

Istraživanje nanostrukture za fotonaponske ćelije ili fotodetektore

Juraj Hanžek

Fizički odsjek, PMF, Bijenička 32, 10 000 Zagreb

jurahanzek@gmail.com

20.1.2018.

Sažetak

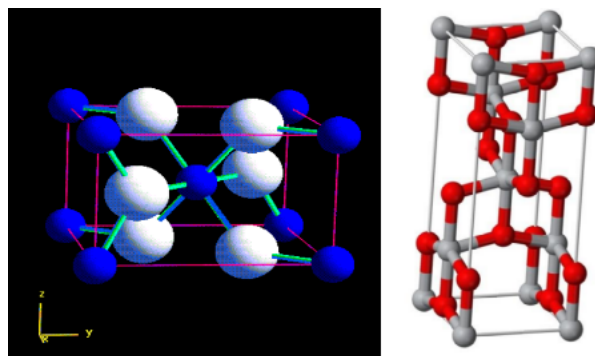
Istražena su svojstva nanočestica TiO_2 , TiO_2 dopiran Sm te TiO_2 dopiran Sm i kateholom za primjenu u fotoćelijama. Elektronskim mikroskopom je određena morfologija, Ramanovom spektroskopijom struktura, a UV-VIS spektroskopijom optička svojstva tih materijala. Na kraju su sastavljene DSSC te solarnim simulatorom određene njihove efikasnosti. Dobivena je dvostruko veća efikasnost DSSC na podlogama $TiO_2 - Sm$ u odnosu na DSSC na podlogama TiO_2 .

I. UVOD

Globalna potrošnja energije raste zbog rasta svjetskog stanovništva i povećanja potražnje energije u državama u razvoju. Zalihe fosilnog goriva se smanjuju i javlja se potreba za obnovljivim izvorima energije. Sunčeva svjetlost daje 120000TW snage na Zemljinoj površini što je 6000 puta više od trenutne svjetske potrošnje. Zbog toga solarna energija ima potencijal da bude glavni izvor energije u budućnosti. No, uhvatiti sunčevu energiju i pretvoriti je u struju koristeći materijale dostupne u izobilju ostaje veliki izazov. Prva generacija fotonaponskih ćelija je najviše razvijena i dominira na tržištu i u potpunosti je komercijalizirana. Primjeri tih fotoćelija su mono-kristalni Si (sc-Si) i multi-kristalni Si (mc-Si). Druga generacija fotonaponskih ćelija je u ranoj fazi razvoja. Glavna im je prednost niska cijena proizvodnje. U treću generaciju fotonaponskih ćelija spadaju organske fotoćelije koje su još uvijek u razvoju. Bojom senzitivirane solarne ćelije (Dye-senzitized solar cells, skraćeno DSSC) se mogu smatrati trećom generacijom. O'Regan i Grätzel su prvi koristili nanočestice TiO_2 za porozni film elektrode u DSSC[1]. Niska cijena sastavljanja DSSC i velika efikasnost pretvorbe fotona u električnu struju bio je poticaj za njihovo intenzivno istraživanje.

Titanijev dioksid se u prirodi pojavljuje u tri kristalne modifikacije, kao rutil anatas i brukit. Anatas i brukit zagrijavanjem mogu prijeći u ru-

til dok obrnuti proces nije moguć. Temperatura faznog prijelaza je na 900 °C i 1000 °C. Sve tri kristalne modifikacije pri visokom tlaku prelaze u visokotlačnu fazu koja se naziva TiO_2 II: anatas pri tlaku većem od 25,6 GPa pri sobnoj temperaturi, a rutil pri (7 ± 0.5) GPa[2]. TiO_2 zbog širokog procijepa između vodljive i valente vrpce ima dobra poluvodčka svojstva. Biološki i kemijski je neutralan, otporan je na fotokoroziju i kemijsku koroziju. TiO_2 u kristalnoj modifikaciji anatasa je najfotoaktivniji i najpraktičniji poluvodič za uporabu u zaštiti okoliša. Anatas TiO_2 ima tetragonsku strukturu prostora gupe D_{4h}^{19} (oktaedri kisika imaju četiri brida zajednička sa susjednim oktaedrima) te dvije molekule TiO_2 u elementarnoj ćeliji[3]. Na slici 1 prikazana je shema kristalne strukture anatasa i rutila.



Slika 1: Shema kristalne strukture rutila(lijevo) i anatas(desno)[3].

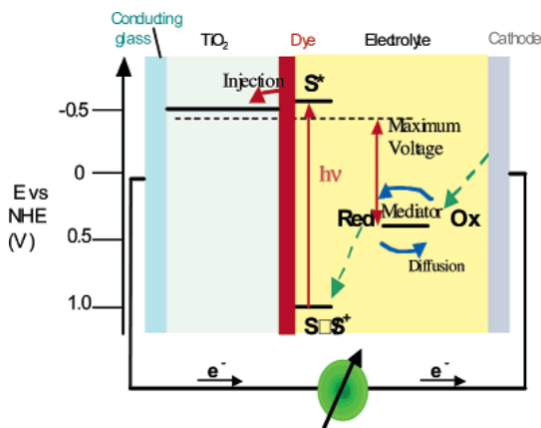
Cilj rada je istražiti utjecaj dopiranja TiO_2 anatasa samarijem (Sm) te dodatne modifikacije

kateholom, na optička svojstva TiO_2 koje bi mogle doprinjeti boljoj efikasnosti DSSC ćelije. Hipoteza je da će se povećati efikasnost ćelije zbog dodatnih nivoa u band-gapu TiO_2 , a modifikacija kateholom bi mogla omogućiti dodatnu apsorpciju te na taj način povećati efikasnost ćelije.

II. TEORIJSKA POZADINA

1. Princip rada DSSC

Princip rada DSSC prikazan je na slici 2.



Slika 2: Shema DSSC[4].

Na površinu nanokristalnog poluvodiča (mi koristimo TiO_2 no može se koristiti i ZnO ili Nb_2O_5) je nanosena jednoslojna boja. Boja apsorbira foton i pobudi se te izbaci elektron u vodljivu vrpcu TiO_2 . Boja je regenerirana s elektronom koji donira elektrolit. Obično je to jodid/trijodid par. Jod je regeneriran trijodidom na protuelektrodi te elektroni putuju kroz vanjski otpor čime je strujni krug zatvoren. Maksimalni napon koji se može dobiti zračenjem svjetlosti je razlika između Fermijevog nivoa elektrona u TiO_2 i redoks potencijala od elektrolita[4]. Kada boja preda elektron TiO_2 , tada preda i šupljinu elektrolitu. Ako se dogodi rekombinacija šupljine i elektrona tada ćelija ne stvara struju u strujnom krugu. Boja, osim što se pobuđuje svjetlošću ima i funkciju da bude električni izolator čime sprječava rekombinaciju, a TiO_2 osim što podupire boju ima i funkciju da skupi i vodi naboj. Samo će molekule boje tik uz površinu TiO_2 predati elektron poluvodiču a šupljinu elektrolitu pa ako želimo povećati efikasnost ćelije, moramo imati više molekula boje što postizemo povećanjem površine TiO_2 poluvodiča. To je razlog zašto se koriste TiO_2 nanokristali koji značajno povećaju površinu uzorka.

