Utjecaj metode kemijske sinteze na svojstva nanostrukturnih oksida cinka

Šajnović, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:093336

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Šajnović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Šajnović

UTJECAJ METODE KEMIJSKE SINTEZE NA SVOJSTVA NANOSTRUKTURNIH OKSIDA CINKA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Dr. sc. Željka Petrović, viši znanstveni suradnik

Dr. sc. Suzana Sopčić, znanstveni suradnik

Zagreb, srpanj 2018.

Zahvale

Zahvaljuem se svojoj voditeljici rada izv. prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na ukazanom povjerenju, svakom savjetu, strpljenju i slobodno ustupljenom vremenu.

Veliku zahvalnost, također, želim iskazati dr. sc. Željki Petrović na svakom trenutku koji je provela radeći samnom na ovom diplomskom radu, na svakom savjetu, strpljenju koje mi je iskazala jer bez nje ovaj rad ne bi bio to što jest. Bila mi je čast i zadovoljstvo raditi s Vama doktorice. S osmijehom na licu prisjećati ću se dana provedenih na Institutu Ruđer Bošković i nadam se da ovo nije zbogom, već samo doviđenja. Još jednom, veliko hvala.

Veliku zahvalnost želim iskazati i svojoj obitelji i prijateljima na potpori i razumijevanju koju su mi pružali tijekom cijelog mog životnog školovanja jer bez njih sve ovo ne bi bilo moguće. Posebno, mama, tata i brate: Veliko Vam hvala.

Zahvalnost također želim iskazati svojoj kolegici Gabrijeli Radić i tehničaru instituta Jasminu Foriću koji su bili neizostavni dio moje svakodnevnice prilikom izrade ovog rada.

I naposljetku, zahvaljujem se Institutu Ruđer Bošković što mi je omogućio sve potrebno za rad na ovom diplomskom radu.

Diplomski rad je izrađen u Laboratoriju za sintezu novih materijala Zavoda za kemiju materijala Instituta Ruđer Bošković pod vodstvom dr. sc. Željke Petrović, a financiran je iz sredstava HRZZ projekta IP-2016-06-8254 (voditeljica dr.sc. M. Ristić).

SADRŽAJ

SAŽETAK
ABSTRACT

1. UVOD……..……..…..1
2. OPĆI DIO……...…...…….....…2
2.1. Kristalna struktura ZnO……..….....2
2.2. Svojstva ZnO……..….….4
2.2.1. Kemijska svojstva……..….…4
2.2.2. Mehanička svojstva…….....…4
2.2.3. Termička svojstva……..……...…….…4
2.3. Poluvodičke karakteristike…….……...…...5
2.3.1. Intrinsična (vlastita) vodljivost ZnO……..….…6
2.3.2. Ekstrinsična (primjesna) vodljivost ZnO…...…….....…6
2.4. Instrumentalne metode……...……...……..8
2.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)……...……...……..8
2.4.2. Ultraljubičasta / vidljiva spektroskopija (UV–Vis)……..…..10
2.4.3. Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE–SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS)……...…….…...11
2.4.4. Rendgenska difrakcija (XRD)……...…14
3. EKSPERIMENTALNI DIO……...…….16
3.1. Kemikalije i otopine……...……16
3.2. Kemijski reaktor……..……...16
3.3. Sinteza referentnih i dopiranih uzoraka ZnO ……..….17
3.4. Karakterizacija uzoraka ZnO……..…...……20
3.4.1. Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE–SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS)…….……..……20
3.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)……..……....21
3.4.3. Rendgenska difrakcija (XRD)……..….…21
3.4.4. Ultraljubičasta / vidljiva spektroskopija (UV–Vis)……...……22
4. REZULTATI……...…….……..…….23
4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).....23
4.1.1. Sinteza ZnO uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima u NH_4OH mediju……..……....23
4.1.2. Sinteza ZnO uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima u NaOH mediju....24
4.2. Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE–SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS)……....25
4.2.1. Sinteza ZnO uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima u NH_4OH mediju.25
4.2.2. Sinteza ZnO uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima u NaOH mediju....29
4.3. Rendgenska difrakcija (XRD)……...….33
4.3.1. Sinteza ZnO uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima u NH_4OH mediju.33
4.3.2. Sinteza ZnO uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima u NaOH mediju....34
4.4. Ultraljubičasta / vidljiva spektroskopija (UV–Vis)……....35
4.4.1. Sinteza ZnO uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima u NH_4OH mediju.35
4.4.2. Sinteza ZnO uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima u NaOH mediju…36

5. RASPRAVA……..…….....37
5.1. Kvalitativna identifikacija sintetiziranih uzoraka – FTIR spektroskopija……...…….37
5.2. Morfologija i kemijski sastav sintetiziranih uzoraka – FE – SEM i EDS…….....……...38
5.3. Određivanje kristalne strukture i parametara kristalne rešetke sintetiziranih uzoraka – rendgenska difrakcija (XRD)…..……..……....44
5.4. Optička i poluvodička svojstva sintetiziranih uzoraka ZnO – UV/Vis spektroskopija……...……...…..52
6. ZAKLJUČAK…….……..…...……...…56
7. POPIS SIMBOLA……...……....58
8. LITERATURA……...…….....…..59

ŽIVOTOPIS

SAŽETAK

Istraživanja provedena u ovom radu bila su usmjerena na studij morfoloških, strukturnih, optičkih i poluvodičkih karakteristika čestica ZnO. Studiran je utjecaj procesa dopiranja – ugradnje kationa prijelaznog metala (Fe^{3+} iona) na navedene karakteristike ZnO. Dopirane čestice ZnO sintetizirane su pri atomskim udjelima Fe^{3+} iona od 0,5; 1 i 5 %. Hidrotermički postupak odabran je kao jednostavan, reproducibilan i ekološki prihvatljiv postupak sinteze čestica ZnO u dva različita lužnata medija, NH_4OH i NaOH. Karakterizacija uzoraka provedena je sljedećim mjernim tehnikama: infracrvenom spektroskopijom (FT-IR), ultraljubičastom/vidljivom spektroskopijom (UV/Vis), pretražnom mikroskopijom s emisijom elektrona s pomoću polja (FE-SEM), energijski razlučujućom rendgenskom spektrometrijom (EDS) te rendgenskom difrakcijom (XRD).

Rezultati svih tehnika potvdili su uspješnu ugradnju Fe^{3+} iona u kristalnu rešetku ZnO. Prema EDS rezultatima ugradnja Fe^{3+} iona odvija se do 1 at.%. Koncentracija Fe^{3+} primjesa ima značajan utjecaj, prema svim rezultatima, na morfološka, strukturna, optička i poluvodička svojstva ZnO. Utjecaj lužine na mehanizam kristalizacije nedopiranih i dopiranih čestica ZnO također je vidljiv iz dobivenih rezultata.

Ključne riječi: dopiranje, EDS, Fe^{3+} ioni, FE-SEM, FT-IR, UV/Vis, XRD, ZnO

ABSTRACT

Morphological, structural, optical, and semiconducting properties of ZnO particles have been investigated in this work. The influence of Fe^{3+} doping on mentioned characteristics was in the focus of investigations. Iron doped ZnO samples were prepared by varying the Fe^{3+} concentration in the range from 0,5 to 5 at.%. The hydrothermal route has been chosen as a simple, reproducible and environmental friendly synthesis procedure of ZnO formation in NH_4OH and NaOH media. The samples were characterized by following techniques: infrared spectroscopy (FT-IR), ultraviolet/visible spectroscopy (UV/Vis), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive X-ray spectrometry (EDS), and X-ray diffraction (XRD).

The results of all techniques have confirmed the incorporation of Fe^{3+} ions in the ZnO crystal lattice. According to the EDS results maximum amount of incorporated Fe^{3+} ions is 1 at.%. The Fe^{3+} dopant concentration has been correlated with morphological, structural, optical, and semiconducting properties of ZnO. The influence of synthesis medium (NH_4OH and NaOH) on the crystallization mechanism is also evident from obtained results.

Key words: doping, EDS, Fe^{3+} ions, FE-SEM, FT-IR, UV/Vis, XRD, ZnO

1. UVOD

Potrebe suvremenog društva poput očuvanja zdravlja, energetike, zaštite okoliša razlozi su intenzivnih istraživanja u području znanosti o nanomaterijalima. Poznato je da nanomaterijale odlikuju iznimna optička, električka, magnetska i dielektrička svojstva koja su potpuno drugačija u odnosu na svojstva istog materijala većih dimenzija. Takve odlike nanomaterijala posljedica su njihovih nano dimenzija i omogućavaju razvoj novih, sofisticiranih elektroničkih, elektromehaničkih, senzorskih te optoelektroničkih uređaja poput superkondenzatora, Li-ionskih baterija, fotodioda, laserskih i LED dioda, solarnih i fotonaponskih ćelija. Temeljna jedinica svakog visokosofisticiranog uređaja napravljena je od elektroaktivnih poluvodičkih nanomaterijala među kojima se posebno izdvaja ZnO.

Nanostrukturirani ZnO odlikuje jedinstvena kombinacija svojstava kao što su: (*i*) širok energijski procijep od 3,37 eV pri sobnoj temperaturi; (*ii*) energija vezanja ekscitona od 60 meV; (*iii*) velika piezoelektrička konstantna, (*iv*) jaka luminiscencija, (*v*) veliki nelinearni optički koeficijent; (*vi*) visoka osjetljivost površinske vodljivosti na apsorpciju raznih plinova, (*vii*) izuzetna mehanička, termička i kemijska stabilnost te (*viii*) niska cijena i pristupačnost. Osim toga, ZnO je anorganski biokompatibilni materijal s antibakterijskom aktivnošću pa se može koristiti za širok spektar biomedicinskih primjena. Može se javiti u različitim morfologijama od nanožica, nanoštapića pa sve do kompleksnih arhitektura što nije primijećeno ni za jedan drugi oksidni materijal. Sve navedeno čini ga izuzetno atraktivnim i perspektivnim materijalom i sa znanstvenog i tehnološkog aspekta.

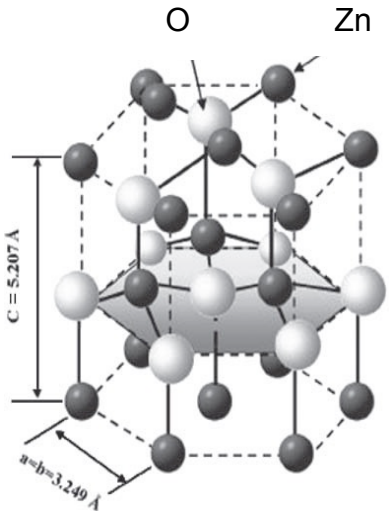
Za primjenu ZnO u spomenutim naprednim tehnologijama od izuzetne važnosti jesu njegove poluvodičke karakteristike poput širine energijskog procijepa, koncentracije nosioca naboja te Fermijevog nivoa. Budući da je ZnO, pri sobnoj temperaturi, intrisični poluvodič s energijskim procijepom od 3,37 eV, u nekim slučajevima, potrebno je mijenjati njegova elektronska svojstva. Jedan od načina promjene elektronskih/poluvodičkih karakteristika je proces dopiranja – ugradnje stranih primjesa u kristalnu rešetku osnovnog materijala.

Stoga je, cilj ovoga rada bio usmjeren na istraživanja utjecaja koncentracije dopanta – Fe^{3+} iona na morfološke, strukturne, optičke i poluvodičke karakteristike ZnO. Nedopirani i Fe-dopirani uzorci ZnO sintetizirani su ekološki prihvatljivim hidrotermičkim postupkom iz vodenog medija. Dodatno je istražen utjecaj dvije različite lužine na karakteristike ZnO. Karakterizacija uzoraka je provedena FE - SEM, XRD, UV - VIS i FT - IR mjernim tehnikama.

2. OPĆI DIO

2.1. Kristalna struktura ZnO

ZnO je poluvodič, koji pri standardnim uvjetima temperature i tlaka, kristalizira u vurcitnoj strukturi s heksagonskom kristalnom rešetkom koja spada u $P6_3mc$ prostornu grupu (vidi sliku 2.1). Heksagonsku kristalnu rešetku karakterizira: (*i*) tetraedarska koordinacija iona u kojoj je svaki Zn^{2+} ion okružen tetraedrom O^{2-} iona i obrnuto te (*ii*) polarnost ploha. Tetraedarska koordinacija iona uzrokuje polarnu simetriju uzduž heksagonske osi i direktno utječe na brojna svojstva ZnO poput piezoelektričnosti i spontane polarizacije. Također utječe i na mehanizam i kinetiku rasta kristala te nastajanje defekata (kisikovih i cinkovih vakancija i intersticija) u kristalnoj rešetci [1, 2].



Slika 2.1. Model heksagonske vurcitne strukture ZnO tetraedarske koordinacije. O atomi su prikazani većim, svjetlijim kuglicama, dok su Zn atomi tamniji i manji [3].

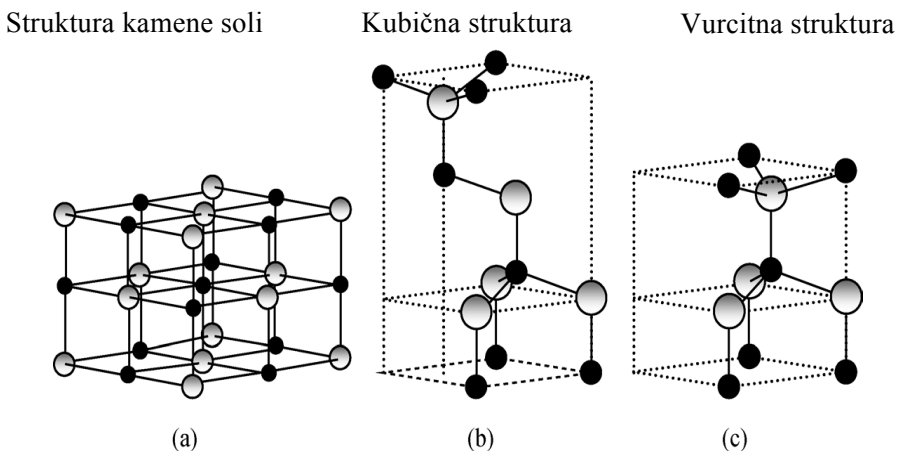
Suprotno nabijeni ioni formiraju pozitivno nabijenu Zn-(0001) plohu (gornja ploha), a negativno nabijeni O-$(000\bar{1})$ plohu (donja ploha, *c*-os). Još se javljaju nepolarna $(11\bar{2}0)$ (*a*-os) i $(10\bar{1}0)$ ploha koje imaju jednak broj Zn i O atoma. Postojanje polarnih ploha ima za posljedicu pojavu dipolnog momenta i spontane polarizacije duž *c*-osi, a plohe imaju različita fizikalna i kemijska svojstva. O-$(000\bar{1})$ ploha ima, u usporedbi s ostalim plohama, i nešto drugačiju elektronsku strukturu. Općenito je prihvaćeno da zbog navedenih fizikalnih svojstava ZnO može imati vrlo različite mikrostrukture [1].

Parametri heksagonske jedinične ćelije za idealnu vurcitnu strukturu iznose:

a = 3,2495 Å, c = 5,2069 Å, gustoća, ρ = 5,605 g cm^{-3}, omjer $c/a = (8/3)^{1/2}$.

Eksperimentalno određene vrijednosti omjera c/a za vurcitnu strukturu ZnO kreću se od 1,593 – 1,6035 Å [1].

Osim vurcitne strukture ZnO, poznate su još i kubična te struktura kamene soli (NaCl) kao što je prikazano na slici 2.2. Modeliranjem i matematičkim proračunima potvđena je i četvrta kristalna struktura ZnO u formi kubičnog cezijevog klorida koja je moguća samo pri ekstremno visokim temperaturama, ali eksperimentalno još nije potvrđena [4].



Slika 2.2. Modeli kristalnih struktura ZnO: a) kamena sol, b) kubična i c) vurcitna struktura [5].

2.2. Svojstva ZnO

2.2.1. Kemijska svojstva

ZnO je kovalentni spoj. Pri sobnoj temperaturi je bijeli prah, netopljiv u vodi, ali topljiv i u kiselinama i lužinama što znači da je *amfoternog karaktera*. Svojstva mu uvelike ovise o metodi dobivanja [6].

Otapanjem u kiselinama nastaju odgovarajuće Zn-soli:

$$ZnO(s) + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O \tag{2.1}$$

a otapanjem u lužinama nastaju hidroksocinkat-ioni, čija struktura nije poznata:

$$ZnO(s) + OH^- + H_2O \rightarrow Zn(OH)_3^- \tag{2.2}$$

$$ZnO(s) + 2OH^- + H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} \tag{2.3}$$

2.2.2. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva materijala uključuju tvrdoću, krutost, piezoelektričnu konstantu, Youngov modul elastičnosti, koeficijent naprezanja te graničnu čvrstoću. Čvrste tvari se deformiraju pod utjecajem vanjskih sila, a deformacija se opisuje naprezanjem [5].

Youngov modul ZnO, mjeren pri 5,0 ±0,1 GPa i pri dubini plastične deformacije od 300 nm, je gotovo konstantan i iznosi E = 111,2 ± 4,7 GPa. ZnO je relativno mekan materijal jer ima i nižu temperaturu tališta (T_t = 1975 °C) za razliku od nekih drugih materijala [1, 5].

2.2.3. Termička svojstva

Kao kod svih čvrstih tvari, atomi u poluvodičima su u neprestanom gibanju i osciliraju oko svojih ravnotežnih položaja pri temperaturama različitim od nule. Amplituda vibracija povećava se s temperaturom, a termička svojstva poluvodiča određuju njegov odziv na promjenu temperature. Toplinsko rastezanje, specifična toplina i piroelektričnost predstavljaju standardna svojstava materijala koja određuju linearnu ovisnost između mehaničkih, električnih i termičkih varijabli. Ta termička svojstva i toplinska vodljivost ovise o temperaturi okoline, a krajnja temperaturna granica za proučavanje ovih efekata je temperatura taljenja, koja za ZnO iznosi 1975 K [5].

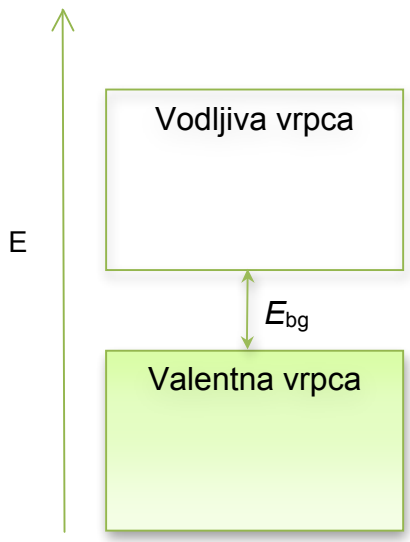
Istraživanja vrijednosti *koeficijenta toplinskog rastezanja* ($\Delta a/a$) filma ZnO za vrijeme njegovog rasta na Si i GaAs podlogama pokazala su da dolazi do porasta vrijednosti koeficijenta za 37 % od $5 \cdot 10^{-6}$ do $8 \cdot 10^{-6}$ C^{-1} u temperaturnom području od 25 do 400 °C.

Toplinska vodljivost, κ (W cm^{-1} K^{-1}) je kinetičko svojstvo materijala određeno vibracijskim, rotacijskim i elektronskim stupnjevima slobode i od velikog je značaja za materijal koji se želi upotrijebiti za izradu elektroničkih i optoelektroničkih uređaja velike snage i rada pri visokim temperaturama. Kao i kod većine poluvodičkih materijala tako i kod ZnO, prisutnost točkastih defekata u strukturi ima znatan utjecaj na toplinsku vodljivost. Vrijednost toplinske vodljivosti za ZnO nalazi se u području od 0,6 do 1 W cm^{-1} K^{-1} [1]

2.3. Poluvodičke karakteristike

Kao što je bilo rečeno u Uvodnom dijelu, za primjenu oksidnih materijala u naprednim tehnologijama, poput elektronike, fotonike i spinotronike od izuzetne važnosti su njihova poluvodička svojstva. Među brojnim oksidnim materijalima koji nalaze potencijalnu primjenu u spomenutim tehnologijama, posebno se izdvaja nanostrukturirani ZnO zbog jedinstvene kombinacije svojstava, pri sobnoj temperaturi, kao što su: (*i*) širok energijski procijep od 3,37 eV; (*ii*) energija vezanja ekscitona od 60 meV; (*iii*) velika piezoelektrička konstantna, (*iv*) jaka luminiscencija, (*v*) veliki nelinearni optički koeficijent; (*vi*) visoka osjetljivost površinske vodljivosti na apsorpciju raznih plinova, (*vii*) izuzetna mehanička, termička i kemijska stabilnost te (*viii*) niska cijena i pristupačnost [7, 8, 9].

