

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ana Grčić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2024

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Ana Grčić**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 18. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Davor Dolar, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Petar Kassal, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 23. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Ana Grčić

**USPOREDBA PRISTUPA PRIPRAVE PREDLOŽAKA ZA RAST
TANKIH FILMOVA NANOSTRUKTURIRANOGA ZNO**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić

izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

izv. prof. dr. sc. Petar Kassal

Zagreb, rujan 2024.

Zahvaljujem mentoru, izv. prof. dr. sc. Vilku Mandiću, na pomoći, izdvojenom vremenu i razumijevanju pri izradi ovog diplomskog rada.

Veliko hvala asistentu, mag.ing.cheming. Florenu Radovanović-Periću, na pomoći oko izvedbe eksperimentalnog dijela rada, savjetima, prenesenom znanju i uloženom trudu tijekom izrade diplomskog rada.

Najveću zahvalnost upućujem mojim roditeljima, bakama i bratu, na bezuvjetnoj podršci, neizmjerne ljubavi i beskrajnom razumijevanju koje su mi pružali tijekom cijelog mog školovanja. Hvala mome Antunu na ljubavi i ohrabrenju, tvoja stalna podrška učinila je ovaj put lakšim.

Na kraju, zahvaljujem mojim prijateljima na divnim zajedničkim trenutcima tijekom studiranja, hvala vam što ste dijelili radosti i izazove ovog putovanja sa mnom.

SAŽETAK

Nanotehnologija ima izuzetno svijetlu budućnost jer nudi precizno oblikovanje materijala na najfinijoj razini. Nanostrukture cinkova oksida (ZnO) su od velike važnosti zbog jedinstvenih kemijskih, električkih i optičkih svojstava. Svoju primjenu pronalaze u brojnim naprednim tehnologijama, a istraživanja nanostrukture cinkova oksida su usmjerena na optimizaciju metoda sinteze kako bi se u potpunosti iskoristio njihov potencijal.

Cilj rada bio je usporediti dva pristupa pripreve predložaka za rast tankih filmova nanostrukturiranoga ZnO. Za pripravu početnih slojeva upotrijebile su se metoda ablacije iskrom i metoda oblaganja rotiranjem, dok se za daljni rast nanoštapića na svim uzorcima upotrijebila kemijska metoda taloženja iz otopine. Nakon sinteze, uzorci su karakterizirani pomoću rendgenske difrakcijske analize (engl. X-ray diffraction, XRD) i mikroskopije atomskih sila (engl. Atomic force microscopy, AFM).

Ključne riječi: nanotehnologija, ablacija iskrom, oblaganje rotiranjem, cinkov oksid

SUMMARY

A comparison of seed layer preparing routes for growth of nanostructured ZnO thin films

Nanotechnology holds a remarkably bright future, offering the ability to precisely manipulate materials at the finest scale. Zinc oxide (ZnO) nanostructures are of great importance due to their unique chemical, electrical, and optical properties. These nanostructures are utilized in a wide range of advanced technologies, while research on zinc oxide nanostructures aims to optimize synthesis methods to maximize their potential.

The aim of the study was to compare two approaches to preparing templates for the growth of thin films of nanostructured ZnO. Seedlayers were prepared using the spark ablation method and the spin coating method, while the chemical bath deposition method was used for the subsequent growth of nanorods on all samples. After synthesis, the samples were characterized using X-ray diffraction (XRD) analysis and atomic force microscopy (AFM).

Keywords: nanotechnology, spark ablation, spin coating, zinc oxide

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Nanotehnologija.....	2
2.2. Cinkov oksid.....	3
2.3. Metode sinteze	6
2.3.1. Kemijske metode	6
2.3.2. Biološke metode („zelena“ sinteza).....	9
2.3.3. Fizikalne metode.....	9
2.3.4. Ablacija iskrom.....	9
2.4. Metode karakterizacije	11
2.4.1. Rendgenska difrakcijska analiza (engl. X-ray diffraction, XRD)	11
2.4.2. Mikroskopija atomskih sila (engl. Atomic force microscopy, AFM)	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. Priprema podloge	15
3.2. Priprema tankih filmova metodom ablacije iskrom.....	15
3.3. Priprema tankih filmova metodom oblaganja rotiranjem	16
3.4. Priprema nanoštapića ZnO.....	16
3.5. Karakterizacija	16
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	17
4.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD).....	17
4.2. Mikroskopija atomskih sila (AFM)	20
5. ZAKLJUČAK.....	30
6. LITERATURA.....	31

1. UVOD

Nanomaterijali su izuzetno mali materijali budući da im se jedna ili više dimenzija nalazi u rasponu od 1 do 100 nm. Predstavljaju aktivno područje istraživanja zahvaljujući jedinstvenim svojstvima s često poboljšanim performansama u odnosu na isti materijal na većoj skali. Ta svojstva često su rezultat kvantno – mehaničkih efekata i velikog omjera površine i volumena nanomaterijala. Cinkov oksid (ZnO) svestran je materijal s jedinstvenim optičkim, električkim i kemijskim svojstvima, osobito na nanoskali. Nanostrukturirani ZnO našao je svoju primjenu u sensorima, solarnim ćelijama, optoelektronici, fotokatalizi te mnogim drugim područjima. Nanostrukture cinkova oksida, poput nanočestica, nanovlakana i nanoštapića, mogu se sintetizirati različitim kemijskim, fizikalnim ili biološkim metodama.

Metoda ablacije iskrom i metoda oblaganja rotiranjem dvije su često upotrebljavanje metode za sintezu početnih slojeva nanostrukturiranih materijala. Ablacija iskrom fizikalna je metoda kojom se nanočestice generiraju visoko-naponskim električnim pražnjenjem koje kondenzira materijal s elektroda, formirajući tako primarne čestice koje se zatim mogu nanijeti na podlogu. Kod metode oblaganja rotiranjem mala količina kapljevine stavi se na sredinu podloge, koja se zatim rotira velikim brzinama. Kapljevina se usred rotiranja ravnomjerno raspoređi po cijeloj površini, stvarajući tanak i ravnomjeran sloj.

U ovom radu pripremljeni su tanki filmovi nanostrukturiranoga ZnO pomoću dvije prethodno opisane metode. Karakterizacija uzoraka provedena je dvjema metodama, rendgenskom difrakcijskom analizom (engl. X-ray diffraction, XRD) i mikroskopijom atomskih sila (engl. Atomic force microscopy, AFM).

2. OPĆI DIO

2.1. Nanotehnologija

Nanotehnologija predstavlja bilo koju tehnologiju na nanoskali koja ima primjenu u stvarnom svijetu. Riječ nano (grč. nānos, nānnos: patuljak), označava sasvim malu veličinu, a tehnički smisao prefiksa nano označava milijarditi dio (10^{-9}) mjerne jedinice te se može primijeniti na vrijeme (nanosekunde), volumen (nanolitar), masu (nanogram) ili duljinu (nanometar). Danas se riječ nano najčešće odnosi na duljinu, a nanoskala podrazumijeva duljinu od atomske razine – 1 nm do 100 nm. ¹ Nanotehnologija bavi se sintezom, inženjeringom te samom primjenom materijala na nanoskali uz kontrolu oblika i veličine. Nanomaterijali se prema načinu dobivanja mogu kategorizirati na reakcije u plinskoj fazi (npr. sinteza plamenom, kondenzacija), reakcije u tekućoj fazi (npr. sol-gel metoda, taloženje, hidrotermalna obrada) te mehaničke postupke (npr. plastična deformacija). Reakcije u plinskoj fazi (aerosolni postupci) najvažniji su industrijski postupci dobivanja nanomaterijala u obliku praha ili filma. Nanočestice se dobivaju iz plinske faze koja je nastala kemijskim ili fizikalno-kemijskim putem. ² Nanomaterijali koji na nano razini imaju jednu dimenziju, tj. samo debljina površine objekta je između 0,1 i 100 nm, nazivaju se nanoslojevi (engl. nanolayers). Primjer nanoslojeva su tanki filmovi ili površinski premazi. Nanovlakna (engl. nanofibers) na nano razini imaju dvije dimenzije te njih dijelimo na nanoštapiće (engl. nanorod), nanocjevčice (engl. nanotube) i nanožice (engl. nanowire). Nanočestice (engl. nanoparticles) su na nano razini trodimenzionalne, odnosno svaka prostorna dimenzija je između 0,1 i 100 nm. ³

Općenito, nanočestice se razmatraju u dvije glavne skupine:

1. Materijali na bazi ugljika poput ugljičnih nanocjevčica ili fullerena
2. Anorganske nanočestice – metalni oksidi (cinkov oksid, željezov oksid, titanijev dioksid, cerijev oksid itd.), metali (zlato, srebro i željezo) i „kvantne točke“ (kadmijev sulfid i kadmijev selenid). ²

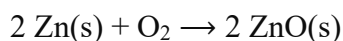
Bit nanotehnologije leži u činjenici da se određena svojstva materijala (fizikalna, kemijska, biološka) na nano razini mogu znatno razlikovati od onih koje ti isti materijali imaju na većim skalama. Efekt kvantnog zatočenja u nanotehnologiji nastaje kada su čestice toliko male da su njihovi elektroni ograničeni na jako mali prostor, što može dovesti do promjene električkog i optičkog ponašanja materijala. Primjer tog efekta su kvantne točke. Kvantne točke

su sitne poluvodičke čestice, veličine 1 nm - 10 nm u sve tri dimenzije, kod kojih zatočenje elektrona može dovesti do promjene njihovih optičkih svojstava. Elektroni su ograničeni u sve tri dimenzije, što mijenja energetske razmake između valentnog i vodljivog pojasa u usporedbi s većim materijalima. Manje kvantne točke imaju veći energetska razmak, što rezultira isijavanjem svjetlosti plave boje, dok veće kvantne točke imaju manji energetska razmak i isijavaju crvenu svjetlost.⁴ Nadalje, omjer površine i volumena još je jedna od prednosti nanotehnologije. Kako materijali postaju manji, njihova površina se povećava u odnosu na volumen. To znači da se veći dio atoma ili molekula nalazi na samoj površini materijala, što povećava njihovu reaktivnost i čvrstoću. Ova svojstva čine ih idealnima za primjene u katalizi, medicini i mnogim ostalim područjima.

2.2. Cinkov oksid

Cinkov oksid, ZnO, anorganski je spoj koji se u prirodi pronalazi u Zemljinoj kori kao mineral cinkit koji, kada je čist, izgleda kao bijeli prah. Talište cinkova oksida iznosi 1974 °C, dok mu je vrelište na 2360 °C. Gustoća mu iznosi 5,6 g cm⁻³, netopiv je u vodi i alkoholu, a topiv u većini kiselina i lužina.⁵

Cinkov oksid nastaje izgaranjem cinkove pare u struji zraka:



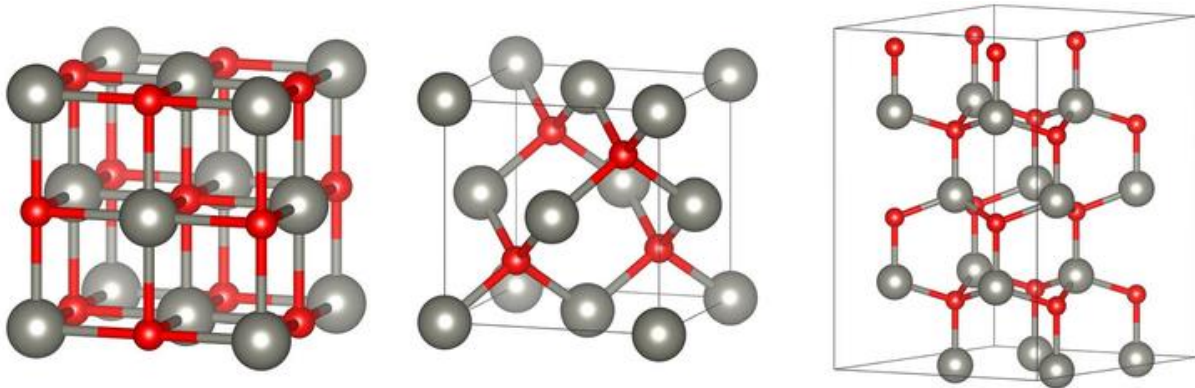
Može se dobiti i zagrijavanjem nitrata ili hidroksida:



Cink se počeo koristiti u drugom tisućljeću prije Krista u Kini, u obliku mjedi, legure bakra i cinka. Cinkov oksid nastajao je u samom postupku proizvodnje mjedi na stijenkama peći. On se zatim skupljao i prilagođavao za korištenje u obliku ljekovite masti.⁶ Upotreba cinkova oksida spominje se i u antičkom Egiptu, gdje je sastavni dio kohla koji se kod Egipćana koristio kao lijek protiv trahoma, trihijaze i konjunktivitisa.⁷

Prednost cinkova oksida je što ima veliki energijski procijep (3,37 eV), relativno visoku energiju vezanja ekscitona (60 meV), veliki toplinski kapacitet i toplinsku vodljivost. Još neke od njegovih prednosti su to što upija ultraljubičasto zračenje, posjeduje antibakterijska svojstva, relativno je jednostavan za sintetizirati te nije toksičan.