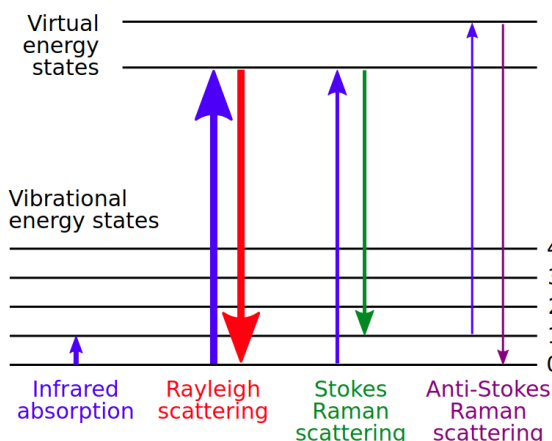
2. SEM, HR-TEM i HAADF

Osnove rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) sastoje se od skeniranja površine uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda smještena u emisijskoj komori. Elektroni se ubrzavaju na putu između katode i anode koje se nalaze pod visokim naponom. Obično se koriste naponi do 30 kV, a ukoliko se snimaju nevodljivi uzorci idealno je koristiti napone 1-5 kV. Elektroni se dalje fokusiraju i usmjeravaju pomoću magnetskih leća na površinu uzorka te se snop pomiče velikom brzinom po cijeloj površini uzorka. Prilikom sudara elektron iz snopa izbije elektrone atoma uzorka. Te izbijene elektrone nazivamo sekundarnim elektronima ili SE (Secondary electrons). Detektor sekundarnih elektrona u SEM-u prenosi signal na ekran ili kameru te se na taj način dobiva slika uzorka. SEM instrumenti najčešće imaju i detektor, odnosno spektrometar, za mjerenje energijski raspršenog rendgenskog zračenja (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, skraćeno EDS) koji omogućava određivanje kemijskog sastava uzorka koji se snima. To je detektor koji mjeri karakteristično rendgensko zračenje nastalo tako što elektroni koji padaju na uzorak izbiju elektron iz unutarnje ljuske atoma u uzorku te se prilikom prelaska elektrona iz valentne ljuske u to nepopunjeno stanje emitira foton koji ima energiju u području rendgenskog zračenja. Zapisom dobivenog spektra može se iz omjera intenziteta karakterističnih linija odrediti elementarni sastav uzorka (uzevši u obzir karakteristični intenzitet za danu vrpcu).

U transmisivskoj elektronskoj mikroskopiji (TEM) koriste se transmitirani i difraktirani elektroni za dobivanje slike uzorka (mikrografija) i difrakcijskih slika. Elektron ima i valna i čestična svojstva pa za velike energije možemo postići puno manju de Broglievu valnu duljinu elektrona od valne duljine vidljive svjetlosti čime dobijemo bolju rezoluciju od optičkog mikroskopa. Ako želimo osjetljivost skeniranja na atomski broj koristi se high-angle annular dark-field (HAADF) metoda snimanja gdje detektiramo elektrone pod velikim kutem koji su raspršeni na jezgri atoma (Rutherfordovo raspršenje). Kako udarni presjek elektrona na jezgri atoma raste s porastom atomskog broja kemijskog elementa (odnosno s porastom broja nukleona u jezgri), raspršenje na težim jezgrama atoma će biti intenzivnije što će se manifestirati kao svjetlija točka na slici.

3. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija temelji se na neelastičnom raspršenju pobudnog zračenja na uzorku koje proizlazi iz interakcije upadnog zračenja sa električnim dipolom molekule. Klasičnom teorijom ta se interakcija može shvatiti kao smetnja na električno polje molekule zbog koje dolazi do električne polarizacije. Kvantno mehanički gledano, raspršenje se objašnjava prijelazima u virtualna stanja, koja su energijski niža od stvarnih elektronskih prijelaza, pri čemu dolazi do promjene u vibracijskoj energiji. Virtualna stanja ne moraju biti stacionarna vlastita stanja molekule, no ako se podudaraju sa nekim od pravih vlastitih stanja tada je riječ o rezonantnoj Ramanovoj spektroskopiji. Razlikujemo Stokesove i anti-Stokesove vrpce. Stokesove vrpce nastaju pri pobuđenju molekule u više vibracijsko stanje dok u slučaju anti-Stokesovih vrpca fotoni preuzimaju dio energije od molekule koja prelazi u niže vibracijsko stanje (slika 3).



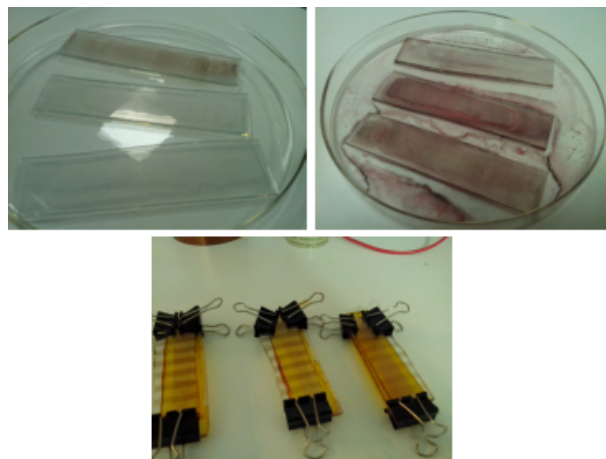
Slika 3: *Energijski prijelazi kod infracrvene apsorpcije, Rayleighevog raspršenja i Stokes i anti-Stokesovog Raman raspršenja*[6].

Stokes i anti-Stokes spektri su međusobno simetrični, ali su vrpce različitog intenziteta. Stokesovo raspršenje je većeg intenziteta jer je gustoća naseljenosti osnovnog stanja veća od gustoće naseljenosti nekog pobuđenog stanja. Zbog toga se najčešće snima samo Stokesov dio spektra. Vrpce koje se opažaju u Ramanovom spektru odgovaraju vlastitim frekvencijama molekule, odnosno jedinične ćelije kristala i nazivaju se normalni modovi. Nisu svi normalni modovi vibracije Raman-aktivni, već njihova aktivnost ovisi o simetriji molekule, odnosno kristala[5].

III. MATERIJALI I METODE

1. Sinteza DSSC

Za uklanjanje nečistoća, FTO (engl. fluorine doped tin oxide) staklo se uronilo u aceton i ostavilo u ultrazvučnom čistaču 480s. Zatim se je procedura ponovila s etanolom te na kraju s destiliranom vodom. Nakon toga se staklo ostavilo u UV ozon čistaču 20min. Za pripremu sloja za vođenje elektrona u DSSC se koristio nanočestični TiO_2 te nanočestični dopirani i modificirani TiO_2 dobiven u kemijskom laboratoriju kod suradnika. TiO_2 pasta je dobivena stavljanjem 0.250g TiO_2 nano-praha i 500 mL etilen glikola u tarionik te se miješalo sve dok smjesa ne postane homogena. Tehnikom rakel noža (engl. doctor blade) s razmakom koji omogućava da se dobije sloj od 10 μm nanosena je TiO_2 pasta na vodljivu stranu FTO stakla te ostvljena u peći 1h na 150 $^{\circ}C$ da etilen glikol ispari. Analogno je nanosen nano-prah od TiO_2 dopiran sa 1%Sm te nano-prah od TiO_2 dopiran s 1%Sm i modificiran kateholom (KAT). Na preostalom FTO staklu je na vodljivu stranu pomoću magnetronske depozicije nanosen grafit. Zatim su se TiO_2 podloge uronile u N3 boju ($Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)_2(NCS)_2$) i ostavile uronjene oko 12h. Isprane su etanolom te smo kapton ljepljivu traku zalijepili po rubovima podloge. U središtu podloge se stavilo par kapljica elektrolita (0.05M I_2 i 0.1M KI u acetonitrilu) te preklopilo s podlogom na kojoj je nanosen grafit. Podloge su se učvrstile spajalicama (vidi sliku 4).



