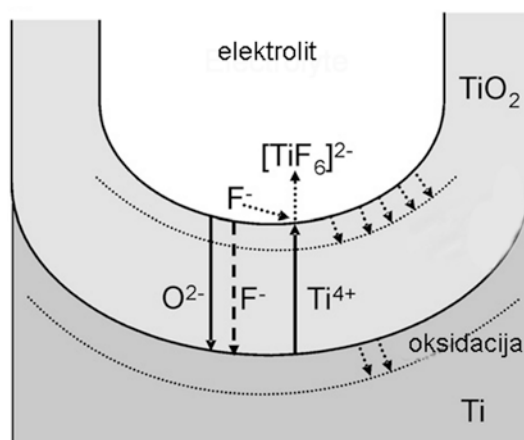
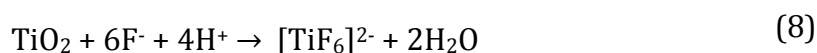
Prva generacija anodizovanih TiO_2 nanocevi je dobijena sintezom u HF elektrolitu [38–46] ili mešavini HF sa drugim kiselinama kao što su H_2SO_4 [47,48] i H_3PO_4 [49]. Druga generacija anodizovanih TiO_2 nanocevi je sintetisana u NaF ili NH_4F rastvoru, čime je bilo moguće dobiti nanocevi dužina preko $2 \mu\text{m}$ [50]. U cilju dobijanja još dužih nanocevi ($> 7 \mu\text{m}$) sa veoma glatkim zidovima [51] i malim prečnicima od 20 nm, vodeni elektroliti su zamenjivani etilen glikolom sa CH_3COOH [52]. Korišćenjem etilen glikola je smanjena fluktuacija koncentracije F^- jona u elektrolitu, kao i promene pH vrednosti [51], čime je smanjeno ljuštenje filma TiO_2 nanocevi sa supstrata FTO stakla. Međutim, ukoliko je isuviše mala koncentracija vode u elektrolitu dolazi do stvaranja zalepljenih nanocevi bez prostora između, čime se smanjuje specifična površina nanocevi [53].

3.1.2.2 Anodizacija titana za dobijanje nanocevi TiO_2

Na početku procesa anodizacije, sloj TiO_2 se formira zahvaljujući odigravanju reakcija (6) i (7) na površini Ti. U prisustvu F^- jona iz elektrolita, TiO_2 sloj se delimično

rastvara (reakcija (8)) i formiraju se tzv. jamice na površini Ti, koje se daljim rastvaranjem pretvaraju u pore i zatim nanocevi. Daljim tokom anodizacije, nanocevi rastu ponovnim formiranjem TiO_2 sloja i njegovim rastvaranjem F^- jonima [54]. Na slici 10 je dat šematski prikaz procesa anodizacije.

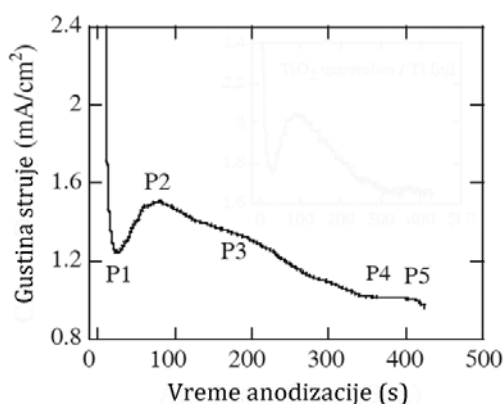
Ukoliko je koncentracija F^- jona niska ($\leq 0,05$ mas.%), dolazi do formiranja kompaktnog oksidnog sloja TiO_2 . Ako je koncentracija F^- jona visoka (> 1 mas.%), neće doći do formiranja oksidnog sloja već će nastajati rastvoran kompleks $[\text{TiF}_6]^{2-}$, usled čega dolazi do poliranja površine metala. Za koncentraciju F^- jona 0,05–1 mas % uspostavlja se ravnoteža između reakcija formiranja oksidnog sloja (7) i rastvaranja oksidnog sloja (8), što rezultuje pojavom poroznog sloja i formiranjem nanocevi.



Slika 10. Šematski prikaz procesa anodizacije (prilagođeno iz [55])

Na slici 11 je prikazan tipičan grafik zavisnosti gustine struje od vremena anodizacije. Zapaža se velika vrednost gustine struje na početku procesa, koja opada sa vremenom

i dostiže minimum u tački P1 na grafiku. Ova pojava se objašnjava nastankom TiO_2 sloja, koji je manje provodan od titana, pa dolazi do smanjenja gustine struje. U tački P2 je veća gustine struje jer dolazi do hemijskog rastvaranja oksidnog sloja i stvaranje jamica. Produbljivanje jamica i povećanje debljine poroznog sloja je zabeleženo u tačku P3. Između tačke P3 i P4 dolazi do formiranja nanocevi, koje dalje rastu do tačke P5, gde se zaustavlja proces i uzorak se vadi iz elektrolita. Veoma je bitno pratiti tok anodizacije, naročito u slučaju anodizacije spaterovanog titana, jer anodizaciju treba prekinuti pre nego što se sav titan potroši i elektrolit počne da nagriza F-SnO_2 sloj ispod, što rezultuje porastom gustine struje usled veće provodnosti F-SnO_2 [56].



Slika 11. Dijagram zavisnosti gustine struje od vremena anodizacije (Prilagođeno iz [56])

Parametri koji se mogu podešavati da bi se uticalo na visinu nanocevi, prečnik otvora i debljinu zidova su: napon, vreme, temperatura i sastav elektrolita. U literaturi [57] je pokazano da sa porastom primenjenog napona sa 10 V na 16 V, rastu i dužina nanocevi, spoljašni prečnici i debljina zidova sa, redom, 306,6 nm, 34,6 nm, 4,0 nm, na 483,9 nm, 63,5 nm, 6,2 nm. Međutim, gustina cevi se smanjila sa $5,1 \times 10^{10}$ na $1,6 \times 10^{10}/\text{cm}^2$.

Vrlo je bitno optimizovati parametre procesa jer usled suviše velikog napona i/ili vremena, može doći do preteranog tanjenja vrhova nanocevi i stvaranja tzv.

nanotrave, čime se nanocevi zatvaraju što dovodi do smanjenja korisne površine [20, 58,59]. Upotrebom fotootporne zaštitne prevlake (npr. Microposit™), koja se nanosi na titan pre anodizacije, najčešće tehnikom rotirajućeg prevlačenja (engl. *spin coating*), se sprečava nastanak nanotrave. Tokom anodizacije, elektrolit se povlači kapilarnim efektom ispod zaštitne prevlake i nagriza samo površinu titana, ali ne i vrhove nastalih nanocevi. Nakon anodizacije, zaštitna prevlaka se uklanja rastvaranjem ultrazvučnim tretmanom potopljenog uzorka u odgovarajućem rastvaraču. [58, 60]

Povećanje specifične površine nanocevi se može postići sintezom novih nanocevi unutar prvonastalih. Pri smanjenju napona prilikom anodizacije sa 120 V na 40 V tokom 120 min dolazi do stvaranja dvoslojnih zidova nanocevi i povećanja spoljašnjeg sa smanjenjem unutrašnjeg prečnika u odnosu na nanocevi anodizovane na konstantnom naponu od 60 V [61]. Ponovnim postupkom anodizacije se takođe mogu dobiti dvoslojne nanocevi TiO_2 pri čemu F^- joni nagrízaju zidove prvonastalih nanocevi formirajući nove kanale i istovremeno produbljujući pore primarnih nanocevi [62,63]. Ukoliko se prilikom anodizacije supstrat titana na kojem se formiraju nanocevi TiO_2 izloži UV zračenju, dolazi do stvaranja parova elektron-šupljina unutar primarno nastalih TiO_2 nanocevi. Zbog primenjenog napona šupljine iz TiO_2 lako migriraju do međupovršine TiO_2 /elektrolit stvarajući nove hidroksilne grupe na površini nanocevi intereagujući sa molekulima vode iz elektrolita i otpuštajući H^+ jon. Takođe, šupljine povećavaju migraciju Ti^{4+} jona sa Ti/TiO_2 međupovršine ka međupovršini TiO_2 /elektrolit zbog odbojnih Kulonovih sila. Kao rezultat više Ti^{4+} biva izbačeno u elektrolit gde na unutrašnjim zidovima nanocevi reaguju sa vodom formirajući $\text{Ti}(\text{OH})_x$ [64].

Druga istraživanja su pokazala da se tretiranjem nanocevi organskom hidrofobnom kiselinom kao što je oktadecilfosforna kiselina (ODPA) može formirati novi sloj hidrofilnih nanocevi ispod prvonastalih. [20]

Istaknuto je, takođe, da se bolja sređenost sloja nanocevi može dobiti ponavljanjem postupka anodizacije, nakon uklanjanja prvobitno dobijenog sloja nanocevi. [20]

Kada se u toku anodizacije napon održava na određenoj vrednosti, a zatim naglo poveća, dolazi do stvaranja tzv. bambus strukture tj. sporadično nanizanih prsenova duž nanocevi. Ti prstenovi razmiču nanocevi, čime se povećava mogućnost nanošenja veće količine senzivatora, što dalje utiče na povećanje efikasnosti solarnih ćelija. [65]

Pokazano je da se anodizacijom iz tri stupnja, kombinovano sa termičkim tretmanom, mogu sintetisati nanocevi otvorene sa obe strane, postupkom nazvanim samoodvajanje. U rastvor etilen-glikola sa 0,5 mas.% NH_4F i 3 zapr.% dejonizovane vode, uronjen je supstrat titana i ostavljen 0,5 h da bi se stvorio sloj TiO_2 koji je agresivnim ultrasoničnim tretmanom u dejonizovanoj vodi, uklonjen sa supstrata [62, 63]. Drugi stupanj je anodizacija istog supstrata na $10\text{ }^\circ\text{C}$ 1 h na 60 V, nakon čega je uzorak žaren na $200\text{ }^\circ\text{C}$. U trećem stupnju je na prvobitno formiranom sloju, anodizacijom stvoren novi sloj TiO_2 nanocevi koji se odvaja od donjeg usled povišene temperature procesa na $30\text{ }^\circ\text{C}$ 1 h. [66]

Nanocevi TiO_2 sintetisane postupkom anodizacije su amorfne. U amorfnoj strukturi je prisutan veliki broj defekata, gde može doći do zarobljivanja i/ili rekombinacije elektrona i šupljina [67]. Da bi došlo do fazne transformacije u anatas fazu TiO_2 , koja ima veću provodnost usled veće mobilnosti nosilaca naelektrisanja, potrebno je žariti uzorke na $450\text{ }^\circ\text{C}$, u vazduhu ili u atmosferi kiseonika, dok se daljim žarenjem na oko $500\text{ }^\circ\text{C}$ dobija manje provodna rutil faza ispod nanocevi [4, 68]. Dokazano je takođe da u odnosu na rutil fazu TiO_2 , u anatas fazi je smanjena rekombinacija nosilaca naelektrisanja što doprinosi poboljšanju performansi solarne ćelije. Na temperarutama iznad $650\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do stvaranja pukotina i urušavanja nanocevi [20,54, 58, 65,69–72].

U cilju povećavanja aktivne površine, pa samim tim i efikasnosti solarne ćelije, nanocevi se mogu tretirati titan(IV)-hloridom (TiCl_4) čime se dobijaju TiO_2 nanočestice

vezane za zidove nanocevi[73]. Isti rezultat se dobija i jednostavnim potapanjem nanocevi u disperziju nanočestica. Dodatak čestica srebra (Ag) je pokazao pozitivan efekat na fotokatalitičku aktivnost, ali i na efikasnost solarnih ćelija [20].

Postoje tri načina uključivanja nanocevi TiO_2 u strukturu QDSSC:

1) anodiziran titan je zapravo anoda i ćelija mora biti osvetljena sa zadnje strane prema katodi (engl. *back-side illumination*);

2) nanošenjem tankog sloja titana, npr. spaterovanjem [68] na FTO staklo, pa zatim anodizacijom sintetisati nanocevi; u tom slučaju se dobija transparentna anoda i primenjuje se zračenje sa prednje strane (engl. *front-side illumination*);

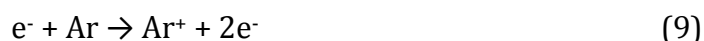
3) uklanjanje anodiziranog sloja TiO_2 nanocevi sa supstrata titana, npr. korišćenjem HCl ([71]), i nanošenje i vezivanje veoma tankog sloja nanocevi za FTO staklo uz pomoć titan-izopropoksida kao vezujućeg sredstva.

Pokazano je da metoda 3) daje najefikasniju solarnu ćeliju ($\eta = 7\%$), dok se u metodi 1) kao glavni problem javlja izolatorski sloj TiO_2 između nanocevi i supstrata koji povećava redni otpor solarne ćelije, dok je sa metodom 2) teško dobiti dovoljno čist i uniforman sloj titana na FTO staklo pri čemu se javlja i adhezivna nestabilnost, tj. često dolazi do ljuštenja filma sa stakla. [57, 74]

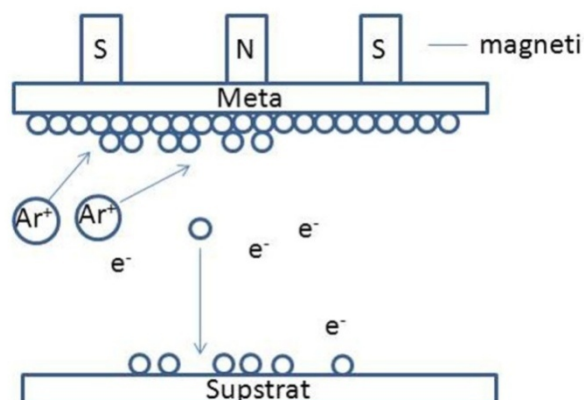
3.1.2.3 Spaterovanje titana na provodnom transparentnom staklu

Pri proizvodnji solarnih ćelija, kao i kod drugih proizvoda, teži se optimumu cene i kvaliteta. Zbog toga su istraživanja u ovoj oblasti usmerena kako na poboljšanje performansi solarne ćelije, tako i na smanjenje troškova proizvodnje. Jedan od načina smanjenja troškova proizvodnje je korišćenje jeftinih supstrata za nanošenje filma TiO_2 . Supstrat mora da bude provodan i po mogućstvu transparentan kako bi se omogućilo direktno ozračivanje prema fotoanodi. Oba kriterijuma zadovoljavaju

provodna transparentna stakla (engl. *transparent conductive oxide*, TCO) od kojih su najčešće u upotrebi FTO i ITO stakla. Za sintezu nanocevi TiO₂ metodom anodizacije, potrebno je deponovati tanak film Ti na FTO staklo, jer se pokazano da Ti ima bolju adheziju sa FTO nego sa ITO staklom. Najadekvatnija i najčešće upotrebljavana tehnika nanošenja Ti na FTO je spaterovanje. U ovom postupku meta od materijala koji se deponuje(Ti) je katoda, a anoda se nalazi ispod supstrata (FTO). Primenom električnog polja izazvanim DC (engl. *direct current*) ili RF (engl. *radio-frequency*) izvorom joni se kreću prema katodi. U uskom polju pored katode, gde je električno polje najjače, joni dobijaju veliko ubrzanje. Pri sudaru sa katodom, upadni joni gube oko 95-97 % kinetičke energije u vidu toplote, gube naelektrisanje i odbijaju se ili implantiraju u površinu katode. Za vreme sudara mali deo energije upadnih jona se predaje atomima katode. Ako je ta energija dovoljno velika da raskine energiju veze rešetke, atomi katode će biti izbačeni sa površine katode i taj proces se naziva spaterovanje. Za proces spaterovanja neophodan je inertni gas, npr. argon (Ar), jer u vakuumu ne bi došlo do proticanja struje ni depozicije filma. Pri spaterovanju stvara se plazma jona gasa:



Postoje još magnetno spaterovanje i reaktivno spaterovanje, međutim u primeni su najčešće kombinovane (hibridne) vrste. Mana DC u odnosu na RF je u nagomilavanju naelektrisanja na meti. Ukoliko se RF izvoru električnog polja doda i magnetno polje, dobija se veća kapacitivnost sistema i veća čistoća filma. Magnetno polje omogućava duže zadržavanje elektrona u plazmi zahvaljujući Lorencovim silama. Takođe se povećava jonizacija gasa Ar, što dalje utiče na smanjenje radnog pritiska. Šematski prikaz sistema za RF magnetno spaterovanje (MS) dat je na slici nižejnijejSlika 12. [75]



Slika 12. Šematski prikaz procesa RF magnetnog spaterovanja

3.1.3 Dopiranje TiO₂

Dopiranje titana je još jedan način da se poboljša efikasnost solarne ćelije. Na primer, azot ([69, 76]) utiče na podizanje nivoa valentne zone TiO₂ za 0,5 eV i pomera apsorpcionu granicu ka vidljivoj oblasti ([77]), volfram snižava nivo provodne zone [78], dok vanadijum pomera apsorpcionu granicu u vidljivu oblast zbog prelaska nosilaca naelektrisanja iz d orbitale V⁴⁺ do provodne zone TiO₂ [79]. Smanjenje širine E_G TiO₂ nanocevi se može postići i dopiranjem hromom [80, 81]. Dopiranjem silicijumom (Si) se povećava termička stabilnost TiO₂ i sprečava fazna transformacija iz anatas faze u rutil na 650 °C [82]. Iako se dopiranjem silicijumom apsorpciona granica TiO₂ pomera ka nižim vrednostima (sa 388 nm na 375 nm), što može biti posledica prisustva amornog SiO₂ na površini TiO₂ ili stvaranja intersticijskog Si⁴⁺ u TiO₂ ili formiranju Si–O–Ti veza, gustina struje Si-TiO₂ elektrode je 1,5 puta veća u odnosu na elektrodu sa nedopiranim TiO₂ nanocevima [82].

Dopiranje TiO₂ je moguće ostvariti sledećim postupcima: potapanjem nanocevi u rastvor ili rastop dopanta, termičkim tretmanom u gasnoj atmosferi dopanta (NH₃ za dopiranje N[83]; CO ili acetilen za dopiranje C[84]), spaterovanjem u atmosferi

dopanta ili visoko-energetskom implantacijom jona (za dopiranje azotom [85]), depozicijom u gasnoj fazi sa hemijskom reakcijom (CVD metoda; [86]) uz korišćenje tetraetilorto-silikata (TEOS) kao izvora silicijuma [20,82]. Za dopiranjem silicijumom anodizovanih nanocevi TiO_2 CVD tehnikom, TEOS se uvodi sa kontrolisanim protokom Ar. Na ovaj način silicijum se inkorporira i intersticijski i supstitucijski u TiO_2 strukturu. Dopiranje TiO_2 nanocevi azotom se postiže i dodavanjem uree ([87]) ili NH_4NO_3 ([88]) u elektrolit za anodizaciju. Dopiranje azotom jonskom implantacijom nije značajno uticalo na poboljšanje fotonaponskih karakteristika TiO_2 nanocevi. Jonskom implantacijom se dobijaju amorfne nanocevi koje dalje moraju biti žarene da bi se formirala kristalna faza. Tokom žarenja se ionako mala količina azota dodatno smanjuje. Takođe, pokazano je da je dopiranje jonskom implantacijom samo površinskog karaktera [89].

Dopiranje TiO_2 azotom se od svih dopanata nemetala pokazalo kao najperspektivnije. Zbog sličnosti u jonskim prečnicima N^{3-} (0,146 nm) i O^{2-} (0,140 nm) [90], azot se veoma lako može inkorporirati supstitucijski u strukturu TiO_2 , a veličina intersticijskih mesta u strukturi TiO_2 omogućava intersticijsko inkorporiranje azota. Takođe, pogodnost je u stabilnosti azota i velike elektronegativnost. Stabilnost azota je posledica polupopunjenosti p orbitala, što znači da azot lakše prima nego što otpušta elektrone i formirajući anjon dostiže stabilnu elektronsku konfiguraciju. Reaktivnost N- TiO_2 u oblasti vidljive svetlosti je obično povezana sa sužavanjem zabranjene zone, do koje dolazi bilo mešanjem N 2p stanja i O 2p stanja [91] ili uvođenjem formiranog N-indukovanog nivoa unutar zabranjene zone, neznatno iznad 2p valentne zone kiseonika ili usled prisustva nečistoća (NO_x ili HN_x). Valentin i saradnici [92] su uporedili strukturne i elektronske razlike koje se javljaju u anatasu i rutilu prilikom dopiranja azotom. U odnosu na anatas, rutil ima širu O 2p zonu usled veće gustine stanja i drugačije strukture. Zamenom jednog atoma O atomom N, dolazi do uklanjanja jednog elektrona iz jedinične ćelije što utiče na smanjenje Kulonovih sila odbijanja i kontrakcija zona. Ovaj efekat je manje naglašen u rutilu, gde je Kulonovo odbijanje manje nego kod anatasu. Time je objašnjena razlika u apsorpcionim

energijama dopiranog anatasa i dopiranog rutila, pa je kod anatasa zabeležen apsorpcioni pomeraj ka višim talasnim dužinama, a kod rutila ka manjim.

Dopiranjem TiO_2 katjonom se takođe može uticati na strukturu fotoanode, kao i performanse solarne ćelije. Katjonom dopirane nanocevi TiO_2 se mogu dobiti anodizacijom legura titana, kao što su Ti-Nb [93], Ti-Zr [94, 95], Ti-Zr-Nb [96], Ti-Nb-Ta-Zr [96,97], Ti-Al-Nb, Ti-Al-V [98] i Ti-Al [99]. Pokazano je da korišćenje legura veoma utiče na homogenost filma sa TiO_2 nanocevima, obezbeđujući glatke zidove nanocevi u odnosu na nanocevi dobijene anodizacijom čistog Ti [93, 94]. Osim toga dopiranje TiO_2 katjonima metala omogućava primenu većeg napona anodizacije čime se dobijaju duže nanocevi sa većim prečnicima [93,99]. Međutim, dopiranje TiO_2 anjonima ima prednost u odnosu na dopiranje katjonima budući da katjoni indukuju lokalizovana stanja duboko u zabranjenoj zoni TiO_2 , gde fotogenerisani elektroni bivaju zarobljeni i rekombinuju se sa šupljinama [91].

3.2 KVANTNE TAČKE KADMIJUM-SULFIDA

Poluprovodnički nanokristali ili kvantne tačke su kristalne čestice veličine 1-100 nm koje sadrže 100 do 10 000 atoma. U materijalima većih zapremina tzv. *bulk* (3D) materijalima, apsorpcija fotona obično proizvodi delokalizovane elektrone i šupljine u okviru sistema. Druga mogućnost, poznato kao Vanier-Mot (engl. *Wannier-Mott*) pobuđivanje, je formiranje kvazi-čestičnog stanja para elektron-šupljina, povezanih slabim Kulonovim silama. Pri Vanier-Mot pobuđivanju, elektroni i šupljine su prostorno delokalizovani između nekoliko atoma i mogu se slobodno kretati kroz kristal. [100]

Kvantne tačke su dobile naziv po kvantnom efektu koji je posledica veličine tih nanokristala. Kvantni efekat se ogleda u ograničavanju kvantne prostorne dimenzije slobodnih nosilaca naelektrisanja koja je manja od radijusa pobuđivanja (Borov

radijus), te se nosioci naelektrisanja ne mogu više slobodno kretati u okviru ove dimenzije. Kvantni efekat najviše utiče na gustinju stanja, pa kako je kvantna tačka 0-dimenzioni sistem, slobodni nosioci naelektrisanja su lokalizovani u sva tri prostorna pravca, što dovodi do cepanja postojećih energetske nivoa na manje, diskretne, sa užim energetske zonama, što podseća na energetske raspodelu atoma, pa se nanokristali mogu posmatrati kao veštački atomi. [101]

Prilikom jakog efekta kvantnog ograničavanja, kada je veličina kvantne tačke manja od Borovog radijusa pobuđivanja (a_b^*), energetske procep postaje manji usled cepanja energetske nivoa. Borov radijus pobuđivanja se može izračunati uz pomoć sledeće jednačine:

$$a_b^* = \varepsilon_r \left(\frac{m}{\mu} \right) a_b \quad (10)$$

gde je $a_b = 0,053$ nm Borov radijus, m – masa elektrona, μ – redukovana masa elektrona (kad se uzme u obzir i masa jezgra) i ε_r – dielektrična konstanta koja zavisi od veličine kvantne tačke.

Ukupna emisiona energija (suma energetske nivoa) pri jakom kvantnom efektu je veća u odnosu na sumu energetske nivoa pri manjem kvantnom efektu. Takođe, posledica kvantnog ograničavanja je emisija različitih talasnih dužina, kao što je slučaj sa sunčevom energijom gde dominira kvantni efekat ograničavanja, te se energetske nivoi dele do te mere da sunčev spektar postaje skoro kontinuiran, emitujući belu svetlost.

Kvantni efekat prostornog ograničavanja uzrokuje širenje zabranjene zone, odnosno plavi pomeraj apsorpcione granice ka nižim talasnim dužinama u odnosu na “bulk” materijal istog jedinjenja. Prednost kvantnih tačaka kao senzivatora u odnosu naorganske boje je u tome što se kontrolom veličine kvantnih tačaka može uticati na

apsorpciona svojstva. Tu relaciju je objasnio Brus 1983. primenivši model efektivne mase (engl. *effective mass model*, EMM) [102,103]. EMM se bazira na tome da se elektron u kristalu ponaša kao da ima masu različitu od mase slobodnog elektrona, m_0 , što dalje utiče na energiju elektrona i položaje granica zabranjene zone.

Širina zabranjene zone E_G^* nanočestica koje pokazuju kvanti efekat se izračunava iz jednačine:

$$E_G^* = \frac{hc}{\lambda} \quad (11)$$

gde je λ aproksimirana apsorpciona granica nanočestica, h brzina svetlosti. Primenom jednačine (12) se može izračunati veličina kvantnih tačaka određenog materijala:

$$E_G^* = E_G^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - \frac{0,124e^4}{\hbar^2 (4\pi\epsilon_r \epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1} \quad (12)$$

gde je:

E_G^{bulk} = širina zabranjene zone "makrokristalnog" materijala (*bulk*) na sobnoj temperaturi,

h = Plankova konstanta, $6,625 \times 10^{-34}$ Js,

r = poluprečnik čestice (m),

m_e = masa slobodnog elektrona, $9,11 \times 10^{-31}$ kg,

m_e^* = efektivna masa elektrona iz provodne zone,

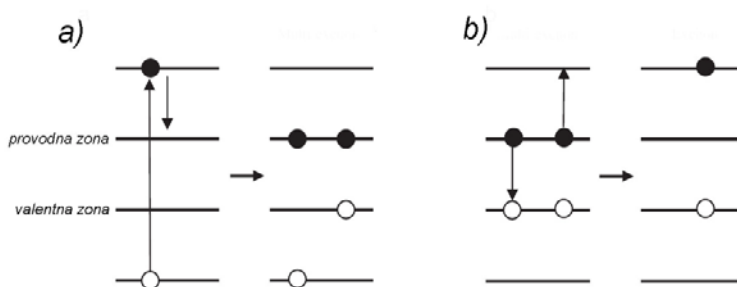
m_h^* = efektivna masa šupljine iz valentine zone,

e = elementarno naelektrisanje, $1,602 \times 10^{-19}$ C,

ϵ_0 = dielektrična konstanta vakuuma, $8,854 \times 10^{-12}$ C²/(Nm²),

ϵ_r = relativna dielektrična konstanta materijala.

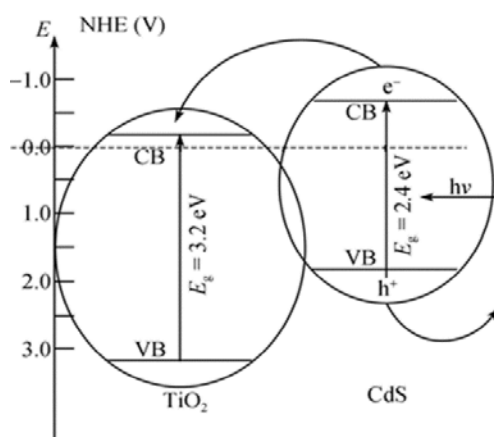
Najveća prednost kvantnih tačaka, koja je izazvala široko interesovanje za izučavanjem tog fenomena, je višestruko stvaranje ekcitovanih elektrona (engl. *multiexciton generation*, MEG). Udarom jonizacijom (engl. *impact ionization*, II) do koje dolazi apsorpcijom fotona energije $\geq 2E_G$ pojačavaju se Kulonove interakcije između nosilaca naelektrisanja koji su apsorbovali taj visokoenergetski foton (slika 13a)). Ti tzv. vrući (engl. *hot*) elektroni, se relaksiraju za $1E_G$ do granice provodne zone i ta energija se troši na pobuđivanje još jednog elektrona iz valentine zone. Rezultat ovog energetskog transfera je da su dva elektrona ekcitovana od jednog upadnog fotona energije $\geq 2E_G$. Ovim procesom se omogućava višestruka konverzija fotona visokih energija, tj. veće iskorišćenje solarne energije. MEG fenomen je prvi objasnio Nozik [101]. Suprotan procesu II je Ože rekombinacija (engl. *Auger recombination*) koja se javlja između pobuđenih elektrona (ili šupljine) unutar ili izvan kvantne tačke (slika 13b)). Kod QDSSC je potrebno da dođe do transfera elektrona iz provodne zone kvantne tačke u provodnu zonu TiO_2 , dok nastala šupljina u valentnoj zoni kvantne tačke prelazi u redukujući elektrolit. Za efikasnu QDSSC potrebno je da taj prelaz nosilaca naelektrisanja bude brži od rekombinacije unutar same kvantne, što se može poboljšati nanošenjem pasivirajućeg sloja između kvantnih tačaka i elektrolita [104]. Interesantno je istraživanje koji su spreveli Mora i saradnici [105] čime je pokazano da transport nosilaca naelektrisanja i rekombinacija ne zavise od veličine kvantnih tačaka.



Slika 13. Šematski prikaz procesa: a) udarne jonizacije i b) Ože rekombinacije (elektroni su crne sfere, šupljine bele). Preuzeto iz [106].

Kvantne tačke su tipično binarna jedinjenja halkogenih elemenata, kao što su: kadmijum-selenid (CdSe), kadmijum-sulfid (CdS), kadmijum-telurid (CdTe), olovo-sulfid (PbS), bizmut-sulfid (Bi_2S_3), indijum-arsenid (InAs) i indijum-fosfid (InP). Kvantne tačke takođe mogu biti od tercijalnih jedinjenja kao što je kadmijum-selenijum-sulfid (Cd_2SSe). Za primenu u QDSSC naročito je ispitivana upotrebna vrednost kvantnih tačaka CdS, CdSe i PbS. [107]

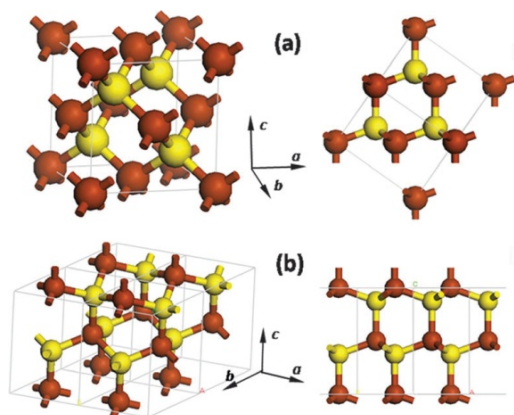
Kadmijum-sulfid (CdS) je neorganski poluprovodnik sa $E_G = 2,42$ eV zabranjenom zonom, što znači da apsorbuje svetlost do 512 nm talasne dužine [108]. Taj apsorpcioni opseg CdS uključuje visoko energetske fotone, ali ne i žutu, crvenu svetlost kao ni infracrvenu. Prednost CdS u odnosu na druge tipove kvantnih tačaka je u jednostavnosti sinteze, kao i položaju provodne zone CdS koja je za 0,5 eV više negativna u odnosu na provodnu zonu TiO_2 [109] (slika 14). Takav položaj provodnih zona obezbeđuje znatnu pogonsku silu za transfer elektrona iz CdS u provodnu zonu TiO_2 , umesto neželjene rekombinacije sa fotogenerisanih šupljinama u samom CdS [110]. Takođe, joni kadmijuma imaju veliki afinitet prema sulfidnim jonima, spontano reagujući i formirajući CdS ($\Delta G_f^\circ = -145,2\text{kJ/mol}$) [111], što rezultuje jednostavnošću tehnika depozicije CdS na različite supstrate.



Slika 14. Transfer svetlošću pobuđenih elektrona iz CdS u TiO_2 sa prikazom položaja granica provodnih zona (CB) i valentnih zona (VB) prema standardnoj vodonikovoj

elektrodi (engl. *normal hydrogen electrode*, NHE), kao i vrednosti zabranjenih zona (E_G) za CdS i TiO₂. Preuzeto iz [112].

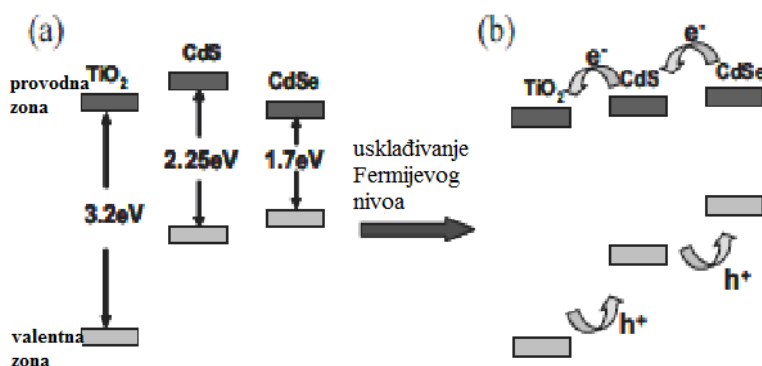
Kadmijum-sulfid se javlja uprirodi u obliku minerala grinokita (engl. *greenockit*) i havlejita (engl. *hawleyite*) i najčešće se izdvaja kao nečistoća u rudama cinka - sfalerita i vurcita. Grinokit ima heksagonalnu strukturu ($a = 4,136$; $c = 6,713$) i pripada P63mc prostornoj grupi, dok havlejit ima kubnu rešetku sa $a = 5,818$ i pripada F43m prostornoj grupi [113]. Na slici 15 a) prikazana je kubna struktura CdS, poznata i kao sfalerit struktura, dok je na slici 15 b) prikazana heksagonalna vurcicit struktura.



Slika 15. Šematski prikaz: a) kubne strukture CdS, b) heksagonalne strukture CdS (prilagođeno iz [113])

Glavni razlog male efikasnosti (5 % [114]) QDSSC sa CdS kvantnim tačkama je rekombinacija nosilaca naelektrisanja unutar samog CdS. Moguće je pasivirati površinu CdS/TiO₂ fotoanode hemijskom modifikacijom ili deponovanjem drugog poluprovodničkog materijala, kao što je ZnS [11,68,115]. ZnS deponovan na CdS QD sprečava zarobljivanje nosilaca naelektrisanja na površini QD. Takođe, u literaturi [68] je objašnjeno kako je apsorpcija veća, pa i efikasnost solarne ćelije ($\eta = 4,22$ %) u kaskadnoj strukturi TiO₂/CdS/CdSe/ZnS, u odnosu na solarne ćelije sa pojedinačnim nanočesticama CdS ($\eta = 1,15$ %) ili CdSe ($\eta = 1,24$ %), jer dolazi do redistribucije

energetskih nivoa (slika 16). Granice zabranjene zone CdS se podižu, a CdSe spuštaju, što dovodi do stepenaste strukture energetskih nivoa. Pokazano je da sloj CdS između TiO₂ i CdSe podiže nivo provodne zone CdSe, obezbeđujući veću pogodnsku silu za prenos pobuđenih elektrona iz CdSe, ali i brži transfer šupljina ka unutrašnjosti CdS sloja tj. spoljašnosti CdSe sloja.



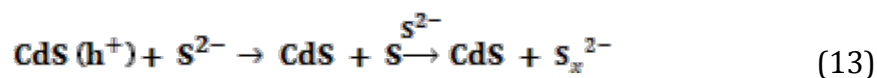
Slika 16. (a) Šematski prikaz zabranjenih zona TiO₂, CdS i CdSe pojedinačno, (b) pomeranje granica zabranjenih zona u TiO₂/CdS/CdSe elektrodi nakon redistribucije elektrona između CdS i CdSe međupovršine (pojava poznata kao usklađivanje Fermijevog nivoa) [68]

Drugi način da se pasivira površina fotoanode je da se nanese novi amorfnu sloj TiO₂ (a-TiO₂) na TiO₂/CdS, npr. elektroforetskom depozicijom [116], što je uticalo na poboljšanje svih parametara performansi solarne ćelije. Dalja istraživanja u tom pravcu su pokazala da se nanošenjem sloja organske boje (N719) na a-TiO₂/CdS/TiO₂ dodatno može uticati na povećanje efikasnosti solarne ćelije sa 0,57 na 1,51 % [116, 117].

3.3 REDUKUJUĆI ELEKTROLIT I KONTRAELEKTRODA

Redukujući elektrolit u slučaju DSSC je jodidni sa I^-/I_3^- jonima, međutim kako CdS u QDSSC podleže koroziji pod dejstvom ovog elektrolita, bilo je neophodno zameniti ga prikladnijim polisulfidnim sa S^{2-}/S_x^{2-} jonima ([11,13,118–121]). Osim toga, u poređenju sa jodidnim elektrolitom, QDSSC sa polisulfidnim elektrolitom pokazuju veći I_{sc} i ff [122].

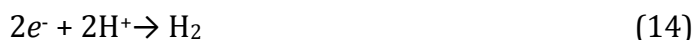
Reakcija redukcije kvantnih tačaka CdS i oksidacije elektrolita, može se prikazati jednačinom:



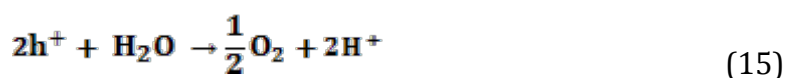
Radi efikasnijeg prodiranja elektrolita unutar nanocevi TiO_2 da bi došlo do većeg broja kontakata između kvantnih tačaka i elektrolita, polisulfidni elektrolit se priprema rastvaranjem sulfida (Na_2S) u vodenom rastvoru metanola ili etanola [11]. U većini slučajeva dodaje se sumpor da bi se nagradio oksido-redukциони par S^{2-}/S_x^{2-} . Pokazano je da je dovoljna samo mala koncentracija S (0,1 M) da bi pozitivno uticala na performanse solarne ćelije. U cilju poboljšanja elektroprovodljivosti, elektrolit treba da sadrži KCl (0,2 M), što utiče na povećanje I_{sc} i ff . Dalje povećanje koncentracije KCl utiče na smanjenje V_{oc} . Za optimalni polisulfidni elektrolit se dakle uzima 0,5 M Na_2S , 0,1 M S i 0,2 M KCl smeša CH_3OH i H_2O u zapreminskom odnosu 7:3 sa [11, 123, 124]. Dalja istraživanja o upotrebi adekvatnog elektrolita su usmerena ka prevazilaženju najvećih mana tečnog elektrolita: isparavanje, curenje, korozija i kratkotrajna stabilnost. Predložena je upotreba čvrstih materijala za transportovanje šupljina (engl. *hole transport materials*, HTMs), poput 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoksifenilamin)-9,9'-spirobifluoren (OMeTAD) [124]. Najveći problem kod ovih elektrolita je smanjeno prodiranje u porozni TiO_2 zbog čvrstog agregatnog stanja. Zato se najčešće koriste organski gelasti materijali koji se nanose tehnikom rotirajućeg prevlačenja (engl. *spin coating*) u tečnom stanju da bi se obezbedio maksimalan

kontakt sa senzivatorima. Međutim i dalje je predmet istraživanja modifikacija elektrolita u cilju poboljšanja performansi QDSSC.

Za redukciju elektrolita neophodna je kontraelektroda (katoda). Spoljašnje kolo uzrokuje da se sa površine katode oslobode elektroni hemijskom reakcijom:



dok šupljine iz anode reaguju sa elektrolitom i proizvode O₂ reakcijom:

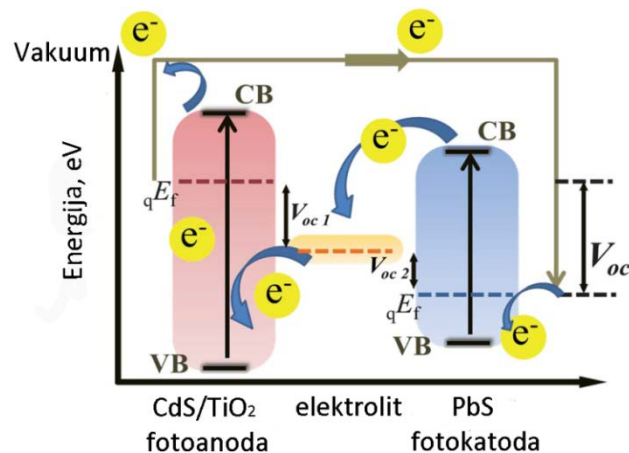


Dakle, ukupna fotoelektrolitička reakcija je:



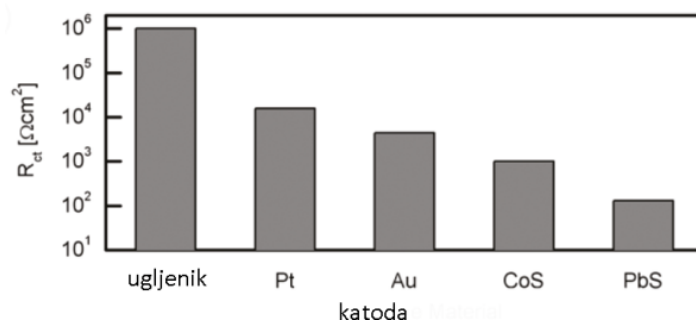
Prvih godina istraživanja QDSSC korišćena je platinska (Pt) elektroda koji se može dobiti nanošenjem 5 mM vodenog rastvora H₂PtCl₆ na FTO staklo praćeno petnaestominutnim zagrevanjem na 390 °C [74]. Međutim, adsorpcijom jedinjenja sumpora na površini Pt smanjuje se transfer elektrona sa kontraelektrode u elektrolit, što rezultuje smanjenjem efikasnosti solarne ćelije. Kao alternativa je izučavana elektroda od zlata (Au). Cikličnom voltametrijom je pokazano da se joni S²⁻ više adsorbuju na Pt elektrodi nego na Au elektrodi [11]. Međutim, Au i Pt elektrode su veoma skupe, tako da su dalja istraživanja bila u cilju pronalaženja jeftinijih alternativa. Ugljenične elektrode su pokazale zadovoljavajuću katalitičku aktivnosti za redukciju elektrolita u QDSSC i dovoljnu provodnost. Prednost je takođe što ugljenične elektrode mogu biti izgrađene od mezoporoznog materijala, čime se efektivno može povećati transfer elektrona za redukciju S₂²⁻ jona [5,13,125]. Od drugih predloženih neplemenitih materijala za kontraelektrodu [126,127], pokazano je da olovo-sulfid (PbS) ima bolju katalitičku aktivnost u odnosu na Pt, što utiče na poboljšanje I_{sc}, V_{oc} i ff solarne ćelije. Sličnu katalitičku aktivnost su pokazale elektrode na bazi kobalt-sulfida (CoS) i bakar-sulfida (Cu₂S), ali ovi materijali se izbegavaju jer mogu zaprljati površinu

fotoanode, što negativno utiče na efikasnost solarne ćelije [128]. Dodatna prednost PbS je u širokom apsorpcionom opsegu do bliske infra-crvene oblasti, što omogućava da PbS apsorbira preostale fotone koji su prodrli kroz fotoanodu QDSSC, čime se pobuđuju elektroni iz PbS i prelaze u elektrolit. Zbog tog svojstva, PbS kontraelektroda ima ulogu i fotokatode što utiče na povećanje I_{sc} . Dakle, transfer elektrona iz PbS u elektrolit je omogućen ne samo fotoelektrolitičkom reakcijom već i fotoindukovanim prelaskom elektrona iz provodne zone PbS. Pri ozračivanju PbS se, u sprezi sa polisulfidnim elektrolitom, ponaša kao poluprovodnik p-tipa indukujući pomeranje kvazi-Fermijevog nivoa (${}_qE_f$) za +0,25 V (slika 17) [129]. Zahvaljujući takvom položaju, zabranjena zona PbS sa zabranjenom zonom CdS/TiO₂ fotoanode formira parcijalni tandem spoj između PbS i fotoanode, što utiče na povećanje ukupnog fotonapona ($V_{oc} = V_{oc1} + V_{oc2}$) i faktora ispunjenosti (ff). Ukupan fotonapon QDSSC, V_{oc} , je razlika između kvazi-Fermijevih nivoa (${}_qE_f$) anode i katode. Položaj ${}_qE_f$, bilo anode ili katode, zavisi od ravnoteže između elektrode i elektrolita. V_{oc2} je razlika između ${}_qE_f$ anode i redoks potencijala elektrolita, označeno crvenom isprekidanom linijom na slici 17, dok V_{oc1} odgovara razlici između ${}_qE_f$ PbS fotokatode i redoks potencijala elektrolita.



