

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Anja Žiganto i Jan Vlahinić

**Sinteza i karakterizacija tankih filmova
titanatnih nanocjevčica na savitljivim
podlogama za primjenu u fotovoltaicima**

Zagreb, 2025.

Ovaj rad izrađen je u Laboratoriju materijala za konverziju energije i senzore u Zavodu za fiziku materijala Instituta Ruđer Bošković, pod vodstvom dr. sc. Vedrana Kojića i dr. sc. Krunoslava Juraića, te na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Željka Skoke. Rad je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2024./2025.

Popis kratica, oznaka i simbola

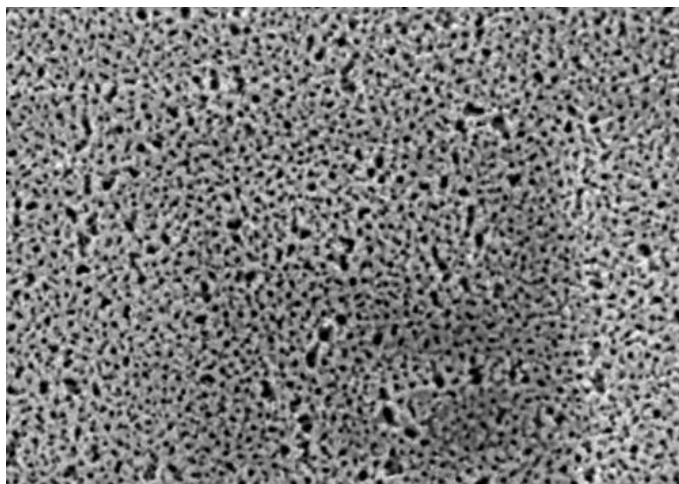
Oznaka	Značenje
A	apsorbancija
AC	izmjenični napon
DC	istosmjerni napon
DSSC	bojom senzibilizirana solarna ćelija
ETL	sloj za transport elektrona
FTO	kositrov oksid dopiran fluorom
GIXRD	rendgenska difrakcija pri fiksnom malom upadnom kutu
IPL	osvjetljavanje intenzivnim svjetlećim impulsima
ITO	indij-kositreni oksid
PEN	polietilen naftalat
PET	polietilen tereftalat
PTFE	politetrafluor etilen
R	reflektancija
RF	radiofrekventno
SEM	pretražna elektronska mikroskopija
T	transmitancija
TCO	prozirni vodljivi oksid
TNC	TiO ₂ nanocjevčice
UV	zračenje ultraljubičastog djela spektra elektromagnetnog zračenja
Vis	zračenje vidljivog djela spektra elektromagnetnog zračenja
XRD	rendgenska difrakcija

Sadržaj

1 Uvod	1
2 Priprema tankoslojnih nanocjevčica TiO₂.....	4
2.1 Sinteza tankih filmova TNC: uvjeti pripreme	4
2.1.1. Tlak pri depoziciji.....	5
2.1.2. Sastav elektrolita.....	6
2.1.3. Termička obrada	6
3 Materijali i metoda pripreme TNC	10
3.1 Priprema uzoraka.....	12
3.1.1 Priprema podloga.....	12
3.1.2 Priprema tankih filmova Ti magnetronskim rasprašenjem.....	12
3.1.3 Priprema tankih filmova TNC elektrokemijskom anodizacijom.....	14
3.2 Karakterizacija uzoraka.....	16
3.2.1 Strukturna i morfološka analiza.....	16
3.2.2 Mjerenje struje anodizacije.....	19
3.2.3 Optička svojstva	20
4 Rezultati i rasprava.....	22
4.1 Strukturno-morfološka analiza	22
4.1.2 Rendgenska difrakcija	26
4.2 Struja anodizacije	29
4.3 Optička svojstva	32
4.4 Promjena debljine deponiranog Ti metalnog sloja na PET podlozi.....	35
4.4.1 Utjecaj na vrijeme trajanja anodizacije	36
4.4.2 Utjecaj na transmitanciju uzorka	37
5 Zaključak	37
6 Zahvale.....	39
Popis literature	40
7 Sažetak	44
8 Summary.....	45

1 Uvod

Oksidi prijelaznih metala već su duže vremena u fokusu znanosti o materijalima zbog svojih jedinstvenih fizikalno-kemijskih svojstava te široke primjene [1]. Među njima, titanijev dioksid (TiO_2) jedan je od najistraživanijih s preko 265000 objavljenih znanstvenih radova prema bazi Web of Science (od 1955. do 2025.) [2]. On se posebno ističe zbog svojih svojstava jer je istovremeno neotrovan, nije štetan za okoliš, jeftin je i lako dostupan materijal, a kada prijeđe u neku od svojih nanostruktura dobiva stabilnija fizikalna i kemijska svojstva, pa štoviše postaje i antibakterijski, biokompatibilan i pokazuje jedinstvenu fotokatalitičku aktivnost zbog čega se koristi u hrani, kozmetici, zdravstvu, dentalnoj medicini, solarnim ćelijama, itd. [3]. U dosadašnjim istraživanjima sintetizirane su razne nanostrukture na bazi TiO_2 , uključujući tanke filmove, nanočestične prahove, nanocjevčice, nanožice, nanostupice, nanovrpce, nanopločice i druge oblike [4]. No, posebno su zanimljive 1D nanostrukture, a takve su upravo vertikalno usmjerene nanocjevčice TiO_2 (TNC) prikazane Slikom 1, koje, zbog svojega izduženog oblika te uređenih i usmjerenih struktura, pokazuju povoljna svojstva za primjene u kojima je bitan transport naboja, poput solarnih ćelija (fotovoltaika) [4].



Slika 1. SEM snimka - morfologija površine uzorka tankog filma TNC na staklu pripremljenog metodom anodizacije filma titanija deponiranog magnetronskim rasprašenjem.

Nadalje, zbog svojih mnogih optičkih svojstava kao što su: široki zabranjeni pojas koji osigurava transparentnost u vidljivom području spektra te stabilnost optičkih svojstava tijekom dugotrajne uporabe, TiO₂ nanocjevčice posebno su pogodne za primjenu kao sloj za transport elektrona (engl. *electron transport layer*, ETL) sloj u solarnim ćelijama, gdje je nužno osigurati nesmetan prolaz svjetlosti do aktivnog sloja uz istodobno učinkovit transport elektrona [4]. Osim toga, njihova velika specifična površina povećava reaktivnost i omogućuje apsorpciju velike količine onečišćujućih tvari, što ih čini pogodnima za primjenu u fotokatalizi [4]. Od brojnih metoda sinteze TNC, elektrokemijska anodizacija, proces u kojem se primjenom vanjskog napona u elektrolitu na površini metala formira kontrolirani oksidni sloj specifične morfologije i svojstava, posebno se ističe jer omogućuje formiranje imobiliziranih struktura trajno pričvršćenih za podlogu [4]. Primjena alternativnih podloga, poput fleksibilnih polimera i prozirnih vodljivih oksida (engl. *transparent conducting oxide*, TCO), omogućuje proširenje područja primjene TNC na integraciju u fleksibilnu elektroniku, nosive senzore i prozirne fotonaponske uređaje [4].

Autori J. Geisinger i suradnici u svojem su radu DC magnetronskim rasprašenjem nanosili titanij na savitljivu poliamidnu Kapton podlogu te su nakon elektrokemijske anodizacije pri 40 V uspješno dobili TiO₂ nanocjevčice. Autori su zaključili da je pri nižem tlaku (1 mTorr) film titanija bio gladi, kompaktniji i da je bolje prianjao za podlogu, dok je pri višem tlaku (7 mTorr) bio grublji te je prilikom elektrokemijske anodizacije znalo doći do ljuštenja sloja. Dobivene nanocjevčice bile su uniformne, pokazivale su visoku optičku prozirnost te jasno izražene Fabry-Perot interferencijske pruge, što ukazuje na visoku optičku kvalitetu [5].

U radu [6] istraživane su PET (polietilen tereftalat) savitljive podloge presvučene indij-kositrenim oksidom (ITO). Titanijev sloj nanesen je RF magnetronskim rasprašenjem pri stalnom tlaku (0,75 mTorr). Elektrokemijskom anodizacijom su potom dobivene homogene i uredno poravnane TiO₂ nanocjevčice. Autori su zaključili kako je duljina cjevčica rasla s vremenom elektrokemijske anodizacije te je njihov unutarnji promjer također ovisio o naponu koji se koristio prilikom elektrokemijske anodizacije.

Autori I. Concina i suradnici u svojem su radu na PET podloge DC magnetronskim rasprašenjem nanosili titanij pri stalnom tlaku (3 mTorr) te su elektrokemijskom anodizacijom dobivene vertikalno poravnane, homogene cjevčice [7]. No, kao i kod rada [6], podloge nisu bile podvrgnute termičkoj obradi niti su proučavana optička svojstva.

U radovima [8] i [9] dobivene TiO_2 nanocjevčice nakon su prve elektrokemijske anodizacije žarene radi postizanja kristalne anatas faze, a potom su podvrgnute i drugoj elektrokemijskoj anodizaciji kojom je formiran novi tanki sloj TiO_2 sa slabom mehaničkom čvrstoćom što je omogućilo odvajanje slobodnostojeće membrane nanocjevčica i njezin prijenos na ITO-presvučenu PEN (polietilen naftalat) podlogu. U radu [8] proučavan je utjecaj geometrije i duljine TiO_2 nanocjevčica na učinkovitost bojom senzibiliziranih solarnih ćelija (engl. *dye-sensitized solar cell*, DSSC) te je zaključeno kako konusne nanocjevčice pokazuju veću fotokonverzijsku učinkovitost od cilindričnih iste duljine te da konusna geometrija povećava apsorpciju svjetlosti prema UV-Vis mjerenjima zbog većega raspršenja i produljene optičke putanje. U radu [9] proučavan je utjecaj duljine cilindričnih nanocjevčica na fotokonverzijsku učinkovitost fleksibilnih DSSC-ova te je zaključeno da apsorpcija svjetlosti i fotokonverzijska učinkovitost rastu s duljinom do 20 μm , dok kod duljih opadaju zbog defekata.

M. Bohač i suradnici pokazali su da se TiO_2 nanocjevčice mogu uspješno kristalizirati metodom osvijetljavanja intenzivnim svjetlećim impulsima (engl. *Intense Pulsed Light*, IPL) bez visokih temperatura, što je omogućilo očuvanje savitljivih podloga. U radu su korištene polimerne fleksibilne podloge. Dobiveni rezultati ukazali su da su morfološka, strukturna i optička svojstva bila usporediva s rezultatima klasičnog žarenja na staklenim podlogama s fluorom dopiranim kositrenim oksidom (FTO) [10].

Doktorski rad [1] sadržava detaljno proučene utjecaje uvjeta sinteze tankih filmova TNC na staklenim podlogama sa slojem kositrenog oksida dopiranog fluorom (FTO) na strukturna, optička i električna svojstva sintetiziranih podloga. Istraživani uvjeti pripreme i sinteze TNC uključuju podešavanje debljine titanijevog sloja, sastava elektrolita, napona elektrokemijske anodizacije, vremena elektrokemijske anodizacije i druge. Rezultat istog pokazao je optimalne vrijednosti spomenutih promjenjivih varijabli za pripremu tankih filmova TNC.

U proteklim su godinama ostvareni i doprinosi u otkrivanju novih metoda sinteze i primjene 1D TiO_2 nanostrukture ne mijenjajući njihove unutarnje karakteristike, ali rješavajući pritom probleme apsorpcije premalog dijela spektra i relativno malu specifičnu površinu koji su do tada nametali ograničenja pri implementaciji istih [11].

Cilj ovog znanstvenog istraživanja jest sintetizirati nanostrukture TiO_2 na podlogama savitljivih polimera te proučiti njihova strukturno-morfološka i optička svojstva prije i nakon kristalizacije oksidnog sloja (TNC) naknadnom obradom.

Istraživačka pitanja ovog rada su sljedeća:

1. Mogu li se na savitljivim PET i PEN podlogama prekrivenim prozirnim vodljivim oksidom dobiti TNC iste morfologije kao što je već uspješno napravljeno na staklenoj podlozi s prozirnim vodljivim oksidom?
2. Kakva su, u usporedbi sa staklenim podlogama, karakteristična svojstva tako pripremljenih podloga?
3. Kako debljina deponiranog titanija utječe na sintezu TNC postupkom elektrokemijskom anodizacije (trajanje postupka i struju anodizacije) i na optička svojstva dobivenih nanostruktura?

Kako bi se odgovorilo na navedena pitanja, u ovom će se radu kombinacijom metode magnetronskog rasprašavanja, elektrokemijske anodizacije i naknadne termičke obrade pripremiti uzorci prozirnih tankih filmova vertikalno usmjerenih TNC na trima različitim podlogama: staklo te savitljive PET i PEN podloge. Različitim metodama pobliže će se analizirati i usporediti morfološka, strukturna i optička svojstva nanocjevčica titanijeva dioksida na staklenoj, PET i PEN podlozi.

2 Priprema tankoslojnih nanocjevčica TiO_2

2.1 Sinteza tankih filmova TNC: uvjeti pripreme

U ovisnosti o parametrima pripreme, tanki filmovi TNC imaju varijabilna morfološka svojstva - promjer i međusobnu udaljenost TNC, debljinu sloja, a time i različite primjene u zdravstvu, inženjerstvu i industriji [12]. Do sada su TNC uspješno sintetizirane različitim tehnikama poput depozicije na podloge, hidrotermalne sinteze i elektrokemijske anodizacije, a ciljano se one mogu i reorganizirati u željene strukture ako nisu zadovoljeni uvjeti samoorganizacije [3] ili je ona samo djelomično zastupljena kao što su demonstrirali H. Masuda i K. Fukuda višestrukom elektrokemijskom anodizacijom aluminijskoga oksida [13].

Jedna od metoda pripreme usmjerenih TNC, koja se često primjenjuje zbog svoje pristupačnosti u smislu dostupnosti, jednostavnosti i povoljnih troškova, jest elektrokemijska anodizacija Ti-folija ili tankih filmova titanija deponiranih, primjerice, magnetronskim rasprašavanjem (što je predmet ovog istraživanja). Proces uključuje uranjanje metala u odabrani organski ili anorganski elektrolit,

pri čemu se primjenom napona u definiranim vremenskim intervalima oksidacijom površinskog sloja titanija formira sloj amorfnih, vertikalno usmjerenih TNC [1].

Mogućnost potpune kontrole različitih parametara elektrokemijske anodizacije u širokom rasponu - poput napona, trajanja anodizacije, pH otopine i sastava elektrolita — uz istodobno dobivanje relativno homogenih nanocjevastih struktura, potvrđuje visoku učinkovitost ove metode pri nanostrukturiranju TiO_2 . Dodatno, provedena istraživanja ukazuju na to da TNC dobivene elektrokemijskom anodizacijom posjeduju superiorna svojstva u odnosu na one pripremljene drugim metodama [12]. Tako su, primjerice, J. Wang i suradnici pokazali kako promjena napona utječe na duljinu i promjer nanocjevčica [14], dok su L. Mohan i suradnici proučavali utjecaj temperature elektrolita na kinetiku rasta nanocjevčica [15]. Značajan utjecaj pritom ima i sastav elektrolita, posebice udio vode te količina i izvor fluoridnih iona [1]. U ovom radu vrijednosti navedenih parametara anodizacije (sastav i temperatura elektrolita, napon anodizacije) preuzete su iz literature.

Tijekom sinteze TNC elektrokemijskom anodizacijom mjerena je anodizacijska struja, koja je služila kao orijentir pri donošenju zaključaka o količini potrošenog titanija tijekom vremena, a time i o završetku procesa anodizacije. Varijabilni čimbenici u pripremi podloga odnosili su se na trajanje magnetronske depozicije Ti sloja te na raspon tlakova pri kojima je depozicija provedena, a njihov će se utjecaj razmotriti u narednom potpoglavlju.