Slika 4: *Lijevo: filmovi TiO_2 , $TiO_2 - 1\%Sm$ i $TiO_2 - 1\%Sm - KAT$ nanoseni na FTO staklo, desno: filmovi nakon umakanja u N3 boju, Dolje: Sastavljene DSSC.*

2. SEM, HR-TEM i HAADF

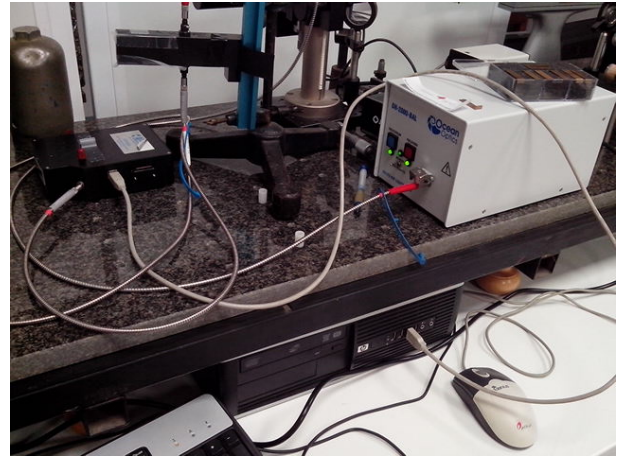
Za određivanje morfologije TiO_2 filma koristili smo skenirajući elektronski mikroskop (SEM) Hitachi S-4800 sa hladnim FEG-om (Field Emission Gun). Slike su dobivene u sekundarnom elektronskom (SE) načinu rada s akceleracijskim naponom od 5 kV. Za procjenu veličine nanočestica koristili smo visoko razlučivi transmisijski elektronski mikroskop (engl. high-resolution transmission electron microscope, HR-TEM) Philips CM200 FEG transmisijski elektronski mikroskop s akceleracijskim naponom od 200 kV. Za TEM mjerenje, praškasti uzorak je stavljen u kloroform te je rastresen u ultrazvučnoj kupelji kako bi se dobila suspenzija. Zatim je mali dio suspenzije bio kapnut na ugljikom-premazanu bakrenu mražicu promjera 3mm. High angle annular dark field scanning transmission electron microscopy (HAADF STEM) snimanje je napravljeno na double Cs aberration corrected (TEM and STEM) JEOL-ARM 200CF.

3. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je napravljena na Horiba, Jobin-Yvon T64000 spektrometru, a diodni laser PSU-H-led valne duljine 532 nm korišten je za pobudu. Korištena je snaga lasera od 25 ili 8 mW, ovisno koliko je bio osjetljiv uzorak. Snimano je u mikro-Raman modu s objektivom koji ima 50x povećanje, a konfokalna pukotina je bila $300\mu m$. Spektri su snimljeni u području od $50 - 5500\text{ cm}^{-1}$, i to je svaki spektar sniman po 5 sekundi 4 ponavljanja kako bi se popravio signal-šum omjer. Obzirom da se kao detektor koristi CCD kamera koja ima broj kanala koji odgovara $\sim 600\text{ cm}^{-1}$, svaki spektar je sniman u više dijelova koji se softverski spoje.

4. UV-VIS spektroskopija

Za određivanje širine zabranjenog poručja (energijskog procjepa) TiO_2 filmova korištena je UV-VIS spektroskopija (mjerenje koeficijenta transmisije i refleksije). Za određivanje doprinosa N3 boje apsorpciji zračenja u UV-VIS području cijelog uzorka izmjeren je koeficijent transmisije uzorka TiO_2 filma prije i nakon nanošenja N3 boja. Eksperimentalni postav prikazan je na slici 5.



Slika 5: Eksperimentalni postav za UV-VIS spektroskopiju.

Sastoji se od izvora svjetla DH 2000 BAL (deuterijska i halogena žarulja), optičkih vlakana, leća, komore za pozicioniranje uzorka te visokorezolucijskog UV-VIS spektrometra (Ocean optics HR4000) s optičkom rešetkom. Svjetlost se od izvora optičkim vlaknom dovodi do komore za uzorke. Upadno svjetlo iz optičkog vlakna se lećom fokusira na površinu uzorka. Drugom lećom se skuplja dio svjetlosnog snopa koji prođe kroz uzorak te se optičkim vlaknom odvodi u spektrometar. Nosač uzorka i leća su tako pozicionirani da snop svjetla pada okomito na površinu uzorka. S obzirom da su slojevi TiO_2 debeli 10-ak μm i vrlo porozni, intenzitet direktno transmitirane svjetlosti je vrlo malen. Da bi se odredio difuzni koeficijent refleksije korištena je integrirajuća sfera (80mm). Svjetlost pod kutom od 6° pada na uzorak te se difuzno raspršuje na površini uzorka, a posebno konstruirana unutrašnja površina integrirajuće sfere raspršenu svjetlost fokusira na izlaz sfere gdje je spojeno optičko vlakno koje svjetlost dovodi do spektrometra. Za ovaj eksperiment korišten je puno jači izvor svjetlosti (ksenonska lampa snage 150W). Integrirajuća sfera i ksenonska lampa prikazani su na slici 6.



Slika 6: Lijevo: ksenonska lampa, sredina: izvor za ksenonsku lampu, desno: integrirana sfera.

Spektrometar je USB kabelom spojen na računalo. Koristeći program "Ocean Optic Spectra-

suite" prvo smo izmjerili spektr reflektirane svjetlosti na standardnom uzorku spektralona (serijski broj: OD91E 4548) za koji je poznata spektralna ovisnost koeficijenta refleksije u svrhu baždarenja spektrometra. S tako baždarenim spektrometrom smo izmjerili koeficijent refleksije TiO_2 filmova. Kod mjerenja koeficijenta transmisije nije potrebno korištenje standardnog uzorka za baždarenje. Paul Kubelka i Franz Munk su teorijskim računom dobili vezu između koeficijenta refleksije i apsorpcije[7]:

$$2bSX = \ln \left[\frac{R - a - b}{R - a + b} * \frac{R' - a + b}{R - a - b} \right] \quad (1)$$

gdje su korištene supstitucije:

$$a = 1 + \frac{K}{S} \quad b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (2)$$

R je koeficijent refleksije uzorka, R' je koeficijent refleksije podloge na kojoj se nalazi uzorak, X je debljina uzorka, K je koeficijent apsorpcije a S koeficijent raspršenja. Pretpostavke modela su da svjetlost pada okomito na uzorak i da je materijal homogen. S obzirom da je sloj TiO_2 vrlo debeli (10-ak μm) možemo pretpostaviti da mu je debljina $X = +\infty$. Lijeva strana jednadžbe (1) je $+\infty$ pa desna strana mora biti $+\infty$ što je zadovoljeno ako je nazivnik unutar logaritma jednak 0. Tada se izraz pojednostavi u:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (3)$$