Kristalna struktura cinkova oksida određena je tetraedarski orijentiranom geometrijom vezanja. Svaki cinkov ion okružen je s četiri iona kisika, i obrnuto. To je po prirodi kovalentna veza koja ima i polarni karakter zbog razlike u elektronegativnosti uzrokovane visokom elektronegativnošću kisikovog atoma. Posljedica toga je da su kristali ZnO električki polarizirani. Kristalizira u tri forme: heksagonski (vurcit), kubični (cink-blenda) i struktura kamene soli.⁸

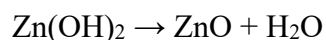
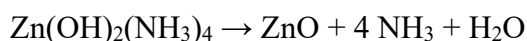
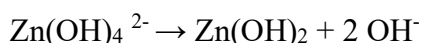
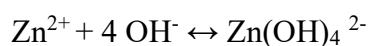
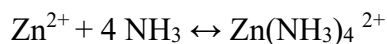
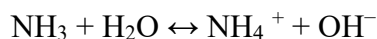
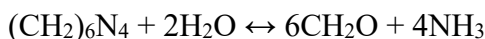


Slika 1. Kristalna struktura ZnO a) struktura kamene soli, b) cink-blend i b) vurcit⁹

Slika 1. prikazuje strukturu kamene soli, kubičnu i heksagonsku strukturu ZnO. Vurcitna heksagonska struktura pripada u prostornu grupu $P6_3mc$. Parametri rešetke su $a = b = 0,3249$ nm i $c = 0,52042$ nm s gustoćom od $d = 5,675$ g cm⁻³ [7]. Zbog mogućnosti dopiranja ZnO te dobrih optoelektričnih svojstava pogodan je za primjenu kao vodljivi oksid u raznim uređajima. U tom slučaju najčešće se dopira s metalima III. grupe (Al, Ga), gdje je aluminij najčešći donator, a samo dopiranje postiže se raznim metodama.¹⁰

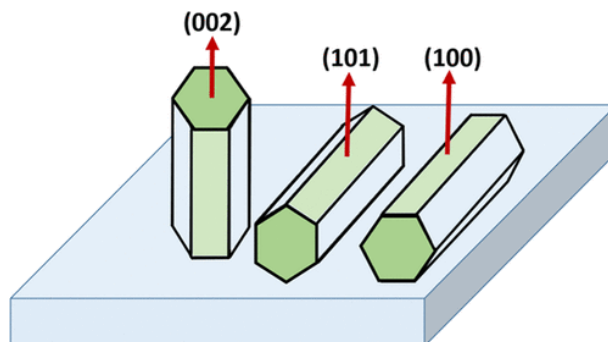
Metode priprave ZnO nanostrukture mogu biti kemijske i fizikalne. Neke od kemijskih metoda priprave su sol-gel metoda, hidrotermalna metoda i elektrokemijska depozicija. Fizikalne metode priprave su taloženje iz pare i metoda toplinskog isparavanja. Fizikalne metode su vrlo čiste u kemijskom smislu te tehnički jednostavne, što ih čini prikladnima za masovnu industrijsku proizvodnju.¹¹

Tanki filmovi ZnO nanostruktura mogu se pripremiti kristalizacijom iz otopine.⁸ Mehanizam rasta ZnO nanostruktura iz vodene otopine uključuje sljedeće reakcije:



Kombinacija rasta kristala ZnO u tri smjera ($\langle 2110 \rangle$, $\langle 0110 \rangle$, i $\langle 0001 \rangle$) i tri prilagodljive plohe ($\{2110\}$, $\{0110\}$, i $\{0001\}$) rezultira raznolikim 0D, 1D i 2D nanostrukturama koje je moguće dobiti. ZnO nanoštapići predstavljaju veliku nadu za primjenu u fotonaponskim ćelijama, sensorima i njima sličnim uređajima zbog velikog omjera površine i volumena te usmjerenog rasta, što ih čini pogodnima za sloj za vođenje elektrona.⁸

Nanoštapići cinkova oksida preferiraju rast preko određenih kristalnih ploha zbog nekoliko čimbenika koji čine povoljne uvjete za njihovu nukleaciju i rast. Energetski najpovoljnija ravnina rasta za rast kristala cinkita je (002) ravnina koja minimizira površinsku energiju, polarne je prirode te omogućuje brži i stabilniji rast, čime poboljšava optoelektronička svojstva materijala. S druge strane, ravnine rasta poput (100), (101), (102), (103) i (110) su manje poželjne zbog viših površinskih energija te sporije brzine rasta, što često dovodi do rasta nestabilnijih i manje kvalitetnih nanostruktura.¹²



Slika 2. Prikaz (002), (101) i (100) ravnine rasta kristala cinkita duž osi c¹²

2.3. Metode sinteze

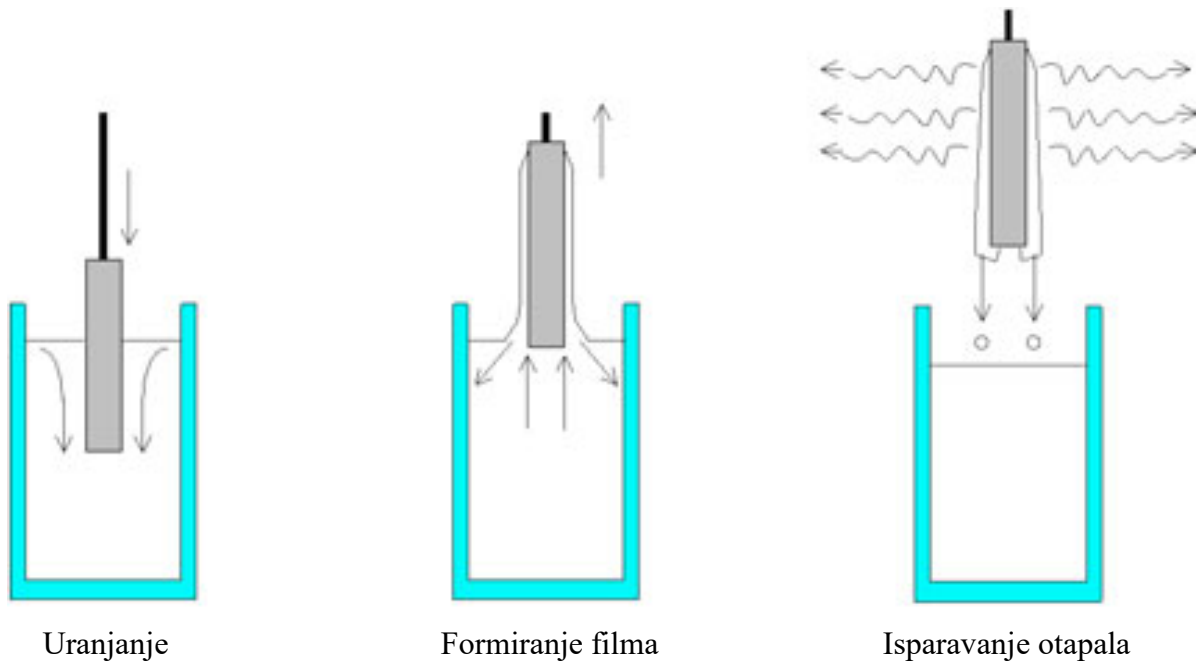
Različite metode sinteze mogu se upotrebljavati za sintezu nanomaterijala. Dva osnovna pristupa stvaranja nanostrukture su odozgo prema dolje (engl. top-down) i odozdo prema gore (engl. bottom-up). Top-down metodom nanomaterijali se proizvode iz bulk materijala uklanjanjem agregata atoma ili molekula s površine. U top-down metode ubrajaju se mljevenje, litografija, elektroeksplozija, kemijsko jetkanje, laserska piroliza. Bottom-up metodom okupljanjem i raspoređivanjem molekula ili atoma u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju nastaju nanomaterijali. Bottom-up metodama pripadaju sol-gel metoda, kristalizacija, kemijsko taloženje iz parne faze, te biološke metode.² Veličina, oblik i površinske karakteristike nanomaterijala ovise o metodi kojom se on sintetizirao.¹³

2.3.1. Kemijske metode

Različiti prekursori te razni uvjeti sinteze poput temperature, vremena, koncentracije reagensa i slično mogu se upotrebljavati prilikom kemijske sinteze ZnO nanočestica. Neke od metoda koje se koriste za kemijsku sintezu uključuju sol – gel metode, solvotermalne i hidrotermalne metode, sintezu potpomognutu mikrovalovima i kemijsko taloženje iz otopine.¹⁴ Sinteza ZnO nanočestica sol – gel metodom nedavno je stekla široku primjenu zbog svoje jednostavnosti, pouzdanosti, ponovljivosti te relativno blagih uvjeta. Uključuje upotrebu prekursora, najčešće metalnih alkoksida ili organometalnih anorganskih soli, koji kroz procese hidrolize i polikondenzacije stvara koloidnu suspenziju, tj. sol, a zatim ta sol prelazi u gel. Nakon toga slijedi sušenje gela i kalcinacija kako bi se dobile željene nanostrukture.¹⁴

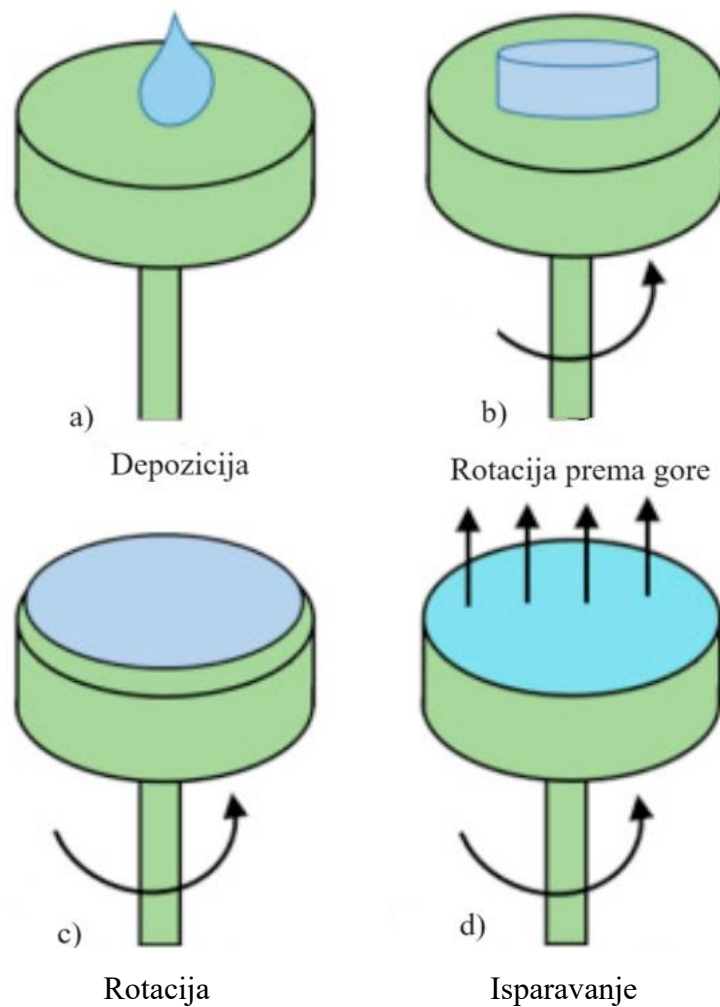
Najčešće upotrebljavane metode za nanošenje nanočestica na podlogu su metoda oblaganja rotiranjem i metoda oblaganja uranjanjem (engl. spin coating i dip coating). One se mogu upotrebljavati za pripravu prevlaka iz sola nastalog u prvom koraku sol-gel sinteze.