Slika 17. Šematski prikaz položaja zabranjenih zona i procesa transfera elektrona u QDSSC (VB i CB su valentna zona i provodna zona, redom) [129].

U poređenju sa drugim katodama koje se koriste u QDSSC, PbS pokazuje najmanji otpor prenosu elektrona u elektrolit, R_{ct} , što dalje indukuje smanjenje unutrašnjih otpora, stepen rekombinacije naelektrisanja i koncentracionog gradijenta elektrolita. Na slici 18 dat je uporedni prikaz vrednosti R_{ct} na V_{oc} potencijalu različitih katoda, gde se vidi da PbS katoda ima za dva reda veličine manji R_{ct} ($10^2 \Omega \text{ cm}^2$) u odnosu na R_{ct} platinske katode ($10^6 \Omega \text{ cm}^2$). [128]



Slika 18. Uporedni prikaz vrednosti R_{ct} na V_{oc} potencijalu različitih katoda u QDSSC (preuzeto iz [128])

4 DEPONOVANJE KADMIJUM-SULFIDA NA NANOCEVI TITAN(IV)-OKSIDA

Postoje dve osnovne tehnike depozicije kvantnih tačaka CdS na površinu TiO₂: *in-situ* i *ex-situ* [130]. Najčešće *in-situ* tehnike su hemijska depozicija iz tečne faze (engl. *chemical bath deposition*, CBD) [11, 107, 115,118,119] sukcesivna adsorpcija sloja jona i reakcija (engl. *successive ion-layer adsorption and reaction*, SILAR) [130,131]. CBD tehnika podrazumeva potapanje supstrata sa TiO₂ u rastvor Cd²⁺ i S²⁻ jona, dok su kod SILAR tehnike rastvori Cd²⁺ i S²⁻ jona u odvojenim sudovima i supstrat se potapa naizmenično u jedan pa u drugi sud. Količina i raspodela deponovanog CdS direktno zavisi od dužine potapanja kao i broja ciklusa. Iako su CBD i SILAR najpopularnije metode usled jednostavnosti postupka, naučnici se pre odlučuju za druge jer CBD i SILAR ne obezbeđuju preciznu kontrolu raspodele veličine čestica, kao ni spektralnih svojstava kvantnih tačaka [5], što direktno utiče na kvantnu efikasnost depozita (IPCE), odnosno efikasnost QDSSC. Osim toga, u slučaju *in-situ* depozicije na nanocevi TiO₂ često se javlja problem aglomeracije depozita na vrhovima nanocevi, što dovodi do začepjenja nanocevi. *Ex-situ* tehnikama se samom tehnologijom procesa deponovanja može uticati na očuvanje kvantnog efekta depozita. Na primer, elektrohemijom depozicijom CdS je lakše kontrolisati uniformnost i debljinu CdS depozita na nanocevi TiO₂, varirajući vrstu i jačinu primenjenog napona[132].

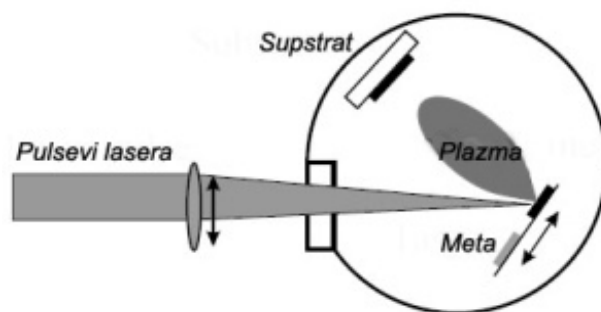
Efikasno deponovanje kvantnih tačaka na TiO₂ površinu je izvedeno fizičkim postupcima [133] i uz pomoć bifunkcionalnih vezujućih reagenasa, npr. merkaptopropionske kiseline [121], koji se jednim krajem vezuje za TiO₂, a drugim za kvantnu tačku. Mana fizičkih postupaka je u tome što je teško dobiti monosloj depozita, što je prednost hemijske depozicije uz pomoć vezujućeg reagensa [134]. Dodatna mana fizičkih postupaka je u velikoj dužini trajanja depozicije, i do nekoliko dana [5] i pritom sam mehanizam vezivanja se ne može objasniti. Deponovanje uz

pomoć bifunkcionalnog reagensa može biti *in-situ* [135] i *ex-situ* [136]. Ukoliko je površina TiO₂ hemijski modifikovana molekulima vezujućeg reagensa, npr. fosforne kiseline, ostvaruju se veze Ti-O-P sa slobodnim -OH krajem koji se dalje vezuje za površinu senzivatora. Ukoliko se vezujući reagens koristi kao stabilizator prilikom sinteze kvantnih tačaka, a onda se potapanjem supstrata sa TiO₂ u koloidnu disperziju stabilisanih nanočestica odvija *ex-situ* depozicija. Novija istraživanja o TiO₂ fotoanodama senzibilisanim kvantnim tačkama uz pomoć molekula vezujućeg reagensa su najviše fokusirana na transport nosilaca naelektrisanja preko vezujućeg reagensa koji utiče na kinetiku i efikasnost međupovršinskog prenosa naelektrisanja [134]. Pokazano je da se hemijskim vezivanjem molekula za površinu (engl. *grafting*) mogu podešavati energetske nivoe kvantnih tačaka. Barea i saradnici su dokazali da molekulski dipoli vezani za QD mogu kontrolisati i prenos naelektrisanja i rekombinaciju u QDSSC [137]. Nedostatak ove tehnike depozicije sa vezujućim reagensom je u tome što se manja količina kvantnih tačaka deponuje u odnosu na CBD i SILAR tehniku. Ovaj problem se može prevazići drugim *ex-situ* tehnikama deponovanja kvantnih tačaka iz koloidne disperzije, kao što su: tehnika rotirajućeg prevlačenja, sprej prevlačenje (engl. *sprey coating*), koturno štampanje (engl. *reel-to-reel printing*), mlazno štampanje (engl. *ink jet printing*) [138] i dr.

4.1.1 Pulsna laserska depozicija

Pulsna laserska depozicija (PLD) spada u grupu fizičkih postupaka deponovanja kvantnih tačaka na nanocevi TiO₂. Još 1962. godine su naučnici Brič (engl. *Breech*) i Kros (engl. *Cross*), motivisani Ajštajnovim postulatima iz 1916. godine o procesu stimulisanje emisije, koristili laser za evaporativno stvaranje prevlake, dok su Smit (engl. *Smith*) i Tarner (engl. *Turner*) 1965. godine prvi primenili PLD tehniku za dobijanje tankih filmova [139]. Izbacivanje materijala pod snažnim laserskim zračenjem se često naziva i „laserska ablacija“ i podrazumeva proces elektronske ili

vibracione fotoekscitovane konverzije koji dovodi do izbacivanja sa površine jona, atoma, molekula ili čak klastera sa određenom kinetičkom energijom. PLD tehnika je popularizovana 1987. godine kad je prvi put uspešno korišćena za dobijanje visokotemperaturnih superprovodnih filmova [140]. Jednostavnost i pouzdanost ove tehnike je razlog njene široke primene, od depozicije izolatora, poluprovodnika, metala, polimera i čak bioloških materijala. PLD tehnikom se mogu sintetisati nanocevi [141], nanoprahovi [142] i kvantne tačke[143]. Generalno, PLD tehnika podrazumeva usmereno lasersko zračenje mete izgrađene od materijala koji se deponuje. Površina mete apsorbuje elektromagnetno zračenje brzinom zagrevanja i do 10^8 K/s, što dovodi do brzog isparavanja materijala mete bez obzira na temperaturu sublimacije mete, ukoliko je gustina energije lasera dovoljno visoka da izazove ablaciju materijala. Prag ablacije zavisi od koeficijenta apsorpcije materijala i talasne dužine lasera. Ukoliko je gustina energije lasera iznad praga ablacije, u roku od nekoliko pikosekundi laserskog zračenja neposredno ispred mete se stvara plazma. Plazma se sastoji od pobuđenih i jonizovanih čestica koje se usled ponovne kondenzacije deponuju na supstrat. Plazma se širi ka supstratu brzinom ~ 100 cm/s i njena temperatura iznosi ~ 10000 K. Da bi nastala plazma bila usmerena ka supstratu potrebno je da sistem bude u vakuumu. Sem toga podešavanjem pritiska se mogu usporiti visokoenergetske (50 eV) čestice iz plazme, koje mogu uzrokovati raspršivanje već deponovanog filma sa supstrata i uticati na promenu stehiometrije filma. Šematski prikaz procesa PLD tehnike dat je na slici 19 [144]. Uobičajeno je da se supstrat postavi paralelno sa površinom mete na rastojanju 2-10 cm, dok se meta fiksira na nosač koji može da se rotira i postavlja se pod uglom od 45° u odnosu na zrak lasera.



Slika 19. Šematski prikaz PLD procesa

Prednost PLD tehnike je u tome što se dobija depozit stehiometrijskog sastava. Takođe, korišćenjem više različitih meta prilikom depozicije, PLD tehnikom se mogu dobiti višeslojni filmovi. U odnosu na druge fizičke procese depozicije, PLD je dobra tehnika za deponovanje filmova visoke čistoće. Međutim, najveći potencijalni problem ove tehnike je eksfolijacija mete prilikom zračenja, odnosno ljuštenje mete u vidu „pahulja” i deponovanje „kapljica” koje mogu dostići i makrometarske dimenzije. Deponovanje kapljica je definisano hidrodinamikom jer su nastale kapljice zapravo mešavina tečne i parne faze. Najčešći razlog eksfolijacije je termički šok koji trpi meta prilikom laserskog zračenja. Ovakvo spaterovanje se može desiti kada se koriste mete od materijala koji ima visok koeficijent termičkog širenja i dovoljno visoku temperaturu topljenja koju termičke oscilacije uzrokovane laserskim zračenjem ne mogu preći. Takođe, izbacivanje makroskopskih čestica može biti posledica poroznosti mete jer lokalizovano lasersko zagrevanje mete može uzrokovati brzo širenje zarobljenog gasa ispod površine mete i prisilno otkidanje komada sa površine mete. Rotacijom mete i supstrata prilikom depozicije može se uticati na smanjenje ove pojave utičući najviše na uniformnost filma. Drugi način je da se koristi meta velike gustine i glatke površine. Preporučljivo je ispolirati metu pre svake depozicije [145]. Takođe, bitno je optimizovati parametre depozicije. Glavni parametri koji se kontrolišu prilikom procesa su gustina energije lasera (engl. *fluence*) i učestalost ponavljanja laserskog pulsa. Da bi se formirala plazma, potrebno je da gustina energije

lasera bude reda veličine 1-3 J/cm². Ostali parametri depozicije su: talasna dužina, energija pulsa, rastojanje meta-supstrat, temperatura supstrata, površina laserske tačke, geometrija depozicije, priroda i pritisak ambijentalnog gasa u komori za depoziciju. U cilju dobijanja atomskih monoslojnih tankih filmova potrebno je kontrolisati broj pulseva[146]. Brzina ablacije direktno zavisi od gustine energije lasera koja utiče na mnoge složene fizičke fenomene koji se javljaju pri ablaciji, kao što su sudarno, termalno i elektronsko pobuđivanje, eksfolijacija i hidrodinamika. Gustina energije lasera zapravo izražava kinetičku energiju čestica. Smanjenje energije čestica postiže se upuštanjem inertnog gasa (Ar, He) u komoru za depoziciju. Površina laserske tačke i temperatura plazme značajno utiču na uniformnost deponovanog filma. Podešavanjem rastojanja meta-supstrat se kontroliše ugaona raspodela ablacionog materijala. Još jedan od načina da se utiče na poboljšanje kvaliteta filma je temperatura supstrata, pri čemu je na visokim temperaturama supstrata smanjen broj defekata u filmu i povećava se kristalnost. Takođe, na nukleaciju i rast kristalnog filma utiču i fizičko-hemijska svojstva materijala supstrata. Za PLD depoziciju, usled kratkog trajanja pulsa (~ 1 ns) i velike brzine depozicije (~ 10 μm/s) mogu se dobiti veoma tanki i glatki filmovi. Zbog velike brzine depozicije visokoenergetskih čestica dolazi do povećanja temperature površine supstrata, što znači da nije uvek potrebno dodatno zagrevati supstrat za dobijanje kristalnog filma.

Laseri koji se koriste za PLD tehniku imaju talasnu dužinu zračenja u opsegu od 200 nm do 400 nm. Većina materijala koji se deponuju PLD tehnikom apsorbuju zračenje u tom opsegu. Kripton-fluoridni (KrF) laser je najčešće u upotrebi zbog visoke efikasnosti (7 %), koja predstavlja odnos izlazne fuzione energije i zadate energije lasera. KrF laser takođe, ima visoku produktivnost (97 %), odnosno prinos deponovanog materijala u odnosu na količinu materijala u meti koja je potrošena prilikom ablacije. Zabeleženo je da KrF laser obezbeđuje uniformnost ablacije mete, odnosno smanjena je mogućnost nastanka hidrodinamičkih nestabilnosti poput „kapljica”. KrF laser se sastoji od mešavine gasa kriptona (Kr) i fluora (F₂), koja pod odgovarajućim uslovima električne stimulacije i visokim pritiskom emituje koherentno

stimulisano zračenje (laserski zrak) u UV opsegu. Talasna dužina koju emituje KrF laser je 248 nm. [147,148]

4.1.2 Pulsna laserska depozicija potpomognuta matricom

Prilikom deponovanja kvantnih tačaka na TiO₂ površinu prioritetni cilj je da se zadrži kvantni efekat nanočestica koje se deponuju, čime se obezbeđuju bolje karakteristike solarne ćelije. U tom cilju, kod PLD tehnike deponovanja CdS potrebno je koristiti metu od prethodno sintetisane disperzije kvantnih tačaka CdS. Ova posebna vrsta PLD tehnike se naziva pulsna laserska depozicija potpomognuta matricom (engl. *matrix assisted pulsed laser evaporation*, MAPLE). Kod ove tehnike bitno je da matrica apsorbuje zračenje lasera koje se fotohemijskim procesima konvertuje u toplotnu energiju usled čega dolazi do isparenja matrice. Iz pare koja nastaje ispred mete vakuum pumpom se odvodi matrica, dok se čestice CdS prenose do supstrata TiO₂ i deponuju. Priprema mete za MAPLE podrazumeva zamrzavanje male zapremine disperzije (~ 2 cm³) tečnim azotom, koja se zatim postavlja u kriogeni nosač mete koji se rotira. Prilikom deponovanja dodaje se tečni azot da ne bi došlo do prebrzog isparavanja mete prilikom zračenja. Pored parametra koji su od značaja za PLD tehniku, za depoziciju MAPLE tehnikom ključan je i sastav mete i odabir matrice. Obično se koriste disperzije sa < 5 mas. % dispergovanih čestica. U odnosu na PLD, MAPLE ima manji stepen depozicije usled male koncentracije dispergovanih čestica u meti. Najčešće se koristi KrF laser (248 nm) sa 10–30 ns dužinom pulsa i površinom laserske tačke od 1–10 mm² sa frekvencijom od 1 do 20 Hz, mada se može koristiti i Nd:YAG laser sa talasnim dužinama u vidljivom opsegu kao i u infracrvenoj oblasti[149]. Gustina energije lasera se obično podešava između 0,01 i 1,0 J/cm², zavisno od vrste matrice i dispergovanih čestica. Radni pritisak može biti od vakuumske do 70 Pa i u prisustvu inertnog ili reaktivnog gasa kao u PLD. Velika mana kao i kod PLD tehnike je u mogućoj pojavi kapljica na površini supstrata,

nastaloj pri inicijalnom zračenju mete i izbacivanju klastera [150]. Zato je predloženo da proces deponovanja MAPLE tehnikom počne sa manjim fluksom, a zatim da se poveća tokom samog deponovanja. Upotrebom veoma kratkih femtosekundnih (10^{-15} s) pulseva lasera se može izbeći pojava kapljica. Povećanje temperature supstrata takođe može uticati na smanjenje prisustva kapljica na površini supstrata. Velika posledica interakcije laserskog zračenja i mete je stvaranje reaktivnih radikala koji utiču na strukturu i funkcionalnost dobijenih depozita.

MAPLE tehnika se pojavila kao alternativa tehnike prevlačenja raspršivanjem aerosol za hemijske senzore za vlagu. Razvila se kasnijih 1990-ih godina u Američkoj istraživačkoj laboratoriji u Nevadi kao efikasna tehnika za deponovanje funkcionalnih polimera [150]. Brojne su primene ove tehnike za deponovanje tankih filmova polimera, organskih i biomaterijala, u čemu je i glavna prednost ove tehnike u odnosu na PLD [151].

4.1.3 Hemijska depozicija korišćenjem vezujućih reagenasa

Za stabilizaciju CdS kvantnih tačaka i njihovo vezivanje za površinu TiO_2 korišćeni su bifunkcionalni molekuli, najčešće karboksilne kiseline poput tioglikolne ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$, TGA) [152], merkaptopropionske (MPA) [136], tiolsirćetne i 2,3-dimerkaptosukcinske (DMSA) [153]. Navedeni vezujući reagensi se karboksilnom grupom (-COOH) vezuju sa TiO_2 površinu, dok se tiol grupom (-SH) ostvaruje veza sa CdS. Studija [154] je pokazala da se veza između TiO_2 i CdS može ostvariti i korišćenjem drugih merkpto-karboksilnih kiselina, ali da je efikasnost prenosa elektrona smanjena sa porastom dužine ugljovodoničnog lanca.

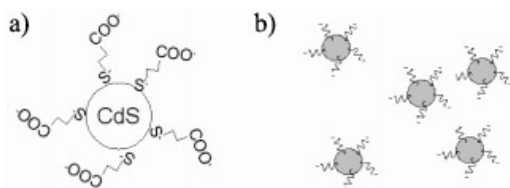
Za sintezu CdS nanočestica korišćeni su razblaženi vodeni rastvori Cd^{2+} jona, najčešće 0,01 M CdCl_2 , u koji se dodaje odabrani surfaktant i intenzivno meša na 110 °C upuštanjem N_2 gasa da bi se uklonio O_2 iz reakcionog suda [152]. Da bi se sprečio dalji

rast sintetisanih nanočestica CdS, disperzija se čuva u frižideru na 4 °C. Nanočestice CdS stabilisane TGA surfaktantom su negativno naelektrisane. Da bi se osiguralo vezivanje CdS nanočestica i TiO₂ nanocevi, potrebno je da se nanocevi TiO₂ pozitivno naelektrišu. U tom slučaju se pre deponovanja CdS nanočestica, površina nanocevi modifikuje potapanjem u 20 % poli(dialildimetilamonijum-hlorid), PDDA. Pokazano je da je spontano vezivanje CdS za TiO₂ nanocevi bez modifikacije korišćenjem PDDA znatno usporeno. S obzirom na to da je PDDA monosloj debljine 1-2 nm, taj kratki most koji bi nosioci naelektrisanja trebalo da pređu ne utiče na njihovu brzinu. Međutim, poznato je da PDDA podleže fotodegradaciji i nije utvrđeno kako to utiče na stabilnost CdS/TiO₂ sistema.

Modifikacija površine TiO₂ nanocevi radi daljeg vezivanja sa stabilisanim CdS nanočesticama se može postići i primenom DMSA, čime se ostvaruje veza Ti-O-C, a slobodna tiol grupa se vezuje za tributilfosfin (THF) na površini CdS nanočestica [153]. Sintetisane nanočestice CdS stabilisane THF surfaktantom imaju prečnik oko 5 nm i kubnu kristalnu rešetku i apsorbuju do oko 540 nm. Crveni apsorpcioni pomeraj (> 520 nm) ukazuje da surfaktant utiče na elektronsku interakciju između TiO₂ i CdS.

U literaturi [155] nanočestice CdS stabilisane MPA su sintetisane na sličan način kao u [152]. Razblaženi vodeni rastvor kadmijum-nitrata je uz konstantno mešanje dodat u rastvor MPA, pa je pH vrednost podešena na 9-10 dodatkom amonijaka. Dodatkom vodenog rastvora Na₂S dobijena je 0,16 mM disperzija negativno naelektrisanih CdS nanočestica, što je i uzrokovalo stabilnost koloida (slika 20). Sintetisani koloid se čuva na 4 °C, da bi se sprečio dalji rast i aglomeracija nanočestica. Pokazano je takođe da ultrazvučni tretman koloida u cilju razbijanja aglomerata utiče na povećanje temperature koloida što ponovo ima za posledicu aglomeraciju i/ili rast čestica. U ovoj studiji je pokazano da koncentracija MPA veoma utiče na stepen prekrivenosti CdS nanočestica i na njihovu stabilnost. Za molski odnos MPA/Cd = 8, CdS nanočestice su bile stabilne i preko 12 h, dok koloid sa molskim odnosom MPA/Cd = 1 nije bio

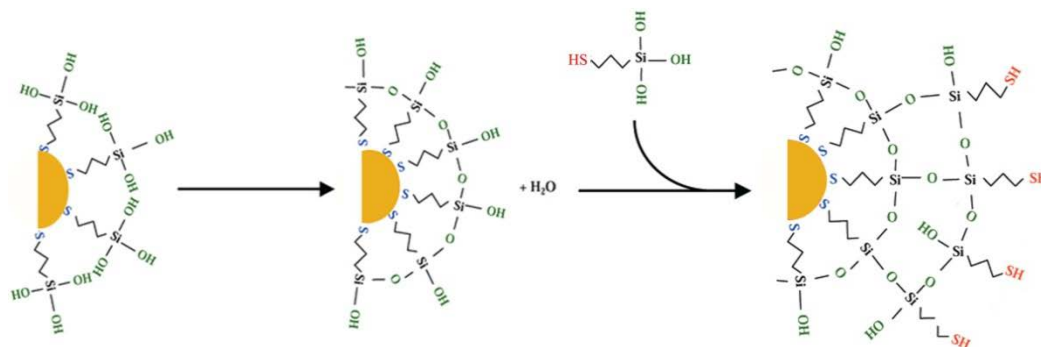
stabilan duže od 1 h. Dokazano je da CdS/MPA podleže fotooksidaciji, te je predloženo čuvanje koloida u mraku i na 4 °C.



Slika 20. Šematski prikaz: a) CdS čestice stabilisane vezivanjem MPA preko tiol grupe, b) CdS čestica stabilisanih negativno naelektrisanim MPA na površini na visokim pH vrednostima. Preuzeto iz [155].

Navedeni surfaktanti za stabilizaciju CdS nanočestica su veoma osetljivi na vodenu sredinu kao što je redukujući elektrolit u QDSSC, te je predložena upotreba silana [156]. Pored bolje i dugotrajnije stabilnosti, silanizacija osigurava primarna optička svojstva nanočestica. Međutim u literaturi [156] su nanočestice primarno stabilisane trioktilfosfin-oksikom, pa zatim modifikovane (3-merkaptopropil)trimetoksisilanom, $(\text{OCH}_3)_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ (merkaptosilan, MS).

Samo je jedna studija zabeležena do 2015. godine o sintezi i stabilizaciji CdS kvantnih tačaka uz pomoć MS [157]. MS je takođe bifunkcionalan reagens i ostvaruje jednim krajem kontakt sa TiO_2 površinom preko Si-O-Ti veze, a drugim krajem sa QDs preko tiol grupe, zamenom liganada. Stabilizacija je ostvarena hidrolizom, čime su metoksi grupe (-OCH₃) merkaptosilana prešle u hidroksilne (-OH), koje u reakciji sa Ti-OH grupama sa površine TiO_2 formiraju Si-O-Ti veze [156]. Pri ovakvoj sintezi neophodno je voditi računa da se izbegne preterana koncentracija MS, jer se time stabilnost čestica narušava, tj. dolazi do flokulacije čestica, kao što je prikazano na slici 21. Osim moguće destabilizacije koloida, ukoliko su na površini CdS čestica prisutne slobodne -SH grupe umesto -OH, vezivanje za TiO_2 neće biti moguće.



Slika 21. Stabilizacija čestica merkaptosilanom i destabilizacija daljim dodavanjem merkaptosilana. Prilagođeno iz [156].

Eksperimentalni deo

5 POBOLJŠANJE APSORPCIONIH SVOJSTAVA NANOCEVI TiO_2 DEPONOVANJEM KADMIJUM-SULFIDA PULSNOM LASERSKOM DEPOZICIJOM

5.1 UVOD

Najveći nedostatak TiO_2 kao materijala za solarne ćelije je ograničen opseg apsorpcije (< 387 nm) [15]. Pomeranje apsorpcije ka višim vrednostima talasne dužine se postiže nanošenjem senzivatora, organskih boja [58,65,125,158,159] ili kvantnih tačaka [5, 13,26], na površinu TiO_2 . Prednost kvantnih tačaka u odnosu na boje je veća stabilnost i efekat višestrukog pobuđivanja, što znači da se više elektrona pobuđuje od jednog upadnog fotona. U poređenju sa drugim halkogenim jedinjenjima koja se primenjuju kao kvantne tačke za senzitivaciju TiO_2 (CdSe, CdTe, ZnS i dr. [11,107]), prednost CdS je u jednostavnosti sinteze [111] i pogodnom položaju provodne zone u odnosu na provodnu zonu TiO_2 [109], koji obezbeđuje veliku pogonsku silu za transfer pobuđenih elektrona iz CdS u provodnu zonu TiO_2 umesto neželjene rekombinacije sa fotogenisanim šupljinama u samom CdS [107,118,119,160,161].

Najefikasnije iskorišćenje solarnih ćelija sa kvantnim tačkama (QDSSC) je kad postoji direktan kontakt između TiO_2 i kvantnih tačaka, tako da elektroni pređu što kraći put do TiO_2 sa što manjim gubitkom energije. Jedan od načina da se poboljša efikasnost QDSSC je da se poveća ukupna odnosno specifična površina TiO_2 koja se može senzibilisati. Zbog toga se za ovaj tip solarnih ćelija koristi nanostrukturni TiO_2 [25]. U poređenju sa nanočesticama, u nanocevima TiO_2 je ubrzan transport nosilaca naelektrisanja pod UV-Vis zračenjem i difuzija elektrona je i do 30 puta brža usled smanjene površinske rekombinacije, koja se uvek javlja na granicama zrna u nanočesticom TiO_2 [26]. U ovom poglavlju je predstavljena metoda anodizacije pločice

titana za dobijanje TiO₂ nanocevi. Prednost ove metode u odnosu na druge metode sinteze je jednostavnost i pouzdanost, ali pre svega uspravna orijentacija nanocevi u odnosu na supstrat titana [20,22,23,54,59,162]. Na taj način je omogućeno korišćenje pulsne laserske depozicije (PLD) za deponovanje CdS. Za ovaj deo eksperimentalnog rada odabrana je PLD tehnika za deponovanje CdS na nanocevi TiO₂ zbog brojnih prednosti u odnosu na klasične metode depozicije [163–167]. Pre svega, ova tehnika pruža mogućnost podešavanja raznih parametara depozicije, kao što su energija lasera, dužina pulsa i frekvencija, temperatura i pritisak u komori itd., što omogućava optimizaciju procesa senzitivacije nanocevi TiO₂. Ovom studijom je obuhvaćeno ispitivanje uticaja broja pulseva lasera na strukturu, količinu i raspodelu CdS depozita, dok su ostali parametri depozicije održavani konstantnim. Morfološka i hemijska analiza je urađena uz pomoć skenirajuće i transmisione elektronske mikroskopije (SEM i TEM, redom) sa detektorima za spektroskopiju dispergovane energije (EDS) i spektroskopiju energetskog gubitka elektrona (EELS). Glavni cilj je bio ispitati uticaj količine i raspodele CdS depozita na apsorpcina svojstva nanocevi TiO₂ merenjem difuzne reflektance karakteristične za porozne netransparentne uzorke.

5.2 EKSPERIMENTALNI RAD

5.2.1 Sinteza nanocevi TiO₂ anodizacijom pločice titana

Pločice titana (99,99 % čistoće, Alpha Aesar), dimenzije 1x3 cm² i debljine 0,5 mm su ultrazvučno čišćene 30 minuta u acetonu, zatim alkoholu i na kraju u dejonizovanoj vodi, u cilju uklanjanja nečistoća sa površine. Pločice su korišćene kao anode pri sintezi TiO₂ nanocevi metodom anodizacije [168]. U elektrolit, vodeni rastvor HF (0,6 mM) i CH₃COOH (0,1 mM), uronjena je pločica titana na rastojanju $d = 1,5$ cm od pločica platine, koja je poslužila kao katoda. Anodizacija je vršena pod naponom od 20 V 30 min, nakon čega je supstrat titana sa sintetisanim TiO₂ nanocevima izvađen iz

rastvora, ispran dejonizovanom vodom i ostavljen da se suši 24 h na vazduhu pre karakterizacije. U cilju transformacije iz amorfne u kristalnu strukturu nanocevi su žarene na 450 °C 1 h brzinom zagrevanja od 7,5 °C/min i zatim ohlađene do sobne temperature za 30 min [20,54,58,71].

5.2.2 Pulsna laserska depozicija CdS na nanocevi TiO₂

Za deponovanje CdS na supstrate sa TiO₂ nanocevima korišćen je COMPLEX-Pro 205, UV KrF* laser ($\lambda = 248$ nm) sa dužinom pulsa od 25 ns i frekvencijom od 3 Hz. Mete su pripremljene presovanjem čistog CdS praha (Alfa Aesar, 99,999 %) na 5 MPa u kalupu prečnika 2 cm na sobnoj temperaturi. Laserski snop je fokusiran na površinu mete u tačku od 10 mm² pomoću MgF₂ sočiva sa antirefleksionom (AR) prevlakom, da bi izazvao topljenje, isparavanje, jonizaciju i ablaciju materijala mete. Energija lasera je podešena na 200 mJ, da bi gustina upadnog laserskog snopa bila 2 J/cm². Iradijacija je bila izvršena unutar komore od nerđajućeg čelika na pritisku od $1,8 \times 10^{-5}$ mbar i temperaturi supstrata od 25 °C. U cilju dobijanja različitih depozita CdS, variran je broj pulseva lasera od 250, 500 i 1000 i uzorci su prema tome redom obeleženi kao NC250, NC500 i NC1000. Rastojanje između mete i supstrata je iznosilo 5 cm.

5.2.3 Tehnike karakterizacije

Morfologija površine dobijenih uzoraka je analizirana uz pomoć skenirajućeg elektronskog mikroskopa sa emisijom polja (FESEM), model Tescan Mira X3. Hemijski sastav je utvrđen primenom Jeol JSM 5800 SEM sa EDS detektorom. Mapiranje elemenata od interesa je dobijeno korišćenjem Jeol 2100F transmisionog elektronskog mikroskopa (TEM) i EELS detektora sa Cs korektorom i Gatan Tridiem

energetskim filterom. Radni napon pri TEM analizi je bio 200 kV. Sistematičnim korišćenjem metode tri prozora (engl. *three windows method*) pri TEM analizi sa filtriranjem energije (EFTEM) dobijene su 2D projekcije sledećih elemenata: Ti, O i S. Za mapiranje S, tri slike sa filtriranjem energije su snimane na 125, 140 i 180 eV, redom, sa vremenom izlaganja od 10 s i energetskim prozorima širine od 30 eV. Pozicije energetskih prozora su zadate prema teorijskoj poziciji karakterističnog pika za S L_{2,3} granice na 164,8 eV (preuzeto iz ESI, SI-1). Prvi i drugi energetski prozor su određeni za dobijanje dva signala pre karakterističnog pika, dok je treći prozor za dobijanje signala posle karakterističnog pika. Spektrometar selektuje neelastično rasejanje elektrone sa zadatim gubitkom energije omogućavajući skupljanje emitovanih signala određenog elementa u odnosu na druge. Prvi pik na spektrometru je najintenzivniji i pojavljuje se na 0 eV, zbog čega se i zove pik bez gubitaka (engl. *zero-loss peak*) predstavljajući elektrone koji nisu pretrpeli neelastično rasejanje tj. nisu intereagovali sa uzorkom ili su možda rasejani elastično u sudaru sa nukleusima atoma ali sa toliko malim energetskim gubitkom da se ne može izmeriti.

Za TEM analizu uzorci su pripremljeni grebanjem površine dijamantskoj iglom i prevlačenjem mrežice, koja služi kao nosač uzorka za snimanje TEM, preko izgrebane površine. Mrežica je prečnika 3 mm i izgradjena je od bakra.

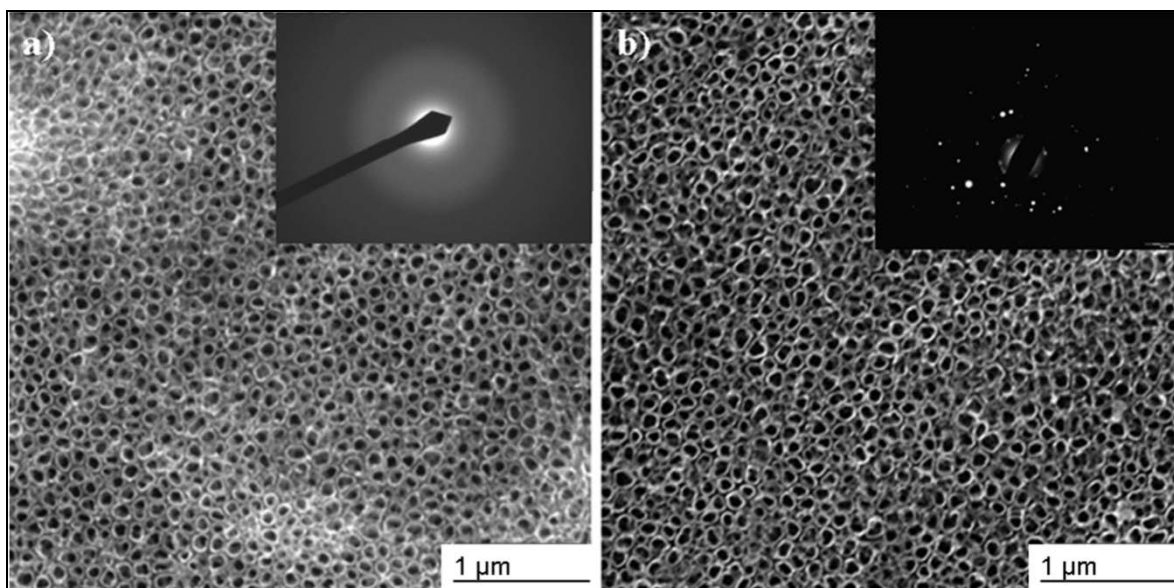
Spektri difuzne reflektance izabranih uzoraka su snimljeni od 220 do 800 nm uz pomoć Shimadzu 2600 UV-Vis spektrofotometra sa integrisanom sferom. Za dobijanje bazne linije korišćena je čista pločica titana kao referenti uzorak.

Strujno-naponske karakteristike solarnih ćelija sastavljenih od dobijenih fotoanoda i platinske katode su izmerene uz pomoć Keithley 4200 merača. Korišten je Thermal Oriel solarni simulator sa podešenim zračenjem na 100 mW/cm² (AM1.5). Platinska katoda je dobijena nanošenjem tankog sloja platine na staklo uz pomoć Polaron SC502 neparivača. Elektrode solarne ćelije su spojene silikonom, a tečni elektrolit je ubrizgan špricom kroz namenski izbušenu rupu kroz katodu. Elektrolit je napravljen od 0,5 M

Na₂S (Sigma Aldrich, ≥ 60 %), 2 M S (≥ 99,5 %), 0,2 M KCl (Beta Hem, ≥ 99,9 %) rastvora u smeši metanola i vode u zapreminskom odnosu 7:3.

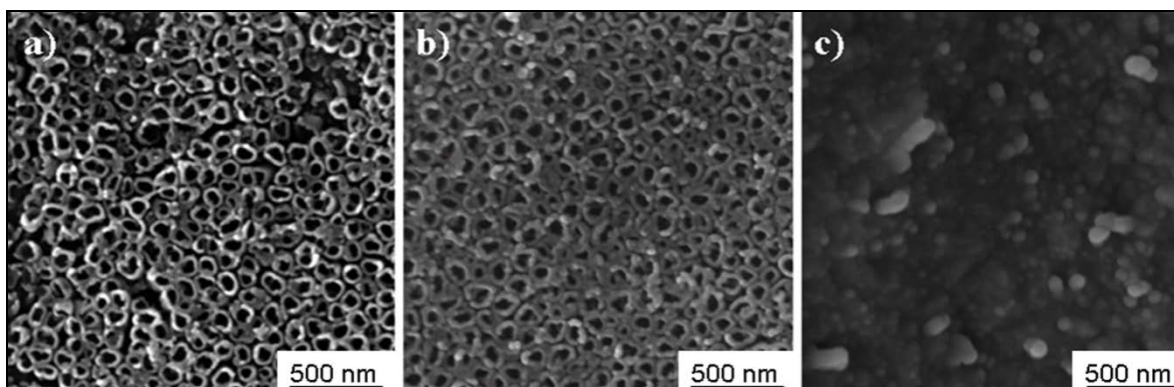
5.3 REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 22 su prikazane SEM mikrografije sintetisanih nanocevi TiO₂ pre i posle žarenja. Primećuje se da žarenje nije imalo uticala na morfologiju nanocevi. Nanocevi su pravilno uređene sa otvorenom poroznošću, orijentisane na gore uspravno u odnosu na supstrat titana. Unutrašnji prečnik nanocevi je oko 100 nm. Amorfnost nanocevi pre žarenja je potvrđena primenom difrakcije elektrona izabranog područja (SAED) pri TEM analizi fragmenta nanocevi u odabranom uzorku. Isti pristup je korišćen za dobijanje difraktograma žarenih nanocevi, čime je utvrđena kristalna struktura nanocevi. Odgovarajući difraktogrami su prikazani u insertima slike 22. Tačno određivanje vrste kristalne faze nije bilo moguće usled nesimetričnosti difraktograma i nejednakih recipročnih međuatomskih rastojanja, što može biti posledica nagnutosti uzorka.



Slika 22. SEM slike nanocevi TiO_2 : a) nakon anodizacije i b) nakon žarenja. SAED difraktogrami dobijeni analizom fragmenata nanocevi odgovarajućeg uzorka prikazani su u insertima.

SEM slike prikazane na slici 23 prikazuju uzorke NC250, NC500 i NC1000 slikani odozgo. Poređenjem slike 23 a) i b) sa slikom 22, može se primetiti je je usled deponovanja CdS došlo do povećanja debljine zida nanocevi sa ~ 20 nm (Fig. 20) na ~ 25 nm za uzorak NC250 (Fig. 23 a)) i ~ 30 nm za NC500 (Fig. 23 b)), dok su nanocevi uzorka NT1000 potpuno popunjene i prekrivene slojem CdS (Fig. 23 c)). Pokazano je [107] da višak CdS, koji nije u direktno kontaktu sa TiO_2 , ne može efikasno aporbovati svetlost i trasportovati elektrone već može predstavljati potencijalnu barijeru prenosu naelektrisanja, što posledično negativno utiče na efikasnost solarne ćelije. Usled toga, dalja istraživanja dobijenih CdS/ TiO_2 nanostruktura su nastavljena samo na uzorcima NC250 i NT500.



Slika 23. SEM slike uzorka: a) NC250, b) NC500 i c) NC1000.

U tabeli 1 su sumire srednje vrednosti i odstupanja hemijskog sastava analiziranih područja uzorka NC250 i NC500, dobijene EDS tehnikom. Uočava se prisustvo Ti, O, Cd i S. Odnos Cd i S je približno 1 što potvrđuje da je deponovan stehiometrijski CdS. Takođe, može se videti da uzorak NC500 sadrži veću količinu CdS u odnosu na NC250. Ovaj rezultat je u skladu sa uslovima depozicije, jer je uzorak NC500 dobijen deponovanjem CdS sa duplo većim brojem pulseva u odnosu na uzorak NC250.

Tabela 1. Hemijski sastav (at. %) uzorka NC250 i NC500, dobijen EDS analizom.

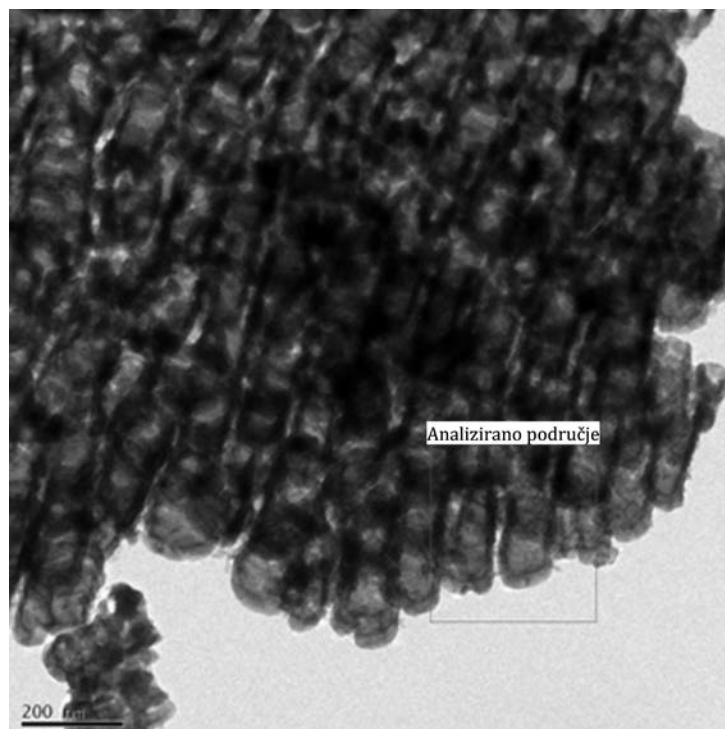
Element	Uzorak	
	NT250	NT500
O	31,65 ± 0,95	33,67 ± 2,90
Ti	66,82 ± 1,72	63,38 ± 3,11
Cd	0,76 ± 0,17	1,46 ± 0,15
S	0,77 ± 0,10	1,50 ± 0,22

U cilju dobijanja selektivnih hemijskih informacija na nano nivou, EELS tehnika karakterizacije je primenjena na fragmentima dva izabrana uzorka. Za analizu relativno većeg područja, sistematično je primenjena EFTEM metoda tri prozora

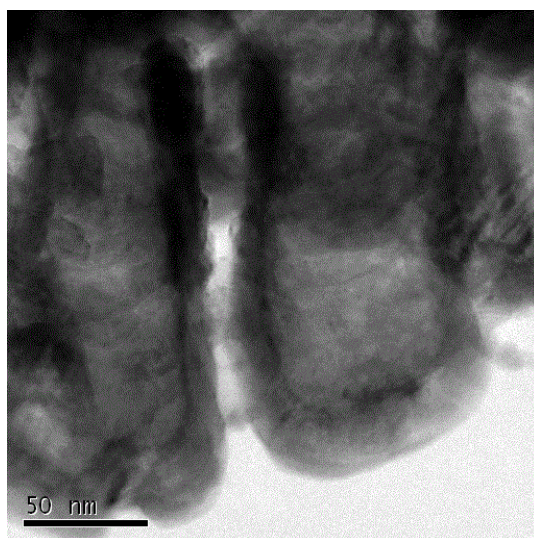
bazirana na EELS tehnici. S obzirom na to da EELS ima slabu osetljivost za detekciju teških elemenata, kao što je Cd ($Z = 48$), za tačnu hemijsku analizu uzoraka bilo je potrebno EELS signal za Cd vezani za signal za S, jer je prethodno EDS tehnikom dokazan stehiometrijski odnos Cd i S u strukturi ispitivanih uzoraka.