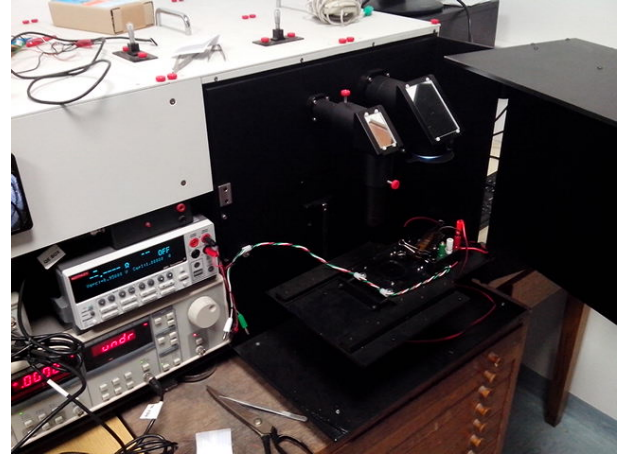
U [8] je izračunata indirektna apsorpcija kao funkcija frekvencije:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2 \quad (4)$$

gdje je α koeficijent apsorpcije, h Planckova konstanta, ν frekvencija svjetlosti, B konstanta a E_g širina energijskog procjepa. Koristeći jednadžbu (3) te crtanjem funkcije $\sqrt{\alpha h\nu}$ u ovisnosti o ν dobijemo Tauc plot. Prilagodбом te krivulje pravcem u području 3.2do3.5eV dobijemo iznos širine energijskog procjepa kao nultočku prilagođenog pravca.

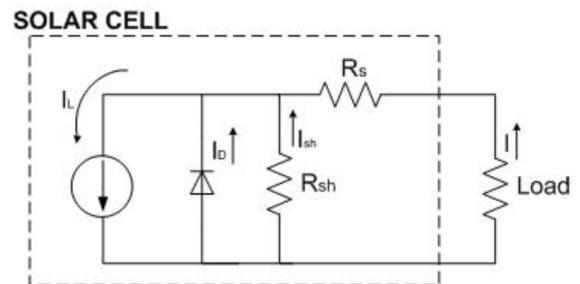
5. Solarni simulator

Za mjerenje I-V karakteristike sastavljenih DSSC korišten je eksperimentalni postav prikazan na slici 7.



Slika 7: Eksperimentalni postav za mjerenje I-V karakteristike fotoćelija.

Sastoji se od solarnog simulatora spektralne distribucije intenziteta slične sunčevom spektru te Keithley 2400 sourcemetra. Najprije se referentnom solarnom ćelijom kalibrira snaga solarnog simulatora da odgovara snazi zračenja jednog sunca. Zatim se DSSC spoji na Keithley 2400 sourcemeter. Keithley 2400 sourcemetrom se izmjeri struja generirana u DSSC u ovisnosti o narinutom naponu (I-V karakteristika solarne ćelije). Za modeliranje I-V karakteristike DSSC može se koristiti ekvivalentni strujni krug prikazan na slici 8[12].



Slika 8: Model solarne ćelije[13].

Rješavanjem strujnog kruga dobijemo jednadžbu[13]:

$$I = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{V - R_s I}{nV_T}} - 1 \right) - \frac{V - R_s I}{R_{sh}} \quad (5)$$

gdje je I_{ph} foto struja (engl. photo current), I_0 tamna struja (engl. dark current), V napon solarne ćelije, R_s serijski otpor, R_{sh} shunt otpor, a n faktor idealnosti diode (1 za Ge, 2 za Si). Koristili smo i pokratu:

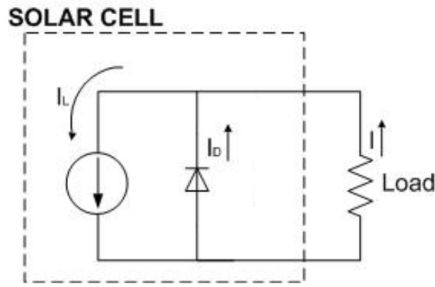
$$V_T = \frac{e}{k_B T} \quad (6)$$

gdje je e elementarni naboj, k_B je Boltzmanova konstanta, a T temperatura. Ako pretpostavimo da je $R_s \ll R_{sh}$ i $T = 300K$ tada je $V_T \approx 0.02585eV$ te se jednadžba (5) a ujedno i

ekvivalentni strujni krug dodatno pojednostave pa imamo:

$$I = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{V}{nV_T}} - 1 \right) \quad (7)$$

gdje je pojednostavljeni strujni krug prikazan na slici 9.



Slika 9: Pojednostavljeni model solarne ćelije.

Prilagodbom funkcije (7) na I-V podatke mjerenja dobijemo parametre I_{ph} , I_0 i n . Koristeći tu funkciju i relaciju $P = V * I$ možemo naći vrijednost maksimalne snage P_{max} za DSSC. V_{max} i I_{max} su vrijednosti napona i struje za maksimalnu snagu. Vrijednost fill faktora je dana relacijom:

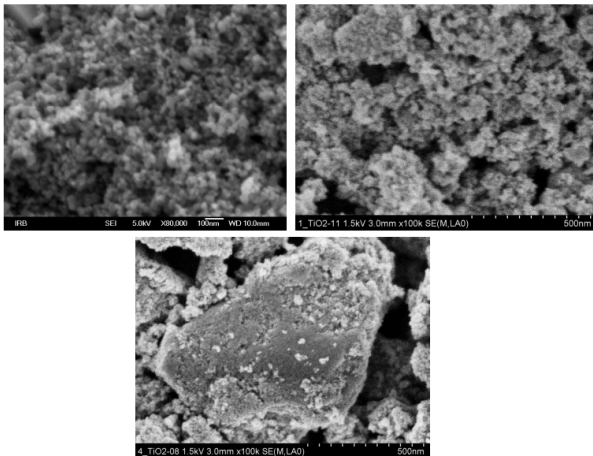
$$ff = \frac{P_{max}}{I_{sc} * V_{oc}} \quad (8)$$

gdje je I_{sc} struja kratkog spoja, a V_{oc} napon otvorenog kruga. Iznos efikasnosti DSSC možemo dobiti iz :

$$\eta = \frac{P_{max}}{I_{svjetlosti}} = \frac{ff * V_{oc} * I_{sc}}{I_{svjetlosti}} \quad (9)$$

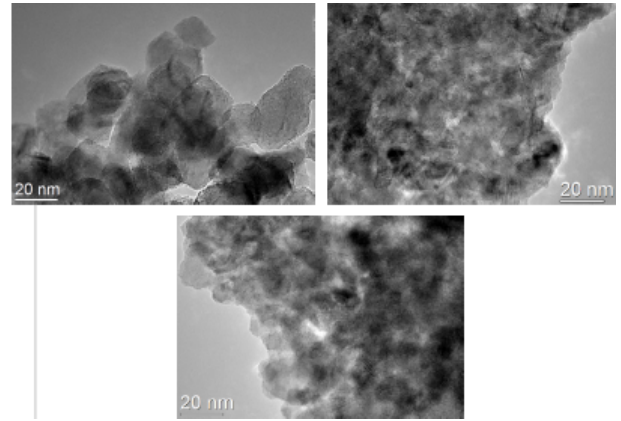
IV. REZULTATI I DISKUSIJA

1. SEM, HR-TEM i HAADF



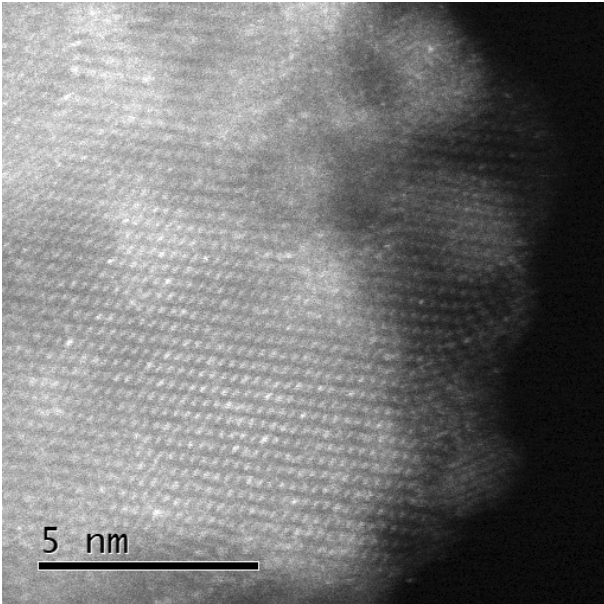
Slika 10: Slike dobivene SEM, lijevo: TiO_2 , desno: $TiO_2 - Sm$, dolje: $TiO_2 - Sm - KAT$.