Oblaganje uranjanjem provodi se uranjanjem u sol i vađenjem podloge nakon čega se čestice sola nanesu u obliku tankog filma. Oblaganje se može provoditi s jedne ili s obje strane podloge.⁸



Slika 3. Oblaganje uranjanjem ¹⁵

Kod oblaganja rotiranjem kap sola se stavi na sredinu podloge, a ona se zatim rotira velikom brzinom. Kap se zatim jednoliko raspoređi po cijeloj površini, dok debljina sloja ovisi o brzini rotacije. Kod obje metode nakon prekrivanja podloge otapalo ispari, a na podlozi ostaje tanki film nanočestica.⁸



Slika 4. Oblaganje rotiranjem¹⁶

Jedan od nedostataka metode oblaganja rotiranjem je veličina samog supstrata. Kako se veličina povećava, rotacija pri visokim brzinama postaje sve teža te je stanjivanje filma teže. Iskoristivost materijala kod oblaganja rotiranjem je mala, 95% - 98 % materijala rasprši se s podloge, a samo 2% - 5% se raspoređi po supstratu.¹⁶

2.3.2. Biološke metode („zelena“ sinteza)

Primarno se ZnO koristio kao aditiv u hrani, dodatak prehrani ili kao jedna od komponenta raznih lijekova. Upotreba prirodnih ekstrakata i ekološki prihvatljivih otpala poput vode eliminira potrebu za razarnim i toksičnim sredstvima te se na taj način smanjuje rizik od onečišćenja. Mikroorganizmi (alge, gljivice, bakterije, kvasci), DNA, proteini i biljni ekstrakti se opsežno proučavaju za sintezu nanostrukture ZnO. Neke od metoda „zelene“ sinteze su upotreba ekstrakcije biljaka, upotreba mikroorganizama, biotehnologijska metoda i biokemijska metoda. Na primjer, nanočestice ZnO sintetizirane iz ekstrakta biljaka koriste se za fotokatalitičku degradaciju bojila i antimikrobnu primjenu.¹⁷

2.3.3. Fizikalne metode

Fizikalne metode sinteze poznate su po upotrebi kemijski čistih reagensa i jednostavnoj tehnologiji, što ih čini idealnim za industrijsku proizvodnju. Neke od fizikalnih metoda sinteze su visokoenergijsko mljevenje, raspršivanje, laserska ablacija, laserska piroliza te ablacija iskrom.

Visokoenergijskim mljevenjem makromaterijal se usitnjava pomoću fizikalnih sila koje su najčešće kombinacija kompresijskih i smičnih sila. Kod provođenja sinteze laserskom ablacijom u otopini, potrebno je dovesti veliku količinu energije u obliku laserske zrake na površinu materijala. Na taj način se u materijalu razaraju kemijske veze i dobivaju se nanočestice. Metodom elektroeksplozije nanočestice se generiraju pomoću kratkih impulsa struje velike jakosti i visokog napona. Ta energija je dvostruko veća od one potrebne za sublimaciju metala od kojeg je žica izrađena. Ona zatim uzrokuje eksploziju žice pri čemu dolazi do razvijanja vrlo visokih temperatura nakon čega se metal brzo hladi.¹⁸

2.3.4. Ablacija iskrom

Ablacija iskrom je fizikalna metoda kojom se nanočestice generiraju visokonaponskim električnim pražnjenjem nastalim između dviju elektroda u prisutnosti inertnog plina u atmosferi. Izvor energije je iskra, dok su elektrode spojene na izvor struje visokih frekvencija. Usred preopterećenja stvara se plazma koja je rezultat proboja struje kroz plin koji se nalazi

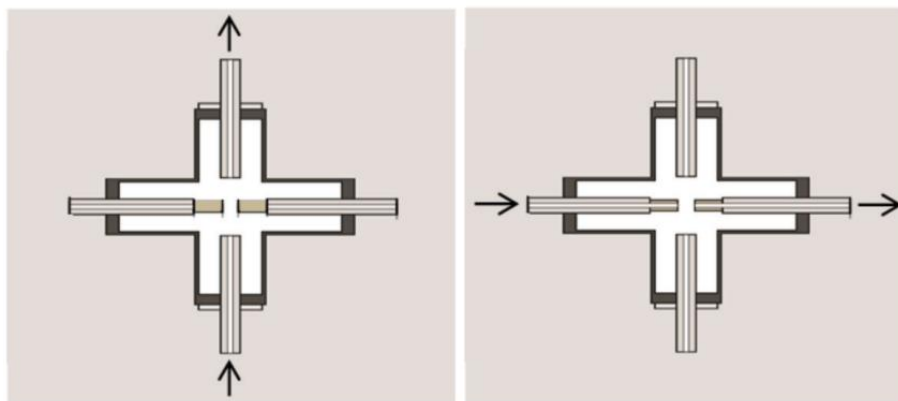
između dvije elektrode. Nastala para zatim kondenzira u čestice nošene plinom te se formiraju primarne čestice koje ulaskom u vakuumiranu komoru ostvaruju dovoljnu kinetičku energiju kako bi bile ubrzane i uspješno zabijene na podlogu. Ablaciju iskrom odlikuju jednostavnost i relativno niska cijena, s obzirom da ne zahtijeva uporabu lasera i drugih kemikalija, osim tvari od kojih su čestice sastavljene. Također, omogućeno je i uvećanje procesa.¹⁹

Princip rada

Električna pražnjena se induciraju u praznini između dvije elektrode. U atmosferi inertnog plina, plazma sublimira materijal s elektroda, iz kojeg se potom kondenzacijom formiraju nanočestice. Taj princip detaljno su predstavili znanstvenici Schwyn, Garwin, and Schmidt-Ott 1988. godine.²⁰

Za izvedbu ablacije potrebno je kućište i sustav za uvođenje plina koji ispire područje između elektroda te prenosi rastuće čestice prema izlazu. Takva izvedba obično se naziva generator iskri (engl. Spark Discharge Generator, SDG). Na izlazu iz SDG-a, čestice se mogu modificirati na razne načine i imobilizirati na podlozi ili u tekućini, ovisno i primjeni.²⁰

Svaka iskra proizvodi mali oblak pare, promjera otprilike 1 mm, koji se vrlo brzo miješa u tok inertnog plina. Hlađenje povezano s miješanjem dovodi do izuzetno visokog prezasićenja pare i spontane kondenzacije pare kako bi se proizveli atomski klasteri, koji dalje koaguliraju kako bi formirali veće čestice.²⁰ Slika 5. prikazuje dvije često korištene geometrije. Kako bi se izbjegla ponovna depozicija pare ili formiranje čestica na elektrodama, volumen između elektroda treba kontinuirano ispirati. Položaj elektroda kod ovih geometrija može se kontinuirano kontrolirati, kompenzirajući ablaciju i održavajući geometriju konstantnom. Komercijalni SDG-ovi također moraju osigurati strogo konstantan izlaz.



Slika 5. Prikaz dvaju osnovnih geometrija generatora iskri (SDG-a). Lijevo: poprečni protok Desno: protok kroz elektrode; smjer protoka plina prikazan je strelicama.²⁰

2.4. Metode karakterizacije

2.4.1. Rendgenska difrakcijska analiza (engl. X-ray diffraction, XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza je svestrana, ne-destruktivna analitička tehnika koja se koristi za analizu kristalne strukture, kemijskog sastava i fizikalnih svojstava materijala poput faznog sastava ili veličine kristalita.²¹

Rendgenske zrake, ključna komponenta XRD-a, prvi put je otkrio njemački fizičar Wilhelm Röntgen 1895. godine. On ih je nazvao X-zrakama (rendgenske zrake), budući da je njihova priroda u to doba bila nepoznata. Danas je jasno da su X-zrake elektromagnetsko zračenje iste prirode kao i svjetlost, ali s mnogo kraćom valnom duljinom. Kasnije je tehnologija X-zraka opsežno istražena te je dobila širu primjenu, jedna od njih je i tehnologija difrakcije. U elektromagnetskom spektru, X-zrake odgovaraju valnim duljinama u rasponu od 0,1 do 10 angstrema. X-zrake koje se koriste u difrakciji obično imaju valne duljine u rasponu od približno 0,5 do 2,5 angstrema.²²

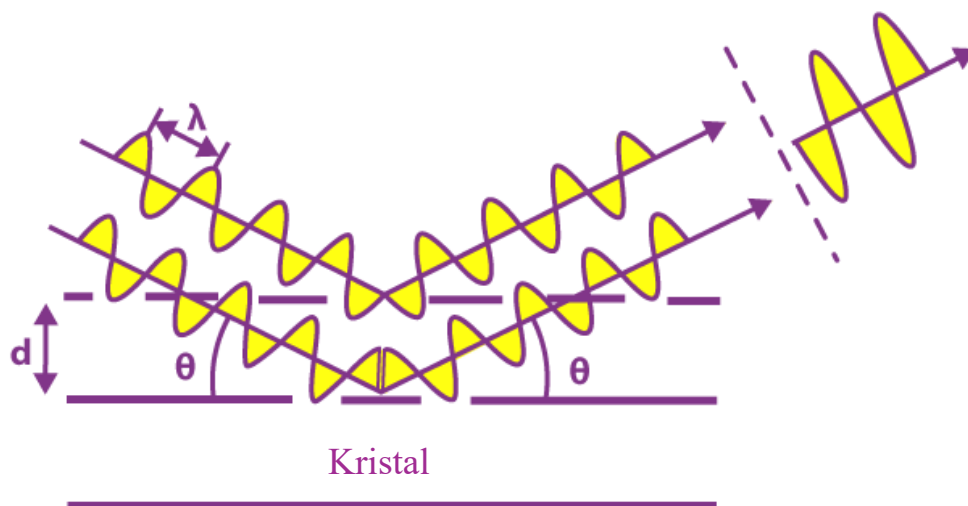
Princip rada

XRD radi na principu difrakcije rendgenskih zraka na kristalnoj rešetki materijala. Kada rendgenska zraka padne na neki kristalni uzorak, ona predaje svoju energiju elektronskom omotaču kristala, a atomi potom zrače rendgensko zračenje iste valne duljine u svim smjerovima. Dolazi do interferencije, kao i kod vidljive svjetlosti. Intenzitet raspršenog rendgenskog zračenja ovisi o kutu odklona od primarnog snopa. Što je veći kut odklona, intenzitet je manji, a amplituda je proporcionalna broju elektrona u elektronskom omotaču.²³

Difrakcija rendgenskih zraka u kristalu se prikazuje Braggovim zakonom koji glasi:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

gdje je n je cijeli broj tj. red refleksije, λ valna duljina, d razmak između susjednih ravnina, a θ je Braggov kut pod kojim vidimo difrakcijski maksimum. Na kristalne ravnine padaju upadne rendgenske zrake pod upadnim kutom θ i reflektiraju se pod kutom refleksije 2θ . Difrakcijski maksimum se opaža kada je zadovoljen Braggov zakon.²⁴

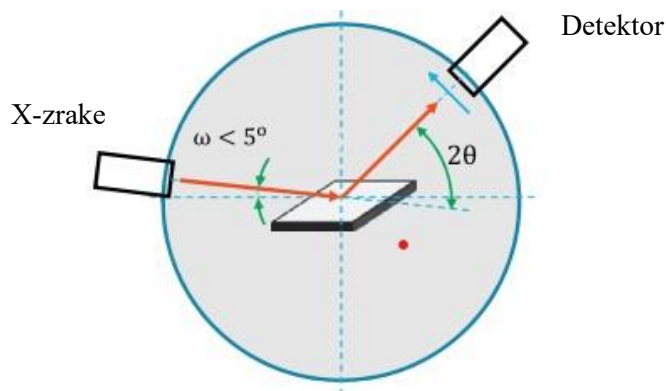


Slika 6. Grafički prikaz Braggovog zakona ²⁵

Difraktometar je elektronički uređaj pomoću kojega se dobiva difrakcijska slika kristala ili polikristala. Čine ga visokonaponski izvor rendgenskih zraka, goniometar za automatsku orijentaciju kristala prema snopu rendgenskih zraka s monokromatorom, detektor rendgenskih zraka, dodatna elektronička oprema za digitalni ili analogni zapis difrakcijske slike te programska podrška za zapis i obradbu difrakcijske slike radi dobivanja podataka o kristalnoj strukturi i mikrostrukturi uzorka. ²⁶