Za dobijanje 2D hemijske mape određenog elementa, spektrometru se zadaje gubitak energije koji odgovara energiji jonizacije elementa od interesa. Podešavajući parametre EELS metode, kao što su: definisanje osnovne linije, nalaženje odgovarajuća tri prozora (2 pre karakterističnog pika i jedan posle), vreme izlaganja i širina pika, procesiranjem podataka mogu se dobiti 2D mape na nano nivou [169]. Primenivši metodu tri prozora, prve dve slike su dobijene za gubitke energije ispod zadate energije jonizacije karakterističnoj za traženi element. Treća slika je dobijena tačno za energiju jonizacije. Prve dve slike služe za definisanje osnovne linije i njeno uklanjanje piksel po piksel [169].

Na slici 24 uokviren je deo, prikazan na slici 25, niza nanocevi NC250 na kojem je urađena analiza. Zbog same pripreme uzorka sa analizu bilo je otežano pronaći pojedinačno izdvojenu nanocev. Izabrani deo predstavlja koničnu bazu nanocevi, da bi moglo da se proceni da li je CdS dovoljno duboko zašao u nanocevi TiO_2 . Slika 25 predstavlja TEM sliku bez gubitka energije, što omogućava samo procenu debljine uzorka, odnosno tamniji pikseli slike ukazuju na veću količinu materijala jer je manja transmisija.



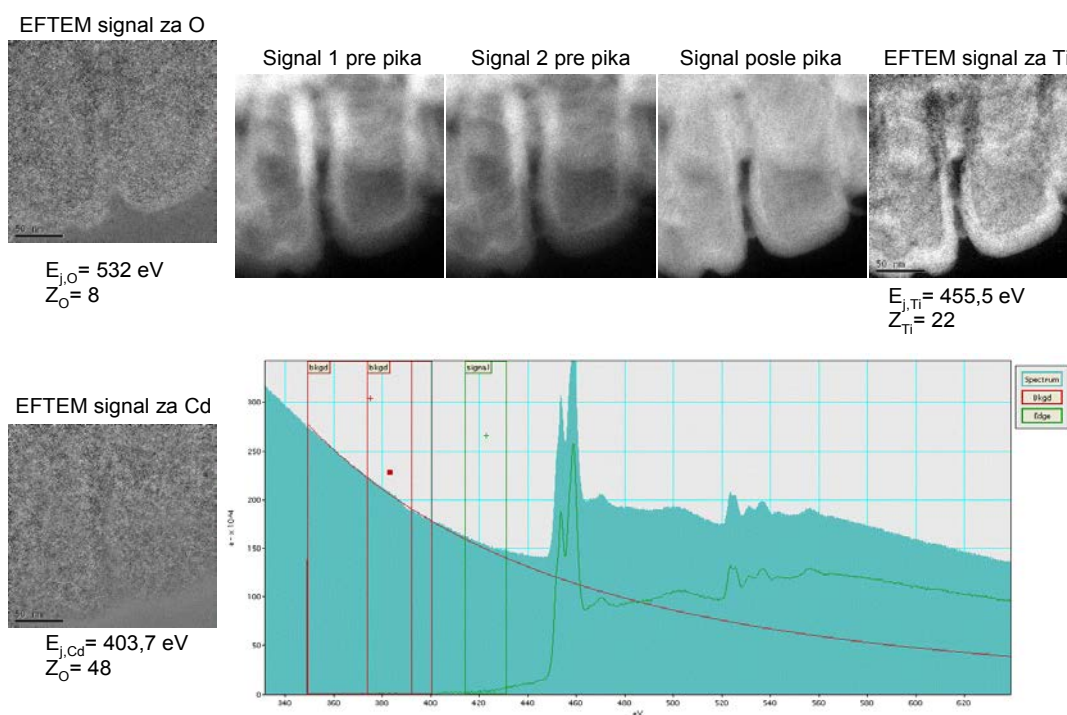
Slika 24. HRTEM slika niz vezanih fragmenata nanocevi uzorka NC250



Slika 25. HRTEM analiziranog dela nanocevi NC250

Na slici 26 prikazan je EELS spektar sa EFTEM slikama za signale O, Cd i Ti. Samo za Ti su prikazana tri prozora i rezultujuća 2D slika, dok je za O i Cd prikazana samo rezultujuća. Bitno je napomenuti da svetla polja na slikama ukazuju na prisustvo

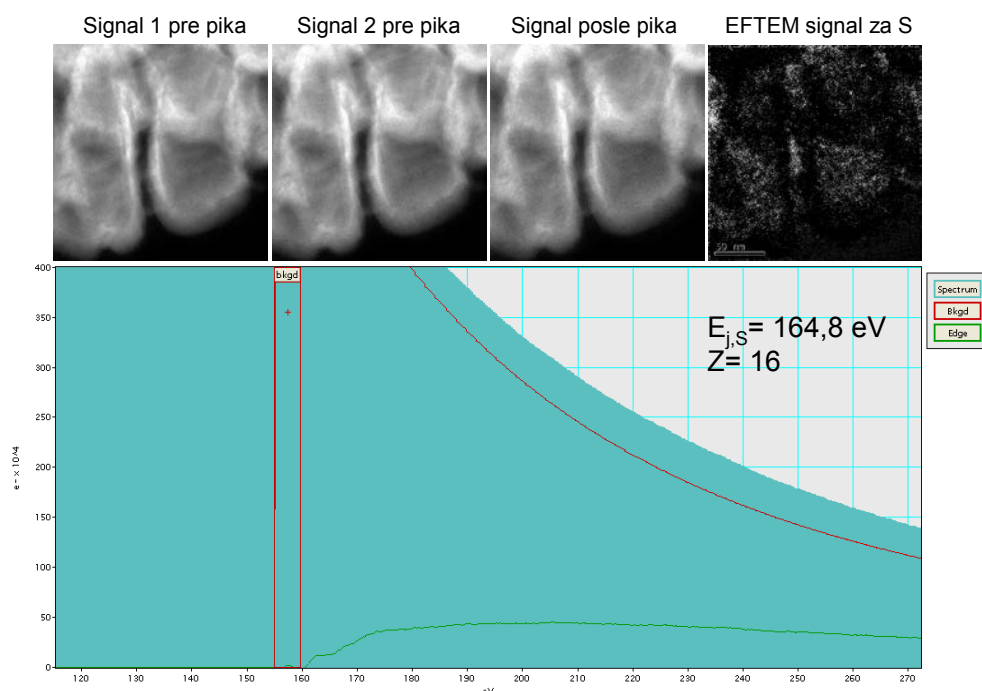
odgovarajućeg elementa, pa su tako na rezultujućoj slici za Ti jasno definisani zidovi i dno nanocevi, dok su kod rezultujuće slike Cd ti pikseli slike tamniji. Iz prikazanog EELS spektra analizom Ti L_{2,3} pika podešenog na karakterističnih 455,5 eV i O K pika na 532 eV može se utvrditi koja je faza TiO₂ nanocevi prisutna u strukturi. Naime, na energetski procep od ~5 eV između L₂ i L₃ pika za Ti direktno utiču okolni atomi kiseonika zbog hibridizacije između Ti 3d i O 2p orbitala formirajući TiO₆⁸⁻ oktaedar. Na taj energetski procep utiče oblik i položaj pika za 2p_{3/2}3d_o orbitalu. Ukoliko je taj pik izraženiji kao što je u slučaju spektra sa slike 25, u pitanju je anatas faza, dok je za rutil karakterističan blaži pik sa ravnijim vrhom [170].



Slika 26. EELS spektar NC250 i EFTEM rezultujuće slike signala za O, Cd i Ti. Za Ti su date sve tri slike za dobijanje rezultujuće slike signala.

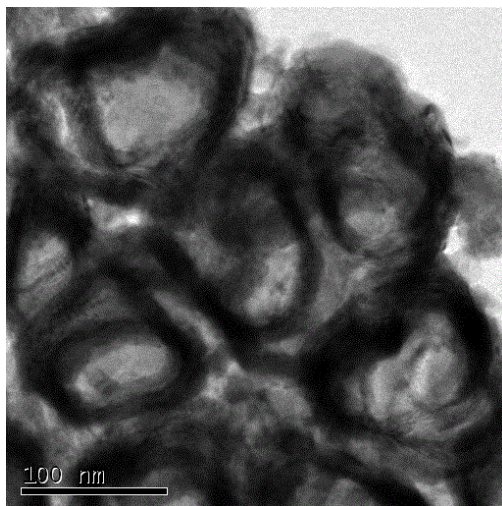
Kako je slika signala za Cd prikazana na slici 26 nedovoljno jasna za tačnu detekciju prisustva Cd u okviru CdS, precizniji rezultati su omogućeni analizom signala za

sumpor (S). Na slici 27 prikazan je EELS spektar sa zaobljenim malim pikom na 164,8 eV, koji predstavlja signal za S. Korišćena je metoda tri prozora za dobijanje dva signala pre karakterističnog pika za S i jedan posle, sa vremenom izlaganja od 10 s. Sve slike imaju istu skalu od 50 nm. Poslednja slika u nizu predstavlja rezultujuću sliku tri prozora, nakon uklanjanja pozadine, i daje kvantitativnu meru prisutnosti S (svetla polja) u izdvojenom delu uzorka NC250.



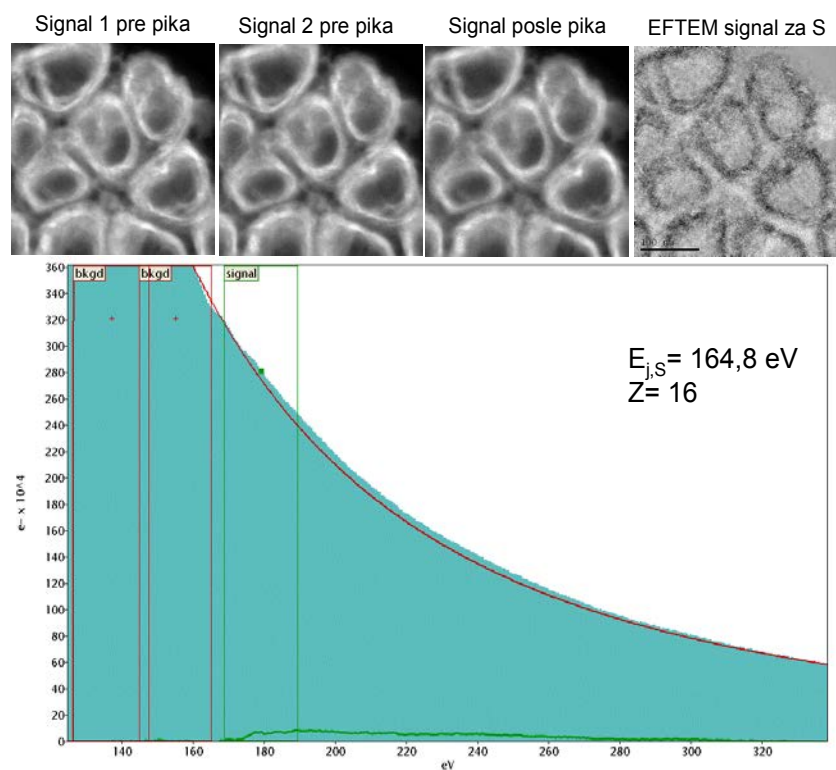
Slika 27. EELS i EFTEM slike signala za sumpor u NC250

Mana EELS metode tri prozora je dobijanje 2D slike, što znači da se analizom slike 27 ne može zaključiti da li je S prisutan unutar nanocevi ili na ili ispod nje. U daljim istraživanjima u ovom delu eksperimentalnog rada, analize su izvršene na nanocevima sa pogledom odozgo da bi se videlo da li je CdS unutar nanocevi. Na slici 28 prikazana je TEM slika bez filtriranja energije fragmenta uzorka NC250 slikano prema vrhovima nanocevi. Najtamnija polja odgovaraju zidovima nanocevi, dok će svetlija polja biti detaljnije analizirana primenom EELS i TEM.



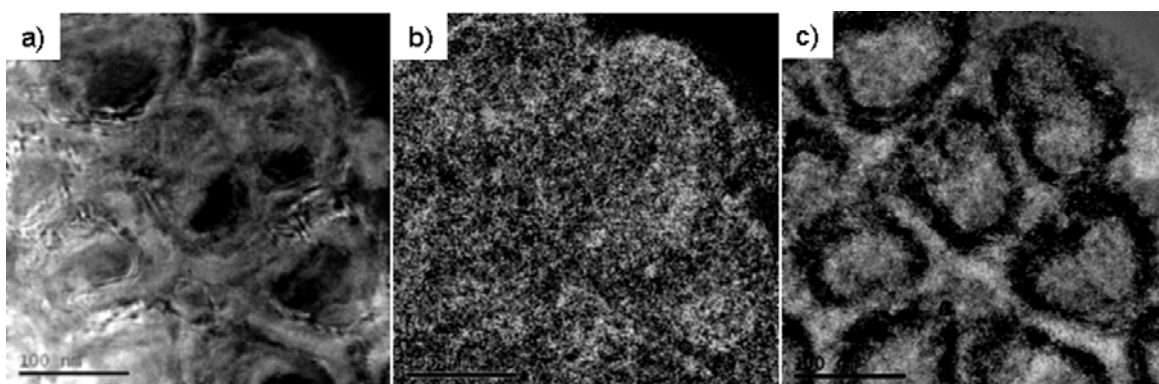
Slika 28. HRTEM slika fragmenta uzorka NC250 sa pogledom odozgo

Na slici 29 prikazan je EELS spektar sa malim pikom za signal S. Za zadate energije, redom za signal pre pika 1, signal pre pika 2 i signal posle pika: 125 eV, 140 eV i 180 eV, uzeto je da je širina energetskeg raspona 30 eV i vreme izlaganja 10 s. EFTEM rezultujuća slika jasno govori o prisustvu S unutar i između nanocevi (svetla polja).



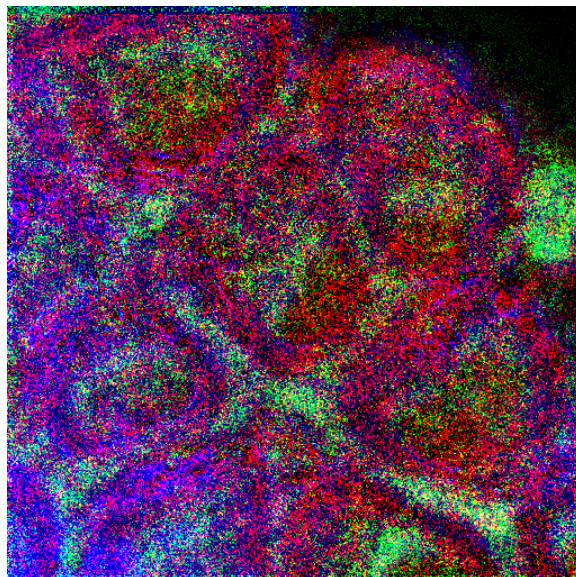
Slika 29. EELS spektar uzorka NC250 i EFTEM slike signala S

Na slici 30 prikazane su redom EFTEM slike signala za Ti, O i S uz pomoć kojih je korišćenjem Digital Micrograph softvera, dobijena kumulativna slika u boji, gde je zelenom bojom obeleženo prisustvo S, crvenom sa O i plavom za Ti (slika 31).



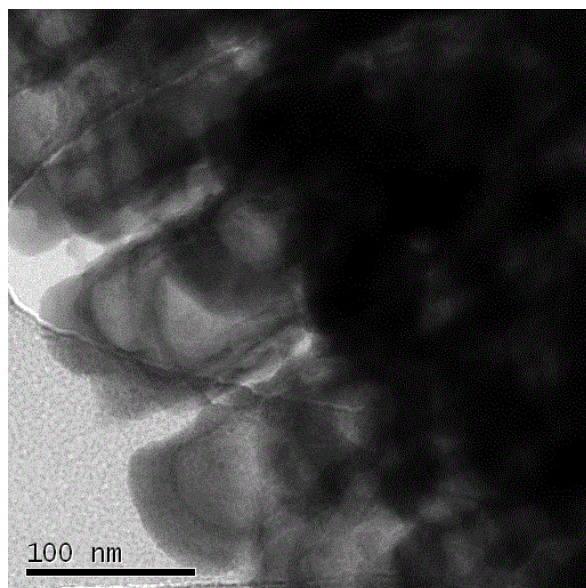
Slika 30. EFTEM slike signal fragmenta uzorka NC250 za : a) Ti, b) O i c) S.

Na slici 31 intenzivna zelena boja potvrđuju prisustvo CdS unutar i između nanocevi koje su na slici ljubičaste zbog preklapanja plave (Ti) i crvene (O) boje.

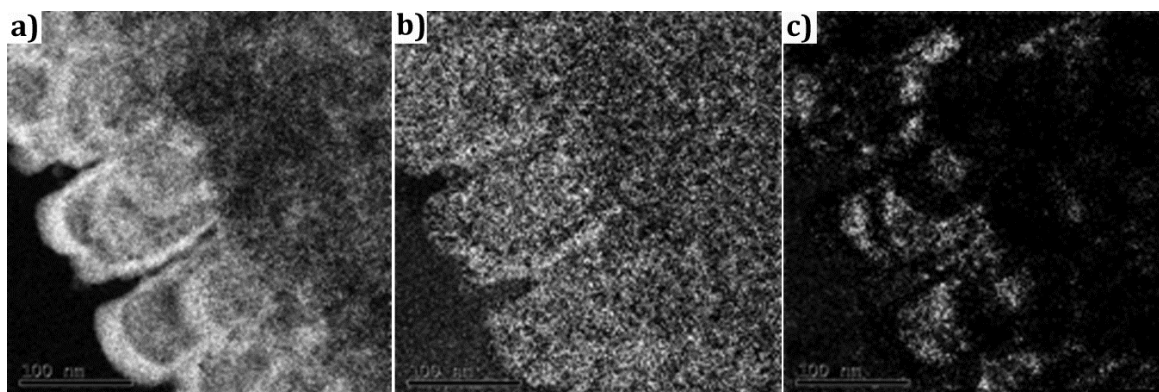


Slika 31. EFTEM kumulativna slika signala u boji fragmenta uzorka NC250 za S (zeleno), O (crveno) i Ti (plavo).

Za hemijsku analizu uzorka NC500 primenjen je isti postupak EFTEM analize metodom tri prozora. Na slici 32 prikazana je TEM slika bez gubitka energije analiziranog dela konične baze nanocevi NC500 na kojem će dalje biti primenjena metoda filtriranja energije za dobijanje pojedinačnih EFTEM slika za Ti, O i S, redom (slika 33). Svetli signal na rezultujućoj slici za S ukazuje na prisustvo S skroz do dna nanocevi.

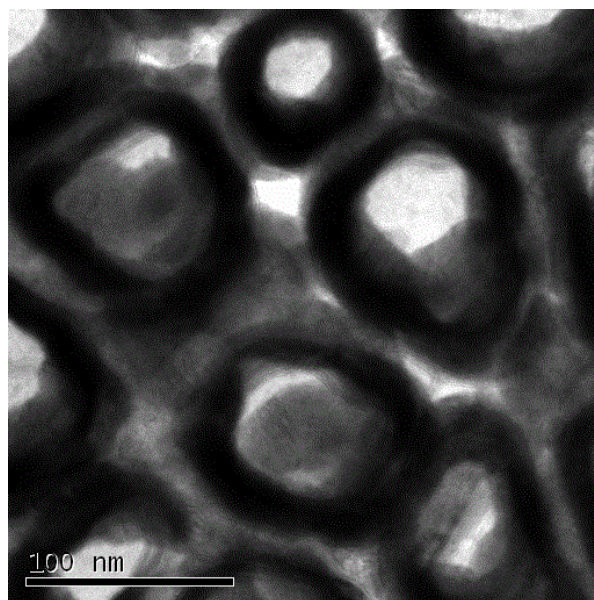


Slika 32. HRTEM slika analiziranog dela nanocevi NC500



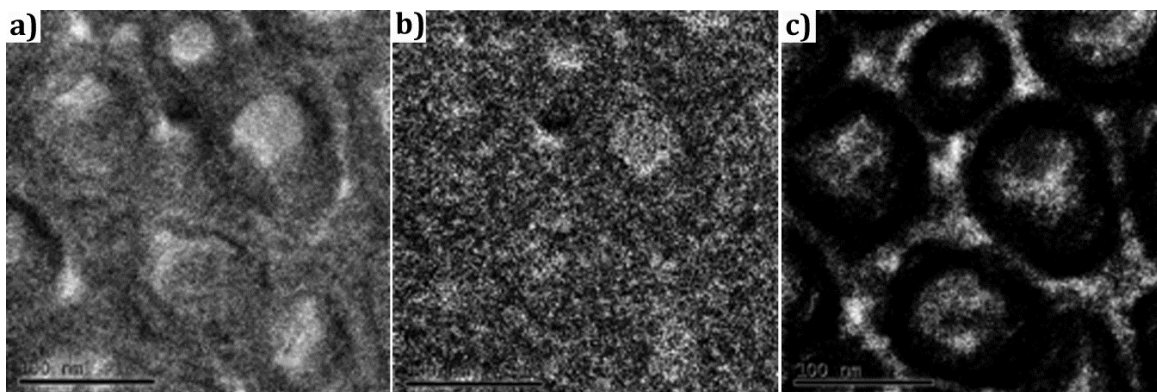
Slika 33. EFTEM slike signal fragmenta NC500 uzorka za: a) Ti, b) O i c) S.

Na slici 34 prikazan je drugi fragment uzorka NC500 usmeren vrhovima nanocevi na gore, gde tamna polja odgovaraju zidovima nanocevi. Analizirani fragment je odabran kao najreprezentativniji.



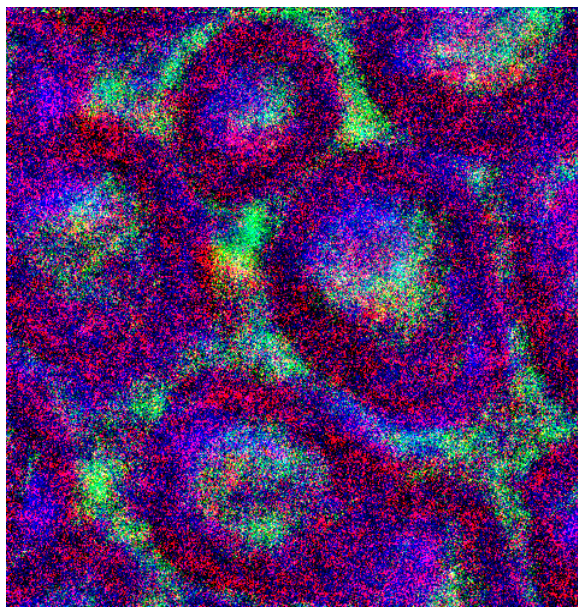
Slika 34. HRTEM analiziranog dela NC500; nanocevi su usmerene na gore.

Na slici 35 su prikazane rezultujuće EFTEM slike signala tog dela uzorka NT500 za Ti, O i S. Upoređujući EFTEM slike signala za S za uzorke NC250 (slika 30) i NC500 (slika 35), može se primetiti da je bela nijansa intenzivnija i zastupnija u uzorku NC500, naročito između nanocevi, što je i bilo za očekivati s obzirom na to da je taj uzorak dobijen primenom duplo više pulseva lasera prilikom depozicije CdS.



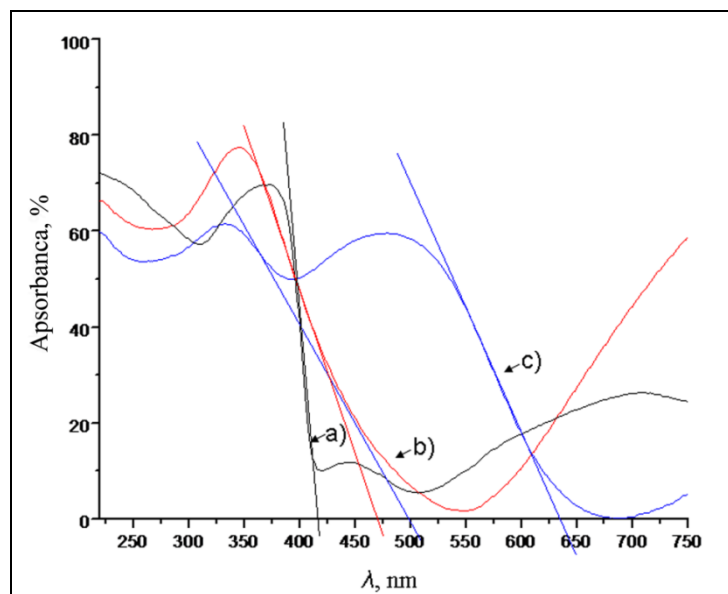
Slika 35. EFTEM slike signala analiziranog dela NC500 uzorka za: a) Ti, b) O i c) S.

Slika 36 jasno pokazuje prisutnost CdS unutar nanocevi NC500, kao i između. Zelenom bojom je označeno polje sa S, crvenom sa O i plavom za Ti. Nejasne ivice nanocevi su posledica nagiba nanocevi u odnosu na ugao snimanja.



Slika 36. EFTEM kumulativna slika analiziranog dela NC500 uzorka: S (zeleno), O (crveno) i Ti (plavo).

Na slici 37 su prikazani UV-Vis apsorpcioni spektri dobijeni merenjem difuzne reflektance. Kriva a) odgovara čistom TiO_2 , dok krive b) i c) predstavljaju spektre CdS/ TiO_2 kompozita uzoraka NC250 i NC500, redom. Apsorpcione granice su dobijene u preseku tangenti kriva i x-ose. Apsorpciona granica čistog TiO_2 je 414 nm, uzorka NC250 je 467 nm, dok je za uzorak NC500 500 nm, što znači da je deponovanje CdS na nanocevi TiO_2 uticalo na poboljšanje apsorpcije vidljivog dela spektra. Uzorak NC500 pokazuje i drugi apsorpcioni prag na 633 nm, što može da potiče od rekombinacije površinski zarobljenih nosilaca naelektrisanja i/ili nečistoća [171],[172].



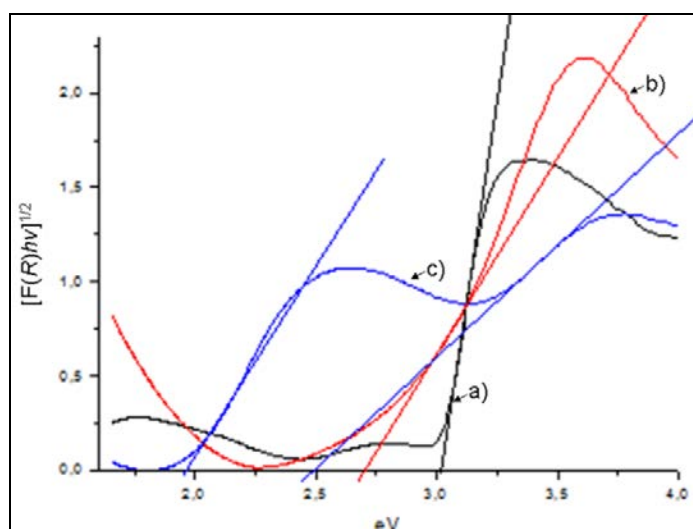
Slika 37. Apsorpcione krive: a) čistog TiO₂, b) NC250 uzorka i c) NC500.

Za detaljniju analizu optičkih svojstava dobijenih uzoraka korišćen je Kubelka-Munk model, koji je adekvatan za izrazito hrapave uzorke [172,173]. Kubelka-Munk model se bazira na relaciji između apsorpcionog koeficijenta α i širine zabranjene zone E_G , izraženoj jednačinom:

$$(\alpha h\nu)^s = h\nu - E_G \quad (17)$$

gde je $h\nu$ energija upadnog fotona i $s = 0,5$ za poluprovodnične materijale sa indirektnom zabranjenom zonom, kao što je TiO₂ [172–175]. Karakteristika poluprovodnika sa indirektnom zabranjenom zonom je da elektroni pri prelasku iz valentine u provodnu zonu prolaze kroz međustanje pri čemu im se menja vektor impulsa. Da bi se odredile E_G ispitivanih uzoraka, korišćen je Taukov (engl. *Tauc*) grafik transformisane Kubelka-Munk funkcije $[F(R) \cdot h\nu]^{1/2} = f(h\nu)$, gde je $F(R) = \alpha = (1-R)^2/(2R)$, a R difuzna reflektanca u procentima [175,176]. Odgovarajući grafici su prikazani na slici 38. Linearnom ekstrapolacijom su procenjene vrednosti E_G i dobijene su vrednosti 3,01 eV za čist TiO₂, 2,65 eV za NC250 uzorak, dok su zbog dva apsorpciona praga za uzorak NC500 dobijene dve vrednosti 2,50 i 1,96 eV [172,174].

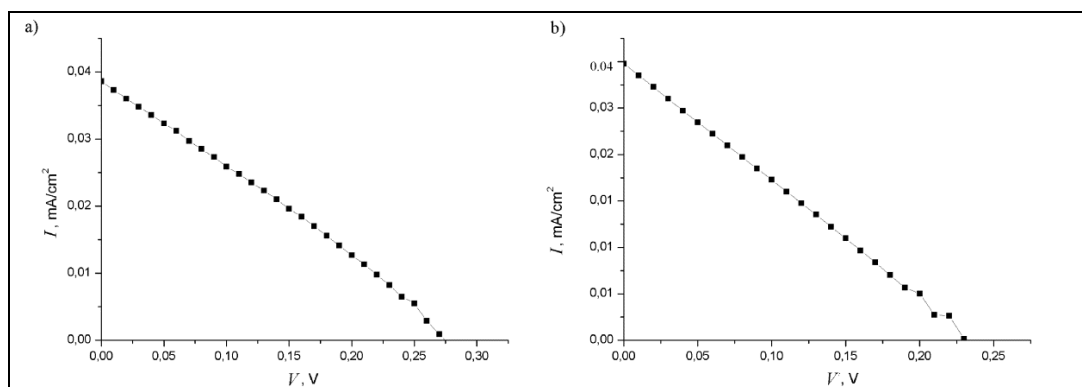
Širina zabranjene zone za NC250 uzorak je veća u odnosu na vrednost karakterističnu za CdS (2,40 eV [177]), što ukazuje da CdS depozit u ovom uzorku ima kvantni efekat [175]. Niža vrednost $E_G = 1,96$ eV za NC500 uzorak, u poređenju sa standardnim CdS, može biti usled defekata u kristalnoj rešetki koja uzrokuje agregaciju mesta za zarobljivanje nosilaca naelektrisanja, što utiče na smanjenje energije potrebne za prelaz iz valentine u provodnu zonu. Takođe, pokazano je da nečistoće unutar strukture, koji se ponašaju kao dopanti, mogu da utiču na smanjenje E_G [173,174,177,178].



Slika 38. Tauk grafici transformisane Kubelka-Munk funkcije $[F(R) \cdot hv]^{1/2} = f(h\nu)$ za: a) žarene TiO₂ nanocevi, b) NC250 i c) NC500 uzorak, korišćeni za aproksimaciju širine zabranjene zone linearnom ekstrapolacijom.

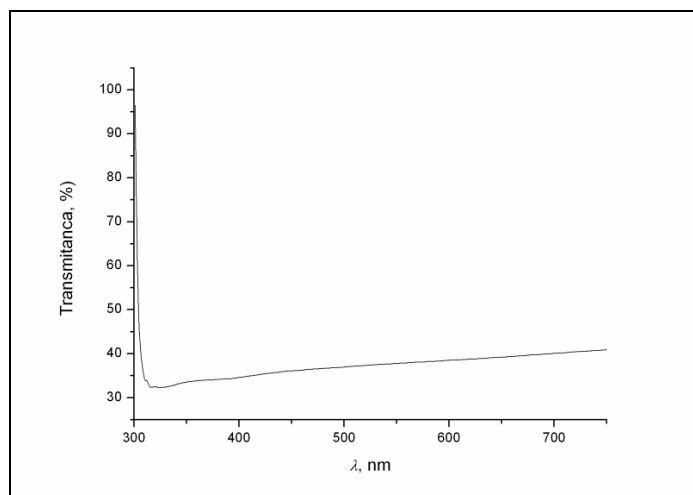
Da bi se ispitalo da li NC250 i NC500 pokazuju fotonaponski efekat, uzorci su korišćeni kao fotoanode, a katoda je dobijena nanošenjem tankog i transparentnog filma platine na staklo. Spajanjem pripremljenih elektroda i ubrizgavanjem polisulfidnog elektrolita kompletirane su solarne ćelije, čije su strujno-naponske karakteristike merene pri simuliranom Sunčevom zračenju. Na slici 39 prikazani su $I-V$ dijagrami dobijenih solarnih ćelija čime je dokazan fotonaponski efekat. U oba slučaja vrednosti gustina

struja ($I_{sc} = 0,04 \text{ mA/cm}^2$) i napona ($V_{oc} = 0,25 \text{ V}$) su male u odnosu na literaturne za sličnu konfiguraciju, što se pre svega pripisuje orijentaciji solarne ćelije prilikom testiranja. Naime, kako je fotoanoda netransparentna jer se sastoji od supstrata titana, bilo je neophodno ozračivati ćeliju sa zadnje strane ka platinskoj katodi.



Slika 39. Strujno-naponske karakteristike pod simuliranim Sunčevim zračenjem za solarnu ćeliju sa: a) NC250 i b) NC500 fotoanodom.

Na slici 40 prikazan je spektar platinske katode koja u vidljivom delu spektra ima transmitancu od samo 40 %, što znači da samo 40 % upadnog zračenja dospeva do fotoanode. Osim toga, pretpostavlja se da su male vrednosti gustine struje usled rekombinacije nosilaca naelektrisanja unutar samog CdS.



Slika 40. Transmitanca tankog filma platine spaterovanog na staklo

6 PRIMENA PULSNE LASERSKE DEPOZICIJE ZA DOBIJANJE CdS/TiO₂ I PbS FOTOELEKTRODA

6.1 UVOD

Zbog jedinstvene kombinacije poluprovodničkih svojstava i velike specifične površine, nanocevi TiO₂ dobijene elektrohemijom anodizacijom titana u elektrolitu sa F⁻ jonima imaju široku primenu [20,179], u sensorima za gas [56, 168, 180], elektrolizu vode za dobijanje vodonika [181], fotokatalizi [182, 183] i solarnim ćelijama [22, 184]. U cilju poboljšanja strujno-naponskih karakteristika solarnih ćelija sa fotoanodom na bazi TiO₂ nanocevi, potrebno je obezbediti što veće upadno solarno zračenje koje apsorbuje fotoanoda kroz transparentni supstrat kao što je FTO staklo. Na taj način je omogućeno ozračivanje ćelija sa prednje strane, što se pokazano efikasnije u odnosu na ozračivanje sa zadnje strane prema katodi [185, 186]. Manja efikasnost solarnih ćelija pri ozračivanju sa zadnje strane je posledica delimične refleksije upadnog zračenja od strane katode i apsorpcije zračenja od strane elektrolita između katode i anode [187]. U primeni su dve metode dobijanja transparente anode sa TiO₂ nanocevima: 1) nakon anodizacije pločice titana uklanja se TiO₂ sloj ultrazvučnim tretmanom u HCl ili potapanjem u HF [185], a zatim se uz pomoć TTIP TiO₂ film vezuje za FTO, 2) na FTO staklo se spateruje titan i anodizuje dok se ceo titan ne potroši i film postane transparentan. Da bi se lakše manipuliralo tankim filmom koji se dobija metodom 1), potrebno je da film bude što deblji (> 15 μm) [188]. Međutim, dokazano je da je u dužim nanocevima (24-30 μm) povećan i difuzioni put elektrona čime se smanjuje njihova kinetička energija što rezultuje i manjim vrednostima I_{sc} u odnosu na solarne ćelije sa kraćim nanocevima [185, 188]. Zbog toga je u ovoj studiji primenjena metoda 2) za dobijanje transparentnih fotoanoda sa TiO₂ nanocevima postupkom anodizacije spaterovanog titana na FTO staklu.

U ovom poglavlju je izučavana efikasnosti deponovanja CdS PLD tehnikom na TiO_2/FTO supstrate, variranjem broja pulseva lasera. U cilju poboljšanja strujno-naponskih karakteristika solarnih ćelija sa dobijenim CdS/ TiO_2/FTO anodama, osim omogućavanja ozračivanja sa prednje strane, platinska katoda je zamenjena olovo-sulfidnom (PbS). Platinska (Pt) katoda se izbegava jer u sprezi sa polisulfidnim elektrolitom pokazuje slabu katalitičku aktivnost usled hemijske adsorpcije sulfidnih jedinjenja iz elektrolita na Pt površinu, što otežava prelazak elektrona iz Pt u elektrolit [11]. Od izučavanih alternativa Pt elektrodi (Au, C, CoS, Cu_2S), PbS je pokazao najbolju katalitičku aktivnost [126,127,128]. Dodatna prednost PbS je u širokom apsorpcionom opsegu do bliske infra-crvene oblasti, što omogućava da PbS apsorbuje fotone koji su prošli kroz CdS/ TiO_2 anodu. Zbog tog svojstva, PbS kontraelektroda ima ulogu i fotokatode. Dakle, transfer elektrona iz PbS u elektrolit je omogućen ne samo fotoelektrolitičkom reakcijom već i fotoindukovanim prelaskom elektrona iz provodne zone PbS. Pri ozračivanju PbS se, u sprezi sa polisulfidnim elektrolitom, ponaša kao poluprovodnik p-tipa [129]. U ovoj studiji PbS katode su dobijene deponovanjem PbS PLD tehnikom na FTO stakla. Glavna prednost PLD tehnike, u odnosu na druge tehnike deponovanja tankih filmova PbS, je u tome što se PLD tehnikom dobijaju filmovi stehiometrijskog sastava. Osim toga, PLD tehnikom se lako kontroliše debljina filma [189].

Nakon SEM, TEM, XRD i EDS analize dobijenih CdS/ TiO_2 fotoanoda, sklopljene su solarne ćelije spajanjem odgovarajuće fotoanode sa PbS katodom. Između elektroda je ubrizgan polisulfidni elektrolit, koji je kompatibilan sa ovim tipom solarne ćelije [122]. Glavni cilj ove studije je bio da se pokaže da je PLD jednostavna i adekvatna tehnika za dobijanje CdS/ TiO_2 i PbS elektroda. Izučavan je efekat broja primenjenih pulseva lasera na strukturalna svojstva fotoanoda, kao i uticaj na $I-V$ karakteristike sklopljenih ćelija.

6.2 EKSPERIMENTALNI RAD

6.2.1 Spaterovanje tankih filmova titana na FTO staklima

Tanki film titana je deponovan pomoću RF-MS na FTO staklo (PI-KEM Ltd, 200 nm F-SnO₂ film, 12-14 Ω/cm²). Za RF-MS, korišćena je meta od čistog titana (Mateck GmbH). FTO stakla su ultrazvučno očišćena u acetonu i etanolu redom u trajanju od po 10 min pre nego što su mehanički fiksirana unutar komore za spaterovanje na aluminijumski držač. Rastojanje između mete i supstrata je iznosilo 35 mm. Deponovanju je prethodilo nanošenje maske na FTO staklo radi dobijanja spaterovanog filma površine 10 x 10 mm² u centru uzorka. Filmovi su spaterovani korišćenjem sistema za deponovanje-UVN-75R1 (1,78 MHz) sa magnetronskom katodom i plazma prstenom prečnika od ~ 55 mm. U komori za spaterovanje je prethodno postignut vakuum od ~ 2 x 10⁻³ Pa. Čist argon je uveden u komoru pri konstantnom protoku gasa od 45 standardnih cm³min⁻¹ (sccm). Pre deponovanja, supstrati su nagrizani plazmom 10 min u atmosferi argona u cilju čišćenja supstrata i poboljšanja adhezije filmova. Spaterovanje je vršeno 1 h na radnom pritisku od 0,3 Pa.

6.2.2 Sinteza nanocevi TiO₂ anodizacijom spaterovanog titana na provodnom staklu

Kod anodizacije tankih filmova spaterovanog titana na FTO staklu je veoma bitno optimizovati parametre procesa, jer je TiO₂ film na FTO staklu osetljiviji na ljuštenje u odnosu na TiO₂ filmove na supstratu čistog titana [190]. Iako je najbolje koristiti HF kao izvor F⁻ jona neophodnih za anodizaciju, kod spaterovanog titana na FTO staklu je otežana kontrola parametara anodizacije zbog agresivnog dejstva HF na staklo. Za dobijanje strukture sa TiO₂ nanocevima, potrebno je primeniti napon ≥ 10 V, međutim

u tom slučaju se dobijaju nanocevi prečnika ~ 20 nm, što je nedovoljno za deponovanje CdS PLD tehnikom. U cilju dobijanja nanocevi većih prečnika primenjuje se veći napon anodizacije (100 V) koji često dovodi do urušavanja nanocevi i/ili ljuštenja filma. Zbog toga, izabran je napon od 60 V kao optimalni za anodizaciju spaterovanog titana na FTO staklu. Elektrolit za anodizaciju se sastojao od 50 cm³ etilen-glikola sa 0,3 mas.% amonijum-fluorida (NH₄F) i 2 mas.% destilovane vode. U cilju očuvanja provodnog filma sa strane u odnosu na spaterovani titan, na FTO staklo koje je potopljeno u elektrolit je zalepljena zaštitna teflonska traka. Takođe, zaštita filma je bila potrebna da bi se izbegao uticaj provodljivosti filma na gustinu struje prilikom anodizacije. Usled velike struje (~ 100 mA) dolazi do zagrevanja etilen-glikola što smanjuje njegovu viskoznost, te elektrolit lakše prodire u poroznu strukturu nastalog oksidnog sloja i čak može prouzrokovati ljuštenje filma. Platinska elektroda je poslužila kao katoda i postavljena je na 20 mm od Ti/FTO anode. Anodizacija je vršena do postizanja transparentnosti filmova (10 min), nakon čega su uzorci ispirani destilovanom vodom i ostavljeni da se suše na vazduhu 24 h. Uzorci su žareni na 450 °C brzinom zagrevanja 2 °C/min da bi amorfne nanocevi TiO₂ prešle u kristalnu, bolje provodnu fazu.

6.2.3 Pulsna laserska depozicija CdS na nanocevi TiO₂

Za deponovanje filmova korišćen je UV KrF* laser sa $\lambda = 248$ nm i dužinom pulseva 25 ns. Snop prečnika 10 mm² je fokusiran na površinu CdS mete uz frekvencu 3 Hz. Mete od CdS su pripremljene presovanjem čistog praha CdS (Alfa Aesar, 99,999 %) na 5 MPa u kalupu prečnika 2 cm. Energija lasera je podešena na 200 mJ, tako je da je gustina energije lasera bila 2 J/cm². Pritisak u komori je bio 10⁻³ Pa, a temperatura supstrata 25 °C. Nosač supstrata je bio postavljen paralelno meti na rastojanju od 50 mm. Tokom depozicije, mete i supstrati su konstantno rotirani (30 rot/min) da bi se izbeglo oštećenje meta i osigurala uniformnost depozicije. Mete su podvrgnute

laserskom zračenju sa 50, 100, 150 i 200 pulseva, prema čemu su CdS/TiO₂ uzorci obeleženi kao NC50, NC100, NC150 i NC200, redom.

6.2.4 Pulsna laserska depozicija PbS na provodno staklo i sklapanje solarnih ćelija

PLD mete za PbS depoziciju su pripremljene presovanjem čistog praha PbS (Sigma Aldrich, 99,9 %) na 5 MPa u kalupu prečnika 2 cm na sobnoj temperaturi. Isti uslovi depozicije su bili korišćeni kao za PLD CdS, s tim što je za PbS depoziciju primenjeno 1500 pulseva lasera.

CdS/TiO₂/FTO fotoanode su spojene silikonom sa PbS/FTO katodama koristeći razmaknicu od 0,22 μm. Tečni elektrolit je ubrizgan kroz silicon koristeći 0,2 μm tanku iglu. Aktivna površina ćelije je izmerena prema stepenu prodiranja elektrolita između elektroda. Elektrolit je pripremljen rastvaranjem Na₂S (0,5 M), S (2 M) i KCl (0,2 M) u mešavini metanola i vode u zapreminskom odnosu od 7:3.

6.2.5 Tehnike karakterizacije

Fazni sastav uzoraka je ispitivana difrakcijom X zraka (XRD) uz pomoć Bruker D8 Advance difraktometra sa CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) zračenjem. U cilju povećanja signala koji potiče sa površine uzorka, difraktogrami su snimljeni pod malim uglom primenom GIXRD geometrije. Upadni ugao zraka je bio podešen na 2°, intenzitet rasejanja je meren u 2θ ugaonom opsegu 20–65°, sa korakom od 0,04°, i vremenom izlaganja 10–110 s.