Na slici 10 gore lijevo vidi se površina TiO_2 filma, gore desno je prikazana površina od TiO_2 dopiran Sm , a donja slika je površina od TiO_2 dopiran Sm i modificiran kateholom. Sa slike se može uočiti aglomeracija nanočestica na $TiO_2 - Sm$ i na $TiO_2 - Sm - KAT$ pri čemu je na uzorku s kateholom aglomeracija izraženija. Iako se uočava poroznost na mikrometerskoj skali, to ne potvrđuje da je riječ o nanomaterijalu. Da bi se uvjerali da je doista riječ o nanomaterijalu, prije nanošenja praha u obliku filma, prah je sniman visokorezolu-cijskom transmisijskom elektronskom mikroskopijom (HR-TEM) s povećanjem od nekoliko stotina tisuća puta. Na slici 11 gore lijevo je TiO_2 , gore desno TiO_2 dopiran Sm , a dolje TiO_2 dopiran Sm i modificiran kateholom.



Slika 11: Slike dobivene HR-TEM, lijevo: TiO_2 , desno: $TiO_2 - Sm$, dolje: $TiO_2 - Sm - KAT$.

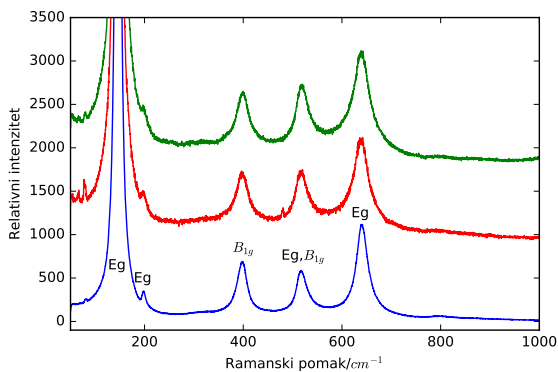
Sa slike 11 se vidi da su dimenzije TiO_2 nanočestica od 30-40 nm dok su za $TiO_2 - Sm$ odnosno $TiO_2 - Sm - KAT$ dimenzije nanočestica od 10-20 nm. To je posljedica pripreme uzoraka dopiranih Sm koji su dobiveni kombinacijom sol-gel postupka i sinteze eksplozijom (eng. combustion syntheses). Sintaza eksplozijom je bila primjenjena za dobivanje dopiranih uzoraka kako bi Sm bio ravnomjerno raspoređen u kristalnoj rešetki TiO_2 , dok na uzorak TiO_2 nije bilo potrebno primijeniti eksploziju već je dobiven samo sol-gel postupkom. Kako bi se odredilo da li je Sm intersticijski ili supsticijski ugrađen u kristalnu rešetku korištena je HAADF metoda. Pošto je atomski broj Sm 62, a Ti je 22 te O je 16, intezitet raspršenja elektrona na Sm mora biti puno veći nego na Ti i O . To znači da su svijetle točke na slici zapravo Sm . Sa slike 12 se može uočiti da je Sm supsticijski ugrađen u kristalnu rešetku TiO_2 i da ga ima oko 1% ukupnog broja TiO_2 .



Slika 12: Slika dobivena HAADF na uzorku $TiO_2 - Sm$.

2. Ramanova spektroskopija

Za proučavanje kristalne strukture TiO_2 filmova korištena je Ramanova spektroskopija. Na slici 13 su prikazani spektri od običnog TiO_2 (plava krivulja), TiO_2 dopiranog Sm (crvena krivulja) i TiO_2 dopiranog Sm i modificiranog kateholom (zeleno linija).



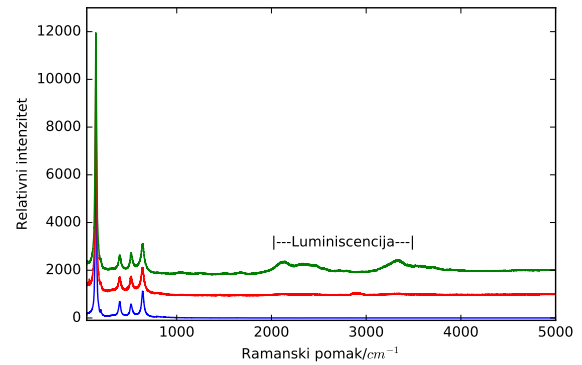
Slika 13: Ramanovi spektri od: plavi: TiO_2 , crven: $TiO_2 - Sm$, zelen: $TiO_2 - Sm - KAT$.

Sva tri uzorka imaju karakteristične vrpce od anatasa. U tablici 1 su dane izmjerene vrijednosti svake vrpce uzorka i vrijednosti vrpce anatasa danih u literaturi[9].

Tablica 1: Ramanove vrpce (u cm^{-1}) od spektara prikazanih na slici 13 te Ramanove vrpce anatasa dobivene u radu Toshiaki-a i ostalih te njihov tip moda[9].

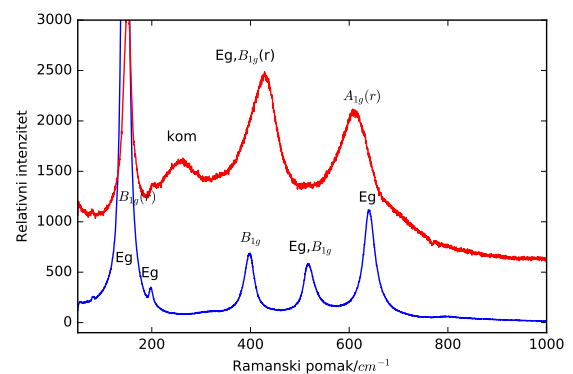
TiO_2	TiO_2-Sm	$TiO_2-Sm-KAT$	anatas[9]
146	145	146	144Eg
198	196	197	197Eg
399	397	400	399 B_{1g}
517	520	520	513 A_{1g}
639	642	639	519 B_{1g}
			639Eg

Mala odstupanja od onih danih u literaturi javlja se zbog mjerenja uzorka na sobnoj temperaturi što proširuje vrpce. Na slici 14 osim Ramanovih vrpce, na uzorcima $TiO_2 - Sm$ i $TiO_2 - Sm - KAT$ uočene su i luminiscentne vrpce.