Poluvodičke materijale, u koje se ubraja i ZnO, karakterizira elektronima potpuno popunjena valentna vrpca koja je od prazne vodljive vrpce odvojena energijskim procijepom, E_{bg} (vidi sliku 2.3). Energijski procijep je područje nedopuštenih energija elektrona, to jest elektroni ne mogu egzistirati u tom području. Poluvodič, u ovom slučaju, neće biti vodljiv. Poluvodič će biti vodljiv ako elektroni mogu „skakati“ iz valentne u vodljivu vrpcu. Da bi postali mobilni, mora im se dovesti energija koja je jednaka ili veća od energijskog procijepa, E_{bg}. Određivanje njegove vrijednosti je od velike važnosti za brojne primjene poluvodičkih materijala poput izrade optoelektroničkih uređaja te solarnih ćelija [10].



Slika 2.3. Prikaz elektronske strukture poluvodičkih materijala.

2.3.1. Intrinsična (vlastita) vodljivost ZnO

ZnO je pri sobnoj temperaturi intrinsični poluvodič čija je vodljivost posljedica nesavršenosti odnosno prisutnosti defekata u kristalnoj rešetci koji se javljaju tijekom postupka sinteze. Defekti se klasificiraju kao cinkovi i kisikovi, a uključuju cinkove i kisikove praznine, intersticije i dislokacije. Kisikove praznine i cinkove intersticije se ponašaju kao elektron donori (*n*-tip vodljivosti), dok se cinkove praznine i kisikove intersticije ponašaju kao elektron akceptori (*p*-tip vodljivosti). Prosječna koncentracija nosioca naboja iznosi ~10^{16} cm^{-3}. U slučaju n-tipa vodljivosti koncentracija elektrona iznosi ~10^{20} cm^{-3}, a u slučaju p-tipa vodljivosti koncentracija šupljina iznosi ~10^{19} cm^{-3}[11]. U praksi se najčešće dobiva intrisični ZnO, koji pri sobnoj temperaturi, pokazuje karakteristike *n*-tipa poluvodiča [12].

2.3.2. Ekstrinsična (primjesna) vodljivost ZnO

Ako se ZnO želi primijeniti u tehnologijama temeljenim na solarnoj energiji, potrebno je smanjiti vrijednost energijskog procijepa ispod 2,0 eV jer fotoni sunčevog zračenja imaju energiju između 1,7 i 3,1 eV. Budući da je ZnO poluvodič s energijskim procijepom od 3,37 eV, energija fotona sunčevog zračenja je niža od minimalno potrebne (3,37 eV) za ekscitaciju elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ZnO [13].

Jedan od načina na koji se može utjecati na promjenu vrijednosti E_{bg} je postupak dopiranja - ugradnje "nečistoća" - stranih tvari u oksid. Na ovaj način poboljšavaju se i druge karakteristike oksida poput kristalne uređenosti, optičkih, električkih i feromagnetskih svojstava. Tako će dodatak Al i In znatno povećati optičku transparetnost ZnO u vidljivom

dijelu spektra što je bitno za primjenu u solarnim ćelijama [14], a feromagnetizam raste s ugradnjom Fe, Co, Mn, Ni, Cu i V u strukturu nanočestica ZnO [9].

Posljednjih godina znanstveni interes je usmjeren na ugradnju prijelaznih elemenata u strukturu ZnO jer je pokazano da uzrokuju drastične promjene svojstava ZnO [7, 15, 16]. Tako će ioni Fe znatno utjecati na magnetska i optička svojstva jer se javljaju *sp-d* interakcije između lokalizranih Fe *d* elektrona i ZnO elektrona [15]. Ugradnja Fe iona uzrokuje defekte u kristalnoj rešetci ZnO koji djeluju kao "centri za prihvat elektrona" i posljedično raste djelotvornost separacije elektron/šupljina. Dodatno dopiranje Fe ionima utječe i na morfologiju i veličinu kristalita ZnO [7, 8, 15].

Opće je poznato da su glavni faktori koji određuju uspješnu ugradnju primjesa njihova valencija i ionski radijus. U legurama tipa $Zn_{1-x}Fe_xO$, Fe ioni trebaju imati valenciju 2+ kako bi zamijenili Zn^{2+} mjesta u rešetci i pri tome zadržali elektroneutralnost. Poznato je iz literature da se Fe ioni mogu ugraditi kao Fe^{2+} ioni u strukturu oksida izgrađenih od elemenata II - VI skupine periodnog sustava. Također se može pronaći da u ZnO i ZnS mogu istodobno koegzistirati i Fe^{2+} i Fe^{3+} ioni. U tom slučaju Fe^{3+} ioni će uništiti strukturu kristalne rešetke kako bi se očuvala elektroneutralnost. Ionski radijus Fe^{2+} iona (0,77 A) je veći oko 5% od ionskog radijusa Zn^{2+} iona (0,74 A), a ionski radijus Fe^{3+} iona (0,64 A) je oko 10% manji. U slučajevima kada se u ZnO ugrađuje Fe^{3+} ioni, javit će se smanjenje *c* parametra jedinične ćelije i tako će se povećati "topljivost", odnosno ugradnja Fe^{3+} iona [17].

Prema dostupnim podatcima, utjecaj Fe iona (Fe^{2+} odnosno Fe^{3+}) na vrijednost E_{bg} je i dalje kontroverzan jer, prema nekim autorima, ugradnja ovih iona smanjuje [18], a prema nekima povećava vrijednost E_{bg} [19, 20]. Prostor za daljnja istraživanja je i dalje otvoren kako bi se moglo detaljnije razumijeti fenomene dopiranja. Stoga je, u ovom radu detaljnije istražen utjecaj dopiranja Fe^{3+} iona na morfološka, strukturna, optička i poluvodička svojstva čestica ZnO.

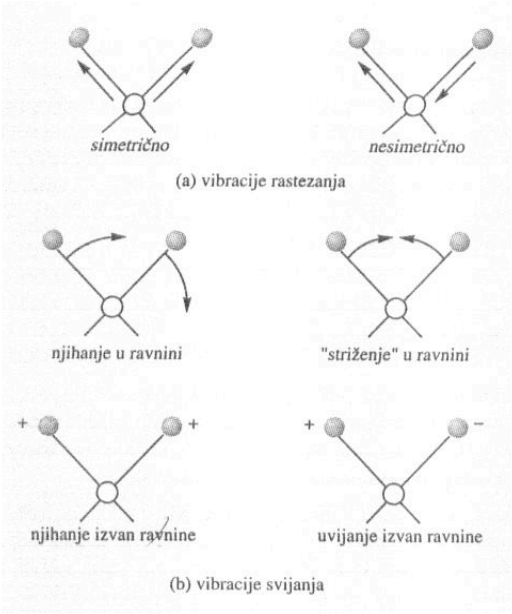
2.4. Instrumentalne metode

2.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija (IR) jedna je od najsnažnijih i najprimjenjivanijih metoda za identifikaciju organskih i anorganskih spojeva jer gotovo sve molekulske vrste, osim O_2, N_2 i Cl_2 molekula (ne posjeduju dipolni moment) apsorbiraju infracrveno zračenje. Svaka molekulska vrsta ima jedinstven IR spektar pa usporedbom spektra poznate strukture može se uzorak lako identificirati [21-22].

Međudjelovanje IR zračenja i uzorka uzrokuje molekulske vibracijske prijelaze u uzorku. Vibracijski prijelazi su posljedica velikog broja kvantiziranih energijskih stanja koja ovise o vezama koje čine i drže molekulu. Energija IR je nedostatna za pobuđivanje elektronskih prijelaza, stoga se ova tehnika ubraja u vibracijsku spektroskopiju.

Infracrveno zračenje, koje u elektromagnetskom dijelu spektra zauzima područje od 10 000 do 100 cm^{-1}, molekule apsorbiraju te se javljaju vibracijski i rotacijski prijelazi. Atomi u molekuli nisu statički već vibriraju oko svojih ravnotežnih položaja. Svaki atom vibrira frekvencijom koja je ovisna o njegovoj masi te duljini i jačini veza u atomu. Vrste vibracije možemo podijeliti na *rasteznu* vibraciju (veće vrijednosti valnog broja) i vibraciju *svijanja* (niže valne brojeve) (vidi sliku 2.4).



Slika 2.4. Načini molekulskih vibracija. Znak (+) prikazuje kretanje atoma prema čitatelju, a znak (–) kretanje od čitatelja [21].

Rastezna vibracija periodično međusobno primiče i odmiče atome, dok vibracija svijanja uzrokuje promjenu kuta veze sa zajedničkim atomom ili pomak skupine atoma u odnosu na ostatak molekule koji miruje [21-22].

Molekula će apsorbirati IR zračenje ako zračenje inducira vibracije koje će uzrokovati promjenu dipolnog momenta molekule i ako vibracije imaju rezonantnu frekvenciju u IR području. Drugim rječima, molekula apsorbira zračenje iste frekvencije kao što je frekvencija vibracije veze u molekuli. [23, 24].

Broj uspjelih apsorpcija je iskazan valnim brojem (ν), odnosno recipročnom vrijednošću valne duljine (λ) [22]. Frekvencija, valna duljina i energija zračenja povezane su sljedećim relacijama:

$$c = \nu \cdot \lambda \tag{2.4}$$

gdje su: c – brzina svjetlosti, $3{,}0 \cdot 10^{8}$ m s^{-1}

λ – valna duljina, m

ν – frekvencija, Hz

Energija jednog mola fotona:

$$E = h \cdot \nu \cdot L \tag{2.5}$$

gdje su: E – energija, J

h – Plankova konstanta, $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J s

L – Avogadrova konstanta, $L = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}

IR spektar prikazuje ovisnost apsorbancije (A, količina apsorbiranog zračenja) ili transmitancije (T, količina zračenja koja prođe kroz uzorak) o valnom broju i jedinstven je i karakterističan za pojedini uzorak. Prikazuje uske, blizu smještene apsorpcijske vrpce (maksimume) koji su rezultat prijelaza među vibracijskim kvantnim stupnjevima. Jačina veze, masa atoma u vezi i vrsta vibracije su faktori koji određuju apsorpcijski položaj. Za identifikaciju uzorka značajne su tri karakteristike maksimuma: položaj, širina i integrirani intenzitet. Identifikacija se temelji na usporedbi cijelog spektra s onim poznatog spoja, a za tu namjenu u literaturi se mogu pronaći zbirke spektara kao i tablice karakterističnih apsorpcijskih vrpci za pojedine funkcionalne skupine.

2.4.2. Ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija (UV/Vis)

Ultraljubičasto (UV) i vidljivo (Vis) zračenje zauzima u elektromagnetskom dijelu spektra područje od ~10 do 750 nm. Područje mjerenja za Vis je od ~400 – 700 nm, a za UV od ~200-400 nm.

Međudjelovanje UV-Vis elektromagnetskog zračenja s atomima i molekulama ispitivanog materijala ima za posljedicu prijelaz elektrona iz orbitala niže energije u orbitale više energije. Valna duljina zračenja pri kojoj dolazi do apsorpcije zračenja je ona na kojoj fotoni zračenja imaju dovoljno energije za elektronske prijelaze iz niže u više energijske razine. Prijelaz elektrona između dviju orbitala naziva se elektronskim prijelazom, a odgovarajući apsorpcijski proces elektronska apsorpcija [25].

Ultraljubičasto-vidljivi spektar prikazuje ovisnost intenziteta apsorbancije ili transmitancije o valnoj duljini zračenja za ispitivani uzorak. Najčešće se u spektrima javlja nekoliko širokih vrpci. Razlog širenju vrpci (*eng. peak broadening*) je u broju razina vibracijske energije koje su dostupne pri svakoj elektronskoj energijskoj razini i u prijelazima koji se mogu javiti prema i od različitih vibracijskih razina.

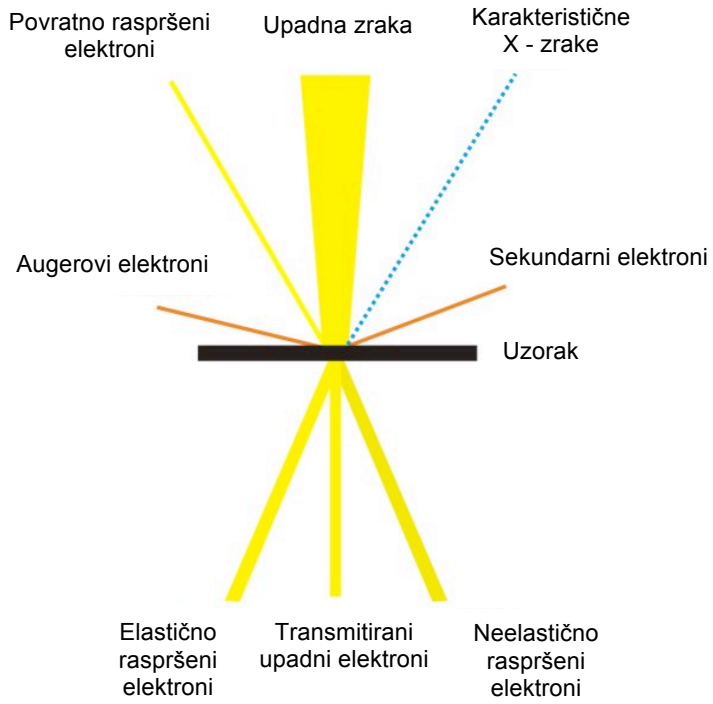
Pojava apsorpcijske vrpce pri određenoj valnoj duljini ukazuje na prisutnost određenih *kromofora*. Kromofor je molekulska skupina koja sadrži π-vezu, na primjer: karbonilna (-CO), karboksilna (-COOH) ili amidna ($-NH_2$) skupina. Valna duljina maksimuma apsorpcije kao i intenzitet apsorpcije određeni su okruženjem kromofora u strukturi uzorka, otapalom/matricom u kojoj je uzorak dispergiran, koncentracijom, temperaturom i *pH* [22], [25, 26].

UV-VIS spektroskopija se najčešće koristi u analitičkoj kemiji za određivanje prisutnosti različitih analita, poput iona prijelaznih metala, konjugiranih organskih spojeva i bioloških makromolekula poput DNA. Analiza se može provoditi za tekuće, krute ili plinovite uzorke. Budući da se temelji na Beer-Lambert zakonu, metoda se koristi za kvantitativno određivanje koncentracije apsorbera u uzorku [26].

Jedna od važnih primjena je određivanje optičkih karakteristika materijala, posebno energijskog procijepa, E_{bg} koji je izravno povezan s elektronskom vodljivošću materijala. Određivanje ove veličine je od velikog značaja za poluvodičke materijale poput ZnO, TiO_2 te spojeva na bazi silicija važnih za primjenu u nanotehnologijama i solarnim ćelijama [10].

2.4.3. Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE-SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS)

Pretražnom elektronskom mikroskopijom dobivaju se informacije o morfologiji, površinskoj topografiji i sastavu istraživanog uzorka. Kada uski snop elektrona dođe u interakciju s površinom uzorka, javljaju se različiti signali koji daju informacije o istraživanom uzorku poput sekundarnih elektrona, elastično raspršenih primarnih elektrona, Augerovih elektrona, karakterističnih X-zraka, katodoluminiscencije ili inducirane struje (slika 2.5) [27].



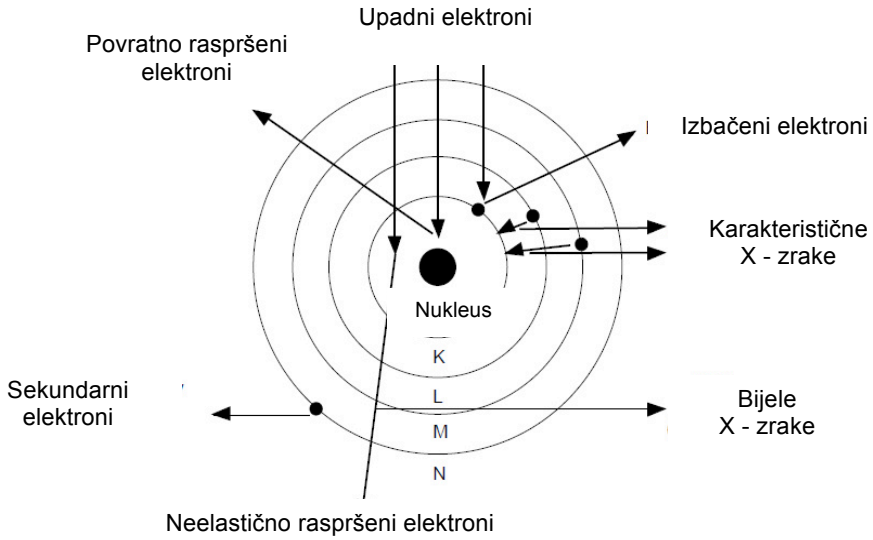
Slika 2.5. Signali koji se javljaju pri interakciji elektrona s uzorkom [27].

Od navedenih signala za SEM su najvažniji [28]:

1. sekundarni elektroni
2. povratno raspršeni elektroni
3. X – zrake

Sekundarni elektroni se obično koriste za dobivanje slike površine uzorka jer elektronska zraka nije raspršena i rezolucija je često vrlo visoka, obično u rasponu $5 \cdot 10^{-9}$ –

$2 \cdot 10^{-8}$ m (5 – 20 nm). Ova vrsta elektrona generirana je kao rezultat neelastičnog raspršenja upadnih elektrona (vidi sliku 2.6). Sekundarni elektroni imaju niske energije, obično $3 – 8 \cdot 10^{-19}$ J (2 – 5 eV), iako mogu biti i visokih energija oko $8 \cdot 10^{-18}$ J (50 eV).



Slika 2.6. Raspršenje elektrona i formiranje X – zraka [28].

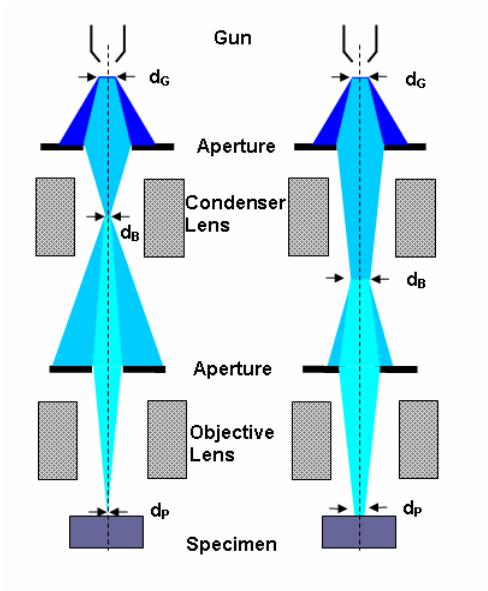
Povratno raspršeni elektroni su elektroni primarnog snopa koji su elastično raspršeni od jezgre uzorka (vidi sliku 2.6). Ti elektroni su korisni za snimanje površine uzorka kada u uzorku postoji razlika u njihovim atomskim brojevima. Elementi malog atomskog broja daju nisku emisiju povratno raspršenih elektrona, dok elementi većeg atomskog broja daju visoku emisiju povratno raspršenih elektrona. Povratno raspršeni elektroni imaju veće energije od sekundarnih elektrona, obično od $8 \cdot 10^{-18}$ J (50 eV).

X-zrake emitirane u trenutku sudara upadnog elektronskog snopa s uzorkom koriste se za kvalitativnu i kvantitativnu analizu kemijskih elemenata u uzorku (*EDS analiza*) jer su energije X-zraka karakteristične za elemente koji se nalaze u uzorku [28].

Princip rada elektronskog mikroskopa (slika 2.7). Uzorak se drži na pokretnom nosaču u komori na dnu kolone. Pokretni nosač omogućava pokretanje uzorka u *x*, *y* i *z* smjeru te rotaciju uzorka. Ako uzorci nisu vodljivi, na primjer organski uzorci, moraju se prevući vodljivim slojem prije proučavanja elektronskim mikroskopom.

Elektronski snop se iz izvora elektrona (*electron gun*) ubrzava prema koloni. Promjer i fokus upadnog elektronskog snopa, koji će dospjeti na površinu uzorka, se kontrolira i korigira

pomoću seta leća (*condeser i objective lens*). Snop zatim prolazi kroz niz mikronskih pukotina u metalu (*aperture*) koje utječu na karakteristike snopa. Kada tako korigirani snop dođe do površine uzorka dolazi do interakcija, koje, kako je već prije spomenuto, uzrokuju niz signala koji mogu biti procesuirani i detektirani kako bi se dobila slika površine uzorka. Sve se ovo događa u visokom vakuumu, a on je veći u koloni nego u komori gdje je smješten uzorak.



Slika 2.7. Pojednostavljeni prikaz rada SEM [28].

Energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija (EDS)

EDS se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu elementnu analizu. Svaki element ima položaje karakterističnih maksimuma koji odgovaraju mogućim prijelazima iz svojih elektronskih ljuski. Tako je na primjer, prisutnost Cu u uzorku indicirana dvama K maksimumima oko 8,6 i 8,9 keV i L maksimumom na oko 0,85 keV [28].

Metoda se temelji na [28]:

(*i*) Ionizaciji

Šupljina u unutarnjoj ljusci (npr. K ljusci) je generirana upadnim elektronom visoke energije, koji pri tome gubi dio energije i predaje ga izbačenim elektronima iz ljuske.