Ponašanje struje tijekom elektrokemijske anodizacije, kao i pripadno vrijeme anodizacije, razmatrat će se kao varijabilni čimbenici u usporednim analizama u kasnijim poglavljima. Dobro je poznato da se dimenzije nanocjevčica povećavaju s produljenjem vremena anodizacije, sve dok se ne potroši cijeli sloj metala, pri čemu prosječna stopa rasta postupno opada što je proces dulje u tijeku [16]. Analiza SEM metodom pokazala je različite omjere neizreagiranog titanijevog sloja i formiranog TiO_2 sloja za različite vrijednosti trajanja anodizacije. S produljenjem vremena udio oksidiranog sloja proporcionalno raste [1].

2.1.1. Tlak pri depoziciji

U radu N. A. M. Asiba i suradnika proučavan je utjecaj tlaka radnog plina tijekom magnetronske depozicije pri konstantnoj snazi na hrapavost, veličinu čestica i optička svojstva dobivenih filmova. Zaključeno je da se nanostrukture formiraju pri svim ispitivanim tlakovima, no pri višim tlakovima površina postaje manje hrapava, čestice TiO_2 su sitnije, a prozirnost uzorka veća. Stoga je uzorak

P11, koji je ujedno deponiran pri najvišem tlaku u navedenom istraživanju, identificiran kao optimalan [17].

Slična opažanja iznijeli su A. Chaoumead i suradnici, koji su proučavali filmove titanijem dopiranog indijeva oksida pripremljene magnetronskim rasprašenjem pri različitim vrijednostima tlaka i snage depozicije. Utvrđeno je da viši tlak i snaga pogoduju rastu kristalnih struktura te povećanju električne otpornosti filma, ali i da postoji granična vrijednost nakon koje dolazi do narušavanja orijentacije čestica i onemogućavanja daljnjeg rasta struktura [18].

Nasuprot tome, S. Liu i suradnici ispitivali su utjecaj tlaka argona u DC magnetronskom rasprašenju na ispolirane bakrene mete i zaključili da povećani tlak može narušiti uniformnost i kvalitetu filma [19]. Ovo zapažanje od osobite je važnosti pri razmatranju depozicije na fleksibilne podloge, s obzirom na to da su kod njih ljuštenje sloja nakon elektrokemijske anodizacije i neravnomjernost nanošenja još izraženiji, što zahtijeva strožu kontrolu uvjeta depozicije.

2.1.2. Sastav elektrolita

Nanocjevčice se, ovisno o korištenom elektrolitu, uobičajeno svrstavaju u četiri glavne skupine. Prvu čine nanocjevčice dobivene u elektrolitima s malim udjelom fluorovodične kiseline. Drugu skupinu predstavljaju strukture formirane u neutralnim elektrolitima s dodatkom NH_4F , pri čemu se dobivaju hrapave cjevčice. Treću skupinu čine glatke i duge nanocjevčice, koje nastaju uporabom organskih otapala uz mali udio vode i dodatak fluoridnih aniona. Četvrta skupina obuhvaća heksagonalne strukture, karakteristične za dvostupanjsku elektrokemijsku anodizaciju provedenu u elektrolitu istog sastava kao u skupini 3 [1, 20].

Detaljan opis pripreme, razlozi odabira pojedinih sastava elektrolita te njihove varijacije i utjecaj na produkte elektrokemijske anodizacije dostupni su u [1]. U ovom radu kao konačan i fiksni sastav elektrolita korištena je smjesa etilen-glikola, vode (volumni udio 2 %) i amonijeva fluorida (NH_4F) u masenom udjelu od 0,6 %. Ova se formulacija pokazala optimalnom za postizanje homogenosti i transparentnosti TNC, kao i za njihova daljnja optička i fotokatalitička svojstva.

2.1.3. Termička obrada

Elektrokemijskom anodizacijom dobivaju se amorfne TNC, koje je potrebno naknadno termički obraditi kako bi kristalizirale. Ovisno o vrsti podloge, odnosno o otpornosti materijala na

zagrijavanje, primjenjuju se dvije metode obrade: klasično žarenje i intenzivno pulsirajuće svjetlosno zračenje (engl. Intense Pulsed Light, IPL), kolokvijalno poznato kao „flashanje“.

Žarenje podrazumijeva izlaganje podloge (u ovom slučaju staklene) povišenim temperaturama, pri čemu se ciljano odabire temperaturni raspon ovisno o željenim svojstvima. Pokazano je da temperature između 400 °C i 500 °C rezultiraju formiranjem anatasne kristalne strukture, dok temperature iznad 550 °C dovode do pojave udjela rutila [21]. Time se postižu povoljnija optička svojstva, uključujući povećanu prozirnost te gušći i manje hrapav površinski sloj, što je posljedica restrukturiranja čestica tijekom toplinske obrade [22].

Flashanje se, s druge strane, primjenjuje na materijalima koji ne mogu podnijeti dugotrajnu izloženost visokim temperaturama. U tom se slučaju kratkim svjetlosnim bljeskovima visokog intenziteta postiže kristalizacija uz minimalno toplinsko raspršenje na podlogu. W. Skorupa i suradnici pokazali su da se tehnikom milisekundnog osvjetljavanja ITO sloja pomoću flash lampi može postići mikrostruktura znatno povećane prozirnosti, unatoč tomu što je vrijeme termičke obrade iznosilo svega 1,3 ms [23]. Detaljniji opis metode i njezinih učinaka dostupan je u [9].

2.2 Mehanizam formiranja nanocjevčica

Nastanak TNC odvija se u nekoliko dijelova počevši od oksidacije metalnog sloja popraćenim naglim rastom struje (Slika 3), a zatim i razvijanjem oksidnog sloja te naposljetku stabiliziranjem njegova rasta [24].

Na samome početku odvija se oksidacija metala na anodi (+):



Nastali Ti^{4+} ioni dalje reagiraju s O^{2-} ionima iz elektrolita kao na jednadžbi 2.2 i s OH^+ ionima nastalih disocijacijom vode potpomognutom električnim poljem (jednadžba 2.3) [24]. Potonjim nastaje $\text{Ti}(\text{OH})_4$ koji se naknadno još oksidira uz oslobađanje vode pod utjecajem topline i napona elektrokemijske anodizacije [25]:



Ukupna jednadžba reakcije na anodi može se prikazati jednadžbom [26]:



Istovremeno se na katodi (-) odvija stvaranje vodika:



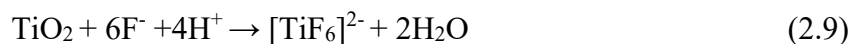
Sumarna jednadžba formacije oksidnog TiO_2 sloja:



Time je prikazan početni stadij oksidacije pri kojemu se na površini anode formira oksidni sloj koji tijekom daljnje reakcije nastavlja pružati otpor čime struja kreće opadati u odnosu na maksimum postignut na početku same reakcije (točka A na Slici 3) [1].

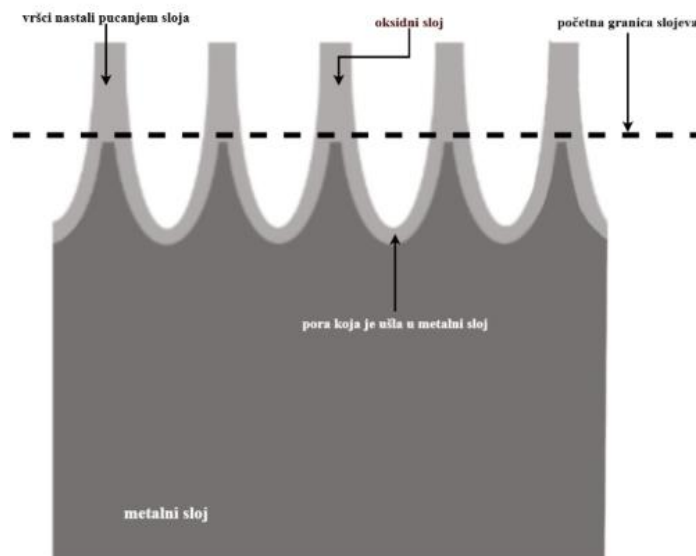
Kako debljina oksidnog sloja raste, tako se sve više u njemu stvaraju neravnomjernosti koje se očituju u obliku jamica i pukotina što je posljedica otapanja TiO_2 pod utjecajem električnog polja koje je jače na mjestima gdje je sloj oksida tanji te volumne ekspanzije zbog konstantnog debljanja sloja. Kad se nepravilnosti tek počinju formirati, na Slici 3 to je vidljivo kao prvi lokalni minimum vrijednosti struje (točka B), a kada se površina zasiti izbočinama i udubinama vidljiv je lokalni maksimum struje (točka C). Struja dalje nastavlja opadati, ali manjim nagibom [1, 24].

Pod utjecajem električnog polja F^- ioni prodiru kroz oksidni sloj i tvore komplekse s metalnim (jednadžba 2.8) i oksidnim slojem:



Dobiveni su kompleksi topljivi u elektrolitu, stoga kombinacija s gornjim procesom prodiranja F^- aniona u oksidni sloj rezultira njegovim prodiranjem u metalni i tvori tzv. *barijerni sloj* [1].

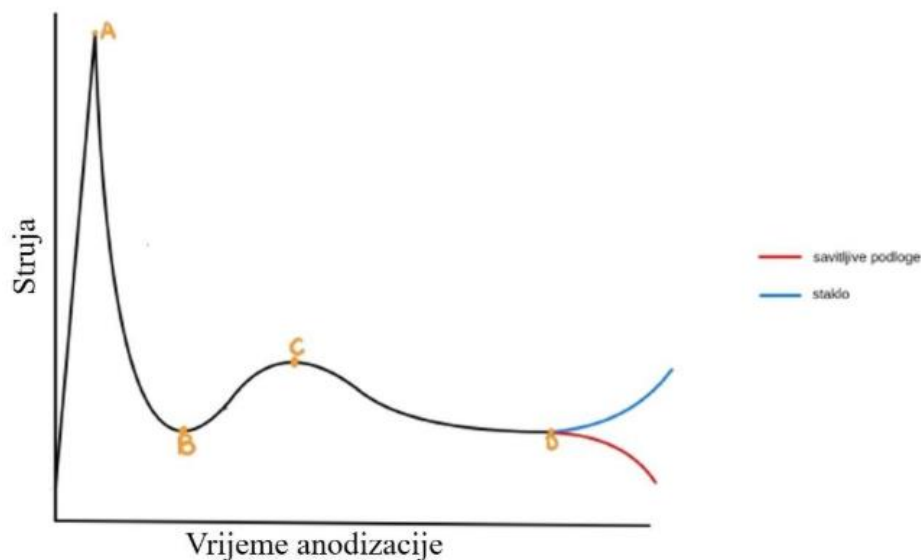
Posljednja faza uključuje stabilizaciju rasta sloja. Kako udubine rastu, tako se neoksidirani metal između pukotina izdiže formirajući pikove te naposljetku i neovisne nanocjevaste strukture kao na slici 2. [24].



Slika 2. Shematski prikaz procesa formiranja TNC.

U pogledu utjecaja na tijek anodizacijske struje uočavaju se razlike između staklenih i fleksibilnih podloga. U slučaju staklenih podloga, struja u točki D (Slika 3) naglo raste jer elektrolit tada dopire do podloge, koja je vodljivija od sloja TiO_2 . Ako se u tom trenutku proces ne prekine, dolazi do potpunog otapanja i delaminacije oksidnog sloja s podloge [1]. Odgovarajuća strujna krivulja za taj slučaj prikazana je plavom bojom na Slici 3.

Suprotno tome, kod fleksibilnih PET i PEN podloga strujna krivulja (označena crvenom bojom na Slici 3) pokazuje naglo opadanje. Objašnjenje za ovu pojavu, prema radu [4] na primjeru Kapton podloga, povezuje se sa stanjivanjem vodljivog sloja titanija pri dnu nanocjevčica zbog ranije opisanih procesa. Posljedično, smanjenje debljine vodljivog sloja dovodi do povećanja otpora i naglog pada struje.

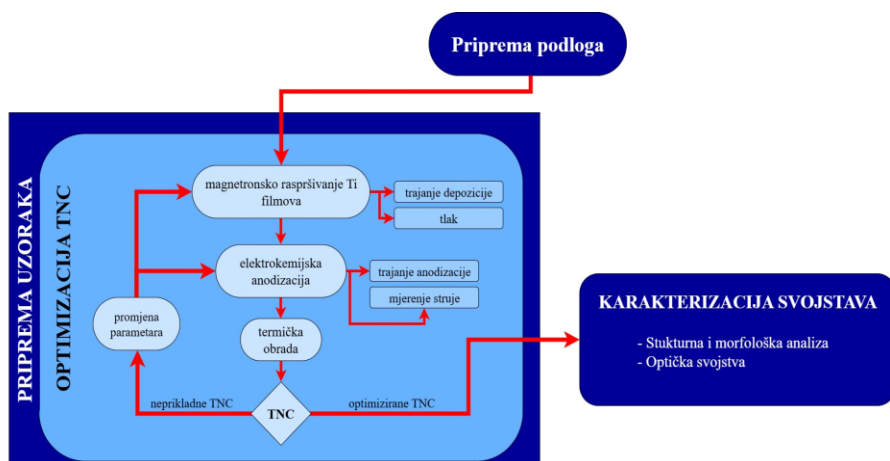


Slika 3. Vremenska promjena struje anodizacijom tijekom postupka pripreme TNC.

Osim navedenih funkcija fluoridnih iona u elektrolitu, oni imaju ključnu ulogu u uređenosti prostornog rasporeda formiranih nanocjevčica. Zbog svojeg malog ionskog radijusa i visoke pokretljivosti u električnom polju, F^- ioni učinkovitije od O^{2-} iona prodiru u oksidni sloj, produbljujući određene regije i omogućujući formiranje udubina koje zaostaju između brjegova nanocjevčica. Bez prisutnosti fluoridnih iona formirao bi se kompaktan, kontinuirani oksidni sloj [1]. Međutim, pri prevelikim koncentracijama F^- iona brzina otapanja oksidnog sloja postaje preintenzivna te se sloj uopće ne uspijeva formirati [21].

3 Materijali i metoda pripreme TNC

Uzorci tankih filmova TNC pripremljeni su složenim postupkom sinteze u tri koraka: (i) depozicijom tankih filmova titanija metodom RF magnetronskog rasprašenja, (ii) sintezom amorfnih TNC metodom elektrokemijske anodizacije te (iii) termičkom obradom TNC u svrhu kristalizacije. Cjelokupna metodologija istraživanja prikazana je na Slici 4.



Slika 4. Dijagram tijeka pripreme i karakterizacije uzoraka TNC.

Tanki filmovi deponirani su na različite podloge: staklene podloge presvučene kositrovim oksidom dopiranim fluorom (FTO, Sigma Aldrich), PET folije presvučene indij–kositar–oksidom (ITO, Sigma Aldrich) te PEN folije s ITO prevlakom (Sigma Aldrich). Za pripremu uzoraka korišten je potrošni materijal (kemikalije) prikazan u tablici 1.

Tablica 1. Popis i karakteristike kemikalija korištenih pri eksperimentalnom radu.

Kemikalija	Čistoća	Proizvođač
aceton	99,9 %	Gram-mol d.o.o.
amonijev fluorid	p.a.	Carlo Erba Reagens
etanol 97%	p.a.	Gram-mol d.o.o.
etanol 99%	p.a.	Gram-mol d.o.o.
etilen-glikol	99,7%	VWR
izopropanol	99,9 %	Gram-mol d.o.o.
klorovodična kiselina, 37%	p.a.	Carlo Erba Reagens
voda	DI	

U nastavku su detaljno objašnjeni svi navedeni koraci eksperimentalnog djela istraživanja.