Slika 14: Ramanovi spektri od: plavi: TiO_2 , crven: TiO_2-Sm , Zelen: $TiO_2-Sm-KAT$

Eksperimentalno se to može provjeriti tako da se koristi još jedan laser različite valne duljine i tada će se Ramanove vrpce pomaknuti zajedno s laserskom frekvencijom dok će luminiscentne vrpce ostati na istoj valnoj duljini. Na jednom uzorku $TiO_2 - Sm - KAT$ prilikom snimanja Ramanskog spektra uočen je fazni prijelaz iz anatasa u rutil.



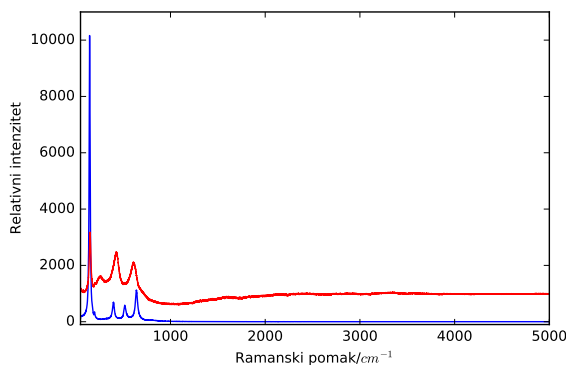
Slika 15: Ramanovi spektri od: plavi: TiO_2 , crven: $TiO_2-Sm-KAT$.

Iako se fazni prijelaz iz anatasa u rutil u monokristalu na atmosferskom tlaku dešava na $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, pošto je riječ o nanomaterijalu, a ne monokristalu, temperatura faznog prijelaza se može smanjiti do $300\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ pa jače snage lasera primjenjene prilikom snimanja uzorka mogu uzrokovati fazni prijelaz (slika 15 i 16). Također, katehol je taman pa bolje apsorbira lasersku svjetlost čime se uzorak dodatno zagrijava. Maksimumi vrpce rutila i anatasa (uzorak) dani su u tablici 2 zajedno sa maksimumima vrpce koje su izmjerili Porto i ostali [10].

Tablica 2: Ramanove vrpce (u cm^{-1}) od spektara prikazanih na slici 15 te Ramanske vrpce rutila dobivenog u radu Porto-a i ostalih te njihov tip moda [10].

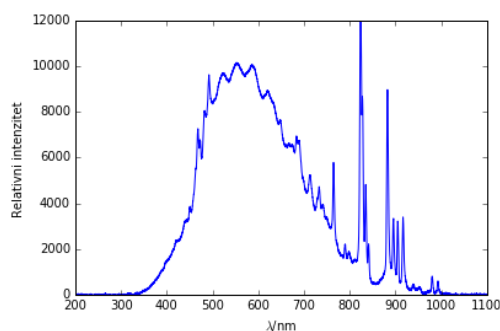
$\text{TiO}_2\text{-Sm-KAT}$	rutil[9]
152	$143B_{1g}$
300kom	235kom
429	$447E_g$
607	$612A_{1g}$
-	$826B_{2g}$

Vrpca na 429cm^{-1} je zapravo kombinacija vrpce anatasa $397B_{1g}$ i rutila $447E_g$.



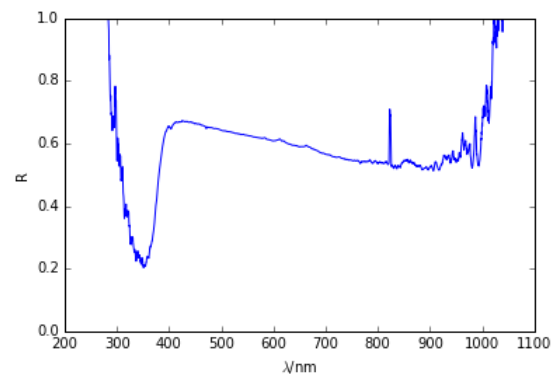
Slika 16: Ramanovi spektri od: plavi: TiO_2 , crven: $\text{TiO}_2\text{-Sm-KAT}$.

3. UV-VIS Spektroskopija



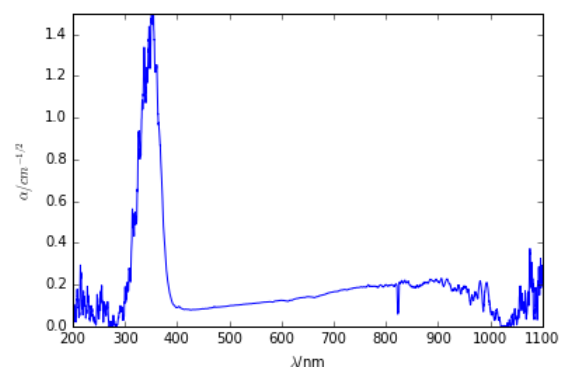
Slika 17: Spektar ksenonske lampe.

Na slici 17 prikazan je spektar izvora zračenja u području 350nm do 950nm . Mjerenje u tom spektralnom području nam je od interesa za karakterizaciju rada DSSC. Također, linija na 824 nm je u zasićenju pa koeficijent refleksije izmjerena na toj valnoj duljini nema fizikalno značenje. Koristeći mjerni postav za UV-VIS spektroskopiju, na debljem filmu TiO_2 dopiranim Sm izmjerena je koeficijent refleksije R u ovisnosti o valnoj duljini i prikazan na slici 18.



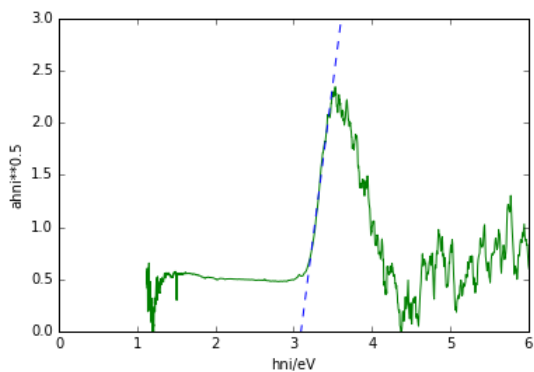
Slika 18: Koeficijent refleksije $\text{TiO}_2\text{-Sm}$ filma u ovisnosti o valnoj duljini.

Koristeći Kubelka-Munk model, procijenjena je spektralna ovisnost apsorpcije uzorka i prikazana na slici 19.



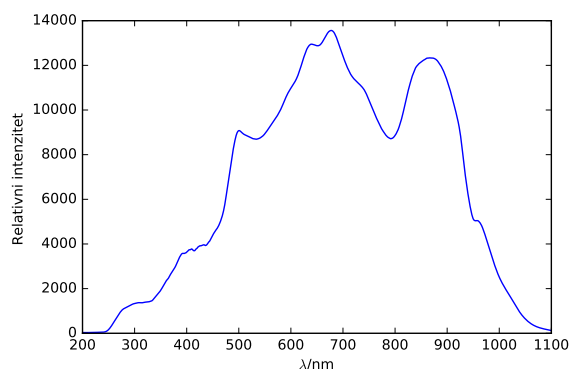
Slika 19: Apsorpcija dobivena korištenjem Kubelka-Munk modela

Znajući da TiO_2 ima indirektni optički energijski procjep, korištenjem izraza (1), na slici 20 je nacrtan Tauc plot i linearnom regresijom u području gdje je Tauc plot linearan određena nultočka prilagođenog pravca što definira vrijednost širine energijskog procijepa.