(*ii*) Emisiji karakterističnih X-zraka

Šupljina u K ljusci se popunjava elektronom iz vanjske ljuske (L ljuske u ovom slučaju) pri čemu se emitiraju karakteristične X-zrake. Detektor X-zraka mjeri broj emitiranih X-zraka, *N* u ovisnosti o njihovoj energiji, *E*.

U tipičnom EDS spektru nalazi se veći broj maksimuma na različitim energijama koji su posljedica navedenih procesa. Energije na kojima se javljaju maksimumi odgovaraju određenim razlikama u energijama ljusaka iz kojih X-zrake budu emitirane. Drugim riječima, detekcija karakterističnih zraka je specifična za svaki pojedini element u uzorku. Iz relativnog odnosa broja X-zraka u spektru određuju se relativne količine pojedinih elemenata.

2.4.4. Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgenska difrakcija (XRD) je metoda za određivanje kristalne strukture s pomoću ogiba ili difrakcije rendgenskih zraka kristalom [29].

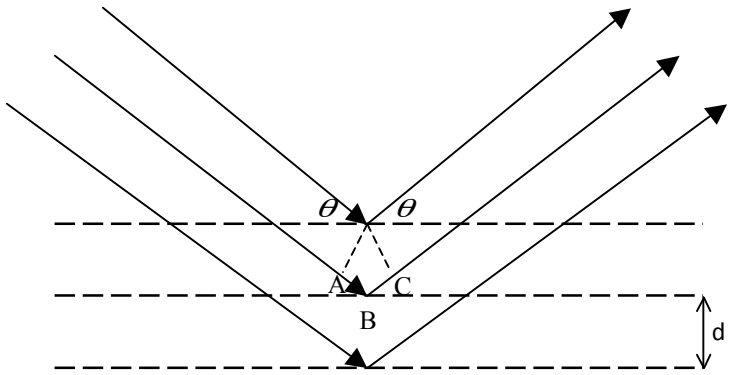
Ogib ili difrakciju svjetlosti otkrio je, u prvoj polovici 17. stoljeća, talijanski fizičar F.M. Grimaldi kao neočekivanu pojavu, jer se znalo, po iskustvu, da se svjetlost širi pravocrtno, a ne "iza ugla". Pojavu da se svjetlost prolaskom kroz usku pukotinu proširi na jednu i drugu stranu pukotine, Grimaldi je protumačio valnom naravi svjetlosti, što je na samom početku 19. stoljeća, engleski liječnik Th. Young potvrdio otkrićem interferencije svjetlosti, svijetlim i tamnim prugama zbog sastavljanja svjetlosnih valova iste, odnosno, suprotne faze [30].

1895. godine, njemački fizičar W.K. Röntgen, otkrio je zrake koje su prolazile kroz tvari ili predmete neprozirne za vidljivu svjetlost. Budući da nije znao što su, nazvao ih je X – zrakama, a danas su poznate kao rendgenske zrake. Fizičar M. von Laue, 1912. godine, pretpostavio je da bi za difrakciju rendgenskih zraka mogao poslužiti kristal kao prostorna rešetka kojom se razmještaj atoma periodično ponavlja. Te iste godine izveden je pokus difrakcije rendgenskih zraka s kristalom, koji je, kako se je kasnije pokazalo, označio početak razvoja velikog broja novih istraživačkih područja [30].

Kada X-zrake dođu u kontakt s krutom, kristalnom tvari kao odziv dobije se difrakcijska slika te tvari. Ista tvar će uvijek dati istu difrakcijsku sliku bez obzira da li se radi o čistoj tvari ili je ona u smjesi s drugim tvarima. Može se reći, da je difrakcijska slika poput otiska prsta za određeni uzorak. Većina praškastih uzoraka je polikristalne prirode, a njihova struktura određuje se difrakcijom X-zraka u prahu.

Princip rendgenske difrakcije. X-zrake nastaju u katodnoj cijevi, filtriraju se da se dobije monokromatsko zračenje koje se usmjerava prema uzorku. Kada X-zraka pogodi atom, elektroni oko njega počinju oscilirati istom frekvencijom kao što je i frekvencija upadne zrake. U svim smjerovima javit će se destruktivne interferencije. Iako su atomi u kristalu smješteni točno po određenom pravilu, konstruktivne interferencije će se javiti ako je zadovoljen *Braggov zakon refleksije rendgenskih zraka*: $n\lambda=2d\sin\theta$ (slika 2.8) koji povezuje valnu duljinu elektromagnetskog zračenja (λ), difrakcijski kut (θ) i razmak u rešetki kristala (d). Razlika puta AB+BC upadne i reflektirane (difraktirane) zrake pod kutom θ na mrežnim ravninama razmaknutima za d, koja je jednaka $2d\sin\theta$, mora biti jednaka cijelom broju n valnih duljina.

Reflektirane X-zrake se zatim detektiraju i obrađuju. Ako se uzorak istražuje kroz široko područje 2θ, trebali bi se dobiti svi mogući difrakcijski smjerovi. Pretvorba difrakcijskih maksimuma u razmak, d omogućava identifikaciju praškastog uzorka usporedbom sa standardnim referentnim difrakcijskim slikama [30, 31].



Slika 2.8. Difrakcija rendgenskih zraka na kristalu [30].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije i otopine

U radu su upotrijebljene sljedeće kemikalije:

- $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, čistoće *p.a.*, Kemika®
- $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, analitičke čistoće, Kemika®
- koncentrirana vodena otopina NH_3 (25%), čistoće *p.a.*, Kemika®
- NaOH, 98 %, čistoće *p.a.*, Kemika®
- C_2H_5OH, 96%, čistoće *p.a.*, Kemika®
- KBr, čistoće ≥ 99% (FT-IR), Sigma-Aldrich®
- $BaSO_4$, čistoće *p.a.*, Wako®.

Otopine:

c ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) = 0,1 mol dm^{-3}

c ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) = 0,1 mol dm^{-3}

c (NaOH) = 5 mol dm^{-3}

3.2. Kemijski reaktor

Kemijski reaktor, (autoklav, model 4744, Parr Instrument Company®) za sintezu uzoraka, prikazan je na slici 3.1. Volumen reaktora iznosi 45 cm^3, maksimalna radna temperatura, T = 250 °C, a maksimalni radni tlak, $p = 1{,}24 \cdot 10^7$ Pa [32]. Reakcijska smjesa se stavlja u PTFE (teflon) tuljac (vidi sliku 3.1) kojeg odlikuje kemijska inertnost te rad pri visokim temperaturama. Tuljac s reakcijskom smjesom se smješta u kemijski reaktor, a reaktor u prethodno zagrijanu peć.

Slika 3.1. Reaktor-autoklav za sintezu i PTFE tuljac.

3.3. Sinteza referentnih i dopiranih uzoraka ZnO

Uzorci su sintetizirani hidrotermičkim postupkom, pri pH = 9, u lužnatim medijima NH_4OH (uzorci A) i NaOH (uzorci B), a eksperimentalni uvjeti sinteze navedeni su u Tablici 3.1.

Sintetizirani su uzorci: **a) Referentni uzorci - čisti ZnO:**

Uzorak A – sintetiziran u NH_4OH mediju

Uzorak B – sintetiziran u NaOH mediju

b) Uzorci ZnO dopirani s Fe^{3+} ionima:

Uzorci A1, B1: $x(Fe^{3+})$ = 0,5%

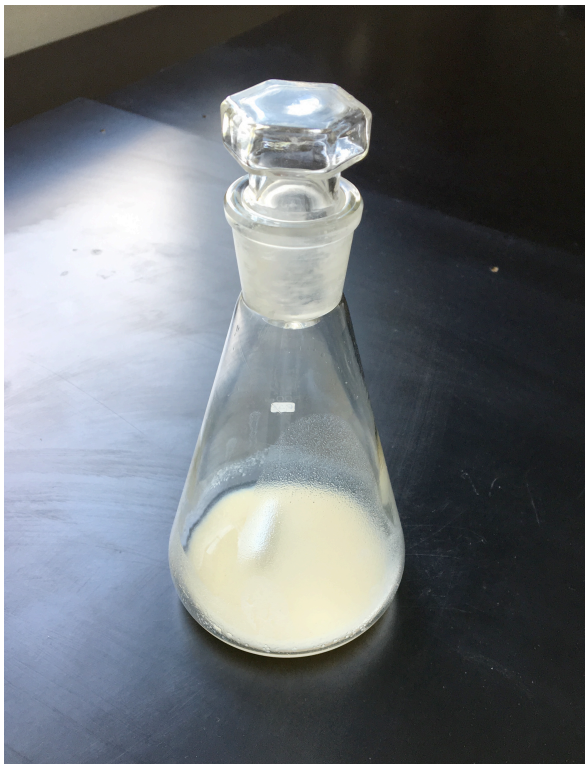
Uzorci A2, B2: $x(Fe^{3+})$ = 1%

Uzorci A3, B3: $x(Fe^{3+})$ = 5%.

Postupak pripreme za sve uzorke je bio isti. Reakcijske smjese pripremljene su u ukupnom volumenu od 40 cm^3, a konačne koncentracije Zn-soli i Fe-soli iznosile su 0,1 mol dm^{-3}. U Erlenmayerovu tikvicu otpipetirani su određeni volumeni otopine Zn-soli, Fe-soli (dopirani uzorci) i miliQ H_2O te je reakcijska smjesa miješana pri 300 o/min.

Dodatkom koncentrirane otopine NH_3 (25%) / 5 mol dm^{-3} NaOH trenutno dolazi do stvaranja taloga (slika 3.2). Reakcijske smjese su dodatno homogenizirane tijekom 10 min pri 300 o/min, a zatim su prebačene u autoklave koji su stavljeni u prethodno zagrijanu konvekcijsku peć (DX 300, Yamato®) na T = 160 °C tijekom 24 h.

Nakon proteklog vremena sinteze, autoklavi su postepeno hlađeni na zraku. Talozi, u formi praha, odvojeni su od matičnice ultra brzom centrifugom (Labogene® 2236R) pri 10 000 o/min. Ispirani su miliQ H_2O (4x) i etanolom (1x) te sušeni preko noći u vakuum sušioniku (Stable Temp, Cole-Parmer®). Osušeni talozi su karakterizirani mikroskopskim i spektroskopskim mjernim tehnikama.



Slika 3.2. Prikaz stvaranja taloga nakon dodatka lužine; primjer dopiranog uzorka B1.

Tablica 3.1. Eksperimentalni uvjeti sinteze uzoraka pri T = 160 °C, t = 24 h i pH = 9.

Uzorak	V[1M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] / cm^3	V[2M $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] / cm^3	V[miliQ-H_2O] / cm^3	V[25% $NH_3 \cdot$aq.] / cm^3	V[5M NaOH] / cm^3
Uzorak A	4,0	/	35,00	1	/
Uzorak A1	3,8	0,01	35,19	1	/
Uzorak A2	3,8	0,02	35,18	1	/
Uzorak A3	3,8	0,10	35,10	1	/
Uzorak B	4,0	/	34,40	/	1,6
Uzorak B1	3,8	0,01	34,59	/	1,6
Uzorak B2	3,8	0,02	34,58	/	1,6
Uzorak B3	3,8	0,10	34,50	/	1,6

3.4. Karakterizacija uzoraka

Karakterizacija uzoraka ZnO provedena je sljedećim instrumentalnim metodama:

1.) Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE-SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS)
2.) Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)
3.) Rendgenska difrakcija (XRD)
4.) Ultraljubičasta / vidljiva spektroskopija (UV-Vis)

3.4.1. Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE-SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS)

FE-SEM snimke ispitivanih uzoraka snimljene su na visokorezolucijskom pretražnom elektronskom mikroskopu JSM-7000F proizvođača JEOL® Ltd. (slika 3.3). Snimke su snimljene pri naponu, U = 5 kV pri različitim povećanjima. Uz elektronski mikroskop korišten je EDS/INCA 350 analizator X-zraka, proizvođača Oxford Instruments® Ltd., pomoću kojega je napravljena simultana kvalitativna i kvantitativna analiza kemijskih elemenata prisutnih u ispitivanim uzorcima.

Slika 3.3. Pretražni elektronski mikroskop JSM-7000F proizvođača JEOL® Ltd. [33].

3.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrveni spektri ispitivanih uzoraka snimljeni su pri sobnoj temperaturi, $T = 22 \pm 2$ °C, na spektrometru Tensor 37 proizvođača Bruker® (slika 3.4). Spektri su snimljeni u području valnih brojeva od 4000 do 370 cm^{-1}, pri rezoluciji od 4 cm^{-1} kroz 20 ciklusa. Uzorci su usitnjeni i homogenizirani s matricom, spektroskopski čistim KBr prahom te su pomoću Carver® preše napravljene KBr pastile.

Slika 3.4. FTIR spektrometar Tensor 37 proizvođača Bruker®.

3.4.3. Rendgenska difrakcija (XRD)

Difrakcijske slike ispitivanih uzoraka snimljene su pri sobnoj temperaturi, $T = 22 \pm 2$ °C, na difraktometru APD 2000 proizvođača Ital Structures® (slika 3.5). Snimljene su u području 2θ od 20 do 70° u koracima od 0,025° pri jakosti struje, I = 30 mA, naponu, U = 40 kV te λ (CuKα) = 0,1542 nm.

Slika 3.5. Difraktometar APD 2000 proizvođača Ital Structures®.

3.4.4. Ultraljubičasta / vidljiva spektroskopija (UV-Vis)

UV/Vis spektri uzoraka snimljeni su na UV-3600 spektrometru, proizvođača Shimadzu® (slika 3.6), pri sobnoj temperaturi, T = 22±2 °C od 700-200 nm. Interval sakupljanja podataka iznosio je 1 nm. Bazna linija snimljena je sa standardom, $BaSO_4$ prahom. Uzorci su u obliku tankog filma naneseni na standard te stavljeni u nosač [34].

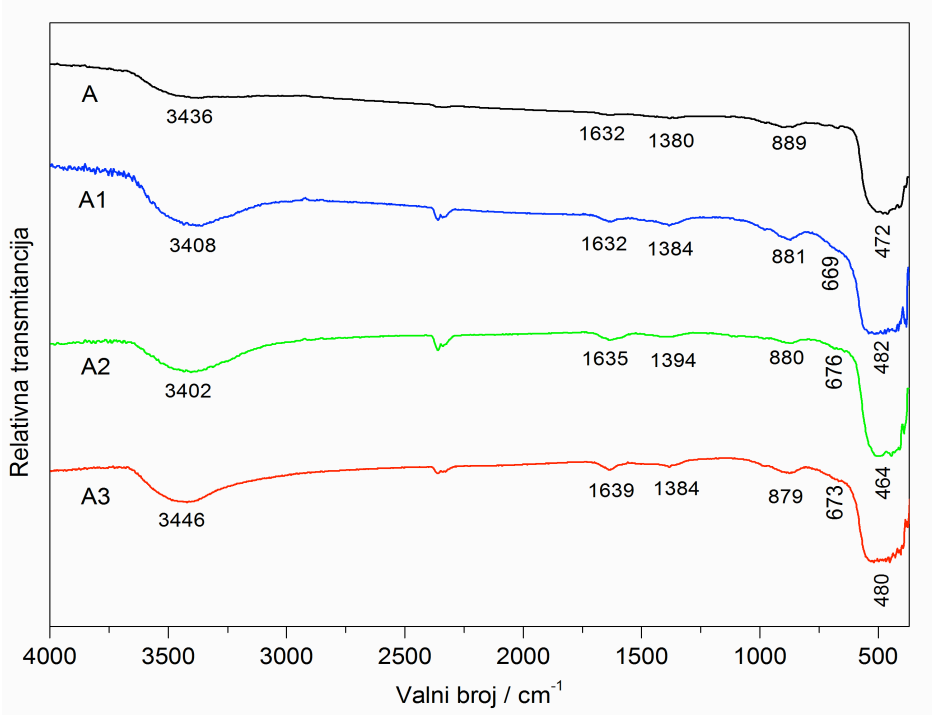
Slika 3.6. UV-3600 spektrometar proizvođača Shimadzu®.

4. REZULTATI

4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

4.1.1. Sinteza ZnO uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima u NH_4OH mediju

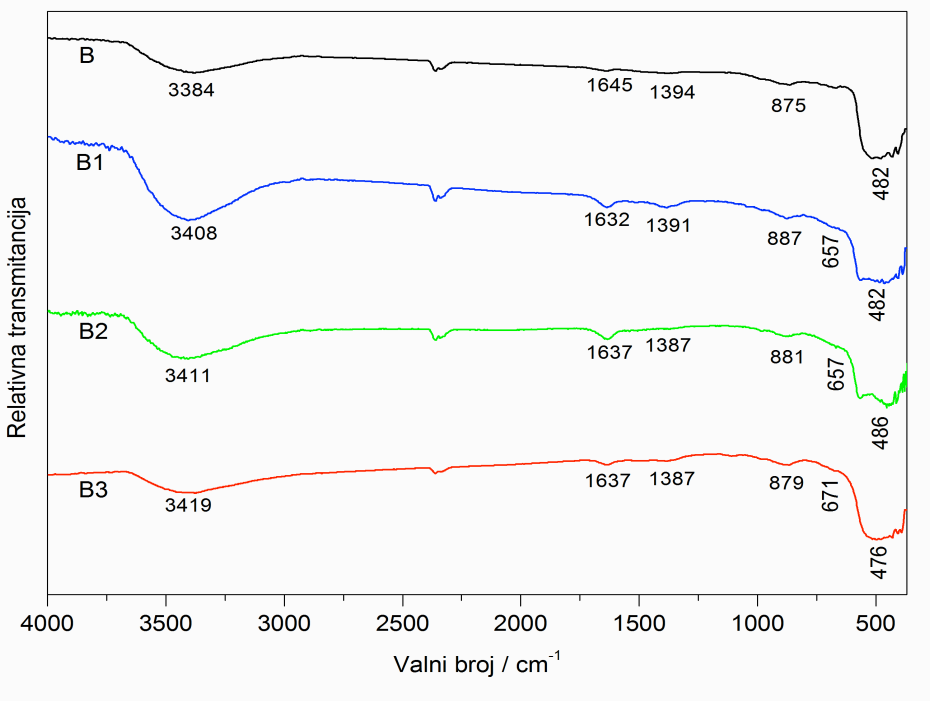
Identifikacija sastavnica (prisutnost funkcionalnih skupina) referentnih uzoraka i uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima napravljena je na temelju snimljenih FTIR spektara prikazanih na slici 4.1.



Slika 4.1. FTIR spektri uzoraka A, A1, A2 i A3 snimljeni u području valnih brojeva od 4000 do 370 cm^{-1} pri $T = 22 \pm 2$ °C.

4.1.2. Sinteza ZnO uzoraka dopiranog s Fe^{3+} ionima u NaOH mediju

Identifikacija sastavnica (prisutnost funkcionalnih skupina) referentnih uzoraka i uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima napravljena je na temelju snimljenih FTIR spektara prikazanih na slici 4.2.

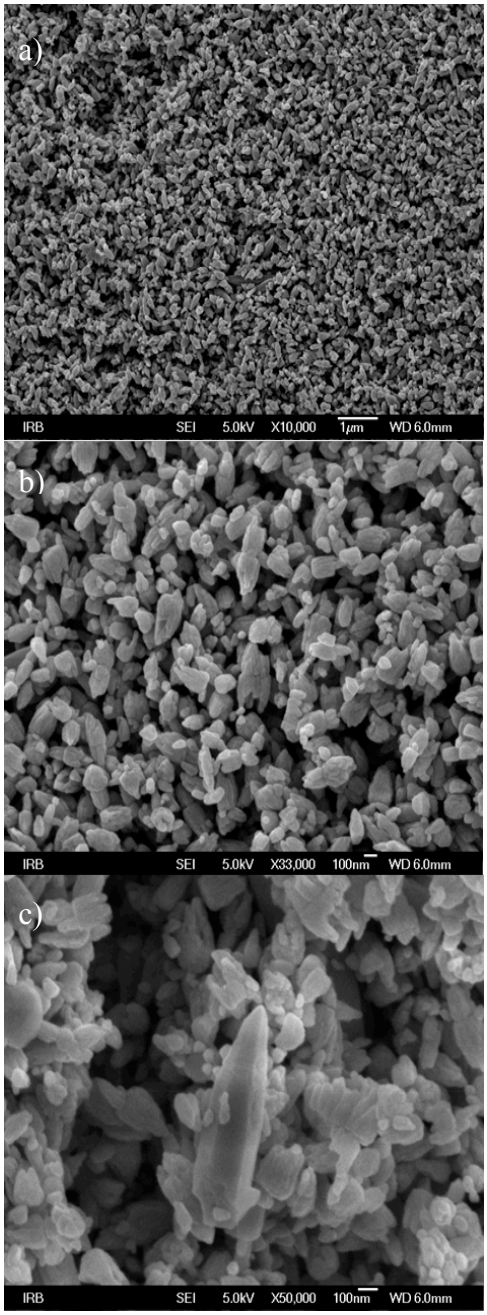


Slika 4.2. FTIR spektri uzoraka B, B1, B2 i B3 snimljeni u području valnih brojeva od 4000 do 370 cm^{-1} pri $T = 22 \pm 2$ °C.