Analiza morfologije primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) je urađena uz pomoć Vega Tescan instrumenta sa detektorom za sekundarne elektrone.

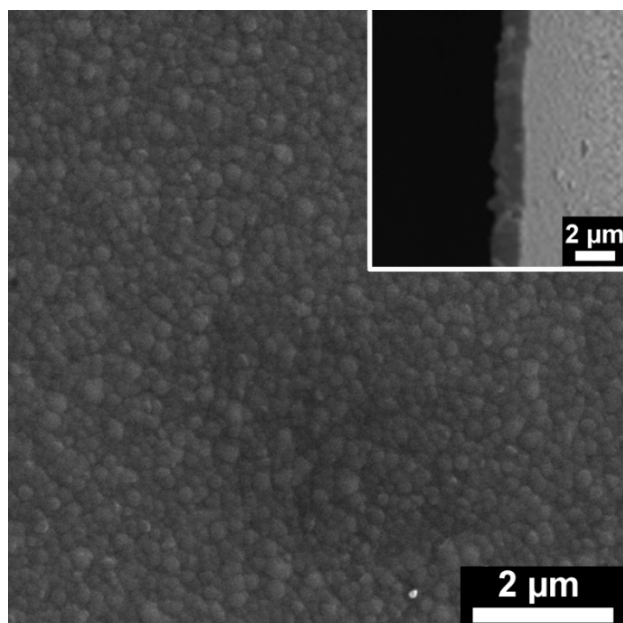
Za dobijanje slika većih uveličanja, korišćen je SEM sa emisijom polja (engl. *field emission scanning electron microscopy*, FESEM) na Mira X3 Tescan uređaju.

Analiza sastava je urađena primenom spektroskopije dispergovane energije (EDS) koristeći Jeol 5800 uređaj.

Strujno-naponske (I - V) karakteristike dobijenih ćelija su snimljene pod 100 mW/cm^2 zračenjem korišćenjem Thermal Oriel solarnog simulatora (L.O.T.-ORIEL GmbH & Co. KG). Električna svojstva ćelija su ispitivana uz pomoć Keithley 6487 pikoampermetra kojim je zadavan napon u opsegu od -1 V do $+1 \text{ V}$.

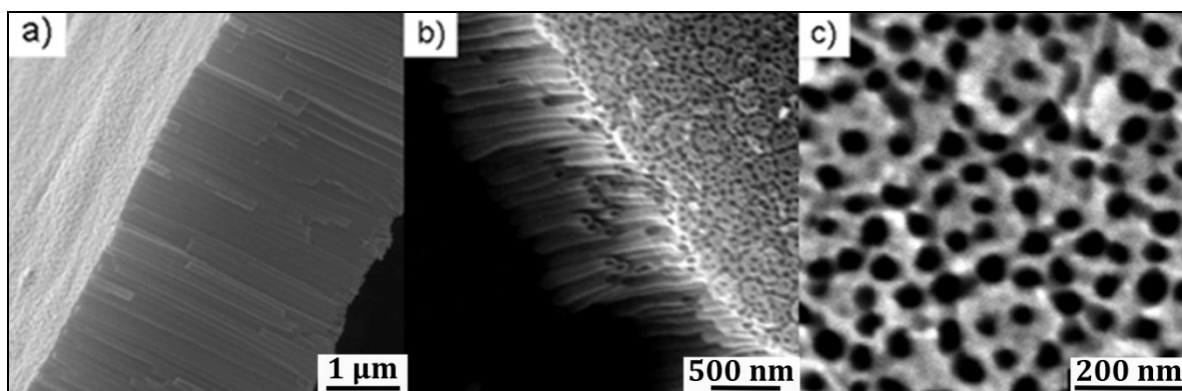
6.3 REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 41 je prikazana tipična SEM mikrografija filma spaterovanog titana. SEM analizom je pokazano da Ti filmovi imaju dobru adheziju prema FTO staklu. Nisu primećene ni pukotine ni ljuštenje filma. Filmovi imaju homogenu strukturu koja se sastoji od spojenih nanočestica prosečnog prečnika $\sim 200 \text{ nm}$. Insert slike 41 predstavlja SEM sliku poprečnog preseka Ti filma, na kojoj se vidi da je debljina filma $\sim 1,6 \mu\text{m}$ i da se sastoji od kolumnarnih čestica nalik spojenim štapićima, što je karakteristična struktura za filmove spaterovane RF-MS tehnikom na sobnoj temperaturi [68].



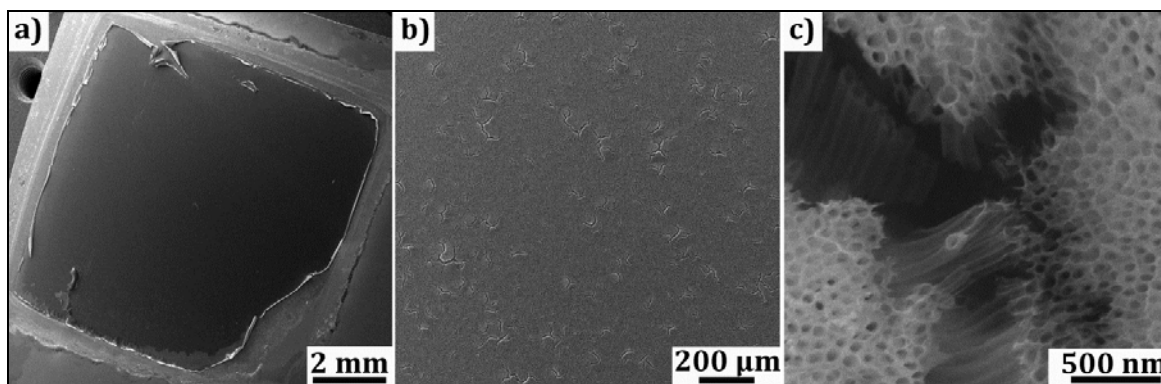
Slika 41. SEM slika spaterovanog Ti filma na FTO staklu

Slika 42 predstavlja FESEM mikrografije mikrostrukture površine Ti filma na FTO staklu nakon anodizacije. Slika 42 a) prikazuje nanocevi TiO_2 , dužine 3,5 μm, čija se struktura jasnije vidi na slici 42 b). Unutrašnji prečnik nanocevi je ~60 nm kao što se vidi sa slike 42 c).

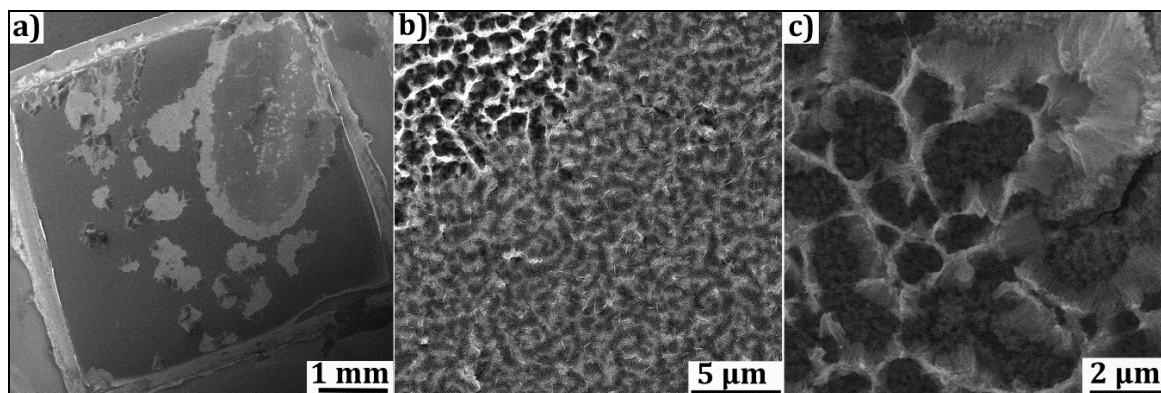


Slika 42. FESEM TiO_2 nanocevi: a) pogled sa strane - dužina nanocevi je ~3,5 μm, b) pogled iskosa gde se nanocevi jasnije vide, c) pogled odozgo - unutrašnji prečnik nanocevi je ~60 nm.

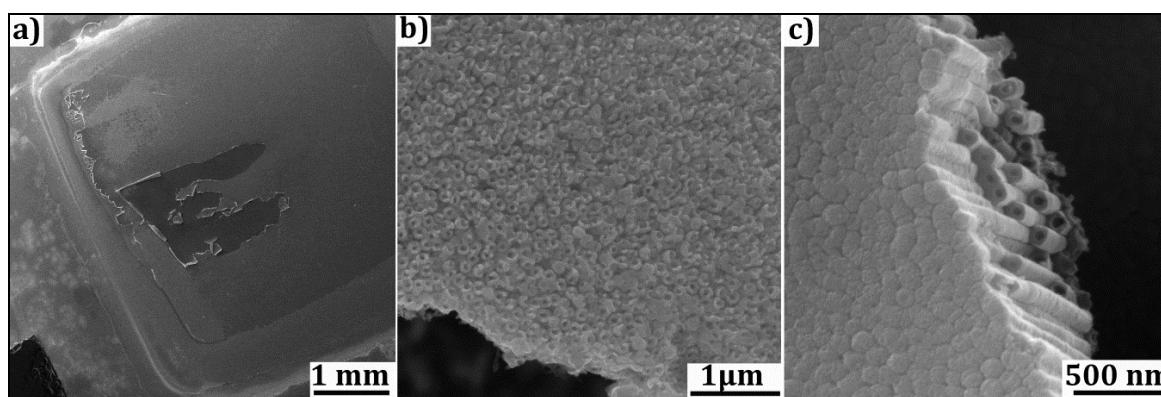
Kao što je već naglašeno, process anodizacije Ti na FTO staklu se zaustavlja kada film postane transparentan, što znači da je potrošen sav Ti. Svi dobijeni filmovi su bili analizirani korišćenjem FESEM da bi se izdvojili samo neoštećeni sa homogenom strukturom sa TiO_2 nanocevima. Pokazalo se da je teško izbeći oštećenje filma, a obezbediti njegovu transparentnost. Neki od sintetisanih filmova se se ljuštili po ivicama i imali su mikropukotine (slika 43), dok je manji broj imao velika oštećenja i nanotravu, koja je posledica tanjenja vrhova nanocevi (slika 44). Veoma oštećeni filmovi (slika 45 a)) su korišćeni za detaljniju analizu morfologije nanocevi. Na slici 45 b) je prikazan poprečni presek nanocevi, snimano na delu filma koji se raslojio. Slika 45 c) prikazuje koničnu bazu nanocevi sa heksagonalnom geometrijom. Za depoziciju CdS PLD tehnikom korišćeni su samo uzorci sa neoštećenim filmovima, bez pukotina i sa minimalnim ljuštenjem na ivicama.



Slika 43. Anodizirani transparentni film na FTO staklu sa manjim oštećenjima: a) ivice filma se ljušte, b) mikropukotine na filmu i c) uveličana mikropukotina sa ciljem da se prikažu nanocevi.

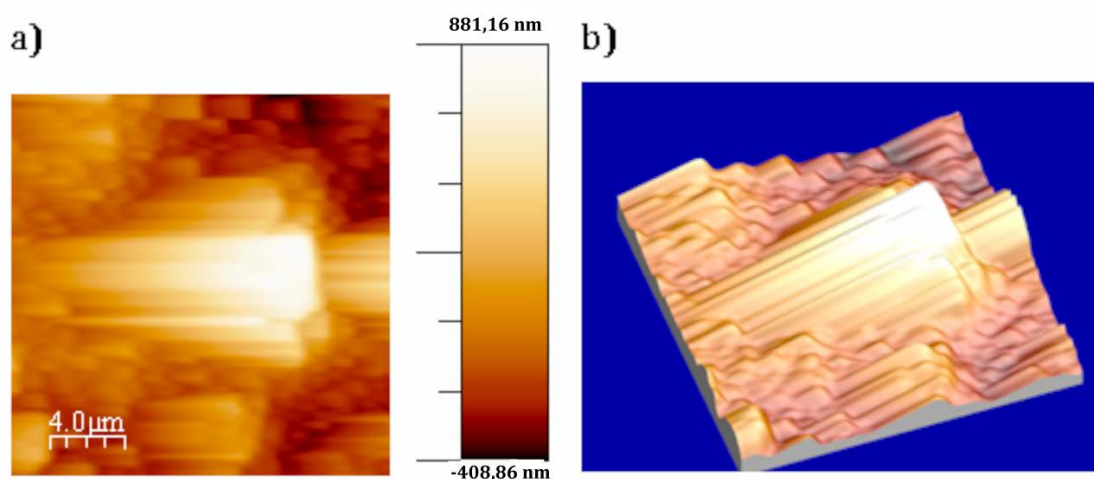


Slika 44. Anodizirani transparentni film na FTO staklu sa većim oštećenjima: a) film se ljušti po celoj površini, b) struktura nanocevi sa nanotravom i c) uveličani deo filma sa nanotravom.



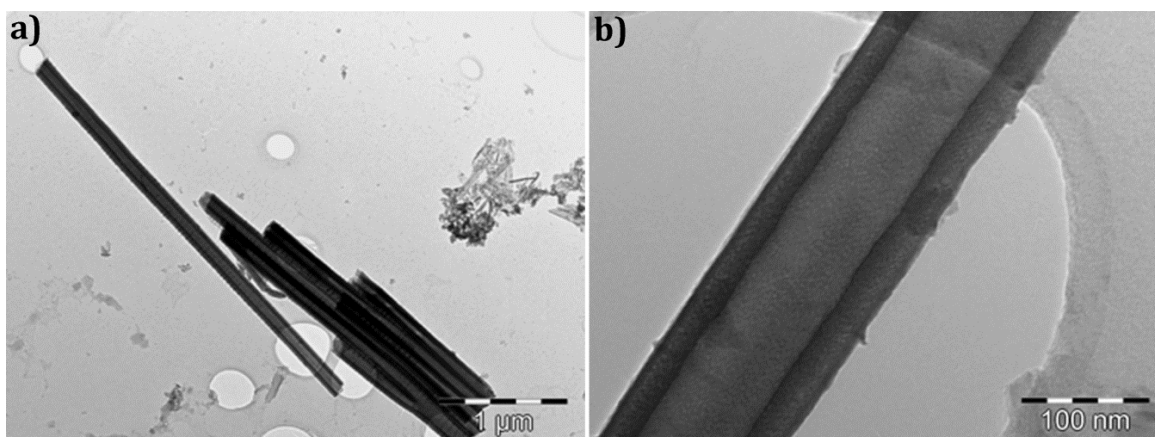
Slika 45. Izrazito oštećen anodizirani transparentni film na FTO staklu: a) mala površina filma je ostala na FTO staklu, b) poprečni presek nanocevi slikano na raslojenom filmu i c) konično dno nanocevi sa heksagonalnom geometrijom.

Dodatna analiza morfologije dobijenih filmova je urađena AFM tehnikom. Na slici 46 a) data je tipična AFM slika filma sa nanocevima, gde je hrapavost $RA = 0,1895 \mu\text{m}$ i $RMS = 0,2464 \mu\text{m}$ (RA – engl. *average roughness*, RMS – engl. *root mean square*). Na slici 46 b) data je 3D rekonstrukcija radi lepšeg prikaza strukture.



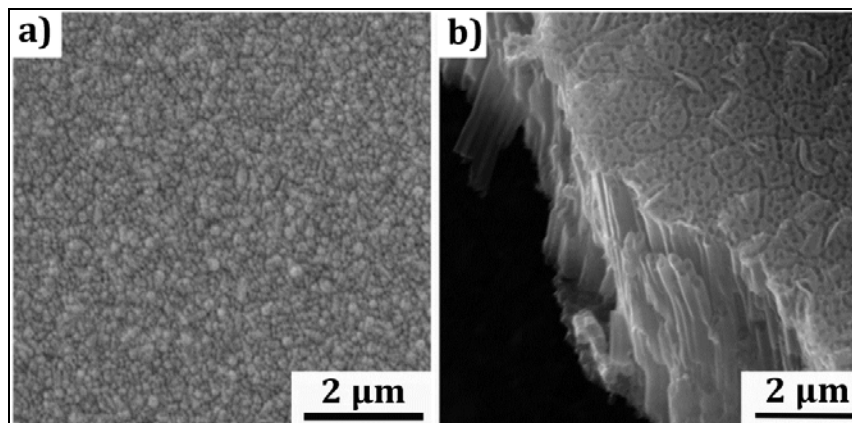
Slika 46. a) AFM slika sintetisanog filma na FTO staklu i b) 3D rekonstrukcija strukture.

Radi preciznijeg merenja debljine zidova nanocevi, urađena je TEM analiza. Na slici 47 su prikazani fragmenti nanocevi dobijeni grebanjem površine filma na Ti supstratu, sintetisani pod istim uslovima kao i filmovi dobijeni anodizacijom Ti na FTO staklu. Na ovaj način je izbegnuto da se zajedno sa fragmentima nanocevi ne oljušti i F-SnO₂ film sa FTO stakla i da staklena prašina zaprlja uzorak. Sa slike 47 uočava se da je unutrašnji prečnik nanocevi ~60-70 nm i da je debljina zidova ~20-30 nm.



Slika 47. a) TEM slika nekoliko povezanih fragmenata nanocevi, b) uveličana TEM slika dela nanocevi.

Da bi dobijene amorfne nanocevi prešle u kristalnu fazu, uzorci su žareni na 450 °C brzinom zagrevanja 2 °C/min da bi se umanjio uticaj razlike u koeficijentima širenja supstrata i filma na morfologiju filma. Na slici 48 prikazan je film nakon žarenja pri čemu nije došlo do promene nanotubularne structure.

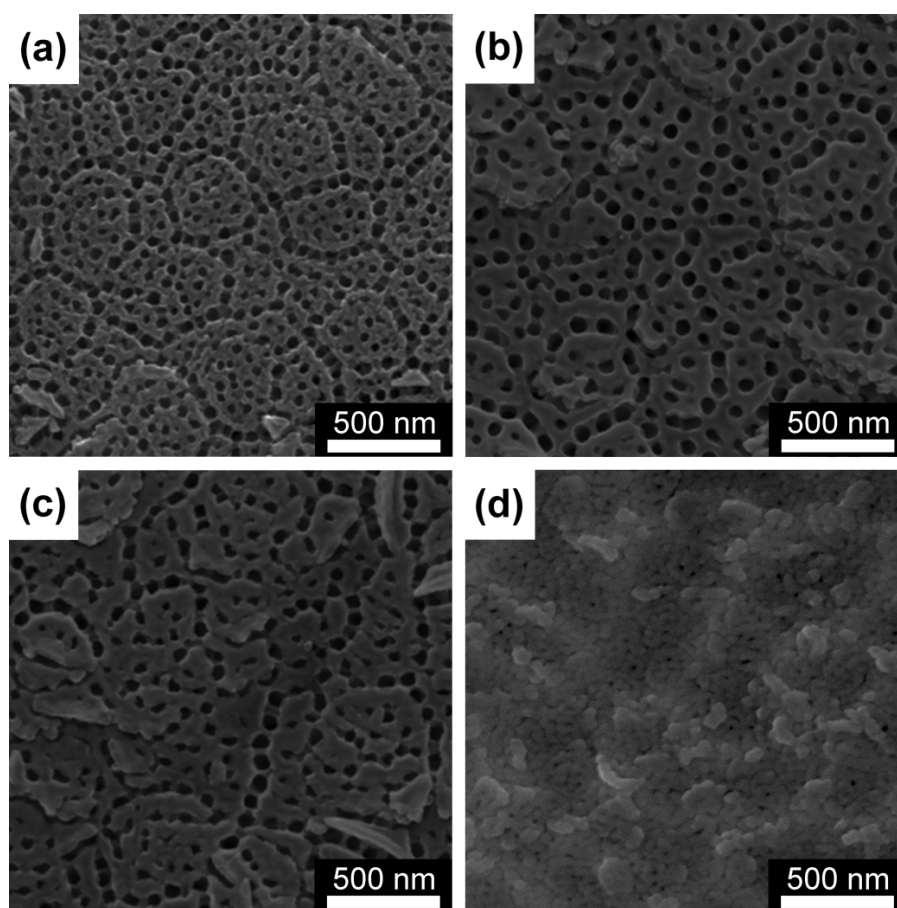


Slika 48. Nanocevi na FTO staklu posle žarenja na vazduhu

U poglavlju 5 je pokazano da je 250 i 500 pulseva lasera optimalno da se deponuje CdS PLD tehnikom na ~100 nm široke nanocevi [187]. Zbog toga je odlučeno da se za novodobijene nanocevi unutrašnjeg prečnika ~60 nm smanji broj pulseva na 200 i manje.

Na slici 49 su prikazane FESEM slike TiO₂ nanocevi nakon depozicije CdS, prema odgovarajućem broju pulseva lasera. Za uzorke NC50, NC100 i NC150 uočava se da je nanotubularna struktura zadržana i nakon depozicije. Takva struktura osigurava prodiranje elektrolita prilikom sklapanja solarne ćelije. Međutim, u slučaju uzorka NC200 primećuje se višak deponovanog CdS koji popunjava TiO₂ nanocevi i zatvara ih. Ovakvo deponovanje se mora izbeći jer dovodi do povećanja rekombinacije elektron - šupljina. Smanjujući rastojanje koje nosioci naelektrisanja unutar CdS sloja treba da pređu do elektrolita i TiO₂, stepen rekombinacije se može svesti na minimum. Zbog toga je uzorak NC200 isključen iz dalje karakterizacije, jer se očekuje da solarne ćelija

sa NC200 elektrodom imaju znatno manje strujno-naponske karakteristike. Upoređujući sliku 48 i sliku 49 primećuje se smanjenje unutrašnjeg prečnika nanocevi, koja je posledica deponovanja CdS PLD tehnikom. Sa slike 49 se mogu aproksimirati unutrašnji prečnici nanocevi da su: a) ~55 nm (NC50), (b) ~50 nm (NC100) i c) ~45 nm (NC150). Kao što je pokazano u prethodnoj studiji [187] pod datim uslovima depozicije PLD tehnikom CdS se deponuje skroz do dna TiO₂ nanocevi. Zbog toga je u okviru ovog dela studije, analiza morfologije uzoraka fokusirana samo na FESEM sa pogledom odozgo prema vrhovima nanocevi.



Slika 49. Reprezentativne FESEM slike uzoraka: a) NC50, b) NC100, c) NC150 i d) NC200.

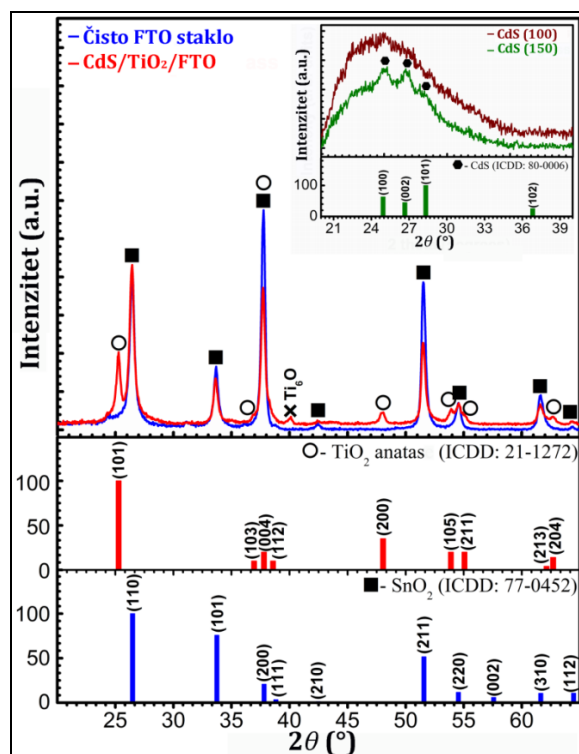
Rezultati EDS analize uzoraka NC50, NC100 i NC150 su sumirani u tabeli 2. Jasno je da se količina CdS depozita povećava sa porastom broja primenjenih pulseva lasera. Signal za Si i Sn potiče od FTO supstrata.

Tabela 2. Hemijski sastav (at. %) uzoraka NC50, NC100 i NT150, dobijeni EDS analizom.

Element	Uzorak		
	NC50	NC100	NC150
O	74,25 ± 0,29	73,16 ± 0,24	72,59 ± 0,23
Si	0,08 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,08 ± 0,02
S	0,10 ± 0,04	0,15 ± 0,02	0,31 ± 0,02
Ti	25,33 ± 0,27	26,27 ± 0,24	26,60 ± 0,23
Cd	0,10 ± 0,02	0,16 ± 0,03	0,27 ± 0,03
Sn	0,12 ± 0,01	0,14 ± 0,02	0,15 ± 0,03

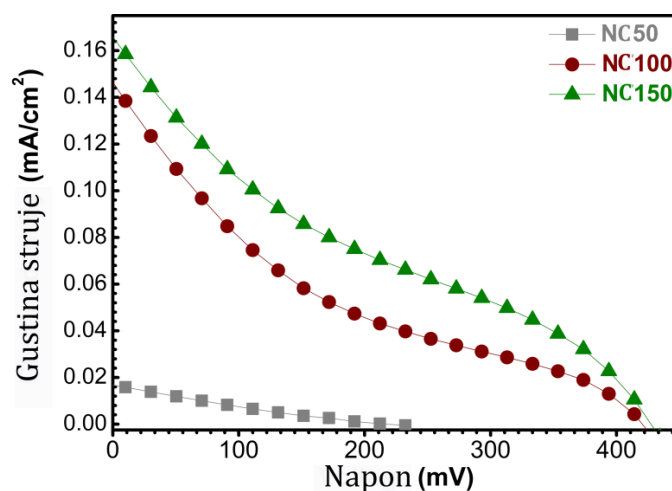
GIXRD analizom (slika 50) dobijene fotoanode CdS/NC150/FTO je pokazano da TiO₂ nanocevi imaju anatas strukturu (ICDD: 00-021-1272). Tragovi titan-suboksida (Ti₆O – ICDD: 01-072-1471) [191] su takođe detektovani. Difrakcione pikove CdS depozita je bilo teško detektovati usled male količine CdS i delimičnog preklapanja difrakcionih linija sa linijama anatasa i signala za FTO staklo (ICDD: 01-077-0452). Da bi se ovaj problem prevazišao i da bi se ispitaio CdS deposit, GIXRD analiza je urađena na CdS deponovanom na silikatnom staklu PLD tehnikom pod istim uslovima kao na TiO₂/FTO supstrate. Na ovaj način je višesatnim merenjem omogućena detekcija CdS faze, ali samo za uzorak sa najvećom količinom CdS (NC150). GIXRD difraktogrami

uzoraka NC100 i NC150 su prikazani u insert slike 50 radi poređenja. Primećuju se široki difrakcioni pikovi (karakteristični za materijale nano dimenzija), koji odgovaraju heksagonalnoj CdS fazi (ICDD: 01-080-0006), superponirajući se sa amorfnim signalom koji se pripisuje silikatnom staklu. Preferentna orijentacija CdS depozita u *c*-osi, u slučaju NC150 uzorka, se pretpostavlja da je posledica rasta u pravcu 002 linije upoređujući difrakcione linije sa referentnim (ICDD: 01-080-0006), kao i izrazito smanjenje najintenzivnije linije (101) heksagonalne CdS faze. U slučaju uzorka NC100 nije bilo moguće detektovati difrakcione maksimume pod istim uslovima merenja i granici detekcije korišćenog uređaja, što je verovatno posledica smanjene količine CdS depozita.



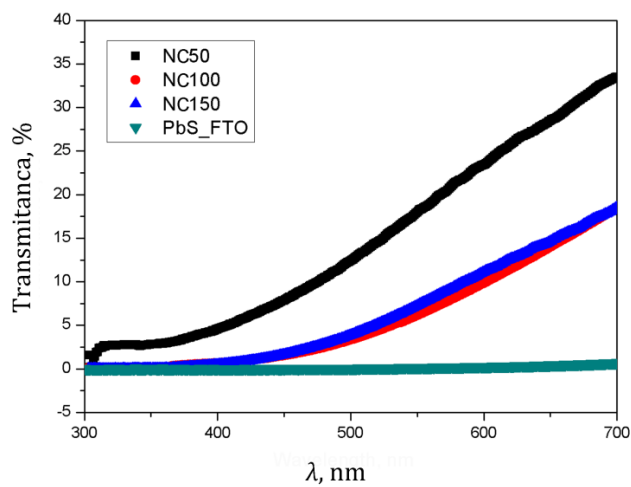
Slika 50. XRD difraktogram CdS/NC150/FTO fotoanode. U insertu je dat XRD dijagram CdS deponovanog na silikatnom staklu primenom istog broja pulseva lasera (100 i 150). ICDD referentne difrakcione linije za TiO₂-anatase, SnO₂ i CdS su date radi poređenja.

Nakon ubrizgavanja elektrolita između spojenih CdS/TiO₂ i PbS elektroda izmerene su *I-V* parametri pod simuliranim sunčevim zračenjem od AM1.5 (100 mW/cm²). Sve ćelije su pokazale fotonaponski efekat, kao što se može videti na slici 51. Poređenjem grafika može se zaključiti da sa porastom količine CdS depozita raste i gustina struje i napon. Međutim, oblik kriva ukazuje na male vrednosti faktora ispune što se može pripisati usporenoj oksidaciji polisulfidnog elektrolita, odnosno rekombinaciji na međupovršini CdS/elektrolit [173]. Ovaj deo istraživanja ukazuje na to da je 150 optimalan broj pulseva za deponovanje CdS PLD tehnikom na ~60 nm široke TiO₂ nanocevi. Primenom manjeg broja pulseva lasera (50 I 100) fotonaponske karakteristike ćelija opadaju, dok se pri većem broju pulseva (200) deponuje višak CdS koji zatvara nanocevi.



Slika 51. *I-V* karakteristike fotonaponskih ćelija sa NC50, NC100 i NC150 fotoanodama.

PLD tehnika je takođe korišćena za deponovanje PbS na FTO staklo za dobijanje kontra elektroda. Kao što se vidi sa slike 52, PbS/FTO elektroda ima širok apsorpcioni opseg. U poređenju sa CdS deponovanim sa 50, 100 i 150 pulseva lasera, PbS filmovi apsorbuju svetlost u celom opsegu spektra 300-700 nm, što dokazuje mogućnost upotrebe fotona koje CdS/TiO₂ anoda nije apsorbovala.



Slika 52. UV-VIS transmisioni spektri PLD deponovanih filmova CdS i PbS u opsegu 300-700 nm.

7 PRIMENA TEHNIKE PULSNE LASERSKE DEPOZICIJE POTPOMOŽNUTE MATRICOM ZA DEPONOVANJE KADMIJUM-SULFIDA NA TRANSPARENTNE FILMOVE SA NANOCEVIMA TiO₂

7.1 UVOD

Prednost *ex-situ* tehnika deponovanja kvantnih tačaka na TiO₂ u QDSSC je u kontroli spektralnih svojstva kvantnih tačaka. Zbog toga je lakše uspostaviti korelaciju između apsorpcijinih svojstava sintetisanih kvantnih tačaka i fotonaponskih performansi solarnih selija sa fotoanodom senzibilisanom odgovarajućim kvantnim tačkama. Ukoliko postoji jasna relacija na nju se može uticati i optimiziranje parametara depozicije može dovesti do ponovljivosti metode dobijanja senzibilisanih fotoanoda. U prethodnim poglavljima pokazano je da se jednostavnim variranjem brojem pulseva depozicijom PLD tehnikom može kontrolisati količina deponovanog CdS na nanocevi TiO₂. Međutim, nije bilo moguće predvideti kakve morfologije će biti depozit dobijen PLD tehnikom, a morfologija depozita direktno utiče na apsorpciona svojstva senzibilisane fotoanode i PV performanse dobijenih solarnih ćelija. PLD tehnikom je teško osigurati da nanočestice iz mete budu deponovane pojedinačno i da će zadržati svoja spektralna svojstva nakon depozicije. Kvantni efekat je najizraženiji kod kvantnih tačaka koje su 0D. Ukoliko se kvantne tačke povežu formirajući tanak film, koji je 2D sistem, kvantni efekat je znatno umanjen. Pretpostavlja se da su male vrednosti gustine struje koje pokazuju solarne ćelije sa dobijenim CdS/TiO₂ fotoanodama (poglavlja 5 i 6) najverovatnije rezultat male kvantne efikasnosti depozita. Potrebno je osigurati da CdS bude u direktnom kontaktu sa TiO₂ kako ne bi došlo do rekombinacije nosilaca naelektrisanja unutar povezanih CdS nanočestica kao i gubitka energije elektrona pri dužim difuzionim putevima kroz CdS film do TiO₂.

Takođe, za poboljšanje PV performansi solarnih ćelija bitno je da deponovane nanočestice CdS budu kvantne tačke omogućavajući efekat višestrukog energetskog pobuđivanja (MEG). Sa tim ciljem je dalji eksperimentalni rad bio posvećen izučavanju pulsne laserske depozicije potpomognute matricom (MAPLE). MAPLE tehnika podrazumeva korišćenje mete dobijene zamrzavanjem male zapremine prethodno sintetisane disperzije CdS nanočestica. Kod ove tehnike bitno je da matrica apsorbuje zračenje lasera, što će omogućiti isparavanje matrice iz mete, koja se iz komore odvodi vakuum pumpom, dok se čestice CdS prenose do supstrata TiO₂ i deponuju. Za dostupni KrF laser (248 nm) izabran je dimetil-sulfoksid (DMSO) kao matrica koja apsorbuje zračenje lasera [192, 193]. Pored toga što je DMSO adekvatan za MAPLE depoziciju CdS, za razliku od vodenih disperzija CdS, DMSO disperzije CdS ne podležu fotokoroziji [194]. Pokazano je da pri sintezi CdS u DMSO dolazi do stvaranja termodinamički stabilnog Cd(S)-DMSO kompleksa na površini CdS čestica, međutim ta reakcija je veoma spora (reda veličine nekoliko dana) [194]. Stvaranje kompleksa Cd(S)-DMSO su omogućili S²⁻ joni iz DMSO vezujući se za Cd²⁺ jone, što može biti inicirano i ubrzano primenom mikrotalasnog zračenja [195]. DMSO ima veliku vrednost parametra tangens $\delta(0,825)$, koji ukazuje na činjenicu da pri mikrotalasnom zračenju dolazi do pretvaranja toplote mikrotalasa u toplotu za hemijsku reakciju. Poređenja radi, vrednost parametra tangens δ za vodu je 0,123 [196]. Dakle, u ovom delu eksperimentalnog rada, DMSO je korišćen kao matrica za MAPLE depoziciju, ali i izvor S²⁻ jona usled primene mikrotalasnog zračenja. Ispitivan je uticaj dužine mikrotalasnog tretiranja kao i snage mikrotalasa na veličinu CdS nanočestica. Razlika u veličini sintetisanih CdS nanočestica ispitivana je merenjem apsorpcionih svojstava dobijenih solova, sa i bez primene mikrotalasnog zračenja. Korišćenjem modela efektivne mase (EMM) izračunate su veličine CdS nanočestica i upoređene sa rezultatima TEM analize. Da bi se potvrdilo prisustvo Cd(S)-DMSO kompleksa u solu tretiranom mikrotalasima snimljeni su FTIR spektri. Dobijeni CdS/DMSO solovi su korišćeni za deponovanje CdS MAPLE tehnikom [197] na TiO₂ nanocevi, dobijene postupkom anodizacije spaterovanog titana. Ispitivan je uticaj broja primenjenim

pulseva lasera na količinu deponovanog CdS. Morfologija i hemijski sastav dobijenih CdS/TiO₂ fotoanoda su analizirani i upoređeni sa supstratima sa TiO₂ nanocevima uz pomoć SEM tehnike sa EDS detektorom. Dobijene fotoanode sa različitim količinama CdS spojene su sa PbS fotokatodom i ubrizgan je polisulfidni elektrolit, da bi se ispitaio uticaj količine deponovanog CdS na fotonaponske karakteristike sklopljenih solarnih ćelija pod AM1.5 sunčevim zračenjem. Takođe, poređene su PV performance solarnih ćelija sa CdS dobijenim sintezom u DMSO sa i bez primene mikotalasnog zračenja.

7.2 EKSPERIMENTALNI RAD

7.2.1 Sinteza kvantnih tačaka CdS u DMSO

Za sintezu CdS solova, korišćen je Cd(CH₃COO)₂ x 2H₂O (Thomas Tyrer &Co., ≥ 99 %) kao izvor Cd²⁺ jona. Bistar 0,015 M rastvor je dobijen dodavanjem Cd(CH₃COO)₂ u DMSO (Centrohem, ≥ 99,5 %) i zatim podeljen na dva dela. U jedan deo dodata je ista zapremina 0,015 M rastvora Na₂S (Sigma Aldrich, ≥ 60 %) u DMSO, kap po kap uz konstalno mešanje, nakon čega je primećena pojava blede žute boje. Uzorak je obeležen kao No-MW. Drugi deo zapremine 0,015 M rastvora Cd(CH₃COO)₂ u DMSO je podvrgnut mikrotalasnom zračenju 10 x 1 min na 450 W u konvencionalnoj mikrotalasnoj pećnici (CMG 2893 DW, Candy, Kina; input 1450 W; frekvencija mikrotalasa 2450 MHz). Nakon dodavanja iste zapremine 0,015 M rastvora Na₂S u DMSO kap po kap uz konstalno mešanje primećena je pojava intenzivne žute boje. Uzorak je obeležen kao Pre-MW.

7.2.2 Sinteza nanocevi TiO₂ anodizacijom spaterovanog titana na provodnom staklu

Tanki filmovi čistog titana su spaterovani uz pomoć RF-MS sistema na FTO staklo (PI-KEM Ltd, 200 nm FTO film, 12-14 Ω/cm^2) koristeći metu od titana (Alfa Aesar GmbH). Pre spaterovanja, FTO stakla su čišćena u acetonu, etanolu i destilovanoj po 10 min u ultrazvučnom kupatilu. Na osušena stakla postavljena je maska tako da se dobije spaterovani film površine 10 x 10 mm², dok su FTO ivice stakla prekrivene radi očuvanja provodnog kontakta prilikom sklapanja solarnih ćelija i PV ispitivanja. FTO stakla sa maskama su mehanički fiksirana unutar komore za depoziciju tako da je rastojanje između mete i FTO supstrata bilo 40 mm. Filmovi su spaterovani korišćenjem Cesar RF strujnog generatora sa Dressler RMC-1 odgovarajućim kontrolnim delom i magnetronskom katodom (13,56 MHz) da bi prsten formirane plazme imao prečnik ~50 mm. Komora za spaterovanje je najpre vakuumirana do pritiska od $\sim 2 \times 10^{-4}$ Pa. Čist argon je propušten u reakcionu komoru konstantnim protokom od 5 sccm. Spaterovanje je vršeno u trajanju od 1 h na radnom pritisku od 0,5 Pa i RF snazi od 60 W.

Spaterovani filmovi titana su anodizovani u etilen-glikolu sa 0,3 mas.% amonijum-fluorida i 2 mas.% destilovane vode, koristeći platinsku katodu. Korišena je PTFE samolepljiva traka za zaštitu F-SnO₂ dela stakla koji je bio potopljen u elektrolit prilikom anodizacije. Elektrode su postavljene na rastojanju od 20 mm i podešen je napon na 60 V. Anodizacija je prekinuta nakon ~10 min kada su filmovi na FTO staklu postali transparentni. Uzorci su zatim ispirani destilovanom vodom i ostavljeni da se suše na vazduhu 24 h, nakon čega su žareni 30 min na 450 °C, brzinom zagrevanja od 8 °C/min da bi dobijene amorfne nanocevi prešle u bolje provodnu kristalnu fazu.

7.2.3 Deponovanje kvantnih tačaka CdS na nanocevi TiO₂ pulsnom lasersom depozicijom potpomognutom matricom

Mete od CdS su pripremljene zamrzavanjem tečnim azotom 2 cm³ odgovarajuće CdS/DMSO disperzije No-MW ili Pre-MW. Izvor UV zračenja za MAPLE depoziciju je bio KrF laser sa $\lambda = 248$ nm, sa trajanjem pulsa od 25 ns. Snop je fokusiran na 10 mm² na površinu CdS/DMSO mete uz frekvenciju od 3 Hz. Radni pritisak u komori je bio 10⁻³ Pa. Dodavanjem nove količine tečnog azota kroz odgovarajući otvor, mete su održavane zamrznute tokom zračenja. Držač supstrata je bio postavljen paralelno meti na rastojanju od 50 mm. Tokom depozicije, meta i supstrati su konstantno rotirani (30 rot/min) da bi zračenje mete bilo ravnomerno i da bi se osigurala uniformnost depozicije. Mete su zračene sa početnim brojem pulseva lasera od 2000 i gustinom energije lasera 250 mJ/cm². Malom energijom lasera inicira se topljenje mete, a naknadnim povećanjem energije matrica isparava. Uzorci su označeni redom prema broju naknadno primenjenih pulseva lasera: 2000, 2500 i 3000 sa gustinom energije lasera od 400 mJ/cm².

7.2.4 Pulsna laserska depozicija PbS na provodno staklo i sklapanje solarnih ćelija

Mete od PbS su pripremljene presovanjem čistog praha PbS (Sigma Aldrich, 99,9 %) na 5 MPa u kalupu prečnika 2 cm. PLD tehnika je korišćena za deponovanje PbS na FTO staklima, da bi se dobio tanak film PbS površine 10 mm² korišćenjem maske kao u slučaju spaterovanje titana. Uslovi depozicije su bili sledeći: trajanje pulsa od 25 ns, snop fokusiran na 10 mm² na površini PbS mete uz frekvenciju od 3 Hz, pritisak unutar komore 10⁻³ Pa i temperatura 25 °C. Držač supstrata je bio postavljen paralelno meti na rastojanju od 50 mm. Tokom depozicije, mete i supstrati su

konstantno rotirani (30 rot/min) da bi se izbegla neravnomerna ablacija mete i osigurala uniformnost depozicije. Mete PbS su zračene sa 1500 pulseva lasera.

CdS/TiO₂/FTO fotoanode su spojene silikonom sa PbS/FTO katodama koristeći razmaknicu od 0,22 μm. Tečni elektrolit je ubrizgan kroz silicon koristeći 0,2 μm tanku iglu. Aktivna površina ćelije je izmerena prema stepenu prodiranja elektrolita između elektroda. Elektrolit je pripremljen rastvaranjem Na₂S (0,5 M), S (2 M) i KCl (0,2 M) u mešavini metanola i vode u zapreminskom odnosu od 7:3.

7.2.5 Tehnike karakterizacije

Apsorpcija dobijenih CdS/DMSO disperzija izmerena je uz pomoć UV Shimadzu 1800 UV-Vis spektrometra. FTIR spektri su dobijeni korišćenjem MB Bomen Hartmann instrumenta. TEM karakterizacija urađena je uz pomoć JEM 1400-Plus Jeol na 120 kV.

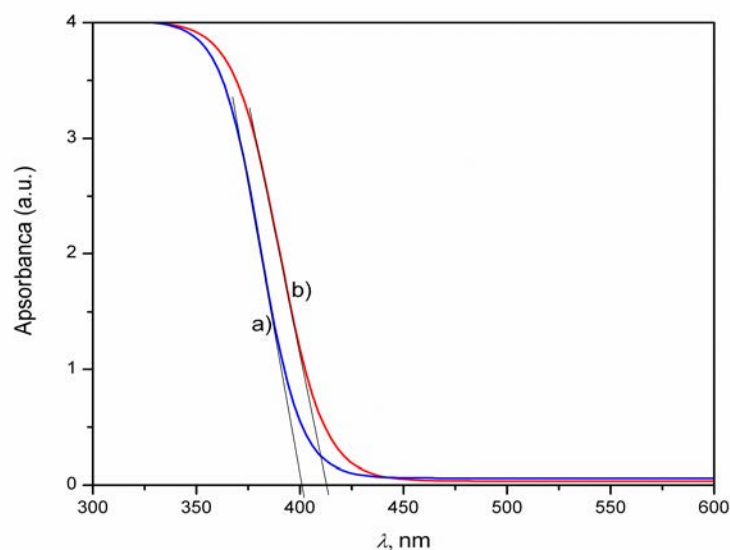
Fazni sastav dobijenih TiO₂ nanocevi je dobijen GIXRD analizom uz pomoć Bruker D8 Advance difraktometra sa CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) zračenjem. Upadni ugao zraka je bio podešen na 2°, intenzitet rasejanja je meren u 2θ ugaonom opsegu 20–65°, sa korakom od 0,04°, i vremenom izlaganja 10–110 s.