Rendgenskom difrakcijskom analizom može se identificirati analizirani uzorak jer je dobiveni difraktogram specifičan za svaki pojedini kristal. Za ZnO, čista heksagonska vurcitra struktura je identificirana prema difrakcijskim maksimumima uz Miller-Bravais-ove indekse: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) i (201). ²³

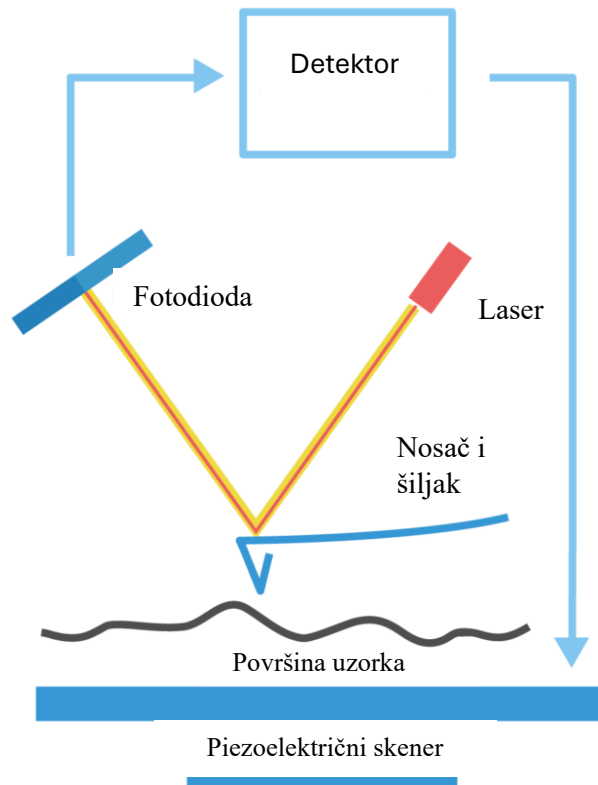
Difrakcija rendgenskog zračenja za mali upadni kut (engl. Grazing incidence X-ray diffraction, GIXRD) je specijalizirana tehnika rendgenske difrakcije dizajnirana za analizu tankih filmova i premaza. GIXRD radi na način da usmjerava snop rendgenskih zraka na uzorak pod malim upadnim kutom prema površini uzorka, što omogućuje da rendgenske zrake prođu samo na tanki gornji dio materijala. To ga čini vrlo osjetljivim na strukturu tankih filmova i površinskih slojeva. ²⁷



Slika 7. Shema difrakcije rendgenskog zračenja za mali upadni kut; upadni kut (ω) je fiksiran, obično ispod 5° , dok se detektor rotira oko uzorka ²⁸

2.4.2. Mikroskopija atomskih sila (engl. Atomic force microscopy, AFM)

Mikroskopija atomskih sila, AFM, je visoko-rezolucijska tehnika koja omogućuje detaljno snimanje i mjerenje površina na nanometarskoj skali. Osnovna komponenta AFM-a je oštri šiljak pričvršćen za savitljivu podlogu. Šiljak skenira površinu uzorka, mjere se njihove interakcijske sile (npr. van der Waalsove, elektrostatičke i mehaničke kontaktne sile) te se iz njihovih podataka generiraju visokorezolucijske topografske mape uzorka. ^{29,30}



Slika 8. Shema AFM-a³¹

AFM ima dva osnovna načina rada: kontaktni (engl. Contact Mode) i dinamički način (engl. Dynamic Mode). U kontaktnom načinu rada, šiljak neprekidno dodiruje uzorak tijekom skeniranja površine. Ovaj način rada uglavnom se koristi za snimanje površina tvrdih uzoraka. Dinamički način rada dijeli se na beskontaktni (engl. Non-Contact Mode) i tapkajući način (eng. Tapping Mode). Kod dinamičkog načina rada šiljak oscilira određenom frekvencijom tijekom skeniranja površine uzorka. Ovaj način rada koristi se za snimanje površina osjetljivijih uzoraka.^{29,30}

Prednosti AFM- uključuju visoku razlučivost, koja doseže i atomske razine, te neinvazivnu prirodu, što omogućuje ponovljena mjerenja na istom uzorku.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Svrha rada je usporediti dva različita pristupa pripreve predložaka za rast tankih filmova nanostrukturiranoga ZnO. Dvije metode koje se koriste za pripravu tankih filmova ZnO su metoda ablacije iskrom i metoda oblaganja rotiranjem (engl. spin coating, SC). Nakon pripreme početnog sloja (engl. seed layer) ZnO, pola pripremljenih uzoraka koristi se za daljnji rast nanoštapića (engl. nanorods). Nanoštapići se dobivaju kemijskom metodom tj. metodom taloženja iz otopine (engl. chemical bath deposition, CBD). Uzorci se na kraju karakteriziraju pomoću XRD-a i AFM-a.

3.1. Priprema podloge

Prvo je potrebno pripremiti podlogu za rast tankih filmova ZnO. Podloga koja se upotrebljava za nanošenje tankih filmova metodom ablacije iskrom je silicij. Silicij predlošci se režu na kvadratiće malo manje od 1x1 cm. Zatim se urone u izopropanol te se stavljaju u ultrazvučnu kupelj na 15 min kako bi se uklonio ostatak nečistoća. Nakon toga suše se dušikom te se stave u ozonizator na 1h. Na taj način pripremljeno je 6 silicij predložaka.

Podloga koja se upotrebljava za nanošenje tankih filmova metodom oblaganja rotiranjem su stakalca. Najprije se očiste acetonom, etanolom i destiliranom vodom te stavljaju u ultrazvučnu kupelj. Zatim se osuše koristeći dušik te se stavljaju u ozonizator. Na taj način pripremljeno je 9 stakalaca.

3.2. Priprema tankih filmova metodom ablacije iskrom

Za sintezu ZnO nanostrukture upotrebljava se ablator (VSParticle Generator One, VSP-G1). Geometrija koja se koristi je ona s poprečnim tokom kada plin (kombinacija kisika i dušika) struji okomito na elektrode. Elektrode koje se upotrebljavaju izgrađene su od cinka. Pripremljeno je ukupno 6 uzoraka na način da svi uzorci imaju iste uvjete osim protoka. Mijenjala su se 3 različita protoka (po 2 uzorka s istim protokom). Uvjeti pri kojima se odvija ablacija za svih 6 uzoraka prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Uvjeti pri kojima se odvija ablacija iskrom.

Plin	$\frac{1}{3} O_2$ / $\frac{2}{3} N_2$
Jakost struje, I / mA	10,6
Napon, U /kV	1,3
Vrijeme, t/s	60

Koristila su se 3 različita protoka, sa svakim protokom napravljena su po 2 uzorka (jedan se upotrebljava za rast nanoštapića, dok se drugi upotrebljava za karakterizaciju početnog sloja.) Protoci pri kojima se odvijala ablacija su: 3 L/min, 5 L/min i 10 L/min.

3.3. Priprema tankih filmova metodom oblaganja rotiranjem

ZnO tanki filmovi nanoseni su na stakalca upotrebom metode oblaganja rotiranjem (engl. spin coating, SC). Otopina potrebna za SC pripremljena je upotrebom cinkova acetata dihidrata ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kao prekursora, etanola kao otapala i etanolamina kao stabilizatora. Otopina se zatim stavila na magnetsku miješalicu na 1h pri sobnoj temperaturi. Nakon što otopina odstoji, filtrira se i nanese na stakalaca u uređaju za spin coating. Na nosač uređaja postavi se po jedno stakalce i na njega se nanese 50 μL otopine. Uređaj se uključi na 4000 okretaja po minuti, akceleracija je 2000 okretaja po sekundi, a samo oblaganje rotiranjem traje 30 sekundi po stakalcu. Na taj način pripremi se svih 9 uzoraka. Nakon SC-a, uzorke je potrebno zagrijati. Tri uzorka grijala su se na 150 °C, tri na 300 °C, a tri na 450 °C po 30 min.

3.4. Priprema nanoštapića ZnO

Metodom taloženja iz otopine (engl. chemical bath deposition, CBD) dobiveni su nanoštapići na uzorcima tankih filmova ZnO. Rast nanoštapića odvio se u otopini 0,25 M cinkova nitrata heksahidrata ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i 0,25 M heksametilentetramina, HMTA ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) pri 85 °C kroz 30 min. Na taj način provedena je sinteza nanoštapića na 3 uzorka dobivenih ablacijom iskre i 6 uzoraka dobivenih oblaganjem rotiranjem.

3.5. Karakterizacija

Kristalna struktura materijala određivala se metodom rendgenske difrakcije (XRD), točnije difrakcijom rendgenskog zračenja za mali upadni kut (GIXRD) pomoću Bruker D8 Advance difraktometra. Snimanja su se provela pri više upadnih kuteva kako bi se odredio optimum signala s površine.

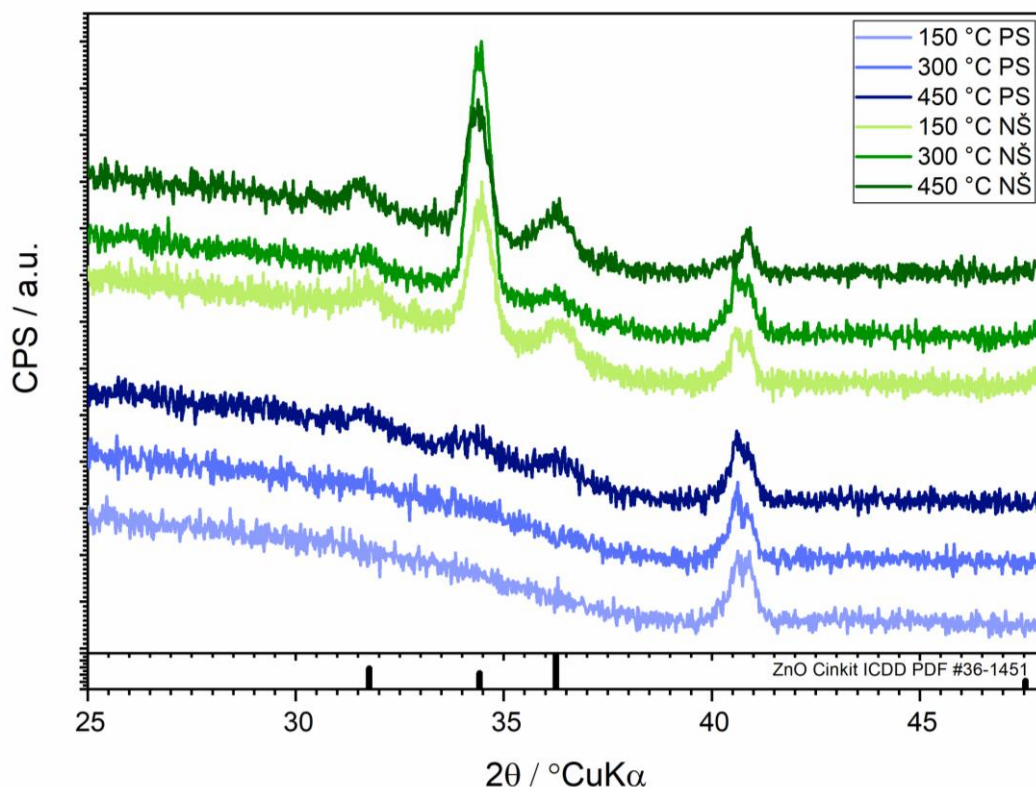
Mikroskopija atomskih sila (AFM) provedena je upotrebom Nanosurf CoreAFM AFM-a pri sobnoj temperaturi. Mikrografije su snimljene u više različitih dimenzija: 1 x 1 μm^2 , 3 x 3 μm^2 , 10 x 10 μm^2 , 20 x 20 μm^2 , ovisno o uzorku. Analiza i obrada mikrografija provedena je u programu *Nanosurf*.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Pomoću rendgenske difrakcijske analize uz mali upadni kut određivala se kristalna struktura materijala. Prilikom prikupljanja difraktograma, bilo je potrebno pozicionirati uzorak u središte imaginarne kružnice goniometra, što je podrazumijevalo određivanje visine, odnosno položaja uzorka pri kojem rendgenska zraka pada na površinu uzorka. Zatim su svi uzorci snimljeni pri fiksnom upadnom kutu od 6° zbog hrapavosti većine filmova koja je onemogućavala niže upadne kuteve.