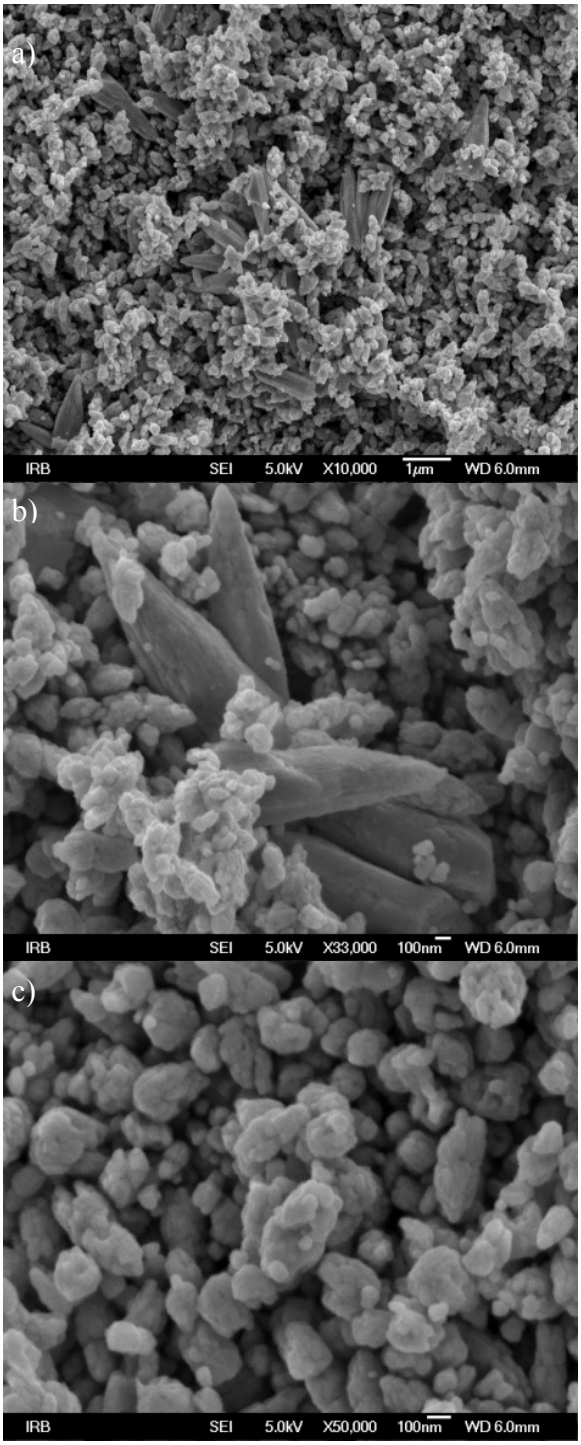
4.2. Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE-SEM)

4.2.1. Sinteza ZnO uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima u NH_4OH mediju

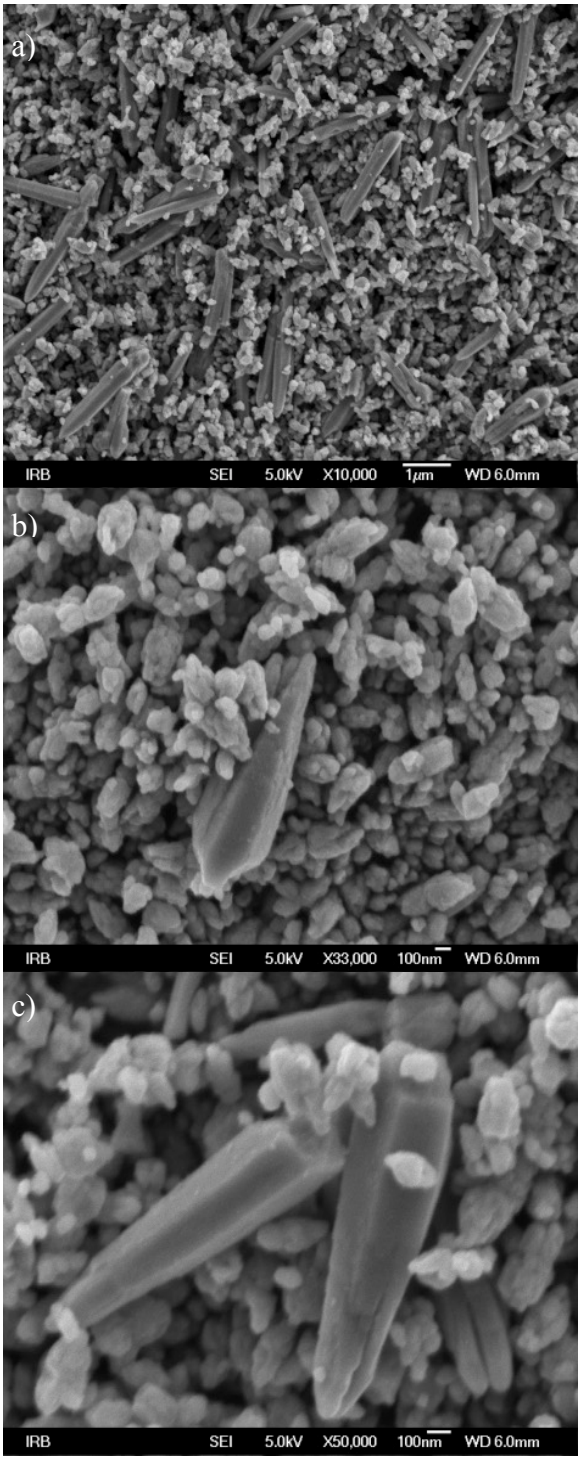
Morfologija (oblik i veličina) referentnih i dopiranih uzoraka ZnO istražena je FE-SEM i prikazana na slikama 4.3 do 4.6. FE-SEM snimci snimljeni su pri U = 5 kV i različitim povećanjima.



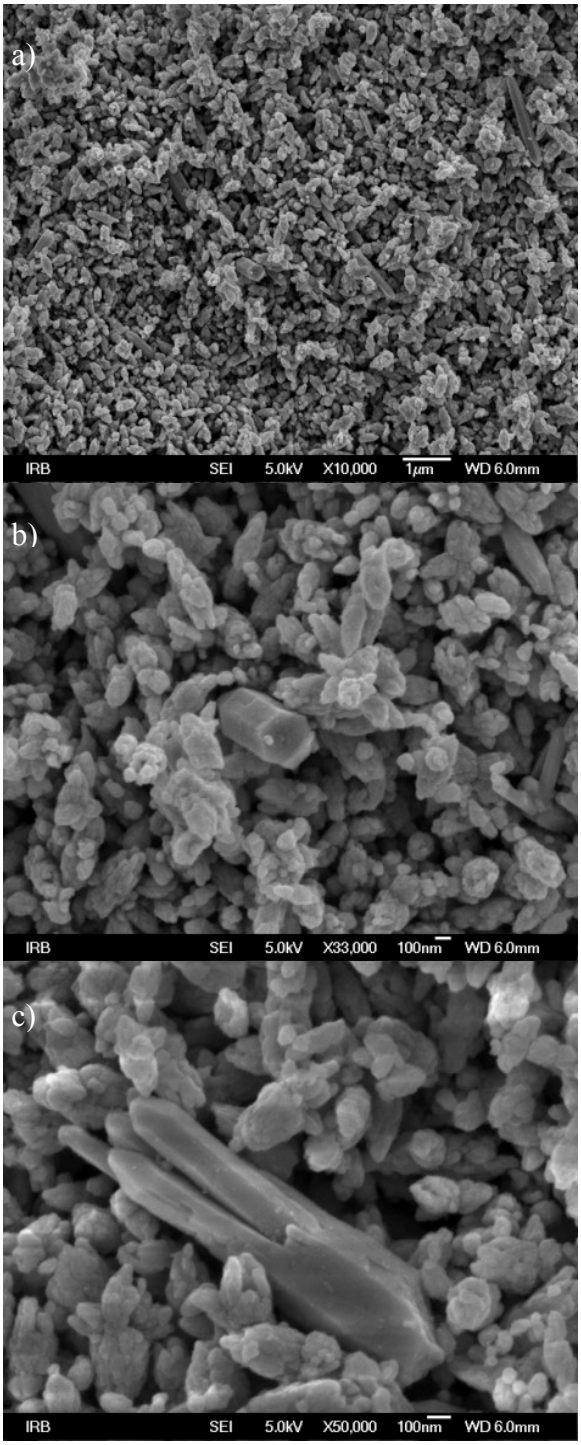
Slika 4.3. FE-SEM snimke referentnog uzorka A pri povećanjima: (a) 10 000x; (b) 33 000x i (c) 50 000x.



Slika 4.4. FE-SEM snimke uzorka A1 (0,5 % Fe^{3+}) pri povećanjima: (a) 10 000x; (b) 33 000x i (c) 50 000x.



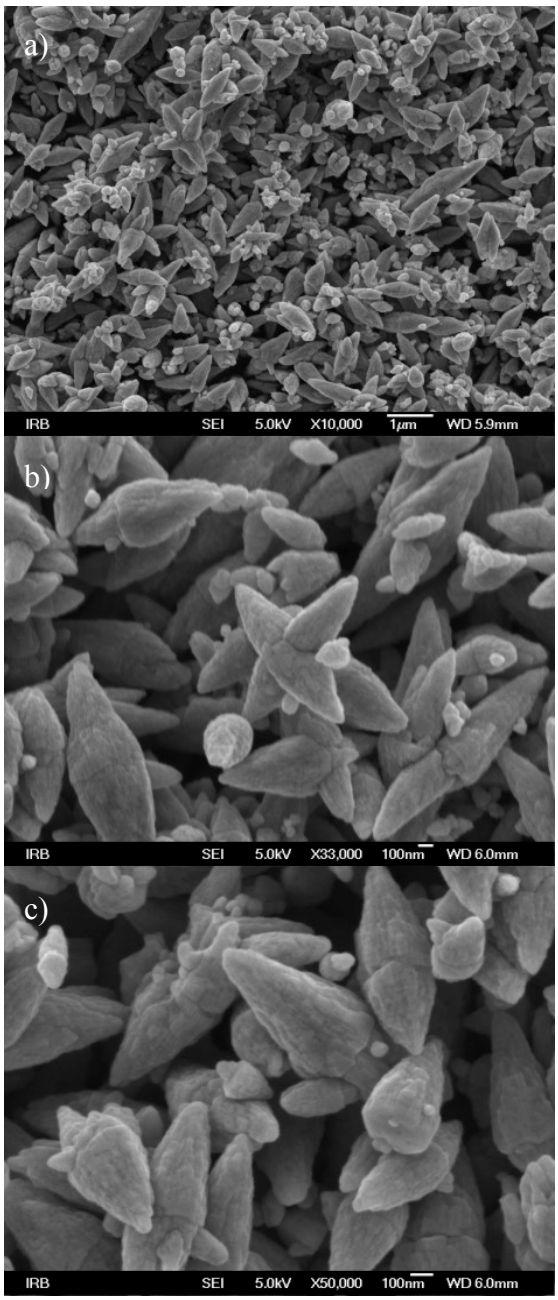
Slika 4.5. FE-SEM snimke uzorka A2 (1% Fe^{3+}) pri povećanjima: (a) 10 000x; (b) 33 000x i (c) 50 000x.



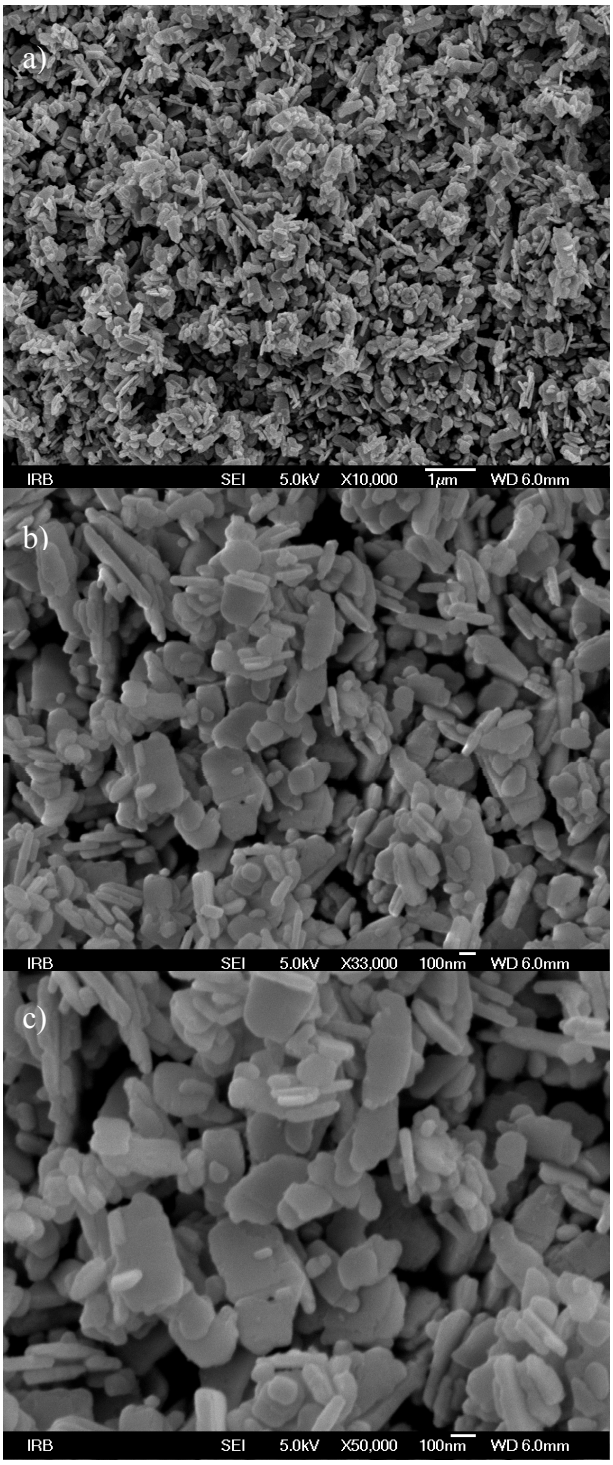
Slika 4.6. FE-SEM snimke uzorka A3 (5% Fe^{3+}) pri povećanjima: (a) 10 000x; (b) 33 000x i (c) 50 000x.

4.2.2. Sinteza ZnO uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima u NaOH mediju

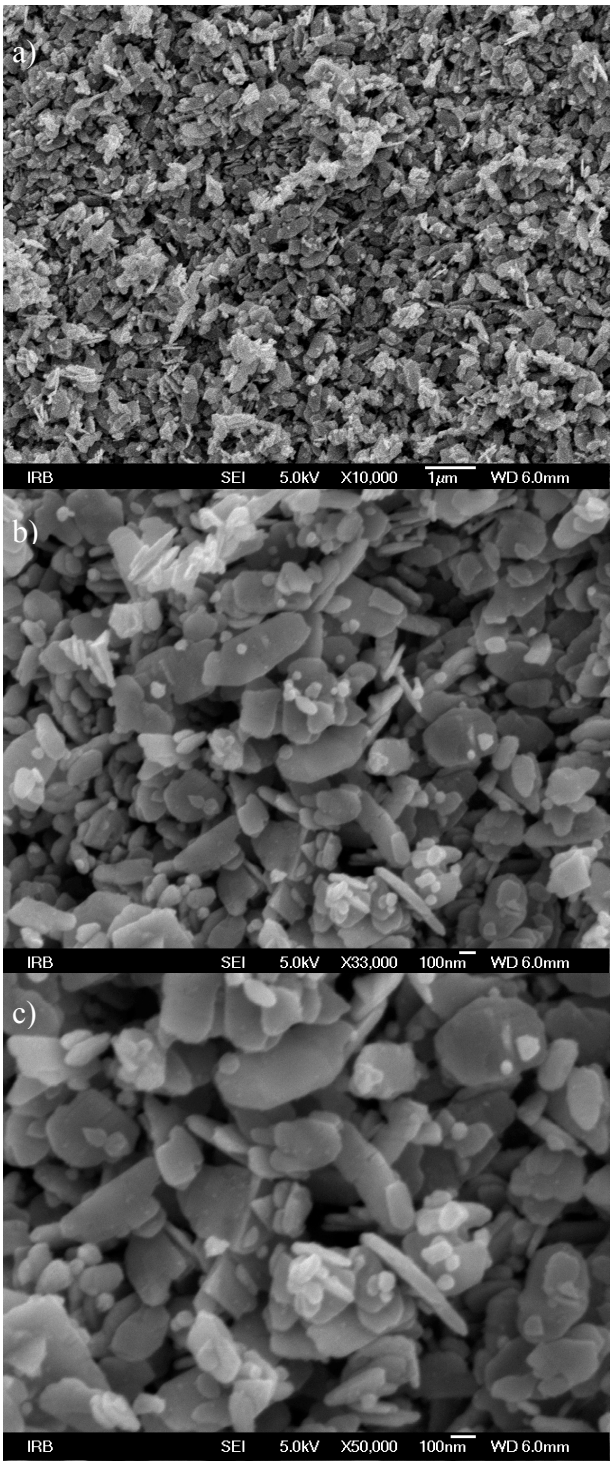
Morfologija (oblik i veličina) referentnih i dopiranih uzoraka ZnO istražena je FE-SEM i prikazana na slikama 4.7 do 4.10. FE-SEM snimci snimljeni su pri U = 5 kV i različitim povećanjima.



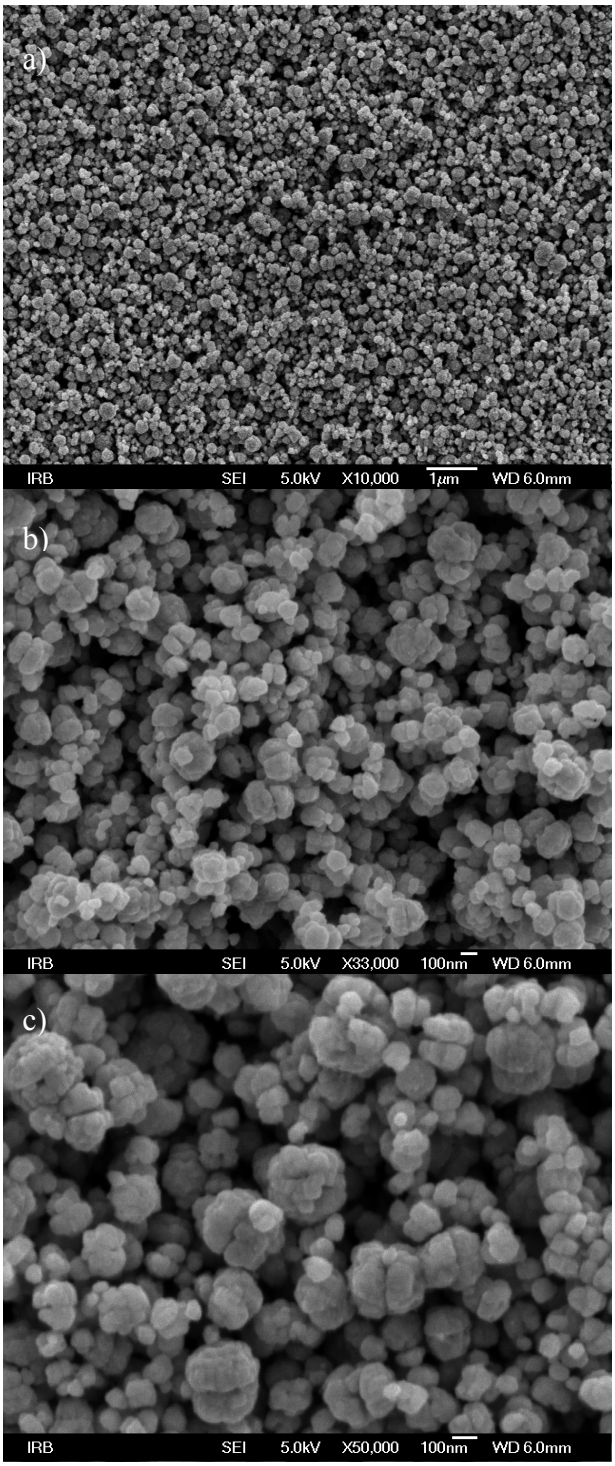
Slika 4.7. FE-SEM snimke referentnog uzorka B pri povećanjima: (a) 10 000x; (b) 33 000x i (c) 50 000x.



Slika 4.8. FE-SEM snimke uzorka B1 (0,5% Fe^{3+}) pri povećanjima: (a) 10 000x; (b) 33 000x i (c) 50 000x.



Slika 4.9. FE-SEM snimke uzorka B2 (1% Fe^{3+}) pri povećanjima: (a) 10 000x; (b) 33 000x i (c) 50 000x.