3.1 Priprema uzoraka

3.1.1 Priprema podloga

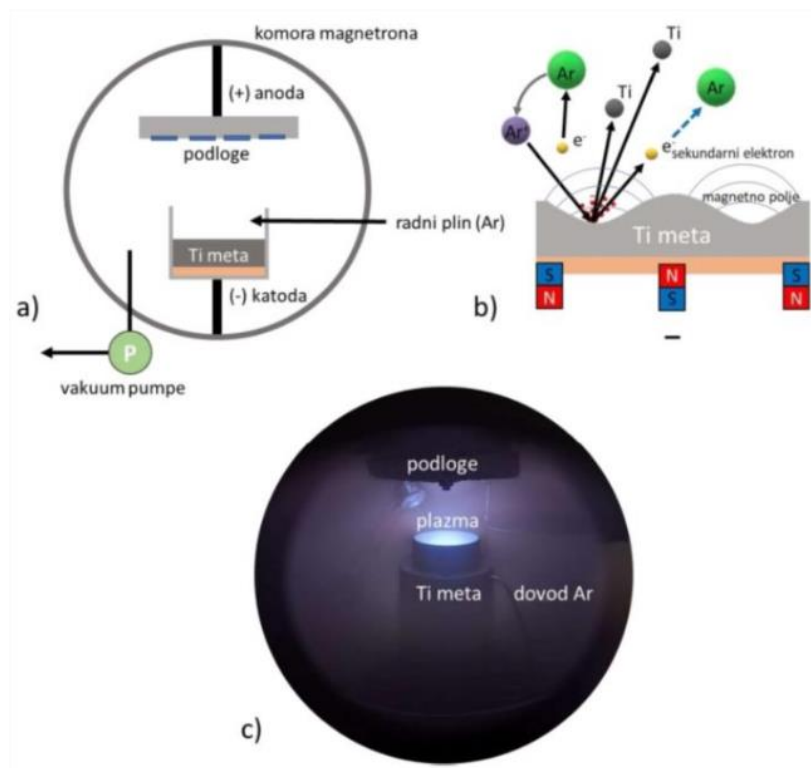
Za postupak pripreme tankih filmova bilo je nužno da su podloge korištene za depoziciju magnetronskim rasprašenjem iznimno čiste kako bi se izbjeglo nastajanje defekata, nehomogenosti ili delaminacije tankog filma [1].

Staklene FTO podloge bile su isporučene u obliku ploče dimenzija 300×300 mm. Nakon rezanja na dimenzije 15×15 mm, podloge su bile čišćene u ultrazvučnoj kupelji uronjene u laboratorijsku staklenu čašu ispunjenu prvo acetonom, pa izopropanolom. Ultrazvučno čišćenje trajalo je u svakom mediju po 10 min. Nakon ultrazvučnog čišćenja podloge su isprane mili-Q vodom i zatim osušene mlazom dušika. Završno su se podloge tretirale 10 min u UV generatoru ozona (UV Ozone Cleaner, Ossila) kako bi se u potpunosti uklonile zaostale organske nečistoće.

Polimerne podloge korištene u ovom radu rezane su na dimenzije 15×15 mm, nakon čega su isprane etanolom (97 %) i osušene mlazom dušika, s obzirom na to da uporaba acetona uzrokuje strukturne promjene polimera (bubrenje).

3.1.2 Priprema tankih filmova Ti magnetronskim rasprašenjem

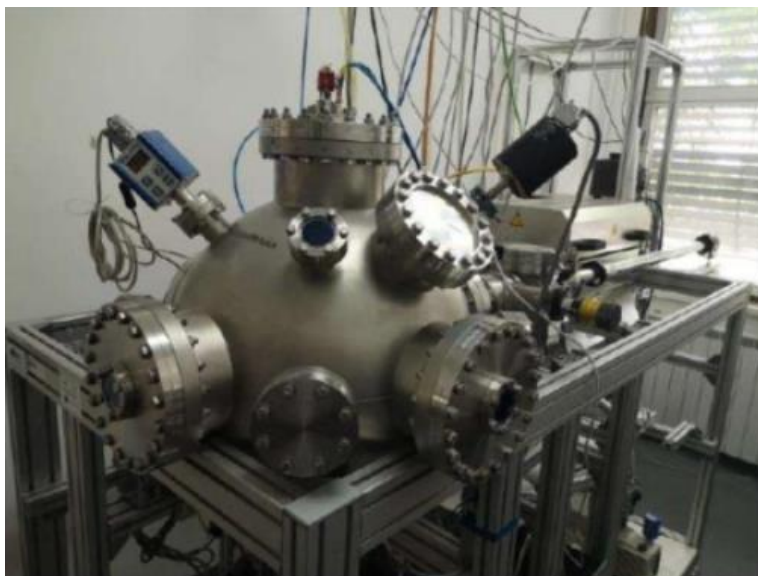
Magnetronsko rasprašenje je fizikalna metoda depozicije tankih filmova koja se temelji na stvaranju plazme pomoću DC ili AC izvora napona. Postupak se provodi u visokovakuumske komori (Slika 5. a)). Na magnetronskom izvoru neposredno na sustavu magneta nalazi se meta od materijala od kojega se želi nanijeti tanki film. Tijekom depozicije kroz komoru protječe radni plin visoke čistoće (argon). Pod utjecajem visokog napona, između katode i anode (Slika 5. a) i b)) stvara se električno polje koje ubrzava elektrone prema pozitivnoj elektrodi. Elektroni se sudaraju s atomima radnog plina (Slika 5. b))) (argona). Ukoliko elektroni posjeduju dovoljnu kinetičku energiju pri sudaru s atomima plina dolazi do izbijanja elektrona iz atoma tog plina što uzrokuje njegovu ionizaciju odnosno stvaranje plazme. Izbijeni elektroni se također ubrzavaju i sudjeluju u stvaranju plazme (slika 5. c)).



Slika 5. Osnovni princip magnetronskog rasprašenja: a) shematski prikaz magnetronske vakuumske komore, b) mehanizam nastanka plazme, c) fotografija unutrašnjosti komore tijekom depozicije [1].

Nastali Ar^+ ioni ubrzavaju se prema meti pod utjecajem električnog polja te dolazi do sudara iona s metom, odnosno do tzv. bombardiranja mete. Sudar uzrokuje izbijanje čestica mete, koje se zatim deponiraju u obliku tankog filma na podlozi smještenoj nasuprot meti, ispred anode. Tijekom bombardiranja može doći i do emisije elektrona iz mete, koji sudjeluju u formiranju plazme i doprinose održavanju procesa rasprašenja. Radi povećanja učinkovitosti procesa, ispod mete se nalazi sustav magneta koji zadržava elektrone u blizini površine mete, čime se pospješuje ionizacija atoma radnog plina.

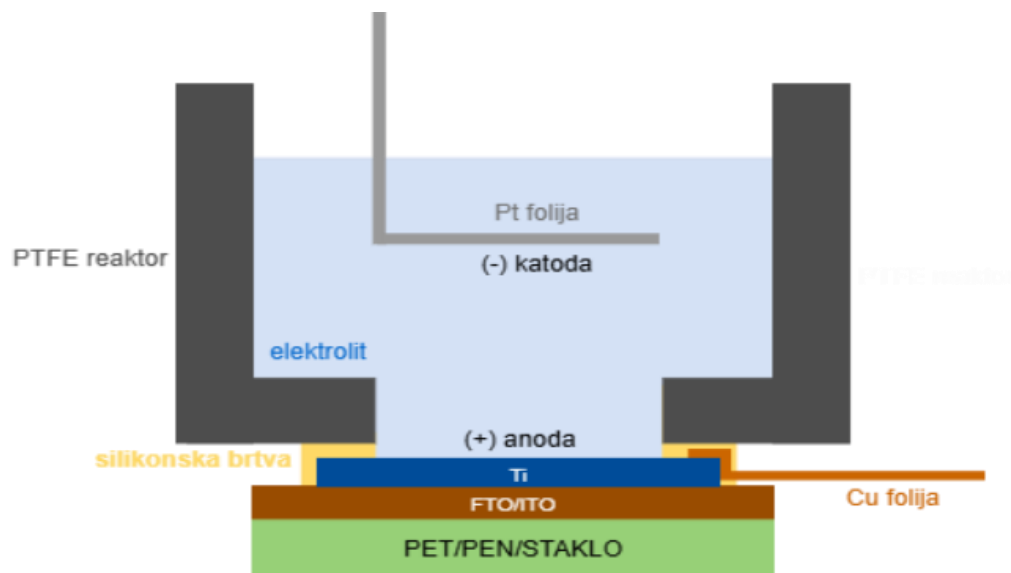
Rasprašenje tankih filmova titanija provedeno je u vakuumskoj komori (Slika 6) u uvjetima visokog vakuuma. Za proces je korišten magnetronski izvor Torus 2" (Kurt J. Lesker) te Ti meta čistoće 99,999 % (proizvođač Kurt J. Lesker) promjera 2" (50,8 mm). Tlak radnog plina, u rasponu 0,36 – 0,67 Pa, reguliran je pomoću masenog protočnog regulatora (mass flow controller). Snaga RF izboja iznosila je 100 W, dok je udaljenost podloge od mete bila 100 mm. Depozicija se provodila bez dodatnog zagrijavanja podloga. Opisana metoda magnetronskog rasprašenja preuzeta je iz [1], gdje je i detaljno razrađena.



Slika 6. Vakuumska komora sustava za depoziciju tankih filmova magnetronskim rasprašenjem.

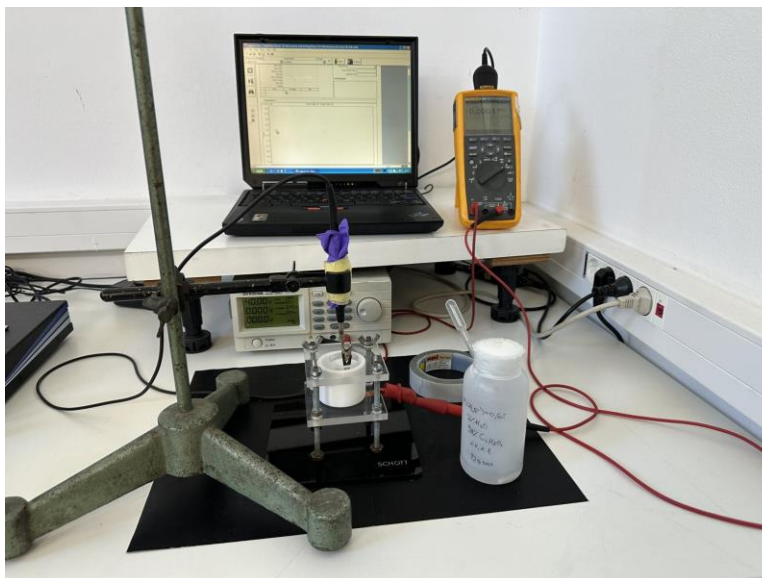
3.1.3 Priprema tankih filmova TNC elektrokemijskom anodizacijom

Nakon nanošenja tankog filma Ti magnetronskim rasprašenjem, uzorci su bili podvrgnuti oksidaciji i nanostrukturiranju putem elektrokemijske anodizacije, metode preuzete iz [1], u organskom elektrolitu, čiji je sastav detaljno opisan u potpoglavlju 2.1.2. Elektrokemijska anodizacija je provedena pri sobnoj temperaturi okoline i elektrolita, pri naponu od 40 V, u dvoelektrodnom sustavu prikazanom na Slici 7.



Slika 7. Dvoelektrodni elektrokemijsko anodizacijski postav za sintezu TNC iz tankih filmova Ti.

Tanki film Ti služio je kao anoda, dok je katoda bila presavijena folija platine jednake površine kao i dio Ti filma izloženog elektrolitu. Na četvrtasti otvor na dnu cilindričnog reaktora za elektrokemijsku anodizaciju, izrađenog od politetrafluor etilena (PTFE), bio je prislonjen uzorak. Pucanje podloge i moguće curenje elektrolita spriječeno je silikonskom brtvom pravokutnog oblika. Područje elektrokemijske anodizacije na površini Ti tankog filma bilo je definirano unutarnjim dimenzijama brtve (10×12 mm). Električni kontakt anode, odnosno Ti sloja, s vanjskim izvorom napona ostvaren je bakrenom folijom postavljenom ispod same brtve, u izravnom kontaktu s površinom Ti sloja. Tijekom procesa elektrokemijske anodizacije vanjski napon na elektrodama reaktora držan je konstantnim. Za vrijeme elektrokemijske anodizacije pratila se promjena jakosti električne struje kroz elektrolit, dok je trajanje postupka elektrokemijske anodizacije ovisilo o debljini filma. Kriterij za prekid elektrokemijske anodizacije bio je nagli porast ili pad jakosti struje, ovisno o vrsti podloge, kojemu je prethodio porast transparentnosti sloja koji se anodizira. Promjena transparentnosti sloja pratila se osvjetljavanjem reaktora s donje strane UV lampom. Nakon elektrokemijske anodizacije, uzorci su bili isprani etanolom (97 %) i osušeni mlazom dušika. Potom su uzorci na staklu bili podvrgnuti žarenju, a oni na PEN i PET podlogama bili su podvrgnuti tretmanu ranije spomenutom metodom intenzivnog pulsirajućeg svjetlosnog zračenja. Eksperimentalni postav korišten pri elektrokemijskoj anodizaciji prikazan je na Slici 8.



Slika 8. Eksperimentalni postav korišten u procesu elektrokemijske anodizacije.

3.2 Karakterizacija uzoraka

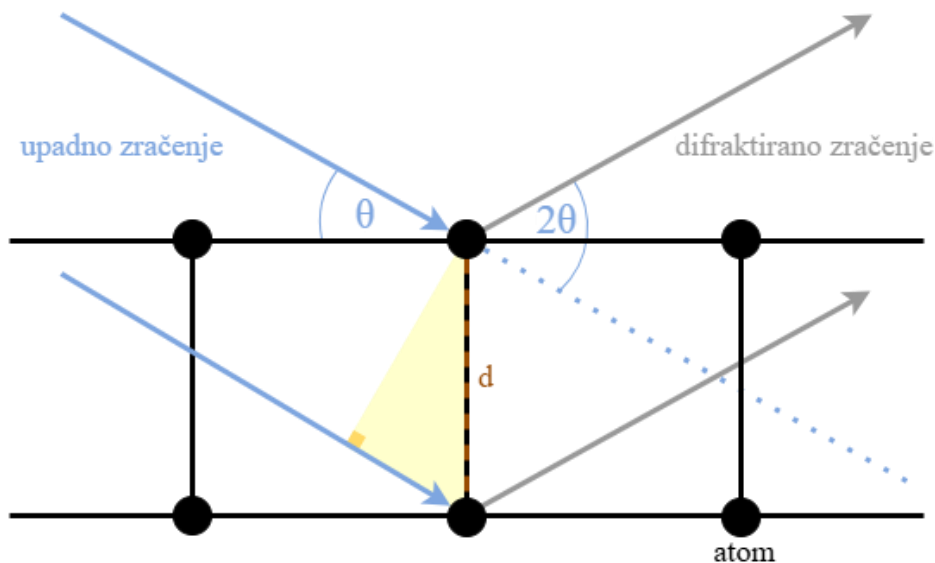
3.2.1 Strukturna i morfološka analiza

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM), kao moderna i dobro prilagođena tehnika, korisna je za 2D vizualizacije površina uzoraka te za mnoge informacije o fizikalnim svojstvima istih poput morfologije, hrapavosti i teksture. Posebnu primjenu moguće je uvidjeti na području mikro- i nanostrukturiranih materijala jer omogućuje uvid u kristalne strukture na odgovarajućim skalama [27]. Sam se uređaj sastoji od izvora elektrona, barem dvije elektronske leće, komore za uzorke, vakuumskog sustava, upravljačkog i kontrolnog dijela te detektora generiranih signala. Povećanja koja se dosežu ovom metodom iznose i do 500 000 puta s razlučivošću boljom od jednog nanometra [28].

SEM analiza provedena je uporabom emisijskog pretražnog elektronskog mikroskopa (field emission SEM), modela JSM-7000F, proizvođača JEOL Ltd. (Tokio, Japan), pri ubrzavajućem naponu od 5 kV.

Rendgenska difrakcija (engl. *X-ray diffraction*, XRD) jedna je od fundamentalnih metoda za karakterizaciju kristalne strukture materijala. Sustavom katodne cijevi, kolimatora i monokromatora dobiva se kolimirano monokromatsko rendgensko zračenje, čija valna duljina ovisi o materijalu od kojega je katoda. Interakcijom upadnog snopa rendgenskih zraka s uzorkom

(Slika 9.) odnosno s njegovom kristalnom rešetkom, dolazi do difrakcije rendgenskih zraka, a ovisno o kutu difrakcije dolazi do konstruktivne ili destruktivne interferencije što se registrira detektorom.