Slika 9. prikazuje rendgensku difrakcijsku analizu početnih slojeva ZnO dobivenih metodom oblaganja rotiranjem pri temperaturama od 150°C , 300°C i 450°C (označeno kao 150°C PS , 300°C PS i 450°C PS). Također prikazuje analizu nanoštapića koji su nastali metodom taloženja u otopini, formirani na početnom sloju dobivenom istom metodom oblaganja rotiranjem pri temperaturama od 150°C , 300°C i 450°C (označeno kao 150°C NŠ , 300°C NŠ i 450°C NŠ).

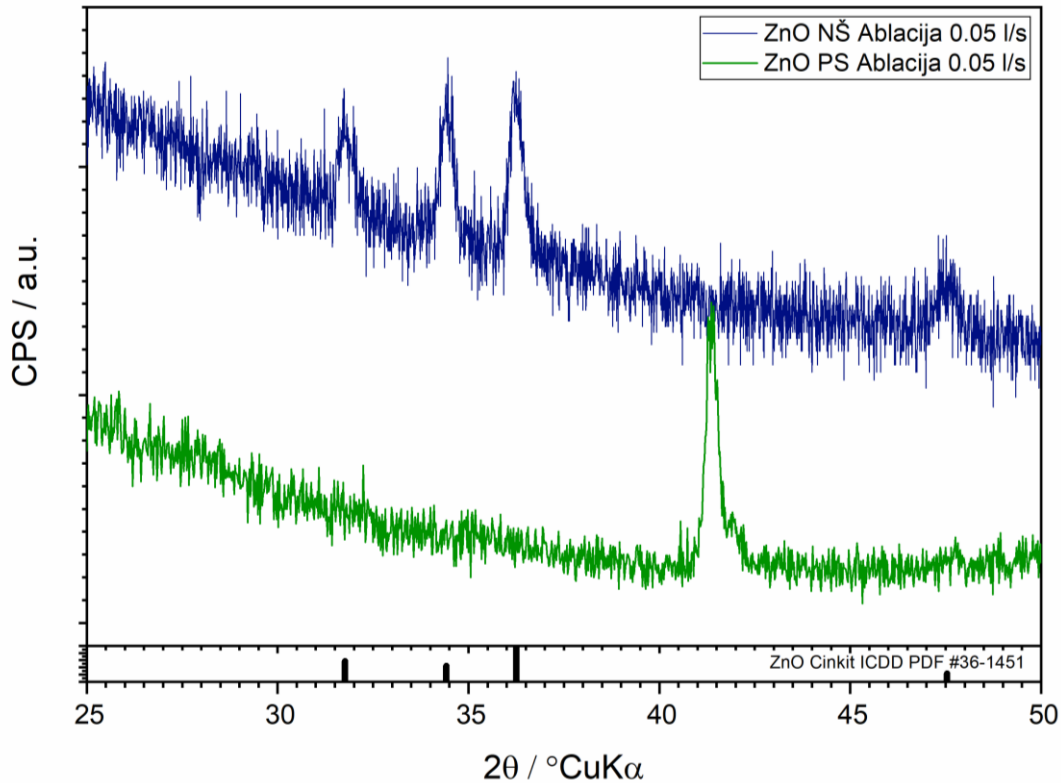


Slika 9. Difraktogrami uzoraka početnih slojeva dobivenih metodom oblaganja rotiranjem pri temperaturama od 150°C, 300 °C i 450 °C i nanoštapića nastalih metodom taloženja u otopini na početnim slojevima dobivenim metodom oblaganja rotiranjem pri 150°C, 300 °C i 450 °C

Iz difraktograma početnih slojeva ZnO naziru se tri glavna pika koja predstavljaju ZnO. Može se zaključiti da su najslabije iskristalizirali oni dobiveni pri 150°C, dok su oni na 450°C najviše iskristalizirali.

Najintenzivniji pik kod difraktograma nanoštapića predstavlja preferiranu orijentaciju za rast nanoštapića preko energetski najpovoljnije (002) kristalne plohe. Vidi se značajan porast intenziteta pika od početnog sloja do nanoštapića, što je dokaz da su uspješno nastali nanoštapići. Iz difraktograma nanoštapića može se zaključiti da su najviše iskristalizirali pri 450°C, a najmanje pri 150°C. Međutim, pik koji je nastao pri temperaturi od 300°C je najintenzivniji, što znači da je morfologija i kristalnost početnog sloja pripremljenog pri ovoj temperaturi optimalna. Iz literaturnih podataka već je poznato da temperatura na kojoj se griju uzorci prilikom sinteze metodom oblaganja rotiranjem ima značajan utjecaj na morfologiju samih uzoraka. Temperatura ne bi trebala biti previsoka niti preniska, a u ovom radu kao najbolja temperatura pokazala se ona od 300 °C.³²

Slika 10. prikazuje rendgensku difrakcijsku analizu početnog sloja ZnO dobivenog metodom ablacije iskrom pri protoku 5 L/min (označeno kao ZnO PS Ablacija 0.05 l/s). Također prikazuje analizu nanoštapića koji su nastali metodom taloženja u otopini, formirani na početnom sloju dobivenom istom metodom ablacije iskrom pri 5 L/min (označeno kao ZnO NŠ Ablacija 0.05 l/s).



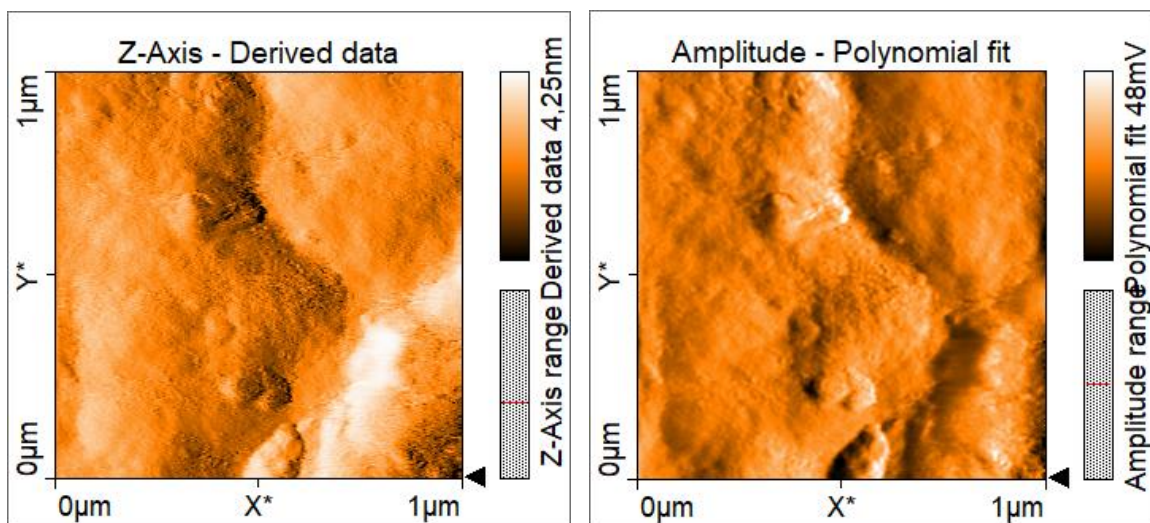
Slika 10. Difraktogrami uzoraka početnog sloja dobivenog metodom ablacije iskrom pri protoku 5 L/min i nanoštapića nastalih metodom taloženja u otopini na početnom sloju dobivenom istom metodom ablacije iskrom pri 5 L/min

Na difraktogramu početnog sloja ZnO najintenzivniji pik predstavlja elementarni Zn, dok se pikovi koji predstavljaju prisutnost ZnO ne mogu jasno očitati. Jedna od mogućnosti za to je da ZnO tijekom ablacije formira amorfnu strukturu umjesto kristalne i na taj način ne proizvodi izražene difrakcijske pikove, dok Zn, koji može lakše kristalizirati, ima jasne difrakcijske pikove. U drugom slučaju moguće je nastajanje Zn/ZnO jezgra-ljuska (engl. core-shell) čestice, gdje je svaka Zn čestica oksidirala i zadržala metalni oblik iznutra, dok je izvana amorfni ZnO, odnosno jezgra je izgrađena od Zn, a ljuska od ZnO.

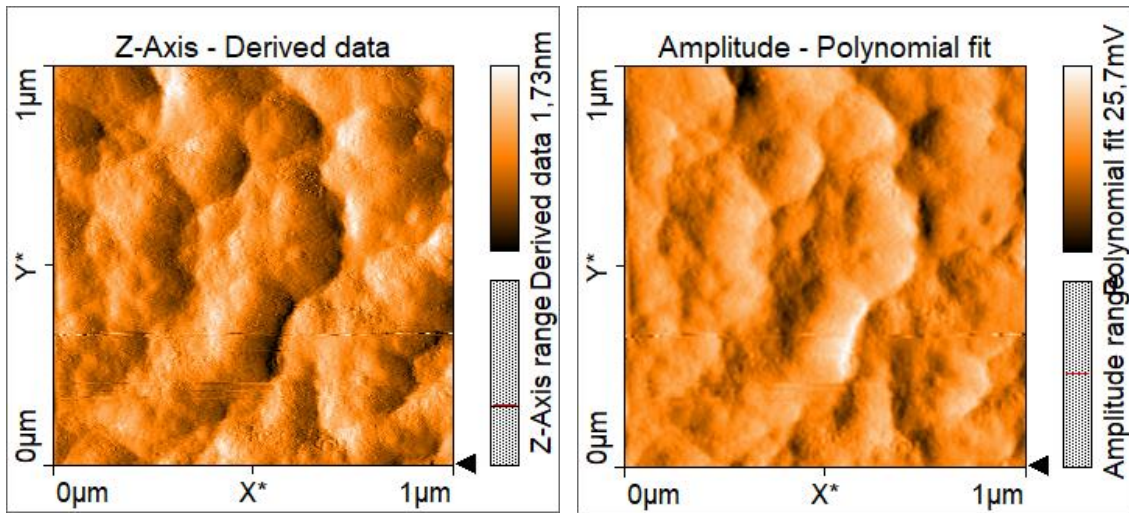
Na difraktogramu nanoštapića nastalih na početnom sloju dobivenom ablacijom iskrom istaknuta su tri karakteristična pika za ZnO, od čega je pik na $34.45^\circ 2\theta$ preferirane orijentacije što se može primjetiti na osnovu jednakog intenziteta kao i difrakcijski maksimum za ZnO, što dokazuje da je metoda zadovoljavajuća za pripremu početnog sloja nanoštapića. Međutim, intenzitet ovog pika nije koliki bi trebao biti za visoko preferirano orijentirane filmove, što može biti iz dva razloga: nanoštapići su razrijeđeni te rastu pravilno samo na ZnO nukleacijskim centrima koji su kristalni ili nanoštapići rastu u svim smjerovima što na kraju rezultira manjom preferiranom orijentacijom i prilazi bliže nasumičnoj raspodjeli orijentacije kristalita u uzorku.