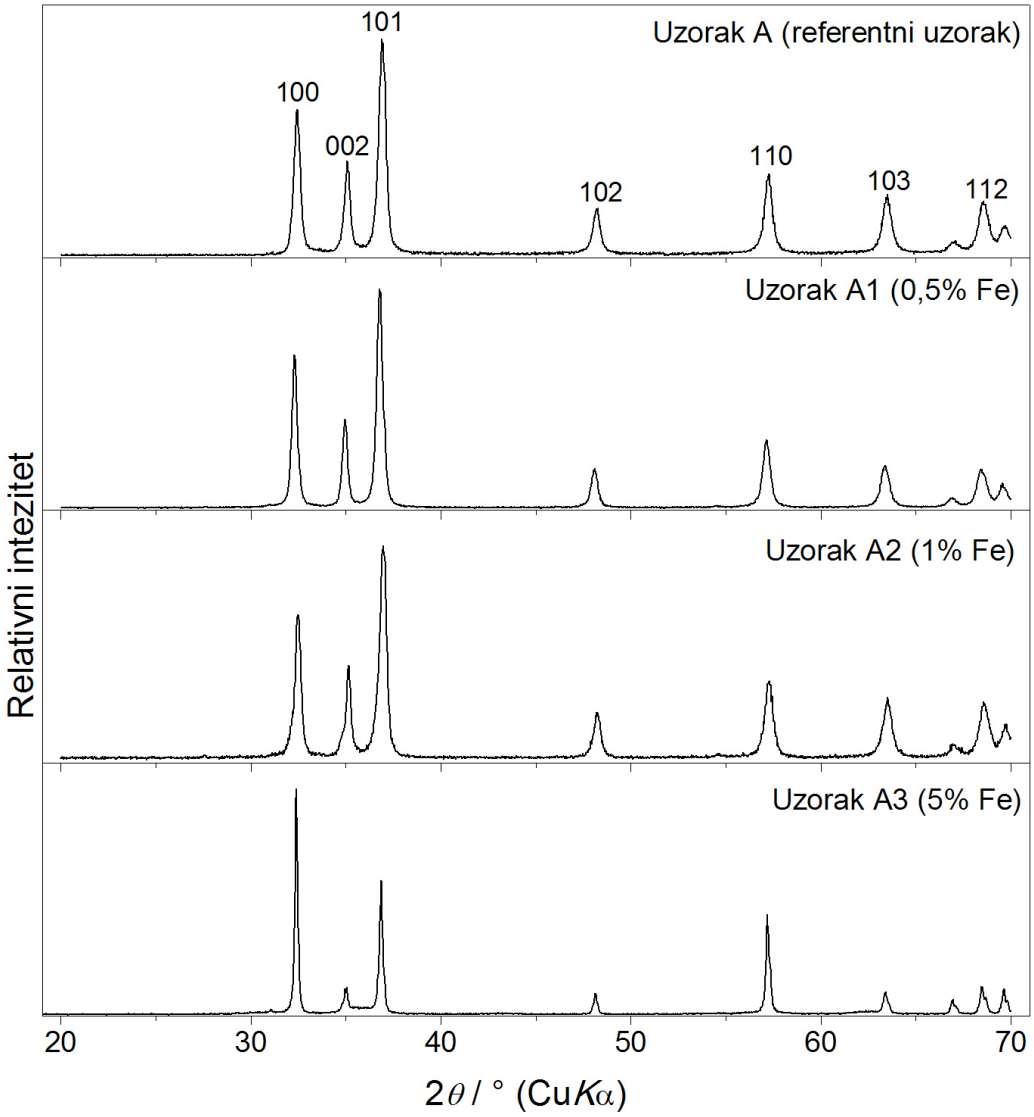


Slika 4.10. FE-SEM snimke uzorka B3 (5% Fe^{3+}) pri povećanjima: (a) 10 000x; (b) 33 000x i (c) 50 000x.

4.3. Rendgenska difrakcija (XRD)

4.3.1. Sinteza ZnO uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima u NH_4OH mediju

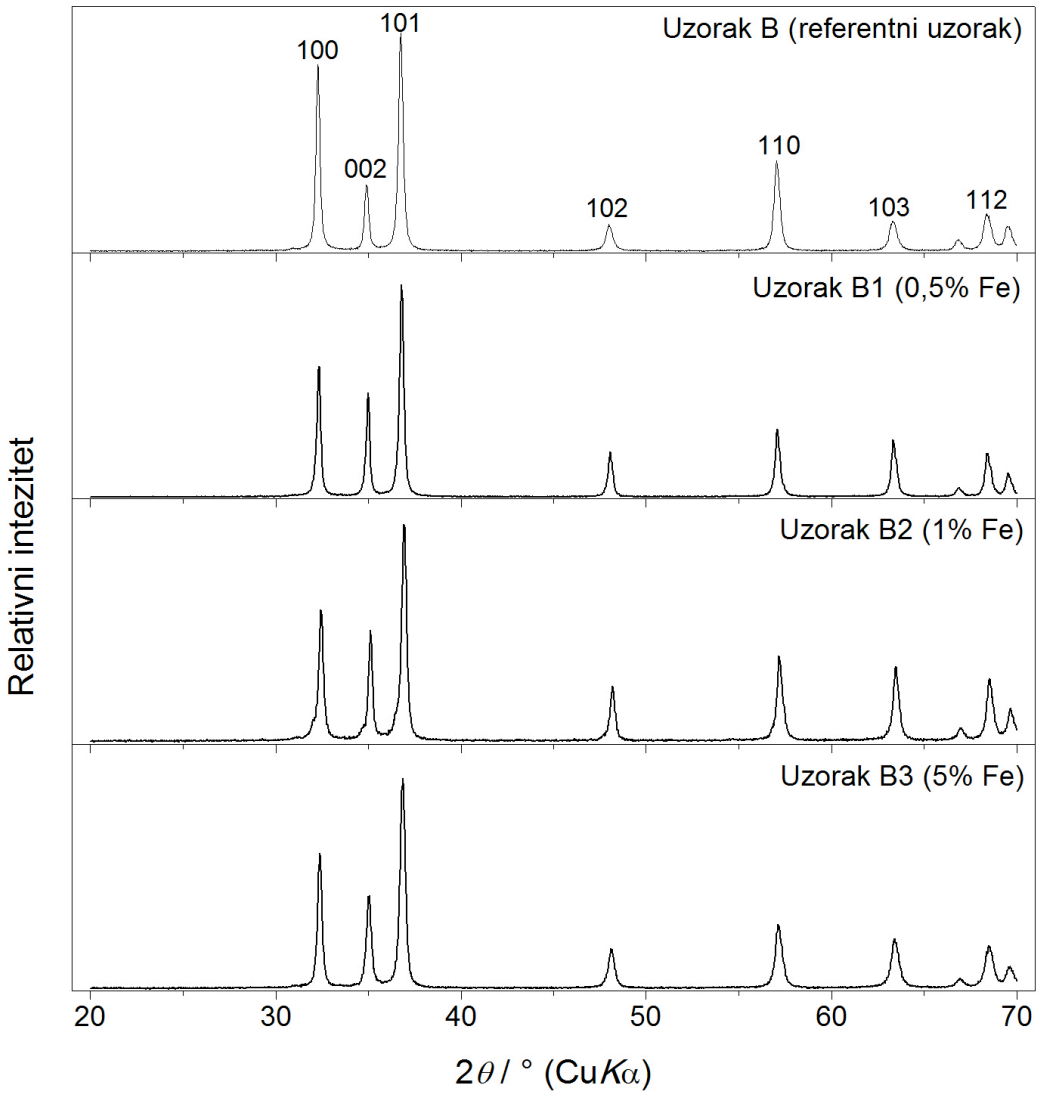
Kristalna struktura i mikrostruktura referentnih i dopiranih uzoraka ZnO određene su pomoću rendgenske difrakcije. Difrakcijske slike ispitivanih uzoraka prikazane su na slici 4.11.



Slika 4.11. Difrakcijske slike uzoraka A, A1, A2 i A3 snimljene u području 2θ od 20 do 70° pri $T = 22 \pm 2$ °C.

4.3.2. Sinteza ZnO uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima u NaOH mediju

Kristalna struktura i mikrostruktura referentnih i dopiranih uzoraka ZnO određene su pomoću rendgenske difrakcije. Difrakcijske slike ispitivanih uzoraka prikazane su na slici 4.12.

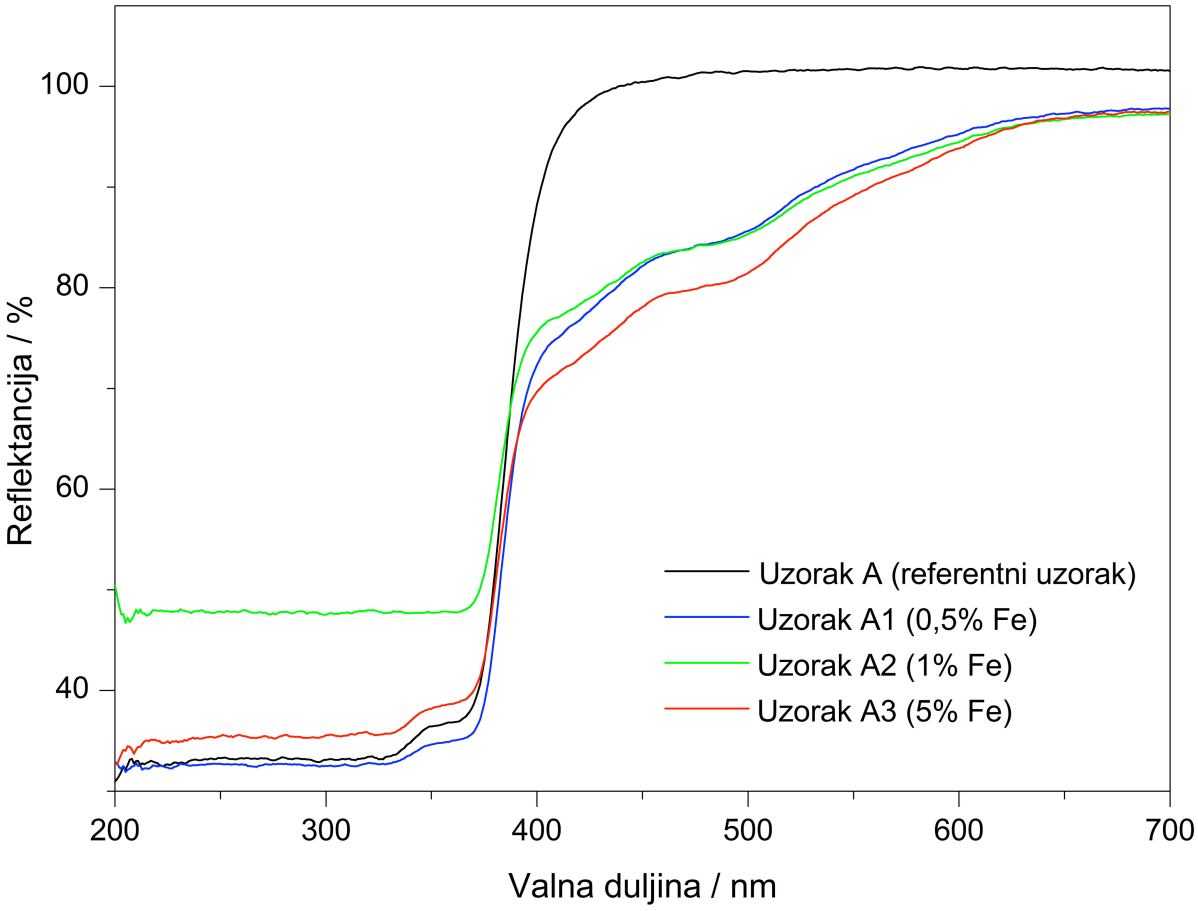


Slika 4.12. Difrakcijske slike uzoraka B, B1, B2 i B3 snimljene u području 2θ od 20 do 70° pri $T = 22 \pm 2$ °C.

4.4. Ultraljubičasta / vidljiva spektroskopija (UV-Vis)

4.4.1. Sinteza ZnO uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima u NH_4OH mediju

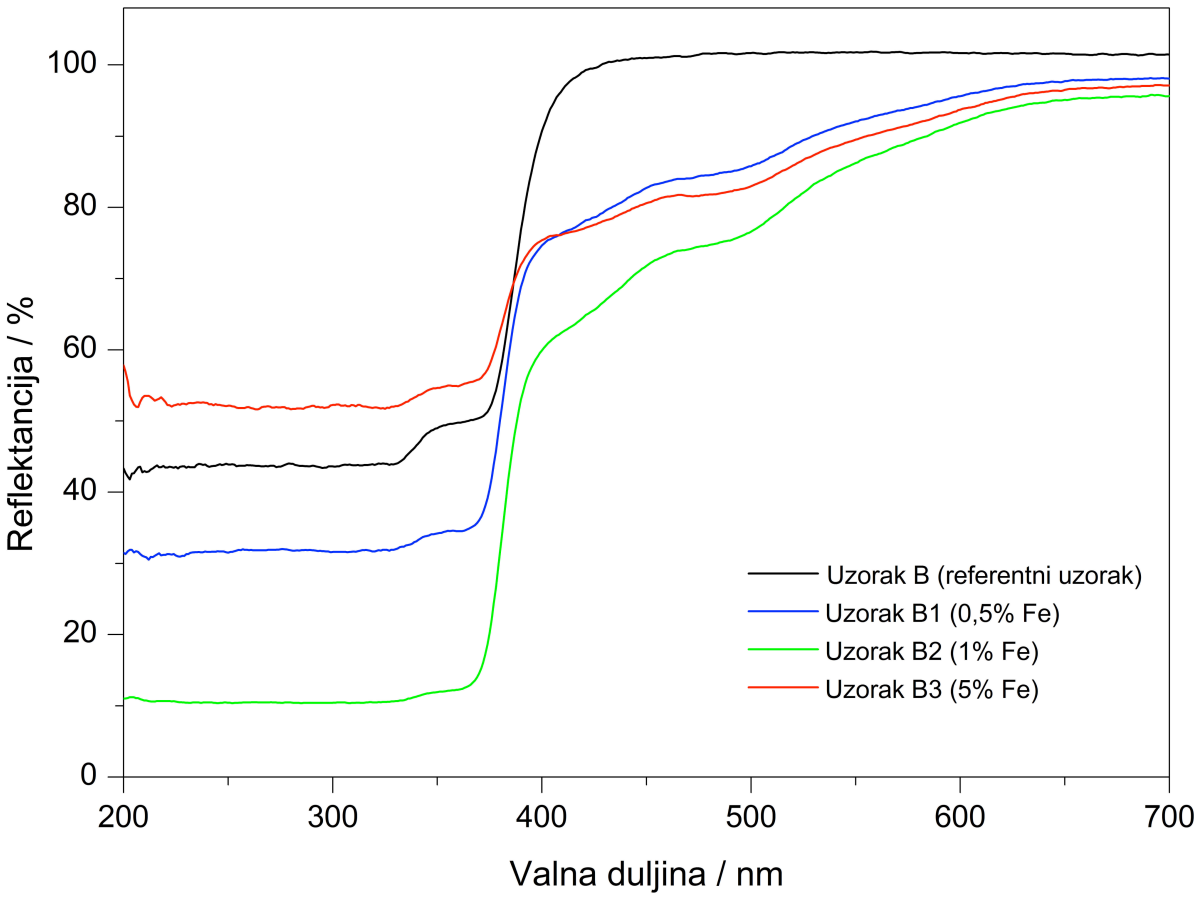
Optička svojstva referentnih i dopiranih uzoraka ZnO istražena su UV–Vis spektroskopijom, a rezultati su prikazani na slici 4.13.



Slika 4.13. UV/Vis spektri uzoraka A, A1, A2 i A3 snimljeni u području valnih duljina od 1200 do 200 nm pri $T = 22 \pm 2$ °C.

4.4.2. Sinteza ZnO uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima u NaOH mediju

Optička svojstva referentnih i dopiranih uzoraka ZnO istražena su UV–Vis spektroskopijom, a rezultati su prikazani na slici 4.14.



Slika 4.14. UV/Vis spektri uzoraka B, B1, B2 i B3 snimljeni u području valnih duljina od 1200 do 200 nm pri $T = 22 \pm 2$ °C.

5. RASPRAVA

5.1. Kvalitativna identifikacija sintetiziranih uzoraka – FTIR spektroskopija

FTIR spektroskopija upotrijebljena je za identifikaciju sintetiziranih uzoraka kao i za potvrdu ugradnje Fe^{3+} iona u strukturu uzoraka. Spektri uzoraka sintetiziranih u prisutnosti NH_4OH prikazani su na slici 4.1., a spektri uzoraka sintetiziranih u prisutnosti NaOH na slici 4.2.

U spektrima svih uzoraka jasno se uočava široka vrpca oko 470 cm^{-1} (NH_4OH) odnosno oko 480 cm^{-1} (NaOH) karakteristična za rasteznu vibraciju ZnO [35-37]. U slučaju dopiranih uzoraka primjećuje se s povećanjem koncentracije Fe^{3+} iona pomak vrpce prema većim valnim brojevima. U spektrima dopiranih uzoraka dodatno se pojavljuje "rame" oko 650 cm^{-1} i potvrda je ugradnje Fe^{3+} iona u matricu ZnO [37].

U svim spektrima javljaju se vrpce pri 3400 cm^{-1} (O-H rastezna vibracija), 1630 cm^{-1} (O-H vibracija savijanja) i 1380 cm^{-1} (H-O-H vibracija savijanja) koje ukazuju na prisustvo male količine H_2O u uzorcima [35]. Vrpca pri 2340 cm^{-1} (O=C=O) posljedica je CO_2 kontaminacije za vrijeme mjerenja. Prisustvo vrpce oko 830 cm^{-1} u svim uzorcima ukazuje na C-H vrpcu, koja najvjerojatnije potječe od prekursora sinteze [36]. Opis karakterističnih vrpci sumiran je i prikazan u tablici 5.1.

Na temelju rezultata FTIR spektroskopije može se zaključiti da su hidrotermičkim postupkom pri odabranim uvjetima uspješno sintetizirani uzorci ZnO. U slučajevima u kojima je tijekom sintetskog postupka dodana određena koncentracija Fe^{3+} iona, došlo je, prema rezultatima, do njihove uspješne ugradnje u strukturu ZnO.

Tablica 5.1. Opis karakterističnih vrpci referentnih i Fe-dopiranih uzoraka ZnO.

Valni broj / cm^{-1}	**Opis vrpci**
3400	O−H rastezna vibracija
2340	Kontaminacija CO_2
1630	O−H vibracija savijanja
1380	H-O-H vibracija savijanja
830	C−H vibracija
650	Ugradnja Fe^{3+} iona
470-480	ZnO rastezna vibracija

5.2. *Morfologija i kemijski sastav sintetiziranih uzoraka - FE-SEM i EDS*

Morfologija (oblik i veličina) nedopiranih i Fe-dopiranih uzoraka ZnO istraživana je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) i prikazana na slikama 4.3 – 4.10. Iz SEM snimaka vidljivo je da na morfologiju čestica ZnO utječu:

(*i*) dopiranje, odnosno ugradnja Fe^{3+} iona u strukturu ZnO i

(*ii*) eksperimentalni uvjeti, to jest lužnati medij u kojem je sinteza provedena.

a) Morfologija čestica sintetiziranih u NH_4OH mediju:

Iz SEM snimaka (slike 4.3 – 4.6) vidljivo je da se morfologija čestica s ugradnjom Fe^{3+} iona ne mijenja značajno. Formirane su čestice nepravilnih oblika uz pojavu dugih heksagonskih štapića sa šiljatim vrhom, koji su karakteristični za vurcitnu strukturu ZnO. Prosječna duljina je oko 2 mikrometra. Uočava se da su čestice sastavljene od manjih subčestica – kristalita, koje se povezuju i formiraju veće čestice. S porastom koncentracije Fe^{3+} iona, heksagonski štapići su uređeniji i glatkih površina.

b) Morfologija čestica sintetiziranih u NaOH mediju:

Za razliku od čestica sintetiziranih u NH_4OH mediju, utjecaj ugradnje Fe^{3+} iona u strukturu ZnO formiranih u NaOH mediju je vrlo izražen (slike 4.7 – 4.10). Čestice referentnih uzoraka formiraju uređene strukture u obliku "dvostrukih piramida" i "cvjetova" sastavljenih od 4 – 6 piramida. Karakteristična im je zajednička, vrlo široka baza. Duljina najdulje piramide iznosi oko 690 nm. SEM snimci ovih uzoraka također pokazuju rast čestica s preferiranom orijentacijom duž kristalografske *c*-osi i formiraju piramidalne štapiće sa šiljatim završetcima (kao na slici 5.1.).

Morfologija čestica se potpuno mijenja kod uzoraka s 0,5 i 1 % Fe^{3+} iona. Čestice se pojavljuju u obliku nepravilnih pločastih struktura. Dodatkon najveće koncentracije Fe^{3+} iona od 5% ponovno dolazi do promjene morfologije. Formiraju se "kuglaste" tvorevine različitih promjera, koje se sastoje od dvije široke polukugle sa zajedničkom bazom. Evidentno je da postepeno povećanje koncentracije dopanta uzrokuje promjene u kristalnoj rešetci ZnO i inhibira formiranje dobro uređenih struktura.