Slika 9. Prikaz difrakcije upadne rendgenske zrake na kristalnoj rešetci.

Braggov zakon (jednadžba 3.1) opisuje za koje se vrijednosti kuta θ dobivaju difrakcijski maksimumi, odnosno konstruktivne interferencije difraktiranog zračenja u ovisnosti o valnoj duljini λ upadnog zračenja i razmaku ravnina kristalne rešetke d_{hkl} . Konstruktivne interferencije se događaju kada je relacija $2d\sin\theta$ po Braggovom zakonu jednaka cjelobrojnoj vrijednosti valne duljine.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3.1)$$

Detekcijom XRD signala dobiju se karakteristični difrakcijski maksimumi različitih intenziteta. Iz položaja maksimuma može se odrediti kristalna struktura materijala, razmak ravnina kristalne rešetke i ostali parametri ćelije, a iz širina maksimuma može odrediti i veličina kristalnih zrna, dok se iz pozicije i širine maksimuma mogu dobiti informacije o naprezanju u kristalnoj rešetci uzoraka [29].

Rendgenska difrakcija pri malom upadnom kutu (engl. *Grazing Incidence X-ray Diffraction*, GIXRD) specijalizirana je metoda rendgenske difrakcije osmišljena za analizu tankih slojeva i površinskih struktura materijala. Za razliku od standardne Bragg–Brentano geometrije, u kojoj je uzorak u potpunosti ozračen i analiziraju se refleksi iz čitavog volumena, GIXRD koristi vrlo mali

upadni kut zračenja kako bi se povećala osjetljivost na površinski sloj, tipično do nekoliko desetaka nanometara debljine.

U klasičnoj rendgenskoj difrakciji koristi se geometrija u kojoj se upadni kut θ mijenja istovremeno s kutom detektora 2θ (tzv. θ – 2θ geometrija). Time se u svakom trenutku zadovoljava Braggov uvjet za određeni sklop ravnina u uzorku. Međutim, u slučaju tankih filmova i površinskih slojeva, volumen koji doprinosi difrakciji je izuzetno malen, a istodobno dolazi do snažne pozadinske refleksije od podloge, koja može zamaskirati difrakcijske linije filma.

Kako bi se izbjegao duboki prodor X-zraka u podlogu i istaknule informacije iz tankog sloja, GIXRD primjenjuje mali upadni kut - oko kritičnog kuta za totalnu refleksiju - čime se povećava površinska osjetljivost i ograničava dubina prodiranja X-zračenja.

U GIXRD-u, geometrija mjerenja podrazumijeva da je upadni kut θ_{up} (obično označen kao ω) fiksiran na malu vrijednost, najčešće između $0,2^\circ$ i $2,0^\circ$, ovisno o materijalu i valnoj duljini X-zraka. Detektor se tada pomiče tako da registriira difraktirane zrake pod različitim kutovima 2θ , bez mijenjanja upadnog kuta. Ova konfiguracija naziva se ω – 2θ snimanje s konstantnim ω .

Za kutove ispod kritičnog kuta (tipično oko $0,3^\circ$ za većinu materijala pri Cu K α zračenju), X-zrake se većinom reflektiraju s površine, a prodor u materijal je vrlo plitak, reda nekoliko nanometara. Za kutove nešto iznad kritičnog, prodor raste i može doseći nekoliko stotina nanometara, što omogućuje karakterizaciju tankih filmova bez značajnog utjecaja podloge.

GIXRD je posebno koristan za:

- Faznu analizu tankih filmova: metoda omogućuje identifikaciju kristalnih faza u tankim slojevima koji su često ispod granice detekcije konvencionalnim XRD-om.
- Određivanje tekture: budući da dolazni snop “grebe” površinu pod konstantnim kutom, detektira se anizotropija usmjerenosti kristalnih zrna.
- Mjerenje deformacija i parametara rešetke: u tankim filmovima koji su često podložni mehaničkom deformiranju (naprezanju) zbog razlike u termičkom širenju ili epitaksiji.
- Analizu površinskih reakcija i difuzijskih profila: npr. oksidacija tankih metalnih slojeva, reakcije u funkcionalnim filmovima i sl.

U GIXRD-u je potrebna visoka preciznost u postavljanju upadnog kuta. Zbog toga se često koristi motorizirana kontrola visine uzorka i fine regulacije kuta (s korakom hoda od $0,01^\circ$ ili manje). Snop treba biti kolimiran i često se koristi geometrija paralelne zrake s Göbelovim zrcalom ili Sollerovim pukotinama za smanjenje divergencije i pozadinskog šuma.

Još jedna važna značajka je upotreba niskog divergentnog snopa i mogućnost fokusiranja, kako bi se povećala razlučivost u uvjetima ograničenog volumena uzorka.

Zaključno, rendgenska difrakcija pri malom upadnom kutu predstavlja neizostavnu tehniku u analizi tankih filmova, površinskih slojeva i nanostrukturiranih materijala. Omogućuje pouzdanu identifikaciju faza i strukturalnih svojstava u uzorcima čija je debljina znatno ispod mikronske razine. Zahvaljujući visokoj površinskoj osjetljivosti, GIXRD se široko koristi u znanosti o materijalima, elektronici, fotonici i kemiji površina, a uz pravilnu primjenu i kalibraciju, pruža visoku preciznost i reproducibilnost rezultata.

S obzirom na prirodu naših uzoraka (tanki filmovi) upravo je GIXRD primijenjen u strukturnoj analizi. Uzorci su snimljeni pomoću difraktometra za polikristalne uzorke Bruker D8 Discover opremljenog detektorom LYNXEYE XE-T, konfiguriranim u geometriji paralelne zrake s Göbelovim zrcalom. Podaci su prikupljeni u 2θ rasponu od 15° do 60° , s korakom od $0,02^\circ$, koristeći Cu zračenje valne duljine $1,540601 \text{ \AA}$ u linijskom fokusu i fiksnom pukotinom širine $0,4 \text{ mm}$. Pukotina ispred detektora bio je $6,5 \text{ mm}$, a otvor detektora $1,3^\circ$, što je rezultiralo vremenom integracije od 192 s po koraku. Visina uzorka automatski se podešavala prije svakog snimanja pomoću motoriziranog nosača COMPACT UMC PLUS 80 koji omogućuje precizno pozicioniranje uzorka duž vertikalne osi. Automatsko centriranje uzorka provedeno je u $\omega-2\theta$ geometriji, čime se osiguravalo optimalno poravnanje uzorka s fokusom rendgenske zrake, stabilna optička putanja i reproducibilnost položaja maksimuma. Fiksni upadni kut ω uziman je u rasponu $1-2^\circ$ ovisno o uzorku da bi bili dobiveni maksimalni intenziteti uzorka. Opisana GIXRD metoda preuzeta je iz [30].

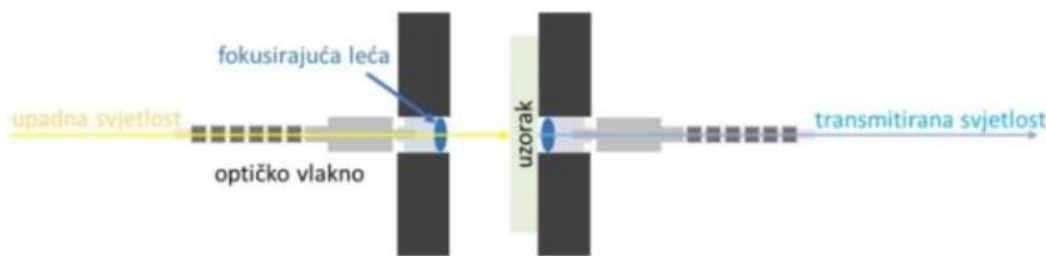
3.2.2 Mjerenje struje anodizacije

U sklopu ovog rada bit će proučavano i ponašanje struje za vrijeme procesa anodizacije, a ona će ujedno biti i jedan od orijentira pri određivanju vremena zaustavljanja istog. Cijeli je postav narinut na stalan napon od 40 V , a nastala struja mjerena je preciznim multimetrom. Postav je detaljno opisan u potpoglavlju 3.1.3., dok je očekivano ponašanje struje opisano poglavljem 2.2. U ovisnosti o vrsti podloge bit će ispitane i uspoređene vrijednosti struje u različitim vremenskim intervalima s naglaskom na onaj nezajednički dio ponašanja kada se nazire kraj anodizacije – na staklenim podlogama gdje struja kreće naglo rasti nakon što je prethodno uniformno padala te na onim fleksibilnim gdje je zamijećen još nagliji pad. Nakon korištenja prethodno spomenutog

procesa za mjerenje karakterističnog vremena za podlogu napravljenu određenim parametrima pripreme, dobiveno se vrijeme podijeli na kraće vremenske intervale kako bi se dobio pregled izgleda i svojstava dobivenih cjevčica u sredini samog procesa anodizacije odnosno prije nego što se cijeli metalni sloj oksidirao u njih. Između ostalog, osim spomenutih karakterizacija svojstava podloga, bit će mjereno i ponašanje struje između početne i krajnje točke anodizacije te prikazano pripadnim grafovima čije su vrijednosti zabilježene multimetrom i računalom. Za grafički prikaz rezultata mjerenja korišten je programski jezik Python.

3.2.3 Optička svojstva

Ultraljubičasta i vidljiva (UV-Vis) spektroskopija je često korištena tehnika karakterizacije optičkih svojstava tankih filmova, prahova, kapljevina itd. u kojoj se prati promjena intenziteta upadne zrake u cijelom UV-Vis spektru prolaskom kroz uzorak (transmitancija, T) ili refleksijom s površine uzorka (reflektancija, R) [1]. Eksperimentalni postav za mjerenje transmitancije (slika 10.) sastojao se od: izvor svjetla (UV-Vis raspon), sustava optičkih vlakana, leća i detektora za analizu transmitiranog zračenja.



Slika 10. Skica eksperimentalnih postava za mjerenje transmitancije [1].

Udio zračenja koje uzorak apsorbira (apsorbancija A) je razlika intenziteta upadne zrake i zbroja T i R (izraženo u postocima):

$$A = 100\% - T - R \quad (3.2)$$

Optička svojstva materijala u slučaju njihove primjene u fotokatalizi i solarnim ćelijama su izrazito bitna jer govore o interakciji materije i zračenja te količini zračenja kojeg materijal apsorbira ili propušta. Beer-Lambertov zakon, prikazan jednačinom 3.3, daje uvid u ponašanje apsorbativne

materije. Prikazuje promjenu intenziteta upadne zrake I_{in} ovisno o koeficijentu apsorpcije α i putu svjetlosti x kroz materijal [31]:

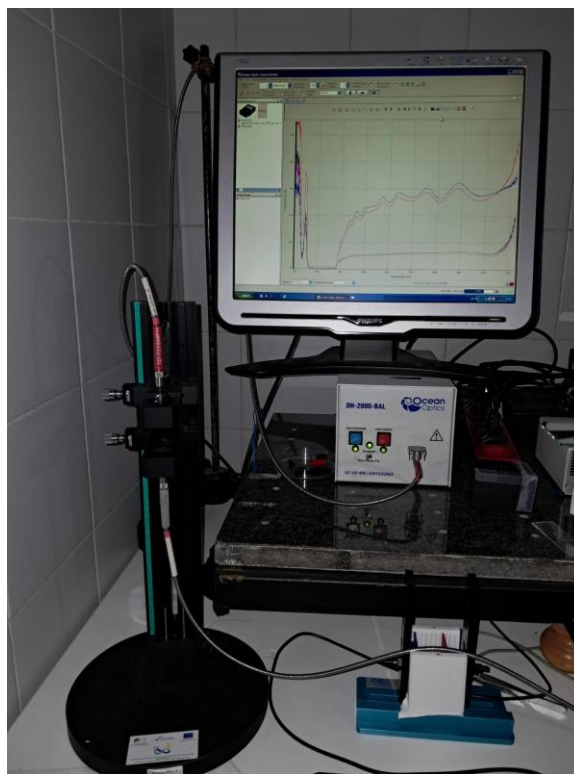
$$I(x) = I_{in}e^{-\alpha x} \quad (3.3)$$

gdje se α može izračunati pomoću jednadžbe [31]:

$$\alpha = 4\pi k\lambda^{-1} \quad (3.4)$$

gdje je k koeficijent ekstinkcije.

Mjerenja transmitancije UV-Vis spektra provedena su spektrometrom Ocean Optics HR4000 i izvorom svjetla sa deuterijskom i Xe svjetiljkom. Transmitirano zračenje bilo je detektirano u području 350 - 1000 nm. Eksperimentalni postav za mjerenje transmitancije UV-Vis spektra prikazan je na Slici 11.



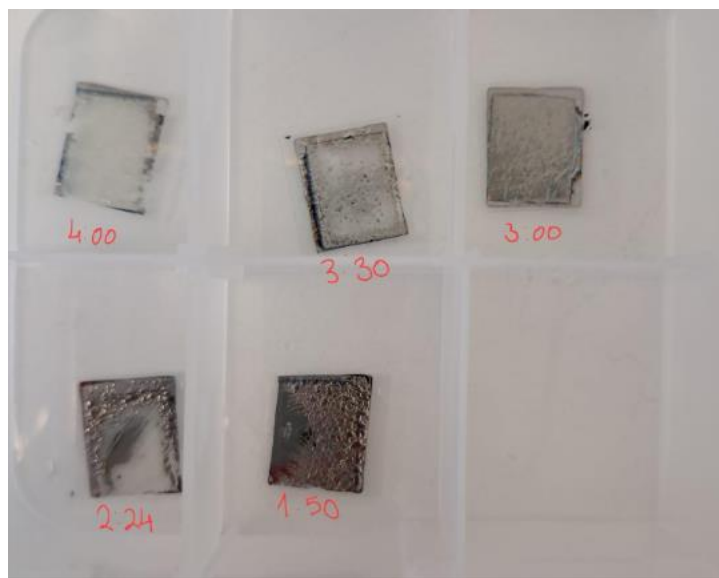
Slika 11. Eksperimentalni postav za mjerenje transmitancije UV-Vis spektra.

4 Rezultati i rasprava

U ovom poglavlju prikazani su rezultati strukturno-morfoloških, te optičkih svojstava TNC sintetiziranih elektrokemijskom anodizacijom tankog sloja Ti nanesenog magnetronskim rasprašenjem na staklenim, PET i PEN podlogama, kao i analiza utjecaja debljine inicijalnog Ti filma na dobivene rezultate.

4.1 Strukturno-morfološka analiza

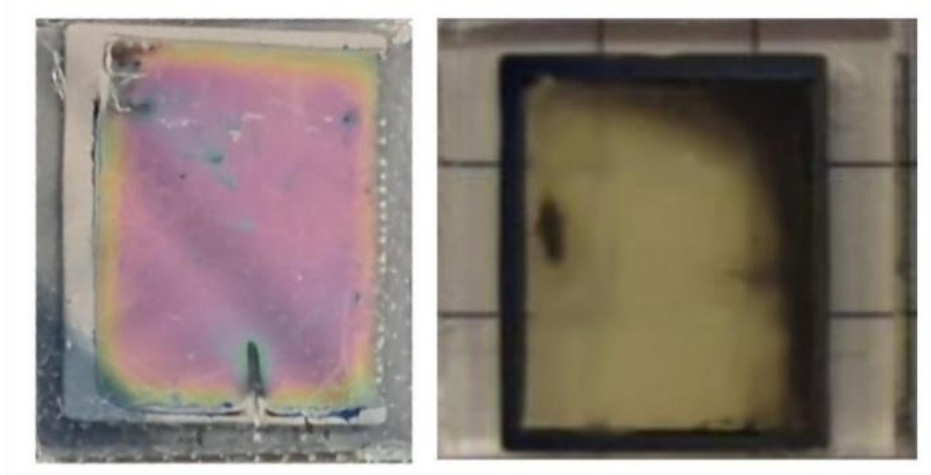
Nakon nanošenja tankog sloja titanija, uzorci su bili podvrgnuti elektrokemijskoj anodizaciji. Uzorci na staklenoj i PEN podlozi uspješno su anodizirani, pri čemu tijekom procesa nije dolazilo do odvajanja sloja nanocjevčica od podloge niti do pucanja titanijeva sloja. Suprotno navedenom, prilikom anodizacije uzoraka na PET podlogama, prvenstveno zbog manjeg Youngovog modula elastičnosti, učestalo je dolazilo do pucanja tankog sloja titanija te do odvajanja strukturiranih nanocjevčica od podloge uslijed nemogućnosti čvrstog prijanjanja na tako fleksibilnu podlogu. Navedene nepovoljne pojave djelomično su bile minimizirane uporabom nižeg tlaka prilikom magnetronskog rasprašenja, čime se postiglo bolje prijanjanje titanijeva sloja na podlozi. No, zbog smanjene mehaničke stabilnosti i veće sklonosti delaminaciji, PET uzorci nisu bili podvrgnuti IPL metodi termičke obradi kako se dodatno ne bi narušile dobivene nanostrukture. Na Slikama 12 i 13 je prikazan izgled uzoraka u različitim stadijima el. anodizacije te razlika u izgledu između početnog i konačnog stanja sloja na PET podlozi, dok je slikom 14 prikazana razlika anodiziranog uzorka prije i poslije žarenja na staklu. Jasno se može uočiti da tek anodizirani uzorci TNC naknadnom termičkom obradom postaju transparentni. U nastavku potpoglavlja bit će prikazani rezultati SEM analize i rendgenske difrakcije.