4.2. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

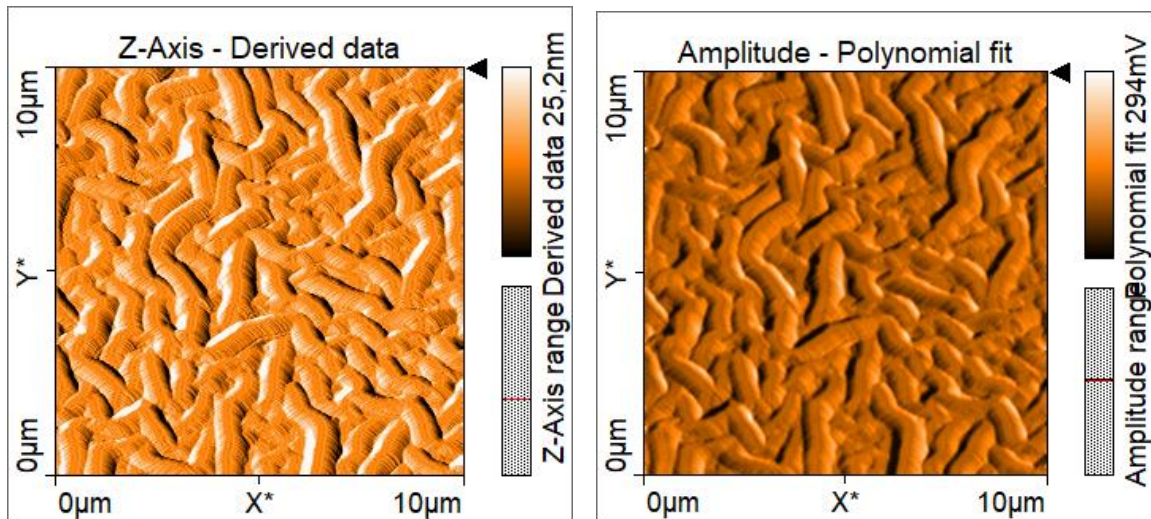
Na slikama 11. – 19. prikazane su AFM mikrografije uzoraka početnih slojeva (engl. seed layer) ZnO dobivenih metodom oblaganja rotiranjem i njima pripadajućim nanoštapićima, dok su na slikama 20. – 26. prikazane mikrografije početnih slojeva ZnO dobivenih metodom ablacije iskrom i njima pripadajućim nanoštapićima. Pomoću softvera *Nanosurf* određene su vrijednosti hrapavosti površine uzoraka, Sq .



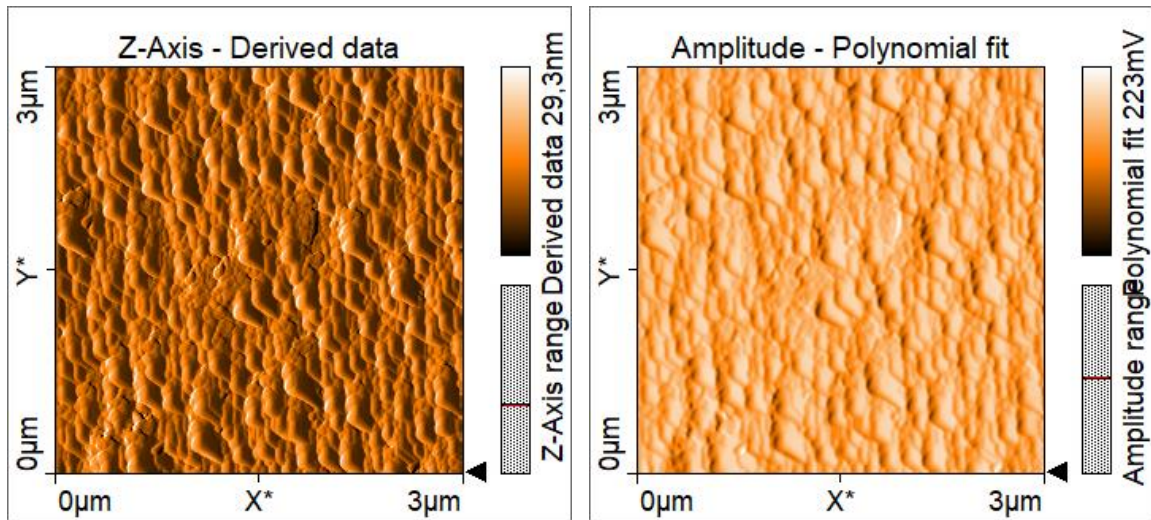
Slika 11. AFM mikrografije početnog sloja dobivenog metodom oblaganja rotiranjem pri 150°C , dimenzije $1 \times 1 \mu\text{m}^2$



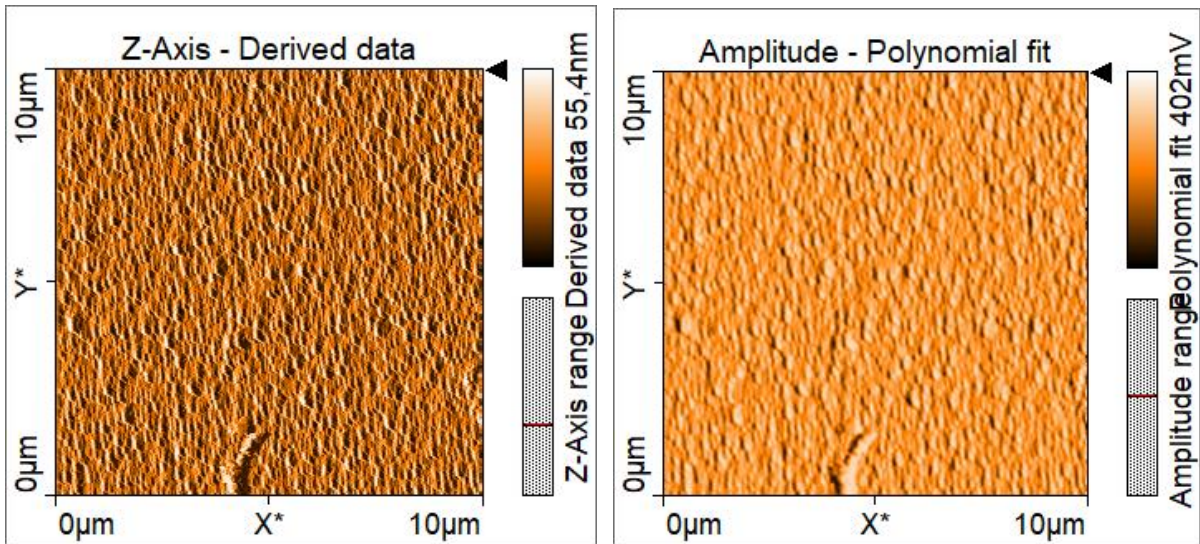
Slika 12. AFM mikrografije početnog sloja dobivenog metodom oblaganja rotiranjem pri 300°C, dimenzije 1 x 1 μm²



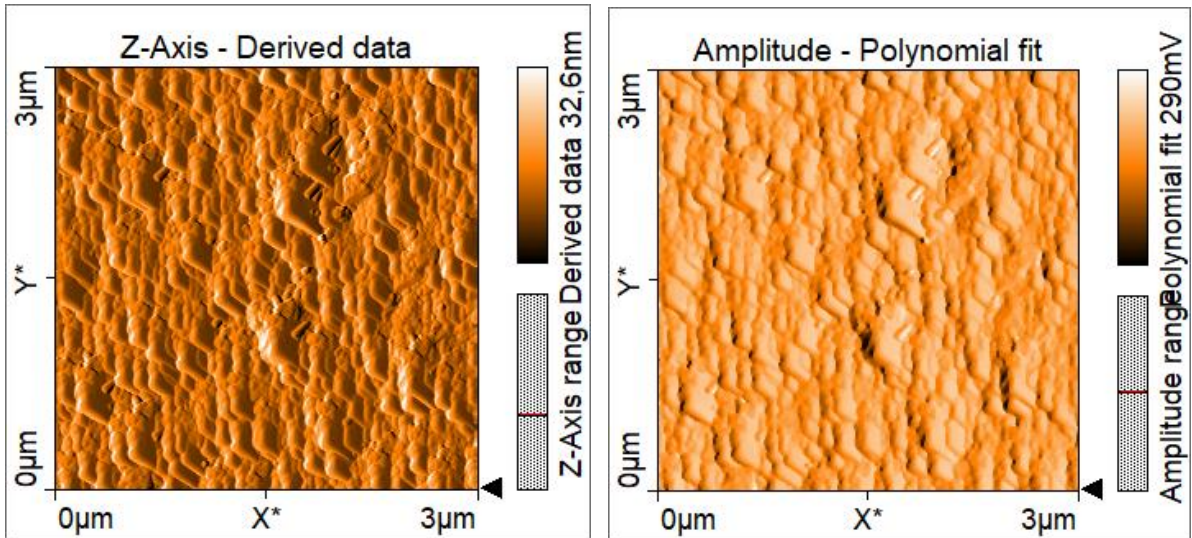
Slika 13. AFM mikrografije početnog sloja dobivenog metodom oblaganja rotiranjem pri 450°C, dimenzije 10 x 10 μm²



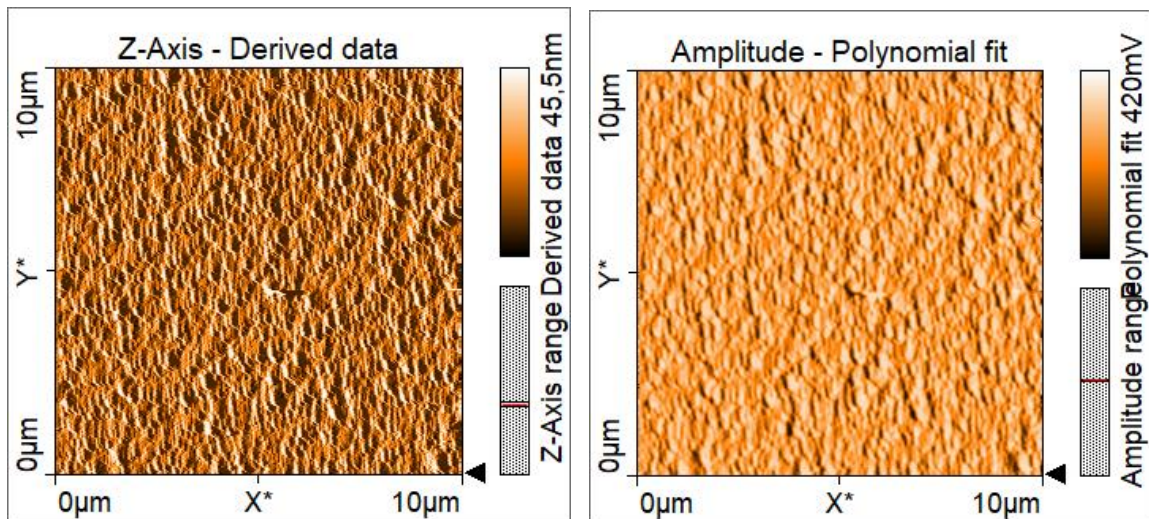
Slika 14. AFM mikrografije nanoštapića na početnom sloju dobivenom metodom oblaganja rotiranjem pri 150°C, dimenzije 3 x 3 μm²



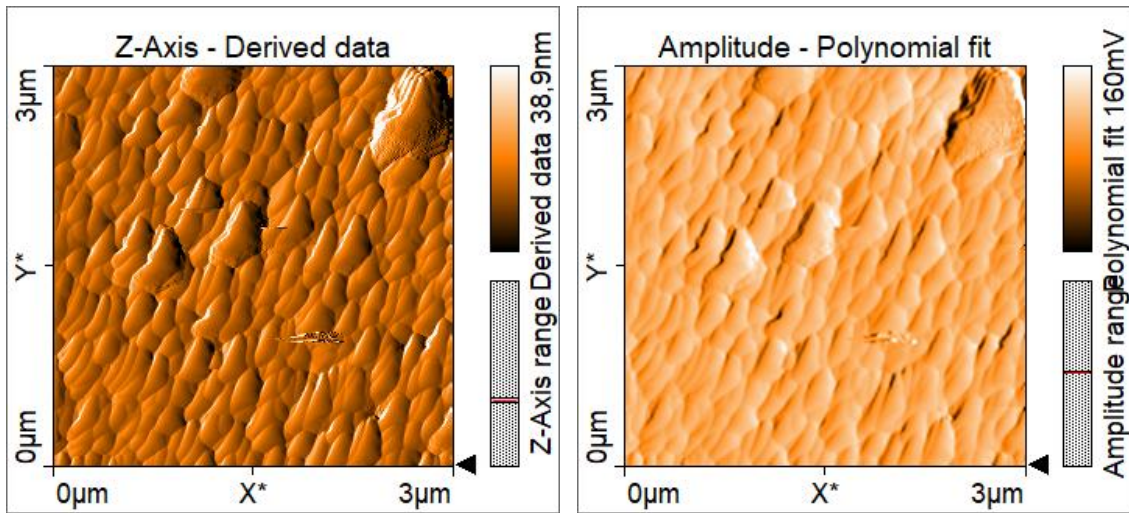
Slika 15. AFM mikrografije nanoštapića na početnom sloju dobivenom metodom oblaganja rotiranjem pri 150°C, dimenzije 10 x 10 μm²