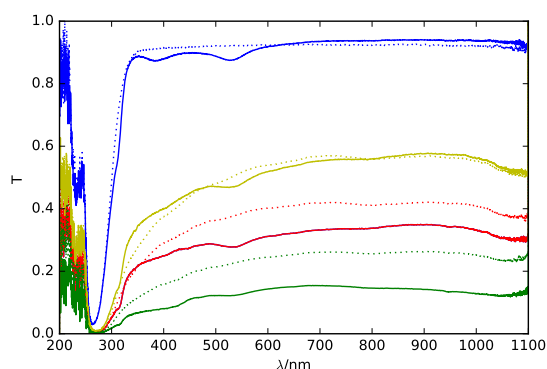


Slika 20: Tauc plot

Dobivena vrijednost energijskog procijepa iznosi $E_g=3.09\text{eV}$. Rosendo Lpez and Ricardo Gmez su izmjerili da energijski procijep za TiO_2 iznosi $E_g=3.30\text{eV}$ [11]. To znači da porozni sloj TiO_2 sa Sm ima nešto uži energijski procjep od TiO_2 bulk materijala. Za mjerenje koeficijenta transmisije tankih filmova korišten je drugi izvor zračenja kojemu je spektar prikazan na slici 21.



Slika 21: Deuterij i halogen izvor zračenja.



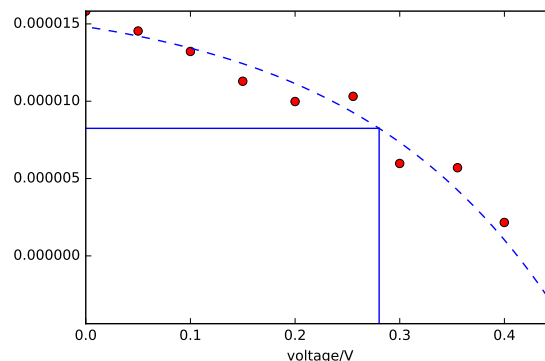
Slika 22: Koeficijent transmisije za: plavo-pokrovno stakalce, crveno- TiO_2 , zeleno- $TiO_2 - Sm$, žuto- $TiO_2 - Sm - KAT$ pri čemu su pune krivulje čisti filmovi, a isprekitane krivulje filmovi na kojima je kapnuta N3 boja.

Izmjeren je koeficijent transmisije za staklo, čisti TiO_2 , $TiO_2 - Sm$ i $TiO_2 - Sm - KAT$. Zatim

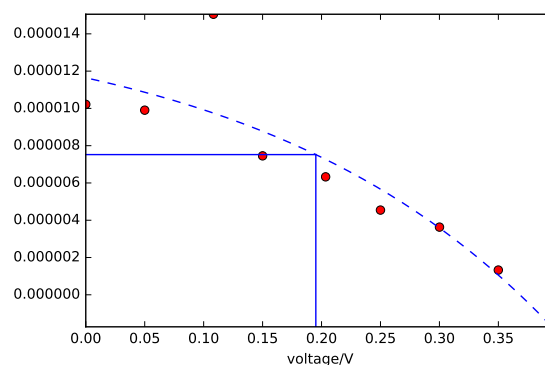
se na svaki uzorak kapnula boja N3 te ponovno izmjerio koeficijent transmisije na istom mjestu na uzorku. Rezultati su prikazani na Slici 22. Za sve uzorke sa bojom se jasno mogu uočiti područja valnih duljina u kojima je koeficijent transmisije smanjen u odnosu na čiste uzorke. To su područja valnih duljina u kojima je značajan doprinos boje ukupnoj apsorpciji uzorka. Također, apsorpcija na filmu $TiO_2 - Sm$ je veća od apsorpcije na TiO_2 . Najvjerojatniji razlog za to leži u različitoj debljini uzorka (deblji sloj apsorbira više svjetlosti)

4. Solarni simulator

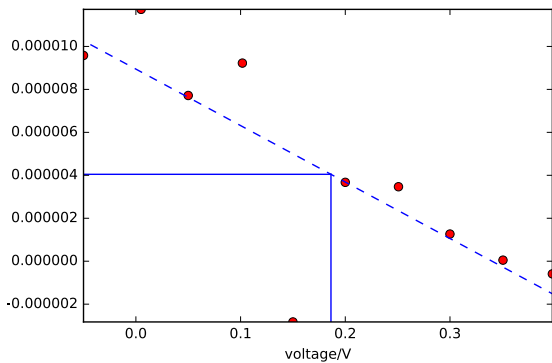
Pomoću solarnog simulatora izmjerili smo I-V krivulju za sastavljene DSSC ćelije od podloga TiO_2 , $TiO_2 - Sm$ te $TiO_2 - Sm - KAT$. Na slikama 23 do 26 prikazana su I-V mjerenja (crvene točke) za TiO_2 i prilagođena krivulja (isprekidana plava linija) koja je dobivena iz ekvivalentnog strujnog kruga prikazanog na slici 9. Također su označeni V_{max} i I_{max} na grafovima.



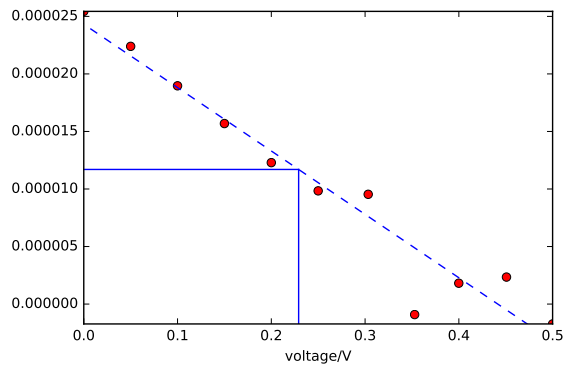
Slika 23: I-V mjerenje prve DSSC na podlozi TiO_2 .



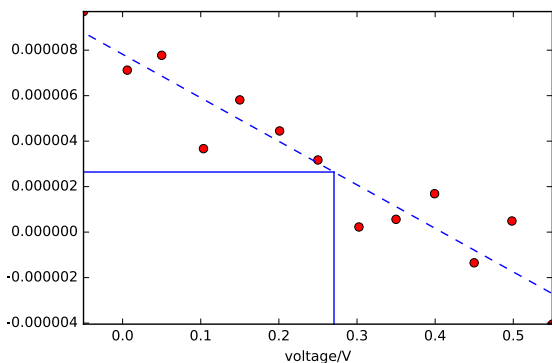
Slika 24: I-V mjerenje druge DSSC na podlozi TiO_2 .



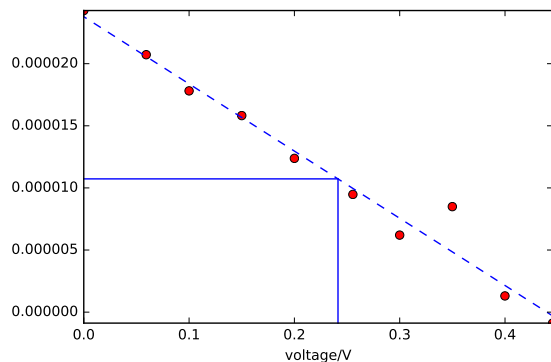
Slika 25: *I-V* mjerenje treće DSSC na podlozi TiO_2 .



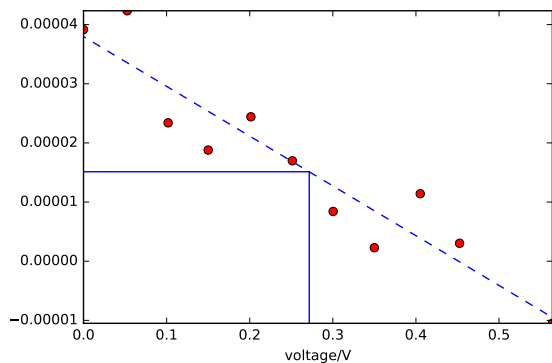
Slika 29: *I-V* mjerenje sedme DSSC na podlozi $TiO_2 - Sm$.