Slika 12. Izgled TiO_2 filma na PET podlogama u ovisnosti o različitim vremenima proteklim od početka anodizacije. Crvenom bojom označena su vremena trajanja anodizacije za svaki pojedini uzorak (min:s).



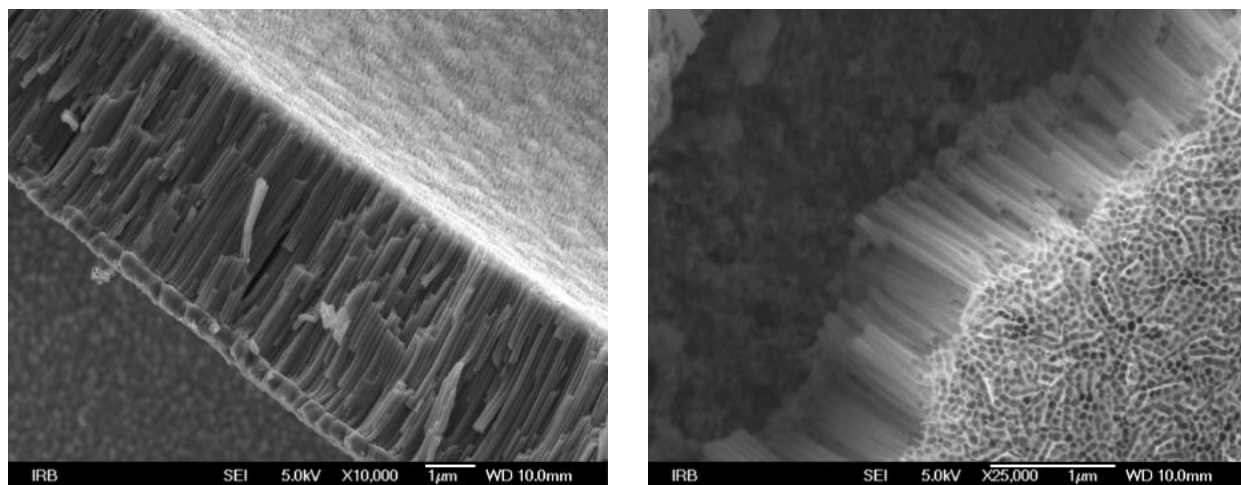
Slika 13. Usporedba Ti sloja prije elektrokemijske anodizacije uzorka na PET podlozi (slika lijevo) i uzorka TNC na PET podlozi dobivenog elektrokemijskom anodizacijom (slika desno).



Slika 14. Usporedba uzorka na staklu nakon anodizacije, a prije termičke obrade (na slici lijevo) te nakon termičke obrade u cijevnoj peći (slika desno).

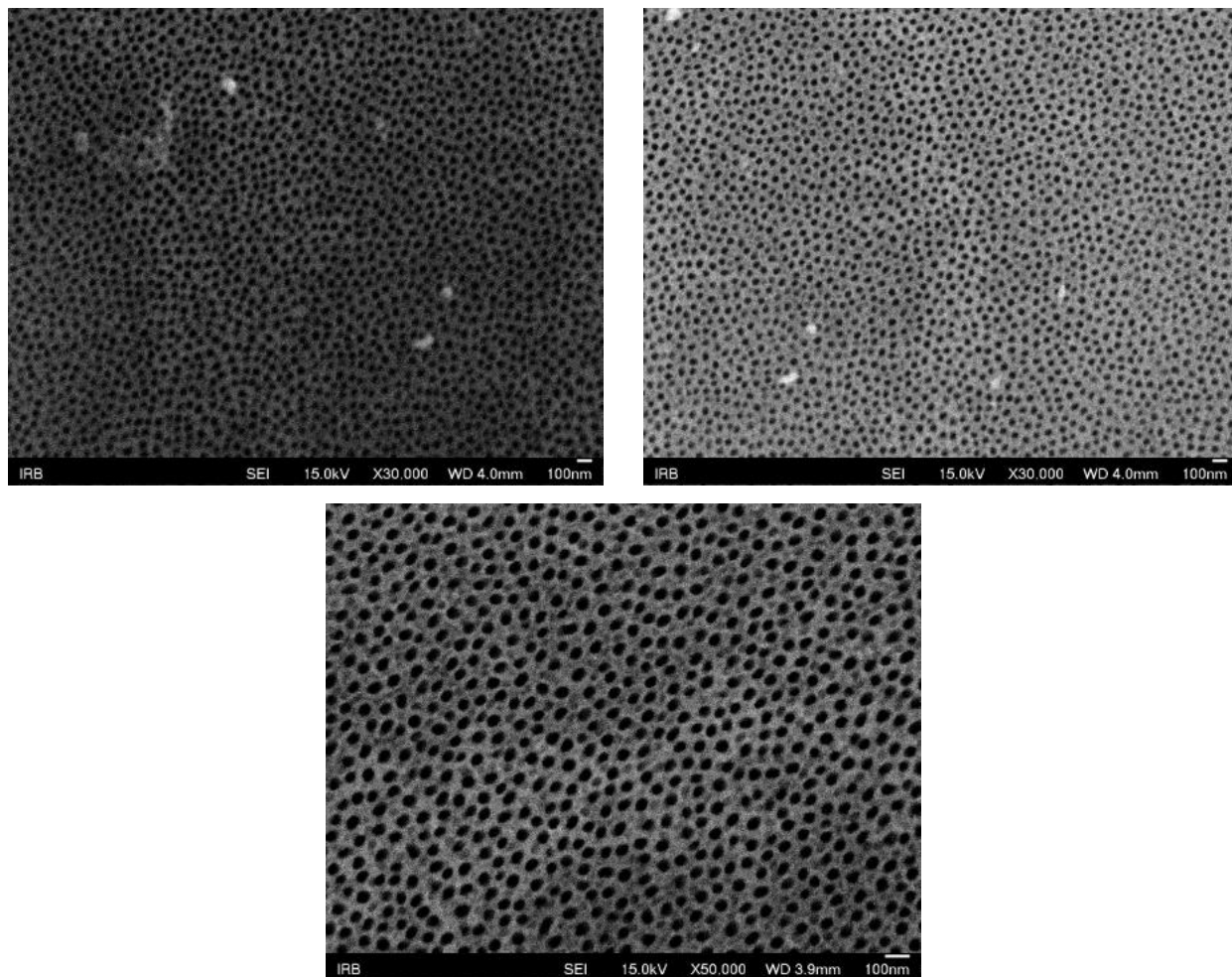
4.1.1 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM analiza)

Uvidom u SEM snimke presjeka i površinske morfologije na anodiziranim uzorcima dobivamo kao rezultat strukturu identičnu onoj koja se formira na staklu - nanocjevčice TiO_2 . Dva uzorka TNC na PEN podlozi (Uzorak 1 i Uzorak 2) pripremljeni su magnetronskim rasprašenjem pri tlaku od 1,24 Pa i vremenu depozicije 2 h, te nakon toga anodizirani. PET uzorci (oznake 1.1a, 1.1b i 1.1c) dobiveni su pri tlaku depozicije od 0,4 Pa i vremenima depozicije od 1 h, 2 h i 3 h. Na presjeku oksidnog sloja prikazanog slikom 15 vidljive su vertikalno usmjerene tubularne strukture gusto poredane jedna do druge što je karakteristično za TiO_2 nanocjevčice.



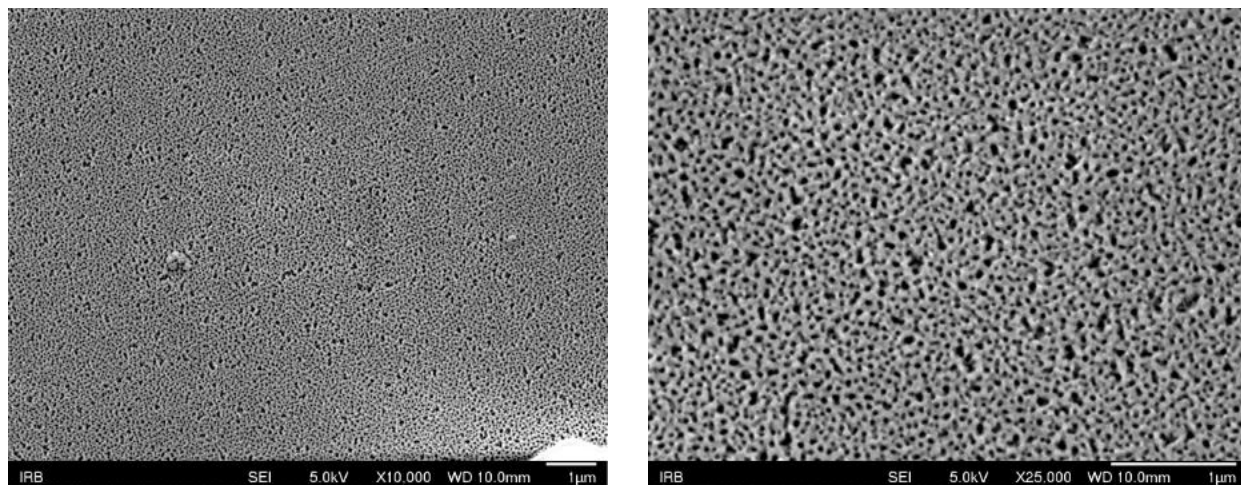
Slika 15. SEM snimka presjeka tankih filmova TNC na PET podlozi na delaminiranom dijelu uzorka tankog filma TNC.

I SEM slike površine uzorka potvrđuju uniforman raspored vertikalno usmjerenih nanocjevčica po PET podlozi (Slikama 16) i PEN podlozi (Slika 17) s promjenjivim promjerima u ovisnosti o trajanju depozicije, a time i anodizacije, baš kao što je bio slučaj i na staklu.



Slika 16. SEM snimke površine tankog filma TNC na PET podlozi. Gore lijevo prikazan je uzorak 1.1a koji je ujedno podvrgnut najkraćoj depoziciji i anodizaciji od promatranih zbog čega je vidljiv i gušći raspored cjevčica manjeg promjera. Gore desno prikaz je uzorka 1.1b, a na dnu je 1.1c s najduljim trajanjem anodizacije od promatranih što se očituje u manjem broju rjeđe raspoređenih cjevčica, ali većeg promjera.

Nadalje, na Slici 17 prikazana je morfologija površine na PEN podlozi. Može se uočiti da otvori cjevčica gusto raspoređenih duž oksidnog sloja i ovdje ukazuju na formaciju nanocjevčica TiO_2 .

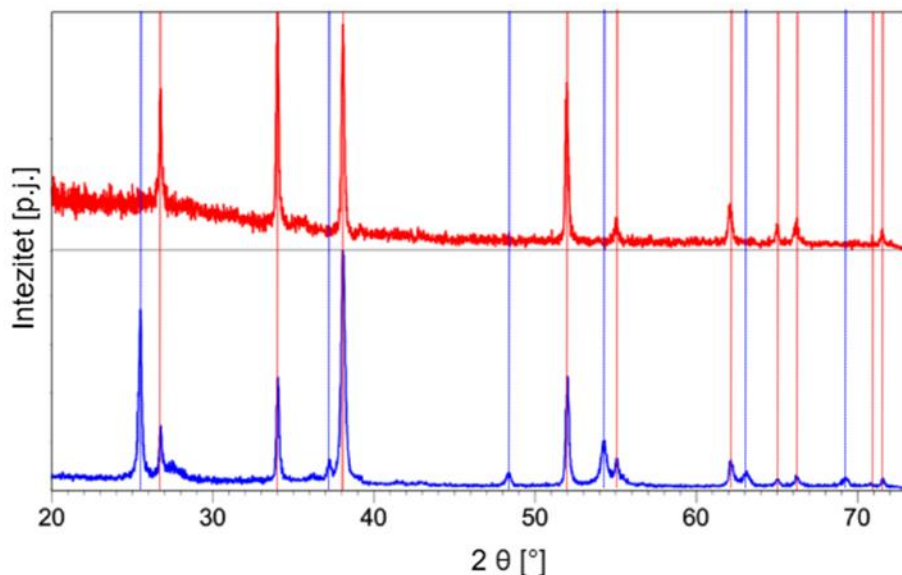


Slika 17. SEM snimke površine sloja na PEN podlozi. Lijevo je prikazan Uzorak 1, a desno je Uzorak 2, ali pod većim povećanjem.

Navedena zapažanja ukazuju na to da je TiO_2 nanocjevčice moguće sintetizirati i na fleksibilnim podlogama polimera, slično kao i na staklenim podlogama.

4.1.2 Rendgenska difrakcija

U svrhu ispitivanje kristalizacije TiO_2 nanocjevčica prije i nakon termičke obrade (žarenjem kod staklenih podloga, flashanjem kod PEN podloga) korištena je rendgenska difrakcija (GIXRD).



Slika 18. GIXRD difraktogrami uzorka tankog filma TNC na staklenoj podlozi. Crvenom linijom prikazan je uzorak neposredno nakon elektrokemijske anodizacije, dok je plavom bojom prikazan graf uzorka nakon procesa termičke obrade žarenjem. Isprekidana crvena linija označava maksimum koji dolazi od anatasa, dok plava maksimum koji dolazi od podloge.

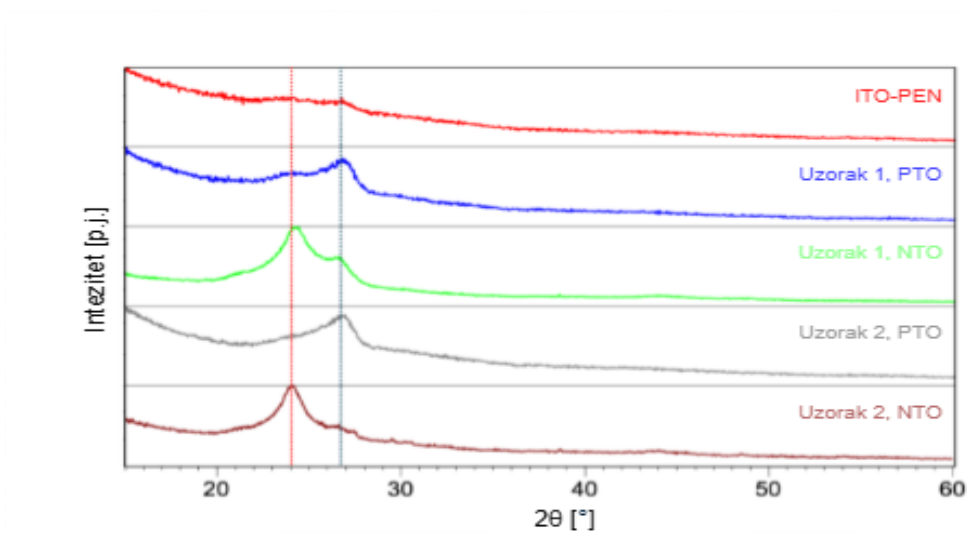
Na Slici 18 prikazan je graf ovisnosti intenziteta difrakcije X-zraka o difrakcijskom kutu (2θ) za uzorke na staklenim podlogama prije i nakon termičke obrade. Crvenom linijom prikazan je uzorak neposredno nakon elektrokemijske anodizacije, dok je plavom bojom prikazan graf uzorka nakon procesa termičke obrade žarenjem. Isprekidanom plavom uspravnom linijom označeni su difrakcijski maksimumi koji odgovaraju doprinosu FTO staklene podloge, a očekivano se vide u oba uzorka. Crvenom linijom označen je maksimum koji odgovara doprinosu anatas faze. Vrijednosti Braggovog kuta svakog maksimuma navedene su u Tablici 2.