Analiza morfologije TiO₂ nanocevi, pre i posle depozicije CdS, je urađena uz pomoć FESEM Mira X3 Tescan uređaja. Analiza hemijskog sastava je urađena koristeći Jeol 5800 uređaj sa EDS detektorom.

Strujno-naponske (*I-V*) karakteristike dobijenih ćelija su snimljene pod 100 mW/cm² zračenjem korišćenjem Thermal Oriel solarnog simulatora (L.O.T.-ORIEL GmbH & Co. KG). Električna svojstva ćelija su ispitivana uz pomoć Keithley 6487 pikoampermetra kojim je zadavan napon u opsegu od -1 V do + 1 V.

7.3 REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 53 prikazani su apsorpcioni spektri sintetisanih solova nanočestica CdS. Uzorak koji nije tretiran mikrotalasima obeležen je kao No-MW (kriva a)), a uzorak koji je podvrgnut mikrotalasnom zračenju je obeležen kao Pre-MW (kriva b)). Apsorpcina granica je u oba slučaja manja od karakteristične vrednosti za "makrokristalni" CdS (3D), $\lambda = 512$ nm, što ukazuje da sintetisane nanočestice imaju kvantni efekat. [198] Dakle, veličine čestica su manje od Borovog radijusa pobuđivanja za CdS i na ovaj način je omogućen efekat višestrukog pobuđivanja (MEG), gde se na svaki upadni foton energije $\geq 2E_G$ pobuđuje više od jednog elektrona. Aproksimirane granice apsorpcije su dobijene u preseku tangenti kriva sa x -osom i iznose 400 nm za sol No-MW i 412 nm za sol Pre-MW (tabela 3).



Slika 53. Apsorpcioni spektri disperzija kvantnih tačaka CdS: a) No-MW, b) Pre-MW.

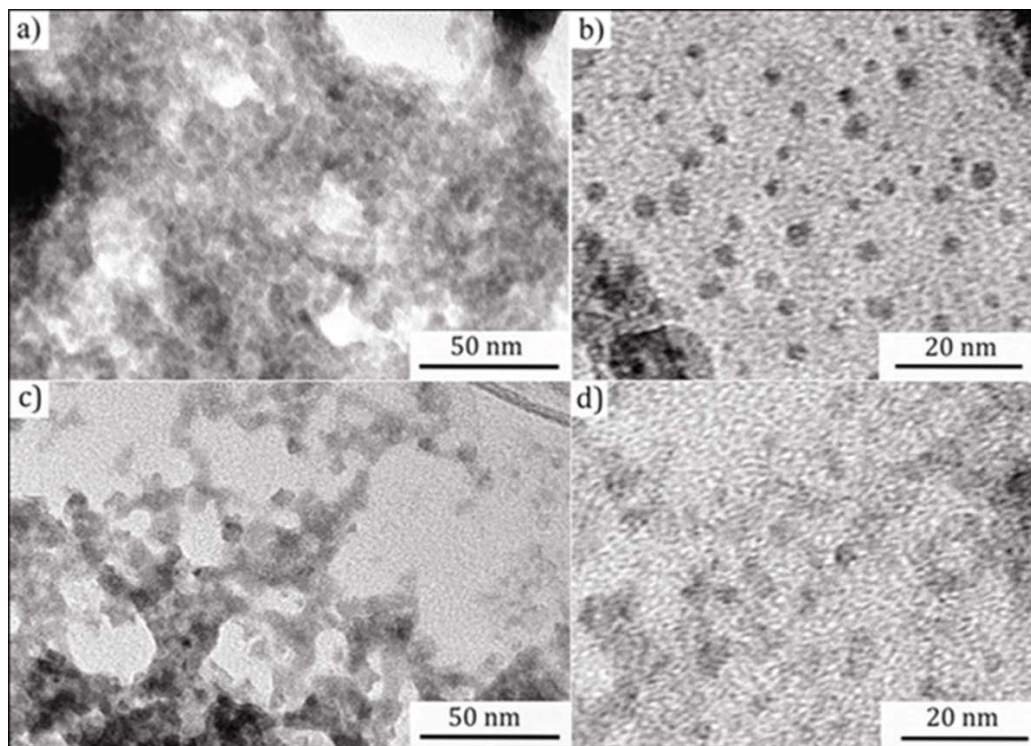
Primenom modela efektivne mase (EMM) izračunati su prečnici kvantnih tačaka, $2r$ (tabela 3), korišćenjem jednačina (11) i (12). Za CdS uzima se da je: $E_G^{bulk} = 3,88 \times 10^{-19}$ J, $m_e^* = 0,19 m_e$, $m_h^* = 0,80 m_e$ i $\epsilon_r = 5,7$.

Tabela 3. Aproximirane apsorpcione granice dobijenih solova, λ , i prečnici CdS nanočestica, $2r$, izračunati uz pomoć EMM

Uzorak	λ , nm	$2r$, nm
No-MW	400	3,16
Pre-MW	412	3,36

Mikrotalasnim zračenjem su se iz DMSO oslobodili S^{2-} joni i reagovali sa rastvorenim Cd^{2+} jonima formirajući nukleuse CdS na čijoj površini se nalazi Cd(S)-DMSO kompleks. Daljim dodavanjem S^{2-} je potpomognut rast nastalih nukleusa. Za sintezu uzoraka No-MW i Pre-MW uzete su iste koncentracije Cd^{2+} jona i iste koncentracije dodanih S^{2-} jona. Međutim kako pri mikrotalasnom zračenju dolazi do oslobađanja S^{2-} jona iz DMSO, nanočestice CdS u solu Pre MW imaju veće prečnike (3,21 nm) u odnosu na nanočestice sintetisane bez primene mikrotalasnog zračenja (3,09 nm).

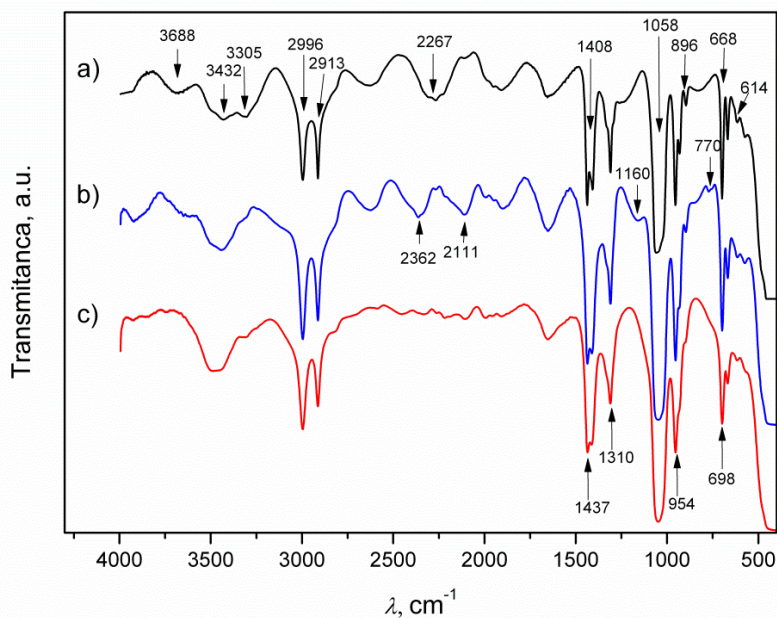
Na slici 54 prikazane su TEM mikrografije sintetisanih solova kvantnih tačaka CdS, No-MW (a) i b)) i Pre-MW (c) i d)). Sa slike se vidi da su čestice reda veličine 3-4 nm, što se slaže sa izračunatim vrednostima uz pomoć EMM. Takođe se uočava da su čestice dispergovane.



Slika 54. TEM mikrografije kvantnih tačaka CdS sintetisanih: a) i b) bez primene mikrotalasa (No-MW) i c) i d) sa primenom mikrotalasnog zračenja (Pre-MW).

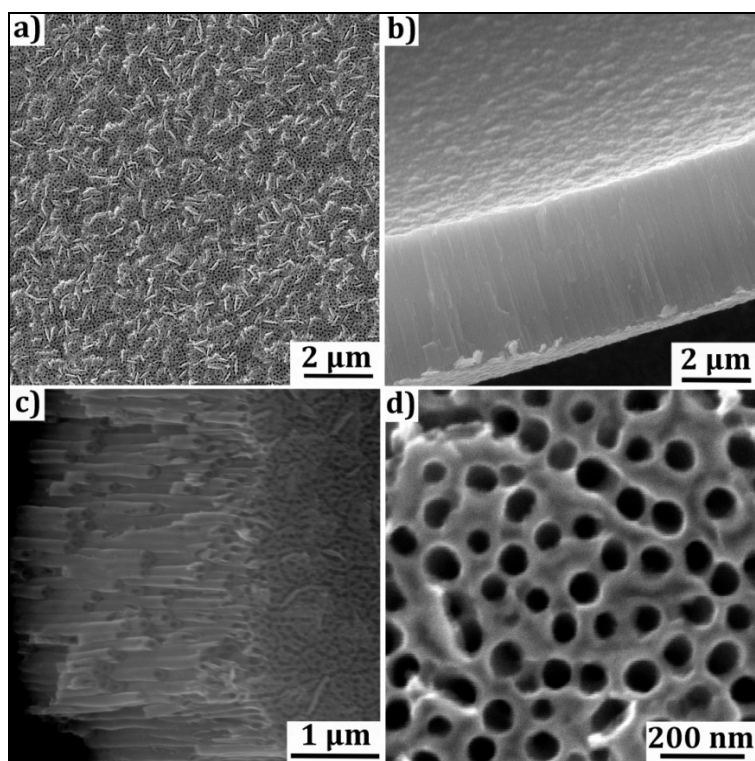
Na slici 55 prikazani su FTIR spektri sintetisanih solova kvantnih tačaka CdS zajedno sa spektrom čistog DMSO radi poređenja. FTIR analizom je omogućen uvid u vrste veza u sintetisanim koloidima. U sva tri slučaja No-MW, Pre-MW solova i čistog DMSO su prisutni dominantni pikovi na 614 , 668 , 698 cm^{-1} koji se odnose se na C-S-C veze prisutnim u DMSO, kao i pikovi na za C-H vibracije iz metil grupe na 896 , 954 , 1310 , 1408 , 1437 , 2913 , 2996 , 3035 i 3432 cm^{-1} . U sva tri slučaja najintenzivniji pik na 1058 cm^{-1} potiče od SO vibracije istezanja koje potiču takođe od DMSO. Vidne razlike se primećuju u frekvencionim opsezima: 1550 - 2750 cm^{-1} , 1100 - 1280 cm^{-1} kao i u opsegu od 725 - 880 cm^{-1} . Takođe, DMSO pikovi na 2267 cm^{-1} i 3688 cm^{-1} se ne pojavljuju kod CdS koloida. U slučaju No-MW i Pre-MW koloida detektovani su pikovi na 2111 i 2362 cm^{-1} , koji su intenzivniji u slučaju No-MW. Samo u slučaju No-MW su prisutni pikovi

na 770, 1160 cm^{-1} , ali ne i kod koloida Pre-MW, što može da bude posledica formiranja Cd(S)-DMSO kompleksa na površini CdS.



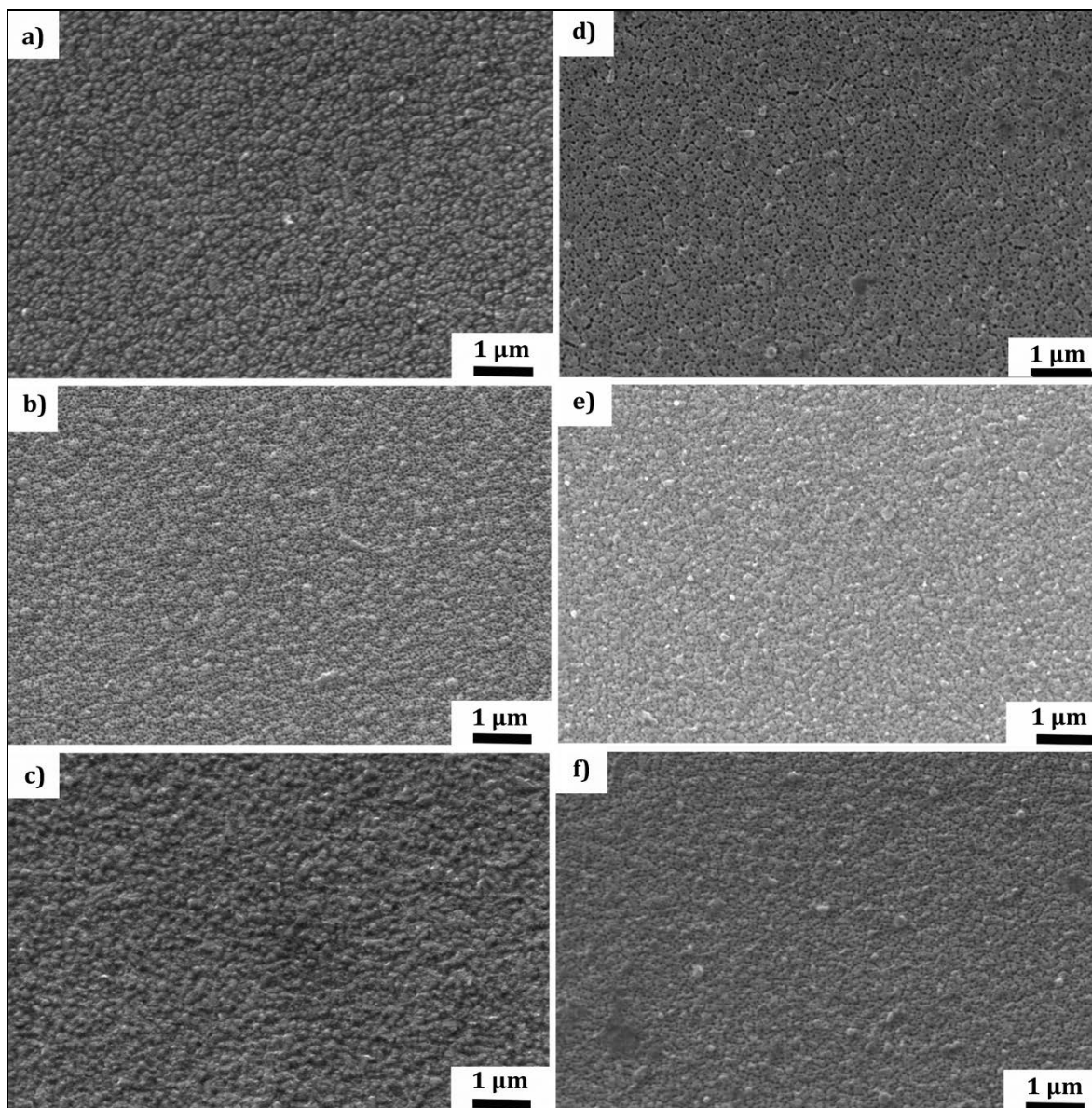
Slika 55. FTIR spektri: a) čistog DMSO, b) sola No-MW, c) sola Pre-MW.

Na slici 56 date su tipične FESEM slike nanocevi TiO_2 nakon žarenja. FESEM analizom je pokazano da dobijeni filmovi imaju homogenu strukturu sa pravilno raspoređenim porama (slika 56 a)). Dobijeni film se sastoji od nanocevi dužine $\sim 3 \mu\text{m}$ (slika 56 b) i c)) i unutrašnji prečnici nanocevi su $\sim 60\text{-}70 \text{ nm}$ (slika 56 d)).



Slika 56. FESEM slike žarenih nanocevi dobijenih postupkom anodizacije spaterovanog titana, gde je prikazana: a) homogena struktura pravilno raspoređenih pora, b) debljina filma $\sim 3 \mu\text{m}$, c) nanotubularna struktura, i d) prečnik nanocevi 60-70 nm.

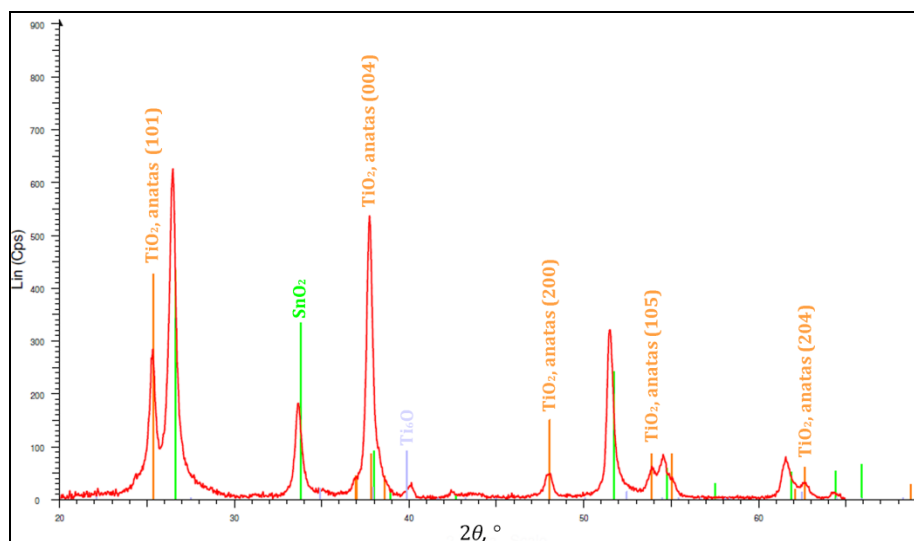
Slika 57 predstavlja sumirane rezultate FESEM analize nanocevi TiO_2 posle MAPLE depozicije kvantnih tačaka CdS sintetisanih bez i sa primenom mikrotalasa. Primećuje se promena morfologije, odnosno smanjenje veličina pora nanocevi TiO_2 u poređenju sa slikom 56, što je dokaz prisustva depozita na nanocevima TiO_2 .



Slika 57. Nanocevi TiO_2 posle MAPLE depozicije CdS: korišćenjem meta od No-MW koloida sa primenom pulseva lasera od: a) 2000, b) 2500 i c) 3000 i korišćenjem meta od Pre-MW koloida sa primenom pulseva lasera od: d) 2000, e) 2500 i f) 3000.

Na slici 58 prikazan je difraktogram filma sa TiO_2 nanocevima posle žarenja na vazduhu. Crvenom bojom je dat snimljeni spektar, dok vertikalne linije predstavljaju standardne linije. Narandžasta linija odgovara standardnim pikovima za anatas fazu

TiO₂ (JCPDS 78-2486). Uočeno je poklapanje najintenzivnijih pikova na vrednosti 2θ od 25,367°, 37,909°, 48,158°, 54,051° i 62,867°, što odgovara kristalnim ravnima za anatas fazu TiO₂ (101), (004), (200), (105) i (204), redom. Zelene linije predstavljaju standardne pikove za SnO₂, čiji signal potiče od FTO stakla.



Slika 58. XRD dijagram filma sa TiO₂ nanocevima nakon žarenja

XRD dijagrami za TiO₂ nanocevi sa CdS kvantnim tačkama nisu prikazani jer korišćeni XRD uređaj nema tu osetljivost da detektuje tako malu količinu CdS.

EDS tehnika je korišćena za analizu hemijskog sastava ispitivanih uzoraka. Tabela 4 sumira rezultate EDS analize svih uzoraka, čistog TiO₂, TiO₂ sa CdS deponovanog sa brojem pulseva lsera od 2000, 2500 i 3000 korišćenjem meta od No-MW i Pre-MW koloida. Kod nanocevi TiO₂ posle depozicije uočava se prisustvo Cd i S, kao i da je njihov sadržaj najveći kod uzorka koji je bio izložen mikrotalasima i gde je broj pulseva pri MAPLE depoziciji bio 3000 (0,76 at.% i 0,94 at. %, za Cd i S redom).

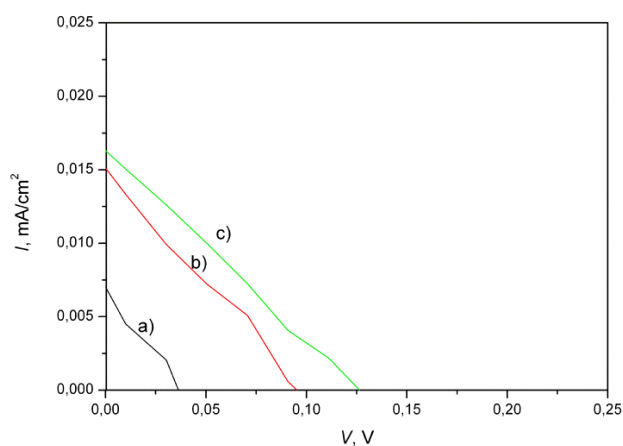
Tabela 4. Hemijski sastav (at.%) svih uzoraka dobijen EDS analizom

Elementi	Čisti TiO ₂	TiO ₂ /CdS No-MW 2000	TiO ₂ /Cd S No- MW 2500	TiO ₂ /CdS No-MW 3000	TiO ₂ /CdS Pre-MW 2000	TiO ₂ /CdS Pre-MW 2500	TiO ₂ /CdS Pre-MW 3000
O	75,95	70,36	70,26	72,2	59,01	55,75	51,56
Si	10,95	8,10	10,31	12,72	7,88	12,55	12,32
Ti	2,28	8,46	5,52	0,48	15,91	11,08	13,08
Sn	10,81	12,58	13,32	14,15	16,95	19,95	21,34
Cd	/	0,25	0,27	0,33	0,15	0,33	0,76
S	/	0,20	0,23	0,26	0,10	0,34	0,94

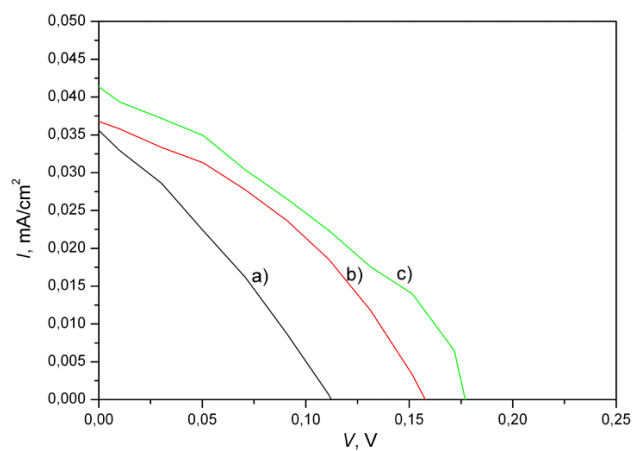
Solarne ćelije su sklopljene spajanjem odgovarajuće CdS/TiO₂ fotoanode i PbS fotokatode između kojih je ubrizgan tečni elektrolit špricom sa tankom iglom. Na slici 59 prikazani su *I-V* dijagrami dobijeni merenjem gustine struje pri zadatom naponu na AM1.5 standardizovanom sunčevom zračenju za solarne ćelije sa CdS/TiO₂ fotoanodom dobijenom MAPLE depozicijom CdS iz No-MW mete primenom: a) 2000, b) 2500 i c) 3000 pulseva lasera, dok su na slici 59 dati *I-V* dijagrami za solarne ćelije sa CdS/TiO₂ fotoanodom dobijenom korišćenjem Pre-MW mete za MAPLE depoziciju CdS primenom: a) 2000, b) 2500 i c) 3000 pulseva lasera. Poređenjem dijagrama sa slike 59 i slike 60 primećuje se da solarne ćelije dobijene korišćenjem Pre-MW meta pokazuju veće vrednosti gustine struje i napona, što se objašnjava činjenicom da se oko CdS kvantnih tačaka u meti Pre-MW formira kompleks Cd(S)-DMSO. Na taj način CdS kvantne tačke i nanocevi TiO₂ nisu više samo u fizičkom kontaktu, jer se između kvantnih tačaka CdS i nanocevi TiO₂ nalazi međusloj, tj. kompleks Cd(S)-DMSO koji poboljšava kontakt između njih, što omogućava bolji prenos elektrona. Takva

struktura dalje obezbeđuje i bolje PV performanse solarnih ćelija. U slučaju korišćenja mete od CdS koloida bez primene mikrotalasnog zračenja (No-MW) maksimalna vrednost gustine struje je $0,016 \text{ mA/cm}^2$, dok je u slučaju koloida sintetisanog primenom mikrotalasa (Pre-MW) ta vrednost $0,042 \text{ mA/cm}^2$, za broj pulseva lasera od 3000.

Upoređujući dijagrame prema broju primenjen pulseva lasera za MAPLE depoziciju, u oba slučaja (No-MW i Pre-MW) najveće vrednosti gustine struje i napona pokazuju ćelije kod kojih je broj pulseva lasera bio 3000, odnosno pri najvećoj količini deponovanog CdS.



Slika 59. I - V dijagrami za solarne ćelije sa CdS/TiO₂ fotoanodom dobijenom MAPLE depozicijom CdS iz No-MW mete primenom: a) 2000, b) 2500 i c) 3000 pulseva lasera.



Slika 60. I - V dijagrami za solarne ćelije sa CdS/TiO₂ fotoanodom dobijenom MAPLE depozicijom CdS iz Pre-MW mete primenom: a) 2000, b) 2500 i c) 3000 pulseva lasera.

8 PRIMENA PULSNE LASERSKE DEPOZICIJE KADMIJUM-SULFIDA U MATRICI DIMETIL-SULFOKSIDA NA NEDOPIRANE I AZOTOM DOPIRANE NANOCEVI TiO_2

8.1 UVOD

Pomeranje apsorpcione granice ka višim vrednostima talasnih dužina u cilju poboljšanja PV performanci QDSSC može se postići dopiranjem TiO_2 anjonima ili katjonima. Dopiranje TiO_2 anjonima ima prednost u odnosu na dopiranje katjonima budući da katjoni indukuju lokalizovana stanja duboko u zabranjenoj zoni TiO_2 , formirajući tako centre rekombinacije [91]. U odnosu na druge dopante nemetala (C, Cl, F, P, S itd. [91, 199, 200]), dopiranje TiO_2 azotom se pokazalo kao najperspektivnije [77, 87, 88]. Zbog sličnosti u jonskim prečnicima N^{3-} (0,146 nm) i O^{2-} (0,140 nm) [90], azot se veoma lako može inkorporirati supstitucijski u strukturu TiO_2 , a veličina intersticijskih mesta u strukturi TiO_2 omogućava intersticijsko inkorporiranje azota. Takođe, pogodnost je u tome što azot ima veliku stabilnost usled polupopunjenosti p orbitala.

Dopiranje TiO_2 nanocevi azotom je moguće ostvariti sledećim postupcima: potapanjem nanocevi u rastvor ili rastop dopanta [62], termičkim tretmanom u atmosferi amonijaka (NH_3) [83], spaterovanjem u atmosferi azota [69], visokoenergetskom implantacijom jona [85], dodavanjem uree [87] ili NH_4NO_3 [88] u elektrolit za anodizaciju i dr. Kako su nanocevi TiO_2 dobijene postupkom anodizacije amorfne, potrebno je žariti ih na $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ [201] da bi se formirala provodnija kristalna faza. Generalno, kod nanocevi dopiranih azotom, količina inkorporiranog azota je veoma mala ($\sim 1\%$) i žarenjem se ta mala količina dodatno smanjuje, te dopiranje uz termički posttretmanom ne utiče značajno na poboljšanje PV karakteristika solarnih ćelija sa TiO_2 nanocevima. Zbog toga je ovaj deo studije posvećen ispitivanju uticaja

termičkog tretmana anodizovanih TiO₂ nanocevi na FTO staklu u atmosferi NH₃ na fazni sastav nanocevi i stepen inkorporiranja azota u strukturu.

U prethodnom poglavlju je korišćena MAPLE tehnika za deponovanje kvantnih tačaka CdS u matrici DMSO. Pokazalo se da mikrotalasno (MW) zračenje može izazvati oslobađanje S²⁻ jona iz DMSO koji reagujući sa rastvorenim Cd²⁺ jonima grade nukleuse CdS. Daljim dodavanjem S²⁻ jona nukleusi rastu. Upoređujući ih sa nanočesticama CdS sintetisanih pri istoj koncentraciji Cd²⁺ i S²⁻ jona rastvorenih u DMSO bez izlaganja MW zračenju, nanočestice CdS sintetisane iniciranjem stvaranje nukleusa pomoću MW imaju veće prečnike. U ovoj studiji biće ispitan efekat MW tretiranja na dalji rast već sintetisanih CdS nanočestica. U prethodnom istraživanju je pokazano da solarne ćelije sa kvantnim tačkama CdS sintetisanim uz pomoć MW zračenja imaju bolje PV performanse u odnosu na solarne ćelije sa CdS kvantnim tačkama sintetisanim bez izlaganja MW, što se pripisuje postojanju Cd(S)-DMSO kompleksa na površini CdS nanočestica kod MW tretiranih solova. Pretpostavljajući da Cd(S)-DMSO kompleks obezbeđuje bolji kontakt sa površinom TiO₂ nanocevi, u ovoj studiji će biti ispitan uticaj strukture i sastava MW tretiranih solova i solova netretiranih mikrotalasima na apsorpciona svojstva fotoanoda dobijenim tehnikom MAPLE za deponovanje CdS merenjem difuzne reflektance. Rezultati će takođe biti upoređeni sa fotoanodama sa N-TiO₂ nanocevima da bi se ispitaio uticaj dopiranja azotom.

Razlike u veličinama dobijenih nanočestica CdS će biti analizirane merenjem apsorpcije dobijenih solova i računanjem prečnika čestica uz pomoć modela efektivne mase (EMM). Karakterizacija transmisionim elektronskim mikroskopom (TEM) će omogućiti direktan uvid u morfologiju dobijenih čestica. FTIR spektroskopijom dobijenih solova biće analizirana i njihova struktura.

Morfologija dobijenih nedopiranih i N-dopiranih TiO₂ nanocevi, pre i posle MAPLE depozicije CdS biće analizirana skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), sa

detektorom za spektroskopiju dispergovane energije (EDS) za hemijsku analizu uzoraka.

8.2 EKSPERIMENTALNI RAD

8.2.1 Sinteza kvantnih tačaka CdS u DMSO

Za sintezu CdS koloida korišćen je $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ kao izvor Cd^{2+} jona. Bistar 0,015 M rastvor je dobijen dodavanjem $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ u DMSO uz mešanje. Za dobijanje 0,015 M rastvora Na_2S u DMSO, korišćeno je ultrazvučno kupatilo da bi pospešilo rastvaranje Na_2S . Dodavanjem kap po kap $\text{Na}_2\text{S}/\text{DMSO}$ rastvora u istu zapreminu $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{DMSO}$ dobijen je CdS koloid obeležen kao No-MW. Deo zapremine No-MW koloida je tretirano MW zračenjem 1 min na 450 W u MW pećnici (CMG 2893 DW, Candy, Kina; input 1450 W; MW frekvencija: 2450 MHz) nakon čega je primećena pojava intenzivno žute boje. Dobijeni koloid tretiran MW zračenjem je obeležen kao Post-MW.

8.2.2 Sinteza nanocevi TiO_2 anodizacijom spaterovanog titana na provodnom staklu i dopiranje azotom žarenjem u atmosferi NH_3

Spaterovanje titana na FTO staklo (PI-KEM Ltd, 200 nm FTO film, 12-14 Ω/cm^2) je bilo izvedeno uz pomoć RF-MS sistema (Cesar RF generator sa Dressler RMC-1; 13,56 MHz) koristeći metu od čistog titana (Alfa Aesar GmbH). FTO stakla su pre spaterovanja čišćena u acetonu, etanolu i destilovanoj po 10 min u ultrazvučnom kupatilu. Na osušena stakla postavljena je maska sa kvadratnim otvorom površine 10 x 10 mm^2 da bi se dobio film titana zadatih dimenzija, a prekrivene ivice FTO stakla sačuvane radi očuvanja provodnog kontakta prilikom sklapanja solarnih ćelija i PV ispitivanja. Tako pripremljena FTO stakla su mehanički fiksirana unutar komore za

depoziciju, pri čemu je rastojanje između mete i FTO supstrata bilo 40 mm. Pre spaterovanja, komora za depoziciju je najpre vakuumirana do pritiska od $\sim 2 \times 10^{-4}$ Pa. Čist argon je propušten u reakcionu komoru konstantnim protokom od 5 sccm. Spaterovanje je vršeno u trajanju od 1 h na radnom pritisku od 0,5 Pa i RF snazi od 60 W. Prečnik plazme prilikom procesa je iznosio ~ 50 mm.

Elektrolit za anodizaciju je pripremljen dodavanjem amonijum-fluorida (0,3 mas.%) i destilovane vode (2 mas.%) u etilen-glikol. Potopljene FTO ivice su pre anodizacije zaštićene PTFE samolepljivom trakom. Na rastojanju od 20 mm od Ti/FTO anode postavljena je platinska katoda. Anodizacija je vršena na naponu od 60 V do postizanja transparentnosti filma (~ 10 min). Po završetku anodizacije uzorci su ispirani destilovanom vodom i ostavljeni da se suše na vazduhu 24 h. Polovina uzoraka je žarena u vazduhu 30 min na 450 °C sa brzinom zagrevanja od 8 °C/min, a druga polovina je žarena u atmosferi NH₃ 30 min na 450 °C sa brzinom zagrevanja od 15 °C/min da bi se indukovalo dopiranje TiO₂ azotom i transformacija u kristalnu fazu.

8.2.3 Deponovanje kvantnih tačaka CdS na nedopirane i azotom dopirane nanocevi TiO₂ pulsnom lasersom depozicijom potpomognutom matricom

Mete za MAPLE depoziciju su pripremljene zamrzavanjem tečnim azotom 2 cm³ odgovarajuće CdS/DMSO disperzije. Korišćen je UV KrF laser (248 nm), sa trajanjem pulsa od 25 ns. Snop je fokusiran na površinu CdS/DMSO mete uz frekvenciju od 3 Hz. Pritisak u komori prilikom depozicije je bio 10⁻³ Pa. Tokom depozicije mete su održavane zamrznute dodavanjem nove količine tečnog azota kroz otvor umeren ka meti. Supstrati sa zaštitnom maskom od (10 x10) mm² su postavljeni paralelno meti na rastojanju od 50 mm. Tokom depozicije, meta i supstrati su konstantno rotirani (30 rot/min) da bi zračenje mete bilo ravnomerno i da bi se osigurala uniformnost depozicije. Mete su zračene sa početnim brojem pulseva lasera od 2000 i gustinom

energije lasera 250 mJ/cm^2 , a zatim sa 5000, 8000 i 10000 pulseva lasera sa gustinom energije lasera od 400 mJ/cm^2 .

8.2.4 Tehnike karakterizacije

Korišćenjem UV Shimadzu 1800 UV-Vis spektrofotometra dobijeni su apsorpcioni spektri sintetisanih CdS/DMSO disperzija, dok su FTIR spektri dobijeni korišćenjem MB Bomen Hartmann instrumenta. TEM analiza urađena je uz pomoć JEM 1400-Plus Jeol na 120 kV.

Analiza morfologije nanocevi pre depozicije CdS je urađena uz pomoć FESEM Mira X3 Tescan uređaja, dok su CdS/(N)TiO₂ filmovi analizirani uz pomoć EVO 50 XVP Carl Zeiss mikroskopa. Analiza hemijskog sastava je urađena korišćenjem Quantax Bruker 200, Peltier EDS X-ray detektora, sa energetsom rezolucijom od 133 eV za Mn K α .

Spektroskopijom fotoemisije X-zraka (XPS) je analiziran hemijski sastav N-dopiranih TiO₂ i upoređen sa sastavom nedopiranih TiO₂ nanocevi. Korišćenjen je SPECS UHV sistem sa izvorom jona za spaterovanje, PHOIBOS 100 spektrometrom za analizu energije, dvojnomo anodom Al/Ag monohromatskog izvora i elektronskim izvorom za spaterovanje. U slučaju nedopiranog uzorka XPS analiza je rađena samo nakon spaterovanja, koje je vršeno u cilju uklanjanja nečistoća sa površine uzorka. Spaterovanje je izvedeno korišćenjem 3 keV zraka Ar⁺ jona pod uglom od 45° i trajalo je samo 1 min u svim slučajevima u cilju smanjenja preferentnog spatering efekta, koji uobičajeno u slučaju TiO_x uzoraka smanjuje 'x'. Spaterovana površina je 5 x 5 mm² i tipična struja jonskog zraka je $\sim 5 \mu\text{A}$. XPS spektri su izmereni korišćenjem monohromatske Al K α linije (energija fotona 1486,74 eV) u FAT 40 režimu sa energetsom korakom od 0,5 eV i vremenom izlaganja od 0,2 s, odnosno u FAT 20 režimu sa energetsom korakom od 0,1 eV i vremenom izlaganja od 1-2 s u zavisnosti od linije koje se posmatra.

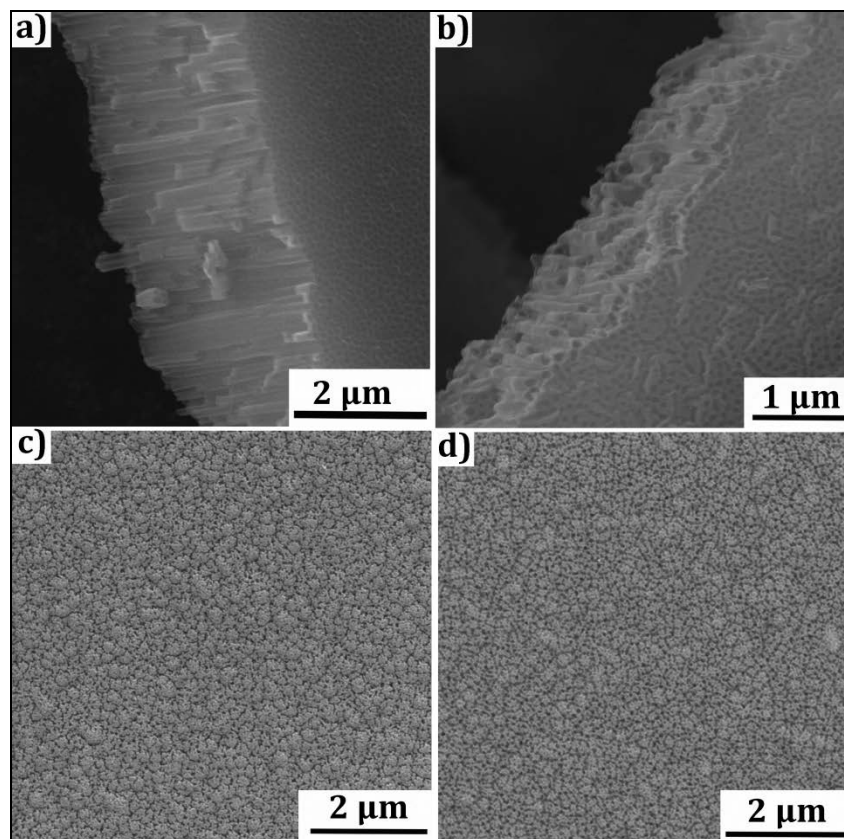
Pri analizi XPS spektara, osnovna linija je određena na osnovu Širliovog (engl. *Shirley*) algoritma. Usvojen je sledeći model za pikove: svaki pojedinačni doprinos je fitovan kao pseudo-Voigt linija tipa GL(30) (u pitanju je proizvod gausijana i lorencijana pri čemu je intenzitet lorencijana 30 %, a gausijana 70 %); pri fitovanju su korišćena ograničenja da pikovi iz iste linije imaju istu poluširinu; odnos intenziteta doprinosa iste hemijske veze linijama sa različitim ukupnim angularnim momentom je fiksiran na teorijsku vrednost 1:2 za p liniju i 2:3 za d liniju.

Pre preciznijih merenja rađeno je brzo skeniranje u opsegu signala kalaja koji potiče od FTO podloge i titana iz TiO₂ filma, da bi uzorak bio pozicioniran na sredini i da se izbegne ivica uzorka koja nije prekrivena TiO₂ filmom. Smanjenje prečnika analizirane površine sa 2 na 0,2 mm nije promenilo odnos intenziteta linija Ti i Sn što ukazuje da prisustvo kalaja nije uzrokovano lošim pozicioniranjem ili malom debljinom filma u odnosu na analiziranu površinu. Pretpostavka je da je prisutvo signala Sn u XPS spektru rezultat postojanja pukotina u filmu. Korigovanje položaja detektovanih linija za -0,8 eV je urađeno prema referentnoj C 1s liniji na 284,8 eV.

Spektri difuzne reflektance uzoraka nakon deponovanja CdS dobijeni su korišćenjem GBC spektrofotometra sa integrisanom sferom, model Cintra 10e u opsegu talasnih dužina 350-1100 nm.

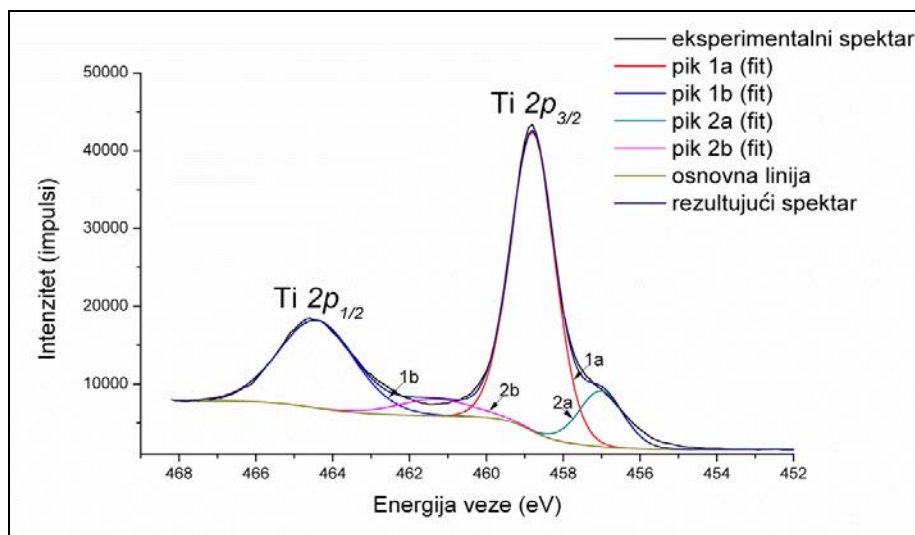
8.3 REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 61 date su FESEM slike filmova sa TiO₂ nanocevima pre (a) i b)) i posle žarenja u vazduhu (c)) i nakon žarenja u NH₃ (d)). Dobijeni filmovi su ~2,5 μm debljine, sa nanocevima prečnika ~60 nm. Žarenje na 450 °C, bilo u vazduhu ili NH₃, nije uticalo na morfologiju filma.



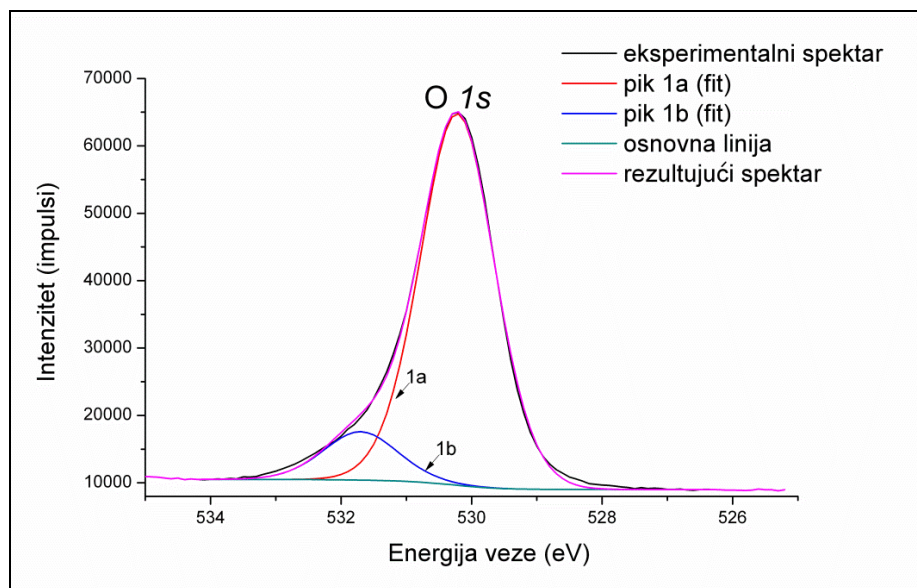
Slika 61. FESEM slike anodizovanih TiO_2 nanocevi: a) i b) pre žarenja (visina $\sim 2,5 \mu\text{m}$, prečnik $\sim 60 \text{ nm}$), c) nakon žarenja u vazduhu, d) nakon žarenja u NH_3 .