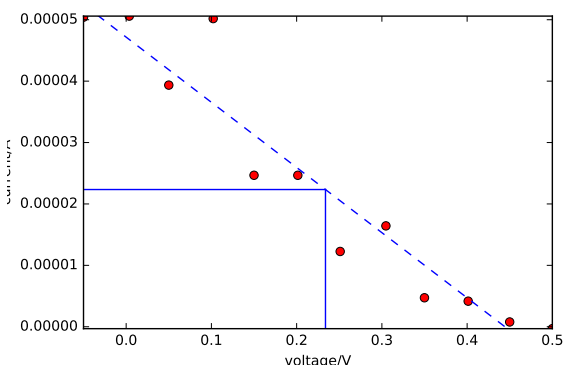
Slika 26: *I-V* mjerenje četvrte DSSC na podlozi TiO_2 .



Slika 30: *I-V* mjerenje osme DSSC na podlozi $TiO_2 - Sm$.



Slika 27: *I-V* mjerenje pete DSSC na podlozi $TiO_2 - Sm$.



Slika 28: *I-V* mjerenje šeste DSSC na podlozi $TiO_2 - Sm$.

Na slikama 27 do 31 prikazana su *I-V* mjerenja za ćelije na podlozi $TiO_2 - Sm$.

Tablica 3: Parametri ćelija, ćelije 1-4 su na podlozi TiO_2 dok su ćelije 5-8 na podlozi $TiO_2 - Sm$.

Ćelija	V_{oc}/V	$I_{sc}/\mu A$	Eff	FF	$P_{max}/\mu W$
1.	0.412	14.8	0.605	39.6	2.42
2.	0.368	11.6	0.359	33.5	1.44
3.	0.34	8.95	0.148	19.5	0.592
4.	0.409	7.82	0.177	22.1	0.707
5.	0.451	38	0.991	23.1	3.96
6.	0.444	47.2	1.1	21.0	4.41
7.	0.442	24.3	0.587	21.9	2.35
8.	0.44	23.8	0.669	25.6	2.67

DSSC na podlozi $TiO_2 - Sm$ ima bolja svojstva od DSSC ćelije na čistom TiO_2 . Razlog tome je što smo dopiranjem smanjili energijski procijep TiO_2 . Vidi se da se napon otvorenog kruga (V_{oc}) nije promijenio, nego se samo promijenila struja kratkog spoja (I_{sc}). To znači da je samo veća koncentracija elektrona nastala u DSSC. DSSC fotoćelije na $TiO_2 - Sm - KAT$ podlozi nisu davale mjerljivu vrijednost struje. Ćelije ili nisu dobro

sastavljene (kratki spoj) ili je katehol prekrpio cijelu površinu TiO_2 pa se N3 boja nije uspjela vezati direktno za TiO_2 , a izlazni rad elektrona iz N3 boje nije dovoljan da elektroni prođu u katehol. U slučaju da se N3 ne veže za katehol, objasnilo bi i zašto UV-VIS napravljen na $TiO_2 - Sm - KAT$ podlozi prije i nakon nanošenja N3 boje ne pokazuje promjene u transmisiji. Mogla bi se istražiti mogućnost da se u DSSC koristi druga boja čiji elektrodni potencijal je takav da je moguć prijenos elektrona u katehol.

V. ZAKLJUČAK

Sa SEM slika smo uočili da se $TiO_2 - Sm$ nanočestice aglomeriraju, a na $TiO_2 - Sm - KAT$ je to još izraženije. Iz HR-TEM slika smo odredili da su dimenzije nanočestica TiO_2 od 30-40nm, dok su od $TiO_2 - Sm$ i $TiO_2 - Sm - KAT$ 10-20nm. Sa HAADF slika se vidi da je Sm supstitucijski ugrađen u kristalnu rešetku TiO_2 . Kao potvrdu da se kristalna rešetka TiO_2 nije promjenila, korištena je Ramanova spektroskopija i uočene su anatas Ramanove vrpce. Na nekim uzorcima $TiO_2 - Sm -$

KAT je tijekom snimanja Ramanovih spektara uočen fazni prijelaz iz anatasa u rutil, a vjerojatni razlog je da se u laserskom snopu tijekom snimanja dodatno zagrijava uzorak zbog apsorpcije zračenja na kateholu pa je temperatura dovoljno visoka za fazni prijelaz. Mjerenjem I-V krivulje za DSSC u solarnom simulatoru kao prvo, uočeno je da efikasnost DSSC na $TiO_2 - Sm$ iznosi 1.1% što je gotovo duplo više od efikasnosti DSSC na TiO_2 (0.6%). DSSC napravljene na $TiO_2 - Sm - KAT$ nisu pokazivale struju kratkog spoja, a mogući razlog je da katehol pokrije cijelu površinu od TiO_2 pa elektroni iz N3 boje ne mogu ući kroz katehol u poluvodič.

VI. ZAHVALE

Hvala mentoru dr. sc. Krunoslavu Juraiću na vođenju kroz metode mjerenja uzoraka i dr. sc. Andreji Gajović na pomoći pri pisanju seminara. Zahvaljujem se i doktorandu Ivani Panžić te studentima Mariji Ivezić i Petri Papež pri pomoći oko sinteze DSSC.

Literatura

- [1] Brian O'Regan & Michael Grätzel, 1991, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, Nature 353, 737-740
- [2] P. Y. Simons and F. Dachele, 1967, The structure of TiO₂II, a high-pressure phase of TiO₂, Acta Cryst. 23, 334-336
- [3] Milivoj Plodinec, 2014, Fizikalna i kemijska svojstva funkcionaliziranih titanatnih nanostrukture, doktorski rad
- [4] Michael Grätzel*, 2005, Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells, Inorg. Chem., 44 (20), pp 6841-6851
- [5] Demtröder, W., Laser spectroscopy 3rd edition, Springer-Verlag Braun Heidelberg, New York (2003)
- [6] https://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy#/media/File:Raman_energy_levels.svg
- [7] Paul Kubelka, Franz Munk, 1931, An Article on Optics of Paint Layers
- [8] Earnest J. Johnson, chapter 6, Absorption near the Fundamental Edge
- [9] Toshiaki Ohsaka, Fujio Izumi and Yoshinori Fujiki, 1978, Raman Spectrum of Anatase, TiO₂, 321-324
- [10] S. P. S. Porto, P. A. Fleury and T. C. Damen, 1966, Raman Spectra of TiO_2 , MgF_2 , ZnF_2 , FeF_2 , and MnF_2 , Physical review volume 154
- [11] Rosendo López and Ricardo Gómez, 2011, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : a comparative study, J Sol-Gel Sci Technol 61:1-7
- [12] Liyuan Han, Naoki Koide, Yasuo Chiba, and Takehito Mitate, 2014, Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells, Applied physics letter volume 84, number 13
- [13] Tian Hanmin, Zhang Xiaobo, Yuan Shikui, Wang Xiangyan, Tian Zhipeng, Liu Bin, Wang Ying,

Yu Tao, Zou Zhigang, 2009, An improved method to estimate the equivalent circuit parameters in DSSCs, Science Direct, Solar Energy 83 715–720