Mehanizam formiranja ZnO. Poznato je da je kemija taloženja ZnO vrlo kompleksna jer niz parametara utječe na konačne morfologije čestica. Veličina i morfologija čestica ZnO, pripremljenih u vodenom mediju hidrotermičkim postupkom, kontrolirane su kemijskom prirodom Zn^{2+} iona, a značajnu ulogu imaju i termodinamički i kinetički faktori. Kemijska priroda Zn^{2+} iona jako ovisi o *pH* otopine i prisutnom anionu u soli koja se koristi kao izvor Zn^{2+} iona. Mehanizam precipitacije ZnO je potpuno drugačiji u kiselom, neutralnom ili lužnatom mediju [38].

Mehanizam precipitacije ZnO iz lužnatog medija odvija se između Zn-soli i lužine pri čemu dolazi do formiranja $Zn(OH)^+$ kompleksa koji prelazi u bijeli gelasti talog $Zn(OH)_2$. Maksimalno taloženje $Zn(OH)_2$ primijećeno je kod *pH* 8-11 pri 25 °C [38]:

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^- \tag{5.1}$$

$$Zn^{2+} + OH^- \rightarrow Zn(OH)^+ \tag{5.2}$$

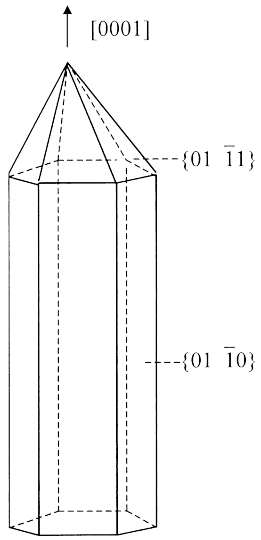
$$Zn(OH)^+ + OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \tag{5.3}$$

Slijedi rast kristala koji se odvija procesom rast-otapanje-rekristalizacija. Iz vodenih otopina kao krajnji produkt nastaje $Zn(OH)_2$, a u slučajevima s dodatkom stabilizatora ili hidrotermičkim postupkom nastaje ZnO [39].

Treba napomenuti da se u nekim slučajevima sinteza se ne odvija preko $Zn(OH)_2$, već su detektirani bazični kompleksi, čiji sastav ovisi o prisutnom anionu u otopini. Tako se u slučaju polaznog reaktanta $Zn(NO)_3$, u lužnatom mediju, formira kompleksan spoj opće formule $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2(H_2O)_{2-x}(NH_3)_x$. Termodinamički je vrlo nestabilan, a njegova stehiometričnost ovisi o eksperimentalnim uvjetima [2, 38].

Važno je istaknuti da ugradnja osnovne rastuće jedinice u kristalnu rešetku utječe na brzinu rasta određenih ploha kristala, a to u konačnici rezultira različitim morfologijama. Plohe, čije su brzine rasta male, lako se formiraju, a plohe, čije su brzine velike, lako nestaju. Treba napomenuti da je ZnO polarni kristal s pozitivnom polarnom plohom bogatom Zn i negativnom polarnom plohom bogatom kisikom pa će njihova interakcija s OH^- iona iz otopine znatno utjecati na pojavu/nestanak ili ubrzavanje/usporavanje rasta određenih ploha. Za idealizirani rast ZnO u hidrotermičkim uvjetima pronađeno je da brzine rasta kristalnih ploha rastu kako slijedi: $v(0001) > v(01\bar{1}0) > v(01\bar{1}1)$ [2].

U slučaju dodatka obje lužine u vodenu otopinu Zn-soli formirao se stabilni bijeli talog (vidi eksperimentalni dio, poglavlje 3.3), koji se može pripisati $Zn(OH)_2$. Talog je prenesen u autoklav i nakon proteklog vremena, kao produkt hidrotermičke reakcije, je nastao čisti ZnO što potvrđuju rezultati svih eksperimentalnih tehnika. U slučaju referentnih uzoraka sintetiziranih u oba lužnata medija, vidljivo je iz SEM snimaka (4.3 – 4.10), da čestice rastu s izrazito preferiranom orijentacijom kristalita duž kristalografske *c*-osi i formiraju prizmatične piramidalne štapiće ili dvostruke piramide. Završetci štapića i piramida su šiljasti jer očito tijekom reakcije ploha 0001 nestaje pa čestice imaju šiljaste vrhove poput „drvenih olovki“ (slika 5.1).

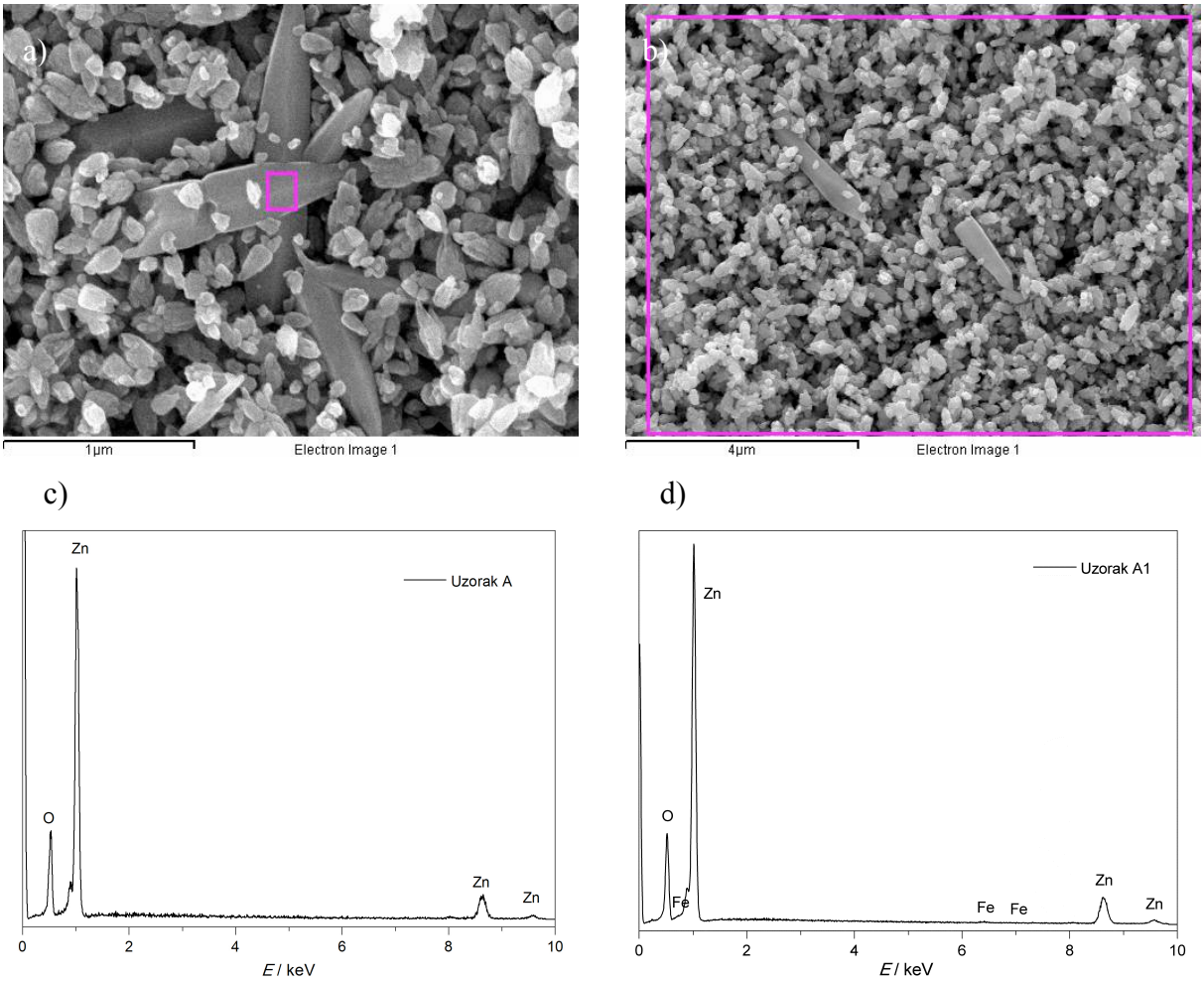


Slika 5.1. Shematski prikaz rasta ZnO kristala tijekom hidrotermičke sinteze [2].

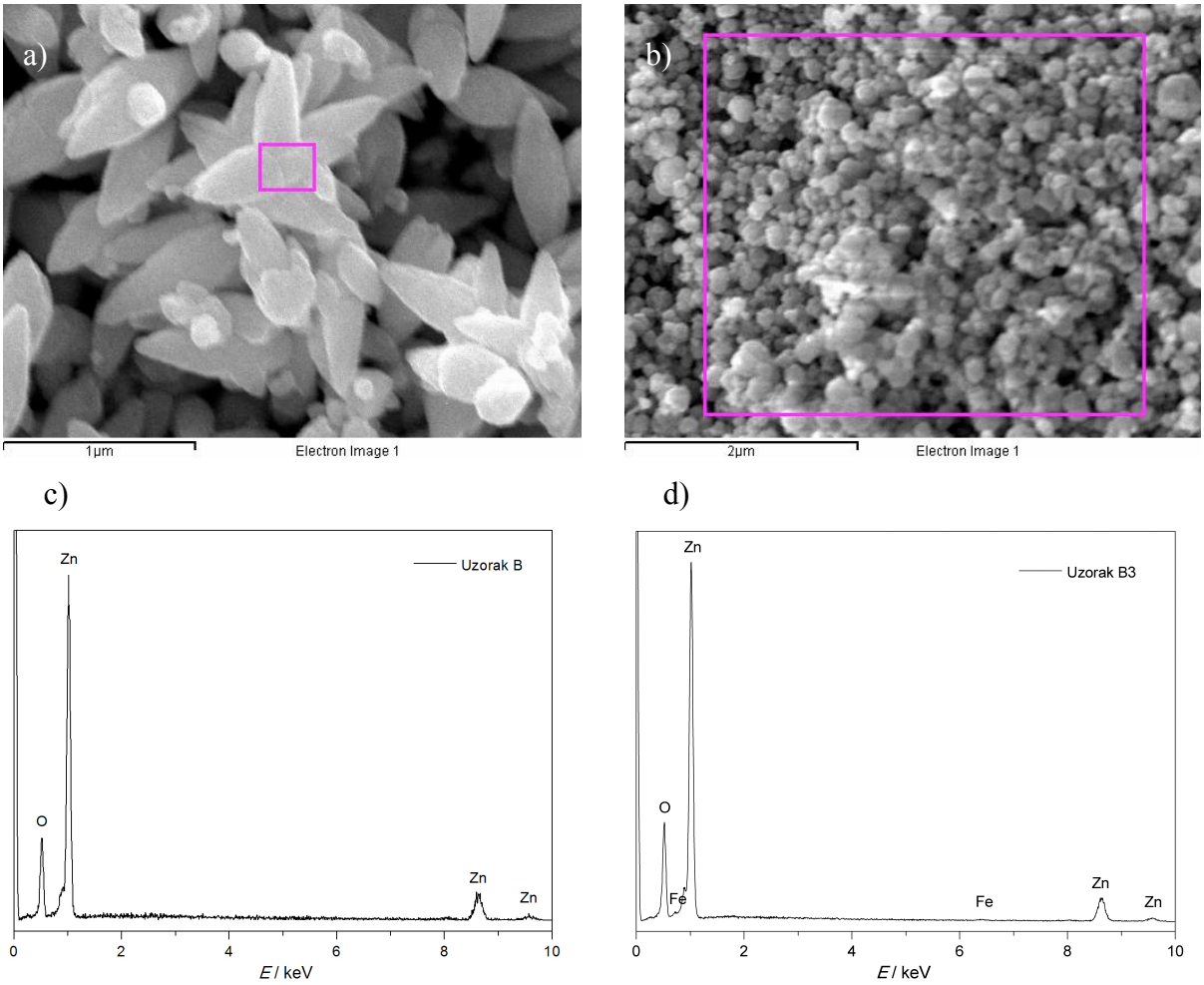
Rezultati pokazuju da je utjecaj ugradnje Fe^{3+} iona u kristalnu rešetku ZnO jače izražen kod uzoraka sintetiziranih u NaOH mediju nego kod uzoraka sintetiziranih u NH_4OH mediju. Morfologija je u potpunosti promijenjena što znači da je interakcija Fe^{3+} iona s pozitivnom polarnom plohom bogatom Zn i negativnom polarnom plohom bogatom kisikom utjecala na nestanak odnosno usporavanje rasta određenih ploha.

Kemijski sastav uzoraka – EDS analiza.

EDS analiza omogućila je određivanje kemijskog sastava svih referentnih i Fe-dopiranih uzoraka. Na slici 5.2 prikazan je SEM snimak uzorka A i A1 te njihov pripadajući EDS spektar dok slika 5.3 prikazuje SEM snimak uzorka B i B3 te njihov pripadajući EDS spektar. EDS spektri svih ostalih uzoraka vrlo su slični prikazanim spektrima.



Slika 5.2. SEM snimci odabranih mjesta uzoraka A (a) i A1 (b) na kojima je provedena EDS analiza pri 15 kV (c, d).



Slika 5.3. SEM snimci odabranih mjesta uzoraka B (a) i B3 (b) na kojima je provedena EDS analiza pri 15 kV (c, d).

EDS analiza napravljena je, za svaki uzorak, na tri različita mjesta na površini čestica. Kao rezultati dobiveni su EDS spektri sa pripadajućim težinskim i atomskim udjelima atoma Zn, O i Fe u svakom pojedinom uzorku. Srednje vrijednosti atomskih udjela Zn, O i Fe prikazane su u tablici 5.2.

Tablica 5.2. Srednje vrijednosti atomskih udjela (at. %) elemenata prisutnih u referentnim i dopiranim ZnO uzorcima.

Uzorak	**Srednja vrijednost atomskog udjela, at. %**		
	O K	**Fe K**	**Zn L**
A	53,50	/	46,50
A1	51,58	0,47	47,96
A2	52,24	0,83	46,93
A3	51,65	0,83	47,53
B	54,37	/	45,63
B1	53,68	0,42	45,96
B2	51,34	0,70	47,98
B3	55,09	0,55	44,36

U slučaju referentnih uzoraka rezultati jasno potvrđuju da su uzorci po kemijskom sastavu čisti ZnO u gotovo stehiometrijskom omjeru Zn i O. U slučaju dopiranih uzoraka potvrđena je ugradnja Fe^{3+} iona. Kod uzoraka s 0,5 i 1 % Fe^{3+} iona atomski udio je gotovo jednak polaznom, dok se kod uzoraka s 5% Fe^{3+} iona javlja veliko odstupanje (vidi tablicu 5.2). Kod uzoraka A3 i B3 nije došlo do ugradnje Fe^{3+} iona u atomskom udjelu od 5%, već puno manje kao što se vidi iz tablice 5.2. Prilikom centrifugiranja ovih uzoraka primijećeno je odvajanje crvenkasto-smeđeg taloga (potječe od Fe soli) povrh bijelog taloga (vidi sliku 5.4).

Slika 5.4. Odvajanje željeza prilikom centrifugiranja uzorka B3 (5% Fe^{3+} iona).

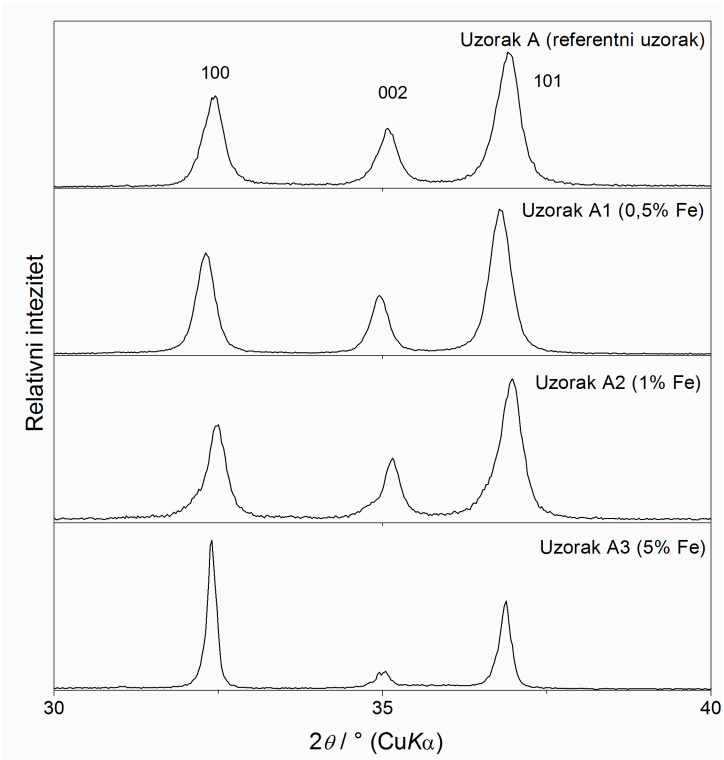
5.3. Određivanje kristalne strukture i parametara kristalne rešetke sintetiziranih uzoraka - rendgenska difrakcija (XRD)

Difrakcijske slike referentnih uzoraka i uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima prikazane su na slikama 4.11 – 4.12. Na svim slikama uočavaju se dobro definirani maksimumi koji ukazuju na dobru kristalnost svih sintetiziranih uzoraka, a podatci su u suglasnosti sa standardom, JCPDS karticom (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) za čisti ZnO; JCPDS 0036 – 1451 [40]. Na osnovi toga može se zaključiti da su svi uzorci heksagonske vurcitne kristalne strukture, parametri kristalne rešetke iznose: a = 0,32498 nm, c = 0,52066 nm i volumen jedinične ćelije, V = 47,6199 $Å^3$ [41, 42]. Budući da nema difrakcijskih maksimuma koji bi se mogli pripisati nekoj drugoj fazi (recimo FeO ili Fe_2O_3 u slučaju dopiranih uzoraka) krajnji produkt je ZnO.

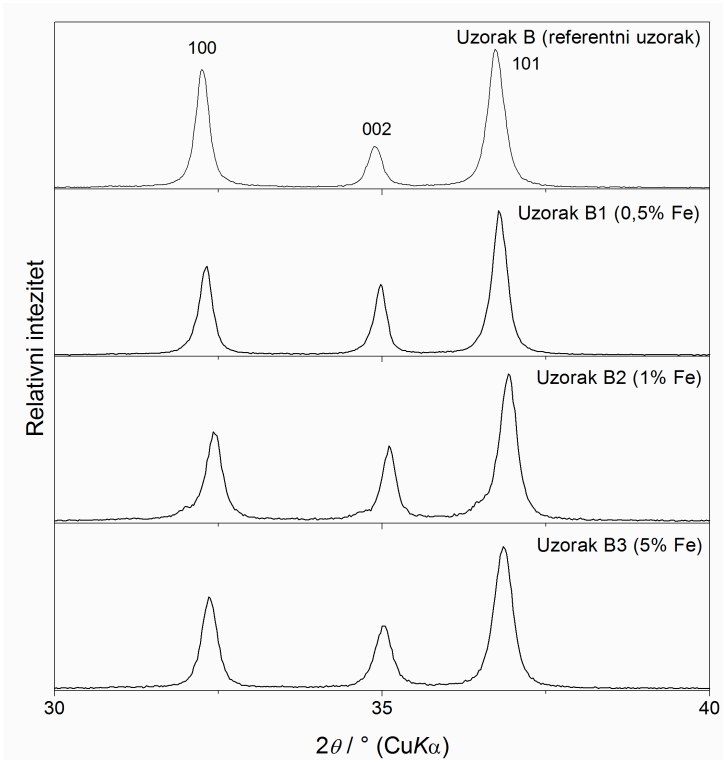
No, mogu se uočiti promjene u difrakcijskim slikama izazvane ugradnjom Fe^{3+} iona. Uočava se da su difrakcijske slike uzoraka A, A1 i A2 vrlo slične po intenzitetima maksimuma. Najveća promjena u širini i intenzitetu maksimuma nastala je dodatkom 5% Fe^{3+} iona. Linije postaju uže, intenziteti ploha (002), (102) i (103) se jako smanjuju, a intenzitet plohe (100) značajno raste u usporedbi s linijama ostala 3 uzorka.

Difrakcijska slika referetnog uzorka B drugačija je od slika dopiranih uzoraka. U slučaju uzoraka s 0,5 i 1 % Fe^{3+} iona, intenziteti ploha (100) i (110) se smanjuju, a intenzitet plohe (002) raste. U difrakcijskoj slici uzorka s 5% Fe^{3+} iona, vidljivo je blago smanjenje intenziteta maksimuma ploha (002) i (103). Opaženi rezultati su u skladu s promjenama morfologije uzoraka (rezultati FE – SEM; slike 4.3 – 4.10).

Detaljnijom analizom difrakcijskih slika dodatno je primijećen pomak maksimuma kod svih uzoraka dopiranih s Fe^{3+} ionima u usporedbi s referentnim uzorcima (vidi slike 5.5 i 5.6).



Slika 5.5. Pomak 2θ vrijednosti maksimuma ploha (100), (002), (101) za uzorke sintetizirane u prisutnosti NH_4OH.



Slika 5.6. Pomak 2θ vrijednosti maksimuma ploha (100), (002), (101) za uzorke sintetizirane u prisutnosti NaOH.