XPS analiza je najpre rađena na nedopiranom uzorku i to samo nakon spaterovanja. XPS spektar Ti $2p$ linija, zajedno sa rezultatima fitovanja, prikazan je na slici 62. Dominantni doprinos Ti $2p_{3/2}$ linije (pik 1a) je na $458,8 \text{ eV}$ što odgovara Ti^{4+} iz TiO_2 . Ti $2p_{1/2}$ linija (pik 1b) je na $465,5 \text{ eV}$. Drugi doprinos na $457,0 \text{ eV}$ se može pripisati prisustvu Ti^{3+} jona (pikovi 2a i 2b) [202]. Odnos ova dva doprinosa na osnovu rezultata fitovanja je 84:16. Treba napomenuti da je možda prisustvo Ti^{3+} jona posledica preferencijalnog rasprašivanja (spaterovanja), tako da je eventualni doprinos Ti^{3+} jona i manji.



Slika 62. XPS spektar Ti 2p linija zajedno sa rezultatima fitovanja

XPS spektar O 1s linije, zajedno sa rezultatima fitovanja, prikazan je na slici 63. O1s linija se može fitovati uzimajući u obzir dva doprinosa. Dominantan doprinos (pik 1a) je na 530,2 eV (88,5 %), što se dosta dobro slaže sa očekivanih 530,2 eV za O²⁻ iz rešetke TiO₂[202]. Sekundarni doprinos (pik 1b) je na 531,6 eV i potiče od OH grupa na površini TiO₂.



Slika 63. XPS spektar O 1s linije zajedno sa rezultatima fitovanja

Na spektru nedopiranog uzorka pojavljuje se i Sn $3d_{5/2}$ linija na 486,6 eV (nije prikazano), koja verovatno potiče od SnO₂ [203], faze koja je prisutna ispod TiO₂ filma. Zbog toga se smatra da prisutvo Sn potiče od FTO podloge koja nije prekrivena TiO₂ filmom na ivicama uzorka i/ili je posledica pukotina filma.

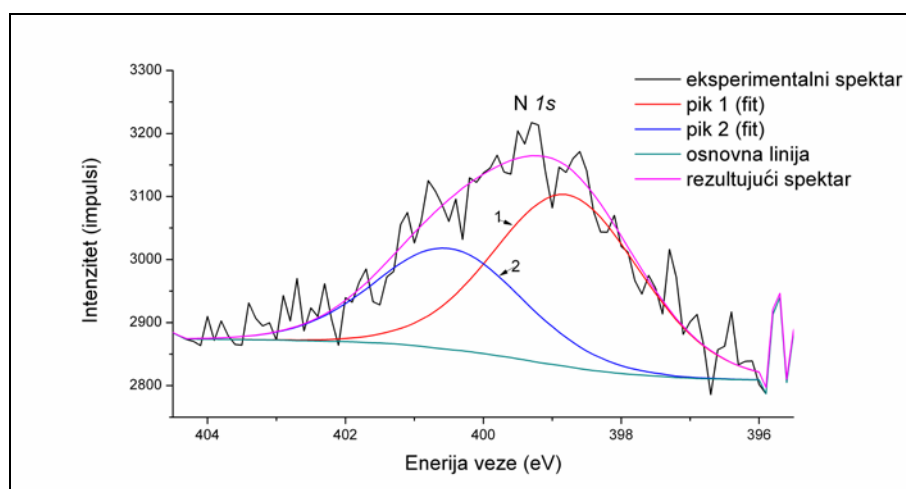
Sa ukupnog XPS spektra (nije prikazano) izračunato je da je sastav površine uzorka sledeći: 6,2 % ugljenika, 65,1 % kiseonika, 27,9 % titana i 0,8 % kalaja.

XPS analiza dopiranog uzorka rađena je merenjem signala i na FTO podlozi i na delu uzorka sa TiO₂ filmom. Analiza je vršena pre i posle rasprašivanja, kako bi se ispitala raspodela N po dubini uzorka. U Tabeli 5 su dati podaci o sastavu površine FTO podloge pre i posle jonskog rasprašivanja. Na osnovu sastava površine FTO podloge vidi se da podloga sadrži verovatno SnO_x, pri čemu je $x = 1-2$. Usled rasprašivanja je došlo do drastične promene odnosa koncentracija O i Sn, što je verovatno posledica preferencijalnog rasprašivanja. Osim toga, kako koncentracija N opada sa 3,1 % na 0,5 %, očigledno je da je najveći deo azota vezan površinski. Ovo se može potvrditi i na osnovu analize linije N 1s koja je fitovana uzimajući u obzir dva doprinosa: na 398,4

eV i na 400,0 eV (slika 64), pikovi 2 i 1, redom). Prvi doprinos se može pripisati NH_3 molekulima vezanim za defekte ili zarobljenim na površini TiO_2 [77,204], dok drugi doprinos odgovara intersticijski inkorporiranom N. Pre rasprašivanja odnos intenziteta ove dve linije je 52:44, dok je posle rasprašivanja ostao samo prvi doprinos (nije prikazano). Energija vezeza supstitucijski N su očekivane na 397 eV [85, 205] i manje, dok su za okside azota na 402 eV i više [87]. Ugljenikova C 1s linija (nije prikazano) sadrži 3 doprinosa, koji odgovaraju C-C i C-H vezama (zasićeni alifatički ugljovodonic) C-OH vezama i -COOH grupi, što ukazuje na uobičajenu površinsku kontaminaciju. Sn 3d₅ linija (nije prikazano) je na 486,5 eV što je u granicama greške, tipično za SnO_x fazu.

Tabela 5. Sastav površine FTO podloge pre i posle rasprašivanja

Analizirano područje	C (%)	O (%)	Sn (%)	N (%)
FTO podloga pre rasprašivanja	29,3	49,7	17,9	3,1
FTO podloga posle rasprašivanja	1,0	51,2	47,2	0,5



Slika 64. XPS spektar N 1s linije, zajedno sa rezultatima fitovanja, snimljenih na FTO podlozi dopiranog uzorka.

U Tabeli 6 je dat sastav filma sa TiO_2 , pre i posle rasprašivanja. Usled rasprašivanja je došlo do smanjenja koncentracije ugljenika i azota, i povećanja koncentracije kiseonika i titana. Koncentracija kalaja se nije bitno promenila, što se pretpostavlja da je usled nemogućnosti jonskog zraka da dopre do dna pukotine filma, gde se nalazi FTO podloga od koje potiče Sn. Postojanje pukotina tj. povišena hrapavost površine je verovatno i razlog zašto ugljenik nije tako efikasno uklonjen kao što je to bio slučaj sa podlogom.

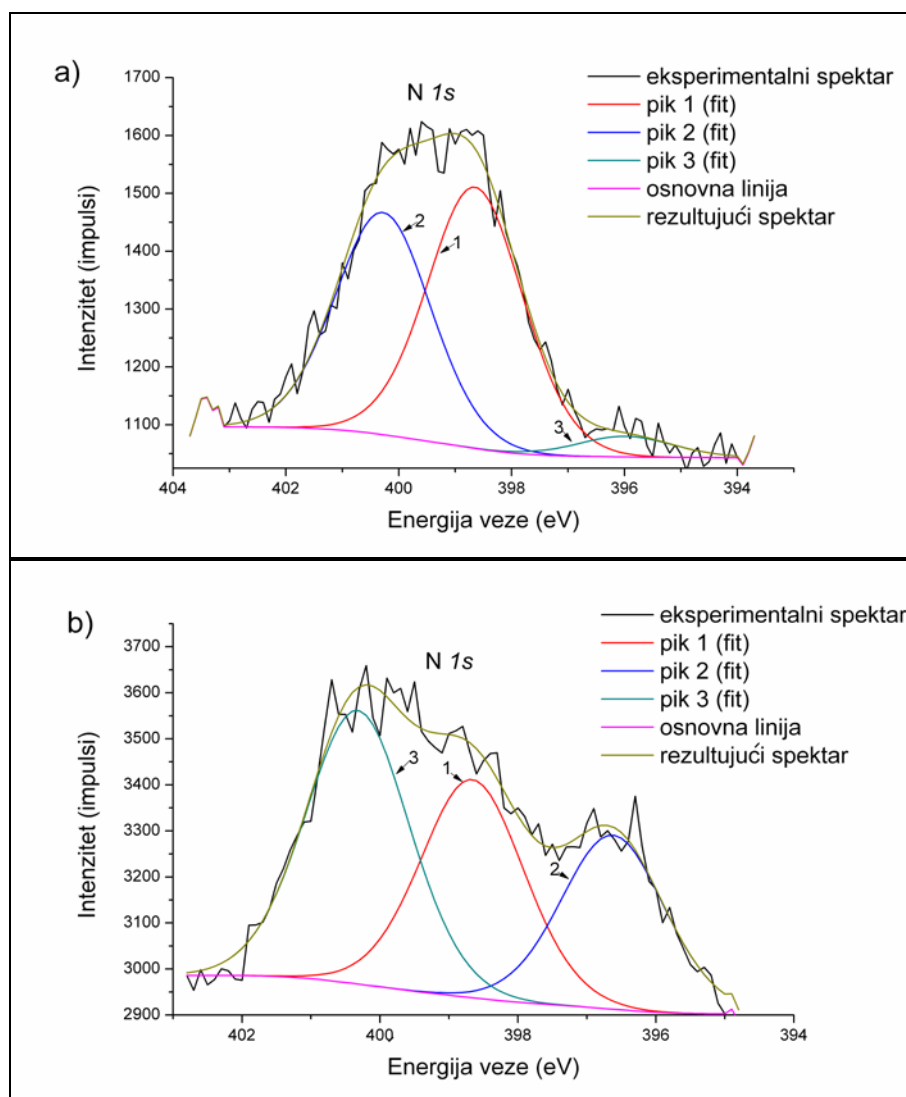
Tabela 5. Sastav površine filma sa TiO_2 pre i posle rasprašivanja

Analizirano područje	C (%)	O (%)	Sn (%)	Ti	N (%)
Film sa TiO_2 pre rasprašivanja	20,7	53,1	4,7	17,7	3,8
Film sa TiO_2 posle rasprašivanja	6,2	62,6	4,0	26,2	1,0

N 1s linija (slika 65) se sastoji iz 3 doprinosa. Prvi doprinos na oko 398,7 eV (pik 1) se može pripisati NH_3 molekulima na površini TiO_2 [77,204], dok drugi doprinos na oko 400,3 eV (pik 2) odgovara intersticijski inkorporiranom N [76]. Treći doprinos na oko 396,3 eV (pik 3) ukazuje na supstitucijsko inkorporiranje N u strukturu TiO_2 [85, 205]. Kako ovaj doprinos nije pronađen na podlozi, sigurno je da potiče iz $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ strukture. Potvrdu za ovu pretpostavku nalazi se u uticaju rasprašivanja na relativne intenzitete ovih doprinosa (tabela 7): prvi doprinos opada sa 52 % na 33 %; drugi doprinos opada neznatno, sa 44 % na 41 %, dok treći doprinos raste sa 8 % na 26 %. Dakle, rasprašivanje umanjuje relativne doprinose intersticijski i površinski vezanog azota, a povećava doprinos supstitucijskog azota.

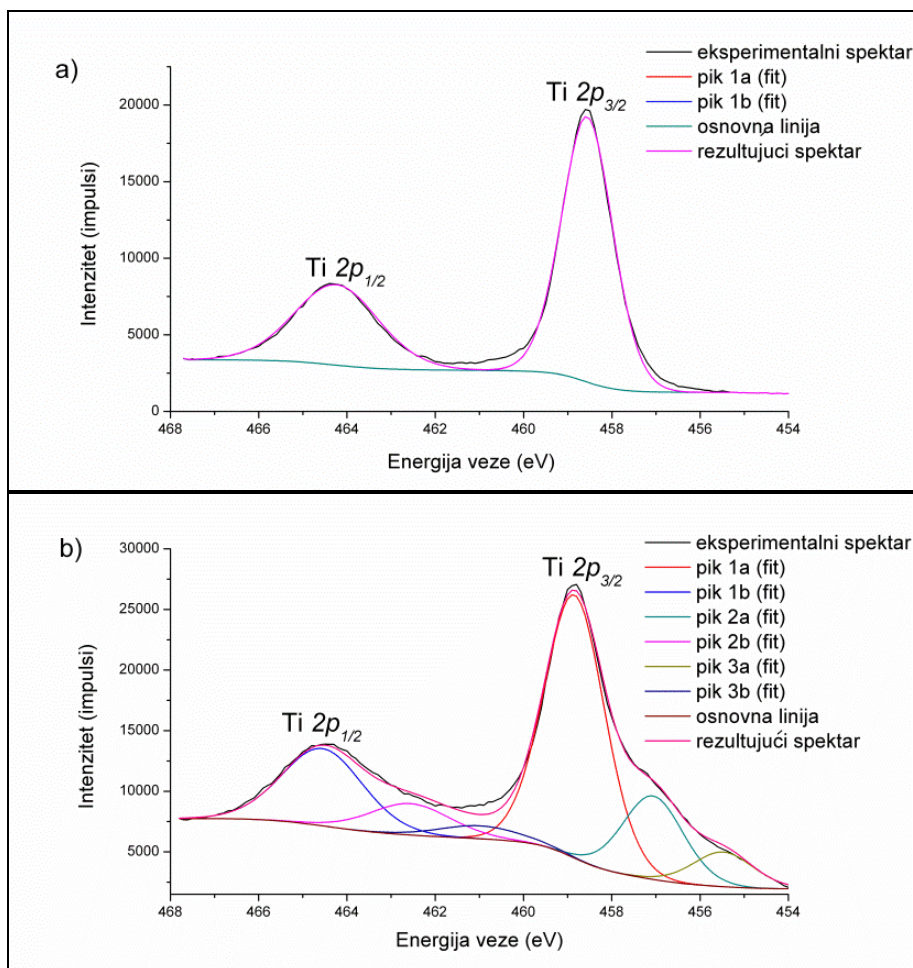
Tabela 7. Rezultat fitovanja N 1s linije pre i posle rasprašivanja

Analizirano područje	Pik 1	Pik 2	Pik 3
Film sa TiO ₂ pre rasprašivanja	398,7 eV/52 %	400,3 eV/44 %	396,0 eV/8 %
Film sa TiO ₂ posle rasprašivanja	398,7 eV/33 %	400,3 eV/41 %	396,6 eV/26 %



Slika 65. N 1s linija XPS spektra dopiranog uzorka, zajedno sa rezultatima fitovanja: a) pre jonskog rasprašivanja i b) posle jonskog rasprašivanja.

Na slici 66 su prikazani Ti 2*p* linije XPS spektra sa filma TiO₂ pre i posle jonskog rasprašivanja, zajedno sa rezultatima fitovanja. Jasan rezultat vidljiv sa XPS spektra je da je pre rasprašivanja Ti u formi čistog TiO₂. Posle rasprašivanja dolazi do gubitka O tako da se javljaju, pored TiO₂ faze (67,5 %), i Ti₂O₃ faza (23 %) i TiOfaza (9,5 %). Fitovanje za TiO₂ fazu rađeno je prema Ti 2*p*_{3/2} liniji koja se nalazi na 458,7 eV (slika 66b), pik 1a), dok se druga dva doprinosa, čiji su položaji Ti 2*p*_{3/2} linije na 457,1 eV i 455,5 eV (slika 65b), pikovi 2a i 3a, redom), pripisuju Ti₂O₃ i TiO fazama, respektivno. Pojava ovih faza je posle jonskog rasprašivanja uobičajena i posledica je preferencijalnog rasprašivanja kiseonika. Pikovi 1b, 2b i 3b odgovaraju Ti 2*p*_{1/2} linijama, odgovarajućih faza TiO₂, Ti₂O₃ i TiO, redom.



Slika 66. Ti 2p linije XPS spektra, zajedno sa rezultatima fitovanja, snimljenih na TiO₂ filmu a) pre jonskog rasprašivanja i b) posle jonskog rasprašivanja.

Sumirano, poređenje rezultata XPS analize dopiranog uzorka na delu sa TiO₂ filmom i na samoj FTO podlozi mogu se izvesti sledeći zaključci. I pre i posle rasprašivanja N je bio prisutan kako na FTO podlozi tako i na TiO₂ filmu. Kada se raspraši TiO₂, koncentracija N je opala sa 3,8 % na 1 %. Od ovih 1 %, 26 % je u formi TiO_{2-x}N_x, komponente koje nema na FTO substratu. Kako je u ovom uzorku relativna koncentracija Ti 26,2 %, a relativna koncentracija supstitucijskog N u TiO_{2-x}N_x 0,26 %, dobija se da je odnos koncentracija N i Ti 1:100 u TiO₂ filmu. Kako je XPS analiza površinskog karaktera, ispitan je uticaj samog rasprašivanja na N:Ti odnos. Pre

rasprašivanja na površini je detektovano oko 17,7 % Ti i 0,152 % N u TiO_x matrici. Dakle, dobija se da je odnos kao i u prethodnom slučaju 1:100 u granicama greške merenja. Može se zaključiti da rasprašivanja nije imalo značajnog uticaja na odnos koncentracija supstitucijskog N i Ti u TiO_2 matrici.

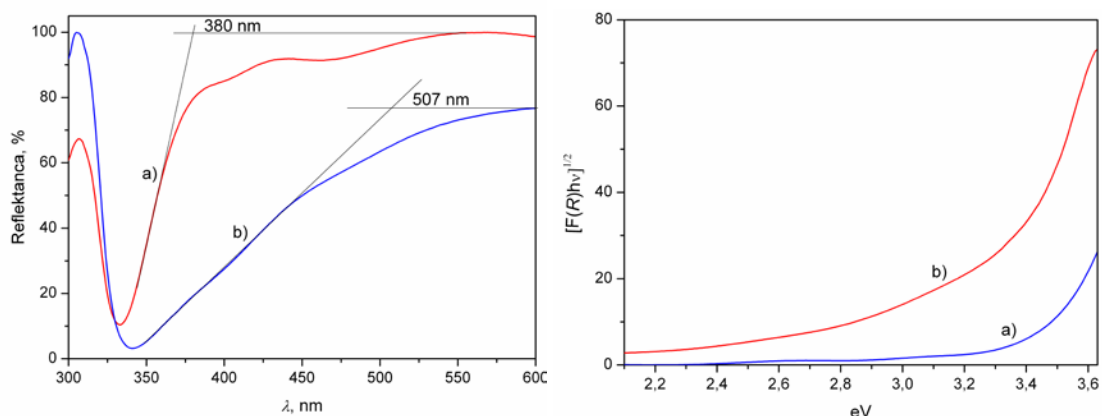
Kako je detektovana količina N isuviše mala u odnosu na Ti, nije moguće identifikovati doprinos supstitucijskog N u okviru Ti 2p linije.

Dodatno zapažanje tumačenjem XPS spektara je prisustvo Sn u oba slučaja, i nedopiranog i dopiranog uzorka, ali su za dopirani uzorak pikovi bili neuporedivo većeg intenziteta. Zbog toga je analizirana i sama podloga da bi se na taj način procenio intenzitet signala iz samog filma. Može se pretpostaviti da Sn signal potiče od inkorporiranog Sn u samoj strukturi TiO_2 jer je pokazano da na povišenim temperaturama ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$) Sn^{4+} difunduje u TiO_2 [206, 207]. Takođe, poznato je da je SnO_2 reaktivan u atmosferi NH_3 [208] i koristi se za detekciju NH_3 već na sobnoj temperaturi [209], te se može pretpostaviti da Sn difunduje u TiO_2 prilikom žarenja na $450\text{ }^\circ\text{C}$ u NH_3 atmosferi.

Da bi se procenio uticaj dopiranja azotom na apsorpciona svojstva TiO_2 izmereni su spektri difuzne reflektance (DRS) dopiranih i nedopiranih TiO_2 filmova na FTO staklu (slika 67, levo), koristeći čisto FTO staklo za merenje bazne linije. Apsorpcione granice se mogu očitati direktno sa DRS dijagrama, u preseku tangenti na krivu i paralele x osipovučene iz tačke maksimalne reflektance i te vrednosti su $\lambda = 380\text{ nm}$, za nedopirani TiO_2 , i $\lambda = 507\text{ nm}$, za dopirani TiO_2 . Koristeći relaciju (11) mogu se izračunati približne vrednosti širina zabranjenih zona da su: 3,26 eV, za nedopirani TiO_2 , i 2,44 eV za dopirani TiO_2 .

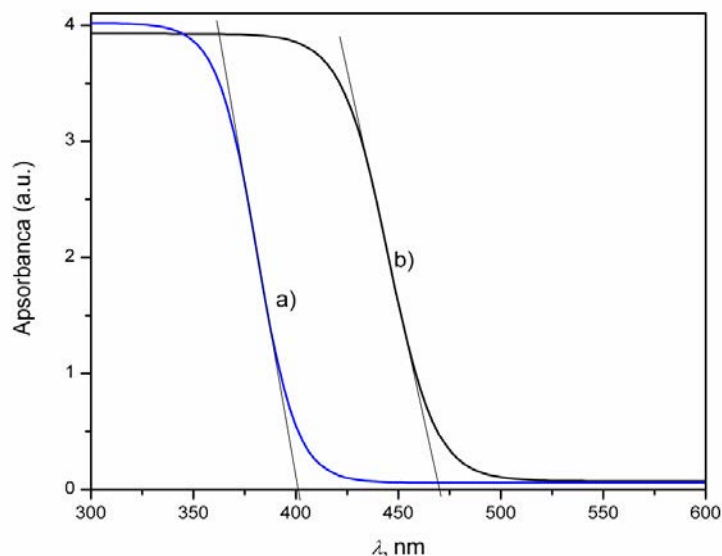
Za dodatnu aproksimaciju širine zabranjene zone, E_G , nedopiranog i dopiranog uzorka, korišćeni su Taukovi grafici transformisane Kubelka-Munk funkcije $[F(R) \cdot hv]^{1/2} = f(hv)$, gde je $F(R) = \alpha = (1-R)^2 / (2R)$, a R difuzna reflektanca u procentima [175],[176] i odgovarajući grafici su prikazani na slici 67, desno. Suženje širine zabranjene zone

dopiranog uzorka u odnosu na nedopirani ukazuje na pomeranje valentine zone ili indukovanje dodatnog nivoa unutar zabranjene zone TiO_2 , što je posledica supstitucijskog dopiranja azotom [87].



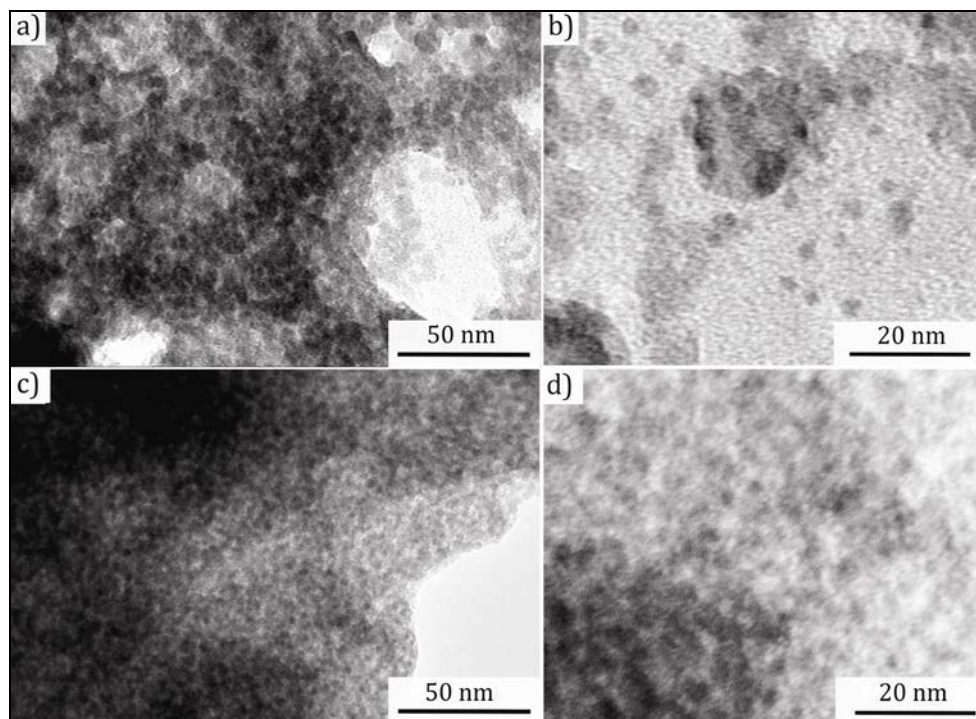
Slika 67. DRS spektri i Tauk grafici transformisane Kubelka-Munk funkcije $[F(R) \cdot hv]^{1/2} = f(hv)$ za: a) nedopirani TiO_2 film na FTO staklu i b) dopirani TiO_2 film na FTO staklu

Apsorpcioni spektri CdS koloida sintetisanih u DMSO bez primene mikrotalasnog zračenja (No-MW) i sa naknadnom primenom mikrotalasnog zračenja (Post-MW) su prikazani na slici 68. U oba slučaja primećuje se plavi pomeraj apsorpcione granice u odnosu na 3D CdS ($\lambda = 517$ nm), što ukazuje da su sintetisane CdS nanočestice u domenu kvantnih tačaka [102]. Kao što je i očekivano, usled pojave intenzivno žute boje u slučaju Post-MW koloida, apsorpciona granica je pomerenija ka višim vrednostima u odnosu na No-MW koloid 400 nm (kriva a)) i iznosi 470 nm (kriva b)). Približne veličine sintetisanih nanočestica CdS su izračunate uz pomoć modela efektivne mase (jednačina (21)) preko eksperimentalno određenih širina zabranjenih zona, E_G , preračunatih iz apsorpcionih granica (jednačina (20)) [102,103]. Uzimajući u obzir da je za No-MW koloid $E_G = 3,10$ eV, a za Post-MW koloid $E_G = 2,64$ eV i poznate vrednosti za efektivne mase elektrona i šupljina ($m_e = 0,19 m$, $m_h = 0,8 m$, gde je m masa slobodnog elektrona), izračunate veličine kvantnih tačaka CdS su 3,16 nm i 4,84 nm, redom za No-MW i Post-MW koloide.



Slika 68. Apsorpcioni spektar: a) No-MW CdS koloida i b) Post-MW CdS koloida.

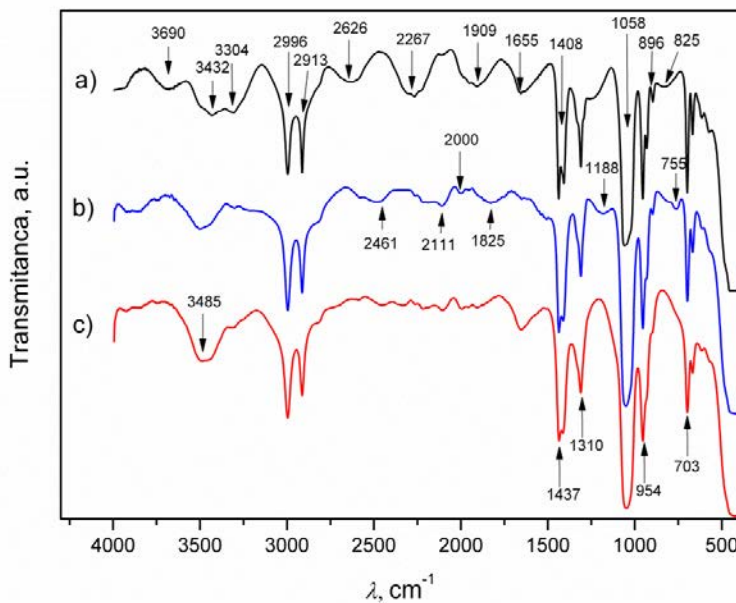
U cilju provere tačnosti aproksimacije veličina CdS kvantnih tačaka, urađena je TEM analiza i rezultati su sumirani na slici 69. Veličina uočenih individualnih čestica je ~ 3 nm, u slučaju oba koloida, No-MW i Post-MW, što je približno jednako vrednostima izračunatim uz pomoć EMM.



Slika 69. TEM mikrografije: a) i b) No-MW CdS koloida c) i d) Post-MW CdS koloida.

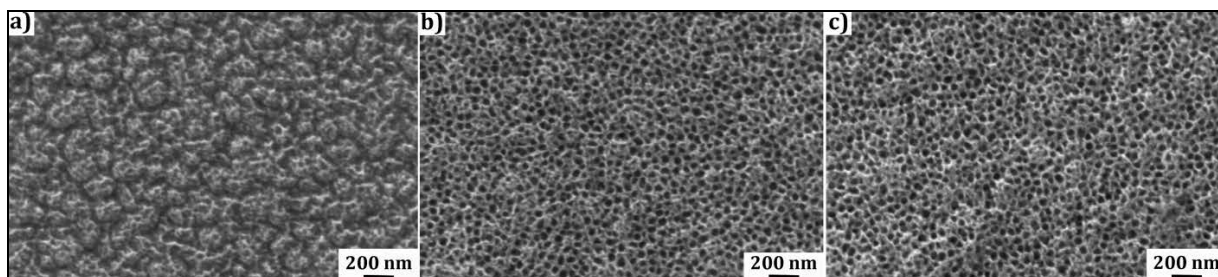
Razlike u strukturi sintetisanih koloida su analizirane tumačenjem FTIR spektara prikazanim na slici 70. Radi poređenja dat je i spektar čistog DMSO (a)). U oba slučaja (b) No-MW Cd S i c) Post-MW CdS uočavaju se dominantni pikovi na 703, 954, 1058, 1310, 1408, 1437, 2913 i 2996 cm^{-1} koji se potiču od DMSO matrice. Upoređujući FTIR spektar No-MW koloida sa čistim DMSO, primećuju se poklapanja pikova na 1655, 1909 i 2626 cm^{-1} , koji nisu detektovani za koloid Post-MW, što znači da je pri tretiranju MW zračenju došlo do promene strukture na račun DMSO. Primetna razlika između čistog DMSO i No-MW koloida je u opsegu 2110-2370 cm^{-1} , gde se na račun pika na 2267 cm^{-1} kod čistog DMSO javljaju dva pika na 2111 i 2463 cm^{-1} kod No-MW. Mala razlika između spektra čistog DMSO i No-MW je kod pikova na 3304 i 3690 cm^{-1} , kao i na 825 i 1166 cm^{-1} . Oblik pikova kao i njihove pozicije na 1825, 2000 i 2461 cm^{-1} kod Post-MW koloida ukazuje na jasnu razliku u odnosu na čist DMSO i No-MW koloid, najverovatnije usled prisustva Cd(S)-DMSO kompleksa na površini CdS kod Post-MW. Sličnosti u strukturama koloida koje ukazuju na postojanje istih grupa i veza

(pretpostavka Cd-S) su očljive na pikovima 755, 1188, 2000, 2111 i 3485 cm^{-1} uz relativno malo nepoklapanje ($\pm 10 \text{ cm}^{-1}$).



Slika 70. FTIR spektri: a) čistog DMSO, b) No-MW CdS koloida i c) Post-MW CdS koloida.

Nakon depozicije CdS MAPLE tehnikom primenom 5000, 8000 i 10000 pulseva lasera, uređena je SEM analiza morfologije dobijenih uzoraka. Sa slike 71 vidi se da je u sva tri slučaja, zadržana otvorena struktura sa porama $\sim 60 \text{ nm}$, što omogućava bolje prodiranje i kontakt redukujućeg elektrolita sa senzibilisanom TiO_2 fotoanodom.



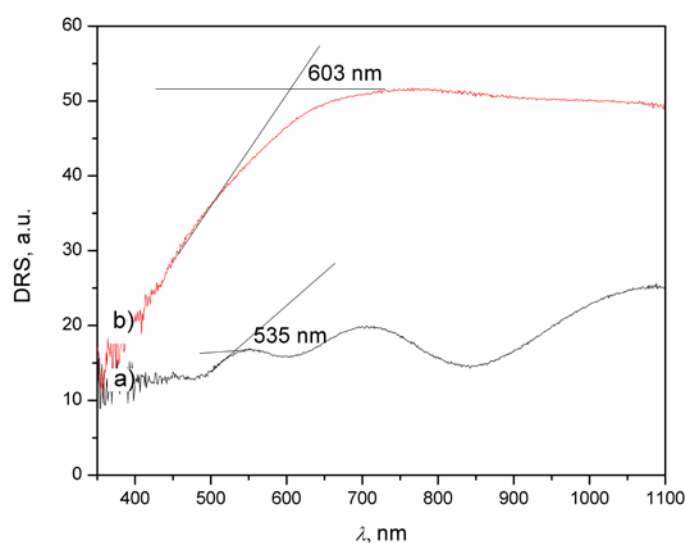
Slika 71. SEM slike CdS/TiO₂ filmova dobijeni depozicijom CdS MAPLE tehnikom korišćenjem Post-MW CdS mete, primenom: a) 5000, b) 8000 i c) 10000 pulseva lasera.

Hemijskom analizom uzoraka EDS tehnikom procenjeni su sadržaji (at. %) dobijenih CdS/TiO₂ kompozitnih filmova na FTO staklu i rezultati su prikazani u Tabeli 8. Za uzorak dobijen primenom 10000 pulseva lasera sadržaj Cd i S je najveći, 0,17 i 0,11, te je korišćen samo taj uzorak za poređenje apsorpcionih svojstva u odnosu na filmove sa nedopiranim i dopiranim TiO₂ bez CdS.

Tabela 6. Hemijski sastav (at.%) CdS/TiO₂ uzoraka dobijen EDS analizom. CdS je deponovan MAPLE tehnikom korišćenjem Post-MW sola CdS/DMSO.

Element	Broj primenjenih pulseva lasera za MAPLE depoziciju		
	5 000	8 000	10 000
Na	0,00	0,51 ± 0,1	0,88 ± 0,1
Si	7,15 ± 0,3	9,92 ± 0,4	10,84 ± 0,4
S	0,05 ± 0,0	0,04 ± 0,0	0,11 ± 0,0
Ti	7,99 ± 0,4	2,5 ± 0,1	1,63 ± 0,1
Cd	0,09 ± 0,1	0,11 ± 0,1	0,17 ± 0,1
Sn	12,27 ± 1,6	13,43 ± 1,6	13,97 ± 1,8
O	72,34 ± 41,3	73,50 ± 35,3	72,39 ± 42,1

DRS spektri uzoraka sa nedopiranim i dopiranim TiO_2 filmovima nakon MAPLE depozicije CdS, korišćenjem Post-MW CdS mete primenom 10000 pulseva, prikazani su na slici 72. Poređenjem dobijenih spektara sa DRS spektrima filmova bez CdS (slika 67), može se zaključiti da je deponovanje relativno male količine CdS MAPLE tehnikom (Cd:S = 0,17 i 0,11 at.%) dovoljno za pomeranje apsorpcionih granica ka višim vrednostima. Za nedopirani TiO_2 apsorpciona granica se deponovanjem CdS pomera sa 380 nm na 535 nm, dok se za dopiranim TiO_2 pomera sa 507 nm na 603.



Slika 72. DRS spektri uzoraka sa: a) nedopiranim i b) dopiranim TiO_2 filmovima nakon MAPLE depozicije CdS, korišćenjem Post-MW CdS mete primenom 10000 pulseva

9 POBOLJŠANJE APSORPCIONIH SVOJSTAVA NANOCEVI TiO₂ DEPONOVANJEM SINTETISANIH KVANTNIH TAČAKA KADMIJUM-SULFIDA U VODENOJ SREDINI UZ POMOĆ MERKAPTO SILANA

9.1 UVOD

Najučestalija *ex-situ* tehnika deponovanja kvantnih tačaka na TiO₂ u cilju povećanja apsorpcionih svojstava TiO₂ je hemijska depozicija uz pomoć vezujućeg reagensa. Za proizvodnju većih obima ovako senzibilisanih fotoanoda na bazi TiO₂, prednost je sintetisati stabilne koloide kvantnih tačaka primenom surfaktanta koji kontroliše veličinu i spektralna svojstva kvantnih tačaka. Surfaktant mora da zadovolji dva kriterijuma: 1) da bude bifunkcionalan da bi omogućio vezivanje jednim krajem za kvantnu tačku, a drugim krajem za površinu TiO₂ i 2) da osigurava stabilnost koloidnih disperzija kvantnih tačaka definisanih svojstava. Najčešće korišćeni bifunkcionalni molekuli za stabilizaciju CdS kvantnih tačaka i njihovo vezivanje za površinu TiO₂ su karboksilne kiseline poput tioglikolne (C₂H₄O₂S, TGA) [152], merkaptopropionske (MPA) [136], tiolsirćetne i 2,3-dimerkapto-sukcinske (DMSA) [153]. Navedeni vezujući reagensi se karboksilnom grupom (-COOH) vezuju sa TiO₂ površinu, dok se tiol grupom (-SH) ostvaruje veza sa CdS. S obzirom na to da CdS vodene disperzije podležu fotorazgradnji, pripremljeni koloidi se moraju čuvati u mraku. Sem toga, potrebno je disperziju čuvati na hladnom da bi se sprečio dalji rast sintetisanih nanočestica CdS [152]. Pored temperature i svetlosne osetljivosti, koloidi CdS stabilisani uz pomoć navedenih surfaktanata ne pokazuju dugotrajnu stabilnost u vodenoj sredini kao što je redukujući elektrolit u QDSSC. Zbog toga je predložena upotreba silana koji, sem bolje i dugotrajnije stabilnosti, osiguravaju primarna optička svojstva nanočestica [156]. Samo je jedna studija zabeležena do

2015. godine o sintezi i stabilizaciji CdS kvantnih tačaka uz pomoć $(\text{OCH}_3)_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$ (merkaptosilan, MS) [157]. MS je takođe bifunkcionalan reagens i ostvaruje jednim krajem kontakt sa TiO_2 površinom uspostavljajući Si-O-Ti vezu, a drugim krajem sa QDs preko S-H grupe. Veze Si-O-Ti se formiraju hidrolizom metoksi grupa (-OCH₃), čime nastaju -OH grupe koje reaguju sa hidroksilnim grupama sa površine TiO_2 [156]. Pri ovakvoj sintezi neophodno je voditi računa da se izbegne preterana koncentracija MS, jer se time stabilnost čestica narušava, tj. dolazi do flokulacije čestica. Osim moguće destabilizacije koloida, ukoliko su na površini CdS čestica slobodne -SH grupe umesto -OH, vezivanje za TiO_2 neće biti moguće.

Cilj ove studije je bio optimizovati parametre sinteze stabilnih koloida CdS kvantnih tačaka u vodenoj sredini primenom MS. Ispitivan je uticaj koncentracije MS na veličinu i fazni sastav sintetisanih CdS nanočestica. Jednostavnom metodom potapanja supstrata titana sa TiO_2 nanocevima dobijene su CdS/ TiO_2 fotoanode i upoređena njihova optička svojstva. Nanocevi TiO_2 su dobijene anodizacijom titana, radi dobijanja što veće specifične površine dostupne za vezivanje CdS nanočestica.

Karakterizacija morfologije polaznih nanočestica CdS i dobijenih CdS/ TiO_2 nanokompozita je urađena korišćenjem elektronske mikroskopije (TEM i SEM). Posebna diskusija je posvećena tumačenju apsorpcionih spektara fotoanoda različitih sastava.

9.2 EKSPERIMENTALNI RAD

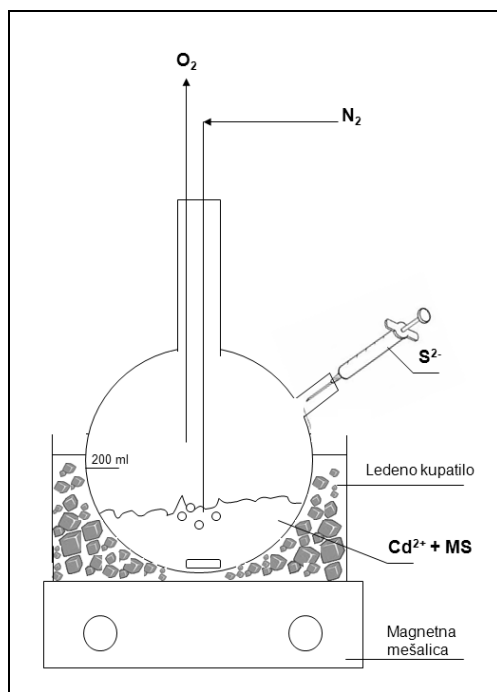
9.2.1 Sinteza nanocevi TiO_2 anodizacijom pločice titana

Pločice titana (99,99 % čistoće i debljine 0,5 mm, Alpha Aesar), dimenzije 1,8 cm x 1,6 cm su ultrazvučno čišćene 30 minuta u acetonu, zatim alkoholu i na kraju u

dejonizovanoj vodi, u cilju uklanjanja nečistoća sa površine. Kao i u prethodnom slučaju sinteze nanocevi TiO_2 anodizacijom titana [187] korišćen je elektrolit, vodeni rastvor HF (0,6 mM) i CH_3COOH (0,1 mM). Na rastojanju $d = 1,5$ cm od pločice titana (anoda) je postavljena pločica platine (katoda). Nakon 45 min anodizacije na 20 V, supstrat titana sa sintetisanim TiO_2 nanocevima je izvađen iz rastvora, ispran dejonizovanim vodom i ostavljen da se suši na vazduhu 24 h. Nakon sušenja pločice su žarene na 450 °C 30 min brzinom od 5 °C/min, kako bi se izvršila transformacija amorfnih nanocevi u kristalnu fazu, koja je više provodna. [210]

9.2.2 Sinteza kvantnih tačaka CdS stabilisanih merkpto-silanom u vodenoj sredini

U balonu od 250 cm³ sa dva grla pripremljeno je 100 cm³ vodenog rastvora CdSO_4 (0,2 mM) i MS (0,01 mM). Rastvor u balonu je konstantno mešan na magnetnoj mešalici, uz istovremeno propuštanje gasovitog azota u cilju uklanjanja vazduha (slika 73). Nakon 20 min, sistem je zatvoren i 0,4 mM Na_2S vodeni rastvor je brzo ubrizgan, što je izazvalo pojavu žute boje reakcione mešavine. Primećena boja odgovara boji CdS. U cilju nalaženja optimalne koncentracije MS za dobijanje stabilne disperzije CdS, postupak je ponovljen sa 0,02 i 0,04 mM MS. Pri završetku reakcije, ispitana je stabilnost disperzija posmatranjem pojave taloga ili zamućenja. Sa 0,04 mM MS nakon završetka reakcije došlo je do taloženja CdS i taj koloid nije dalje analiziran.



Slika 73. Eksperimentalna postavka sinteze CdS koloidnih nanočestica

Ex-situ depozicija kvantnih tačaka CdS je vršena 24 h i 72 h potapanjem supstrata sa TiO_2 nanocevima u odgovarajući koloid, nakon čega su uzorci sušeni na sobnoj temperaturi 24 h, zatim na $80\text{ }^\circ\text{C}$ 10 min. U tabeli 9 su prikazani nazivi uzoraka u zavisnosti od vremena depozicije i korišćenog koloida. Uzorak sa čistim TiO_2 je obeležen sa NC0.