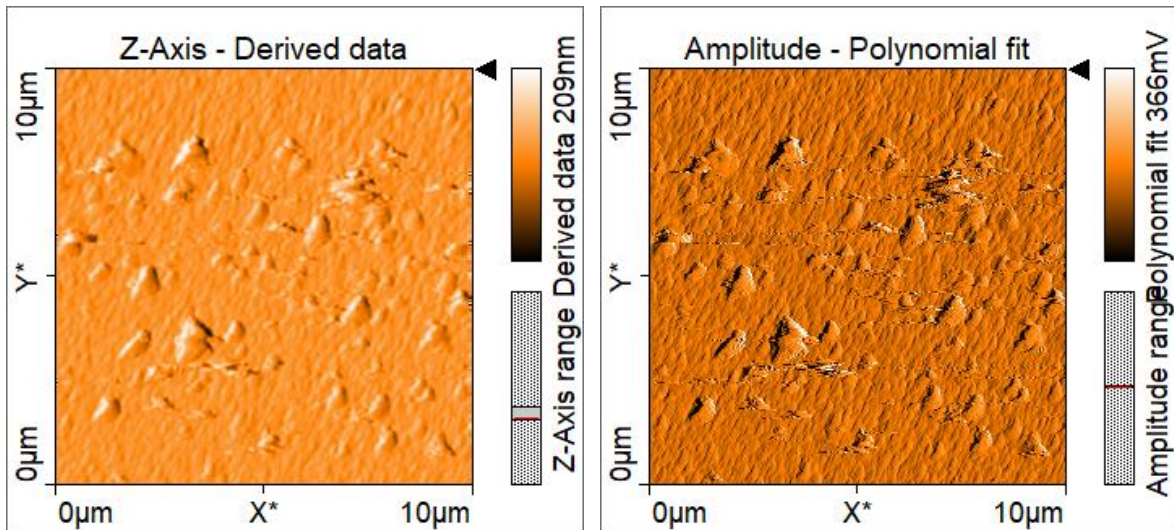
Slika 16. AFM mikrografije nanoštapića na početnom sloju dobivenom metodom oblaganja rotiranjem pri 300°C, dimenzije 3 x 3 μm^2



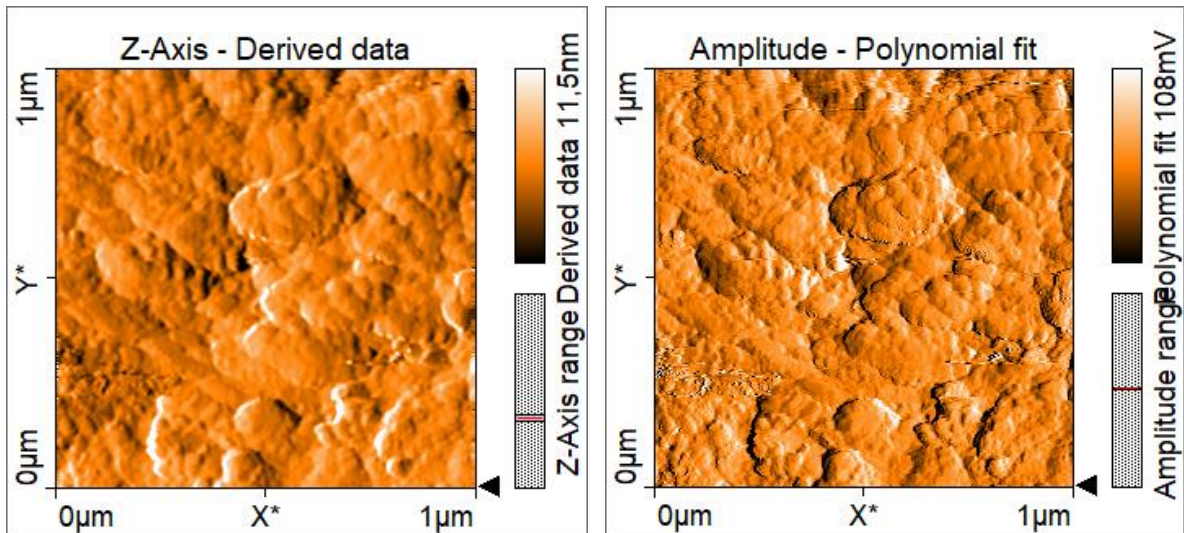
Slika 17. AFM mikrografije nanoštapića na početnom sloju dobivenom metodom oblaganja rotiranjem pri 300°C, dimenzije 10 x 10 μm^2



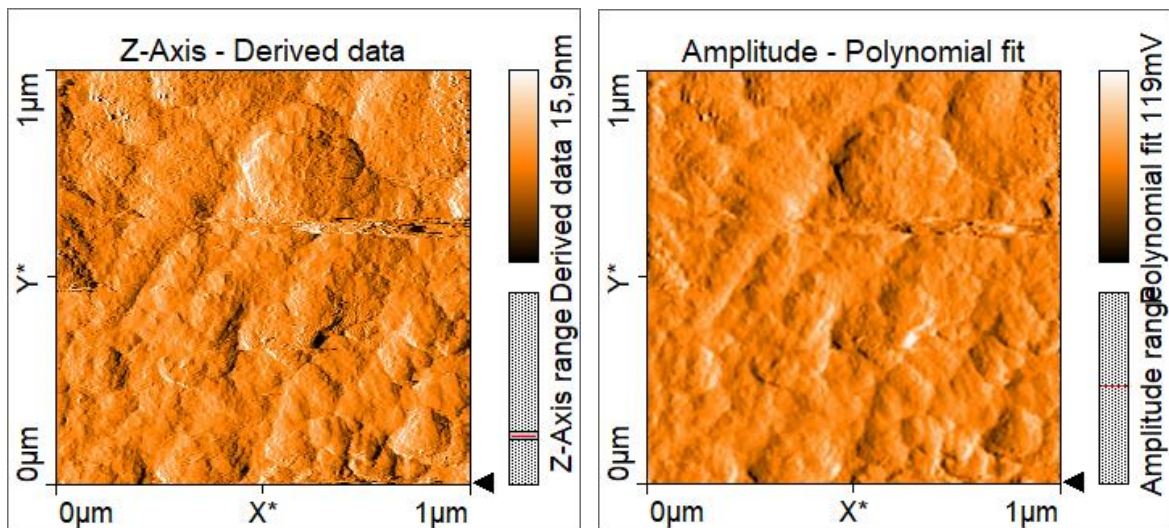
Slika 18. AFM mikrografije nanoštapića na početnom sloju dobivenom metodom oblaganja rotiranjem pri 450°C, dimenzije 3 x 3 μm^2



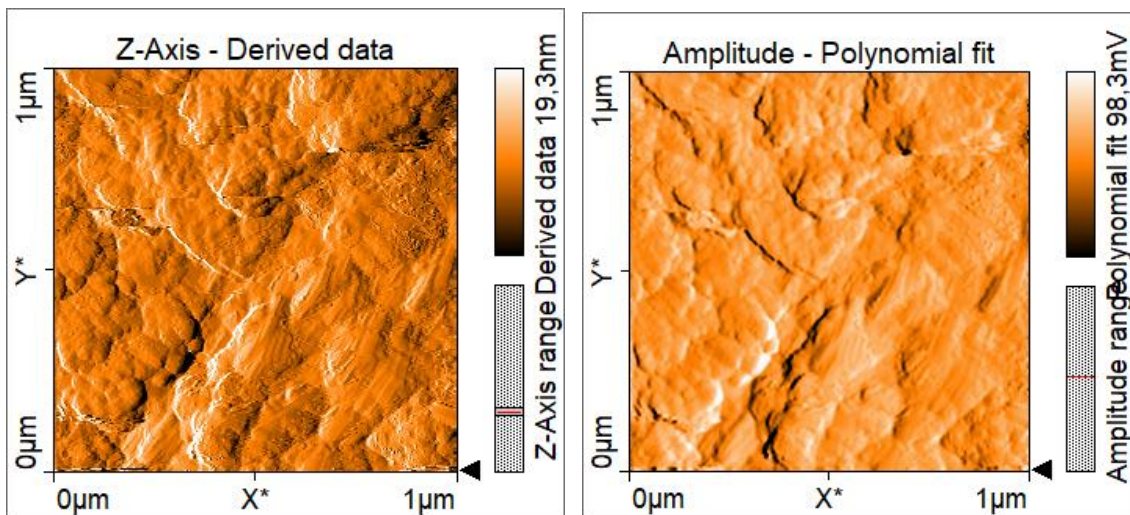
Slika 19. AFM mikrografije nanoštapića na početnom sloju dobivenom metodom oblaganja rotiranjem pri 450°C, dimenzije 10 x 10 μm^2



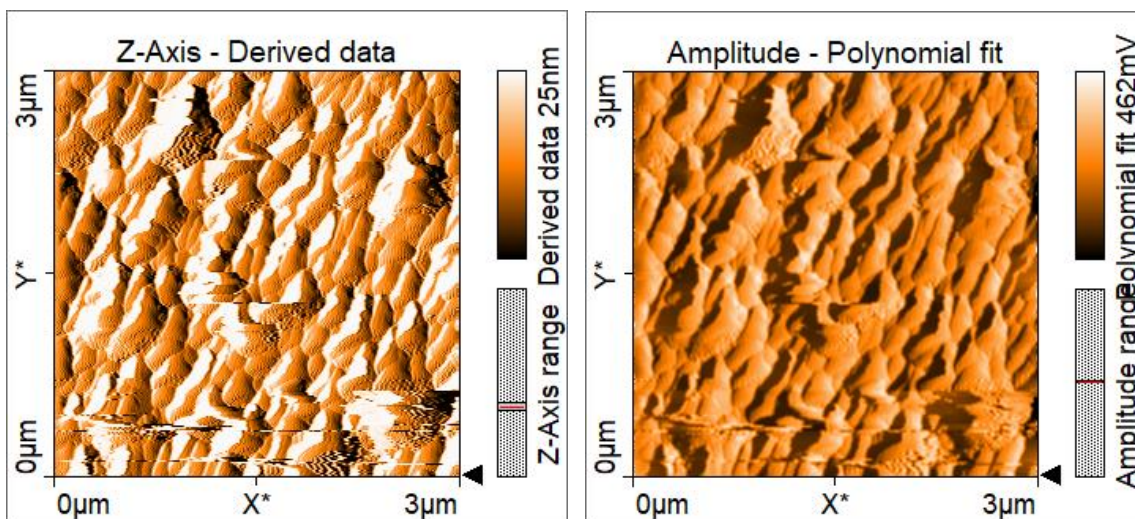
Slika 20. AFM mikrografije početnog sloja dobivenog metodom ablacije iskrom pri protoku 3 L/min, dimenzije $1 \times 1 \mu\text{m}^2$



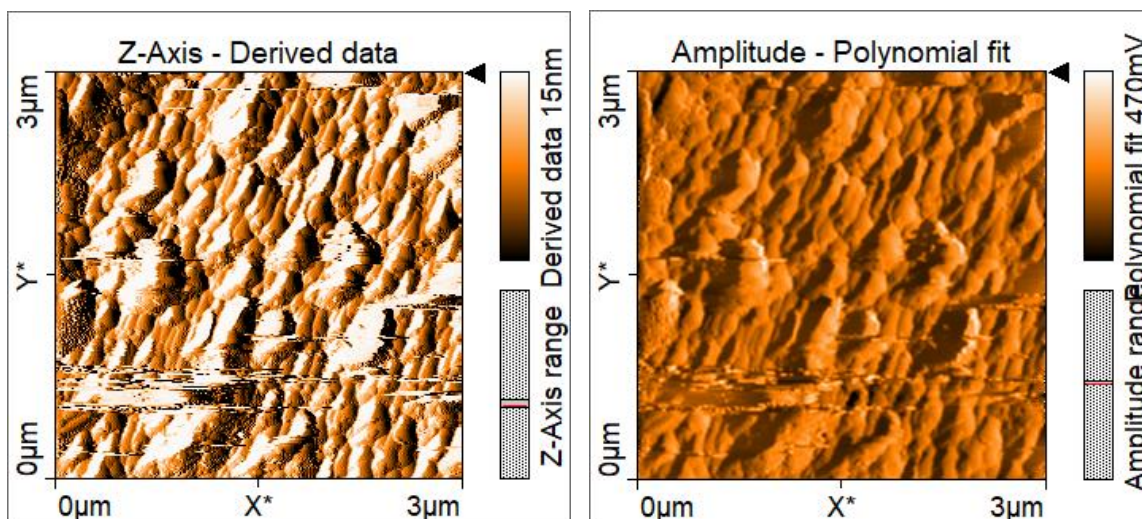
Slika 21. AFM mikrografije početnog sloja dobivenog metodom ablacije iskrom pri protoku 5 L/min, dimenzije $1 \times 1 \mu\text{m}^2$