Tablica 2. Vrijednosti difrakcijskog kuta pojedinog maksimuma.

Redni broj	Uzrok	2θ [°]
1.	anatas	25,5
2.	podloga	26,7
3.	podloga	34,0
4.	anatas	37,2
5.	podloga	38,0
6	anatas	48,4

7.	podloga	51,9
8.	anatas	54,3
9.	podloga	55,0
10.	podloga	62,1
11.	anatas	63,0
12.	podloga	65,0
13.	podloga	66,2
14.	anatas	69,2
15.	podloga	70,9
16.	podloga	71,6

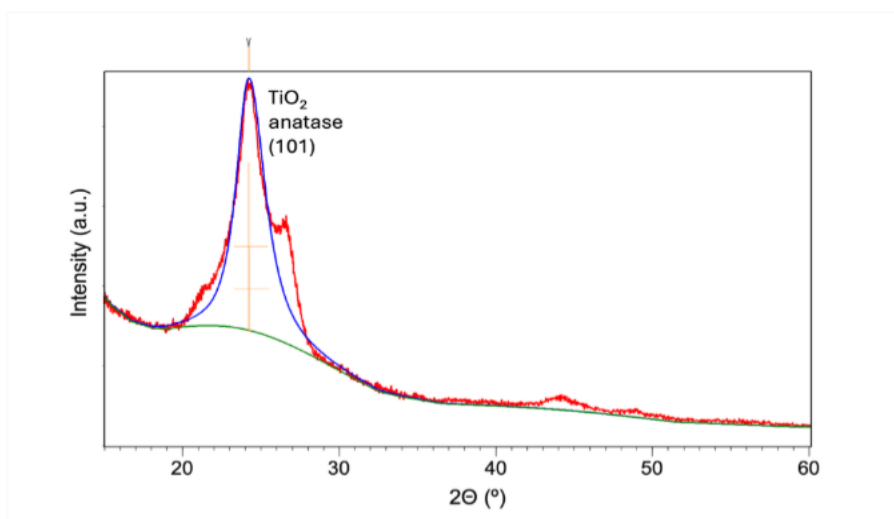
Za uzorke na PET podlogama rendgenska difrakcija nije pokazala pojavu karakterističnih difrakcijskih maksimuma anatasa što je i očekivano s obzirom na to da nije proveden postupak naknadne termičke obrade. To ujedno i potvrđuje amorfne strukture TNC na PET podlozi neposredno nakon završenog postupka anodizacije.



Slika 19. GIXRD difraktogrami PEN podloge i dvaju PEN uzoraka. PTO predstavlja uzorke prije termičke obrade (IPL tretmana), a NTO nakon njega. Isprekidana crvena linija označava maksimum koji dolazi od anatasa, dok plava maksimum koji dolazi od podloge.

Na Slici 19 prikazan je graf ovisnosti intenziteta direkcijskih X-zraka o direkcijskom kutu (2θ) za uzorke na PEN podlogama prije i nakon naknadne obrade flashanjem. Crvenom linijom prikazan

je uzorak ITO-PEN na koji nije bio nanesen sloj titanija niti je provedena elektrokemijska anodizacija. Plavom i zelenom bojom prikazani su grafovi za Uzorak 1 prije i nakon flashanja, dok su sivom te smeđom bojom prikazani graf Uzorka 2 također prije i poslije IPL tretmana. Isprekidanom plavom uspravnom linijom označen je direkcijski maksimum koji dolazi od podloge i koji na ovom mjerenju približno iznosio $2\theta = 26,8^\circ$, a očekivano se vidi u svim uzorcima. Crvenom linijom označen je maksimum koji dolazi od anatasa, vidljiv na $2\theta = 24^\circ$. Nazirao se na uzorcima prije termičke obrade, dok je bio dominantan na uzorcima nakon termičke obrade. To ukazuje na činjenicu da je došlo do kristalizacije TNC uzoraka (stvaranja anatasa) prilikom postupka flashanja, no formirani kristaliti su malih dimenzija približno veličine 4 nm.



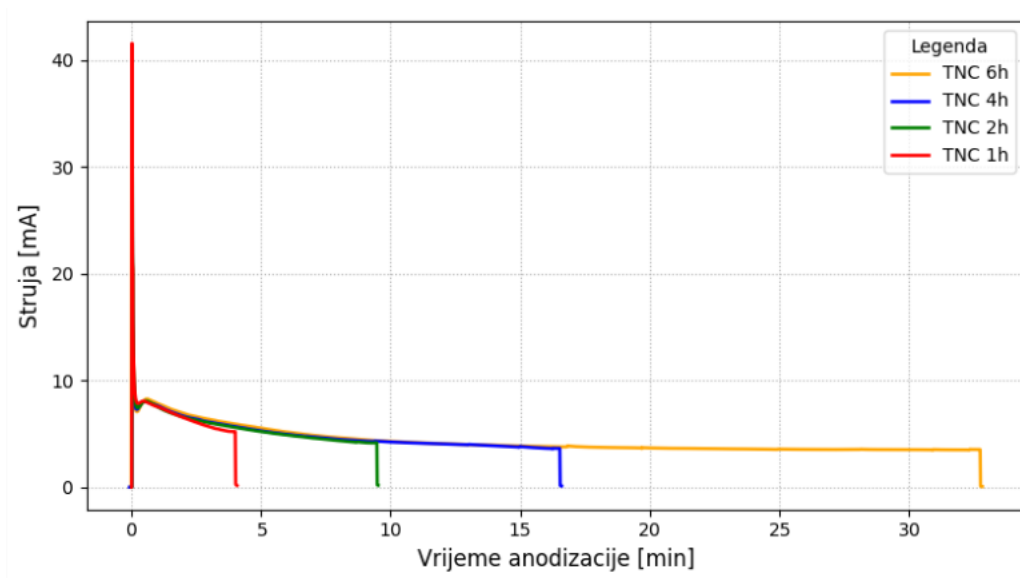
Slika 20. Numerička analiza GIXRD difraktograma uzorka 2 nakon termičke obrade s označenim difrakcijskim maksimumima anatasa (101).

Slika 20 prikazuje GIXRD difraktogram Uzorka 2 nakon termičke obrade s označenim difrakcijskim maksimumom anatas (101).

4.2 Struja anodizacije

Tijekom elektrokemijske anodizacije promatrano je ponašanje struje u ovisnosti o proteklom vremenu na temelju čega su napravljeni pripadni grafovi za sve 3 vrste podloge. Staklene su podloge pripremljene pri tlaku depozicije 0,4 Pa, a mjerena struja prikazana je u ovisnosti o različitim vremenima deponiranja metalnog sloja na staklo. Dobivene ovisnosti prikazane su krivuljama na grafu na Slici 21, a bilježene su u vremenu od spajanja kontakta, što je vidljivo

naglim porastom na početku svake od krivulja. Nakon monotonog pada struje u trenutku kada je zabilježeno da struja kreće naglo rasti postupak anodizacije je zaustavljen kako bi se izbjegao direktan kontakt elektrolita sa podlogom odnosno uništenje TNC sloja. Nagli porast struje, a time i strmi rast krivulje koji slijedi nakon što su one naizgled stagnirale, nije zabilježen u samom prikupljanju podataka jer je zaustavljen postupak anodizacije prekidom dotoka struje.



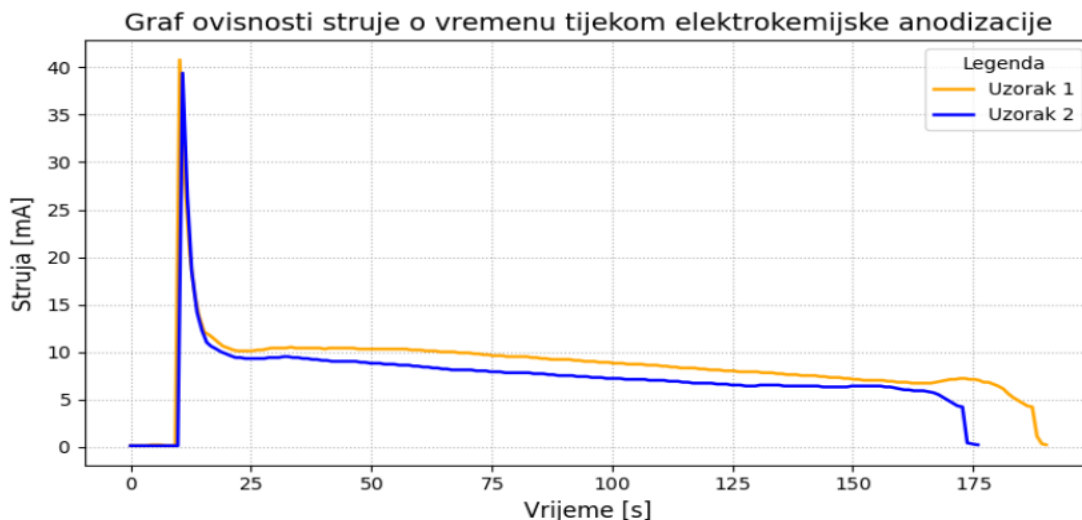
Slika 21. Graf ovisnosti struje anodizacije o vremenu tijekom elektrokemijske anodizacije Ti slojeva na staklenoj podlozi za različite debljine Ti sloja odnosno trajanje depozicije Ti sloja magnetronskim rasprašanjem.

Na temelju dobivenih krivulja može se uočiti da su iznosi struje neposredno nakon spajanja kontakata (u rasponu 40–44 mA), kao i vrijednosti pri završetku anodizacije (oko 5 mA), približno jednaki bez obzira na debljinu inicijalno nanosenog sloja. Osim toga, izuzev graničnih točaka, razlike u vrijednostima struje između susjednih vremenskih intervala nisu značajne, već pokazuju postupno opadanje s relativno malim nagibom. Primjerice, u prvoj polovici anodizacije razlika među intervalima od 5 minuta iznosi oko 2 mA, dok u drugoj polovici postupno opada te pri završetku anodizacije postaje gotovo zanemariva.

Uočeno je da debljina nanosenog sloja znatno utječe na završetak krivulje, odnosno na trajanje anodizacije. Budući da nagli pad krivulje, uzrokovan isključivanjem izvora napona, označava kraj procesa, mogu se odrediti vremena potrebna za potpunu oksidaciju metalnog sloja titanija u TiO_2 za pojedine debljine sloja na staklenoj podlozi. Tako je za uzorak deponiran tijekom 1 h vrijeme

anodizacije iznosilo približno 4 minute, za 2 h oko 9 minuta, za 4 h oko 16,5 minuta, dok je sloj nastao nakon 6 h depozicije zahtijevao oko 33 minute anodizacije.

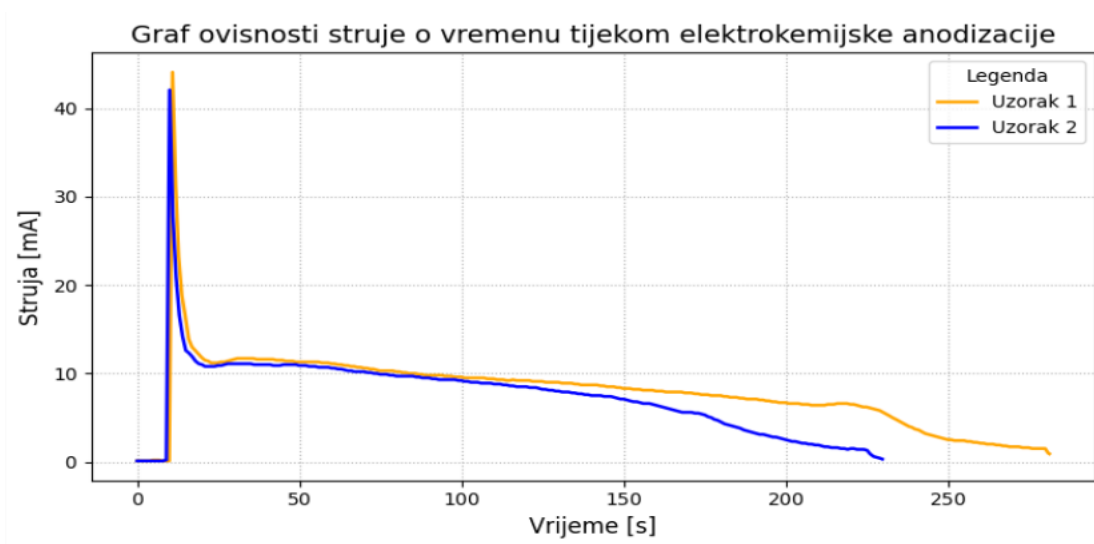
Druga analiza struje provedena je na PET podlogama, pri istom tlaku depozicije kao i na staklu (0,4 Pa). Dva analizirana uzorka imala su jednake debljine slojeva, dobivene jednosatnom depozicijom. Struja je bilježena pod jednakim uvjetima kao i kod staklenih podloga, a dobiveni podaci prikazani su u obliku grafa na Slici 22.



Slika 22. Graf ovisnosti struje anodizacije o vremenu tijekom sinteze TNC na PET podlogama.

Na početku je ponovno vidljiv nagli rast uzrokovan paljenjem napona, a trend pada je sličan kao i na staklenim podlogama. Razlika se događa pri kraju anodizacije, gdje krivulja iz laganog pada s međuintervalnim razlikama od 1 mA prelazi u nagli pad struje što onda ovdje postaje pokazatelj kraja anodizacije. Početne struje odmah pri paljenju su približno jednake i iznose oko 40 mA, kao i krajnje (prije naglog pada krivulje) od približno 5 mA što je onda ujedno i točka završetka procesa. Uzorku 2 bilo je potrebno približno 3 minute za anodizaciju, a Uzorku 1 trebalo je oko 3.1 min. Sve su vrijednosti bliske, što je i očekivano s obzirom na to da se radi o podlogama pripremljenima u identičnim uvjetima.

Treći je set mjerenja odrađen na PEN podlogama na isti način kao i gornja dva, a analizi su bila podvrgnuta dva uzorka, Uzorak 1 i 2 koji su identični onima iz potpoglavlja 4.1.1 (uvjeti tlaka 1,24 Pa i depozicija od 2 h). Struja je ponovno mjerena na način analogan gornjim primjerima, a rezultati zabilježeni Slikom 23 vrlo su slični onima na PET podlogama.



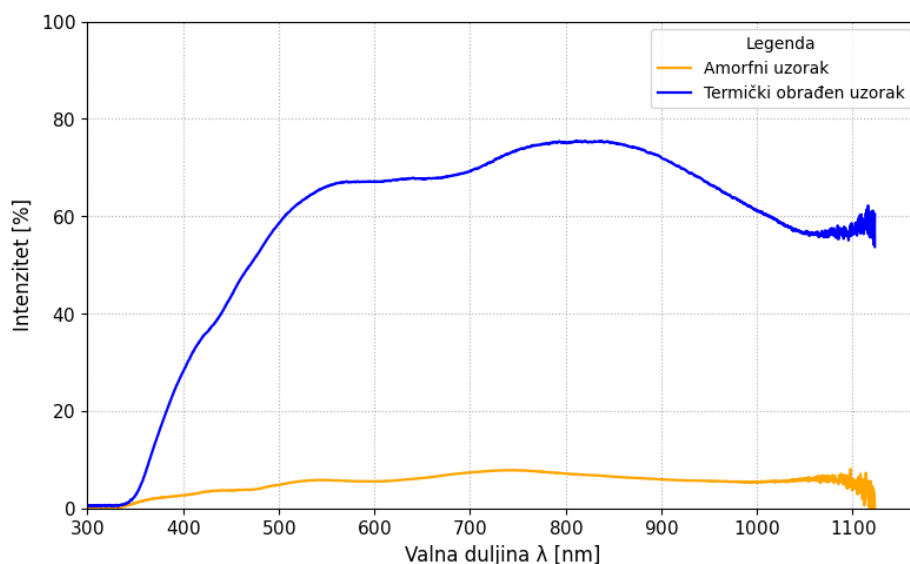
Slika 23. Graf ovisnosti struje anodizacije o vremenu tijekom elektrokemijske anodizacije Ti sloja na PEN podlozi.