Tabela 7. Nazivi uzoraka u zavisnosti od vremena depozicije i korišćenog koloida

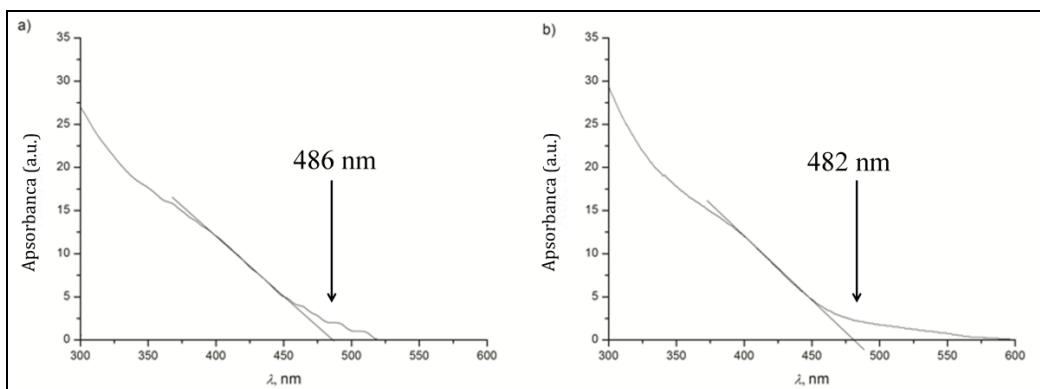
Koncentracija MS korišćenog u sintezi, mM	Naziv uzorka	
	Vreme depozicije	
	24 h	72 h
0,01	NC1-24	NC1-72
0,02	NC2-24	NC2-72

9.2.3 Tehnike karakterizacije

Apsorpcioni spektri dobijenih CdS koloida snimljeni su uz pomoć Shimadzu 1800 UV-Vis spektrofotometra. Kvantne tačke CdS su analizirane korišćenjem transmisionog elektronskog mikroskopa (TEM) Jeol 3010 na 300 kV. Difraktogrami selektovanog područja (SAED) su korišćeni za određivanje faznog sastava CdS nanočestica, dok je raspodela veličina čestica dobijena merenjem prečnika preko 200 snimljenih čestica. Morfologija površine TiO₂ nanocevi pre i posle depozicije je analizirana korišćenjem Tescan Mira X3 skenirajućeg elektronskog mikroskopa sa emisijom polja (FESEM), dok je spektroskopija dispergovane energije elektrona (EDS) urađena na Jeol 5800 SEM uređaju. Spektri difuzne reflektance (DRS) čistih nanocevi TiO₂ formiranih na supstratu titana i nanokompozita dobijenih nakon depozicije CdS kvantnih tačaka su snimljeni uz pomoć Shimadzu 2600 UV-Vis spektrofotometra sa integrisanom sferom u opsegu talasnih dužina 300-750 nm.

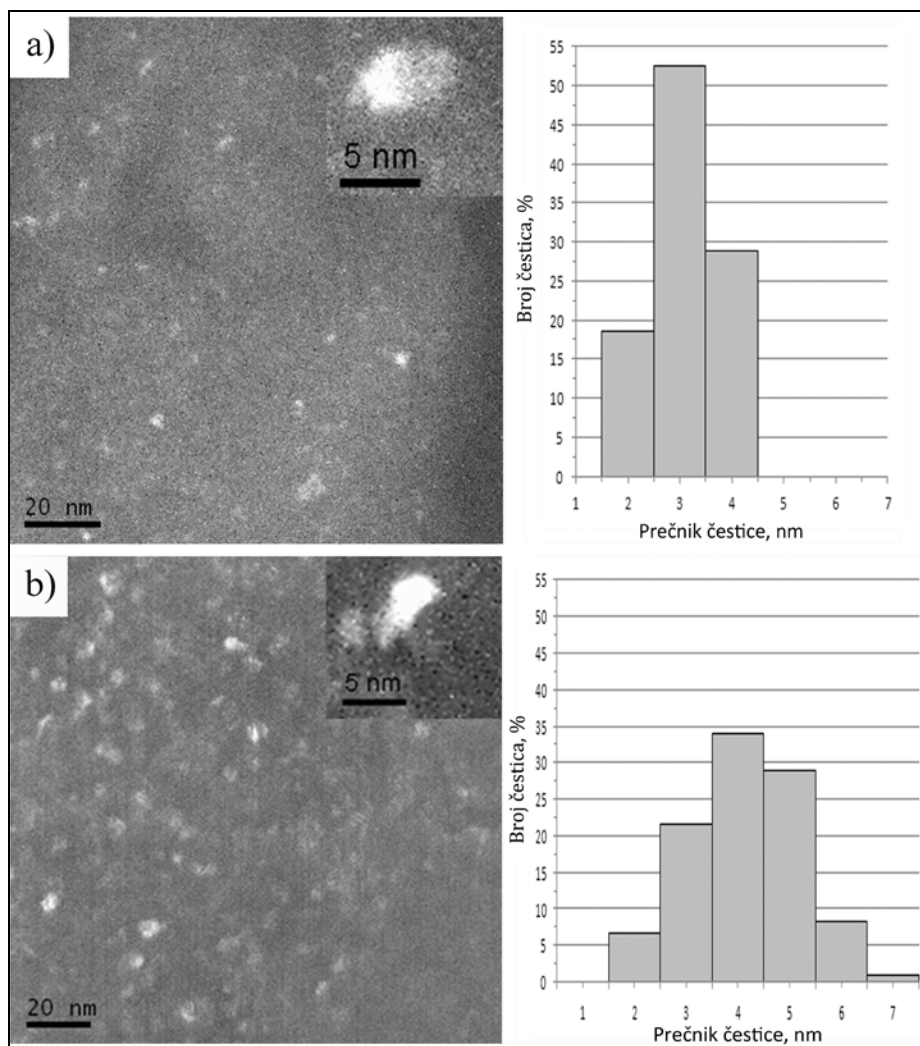
9.3 REZULTATI I DISKUSIJA

Nakon sinteze stabilnih disperzija nanočestica CdS sa 0,01 i 0,02 mM MS izmerena je apsorbanca na UV-Vis spektrofotometaru u opsegu talasnih dužina 300-600 nm (slika 74). U odnosu na apsorpcionu granicu kompaktnog 3D CdS (517 nm), obe ispitivane disperzije pokazuju apsorpcioni pomeraj ka nižim talasnim dužinama što je posledica kvantnog efekta sintetisanih nanočestica. Prečnici CdS kvantnih tačaka, $2r$, su izračunati uz pomoć EMM [103, 102] uzimajući eksperimentalno određene apsorpcione granice, λ , dobijene u preseku tangenti kriva i x-ose (slika 74): a) za CdS disperziju sintetisanu sa 0,01 mM MS, $\lambda = 486$ nm, $2r = 5,86$ nm i b) za CdS disperziju sintetisanu sa 0,02 mM MS, $\lambda = 482$ nm, $2r = 5,42$ nm. Morfologija i veličina dobijenih čestica su analizirane uz pomoć TEM.



Slika 74. Apsorpcioni spektri disperzija CdS nanočestica sintetisani sa: a) 0,01 mM MS i b) 0,02 mM MS.

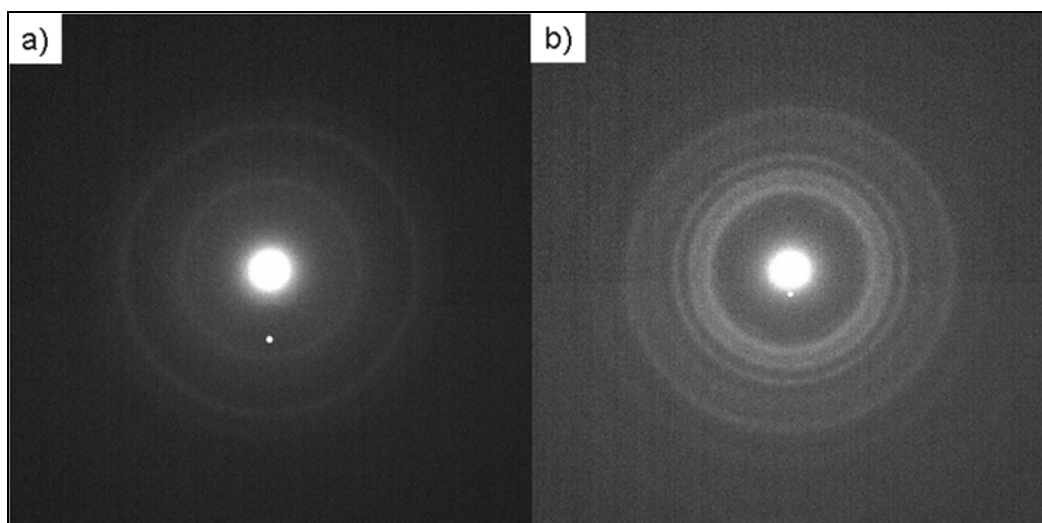
TEM mikrografije u tamnom polju (engl. *dark field*, DFTEM) sintetisanih CdS nanočestica sa odgovarajućim histogramima veličina čestica prikazane su na slici 75. Sa TEM slika se vidi da su dobijene čestice u oba slučaja kvazi-sfernične i da su dobro dispergovane. Raspodela veličina čestica je dobijena merenjem prečnika preko 200 čestica detektovanih pri TEM analizi. Kao što se vidi sa prikazanog histograma na slici 75 a) CdS kvantne tačke sintetisane sa 0,01 mM MS imaju usku raspodelu veličina u opsegu 2,0 – 4,4 nm sa srednjom vrednošću prečnika 3,1 nm, dok histogram prikazan na slici 76 b) ukazuje na širu raspodelu veličina CdS čestica sintetisanim sa 0,02 mM u opsegu 2,1 – 6,6 nm sa srednjom vrednošću prečnika 4,2 nm. Ovi rezultati su u skladu sa eksperimentalnim parametrima uzimajući u obzir da sa porastom koncentracije MS raste i debljina adsorbovanog sloja na CdS česticama, odnosno povećava se prečnik [211]. Vrednosti veličina prečnika izračunate uz pomoć EMM su takođe u saglasnosti sa rezultatima TEM analize, jer apsorpcioni spektri predstavljaju kumulativni rezultat apsorpcija svih prisutnih čestica u disperziji i apsorpciona granica zapravo potiče od najveće čestice.



Slika 75. DFTEM mikrografije i odgovarajući histogrami veličina CdS čestica sintetisanih sa: a) 0,01 mM i b) 0,02 mM MS.

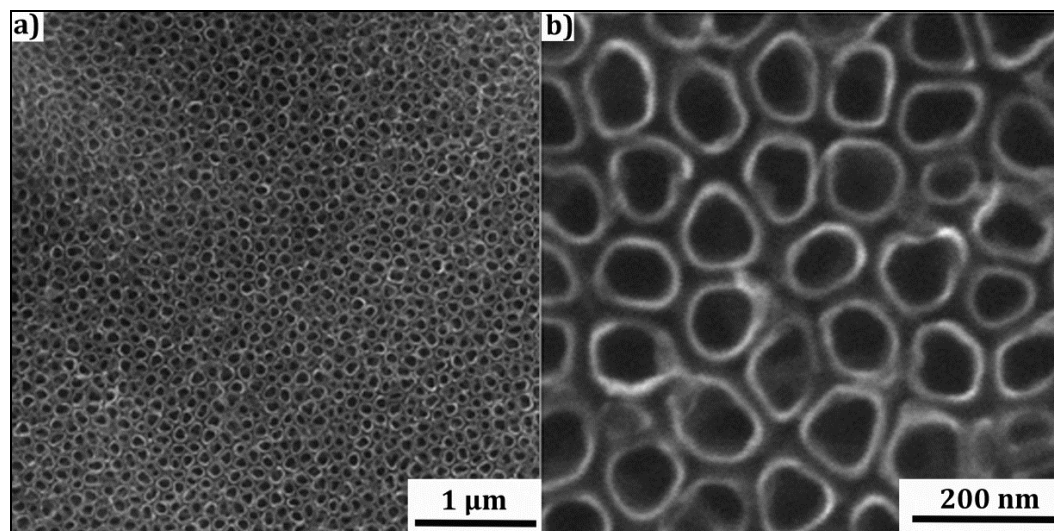
Informacije o kristalografskoj strukturi dobijenih CdS koloida su dobije tumačenjem SAED difraktograma prikazanim na slici 76. U oba slučaja se primećuje da su čestice kristalne jer difraktogrami imaju jasno definisane prstene. Merenjem odnosa rastojanja između kristalnih ravni i poređenjem sa standarnim vrednostima datim u JCPDS kartici br. 80-0019 za kubnu i JCPDS kartici br. 65-3414 za heksagonalnu strukturu, može se zaključiti da CdS čestice sintetisane sa 0,01 mM MS, prema SAED paternu prikazanom na slici 76 a), imaju kubnu strukturu, dok SAED patern CdS

čestica sintetisanih sa 0,02 mM MS pokazuju prisustvo obe kristalne strukture. Intenzivni prsteni karakteristični za kubnu fazu su lako uočljivi na slici 76 a), dok su slabije vidljivi na slici 76 b) gde su dominantni prsteni za heksagonalnu fazu. Ova pojava mešane faze je posledica smanjenja unutrašnjeg naprezanja u strukturi čestice pri povećanju veličine čestice [212–214]. Manje čestice CdS imaju kubnu strukturu, kao što je to slučaj za ~3 nm CdS čestice sintetisanim sa 0,01 mM MS, dok veće čestice imaju dominantnu heksagonalnu strukturu, kao što je u slučaju ~4 nm CdS čestica sintetisanim sa 0,02 mM MS [211]. Ovi rezultati TEM/SAED analize ukazuju na važan uticaj koncentracije MS na veličinu i fazni sastav sintetisanih CdS nanočestica.



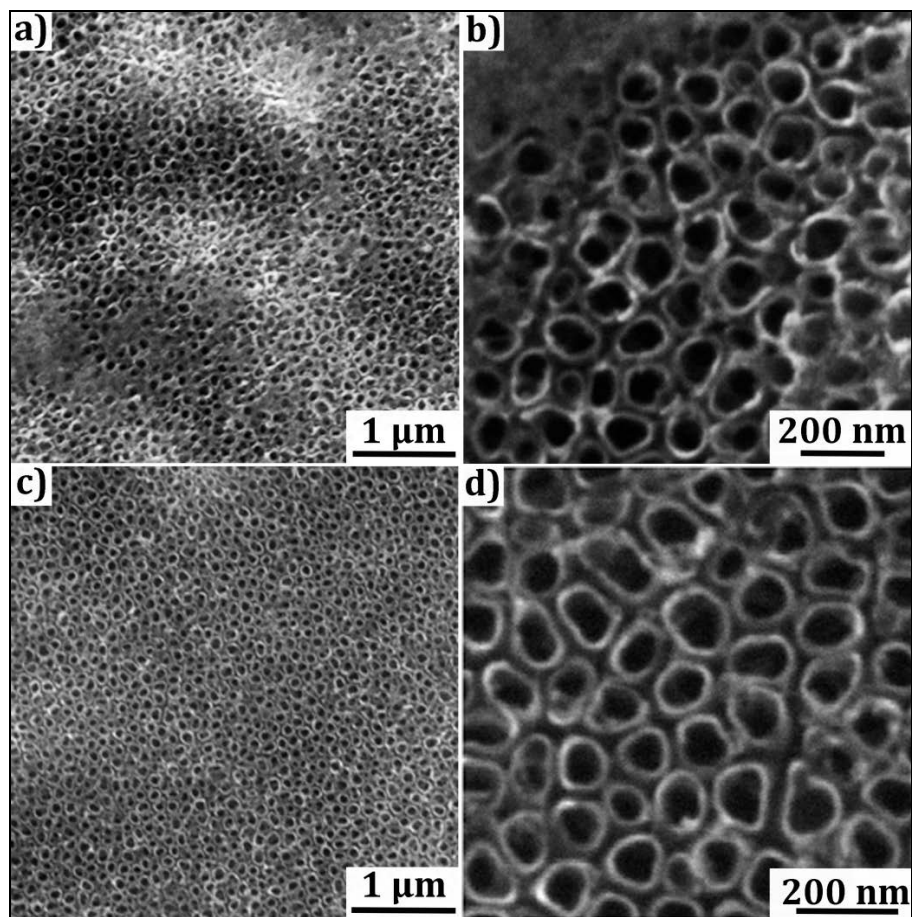
Slika 76. SAED paterni CdS nanočestica sintetisanih sa: a) 0,01 mM i b) 0,02 mM MS.

Morfologija TiO₂ filmova dobijenih postupkom anodizacije titana je analizirana uz pomoć FESEM. Kako je već pokazano, žarenje na 450 °C ne utiče na morfologiju ovako dobijenih uzoraka, te su na slici 77 prikazane FESEM slike samo žarenih filmova. Sa slika se može videti da su dobijene nanocevi spoljašnjeg prečnika ~90 nm i debljine zida ~10 nm i da su uspravno orijentisane prema supstratu titana.



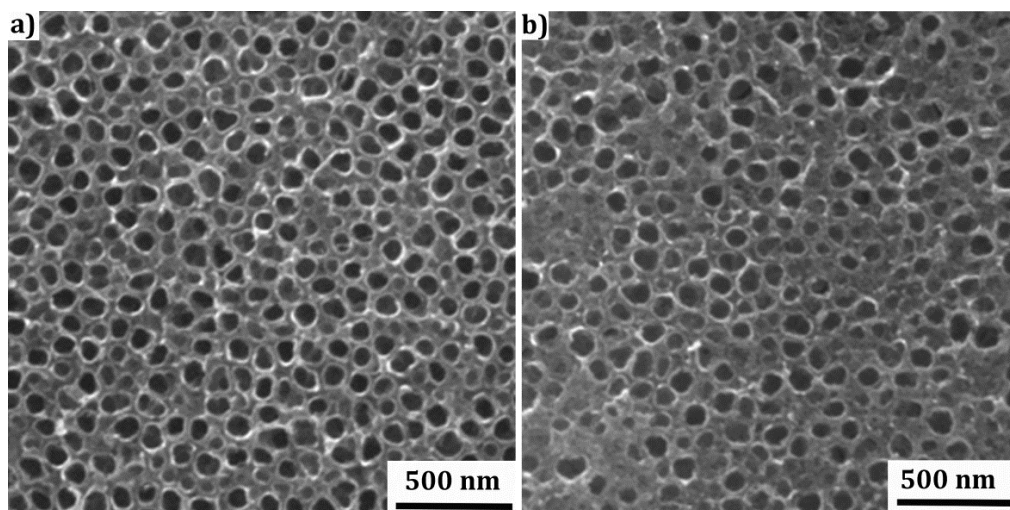
Slika 77. FESEM slike nanocevi TiO_2 nakon žarenja

Morfologija nanokompozita dobijenih potapanjem supstrata sa TiO_2 nanocevima u CdS disperzije je takođe analizirana uz pomoć FESEM i rezultati su prikazani na slici 78 i 79. Nakon potapanja od 24 h dobijeni su uzorci NC1-24 i NC2-24 (obeleženi prema tabeli 2), čiji su reprezentativni rezultati FESEM analize prikazani na slici 78. Kao posledica potapanja uočava se prisutvo neravnomerno raspoređenog depozita, ali je zadržana otvorena struktura nanocevi.



Slika 78. FESEM slike CdS/TiO₂ nanokompozita: a) i b) NC1-24, c) i d) NC2-24.

Na slici 79 prikazane su FESEM slike NC1-72 i NC2-72 uzoraka. Može se primetiti da su kvantne tačke deponovane u znatno većoj meri pri potapanju od 72 h u odnosu na 24 h. Sem toga, u slučaju potapanja od 72 h neuniformnost deponovanja je izraženija i u izvesnoj meri su vrhovi nanocevi zatvoreni, što može predstavljati potencijalnu barijeru nosiocima naelektrisanja i dovesti do smanjenja efikasnosti solarne ćelije.



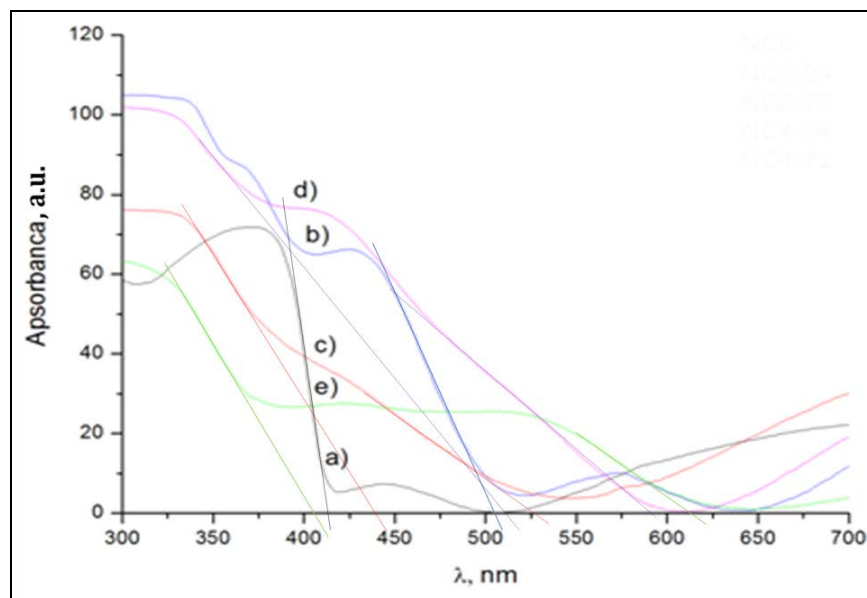
Slika 79. FESEM mikrografije uzorka: a) NC1-72 i b) NC2-72.

Hemijski sastavi uzoraka NC1-24, NC2-24, NC1-72 i NC2-72 su dobijeni EDS analizom i rezultati su predstavljeni u tabeli 10. Detektovane su veoma male količine Cd i S, pa bi poređenje količina deponovanog CdS nakon 24 h i 72 h potapanja bilo neadekvatno, naročito što je deponovanje u oba slučaja bilo neuniformno. EDS analiza je poslužila da bi se potvrdilo da deponat zapažen na FESEM slikama odgovara CdS sa MS, jer je detektovan i Si koji potiče iz MS.

Tabela 8. Hemijski sastav (at.%) uzoraka NC1-24, NC2-24, NC1-72 i NC2-72 dobijeni EDS analizom

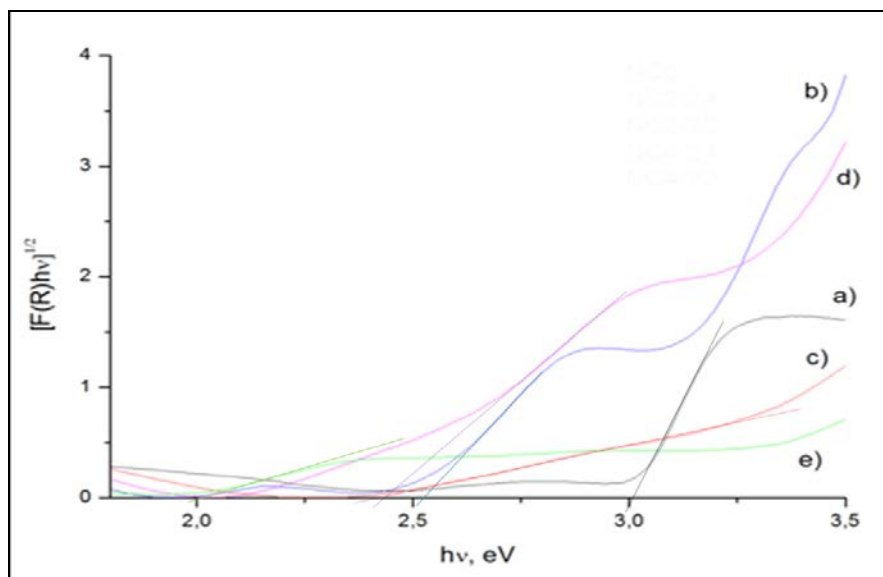
Element	Uzorak			
	NC1-24	NC2-24	NC1-72	NC2-72
O	59,77 ± 7,53	58,09 ± 1,02	60,59 ± 6,14	55,59 ± 1,70
Si	0,11 ± 0,02	0,10 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,08 ± 0,01
S	0,04 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,02	0,02 ± 0,00
Ti	40,04 ± 7,51	40,69 ± 0,39	39,22 ± 5,04	44,30 ± 1,70
Cd	0,04 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,02	0,01 ± 0,00

Na UV-Vis spektrofotometru sa integrisanom sferom izmerena je difuzna reflektanca uzoraka NC0, NC2-24, NC4-24, NC2-72 i NC4-72 da bi se ispitaio uticaj količine deponovanog CdS na optička svojstva TiO₂ nanocevi (NC0). Na slici 80 su prikazani apsorpcioni spektri preračunati iz spektara difuzne reflektance radi lakšeg tumačenja rezultata. U preseku odgovarajućih tangeni i x-ose dobijaju se vrednosti apsorpcionih granica, λ . Sve spektri ukazuju na apsorpciju TiO₂ u opsegu 300-400 nm, dok uzorci sa CdS apsorbuju i do 615 nm.



Slika 80. Apsorpcioni spektri preračunati iz spektara difuzne reflektance: a) čistog TiO_2 (NC0), b) NC1-24, c) NC1-72 d) NC2-24 i e) NC2-72.

S obzirom na to da je površina uzoraka optički hrapava, koristi se Taukova aproksimacija primenom Kubelka-Munk modela za određivanje širine zabranjene zone ispitivanih uzoraka. Kubelka-Munk (KM) model koristi relaciju između apsorpcionog koeficijenta, α , i širine zabranjene zone, E_G iz jednačine (19). Grafici prikazani na slici 81 su dobijeni korišćenjem KM funkcije $[F(R)hv]^{1/2}$ u zavisnosti od hv , gde je $F(R) = \alpha = (1 - R)^2/(2R)$, a R je procenat reflektovane svetlosti. U odnosu na čist TiO_2 , CdS/TiO_2 nanokompoziti imaju manje vrednosti E_G .



Slika 81. Taukovi grafici uzoraka: a) čistog TiO_2 (NC0), b) NC1-24, c) NC1-72, d) NC2-24 i e) NC2-72.

U tabeli 11 su sumirani rezultati izmerenih apsorpcionih granica, λ , i širine zabranjenih zona, E_G , dobijenih Taukovom metodom. Apsorpcione granice, λ , za uzorke NC2-24 i NC2-72 su veće od karakteristične vrednosti za CdS_{bulk} (520 nm), što može biti posledica superpozicije interferencijskih talasa koji potiču od TiO_2 i/ili CdS/TiO_2 strukture. Interfencijski talasi se mogu pripisati samoj strukturi filmova koji se sastoje od uspravno orijentisanih nanocevi u odnosu na supstrat titana. Na apsorbanču utiče se samo indeks refleksije materijala već i debljina filma koji se ispituje [215]. Sem toga, struktura periodično uređenih TiO_2 nanocevi podseća na kvazi-fotonične kristale što može prouzrokovati poboljšanje apsorpcije u vidljivom delu spektra dobijenih nanostrukturnih uzoraka [152].

Slične hibridne strukture dobijene korišćenjem različitih bifunkcionalnih vezujućih reagenasa (CdS kvantne tačke sa TGA kao surfaktantom deponovane na nanocevi TiO_2 površinski modifikovanim dimetilamonijum-hloridom [152] i CdS kvantne tačke

stabilisane tributilfosfinom deponovane na TiO₂ nanocevi uz pomoć DMSA [153]) pokazuju dodatni uticaj vezujućih reagensa na optička svojstva CdS/TiO₂ kompozita.

Tabela 9. Vrednosti apsorpcionih granica, λ , uzoraka NC0, NC2-24, NC4-24, NC2-72 i NC4-72 i širine zabranjenih zona, E_G , dobijenih Taukovom metodom

Uzorak	λ , nm	E_G , eV
NC0	414	3,00
NC1-24	507	2,53
NC1-72	520	2,40
NC2-24	585	2,44
NC2-72	615	2,00

Ovom studijom je pokazano da jednostavnom metodom deponovanja CdS kvantnih tačaka na TiO₂ nanocevi uz pomoć MS kao vezujućeg reagensa se mogu poboljšati apsorpciona svojstva TiO₂, što je korisno u primeni fotonaponskog efekta.

10 ZAKLJUČAK

Predmet ove doktorske disertacije je proučavanje uticaja parametara različitih tehnika deponovanja CdS na poboljšanje optičkih svojstva nanocevi TiO₂. Nanocevi TiO₂ su dobijene postupkom anodizacije pločica titana, kao i spaterovanog Ti na FTO staklo u cilju dobijanja transparentne fotoanode za ozračivanje ispitivanih solarnih ćelija sa prednje strane ka anodi. Filmovi sa uspravno orijentisanim TiO₂ nanocevima korišćeni su kao supstrati za depoziciju CdS PLD tehnikom, MAPLE tehnikom i hemijskom depozicijom uz pomoć merkapto-silana kao vezujućeg reagensa. Rezultati prikazi u ovoj disertaciji jasno dokazuju da je PLD tehnika odgovarajuća i efikasna tehnika za kontrolisanu depoziciju CdS unutar i između nanocevi TiO₂, dobijenih anodizacijom pločice titana. FESEM analiza je pokazala da primenom 1000 pulseva lasera dolazi do zatvranja nanocevi, što može smanjiti redukciju CdS elektrolitom i negativno uticati na performanske solarne ćelije sa takvom fotoanodom. Primenom 250 i 500 pulsnih lasera prilikom depozicije CdS zadržana je nanoporozna struktura sa uočljivim smanjenjem veličine pora, odnosno zadebljavanjem zidova nanocevi. EDS analiza je dokazala da je deponovani CdS u stehiometrijskom odnosu i da se količina CdS povećava sa povećanjem broja pulseva lasera. EFTEM analizom dobijenih CdS/TiO₂ nanokompozita uzdužno do dna nanocevi i odozgo od vrhova nanocevi određena je raspodela deponovanog CdS. Merenjem difuzne reflektance CdS/TiO₂ nanokompozita pokazano je da prisustvo CdS značajno proširuje apsorpcioni opseg TiO₂ nanocevi ka vidljivom delu spektra. Ispitivanje strujno-naponskih karakteristika pri simuliranom Sunčevom zračenju sklopljenih solarnih ćelija od CdS/TiO₂ fotoanode i Pt transparentne katode dokazan je fotonaponski efekat dobijenih struktura. Dobijene vrednosti gustina struja ($I_{sc} = 0,04 \text{ mA/cm}^2$) i napona ($V_{oc} = 0,25 \text{ V}$) za obe fotoanode su male u odnosu na literaturne za sličnu konfiguraciju, što se pre svega pripisuje orijentaciji solarne ćelije prilikom testiranja. Ozračivanje ćelije je moralo da bude sa zadnje strane ka platinskoj katodi koja je samo 40 % transparentna, što znači

da samo 40 % upadnog zračenja dospeva do fotoanode. Osim toga, pretpostavlja se da su male vrednosti gustine struje posledica rekombinacije nosilaca naelektrisanja unutar samog CdS.

Anodizacijom titana spaterovanog na FTO staklo dobijene su nanocevi unutrašnjeg prečnika ~60 nm, koje su žarene da bi se formirala anatas faza. Dobijeni transparentni filmovi sa TiO₂ nanocevima su poslužili za depoziciju CdS PLD metodom. XRD analizom je pokazano da deponovani CdS ima heksagonalnu strukturu i da su formirane čestice nanometarskih dimenzija. Rezultati SEM i EDS analize su pokazali da se menjanjem broja primenjenih pulseva prilikom pulsne laserske depozicije CdS na TiO₂ nanocevi može uticati na morfologiju i sastav dobijenih CdS/TiO₂ fotoanoda. Optimalni broj pulseva od 150 je omogućio najbolji fotonaponski odziv sklopljenih solarnih ćelija sa CdS/TiO₂ fotoanodom i PbS katodom.

Kvantne tačke CdS deponovane su na nanocevi TiO₂ dobijene anodizacijom spaterovanog titana na FTO staklu, i MAPLE tehnikom. FESEM analizom je utvrđeno da je unutrašnji prečnik nanocevi ~ 60-70 nm, a debljina sloja nanocevi ~3 μm. Žarenjem na 450°C sintetisane amorfne nanocevi su prevedene u kristalnu, bolje provodnu anatas fazu, čije prisustvo je potvrđeno XRD analizom. Za MAPLE depoziciju sintetisani su solovi kvantnih tačaka CdS pomoću DMSO, bez i sa primenom mikrotalasa. Primenom mikrotalasnog zračenja na Cd²⁺/DMSO rastvor, stvaranje nukleusa CdS je inicirano oslobađanjem S²⁻ jona iz DMSO, na čijoj površini se formira Cd(S)-DMSO kompleks. Dakle, DMSO je poslužio i kao matrica za MAPLE depoziciju i kao izvor S²⁻ jona pri sintezi CdS kvantnih tačaka. Korišćenjem modela efektivne mase, izračunata je veličina kvantnih tačaka. Dobijene vrednosti 3,16 (uzorak bez primene mikrotalasa) i 3,36 nm (uzorak sa primenom mikrotalasa), su približno jednake vrednostima koje su dobijene transmisionom elektronskom mikroskopijom. Kod oba sintetisana sola je dokazan kvantni efekat, jer je izmerena apsorpciona granica u oba slučaja < 512 nm. Na FTIR spektru je uočeno prisustvo grupa koje ukazuju da je došlo do stvaranja CdS, kao i Cd(S)-DMSO kompleksa na površini CdS nukleusa pri

mikrotalasnom zračenju. MAPLE tehnikom su kvantne tačke CdS deponovane na prethodno dobijene nanocevi TiO₂. Na osnovu SEM slika uočeno je da je došlo do smanjenja veličine pora kod nanocevi, što je posledica deponovanja. Prisustvo Cd i S na nanocevima TiO₂ posle depozicije potvrđeno je pomoću EDS analize, kao i da je sadržaj Cd i S veći u slučaju korišćenja uzorka CdS koji su bili izloženi mikrotalasima. Nakon sklapanja solarnih ćelija, ispitivane su njihove *I-V* karakteristike. Maksimalna vrednost gustine struje za solarnu ćeliju dobijenu korišćenjem CdS sola sintetisanog bez mikrotalasa je 0,016 mA/cm² odnosno 0,042 mA/cm² za solarnu ćeliju dobijenu korišćenjem CdS sola sintetisanog primenom mikrotalasnom zračenja, u oba slučaja za broj pulseva lasera od 3000. Bolje PV performance solarnih ćelija dobijenih korišćenjem CdS sola sintetisanog primenom mikrotalasnog zračenja se objašnjava činjenicom da se oko CdS kvantnih tačaka tretiranih mikrotalasima formira kompleks Cd(S)-DMSO koji poboljšava kontakt između CdS i nanocevi TiO₂. Bolji CdS/TiO₂ kontakt omogućava bolji prenos elektrona što obezbeđuje i bolje PV performance solarnih ćelija.

Uticaj dopiranja TiO₂ filmova azotom na apsorpciona svojstva ispitivana su merenjem difuzne reflektance. TiO₂ filmovi su dobijeni anodizacijom spaterovanog titana na FTO staklu. Nedopirani filmovi su dobijeni žarenjem u vazduhu, dok su azotom dopirani filmovi dobijeni žarenjem u amonijaku. XPS analizom pre i posle jonskog rasprašivanja je dokazano da je N inkorporiran intersticijski i supstitucijski u TiO₂, pri čemu se supstitucijski doprinos povećava nakon jonskog rasprašivanja. U drugom delu ove studije ispitivan je uticaj mikrotalasnog zračenja primenjenog nakon sinteze CdS kvantnih tačaka u DMSO. EDS analizom je pokazano da je primenom 10000 pulseva lasera korišćenjem MAPLE tehnike deponovan CdS u odnosu at.% Cd:S = 0,17, dok je FESEM analiza pokazala da je nanotubularna struktura zadržana i nakon MAPLE depozicije CdS. Poređenjem dobijenih DRS spektara filmova bez i sa CdS na nedopiranim i dopiranim filmovima sa TiO₂ nanocevima, dokazano je da se apsorpciona granica deponovanjem CdS pomera sa 380 nm na 535 nm za nedopirani TiO₂, dok se za dopiranim TiO₂ pomera sa 507 nm na 603.

U okviru ove doktorske disertacije je izučavana i primena merkapto-silana (MS) kao vezujućeg reagensa pri deponovanju CdS na nanocevi TiO_2 . Ovom studijom je pokazano da je za sintezu stabilnih koloida nanočestica CdS potrebno 0,01-0,02 mM MS, dok pri većim koncentracijama MS dolazi do flokulacije CdS. Merenjem apsorpcionih spektara stabilnih koloida dokazano je da su dobijene čestice u domenu kvantnih tačaka, te je korišćen model efektivne mase (EMM) za aproksimaciju veličine čestica. Izračunato je da su čestice veličine 5-6 nm. TEM i SAED analize su omogućile direktan uvid u raspodelu veličina čestica i njihovog faznog sastava. Čestice stabilisane sa 0,01 mM MS su ~ 3 nm i imaju kubnu strukturu, dok čestice sintetisane sa 0,02 mM MS su ~ 4 nm i imaju mešovitu fazu kubne i heksagonalne, sa dominantnom heksagonalnom. Ova studija je pokazala da koncentracija upotrebljenog surfaktanta MS ima uticaj ne samo na veličinu dobijenih nanočestica CdS već i na njihov fazni sastav.

Dobijene CdS kvantne tačke su deponovane na nanocevi dobijene anodizacijom titana, čiji prečnik je bio ~ 90 nm. Variranjem vremena potapanja supstrata sa TiO_2 u odgovarajuće koloide imalo je uticaj ne samo na morfologiju dobijenih nanokompozita već i na optička svojstva, čime je dokazano da MS efikasno vezuje CdS za TiO_2 . Kod potapanja od 72 h primećeno je sporadično zatvaranje otvora nanocevi CdS depozitom. Optičke karakteristike sintetisanih nanokompozita su ukazale na sposobnost dobijene strukture da apsorbuje vidljivi deo spektra preko granice očekivane za prisutne konstituente, što može biti posledica uređene porozne strukture sa nanocevima TiO_2 , koja podseća na kvazi-fotoničan kristal. Dalja istraživanja su usmerena u pravcu dobijanja transparentnih fotoanoda sa nanocevima TiO_2 i deponovanim kvantnim tačkama CdS uz pomoć MS kao vezujućeg reagensa.

Rezultati ove doktorske disertacije su pokazali da se PLD metodom, kao i MAPLE tehnikom može deponovati CdS na nanocevi TiO_2 , utičući na proširenje apsorpcionog opsega u vidljivi deo spektra, u odnosu na čist TiO_2 . Sem toga, dokazano je da je

merkpto-silan efikasan kao vezujuću reagens za ex-situ depoziciju kvantnih tačaka CdS na nanocevi TiO₂.

LITERATURA

- [1] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Wiley, 2003.
- [2] J. Jean, P. R. Brown, R. L. Jaffe, T. Buonassisi, V. Bulović, "Pathways for solar photovoltaics," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 1200–1219, 2015.
- [3] L. L. Kazmerski, "Photovoltaics: A review of cell and module technologies," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 1, no. 1–2, pp. 71–170, 1997.
- [4] G. L. Mor, C. A. Grimes, *TiO₂ Nanotube Arrays Synthesis, Properties, and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [5] S. Emin, S. P. Singh, L. Han, N. Satoh, A. Islam, "Colloidal quantum dot solar cells," *Sol. Energy*, vol. 85, no. 6, pp. 1264–1282, 2011.
- [6] D. H. Purnomo Sidi Priambodo, Didik Sukoco, Wahyudi Purnomo, Harry Sudiby, "Solar Cells - Research and Application Perspective," Arturo Morales-Acevedo, Ed. InTech CC BY, 2013.
- [7] K. A. Emery, C. R. Osterwald, "Solar cell efficiency measurements," *Sol. Cells*, vol. 17, no. 2–3, pp. 253–274, 1986.
- [8] J. T. Z. Chen, T. G. Deutsch, H. N. Dinh, K. Domen, K. Emery, A. J. Forman, N. Gaillard, R. Garland, C. Heske, T. F. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarsstein, E. Miller, K. Takanabe, "Incident Photon-to-Current Efficiency and Photocurrent Spectroscopy," *Photoelectrochem. Water Split.*, pp. 87–97, 2013.
- [9] B. O'Regan, M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, pp. 737–740, 1991.
- [10] F. Sohrabi, A. Nikniazi, H. Movia, *Solar Cells - Research and Application Perspective, Optimization of Third Generation Nanostructured Silicon- Based Solar Cells*. InTech open platform, CC BY licence, 2013.
- [11] Y. L. Lee, Y. S. Lo, "Highly efficient quantum-dot-sensitized solar cell based on co-sensitization of CdS/CdSe," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 4, pp. 604–609, 2009.
- [12] M. Gratzel, "Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 365, no. 1853, pp. 993–1005, 2007.

- [13] Y. C. Park, E. H. Kong, Y. J. Chang, B. G. Kum, H. M. Jang, "Tertiary hierarchically structured TiO₂ for CdS quantum-dot-sensitized solar cells," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 21, pp. 7371–7376, 2011.
- [14] C. Sima, C. Grigoriu, S. Antohe, "Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 2, pp. 595–597, 2010.
- [15] D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 855–874, 2011.
- [16] A. S. Attar, M. S. Ghamsari, F. Hajiesmaeilbaigi, S. Mirdamadi, K. Katagiri, K. Koumoto, "Synthesis and characterization of anatase and rutile TiO₂ nanorods by template-assisted method," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 17, pp. 5924–5929, 2008.
- [17] W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- [18] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, "New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 38, pp. 20382–20386, 2014.
- [19] H. Tang, R. Sanjinès, P. E. Schmid, F. Lévy, "Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 4, p. 2042, 1994.
- [20] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, "TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, 2011.
- [21] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, "Formation of Titanium Oxide Nanotube," *Langmuir*, vol. 14, no. 12, pp. 3160–3163, 1998.
- [22] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C. A. Grimes, "A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 14, pp. 2011–2075, 2006.
- [23] D. Kuang, J. Brillet, P. Chen, M. Takata, S. Uchida, H. Miura, K. Sumioka, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, "Application of Highly Ordered TiO₂ Sensitized Solar Cells," *ACS Nano*, vol. 2, no. 6, pp. 1113–1116, 2008.
- [24] J. Zhang, C. Tang, J. H. Bang, "CdS/TiO₂-SrTiO₃ heterostructure nanotube arrays for improved solar energy conversion efficiency," *Electrochem. Commun.*, vol. 12, no. 8, pp. 1124–1128, 2010.

- [25] T. Dittrich, A. Belaidi, A. Ennaoui, "Concepts of inorganic solid-state nanostructured solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 6, pp. 1527–1536, 2011.
- [26] D. R. Baker, P. V. Kamat, "Photosensitization of TiO₂ nanostructures with CdS quantum dots: Particulate versus tubular support architectures," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 5, pp. 805–811, 2009.
- [27] M. Enachi, I. Tiginyanu, V. Sprincean, V. Ursaki, "Self-organized nucleation layer for the formation of ordered arrays of double-walled TiO₂ nanotubes with temperature controlled inner diameter," *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 4, no. 5–6, pp. 100–102, 2010.
- [28] P. Hoyer, "Formation of a titanium dioxide nanotube array," *Langmuir*, vol. 12, no. 6, pp. 1411–1413, 1996.
- [29] B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, C. R. Martin, "Sol- Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro-and Nanostructures," *Chem. Mater*, vol. 9, no. 11, pp. 2544–2550, 1997.
- [30] T. Maiyalagan, B. Viswanathan, U. V. Varadaraju, "Fabrication and characterization of uniform TiO₂ nanotube arrays by sol-gel template method," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 7, pp. 705–708, 2006.
- [31] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, "Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing," *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 15, pp. 1307–1311, 1999.
- [32] G. S. Kim, H. K. Seo, V. P. Godble, Y. S. Kim, O.B. Yang, H. S. Shin, "Electrophoretic deposition of titanate nanotubes from commercial titania nanoparticles: Application to dye-sensitized solar cells," *Electrochem. Commun.*, vol. 8, no. 6, pp. 961–966, 2006.
- [33] J. Xu, C. Jia, B. Cao, W. F. Zhang, "Electrochemical properties of anatase TiO₂ nanotubes as an anode material for lithium-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 28, pp. 8044–8047, 2007.
- [34] Y. Suzuki, S. Yoshikawa, "Synthesis and Thermal Analyses of TiO₂-Derived Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Method," *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 04, pp. 982–985, 2004.
- [35] H. Pan, J. Qian, A. Yu, M. Xu, L. Tu, Q. Chai, X. Zhou, "TiO₂ wedgy nanotubes array films for photovoltaic enhancement," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 11, pp. 5059–5063, 2011.