Sa slike 5.5 vidljiv je pomak maksimuma ploha prema nižim vrijednostima 2θ za uzorke A1 i A3, to jest kod dodatka 0,5 i 5 % Fe^{3+} iona. Dodatak 1% Fe^{3+} iona uzrokuje pomak prema višim 2θ vrijednostima. U slučaju uzoraka iz skupine B uočen je pomak svih maksimuma prema višim vrijednostima 2θ.

Iz svega navedenoga može se zaključiti: (i) da dodatak do 5% Fe^{3+} iona, i u slučaju uzoraka A i B, nije promijenio kristalnu strukturu uzoraka (heksagonska vurcitna struktura) i (ii) da uočene promjene u difrakcijskim slikama (intenzitet linija i pomak maksimuma) potvrđuju ugradnju Fe^{3+} iona u strukturu ZnO. Ovakvi zaključci su u skladu s literaturnim podatcima [16, 43].

Konstante kristalne rešetke

Konstante kristalne rešetke, *a* i ***c*** te **volumen jedinične ćelije, *V*** za referentne i Fe-dopirane uzorke izračunati su primjenom relacija za heksagonsku jediničnu ćeliju (potvrđena XRD) [42, 44-46]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{\boldsymbol{a}^2} + \frac{l^2}{\boldsymbol{c}^2} \tag{5.4}$$

gdje su:

d	udaljenost između ploha unutar kristalne rešetke;
a i c	konstante kristalne rešetke;
h,k,l	Millerovi indeksi;
θ	kut na kojem se javlja difrakcijski maksimum;
λ	valna duljina X zraka, λ (Cu$K\alpha$) = 0.15406 nm.

Kombinacijom *Braggovog zakona* ($\lambda = 2d \sin\theta$) i relacije (5.4) dobije se relacija (5.5) koja omogućava izračun konstanti rešetke a i c:

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{5.5}$$

Relacija (5.5) je relacija sa dvije nepoznanice koje treba izračunati, stoga u difrakcijskoj slici treba odabrati maksimum u formi (*hk0*) kako bi se eliminirala nepoznanica c te se odredila nepoznanica a (relacija 5.6). Odnosno da bi se mogla odrediti nepoznanica c, potrebno je eliminirati nepoznanicu a odabirom maksimuma u formi (*00l*); relacija 5.7. Na taj način relacija (5.5) prelazi u jednadžbu s jednom nepoznanicom.

$$\boldsymbol{a} = \frac{\lambda\sqrt{\left(h^2 + hk + k^2\right)}}{\sqrt{3}\sin\theta} \tag{5.6}$$

$$\boldsymbol{c} = \frac{l\lambda}{2\sin\theta} \tag{5.7}$$

Odabirom odgovarajućih maksimuma (110) i (002) iz slika 4.11 i 4.12 izračunate su konstante rešetke *a* i *c* za sve referentne i Fe-dopirane uzorke ZnO i nalaze se u tablici 5.3.

Volumen jedinične ćelije, ***V*** može se izračunati primjenom konstanti *a* i *c* prema relaciji (5.8) [44, 45], a vrijednosti se nalaze u tablici 5.3:

$$\boldsymbol{V} = \frac{\sqrt{3}\,a^2 c}{2} = 0{,}866 \cdot a^2 c \tag{5.8}$$

Tablica 5.3. Vrijednosti parametara, *a* i *c* kristalne rešetke te volumena jedinične ćelije, *V* za referentne i Fe-dopirane uzorke ZnO.

Uzorak	***a* / nm**	***c* / nm**	**Promjena „*c*“**	***V**10^3 / nm^3**
A	0,322	0,513	/	46,06
A1	0,322	0,510	0,60% smanjenje	45,79
A2	0,322	0,512	0,20% smanjenje	45,97
A3	0,322	0,512	0,20% smanjenje	45,97
B	0,322	0,515	/	46,24
B1	0,322	0,514	0,20% smanjenje	46,15
B2	0,322	0,510	0,97% smanjenje	45,79
B3	0,322	0,512	0,58% smanjenje	45,97

Iz izračunatih vrijednosti parametara *a* i *c* jedinične ćelije, kod svih sintetiziranih uzoraka, primijećeno je smanjenje parametra *c*, dok parametar *a* ostaje konstantan u usporedbi s referentnim uzorcima (A i B; čisti ZnO). Posljedično se i volumen jedinične ćelije smanjuje. Ranije je spomenuto da ugradnjom Fe iona (Fe^{2+} ili Fe^{3+}) dolazi do narušavanja uređenosti kristalne strukture ZnO što se može pripisati valenciji Fe iona koji se ugrađuje i njegovom ionskom radijusu [47, 48, 14]. Ionski radijus Fe^{2+} iona (78 pm) je veći, a Fe^{3+} iona (68 pm) je manji od ionskog radijusa Zn^{2+} iona (74 pm) [48]. Opaženo je da se Fe^{3+} ion može reducirati u

prisutnosti ZnO pa će, iako je polazni ion bio Fe^{3+}, doći do ugradnje Fe^{2+} iona [49]. U nekim slučajevima može se javiti i kougradnja Fe^{2+} i Fe^{3+} iona [50, 14]. Kako je primijećeno u literaturi, veliki utjecaj pri procesu dopiranja ima odabir metode sinteze i eksperimentalnih uvjeta [47].

Na temelju iznesenoga i dobivenih rezultata može se zaključiti da je u strukturu sintetiziranih uzoraka došlo do ugradnje Fe^{3+} iona. Budući da mu je ionski radijus manji od radijusa Zn^{2+} pa je, posljedično, došlo do smanjenja parametra *c*. Ako se pogleda model heksagonske vurcitne strukture (slika 2.1), parametar *a* je udaljenost između 2 susjedna Zn-atoma, a parametar *c* je udaljenost između Zn-O-Zn atoma. Očito Fe^{3+} ion zamijenjuje Zn^{2+} ion u vezi Zn-O-Zn (udaljenost *c*). Dobiveni rezultati su u suglasnosti s objavljenim rezultatima [14, 47, 48, 51].

Veličina kristalita i naprezanje u kristalnoj rešetci

Prosječna veličina kristalita, $\bar{D}_s$ izračunata je primjenom *Debye-Scherrerove* relacije [41]:

$$\bar{D}_s = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \tag{5.9}$$

gdje su:

D_S - veličina kristala, nm;

0,9 - konstanta za sferni oblik kristalita;

λ - valna duljina *X* – zraka, nm (CuKα = 0,15406 nm);

θ - Braggov kut najintenzivnijeg maksimuma, °;

β - širina na polovici visine maksimuma, rad.

Rezultati su prikazani u tablici 5.4 i predstavljaju prosječnu vrijednost veličina kristalita izračunatih iz najintenzivnijih difrakcijskih linija (100), (002) i (101).

Spomenuto je da će ugradnjom stranih iona doći do narušavanja uređenosti kristalne rešetke što se može manifestirati pojavom mikronaprezanja unutar kristalne rešetke, a u difrakcijskim slikama se javljaju širenje i pomaci linija [51]. Budući da je za sve dopirane uzorke primjećen pomak difrakcijskih linija (slike 5.5–5.6), primijenjena je *Williamson i Hall (WH) grafička metoda* [52]. Metoda pretpostavlja da širenje difrakcijskih linija može biti inducirano veličinom kristalita i naprezanjem, a one vrlo različito ovise o Braggovom kutu, θ:

$$\beta \cos\theta = (\frac{0,9\lambda}{D_{\mathrm{WH}}}) + (4\varepsilon \sin\theta) \qquad (5.10)$$

gdje su:

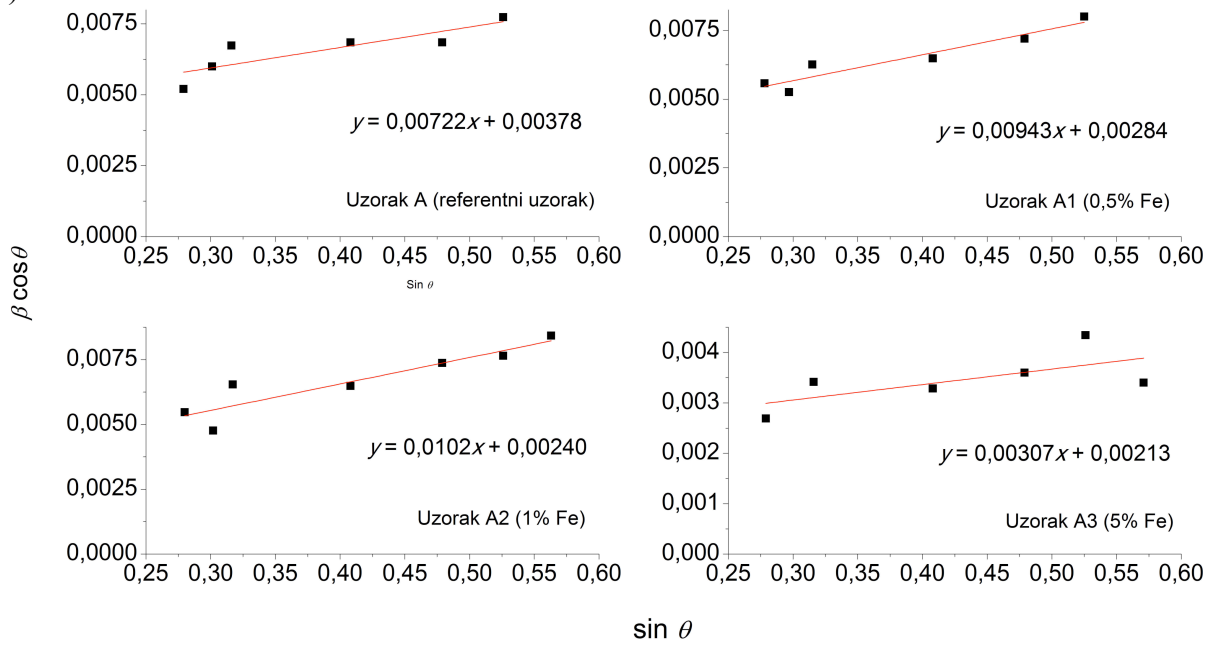
D_{WH} - veličina kristala, nm;

ε - naprezanje

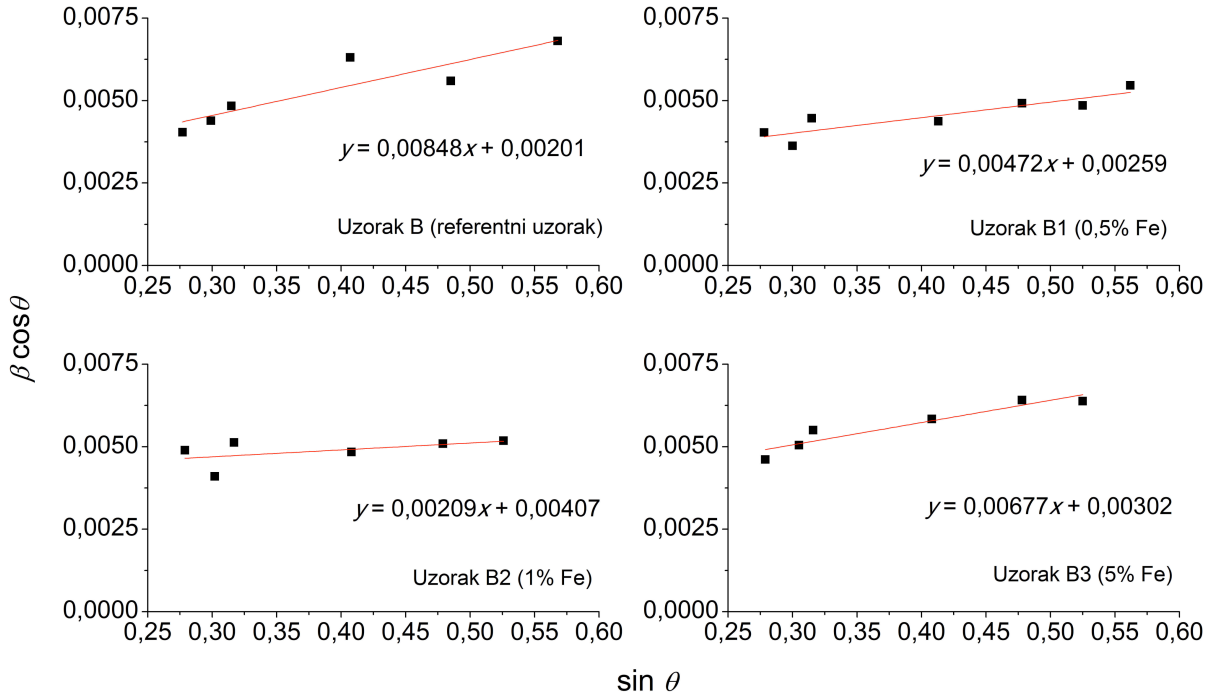
Relacija (5.10) predstavlja jednadžbu pravca s *Y*-osi: $\beta \cos\theta$, a *X*-osi: $\sin\theta$.

Kako bi se moglo razlučiti da li je širenje difrakcijskih maksimuma, opaženo u difrakcijskim slikama 4.11-4.12, uzrokovano veličinom kristalita ili naprezanjem unutar kristalne rešetke primijenjena je grafička analiza predložena od Williamsona i Halla (WH). Grafička analiza napravljena je za sve sintetizirane uzorke i to za 6 ploha svakog uzorka i prikazana je na slici 5.7. Vrijednosti određenih veličina kristalita i naprezanja prikazani su u tablici 5.4.

a)



b)



Slika 5.7. W–H grafička analiza za uzorke: a) A (sintetizirani u NH_4OH) i b) B (sintetizirani u NaOH).

Tablica 5.4. Veličine kristalita, D_S, D_{WH} te naprezanje, ε izračunati primjenom Debye-Scherrerove i Williamson – Hall relacija.

Uzorak	D_S **/ nm**	D_{WH} **/ nm**	ε***10^{-3}**
A	21,99	36,68	1,80
A1	24,40	48,82	2,36
A2	25,25	57,70	2,55
A3	41,78	65,10	7,68
B	31,17	68,98	2,12
B1	34,62	53,53	1,18
B2	29,71	34,01	0,52
B3	37,45	46,07	1,69

Kao što se može vidjeti iz tablice 5.4, veličine kristalita, izračunata Debye-Scherrer relacijom i W–H grafičkom metodom su prilično različite, D_{WH} = ~(1,5–2)·D_S. Takav rezultat upućuje na zaključak da je širenje linija u difrakcijskim slikama uzrokovano najvjerojatnije naprezanjima unutar kristalne rešetke, a ne toliko veličinom kristalita.

Svi pravci (slika 5.7) imaju pozitivan nagib što navodi na zaključak da se u uzorcima javlja naprezanje na vlak (istezanje). Pojava ovoga naprezanja može potvrditi ponovno ugradnju Fe^{3+} iona u ZnO. Ako manji kation (Fe^{3+}) zamijenjuje veći kation (Zn^{2+}) na Zn^{2+} mjestu, doći će do istezanja kako bi se ponovno "formirala" veza sa kisikovim ionima (Zn-O-Zn, parametar *c*). Također ovaj nagib može značiti da udaljenost između relevantnih kristalnih ploha nije jednaka zbog prisutnih defekata i njihovih interakcija u kristalnoj strukturi (vakancija, intersticija).

Za uzorke sintetizirane u prisutnosti NaOH, vidljivo je povećanje naprezanja, dok se kod uzoraka sintetiziranih u NH_4OH javlja smanjenje naprezanja. Poznato je da je porast naprezanja uzrokovan promjenom nosioca naboja kao i pojavom određenih kristalizacijskih procesa [53]. Može se pretpostaviti da su kristalizacijski mehanizmi sinteze u ove dvije lužine različiti i da ugradnja Fe^{3+} iona uzrokuje smanjenje ili povećanje defekata između granica zrna u rešetci ZnO što se odražava u vrijednosti naprezanja.

5.4. Optička i poluvodička svojstva sintetiziranih uzoraka ZnO – UV/Vis spektroskopija

Optičke karakteristike nedopiranih i Fe-dopiranih uzoraka ZnO istražene su UV – VIS spektroskopijom, a rezultati su prikazani na slikama 4.13. – 4.14. Kao što se može vidjeti, spektri referentnih uzoraka (A i B) pokazuju aktivnost u ultraljubičastom području (200 - 400 nm), dok spektri Fe-dopiranih uzoraka, osim aktivnosti u ultraljubičastom dijelu spektra, pokazuju i aktivnost u vidljivom dijelu spektra (400 – 700 nm). U ultraljubičastom dijelu, oko 360-370 nm, svi uzorci pokazuju nagli porast reflektancije što je karakteristično za vrpca – vrpca prijelaze unutar strukture ZnO [54]. Razlika u spektrima dopiranih i nedopiranih uzoraka, koja je vidljiva od 400 – 650 nm, karakteristična je za *d – d* prijelaze $3d^5$ konfiguracije Fe^{3+} iona i potvrda je ugradnje Fe^{3+} iona u strukturu ZnO [14,48]. Treba napomenuti da je elektronska konfiguracija valentne vrpce Fe^{3+} iona $3d^5$ pa su mogući elektronski prijelazi između osnovnih i pobuđenih *d–d* stanja Fe^{3+} iona.

Detaljnim uvidom u spektre uočava se pomak valne duljine, pri kojoj se događa nagli porast reflektancije (tvz. apsorpcijski rub – "*absorption edge*"), ovisno o uvjetima sinteze uzoraka i koncentraciji Fe^{3+} iona. Tako se za uzorke sintetizirane u NH_4OH, apsorpcijski rub pomiče prema višim vrijednostima, a u slučaju uzoraka pripremljenih u NaOH prema nižim vrijednostima što je koncentracija Fe^{3+} iona veća. Pomaci apsorpcijskog ruba se mogu vidjeti u tablici 5.5. Očito, kod svih uzoraka ugradnja stranih Fe^{3+} iona u kristalnu rešetku ZnO rezultira promjenama u optičkim karakteristikama, ali ne na isti način što će kasnije biti i kvantitativno određeno.

Kako bi se detaljnije istražio utjecaj ugradnje Fe^{3+} iona na poluvodičke karakteristike uzoraka ZnO, podatci iz UV – VIS spektara upotrebljeni su za izračun energijskog procijepa, E_{bg}.

Određivanje energijskog procijepa (E_{bg})

Jedan od načina određivanja E_{bg} je grafički postupak predložen od Tauc, Davis i Motta [55, 56, 57]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_{bg}) \tag{5.11}$$

gdje su:

h – Planckova konstanta, $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J s;

α – koeficijent apsorpcije, cm^{-1}

ν – frekvencija vibracije, s^{-1}

A – konstanta proporcionalnosti

E_{bg} – energijski procijep, eV.

Vrijednost n predstavlja prirodu prijelaza elektrona. Eksponent n je jednak, n = 1/2 kod direktnih dozvoljenih prijelaza, a 2 kod indirektnih dozvljenih prijelaza [58].

Snimljeni difuzijski reflektancijski spektri (slike 4.13 i 4.14.) se transformiraju u *Kubelka – Munk funkciju ili remisiju, $F(R_\infty)$* definiranu kao:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{s} \tag{5.12}$$

gdje su:

R - reflektancija;

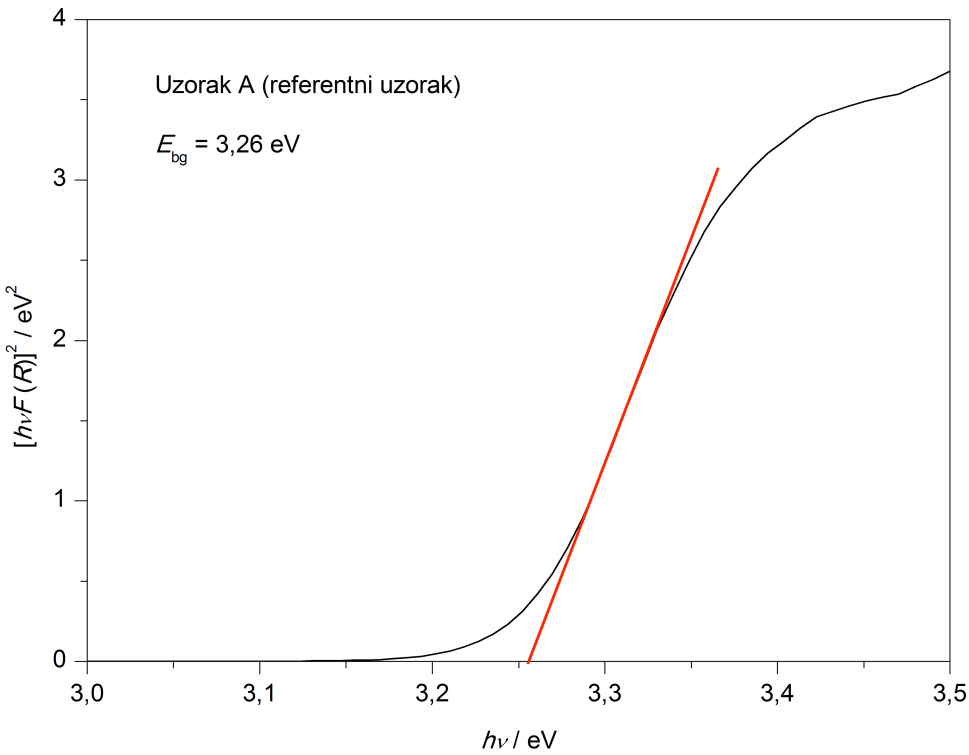
s - koeficijent raspršenja.