Krivulje imaju slično ponašanje kao i one za PET podloge, od naglog rasta na početku, stabilizacije i manje naglog pada u srednjem dijelu, pa do strmog pada na kraju koji ponovno označava kraj anodizacije. Kod PEN podloga, nagib naglijeg pada struje na kraju je nešto manje izražen od onog strmijeg kod PET podloga, ali opet u suprotnosti s onim zabilježenim na staklu. Ponovno se mogu iščitati početne vrijednosti obje struje od oko 43 mA, te one krajnje (ponovno prije naglijeg padanja) od oko 5 mA. Iz toga slijedi da su vremena potrebna za potpunu anodizaciju za oba uzorka ponovno slična, točnije 4,5 min i 3,75 min, redom. Brojke su bliske iznosom, što je ponovno očekivano zbog istih uvjeta pripreve uzoraka.

Iznosi početnih i krajnjih struja svih triju podloga bliski su iznosima, a vremena potrebna za anodizaciju najviše su ovisna o debljini sloja deponiranog na podlogu, pri čemu je zabilježeno i da je na staklu, za istu debljinu sloja, potrebno više vremena. Osim navedenog, velika je razlika i u trendu krivulje nakon krajnje točke anodizacije gdje, kod stakla ona naglo raste, a kod obaju polimera naglije pada.

4.3 Optička svojstva

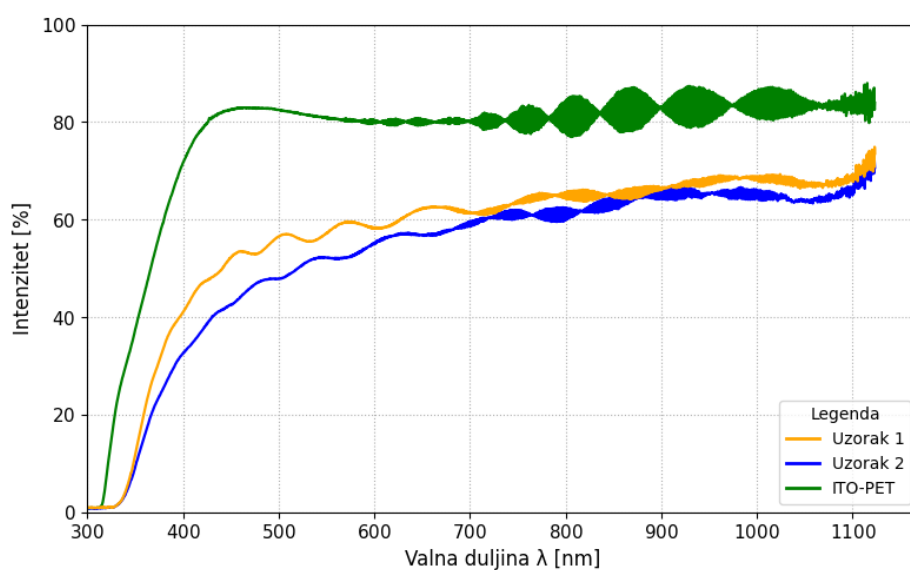
U svrhu proučavanja optičkih svojstva TiO_2 nanocjevčica bila je izmjerena transmitancija u UV-Vis području.



Slika 24. Spektri transmitancije TNC na staklenoj podlozi prije i nakon termičke obrade.

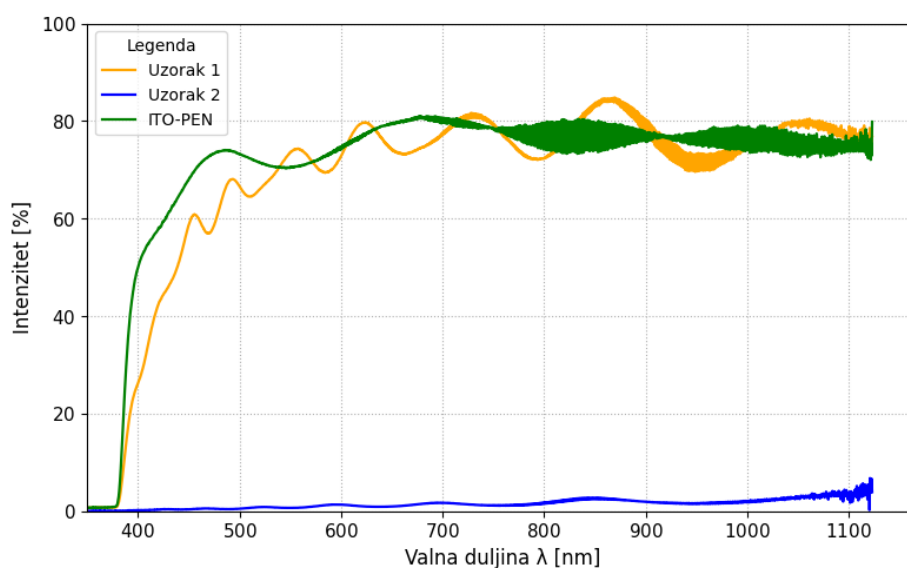
Na Slici 24 prikazani su UV-Vis spektri transmitancije TNC na staklenoj podlozi. Iz priloženog grafa uočljivo je kako amorfni uzorak pokazuje vrlo nisku transmitanciju u cijelom spektru, dok su se nakon termičke obrade vrijednosti iste značajno povećale.

Dobiveni rezultati ukazuju kako je termička obrada kod staklenih podloga ključna za poboljšanje optičkih svojstava što je presudno za primjenu TiO_2 nanocjevčica kao ETL sloja u solarnim ćelijama.



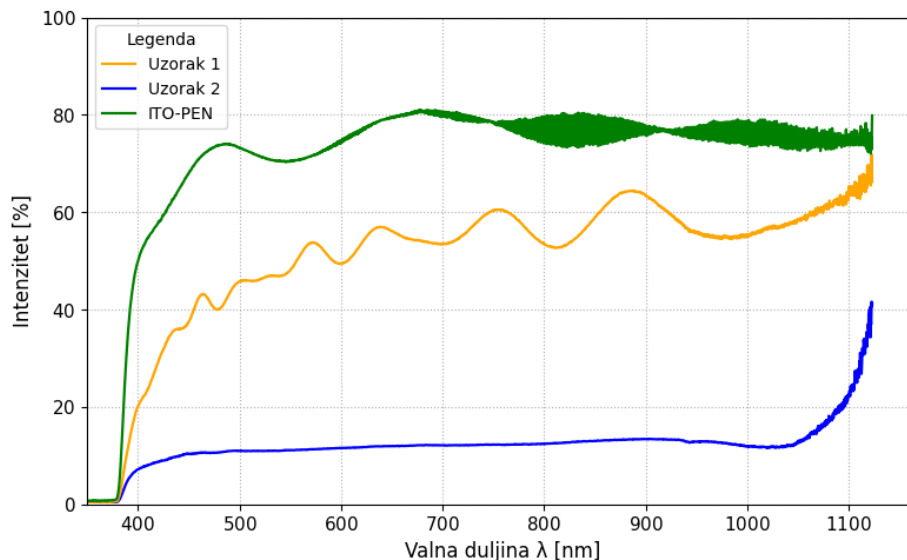
Slika 25. Transmitancija u UV-Vis području uzoraka TNC na PET podlozi prije termičke obrade.

Na Slici 25 prikazani su UV-Vis spektri transmitancije TNC na PET podlozi prije termičke obrade s obzirom na to da ista nije bila provedena iz već navedenih razloga (poglavlje 4.1). Iz priloženog grafa može se uočiti kako je transmitancija uzoraka TNC na PET obaju uzoraka značajno manja nego same ITO-PET podloge s obzirom na to da nije provedena naknadna obrada (kristalizacija) postupkom flashanja.



Slika 26. Spektri transmitancije TNC na PEN podlozi prije termičke obrade.

Na Slici 26 prikazani su UV-Vis spektri transmitancije TNC na PEN podlozi prije termičke obrade. Iz priloženog se uočava kako je intenzitet transmitancije usporediv s ITO-PEN uzorkom što sugerira kako je sama anodizacija uzorka predugo trajala te kako je tanki sloj titanija u potpunosti bio iskorišten. Nadalje, kod Uzorka 2 uočavamo da, s obzirom na izrazito nizak intenzitet transmitancije za amorfni uzorak, postoji velika sličnost s onim amorfnim uzorkom na staklu.



Slika 27. Spektri transmitancije TNC na PEN podlozi nakon termičke obrade.

Na Slici 27 prikazani su UV-Vis spektri transmitancije TNC na PEN podlozi nakon termičke obrade. Kod Uzorka 1 uočljivo je kako se intenzitet transmitancije smanjio, dok se kod Uzorka 2 povećao, no povećanje je bilo značajno manje od povećanja na staklu.

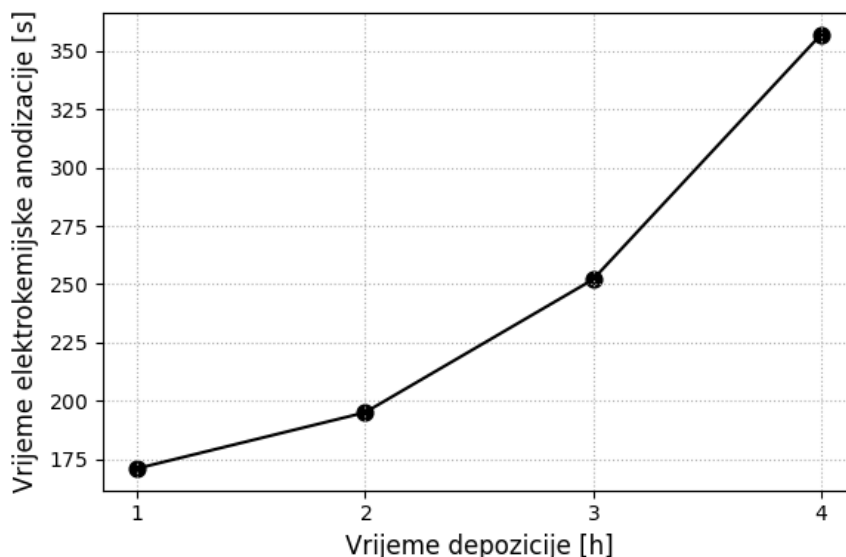
Općenito za sve prikazane grafove transmitancije, nagli pad u UV području može se pripisati postojanju optičkog procijepa TiO_2 , dok je valovita narav krivulja rezultat višestrukih refleksija na granicama slojeva zrak/tanki film i tanki film/podloga, što dovodi do interferencijskih pojava. Budući da su plohe relativno glatke i planparalelne u usporedbi s valnom duljinom svjetlosti, interferencijski učinci jasno su izraženi.

4.4 Promjena debljine deponiranog Ti metalnog sloja na PET podlozi

U ovom potpoglavlju bit će proučavan utjecaj debljine magnetronski nanesenog sloja Ti na PET podlogu na vrijeme potrebno da se uzorak anodizira i na njegova optička svojstva. Svi su parametri na konstantnim vrijednostima navedenima u poglavlju 3, uz tlak depozicije postavljen na 0,37 Pa, a jedino što se mijenja jest debljina Ti sloja tj. vrijeme njegova deponiranja. Za potrebe analize narednih svojstava, četiri uzorka na PET podlozi s vremenima depozicije od 1 h, 2 h, 3 h i 4 h bit će označena redom s 1, 2, 3 i 4.

4.4.1 Utjecaj na vrijeme trajanja anodizacije

Na temelju analize električnih svojstava pojedinih uzoraka, moguće je odrediti kraj anodizacije kao što je već opisano potpoglavljem 4.2. Tako su za navedena četiri PET uzorka očitana ta vremena u sekundama i zabilježena na graf prikazan na slici 28.

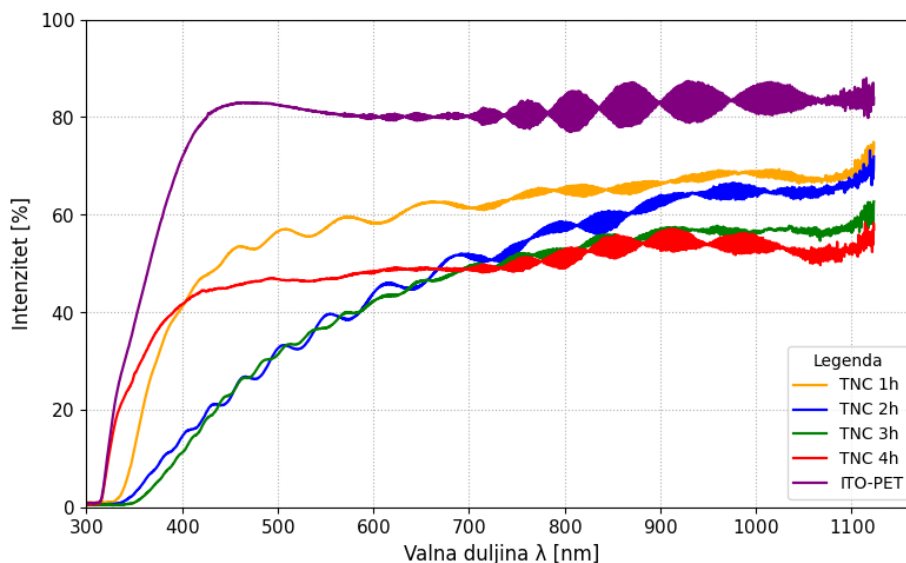


Slika 28. Linijski dijagram ovisnosti vremena potrebnog za anodizaciju uzorka na PET podlozi u sekundama o debljini metalnog sloja nanesenog magnetronskim rasprašivanjem izraženu u satima potrebima za depoziciju metalnog sloja do te debljine. Označeni krugovi na vrijednostima za vrijeme depozicije od 1 h, 2 h, 3 h i 4 h redom predstavljaju pripadna vremena elektrokemijske anodizacije za spomenute uzorke 1, 2, 3 i 4.

Na temelju rastuće krivulje odmah se može zaključiti da što je vrijeme deponiranja dulje, to više vremena treba da bi se elektrokemijska anodizacija privela kraju. S obzirom na to da linija postaje sve strmija, razlika u vremenima anodizacije, primjerice, ako promatramo jednosatne razlike u intervalima depozicije, postaje izraženija što ti intervali odgovaraju većim iznosima na skali na vodoravnoj osi. To znači da je skok od porasta vremena anodizacije od 100 sekundi između depozicije od 3 h i 4 h drastičniji od onog od svega 25 sekundi između jednosatne i dvosatne depozicije. Pretpostavlja se da se taj trend strmog rasta razlike u vremenima anodizacije nastavlja, kako na PET podlogama tako i na ostalima, a dokaz za to vidljiv je i na grafu na već spomenutoj Slici 21. gdje za dulja vremena depozicije treba znatno više vremena za anodizaciju u odnosu na ona za kraće depozicije.

4.4.2 Utjecaj na transmitanciju uzorka

Za istu seriju uzoraka na PET podlogama provedena je i UV-Vis optička analiza gdje je mjerena njihova transmitancija, a rezultati te analize prikazani su Slikom 29. Mjerenje je provedeno u svrhu analize utjecaja debljine deponiranog sloja na optička svojstva dobivenih uzoraka.



Slika 29. UV-Vis spektri TNC uzoraka na PET podlozi u ovisnosti o debljini nanesenog Ti sloja.

Na temelju grafa prikazanog na Slici 29 može se uočiti kako intenzitet transmitancije opada s debljinom filma. Isti je najveći za Uzorak 1, a najmanji za Uzorak 4 specifično u područjima valnih duljina većih od 700 nm, s pokojim odstupanjem u spektru manjih valnih duljina. Navedeno je u skladu s očekivanjima s obzirom na to da je tanji sloj s manjim vremenom depozicije ujedno i onaj prozirniji zbog čega i propušta više svjetlosti u odnosu na deblje slojeve.