- [36] A. Hu, H. Li, Z. Jia, Z. Xia, "TiO₂ nanorods branched on fast-synthesized large clearance TiO₂ nanotube arrays for dye-sensitized solar cells," *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 11, pp. 2936–2940, 2011.
- [37] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 5, pp. 353–389, 2003.
- [38] K. O. Awitor, S. Rafqah, G. Géranton, Y. Sibaud, P. R. Larson, R. S. P. Bokalawela, J. D. Jernigen, M. B. Johnson, "Photo-catalysis using titanium dioxide nanotube layers," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 199, no. 2–3, pp. 250–254, 2008.
- [39] Y. K. Lai, L. Sun, C. Chen, C. G. Nie, J. Zuo, C. J. Lin, "Optical and electrical characterization of TiO₂ nanotube arrays on titanium substrate," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 4, pp. 1101–1106, 2005.
- [40] J. Zhao, X. Wang, R. Chen, L. Li, "Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation," *Solid State Commun.*, vol. 134, no. 10, pp. 705–710, 2005.
- [41] X. F. Xiao, T. Tian, R. F. Liu, H. De She, "Influence of titania nanotube arrays on biomimetic deposition apatite on titanium by alkali treatment," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 106, no. 1, pp. 27–32, 2007.
- [42] M. Zlamal, J. M. Macak, P. Schmuki, J. Krýsa, "Electrochemically assisted photocatalysis on self-organized TiO₂ nanotubes," *Electrochem. Commun.*, vol. 9, no. 12, pp. 2822–2826, 2007.
- [43] G. A. Crawford, N. Chawla, K. Das, S. Bose, A. Bandyopadhyay, "Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO₂ nanotubes on titanium substrate," *Acta Biomater.*, vol. 3, no. 3 SPEC. ISS., pp. 359–367, 2007.
- [44] G. A. Crawford, N. Chawla, "Tailoring TiO₂ nanotube growth during anodic oxidation by crystallographic orientation of Ti," *Scr. Mater.*, vol. 60, no. 10, pp. 874–877, 2009.
- [45] G. A. Crawford, N. Chawla, J. E. Houston, "Nanomechanics of biocompatible TiO₂ nanotubes by Interfacial Force Microscopy (IFM)," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 2, no. 6, pp. 580–587, 2009.
- [46] S. H. Kang, J. Y. Kim, H. S. Kim, Y. E. Sung, "Formation and mechanistic study of self-ordered TiO₂ nanotubes on Ti substrate," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 14, no. 1, pp. 52–59, 2008.

- [47] V. M. Prida, E. Manova, V. Vega, M. Hernandez-Velez, P. Aranda, K. R. Pirota, M. Vázquez, E. Ruiz-Hitzky, "Temperature influence on the anodic growth of self-aligned Titanium dioxide nanotube arrays," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 316, no. 2 SPEC. ISS., pp. 110–113, 2007.
- [48] M. Bestetti, S. Franz, M. Cuzzolin, P. Arosio, P. L. Cavallotti, "Structure of nanotubular titanium oxide templates prepared by electrochemical anodization in H₂SO₄/HF solutions," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 13, pp. 5253–5258, 2007.
- [49] S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki, "TiO₂ nanotubes: Tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes," *Electrochem. Commun.*, vol. 8, no. 8, pp. 1321–1325, 2006.
- [50] A. Ghicov, H. Tsuchiya, J. M. Macak, P. Schmuki, "Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes," *Electrochem. Commun.*, vol. 7, no. 5, pp. 505–509, 2005.
- [51] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki, "Smooth anodic TiO₂ nanotubes," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 45, pp. 7463–7465, 2005.
- [52] H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Taveira, E. Balaur, A. Ghicov, K. Sirotna, P. Schmuki, "Self-organized TiO₂ nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes," *Electrochem. Commun.*, vol. 7, no. 6, pp. 576–580, 2005.
- [53] K. S. Raja, T. Gandhi, M. Misra, "Effect of water content of ethylene glycol as electrolyte for synthesis of ordered titania nanotubes," *Electrochem. Commun.*, vol. 9, no. 5, pp. 1069–1076, 2007.
- [54] H. H. Park, I. S. Park, K. S. Kim, W. Y. Jeon, B. K. Park, H. S. Kim, T. S. Bae, M. H. Lee, "Bioactive and electrochemical characterization of TiO₂ nanotubes on titanium via anodic oxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 20, pp. 6109–6114, 2010.
- [55] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, "TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 11, no. 1–2, pp. 3–18, 2007.
- [56] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. G. Ong, C. A. Grimes, "Fabrication of hydrogen sensors with transparent titanium oxide nanotube-array thin films as sensing elements," *Thin Solid Films*, vol. 496, no. 1, pp. 42–48, 2006.

- [57] J. B. Chen, C. W. Wang, B. H. Ma, Y. Li, J. Wang, R. S. Guo, W. M. Liu, "Field emission from the structure of well-aligned TiO₂/Ti nanotube arrays," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 15, pp. 4390–4393, 2009.
- [58] P. Roy, S. P. Albu, P. Schmuki, "TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: Higher efficiencies by well-defined tube tops," *Electrochem. Commun.*, vol. 12, no. 7, pp. 949–951, 2010.
- [59] N. Vaenas, T. Stergiopoulos, A. G. Kontos, V. Likodimos, N. Boukos, P. Falaras, "Sensitizer activated solar cells based on self-organized TiO₂ nanotubes," *Microelectron. Eng.*, vol. 90, pp. 62–65, 2012.
- [60] S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, D. LeClere, A. T. Valota, P. Skeldon, G. E. Thompson, "A lithographic approach to determine volume expansion factors during anodization: Using the example of initiation and growth of TiO₂-nanotubes," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 24, pp. 5942–5948, 2009.
- [61] J. R. Gonzalez, R. Alcantara, F. Nacimiento, G. F. Ortiz, J. L. Tirado, "Self-Organized, Anatase, Double-Walled Nanotubes Prepared by Anodization under Voltage Ramp as Negative Electrode for Aqueous Sodium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 2, pp. A3007–A3012, 2014.
- [62] H. Wu, Z. Zhang, "High photoelectrochemical water splitting performance on nitrogen doped double-wall TiO₂ nanotube array electrodes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 21, pp. 13481–13487, 2011.
- [63] H. Li, J. Xing, Z. Xia, J. Chen, "Double-walled TiO₂ nanotubes prepared with NH₄BF₄ based electrolyte and their photoelectrochemical performance," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 44, p. 23214, 2014.
- [64] G. Ali, H. J. Kim, J. J. Kim, S. O. Cho, "Controlled fabrication of porous double-walled TiO₂ nanotubes via ultraviolet-assisted anodization," *Nanoscale*, pp. 0–5, 2014.
- [65] F. Zhang, S. Chen, Y. Yin, C. Lin, C. Xue, "Anodic formation of ordered and bamboo-type TiO₂ anotubes arrays with different electrolytes," *J. Alloys Compd.*, vol. 490, no. 1–2, pp. 247–252, 2010.
- [66] J. Lin, J. Chen, X. Chen, "Facile fabrication of free-standing TiO₂ nanotube membranes with both ends open via self-detaching anodization," *Electrochem. Commun.*, vol. 12, no. 8, pp. 1062–1065, 2010.
- [67] R. Beranek, H. Tsuchiya, T. Sugishima, J. M. Macak, L. Taveira, S. Fujimoto, H. Kisch, P. Schmuki, "Enhancement and limits of the photoelectrochemical

- response from anodic TiO₂ nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 24, pp. 1–3, 2005.
- [68] Y. X. Tang, J. Tao, Y. Y. Zhang, T. Wu, H. J. Tao, Y. R. Zhu, "Preparation of TiO₂ nanotube on glass by anodization of Ti films at room temperature," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 19, no. 1, pp. 192–198, 2009.
- [69] D. Kim, S. Fujimoto, P. Schmuki, H. Tsuchiya, "Nitrogen doped anodic TiO₂ nanotubes grown from nitrogen-containing Ti alloys," *Electrochem. Commun.*, vol. 10, no. 6, pp. 910–913, 2008.
- [70] M. Zhong, D. Yang, J. Zhang, J. Shi, X. Wang, C. Li, "Improving the performance of CdS/P3HT hybrid inverted solar cells by interfacial modification," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 96, no. 1, pp. 160–165, 2012.
- [71] J. H. Park, T. W. Lee, M. G. Kang, "Growth, detachment and transfer of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays: use in dye-sensitized solar cells.," *Chem. Commun. (Camb.)*, no. 25, pp. 2867–2869, 2008.
- [72] G. Li, Z. Q. Liu, J. Lu, L. Wang, Z. Zhang, "Effect of calcination temperature on the morphology and surface properties of TiO₂ nanotube arrays," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 16, pp. 7323–7328, 2009.
- [73] P. Roy, D. Kim, I. Paramasivam, P. Schmuki, "Improved efficiency of TiO₂ nanotubes in dye sensitized solar cells by decoration with TiO₂ nanoparticles," *Electrochem. Commun.*, vol. 11, no. 5, pp. 1001–1004, 2009.
- [74] S. Wang, J. Zhang, S. Chen, H. Yang, Y. Lin, X. Xiao, X. Zhou, X. Li, "Conversion enhancement of flexible dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanotube arrays with TiO₂ nanoparticles by electrophoretic deposition," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 17, pp. 6184–6188, 2011.
- [75] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*. San Dijego, Kalifornija: Academic Press, 1992.
- [76] S. H. Kang, H. S. Kim, J. Y. Kim, Y. E. Sung, "Enhanced photocurrent of nitrogen-doped TiO₂ film for dye-sensitized solar cells," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 1, pp. 422–426, 2010.
- [77] I. Takahashi, D. J. Payne, R. G. Palgrave, R. G. Egdell, "High resolution X-ray photoemission study of nitrogen doped TiO₂ rutile single crystals," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 454, no. 4–6, pp. 314–317, 2008.

- [78] X. Zhang, F. Liu, Q. L. Huang, G. Zhou, Z. S. Wang, "Dye-sensitized W-doped TiO₂ solar cells with a tunable conduction band and suppressed charge recombination," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 25, pp. 12665–12671, 2011.
- [79] N. M. Thuy, D. Q. Van, L. Thi, H. Hai, "The Visible Light Activity of the TiO₂ and TiO₂ : V⁴⁺ Photocatalyst," *Nanomater. Nanotechnol.*, vol. L, pp. 1–8, 2012.
- [80] S. Zhang, Y. Chen, Y. Yu, H. Wu, S. Wang, B. Zhu, W. Huang, S. Wu, "Synthesis, characterization of Cr-doped TiO₂ nanotubes with high photocatalytic activity," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 10, no. 5, pp. 871–875, 2008.
- [81] A. Ghicov, B. Schmidt, J. Kunze, P. Schmuki, "Photoresponse in the visible range from Cr doped TiO₂ nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 433, no. 4–6, pp. 323–326, 2007.
- [82] Y. Su, S. Chen, X. Quan, H. Zhao, Y. Zhang, "A silicon-doped TiO₂ nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5 part 1, pp. 2167–2172, 2008.
- [83] R. P. Vitiello, J. M. Macak, A. Ghicov, H. Tsuchiya, L. F. P. Dick, P. Schmuki, "N-Doping of anodic TiO₂ nanotubes using heat treatment in ammonia," *Electrochem. Commun.*, vol. 8, no. 4, pp. 544–548, 2006.
- [84] R. Hahn, A. Ghicov, J. Salonen, V.-P. Lehto, P. Schmuki, "Carbon doping of self-organized TiO₂ nanotube layers by thermal acetylene treatment," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 10, p. 105604, 2007.
- [85] A. Ghicov, J. M. Macak, H. Tsuchiya, J. Kunze, V. Haeublein, L. Frey, P. Schmuki, "Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO₂ nanotubes," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. 1080–1082, 2006.
- [86] J. Hu, M. Ameen, G. Leusink, D. Webb, J. Hillman, "Electrical properties of Ti/TiN films prepared by chemical vapor deposition and their applications in submicron structures as contact and barrier materials," *Thin Solid Films*, vol. 308–309, pp. 589–593, 1997.
- [87] R. P. Antony, T. Mathews, P. K. Ajikumar, D. N. Krishna, S. Dash, A. K. Tyagi, "Electrochemically synthesized visible light absorbing vertically aligned N-doped TiO₂ nanotube array films," *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 12, pp. 4491–4497, 2012.
- [88] K. Shankar, K. C. Tep, G. K. Mor, C. A. Grimes, "An electrochemical strategy to incorporate nitrogen in nanostructured TiO₂ thin films: modification of bandgap

- and photoelectrochemical properties," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 11, pp. 2361–2366, 2006.
- [89] R. Beranek, J. M. Macak, M. Gärtner, K. Meyer, P. Schmuki, "Enhanced visible light photocurrent generation at surface-modified TiO₂ nanotubes," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 9, pp. 2640–2646, 2009.
- [90] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*. Oxford: Pergamon Press, Boston, 1998.
- [91] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides," *Science*, vol. 293, no. 5528, pp. 269–271, 2001.
- [92] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, "Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 8, pp. 1–4, 2004.
- [93] A. Ghicov, S. Aldabergenova, H. Tsuchiya, P. Schmuki, "TiO₂-Nb₂O₅ nanotubes with electrochemically tunable morphologies," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 45, no. 42, pp. 6993–6996, 2006.
- [94] K. Yasuda, P. Schmuki, B. K. Yasuda, "Formation of Self-Organized Zirconium Titanate Nanotube Layers by Alloy Anodization," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 13, pp. 1757–1760, 2007.
- [95] K. Yasuda, P. Schmuki, "Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in (NH₄)₂SO₄/NH₄F electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 12, pp. 4053–4061, 2007.
- [96] X. J. Feng, J. M. Macak, S. P. Albu, P. Schmuki, "Electrochemical formation of self-organized anodic nanotube coating on Ti-28Zr-8Nb biomedical alloy surface," *Acta Biomater.*, vol. 4, no. 2, pp. 318–323, 2008.
- [97] H. Tsuchiya, J. M. Macak, A. Ghicov, P. Schmuki, "Self-organization of anodic nanotubes on two size scales," *Small*, vol. 2, no. 7, pp. 888–891, 2006.
- [98] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, A. Ghicov, P. Schmuki, "Self-organized nanotubular oxide layers on Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V formed by anodization in NH₄F solutions," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 75, no. 4, pp. 928–933, 2005.
- [99] H. Tsuchiya, S. Berger, J. M. Macak, A. Ghicov, P. Schmuki, "Self-organized porous and tubular oxide layers on TiAl alloys," *Electrochem. Commun.*, vol. 9, no. 9, pp. 2397–2402, 2007.

- [100] W. R. Algar, A. J. Tavares, U. J. Krull, "Beyond labels: A review of the application of quantum dots as integrated components of assays, bioprobes, and biosensors utilizing optical transduction," *Anal. Chim. Acta*, vol. 673, no. 1, pp. 1–25, 2010.
- [101] A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, J. C. Johnson, "Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6873–6890, 2010.
- [102] L. E. Brus, "A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites," *J. Chem. Phys.*, vol. 79, pp. 5566–5571, 1983.
- [103] L. E. Brus, "Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state," *J. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 1984, p. 4403, 1984.
- [104] A. Nozik, "Quantum dot solar cells," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 14, no. 1–2, pp. 115–120, 2002.
- [105] I. Mora-Seró, J. Bisquert, T. Dittrich, A. Belaidi, A. S. Susha, A. L. Rogach, "Photosensitization of TiO₂ layers with CdSe quantum dots: Correlation between light absorption and photoinjection," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 40, pp. 14889–14892, 2007.
- [106] H. K. Jun, M. A. Careem, A. K. Arof, "Quantum dot-sensitized solar cells-perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 22, pp. 148–167, 2013.
- [107] Q. Zhu, J. Chen, M. Xu, S. Tian, H. Pan, J. Qian, X. Zhou, "Microsphere assembly of rutile TiO₂ hierarchically hyperbranched nanorods: CdS sensitization and photovoltaic properties," *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 6, pp. 1299–1303, 2011.
- [108] S. K. Haram, B. M. Quinn, A. J. Bard, "Electrochemistry of CdS nanoparticles: a correlation between optical and electrochemical band gaps," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 36, pp. 8860–8861, 2001.
- [109] Y. Xu, M. A. A. Schoonen, "The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals," *Am. Mineral.*, vol. 85, pp. 543–556, 2000.
- [110] H. Wang, Y. Bai, H. Zhang, Z. Zhang, J. Li, L. Guo, "CdS Quantum Dots-Sensitized TiO₂ Nanorod Array on Transparent Conductive Glass Photoelectrodes," *Society*, pp. 16451–16455, 2010.

- [111] I. O. Masao Kaneko, Ed., *Photocatalysis: science and technology*. Springer Berlin Heidelberg, 2002.
- [112] C. Wang, L. Sun, K. Xie, C. Lin, "Controllable incorporation of CdS nanoparticles into TiO₂ nanotubes for highly enhancing the photocatalytic response to visible light," *Sci. China, Ser. B Chem.*, vol. 52, no. 12, pp. 2148–2155, 2009.
- [113] K. Zhang, L. Guo, "Metal sulphide semiconductors for photocatalytic hydrogen production," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 7, p. 1672, 2013.
- [114] P. K. Santra, P. V. Kamat, "Mn-doped quantum dot sensitized solar cells: A strategy to boost efficiency over 5%," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 5, pp. 2508–2511, 2012.
- [115] T. Zeng, H. Tao, X. Sui, X. Zhou, X. Zhao, "Growth of free-standing TiO₂ nanorod arrays and its application in CdS quantum dots-sensitized solar cells," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 508, no. 1–3, pp. 130–133, 2011.
- [116] M. Shalom, S. Dor, S. Rühle, L. Grinis, A. Zaban, "Core/CdS Quantum Dot/Shell Mesoporous Solar Cells with Improved Stability and Efficiency Using an Amorphous TiO₂ Coating," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 9, pp. 3895–3898, 2009.
- [117] M. Shalom, J. Albero, Z. Tachan, E. Martínez-Ferrero, A. Zaban, E. Palomares, "Quantum dot-dye bilayer-sensitized solar cells: Breaking the limits imposed by the low absorbance of dye monolayers," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 7, pp. 1134–1138, 2010.
- [118] W. T. Sun, Y. Yu, H. Y. Pan, X. F. Gao, Q. Chen, L. M. Peng, "CdS Quantum Dots Sensitized TiO₂ Nanotube-Array Photoelectrodes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 4, pp. 1124–1125, 2008.
- [119] P. Sudhagar, J. H. Jung, S. Park, R. Sathyamoorthy, H. Ahn, Y. S. Kang, "Self-assembled CdS quantum dots-sensitized TiO₂ nanospheroidal solar cells: Structural and charge transport analysis," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 1, pp. 113–117, 2009.
- [120] Y. Y. Song, Q. L. Zhuang, C. Y. Li, H. F. Liu, J. Cao, Z. Da Gao, "CdS nanocrystals functionalized TiO₂ nanotube arrays: Novel electrochemiluminescence platforms for ultrasensitive immunosensors," *Electrochem. Commun.*, vol. 16, no. 1, pp. 44–48, 2012.
- [121] W. Lee, S. H. Kang, S. K. Min, Y. E. Sung, S. H. Han, "Co-sensitization of vertically aligned TiO₂ nanotubes with two different sizes of CdSe quantum dots for broad spectrum," *Electrochem. Commun.*, vol. 10, no. 10, pp. 1579–1582, 2008.

- [122] P. Lekha, A. Balakrishnan, K. R. V. Subramanian, S. V. Nair, "Size dependent electron transfer from CdTe quantum dots linked to TiO₂ thin films in quantum dot sensitized solar cells," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 141, no. 1, pp. 216–222, 2013.
- [123] Y. L. Lee, C. H. Chang, "Efficient polysulfide electrolyte for CdS quantum dot-sensitized solar cells," *J. Power Sources*, vol. 185, no. 1, pp. 584–588, 2008.
- [124] H. Lee, H. C. Leventis, S. J. Moon, P. Chen, S. Ito, S. A. Haque, T. Torres, F. Nüesch, T. Geiger, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, "PbS and CdS quantum dot-sensitized solid-state solar cells: 'Old concepts, new results,'" *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 17, pp. 2735–2742, 2009.
- [125] M. R. Narayan, "Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 1, pp. 208–215, 2012.
- [126] M. Seol, E. Ramasamy, J. Lee, K. Yong, "Highly efficient and durable quantum dot sensitized ZnO nanowire solar cell using noble-metal-free counter electrode," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 44, pp. 22018–22024, 2011.
- [127] Z. Yang, C. Y. Chen, C. W. Liu, C. L. Li, H. T. Chang, "Quantum dot-sensitized solar cells featuring CuS/CoS electrodes provide 4.1% efficiency," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 2, pp. 259–264, 2011.
- [128] Z. Tachan, M. Shalom, I. Hod, S. Rühle, S. Tirosh, A. Zaban, "PbS as a highly catalytic counter electrode for polysulfide-based quantum dot solar cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 13, pp. 6162–6166, 2011.
- [129] C. Lin, C. Teng, T. Li, Y. Lee, H. Teng, "Photoactive p-type PbS as a counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 1155–1162, 2013.
- [130] S. Rühle, M. Shalom, A. Zaban, "Quantum-dot-sensitized solar cells," *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 11, pp. 2290–2304, 2010.
- [131] L. Yang, C. McCue, Q. Zhang, E. Uchaker, Y. Mai, G. Cao, "Highly efficient quantum dot-sensitized TiO₂ solar cells based on multilayered semiconductors (ZnSe/CdS/CdSe)," *Nanoscale*, vol. 7, no. 7, pp. 3173–3180, 2015.
- [132] S. Banerjee, S. K. Mohapatra, P. Das, M. Misra, "Synthesis of coupled semiconductor by filling 1D TiO₂ nanotube with CdS," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 21, pp. 6784–6791, 2008.
- [133] S. Giménez, I. Mora-Seró, L. Macor, N. Guijarro, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, L. J. Diguna, Q. Shen, T. Toyoda, J. Bisquert, "Improving the performance of colloidal

- quantum-dot-sensitized solar cells," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 29, pp. 295204–295210, 2009.
- [134] R. S. Dibbell, D. F. Watson, "Distance-Dependent Electron Transfer in Tethered Assemblies of CdS Quantum Dots and TiO₂ Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 22, pp. 13511–13519, 2009.
- [135] S. Qian, C. Wang, W. Liu, Y. Zhu, W. Yao, X. Lu, "An enhanced CdS/TiO₂ photocatalyst with high stability and activity: Effect of mesoporous substrate and bifunctional linking molecule," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 13, p. 4945, 2011.
- [136] D. Lawless, S. Kapoor, D. Meisel, "Bifunctional capping of CdS nanoparticles and bridging to TiO₂," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, pp. 10329–10335, 1995.
- [137] E. M. Barea, M. Shalom, S. Giménez, I. Hod, I. Mora-Seró, A. Zaban, J. Bisquert, "Design of injection and recombination in quantum dot sensitized solar cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 19, pp. 6834–6839, 2010.
- [138] E. H. Sargent, "Colloidal quantum dot solar cells," *Nat. Photonics*, vol. 6, pp. 133–135, 2012.
- [139] J. C. Miller, *Laser Ablation: Principles and Applications*. Berlin: Springer Verlag, 1994.
- [140] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W.L. McLean, M. Croft, "Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, pp. 619–621, 1987.
- [141] Y. Zhang, H. Gu, S. Iijima "Single-wall carbon nanotubes synthesized by laser ablation in a nitrogen atmosphere," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, pp. 3827–3829, 1998.
- [142] D.B. Geohegan, A.A. Puretzky D. L. Rader, "Gas-Phase Nanoparticle Formation and Transport During Pulsed Laser Deposition of Y₁Ba₂Cu₃O_{7-d}," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, p. 3788, 1999.
- [143] T.J. Goodwin, V.L. Leppert, S.H. Risbud, I.M. Kennedy, H. W. H. Lee, "Synthesis of gallium nitride quantum dots through reactive laser ablation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 10, p. 3122, 1997.
- [144] M. B. Hans, U. Krebs, M. Weisheit, J. Faupel, E. Suske, T. Scharf, C. Fuhse, M. Stormer, K. Sturm, M. Seibt, H. Kijewski, D. Nelke, E. Panchenko, "Pulsed Laser

- Deposition (PLD) - a Versatile Thin Film Technique," *Adv. Solid State Phys.*, vol. 43, pp. 505–519, 2003.
- [145] G. K. Hubler, D. B. Chrisey, *Pulsed Laser Deposition of Thin Film*. New York: John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- [146] S.M. Metev, V. P. Veiko, *Laser Assisted Microtechnology*. Berlin: Springer, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [147] S. B. Krishna Moorthy, *Thin Film Structures in Energy Applications*. Switzerland, Springer International Publishing, 2015.
- [148] M. Karasik, Y. Aglitskiy, J. W. Bates, D. G. Colombant, D. M. Kehne, W. M. Manheimer, N. Metzler, J. Oh, A. J. Schmitt, V. Serlin, A. L. Velikovich, J. L. Weaver, S. T. Zalesak, S. P. Obenschain, "High Gain Direct Drive Target Designs and Supporting Experiments with KrF*," *Plasma and Fusion Res.*, vol. 8, pp. 1–5, 2013.
- [149] F. Bloisi, M. Barra, A. Cassinese, L. R. M. Vicari, "Matrix-assisted pulsed laser thin film deposition by using Nd:YAG laser," *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012.
- [150] A. Piqué, "The Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation (MAPLE) process: Origins and future directions," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 105, no. 3, pp. 517–528, 2011.
- [151] D. B. Chrisey, A. Piqué, R. A. McGill, J. S. Horwitz, B. R. Ringeisen, D. M. Bubb, P. K. Wu, "Laser deposition of polymer and biomaterial films," *Chem. Rev.*, vol. 103, no. 2, pp. 553–576, 2003.
- [152] F. X. Xiao, J. Miao, H. Y. Wang, B. Liu, "Self-assembly of hierarchically ordered CdS quantum dots–TiO₂ nanotube array heterostructures as efficient visible light photocatalysts for photoredox applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 39, p. 12229, 2013.
- [153] J. C. Kim, J. Choi, Y. B. Lee, J. H. Hong, J. I. Lee, J. W. Yang, W. I. Lee, N. H. Hur, "Enhanced photocatalytic activity in composites of TiO₂ nanotubes and CdS nanoparticles," *Chem. Commun. (Camb)*, no. 48, pp. 5024–5026, 2006.
- [154] R. S. Dibbell, D. G. Youker, D. F. Watson, "Excited-state electron transfer from CdS quantum dots to TiO₂ nanoparticles via molecular linkers with phenylene bridges," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 43, pp. 18643–18651, 2009.

- [155] H. Li, W. Y. Shih, W. H. Shih, "Synthesis and characterization of aqueous carboxyl-capped CdS quantum dots for bioapplications," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 7, pp. 2013–2019, 2007.
- [156] D. Gerion, F. Pinaud, S. C. Williams, W. J. Parak, D. Zanchet, S. Weiss, A. P. Alivisatos, "Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 37, pp. 8861–8871, 2001.
- [157] H. S. L. Spanhel, E. Arpac, "Semiconductor clusters in sol-gel process: synthesis and properties of CdS nanocomposites," *J. Noncrystalline solids*, vol. 148, pp. 657–662, 1992.
- [158] Q. Zhang, G. Cao, "Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells," *Nano Today*, vol. 6, no. 1, pp. 91–109, 2011.
- [159] A. Mathew, G. M. Rao, N. Munichandraiah, "Effect of TiO₂ electrode thickness on photovoltaic properties of dye sensitized solar cell based on randomly oriented Titania nanotubes," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 127, no. 1–2, pp. 95–101, 2011.
- [160] K. Prabakar, H. Seo, M. Son, H. Kim, "CdS quantum dots sensitized TiO₂ photoelectrodes," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 1, pp. 26–28, 2009.
- [161] Y. Liu, H. Zhou, B. Zhou, J. Li, H. Chen, J. Wang, J. Bai, W. Shanguan, W. Cai, "Highly stable CdS-modified short TiO₂ nanotube array electrode for efficient visible-light hydrogen generation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 167–174, 2011.
- [162] F. R. Cummings, L. J. Le Roux, M. K. Mathe, D. Knoesen, "Structure induced optical properties of anodized TiO₂ nanotubes," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 1, pp. 234–242, 2010.
- [163] T. Ikuno, T. Yasuda, S. I. Honda, K. Oura, M. Katayama, J. G. Lee, H. Mori, "Coating carbon nanotubes with inorganic materials by pulsed laser deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 11, pp. 2005–2008, 2005.
- [164] G. Dorcioman, D. Ebrasu, I. Enculescu, N. Serban, E. Axente, F. Sima, C. Ristoscu, I. N. Mihailescu, "Metal oxide nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation for proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 23, pp. 7776–7780, 2010.
- [165] T. Petkova, C. Popov, T. Hineva, P. Petkov, G. Socol, E. Axente, C. N. Mihailescu, I. N. Mihailescu, J. P. Reithmaier, "Characterization of pulsed laser deposited chalcogenide thin layers," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 10, pp. 5318–5321, 2009.

- [166] A. Bylica, P. Sagan, I. Virt, G. Wisz, M. Bester, I. Stefaniuk, M. Kuzma, "Layers of CdTe and CdS obtained by PLD on ITO substrates," *Thin Solid Films*, vol. 511–512, pp. 439–442, 2006.
- [167] B. Ullrich, "Thin-film CdS formed with pulsed-laser deposition towards optical and hybrid device applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 18, no. 11, pp. 1105–1108, 2007.
- [168] G. K. Mor, M. A. Carvalho, O. K. Varghese, M. V. Pishko, C. A. Grimes, "A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination," *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 02, pp. 628–634, 2004.
- [169] I. Florea, O. Ersen, C. Hirlimann, L. Roiban, A. Deneuve, M. Houllé, I. Janowska, P. Nguyen, C. Pham, C. Pham-Huu, "Analytical electron tomography mapping of the SiC pore oxidation at the nanoscale," *Nanoscale*, vol. 2, no. 12, pp. 2668–2678, 2010.
- [170] M. Okada, P. Jin, Y. Yamada, M. Tazawa, K. Yoshimura, "Low-energy electron energy loss spectroscopy of rutile and anatase TiO₂ films in the core electron excitation regions," *Surf. Sci.*, vol. 566–568, no. 1–3 (2), pp. 1030–1034, 2004.
- [171] H. Gerischer, M. Lübke, "A particle size effect in the sensitization of TiO₂ electrodes by a CdS deposit," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 204, no. 1–2, pp. 225–227, 1986.
- [172] A. B. Murphy, "Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 14, pp. 1326–1337, 2007.
- [173] H. Lin, C. P. Huang, W. Li, C. Ni, S. I. Shah, Y. H. Tseng, "Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 68, no. 1–2, pp. 1–11, 2006.
- [174] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, "Transparent highly ordered TiO₂ nanotube arrays via anodization of titanium thin films," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 8, pp. 1291–1296, 2005.
- [175] H. Cheng, X. Zhao, X. Sui, Y. Xiong, J. Zhao, "Fabrication and characterization of CdS-sensitized TiO₂ nanotube photoelectrode," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 2, pp. 555–562, 2011.

- [176] H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. Humphry Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N. G. Park, "Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%," *Sci. Rep.*, vol. 2, pp. 1–7, 2012.
- [177] V. Singh, P. Chauhan, "Structural and optical characterization of CdS nanoparticles prepared by chemical precipitation method," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 70, no. 7, pp. 1074–1079, 2009.
- [178] N. Chestnoy, T. Harris, R. Hull, "Luminescence and photophysics of CdS semiconductor clusters: the nature of the emitting electronic state," *J. Phys. Chem.*, vol. 90, no. 1984, pp. 3393–3399, 1986.
- [179] J. M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, "Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 621, no. 2, pp. 254–266, 2008.
- [180] V. Galstyan, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, "TiO₂ nanotubes: recent advances in synthesis and gas sensing properties," *Sensors (Basel)*, vol. 13, no. 11, pp. 14813–38, 2013.
- [181] Y. Sun, G. Wang, K. Yan, "TiO₂ nanotubes for hydrogen generation by photocatalytic water splitting in a two-compartment photoelectrochemical cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 24, pp. 15502–15508, 2011.
- [182] S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J. D. Holmes, A. Romano-Rodriguez, "Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 6, pp. 563–627, 2010.
- [183] X. Quan, S. Yang, X. Ruan, H. Zhao, "Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 10, pp. 3770–3775, 2005.
- [184] S. Li, Y. Liu, G. Zhang, X. Zhao, J. Yin, "The role of the TiO₂ nanotube array morphologies in the dye-sensitized solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 2, pp. 689–693, 2011.
- [185] F. Mohammadpour, M. Moradi, "High Efficient Transparent TiO₂ Nanotube Dye-Sensitized Solar Cells : Adhesion of TiO₂ Nanotube Membrane to FTO by Two Different Methods," *JNS*, vol. 5, pp. 55–60, 2015.
- [186] Q. Pang, L. Leng, L. Zhao, L. Zhou, C. Liang, Y. Lan, "Dye sensitized solar cells using freestanding TiO₂ nanotube arrays on FTO substrate as photoanode," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 3, pp. 612–616, 2011.

- [187] A. Bjelajac, V. Djokic, R. Petrovic, G. Socol, I. N. Mihailescu, I. Florea, O. Ersen, D. Janackovic, "Visible light-harvesting of TiO₂ nanotubes array by pulsed laser deposited CdS," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 309, pp. 225–230, 2014.
- [188] H. Park, W. R. Kim, H. T. Jeong, J. J. Lee, H. G. Kim, W.Y. Choi, "Fabrication of dye-sensitized solar cells by transplanting highly ordered TiO₂ nanotube arrays," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 1, pp. 184–189, 2011.
- [189] D. M. M. Atwa, I. M. Azzouz, Y. Badr, "Optical, structural and optoelectronic properties of pulsed laser deposition PbS thin film," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 103, no. 1, pp. 161–164, 2011.
- [190] J. Wang, Z. Lin, "Anodic Formation of Ordered TiO₂ Nanotube Arrays Effects of Electrolyte Temperature and Anodization Potential," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 10, pp. 4026–4030, 2009.
- [191] S. Tučkutė, L. Pranevičius, L. Pranevičius, M. Urbonavičius, "On the Oxygen Transport Mechanism in Titanium Thin Films under Irradiation by Molecular Water Ions," *Mater Sci-Medzg*, vol. 19, no. 1, pp. 34–37, 2013.
- [192] A. Stanculescu, L. Vacareanu, M. Grigoras, M. Socol, G. Socol, F. Stanculescu, N. Preda, E. Matei, I. Ionita, M. Girtan, I. N. Mihailescu, "Thin films of arylenevinylene oligomers prepared by MAPLE for applications in non-linear optics," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 12, pp. 5298–5302, 2011.
- [193] R. Cristescu, I. Stamatina, D. E. Mihaiescu, C. Ghica, M. Albulescu, I. N. Mihailescu, D. B. Chrisey, "Pulsed laser deposition of biocompatible polymers: A comparative study in case of pullulan," *Thin Solid Films*, vol. 453–454, pp. 262–268, 2004.
- [194] M. E. Wankhede, S. K. Haram, "Synthesis and characterization of Cd-DMSO complex capped CdS nanoparticles," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 6, pp. 1296–1301, 2003.
- [195] E. Ferrer, S. Nater, D. Rivera, J. M. Colon, F. Zayas, M. Gonzalez, M. E. Castro, "Turning 'on' and 'off' nucleation and growth: Microwave assisted synthesis of CdS clusters and nanoparticles," *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 11, pp. 3835–3843, 2012.
- [196] R. Shahid, "Green Chemical Synthesis of II-IV Semiconductor Quantum Dots," School of Information and Communication Technology Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, 2012.

- [197] E. Gyorgy, A. Perez del Pino, J. Roqueta, B. Ballesteros, A. S. Miguel, "Synthesis and Laser Immobilisation onto Solid Substrates of CdSe/ZnS Core-Shell Quantum Dots," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 15210–15216, 2011.
- [198] J. M. Nedeljkovic, R. C. Patel, P. Kaufman, C. Joyce-Pruden, N. O'Leary, "Synthesis and Optical Properties of Quantum-size Metal sulfide Particles in Aqueous Solution," *J. Chem. Educ.*, vol. 70, pp. 342–345, 1993.
- [199] Y. R. Smith, R. S. Ray, K. Carlson, B. Sarma, M. Misra, "Self-Ordered titanium dioxide nanotube arrays: Anodic synthesis and their photo/electro-catalytic applications," *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 7, pp. 2892–2957, 2013.
- [200] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, "Review of the Structural Stability, Electronic and Magnetic Properties of Nonmetal-Doped TiO₂ from First-Principles Calculations," open access, p. 12, 2012.
- [201] Z. Poh, K. Vasilev, K. Kant, E. Sabzi, D. Losic, "Synthesis, Nanostructure and Crystallization of Titania Nanotube Arrays Fabricated by Electrochemical Anodization," *Microscope*, no. 100 V, pp. 3–6.
- [202] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 7, pp. 2717–2730, 2011.
- [203] M. Kwoka, L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Santucci, G. Czempik, J. Szuber, "XPS study of the surface chemistry of L-CVD SnO₂ thin films after oxidation," *Thin Solid Films*, vol. 490, no. 1, pp. 36–42, 2005.
- [204] J. Geng, D. Yang, J. Zhu, D. Chen, Z. Jiang, "Nitrogen-doped TiO₂ nanotubes with enhanced photocatalytic activity synthesized by a facile wet chemistry method," *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, no. 1, pp. 146–150, 2009.
- [205] J. M. Macak, A. Ghicov, R. Hahn, H. Tsuchiya, P. Schmuki, "Photoelectrochemical properties of N-doped self-organized titania nanotube layers with different thicknesses," *J. Mater. Res.*, vol. 21, no. 11, pp. 2824–2828, 2006.
- [206] R. G. Palgrave, A. Bourlange, D. J. Payne, J. S. Foord, R. G. Egdell, "Interfacial Diffusion during Growth of SnO₂(110) on TiO₂(110) by Oxygen Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy," *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, no. 4, pp. 1793–1797, 2009.
- [207] H. P. Naidu, A. V. Virkar, "Low-Temperature TiO₂-SnO₂ Phase Diagram Using the Molten-Salt Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 8, pp. 2176–2180, 1998.

- [208] F. Shao, F. Hernandez Ramirez, J. D. Prades, J. R. Morante, N. Lopez, "Assessment and Modeling of NH_3 - SnO_2 Interactions using Individual Nanowires," *Procedia Eng.*, vol. 47, pp. 293–297, 2012.
- [209] N. Van Hieu, L. T. B. Thuy, N. D. Chien, "Highly sensitive thin film NH_3 gas sensor operating at room temperature based on SnO_2 /MWCNTs composite," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 129, no. 2, pp. 888–895, 2008.
- [210] A. Tighineanu, T. Ruff, S. Albu, R. Hahn, P. Schmuki, "Conductivity of TiO_2 nanotubes: Influence of annealing time and temperature," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 494, no. 4–6, pp. 260–263, 2010.
- [211] C. J. Lin, Y. H. Yu, Y. H. Liou, "Free-standing TiO_2 nanotube array films sensitized with CdS as highly active solar light-driven photocatalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 93, no. 1–2, pp. 119–125, 2009.
- [212] C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin, "Structural transformations in II-VI semiconductor nanocrystals," *Eur. Phys. J. D*, vol. 9, no. 1–4, pp. 565–570, 1999.
- [213] R. Banerjee, R. Jayakrishnan, R. Banerjee, P. Ayyub, "Effect of the size-induced structural transformation on the band gap in CdS nanoparticles," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 12, no. 50, pp. 10647–10654, 2000.
- [214] Y. Xiong, J. Zhang, F. Huang, G. Ren, W. Liu, D. Li, C. Wang, Z. Lin, "Growth and Phase-Transformation Mechanisms of Nanocrystalline CdS in Na_2S Solution," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 25, pp. 9229–9233, 2008.
- [215] S.V. Babu, M. David, R. C. Patel, "Two-step regression procedure for the optical characterization of thin films," *Appl. Opt.*, vol. 30, pp. 839–846, 1991.

Biografija autora

Anđelika Bjelajac je rođena 21. 06. 1986. god. u Kosovskoj Mitrovici. U Beogradu je završila osnovnu i srednju školu kao nosilac Vukove diplome. Školske 2005/06. godine je upisala Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu. Diplomirala je na istom fakultetu na Katedri za inženjerstvo materijala 2009. godine, sa prosečnom ocenom 9,42 i ocenom 10 na diplomskom radu. Školske 2009/10. godine upisala je i uspešno završila master studije na Politehničkom institutu u Grenoblu u Francuskoj u okviru internacionalnog master FAME (Functional Advanced Materials and Engineering) programa kao Erasmus Mundus stipendista. U izradi master teze radila je u SIMaP laboratoriji u Grenoblu u okviru Nacionalnog centra za naučna istraživanja (CNRS). Tema master rada bila je "3D rekonstrukcija zrna u polikristalnom silicijumu za fotonaponske ćelije". Školske 2010/11. godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu na smeru Inženjerstvo materijala, pod rukovodstvom dr Rade Petrović, red. prof. TMF-a. Na doktorskim studijama je uspešno položila sve ispite predviđene planom i programom, uključujući i završni ispit, sa prosečnom ocenom 10. Član je Mense Srbije i Mreže tehnoloških brokera Srbije.

Od 2011. do 2013. godine radila je kao istraživač-pripravnik u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta, a 2013. godine je izabrana u zvanje istraživač-saradnik. Od 2014. god. angažovana je u nastavi na predmetu Struktura i svojstva keramičkih materijala u IV semestru za studente studijskog programa Inženjerstvo materijala. Učestvovala je u izradi većeg broja diplomskih i master radova iz oblasti neorganske hemijske tehnologije i inženjerstva materijala.

Učestvovala je u realizaciji dva međunarodnih projekata: EUREKA E!4141 – Ecosafety – Mere za obezbeđivanje kvaliteta i sigurnosti u lancu ishrane, evidencioni broj kod MNTR R Srbije – 404-02- 00003/2008-01/01 (2008–2011) i FP7-REGPOT-2009-1 NANOTECH FTM, br: 245916, boraveći u više navrata na Nacionalnom institutu za lasere, plazmu i fiziku zračenja u Bukureštu (NILPRP), kao i na Institutu za fiziku i hemiju materijala u Strazburu (IPCMS) i Inženjerskom fakultetu u Terniju, Univerziteta u Peruđi (UNIPG). Od 2011. do 2016. je učestvovala u istraživanjima u okviru nacionalnog projekta „Sinteza, razvoj tehnologija dobijanja i primena nanostrukturnih multifunkcionalnih materijala definisanih svojstava“, evidencioni broj III 45019, 2011–2016.

U junu 2015. godine joj je odobren projekat 20152050 “A close look of N-doped TiO₂ nanotubes sensitized with CdS quantum dots for application in solar cells” finansiran od strane Central European Research Infrastructure Consortium (CERIC-ERIC). U okviru projekta Anđelika Bjelajac je boravila u Trstu u Italiji i radila u sinhrotronu Elettra (Materials Science Beamline). Boravila je i radila u Pragu, u Češkoj republici u Surface Physics Laboratory, Charles University. Sem toga, dobitnik je stipendije Francuskog instituta u Beogradu u saradnji sa Francuskom ambasadam za jednomesečni naučni boravak u Strazburu u Francuskoj da radi na Institutu za fiziku i hemiju materijala (IPCMS), Department Surfaces and Interfaces (DSI).

Do sada je objavila četiri rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), pet radova u časopisima međunarodnog značaja (M23), četiri rada saopštena na skupu međunarodnog značaja štampana u celini (M33) i devet radova saopštenih na skupu međunarodnog značaja štampanih u izvodu (M34). Anđelika Bjelajac je takođe bila recezent naučnih časopisa: Materials Characterization (Ref. No.:MTL-15023), Thin Film Solid (Ref. No.: TSF-D-15-00012) i Applied Surface Science (Ref. No.: APSUSC-D-15-06265). Sem toga, održala je tri predavanja o solarnoj energiji na skupovima naučnog karaktera: Kongres studenata tehničkih nauka na Mašinskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, 27-28. mart 2014., 11. Međunarodni sajam zaštite životne sredine i prirodnih resursa ECOFAIR 2014, u Beogradu,

13-16.10.2014. i 12. Međunarodni sajam zaštite životne sredine i prirodnih resursa ECOFAIR 2015, u Beogradu, 16-18.10.2015.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Анђелика Бјелајац

број индекса 4068/2010

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Побољшање апсорпционих својстава фотоанодe на бази наноцеви титан(IV)-оксида депоновањем кадмијум-сулфида различитим техникама

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 18.1.2016. год.



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Анђелика Бјелајац

Број индекса 4068/2010

Студијски програм Инжењерство материјала

Наслов рада Побољшање апсорпционих својстава фотоанодe на бази наноцеви титан(IV)-
оксида депоновањем кадмијум-сулфида различитим
техникама

Ментор проф. др Рада Петровић

Потписани/а Анђелика Бјелајац

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 18.1.2016. год.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Побољшање апсорпционих својстава фотоанODE на бази наноцеви титан(IV)-оксида депоновањем кадмијум-сулфида различитим техникама

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 18.1.2016. год.



1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.