Važno je napomenuti kako je u bilo kojoj valnoj duljini reflektancija funkcija omjera α / s, a ne apsolutnih vrijednosti istog omjera. Pretpostavljajući da je koeficijent raspršenja, s neovisan o valnoj duljini, oblik funkcije remisije, $F(R)$ trebao bi odražavati stvarni apsorpcijski spektar. Budući da je funkcija Kubelka – Munk proporcionalna koeficijentu apsorpcije, Taucova relacija (5.11) može se pisati kao:

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/n} = A(h\nu - E_{bg}) \tag{5.13}$$

S obzirom da ZnO ima direktan prijelaz elektrona, eksponent n iznosi ½. Grafički se prikaže ovisnost funkcije $[h\nu F(R_\infty)]^{1/n}$ u ovisnosti $h\nu$. Za primjer je uzet referentni uzorak A (slika 5.8). U grafičkom prikazu uočava se linearni dio, a kroz kroz točku infleksije povlači se

tangenta. Sjecište tangente i x-osi predstavlja vrijednost energijskog procijepa, E_{bg}. Istim postupkom određene su vrijednosti energijskih procijepa za referentne i Fe-dopirane uzorke ZnO (tablica 5.5).



Slika 5.8. Grafički prikaz ovisnosti funkcije $[h\nu F(R_\infty)]^2$ o $h\nu$ za referentni uzorak A.

Tablica 5.5. Vrijednosti energijskog procijepa, E_{bg} i apsorpcijskog ruba, λ_{ar} za referentne i dopirane uzorke ZnO.

Uzorak	E_{bg} **/ eV**	λ_{ar} **/ nm**
A	3,26	366
A1	3,23	369
A2	3,22	371
A3	3,22	371
B	3,22	372
B1	3,25	368
B2	3,28	365
B3	3,21	371

Uzorci sintetizirani u NH_4OH mediju

Iz tablice 5.5. vidljivo je blago smanjenje vrijednosti energijskog procijepa, odnosno pomak apsorpcijskog ruba prema višim valnim duljinama s povećanjem koncentracije dopanta. Taj fenomen je poznat kao "*red shift*", a poznat je kod poluvodiča II-VI skupine dopirane prijelaznim elementima [14]. Ovaj fenomen je rezultat *sp-d* spin interakcija između elektrona ZnO i lokaliziranih *d* elektrona prijelaznog kationa, u ovom slučaju Fe^{3+} kationa. Posljedica *s-d i p-d* interakcija je smanjenje vrijednosti E_{bg} [14, 59].

Uzorci sintetizirani u NaOH mediju

Iz tablice 5.5 vidljiv je blagi porast energijskog procijepa, a slično ponašanje je opaženo za ZnO dopiran s Fe^{3+}, Li^{+}, Al^{3+} ionima [20]. Pomak apsorpcijskog ruba prema kraćim valnim duljina, tvz. "*blue shift*" se može objasniti *Burstein-Moss efektom* [16, 47, 60, 61].

Burstein-Moss efekt je posljedica Paulijevog principa isključivosti i javlja se u dopiranim poluvodičima s povećanjem koncentracije nosilaca naboja. S povećanjem koncentracije stranih iona u rešetci oksida, raste koncentracija nosilaca naboja koji će popuniti najniže energijske nivoe u vodljivoj vrpci. Fermijev nivo se podiže u vodljivu vrpcu pa su onemogućeni termički ili optički inducirani prijelazi između vrha valentne vrpce i dna vodljive vrpce. Posljedično energijski procijep se širi to jest pomiče prema višim vrijednostima [61].

U slučaju uzoraka skupine B, ugradnja Fe^{3+} iona u strukturu rešetke ZnO na mjesta Zn^{2+} donosi nove slobodne nosioce naboja (višak pozitivnog naboja) koji mogu pomaknuti Fermijev nivo u vodljivu vrpcu pa vrijednosti energijskog procijepa rastu s koncentracijom Fe^{3+} iona.}

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu istražen je utjecaj dopiranja - ugradnje Fe^{3+} iona na strukturna, morfološka, optička i poluvodička svojstva ZnO. Sinteza uzoraka provedena je hidrotermičkim postupkom tijekom 24 sata pri 160 °C u lužnatom mediju, *pH* = 9. Za sintezu su korištene dvije lužine, NH_4OH i NaOH. Atomski udio Fe^{3+} iona je iznosio, x (Fe^{3+}) = 0,5; 1 i 5 %. Karakterizacija sintetiziranih uzoraka provedena je FE-SEM, FT-IR, EDS, XRD i UV/VIS mjernim tehnikama. Na temelju dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Rezultati svih tehnika su potvrdili ugradnju Fe^{3+} iona kod svih uzoraka. Prema EDS rezultatima, ugradnja Fe^{3+} iona uspješno se odvija do 1 at%.
- SEM snimci pokazuju utjecaj koncentracije Fe^{3+} iona na morfologiju (oblik i veličinu) čestica ZnO. U slučaju referentnih (nedopiranih) uzoraka dominira oblik heksagonskih štapića (NH_4OH medij) i dvostrukih piramida (NaOH medij). Ugradnjom Fe^{3+} iona mijenja se morfologija, a utjecaj koncentracije Fe^{3+} iona je značajno izražen kod uzoraka sintetiziranih u NaOH mediju.
- Svi sintetizirani uzorci su heksagonske vurcitne strukture (XRD rezultati) karakteristične za ZnO. U slučaju dopiranih uzoraka, u difrakcijskim slikama, uočava se pomak maksimuma u odnosu na referentne uzorke što potvrđuje ugradnju Fe^{3+} iona.
- Iz XRD podataka izračunati su:
  - parametri jedinične ćelije, a i c
  - volumen jedinične ćelije, V
  - veličina kristalita, D
  - naprezanje unutar kristalne rešetke, ε.
- Kod dopiranih uzoraka smanjuje se parametra c što je potvrda ugradnje Fe^{3+} iona jer mu je ionski radijus manji u odnosu na radijus Zn^{2+} iona. Budući da parametar a ostaje konstantan, Fe^{3+} ioni ugrađuju se na mjesta Zn^{2+} iona koja formiraju vezu s kisikom (Zn-O-Zn, u smjeru c osi).
- Veličine kristalita izračunate su primjenom Debye - Scherrerove relacije i Williamson - Hallove grafičke metode. Vrijednosti se dosta razlikuju što ukazuje na postojanje naprezanja u kristalnoj rešetci uzoraka. Pozitivan nagib ukazuje na naprezanje na vlak (istezanje).

Za uzorke sintetizirane u prisutnosti NaOH vidljivo je povećanje naprezanja, dok se kod uzoraka sintetiziranih u NH_4OH javlja smanjenje naprezanja. Razlozi mogu biti: a) smanjenje/povećanje intrinsičnih defekata (vakancije, intersticije), b) smanjenje/povećanje nosioca naboja i c) različiti kristalizacijski procesi.

- Optičke i poluvodičke karakteristike nedopiranih i dopiranih uzoraka istražene su UV – Vis mjerenjima. Referentni uzorci (čisti ZnO) pokazuju optičku aktivnost u UV području, dok dopirani uzorci pokazuju u UV (potječe od ZnO) i Vis (potječe od Fe^{3+} iona) područjima.
- Iz UV – Vis podataka, koristeći Taucovu grafičku metodu, izračunate su vrijednosti energijskih procijepa, E_{bg} referentnih i dopiranih uzoraka. Kod uzoraka sintetiziranih u NH_4OH mediju primijećeno je smanjenje vrijednosti E_{bg} što je rezultat *sp-d* spin interakcija između elektrona koji pripadaju vrpci ZnO i lokaliziranih *d* elektrona Fe^{3+} kationa. Kod uzoraka sintetiziranih u NaOH mediju primijećeno je povećanje vrijednosti E_{bg} što je rezultat pomaka Fermijevog nivoa u vodljivu vrpcu.

7. POPIS SIMBOLA

a, c – parametri kristalne rešetke za heksagonski sustav, nm

c – koncentracija otopine, mol dm^{-3}

c – brzina svjetlosti, $c = 3{,}0 \cdot 10^{8}$ m/s

d – razmak između ravnina, nm

D_S, D_{WH} – veličina kristalita, nm

E – energija, J

E_{bg} – energijski procijep, eV

f – frekvencija, Hz

$F(R_\infty)$ – Kubelka – Munk funkcija

h – Planckova konstanta, $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J s

h, k, l – Millerovi indeksi

I – jakost struje, A

L – Avogadrova konstanta, $L = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}

n – cijeli broj

p – tlak, Pa

R – reflektancija, %

t – vrijeme, h

T – temperatura, °C

U – napon, V

V – volumen otopine, dm^3

V – volumen kristalne rešetke, nm^3

x – atomski udio, %

β – širina na polovici visine difrakcijskog maksimuma, rad

ε – naprezanje

θ – Braggov kut, °

κ – toplinska vodljivost, W cm^{-1} K^{-1}

λ – valna duljina, nm

ν – valni broj, cm^{-1}

ρ – gustoća, g cm^{-3}

8. LITERARTURA

[1] Coleman, V. A., Jagadish, C., Basic Properties and Applications of ZnO, u: Jagadish C., Pearton, S., Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, Oxford, Elsevier (2006) 1-20.

[2] Li, W.-J., Shi, E.-W., Zhong, W.-Z., Yin, Z.-W., Growth mechanism and growth habit of oxide crystals, J. Cryst. Growth., **203** (1999) 186-196.

[3] Vaseem, M., Umar, A., Hahn Y.-B., ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications, u: Umar, A., Hahn, Y.-B., Metal Oxide Nanostructures and Their Applications, American Scientific Publishers, **5** (2010) 1–36.

[4] Jaffe, J. E., Snyder, J. A., Lin, Z., Hess, A. C., LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO, Phys. Rev., B **62** (2000) 1660-1665.

[5] Morkoç H., Özgur, Ü., Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley-VCH, Weinheim, (2009) 1-76.

[6] Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija, II. Dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 1099-1100.

[7] Srivastava, A., Kumar, N., Khare, S., Enhancement in UV emission and band gap by Fe doping in ZnO thin films, Opto−Electron Rev, **22** (2014) 68–76.

[8] Chaitra,V., Shamala, K. S., Vma, V., Surface. Structural and Optical Analysis of Fe Doped Nanocrystalline Zno Films as Transducer, International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology (ICONSET 2011), Chennai, India, 2011, 441-445; 10.1109/ICONSET.2011.6167999.

[9] Wibowo, J., Djaja, N., Saleh, R., Cu and Ni Doping Effect on Structure and Magnetic Properties of Fe-Doped ZnO Nanoparticles, Advances in Materials Physics and Chemistry, **3** (2013) 48-57.

[10] Dharma, J., UV/Vis/NIR Spectometer: Application note, Perkin Elmer Inc., Shelton, USA, 2009-2012.

[11] Look, D. C., Clafin, B., Alivov, Y. I., Park, S. J., The future of ZnO light emitters, Phys. Status Solidi A, **201** (2004) 2203-2212.

[12] Janotti, A., Van de Walle, C. G., Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, Rep Prog Physi, **72** (2009) 126501.

[13] Kösemen, A, Kösemen, Z. A., Öztürk, S., Kılınc, N., San, S. E., Tunc, A. V., Electrochemical Growth of Pd Doped ZnO Nanorods, J. Electrochem Soc., **162** (2015) D142-D146.

[14] Kim, K. J., Park, J. R., Optical investigation of $Zn_{1-x}Fe_xO$ films grown on Al_2O_3 (0001) by radiofrequency sputtering, J. App. Phys., **96** (2004) 4150.

[15] Rekha, D., Rose Baby, L., Kim, H. G., Borse, P. H., Fe controlled charge-dynamics in ZnO for solar hydrogen generation, Inter. J. Hydrogen Energy, **42** (2017) 5758-5767.

[16] Verma, K., Chaudhary, B., Kumar, V., Sharma, V., Kumar, M., Influence of Fe-doping on the structural, optical and luminescent behavior of ZnO thin films deposited by spin coating technique, Vacuum, **146** (2017) 478-482.

[17] Inamdar, D. Y., Pathak, A. K., Dubenko, I., Ali, N., Mahamuni, S.T., Room Temperature Ferromagnetism and Photoluminescence of Fe Doped ZnO Nanocrystals, J. Phys. Chem. C,**115** (2011) 23671–23676.

[18] Wang, C., Chen, Z., He, Y., Li, L., Zhang, D., Structure, morphology and properties of Fe – doped ZnO films prepared by facing – target magnetron sputtering system, App. Surf. Sci., **255** (2009) 6881.

[19] Zhang, Y., Jia, H., Luo, X., Chen, X., Yu, D., Wang, R., Synthesis, microstructure, and growth mechanism of dendrite ZnO nanowires, J. Phys. Chem. B, **107** (2003) 8289 – 8293.

[20] Parra−Palomino, A., Perales−Perez, O., Singhal, R., Tomar, M., Hwang, J., Voyles, P.M., Structural, optical, and magnetic characterization of monodispers Fe-doped ZnO nanocrystals, J. Appl. Phys., **103** (2008) 07D121.

[21] Skoog, D. A., H. Günzler, H.-U. Gremlich, Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb, 2006., str. 27-31.

[22] Faust, B., Infrared Spectroscopy u: Modern Chemical Techniques: An Essential Reference for Students and Teachers, RSC, 1997, 62-91.

[23] Günzler, H., Gremlich, H.-U., Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb, 2006., str. 129-135.

[24] Škorić, I., Infracrvena (IR) spektroskopija, Molekulska spektroskopija, interna skripta, FKIT, Zagreb.

[25] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999., str. 489-545.

[26] Owen,T., Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy, Primer, Agilent Technologies, Germany, (2000), 5980-1397E.

[27] http://www.microscopy.ethz.ch/interactions.htm (pristup 10. lipnja 2018.).

[28] Faust, B., Electron Microscopy u: Modern Chemical Techniques: An Essential Reference for Students and Teachers, RSC, 1997, str. 161-171.

[29] Popović, S. Tonejc, A., Mihaljević, M., Rječnik kristalografije, fizike kondenzirane tvari i fizike materijala, Institut za hrvatski jezik i jezikoslovlje, Zagreb, 2014.

[30] Grdenić, D., Molekule i Kristali, Školska knjiga, Zagreb, 2005.

[31] Basics of X-ray Diffraction, Scintag Inc, Cupertino, 1999, str. 7.1-7.25.

[32] Acid Digestion Vessels, Operating Instruciton Manual, Parr Instrument Company, Moline, USA, 2013.

[33] http://www.irb.hr/Istrazivanja/Zavodi/Zavod-za-kemiju-materijala/Laboratorij-za-sintezu-novih-materijala/Analiza-materijala-pretraznim-elektronskim-mikroskopom

(pristup 7. lipnja 2018.)

[34] Segets, D., Gradl, J., Klupp Taylor, R., Vassilev, V., Peukert, W., Analysis of Optical Absorbance Spectra for the Determination of ZnO Nanoparticle Size Distribution, Solubility, and Surface Energy, ACS Nano**, 3** (2009) 1703 – 1710.

[35] Raja, K., Ramesh, P. S., Geetha, D., Structural, FTIR and photoluminescence studies of Fe doped ZnO nanopowder by Co-precipitation method, Spectrochem. Acta A – Mol. Biomol. Spectrosc., **131** (2014) 183–188.

[36] Ba-Abbad, M. M., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Takriffand, M. S., Sopian, K., The effect of process parameters on the size of ZnO nanoparticles synthesized via the sol–gel technique, J. Alloy. Compd., **550** (2013) 63–70.

[37] Srinivasulu, T., Saritha, K., Ramakrishna Reddy, K. T., Synthesis and characterization of Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis, Mod. El. Mat., **3** (2017) 76–85.

[38] Musić, S., Dragčević, Đ., Maljković, M., Popović, S., Influence of chemical synthesis on

the crystallization and properties of zinc oxide, Mater. Chem. Phys., **77** (2002) 521–530.

[39] Škapin, S. D., Dražič, G., Crnjak Orel, Z., Microstructure of nanoscale zinc oxide crystallites, Mater. Lett., **61** (2007) 2783–2788.

[40] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File No. 00 – 036 - 1451 (1996).

[41] Xing, Y. J., Xi, Z. H., Zhang, X. D., Song, J. H., Wang, R. M., Xu, J., Xue, Z. Q., Yu, D. P., Nanotubular structures of zinc oxide, Solid State Commun., **129** (2004) 671-675.

[42] Lupan, O., Chow, L., Chai, G., Roldan, B., Naitabdi, A., Schulte, A., Heinrich, H., Nanofabrication and characterization of ZnO nanorod arrays and branched microrods by aqueous solution route and rapid thermal processing, Mater. Sci. Eng. B, **145** (2007) 57–66.

[43] Mishra, K., Das, D., Investigation on Fe-doped ZnO nanostructures prepared by a chemical route, Mater. Sci. Eng. B, **171** (2010) 5.

[44] Köseoğlu Y., Celaleddin Durmaz, Y., Yilgin, R., Rapid synthesis and room temperature ferromagnetism of Ni doped ZnO DMS nanoflakes, Ceram. Int., **40** (2014) 10685–10691.

[45] Köseoğlu, Y., A simple microwave-assisted combustion synthesis and structural, optical and magnetic characterization of ZnO nanoplatelets, Ceram. Int., **40** (2014) 4673–4679.

[46] Cullity, B. D., Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, 1956, str. 459-460.

[47] Salem, M., Akir, S., Ghrib, T., Daoudi, K., Gaidi, M., Fe-doping effect on the photoelectrochemical properties enhancement of ZnO films, J. Alloys Compd., **685** (2016) 107-113.

[48] Inamdar, D. Y., Pathak, A. K., Dubenko, I., Ali, N., Mahamuni, S., Room temperature ferromagnetism and photoluminescence of Fe doped ZnO nanocrystals, J. Phys. Chem. C, **115** (2011) 23671-23676.

[49] Russell, A. S., Carver, J. C., Reduction of ions of nickel, cobalt, iron and other metals by zinc amalgam, Nature, **142** (1938) 210.

[50] Rambu, A. P., Nica, V., Dobromir, M., Influence of Fe−doping on the optical and electrical properties of ZnO films, Superlattices Microstruct., **59** (2013) 87.

[51] Dom, R., Baby, L. R., Kim, H. G., Borse, P. H., Fe controlled charge-dynamics in ZnO for solar hydrogen generation, Int. J. Hydrogen Energy, **42** (2017) 5758-5767.

[52] Williamson, G. K., Hall, W. H., X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, Acta Metallurgica, **1** (1953) 22-31.

[53] Zolotoyabka, E., Rupp, J. L. M., Gauckler, LJ., Interrelationship between grain size-induced and strain-induced broadening of X-ray diffraction profiles: what we can learn about nanostructured materials?, Scr. Mater., **66** (2012) 190-193.

[54] Jagannatha Reddy, A., Kokila, M. K., Nagabhushana, H., Rao, J. L., Shivakumara, C., Nagabhushanaf, B. M., Chakradhar, R. P. S., Combustion synthesis, characterization and Raman studies of ZnO nanopowders, Spectrochim. Acta A, **81** (2011) 53-58.

[55] Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A., Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, Phys. Status Solidi, **15** (1966) 627.

[56] Tauc, J. (F. Abeles ed.), Optical Properties of Solids, North-Holland (1972).

[57] Davis, E. A., Mott, N. F., Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors, Philos Mag., **22** (1970) 903.

[58] Shimadzu, Application News, Spectrometric Analysis, No.A428, Tokyo, Japan.

[59] Viswanatha, R., Sapra, S., Gupta, S. S., Satpati, B., Satyam, P. V., Dev, B. N., Sarma, D. D., J. Phys. Chem. B., **108** (2004) 6303-6310.

[60] Yogamalar, N. R., Bose, A. C., Burstein–Moss shift and room temperature near-band-edge luminescence in lithium-doped zinc oxide, Appl. Phys. A, **103** (2011) 33–42.

[61] Oral, A. Y., Bahs, Z. B., Aslan, M. H., Microstructure and optical properties of nanocrystalline ZnO and ZnO:(Li or Al) thin films, Appl. Surf. Sci., **253** (2007) 4593–4598.

ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Ivan Šajnović

[redacted]

Osnovna škola: Osnovna škola Julija Kempfa, Požega (2000.-2008.)

Srednja škola: Gimnazija Požega, Požega (2008.-2012.)

Fakultet: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2012.-2018.)

Strani jezici: Aktivno poznavanje engleskog jezika, pasivno poznavanje njemačkog jezika

Računalne vještine: poznavanje rada u Microsoft Office programu i Origin programu

Stručna praksa odrađena u Zvečevo d.d., u kolovozu 2015. godine.

Sudjelovanje na 5. Danu elektrokemije & 8th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry u poster sekciji pod naslovom: Nanostrukturirani metalni oksidi: sinteza i karakterizacija, u svibnju 2018.