5 Zaključak

Cilj ovog znanstvenog istraživanja bio je ispitati mogućnosti pripreme i svojstva TNC sintetiziranih na podlogama savitljivih polimera osvrćući se pritom na njihova morfološka i optička svojstva prije i nakon termičke obrade oksidnog sloja, struju prilikom elektrokemijske anodizacije te na utjecaj raznih parametara kao npr. debljine Ti sloja. Temeljem analize rezultata ovog znanstvenog istraživanja slijede zaključci:

- Na ITO-PEN podlozi uspješno su sintetizirane TiO_2 nanocjevčice usporedivih svojstava s nanocjevčicama na FTO-staklenim podlogama, dok su na PET podlozi nanocjevčice, zbog pucanja sloja titanija i delaminacije, bile djelomično uspješno sintetizirane.
- SEM analiza potvrdila je pravilnu morfologiju nanocjevčica na fleksibilnim podlogama.
- Rendgenskom analizom (GIXRD) potvrđuje se postojanje anatasne kristalne strukture kod TNC uzoraka na ITO-PEN i FTO-staklenoj podlozi.
- Struja tijekom elektrokemijske anodizacije pokazuje ponašanje u skladu s očekivanjima i primjerima iz literature (početni porast i stabilizaciju kod svih podloga, no nagli rast kod stakla pri kraju procesa kod polimernih podloga zamijenjen je naglim padom).
- Naknadnom termičkom obradom transmitancija značajno poraste. Promjena u intenzitetu transmitancije nakon termičke obrade značajnije je izražena kod uzorka na FTO-staklu nego kod ITO-PEN podloge i IPL postupka.
- Dulje vrijeme depozicije uzrokuje i dulje vrijeme elektrokemijske anodizacije, dok intezitet transmitancije opada s debljinom filma.

6 Zahvale

Zahvale Institutu Ruđer Bošković na omogućenom prostoru za eksperimente, svim materijalima potrebnim za sintezu uzoraka i stručnoj podršci i vodstvu koje su nam pružili za vrijeme provođenja ovog istraživanja.

Ogromne zahvale neposrednom mentoru dr.sc. Vedranu Kojiću s Instituta Ruđer Bošković za sate i sate uložene u laboratorijski rad, za uvijek vedro i opušteno okruženje, za sva optimistična ohrabrenja i inovativne ideje bez kojih ovo istraživanje ne bi imalo toliko kreativnosti ni opsega. Najveće hvala i mentoru dr. sc. Krunoslavu Juraiću, također s Instituta, na stručnom vodstvu i koordinaciji, pripremi i analizi uzoraka i nesebično uloženom vremenu, volji i strpljenju pri obradi i realizaciji istraživanja i pisanju rada.

Neizmjereno hvala našem mentoru izv. prof. dr. sc. Željku Skoki s PMF-a na ugodnoj atmosferi, brojnim savjetima, potpori, podršci, odvojenom vremenu i beskrajnom strpljenju za objašnjavanje i najsitnijih detalja, a nadasve na povjerenju i vjerovanju u dva studenta koja su se tek pridružila akademskoj zajednici.

Posebne zahvale i laboratorijskim buddyjima, kemičarima Stjepanu Doliću i Vedrani Stanić na moralnoj i tehničkoj podršci kojom su nas pratili u našem istraživanju, studentskim savjetima i labos druženjima.

Popis literature

- [1] Bohač, M. (2023). Priprema i primjena tankih filmova nanostrukturiranoga titanijeva dioksida i kompozita s barijevim titanatom (Doktorski rad). Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu. Nacionalna i sveučilišna knjižnica u Zagrebu.
- [2] URL: <https://www.webofscience.com/wos/woscc/summary/8d59c0f5-0986-4fe3-822b-074be4fd8cae-01734f145b/fe61f4b3-f613-4824-9af4-4f8eb44e5a10-01734e842e/relevance/1> (pristupljeno 11.08.2025.).
- [3] Bejaoui, B., Bouchmila, I., Nefzi, K., Slimen, I., Koumbad, S., Martin, P., & Joly, N. (2023). Nanostructured Titanium Dioxide (NS-TiO₂). InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.111648>.
- [4] Lee, K., Mazare, A., & Schmuki, P. (2014). One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: Nanotubes. Chemical Reviews, 114(19), 9385–9454. <https://doi.org/10.1021/cr500061m>.
- [5] Geisinger, J., Brett, M., Shankar, K., Farsinezhad, S., Dalrymple, A., Mohammadpour, A., & Kar, P. (2013). Transparent anodic TiO₂ nanotube arrays on plastic substrates for disposable biosensors and flexible electronics. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 13(4), 2885–2891. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7409>.
- [6] Vomiero, A., Comini, E., Sberveglieri, G., Galstyan, V., & Faglia, G. (2011). TiO₂ nanotubular and nanoporous arrays by electrochemical anodization on different substrates. RSC Advances, 1(7), 1038–1044. <https://doi.org/10.1039/C1RA00077B>.
- [7] Concina, I., Galstyan, V., Brisotto, M., Sberveglieri, G., Braga, A., Bontempi, E., & Vomiero, A. (2011). Flexible dye sensitized solar cells using TiO₂ nanotubes. Energy & Environmental Science, 4(9), 3408–3413. <https://doi.org/10.1039/C0EE00485E>.
- [8] Liu, Y., Cheng, Y., Chen, K., Yang, G., Peng, Z., Bao, Q., Wang, R., & Chen, W. (2014). Enhanced light-harvesting of the conical TiO₂ nanotube arrays used as the photoanodes in flexible dye-sensitized solar cells. Electrochimica Acta, 146, 838–844. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.092>.
- [9] Liu, Y., Cheng, Y., Chen, K., Peng, Z., Yang, G., Zakharova, G., & Chen, W. (2014). Fabrication of TiO₂ nanotube arrays and their application in flexible dye-sensitized solar cells. RSC Advances, 4(94), 45592–45597. <https://doi.org/10.1039/C4RA07162J>.
- [10] Bohač, M., Zubak, M., Kojić, V., Kassal, P., & Jurać, K. (2022). Split-second photothermal processing of thin-film titania nanotubes using intense pulsed (white) light. U J. Macan & G.

Kovačević (ur.), Book of Abstracts of the 4th Croatian Microscopy Congress with International Participation (str. 101). Hrvatsko mikroskopijsko društvo; Institut Ruđer Bošković.

[11] Mohammed, N. M., Bashiri, R., Sufian, S., Kait, C. F., & Majidai, S. (2018). One-dimensional titanium dioxide and its application for photovoltaic devices. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72976>.

[12] Shah, A., Maqbool, M., Javed, M. A., Niaz, A., & Ur Rehman, M. A. (2022). A review on the fabrication and characterization of titania nanotubes obtained via electrochemical anodization. *Surfaces*, 5(4), 456–480. <https://doi.org/10.3390/surfaces5040033>.

[13] Masuda, H., & Fukuda, K. (1995). Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 268(5216), 1466–1468. <https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>.

[14] Jun, W., & Zhiquan, L. (2009). Anodic formation of ordered TiO₂ nanotube arrays: Effects of electrolyte temperature and anodization potential. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(10), 4026–4030. <https://doi.org/10.1021/jp811201x>.

[15] Mohan, L., Dennis, C., Padmapriya, N., Anandan, C., & Rajendran, N. (2020). Effect of electrolyte temperature and anodization time on formation of TiO₂ nanotubes for biomedical applications. *Materials Today Communications*, 23, 101103. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.101103>.

[16] Chernozem, R. V., Surmeneva, M. A., & Surmenev, R. A. (2015). Influence of anodization time and voltage on the parameters of TiO₂ nanotubes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 116, 012025. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/116/1/012025>.

[17] Asib, N. A. M., Musa, M. Z., Abdullah, S., & Rusop, M. (2013). Effect of sputtering pressure on optimization of titanium dioxide nanostructures prepared by RF magnetron sputtering. *Advanced Materials Research*, 667, 452–457. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.667.452>.

[18] Chaoumead, A., Sung, Y. M., & Kwak, D. J. (2012). The effects of RF sputtering power and gas pressure on structural and electrical properties of TiO thin film. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2012, 651587. <https://doi.org/10.1155/2012/651587>.

[19] Liu, S. J., Li, X. W., Hao, Y. P., Li, X., & Liu, F. L. (2023). Effect of magnetron sputtering process parameters on the conductivity of thin metal film. *AIP Advances*, 13(12), 125023. <https://doi.org/10.1063/5.0170746>.

- [20] Zakir, O., Ait-Karra, A., Idouhli, R., Khadiri, M., Dikici, B., Aityoub, A., Aboulefida, A., & Outzourhit, A. (2023). A review on TiO₂ nanotubes: Synthesis strategies, modifications, and applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 27(9), 2289–2307. <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05538-2>.
- [21] Roy, P., Berger, S., & Schmuki, P. (2011). TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 2904–2939. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>.
- [22] Liu, C. F., Shi, S. C., Chen, T. H., & Guo, G. L. (2022). Effect of annealing temperatures on optical and electrical properties of TiO₂/Mo multilayer films for photosensor applications. *Sensors and Materials*, 34(11), 4127–4136. <https://doi.org/10.18494/SAM.2022.401>.
- [23] Skorupa, W., Schumann, T., & Rebohle, L. (2017). Millisecond thermal processing using flash lamps for the advancement of thin layers and functional coatings. *Surface & Coatings Technology*, 314, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.010>.
- [24] Shi, H. (2017). Formation mechanism of anodic TiO₂ nanotubes. U *Proceedings of the 2nd International Conference on Materials Science, Machinery and Energy Engineering (MSMEE 2017)* (sv. 123, str. 785–788). Atlantis Press. <https://doi.org/10.2991/msmee-17.2017.154>.
- [25] Kim, Y., & Mohanty, S. K. (2025). Electrochemical synthesis and morphological analysis of titanium dioxide nanostructures: Nanotubes, nanograss, and nanolace. *Advanced Engineering Materials*. <https://doi.org/10.1002/adem.202402227>.
- [26] Zakir, O., Idouhli, R., Elyaagoubi, M., Khadiri, M., Aityoub, A., Koumya, Y., Rafqah, S., Abouelfida, A., & Outzourhit, A. (2020). Fabrication of TiO₂ nanotube by electrochemical anodization: Toward photocatalytic application. *Journal of Nanomaterials*. <https://doi.org/10.1155/2020/4745726>.
- [27] Liu, F., Wu, J., Chen, K., & Xue, D. (2010). Morphology study by using scanning electron microscopy. U *Microscopy: Science, technology, applications, and education* (sv. 3, str. 1781–1792). Formatex Research Center.
- [28] Davies, T. E., Li, H., Bessette, S., Gauvin, R., Patience, G. S., & Dummer, N. F. (2022). Experimental methods in chemical engineering: Scanning electron microscopy and X-ray ultra-microscopy—SEM and XuM. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 100(11), 3145–3159. <https://doi.org/10.1002/cjce.24405>.

- [29] Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. G., & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-ray diffraction: Instrumentation and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- [30] Harrington, G. F., & Santiso, J. (2021). Back-to-basics tutorial: X-ray diffraction of thin films. *Journal of Electroceramics*, 47(3), 141–163. <https://doi.org/10.1007/s10832-021-00263-6>.
- [31] Smets, A. H. M., Jäger, K., Isabella, O., van Swaaij, R. A. C. M. M., & Zeman, M. (2016). *Solar energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems* (str. 30–86). UIT Cambridge.

7 Sažetak

Anja Žiganto i Jan Vlahinić

Sinteza i karakterizacija tankih filmova titanatnih nanocjevčica na savitljivim podlogama za primjenu u fotovoltaičima

Titanijev dioksid (TiO_2) jedan je od najistraživanijih oksida prijelaznih metala zbog svoje netoksičnosti, dostupnosti i jedinstvenih fizikalno-kemijskih svojstava. Posebno su zanimljive 1D nanostrukture – TiO_2 nanocjevčice (TNC), koje zahvaljujući uređenoj morfologiji i optičkoj prozirnosti pokazuju povoljna svojstva za primjene u solarnim ćelijama kao ETL sloj te u fotokatalizi. Cilj ovog istraživanja bio je sintetizirati TNC na savitljivim PET i PEN podlogama i usporediti njihova svojstva s onima na staklenoj podlozi. Tanki filmovi TNC mogu imati različita ciljana svojstva i strukturu u ovisnosti o uvjetima u kojima su pripremljeni - tlaku pri magnetronskoj depoziciji titanija, vremenu trajanja depozicije, sastavu i temperaturi elektrolita korištenog pri elektrokemijskoj anodizaciji te vrsti i uvjetima termičke obrade podloga. Mehanizam elektrokemijske anodizacije i fluoridni anioni iz elektrolita imaju ključnu ulogu u formiranju nesavršenosti na površini oksidnog sloja koje potom prerastaju u uređenu strukturu vertikalno usmjerenih TNC. Uzorci TNC pripremljeni su trostupanjским postupkom koji uključuje depoziciju titanija magnetronskim rasprašenjem, elektrokemijsku anodizaciju u organskom elektrolitu te naknadnu termičku obradu žarenjem ili IPL metodom radi kristalizacije. Dobiveni uzorci karakterizirani su SEM i GIXRD metodama za strukturno-morfološku analizu, praćenjem struje anodizacije te UV-Vis spektroskopijom za određivanje optičkih svojstava. Temeljem analize dobivenih rezultata pokazano je da su na ITO-PEN podlozi uspješno sintetizirane TNC usporedivih svojstava s onima na FTO-staklu, dok je na PET podlozi sinteza bila otežana zbog delaminacije. SEM i GIXRD analize potvrdile su pravilnu morfologiju i kristalnu strukturu anatasa, a mjerenja struje anodizacije i UV-Vis spektroskopije bila su u skladu s očekivanjima i literaturom. Uočeno je da debljina Ti filma značajno utječe na trajanje anodizacije i optička svojstva TNC slojeva.

Ključne riječi: TiO_2 nanocjevčice; elektrokemijska anodizacija; savitljive podloge; optička svojstva

8 Summary

Anja Žiganto i Jan Vlahinić

Synthesis and Characterization of Titania Nanotube Thin Films on Flexible Substrates for Photovoltaic Applications

Titanium dioxide (TiO_2) is one of the most extensively studied transition metal oxides due to its non-toxicity, availability, and unique physical and chemical properties. One-dimensional nanostructures, particularly TiO_2 nanotubes (TNTs), are of great interest because of their ordered morphology and optical transparency which make them highly suitable for applications in solar cells as electron transport layers (ETLs) and in photocatalysis. The aim of this research was to synthesize TNT on flexible PET and PEN substrates and compare their properties with those grown on glass substrates. The structural and functional properties of TNT thin films can vary significantly depending on the preparation conditions such as the pressure and duration of titanium deposition via magnetron sputtering, the composition and temperature of the electrolyte used for electrochemical anodization, and the type and parameters of thermal processing applied to the substrates. The mechanism of electrochemical anodization and the presence of fluoride anions in the electrolyte play a key role in creating surface imperfections in the Ti oxide layer, which form into well-organized, vertically aligned titania nanotubes. The TiO_2 nanotube thin films were synthesized using a three-step process including titanium deposition via magnetron sputtering, electrochemical anodization in an organic electrolyte, and thermal processing via annealing or intense pulsed light (IPL) processing to induce crystallization. The resulting samples were characterized by SEM and GIXRD for structural and morphological analysis, by monitoring the anodization current, and by UV-Vis spectroscopy for determining optical properties. Based on the analysis of the obtained results, it was shown that TNTs with comparable properties to those on FTO-glass were successfully synthesized on ITO-PEN substrates, while synthesis on PET was hindered by delamination. SEM and GIXRD analysis confirmed the formation of well-defined morphology and anatase crystal structure, and the anodization current and UV-Vis spectroscopy results were consistent with expectations and literature. It was observed that the thickness of the Ti film significantly affects both the anodization duration and the optical properties of the TNT layers.

Keywords: TiO_2 nanotubes; electrochemical anodization; flexible substrates; optical properties