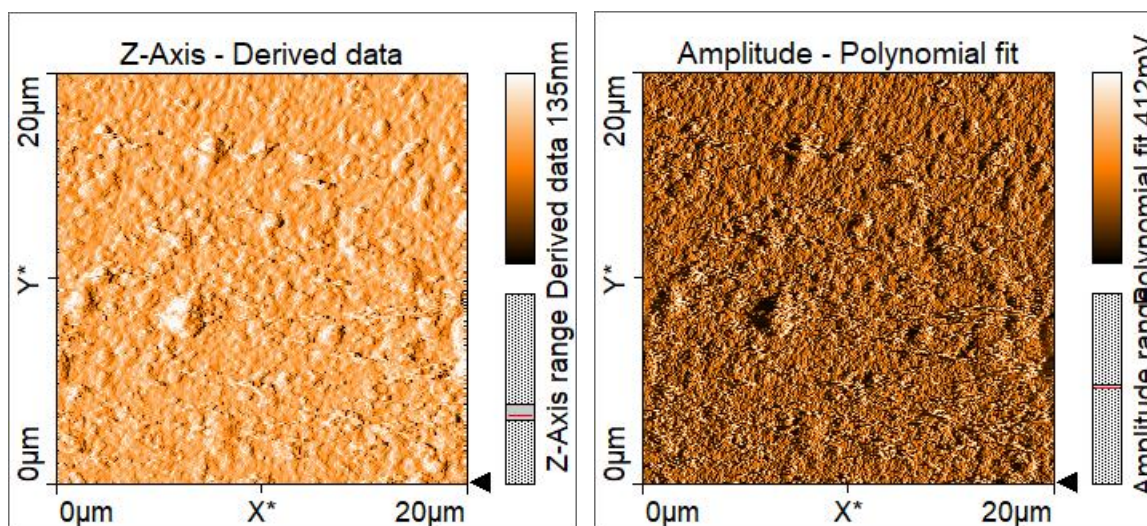
Slika 22. AFM mikrografije početnog sloja dobivenog metodom ablacije iskrom pri protoku 10 L/min, dimenzije 1 x 1 μm^2



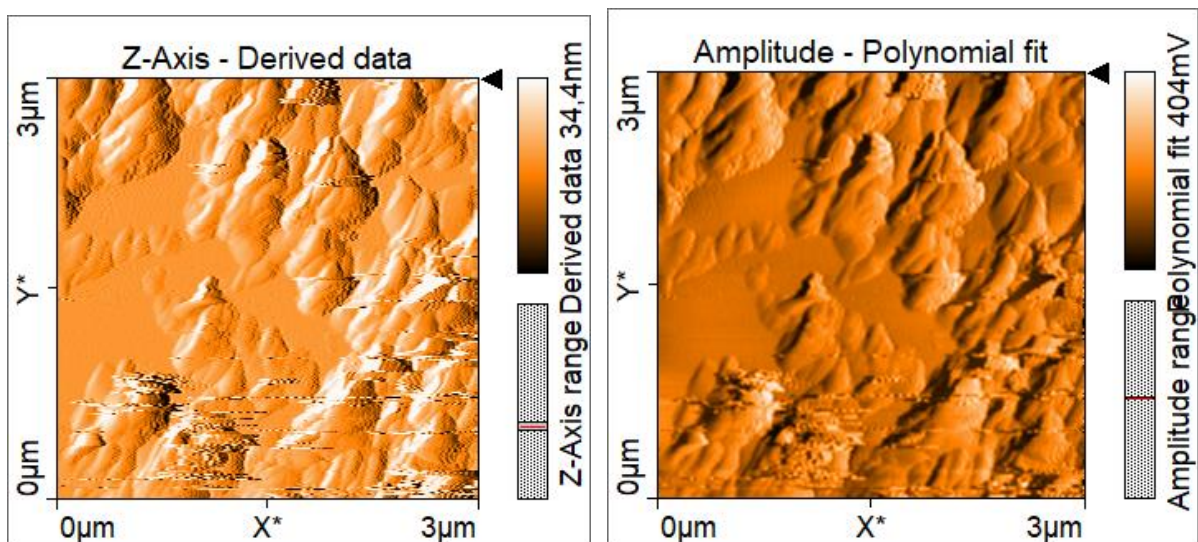
Slika 23. AFM mikrografije nanoštapića na početnom sloju dobivenom metodom ablacije iskrom pri protoku 3 L/min, dimenzije 3 x 3 μm^2



Slika 24. AFM mikrografije nanoštapića na početnom sloju dobivenom metodom ablacije iskrom pri protoku 5 L/min, dimenzije 3 x 3 μm^2



Slika 25. AFM mikrografije nanoštapića na početnom sloju dobivenom metodom ablacije iskrom pri protoku 5 L/min, dimenzije 20 x 20 μm^2



Slika 26. AFM mikrografije nanoštapića na početnom sloju dobivenom metodom ablacije iskrom pri protoku 10 L/min, dimenzije 3 x 3 μm^2

U tablici 2. prikaz je vrijednosti hrapavosti površine uzoraka, S_q , za pripadajuće uzorke.

Tablica 2. Vrijednosti hrapavosti površine uzoraka, S_q , dobivene softverom *Nanosurf*

Uzorak	Hrapavost, S_q /nm
Početni sloj, spin-coating, 150°C, 1x1 μm^2	0,6977
Početni sloj, spin-coating, 300°C, 1x1 μm^2	0,2830
Početni sloj, spin-coating, 450°C, 10x10 μm^2	4,6314
NR, spin-coating, 150°C, 3x3 μm^2	4,7840
NR, spin-coating, 150°C, 10x10 μm^2	12,4760
NR, spin-coating, 300°C, 3x3 μm^2	5,1311
NR, spin-coating, 300°C, 10x10 μm^2	11,5060
NR, spin-coating, 450°C, 3x3 μm^2	6,1693
NR, spin-coating, 450°C, 10x10 μm^2	16,1500
Početni sloj, ablacija iskrom, 3 L/min, 1x1 μm^2	1,7178
Početni sloj, ablacija iskrom, 5 L/min, 1x1 μm^2	2,4831
Početni sloj, ablacija iskrom, 10 L/min, 1x1 μm^2	3,2723
NR, ablacija iskrom, 3 L/min, 3x3 μm^2	7,4161
NR, ablacija iskrom, 5 L/min, 3x3 μm^2	5,9074
NR, ablacija iskrom, 5 L/min, 20x20 μm^2	21,4030
NR, ablacija iskrom, 10 L/min, 3x3 μm^2	6,2738

Uzorak početnog sloja dobivenog metodom oblaganja rotiranjem pri 450°C ima najveću hrapavost u odnosu na one dobivene pri drugim temperaturama, što znači da je tamo ZnO najviše iskristalizirao, a to se može uočiti i na mikrografijama i na difraktogramima. Iz AFM mikrografija se može naslutiti da su nanoštapići izrasli u paralelne kristale.

Generalno gledano, može se primjetiti kako na uzorku početnog sloja dobivenog kristalizacijom na 450 °C dolazi do rasta kristala drastično različite morfologije od ostala dva sloja koji nemaju nekakvu definiranu mikrostrukturu. S obzirom na to da je kristalnost početnog sloja vrlo važna za pravilan rast nanoštapića, iz ovoga možemo zaključiti kako je kristalnost važna dokle god je zadržana određena glatkoća površine, odnosno niska površinska hrapavost. Kao što se može primjetiti iz difrakcije te iz AFM mikrografija, uzorak dobiven iz početnog sloja tretiranog na 300 °C pokazuje puno viši intenzitet (002) refleksije od ostalih uzoraka nanoštapića i to može biti iz dva razloga: više materijala ili bolja složenost štapića. S obzirom na to da su svi filmovi podvrgnuti sintezi jednako dugo te su svi početni slojevi napravljeni identične debljine, jedino što može objasniti ovo povećanje intenziteta je bolja preferirana orijentiranost kristala koja se manifestira u većem broju (002) refleksija paralelnih sa substratom. To dovodi do zaključka da su nanoštapići pripremljeni iz početnog sloja na 300 °C najparalelniji, odnosno najpravilnije posloženi jedni u odnosu na druge.

Vrijednosti hrapavosti površine kod uzoraka dobivenih metodom ablacije iskrom vrlo su slične, što se može uočiti i na AFM mikrografijama gdje uzorci izgledaju vrlo slično. Može se zaključiti da je upotrebom metode ablacije iskrom za sintezu nanostrukture teško kontrolirati hrapavost površine jer su dobivena 3 slična filma prilikom sinteze s 3 različita uvjeta. Također, vidljivo je da je nastankom nanoštapića u svim slučajevima raste i hrapavost površine uzorka.

5. ZAKLJUČAK

Ovim radom usporedila su se dva različita pristupa pripreve predložaka za rast tankih filmova nanostrukturiranoga ZnO. Metode kojima su pripremljeni početni slojevi ZnO su metoda ablacije iskrom i metoda oblaganja rotiranjem. Za daljni rast nanoštapića poslužila je kemijska metoda taloženja iz otopine. Uzorci su se zatim karakterizirali dvjema metodama, rendgenskom difrakcijskom analizom i mikroskopijom atomskih sila.

Iz karakterizacije uzoraka rendgenskom difrakcijskom analizom pri malom upadnom kutu može se zaključiti da je upotrebom obje metode moguće napraviti početne slojeve koji zadovoljavaju uvjete za daljni rast nanoštapića. Također, optimalna temperatura za rast nanoštapića kod metode oblaganja rotiranjem je 300°C budući da pokazuje najintenzivniji pik, što podrazumijeva najpravilnije složene kristale.

Iz AFM mikrografija vidljivo je da su uzorci dobiveni metodom ablacije iskrom izgledom slični, bez obzira što su dobivenim pri različitim protocima. Kod uzoraka dobivenim metodom oblaganja rotiranjem, hrapavost površine uzoraka raste porastom temperature.

6. LITERATURA

- ¹ Mekuye, B. A., Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select*, 4(8), 2023.
- ² Findik, F., Nanomaterials and their applications. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences (PEN)*, 9(3), 2021.
- ³ Ivanković, M., Nanomaterijali i nanoproizvodi – mogućnosti i rizici. *Polimeri: Časopis za plastiku i gumu*, 32(1), (2011) str. 23–28.
- ⁴ Murphy, C. J., & Coffey, J. L., Quantum dots: A primer. *Applied Spectroscopy*, 56(1), 2002. str. 16A–27A.
- ⁵ en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide (pristup 06.07.2024.)
- ⁶ Wöll, C., The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. *Progress in Surface Science*, 82(2), (2007). str. 55–120.
- ⁷ isunskincare.fr/pages/the-history-of-skincare (pristup 07.07.2024.)
- ⁸ Panžić, I., Razvoj nanostrukturiranih ZnO/TiO₂ tankih filmova za fotonaponske i fotokatalitičke primjene. Doktorski rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2021.
- ⁹ Zhou, X.-Q., Wang, Y., & Liu, J., Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, modification, and applications in food and agriculture. *Processes*, 11(4), 2023., str. 1193
- ¹⁰ Minami, T., Nanto, H., & Takata, S., Highly conductive and transparent aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1984.
- ¹¹ Kifer, L., Priprava ZnO nanočestica sol-gel postupkom. Završni rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.
- ¹² Abdulrahman, A. F., Ghanem, M., Alshammari, A. M., & Almutairi, A., Impact of radio frequency plasma power on the structure, crystallinity, dislocation density, and the energy band gap of ZnO nanostructure. *ACS Omega*, 6(47), 2021.
- ¹³ Harish, V., Rao, T. R., & Kumar, P., Nanoparticle and nanostructure synthesis and controlled growth methods. *Nanomaterials*, 12(18), 2022. str. 3226.
- ¹⁴ Arole, V. M., & Munde, S. V., Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches – an overview, 2014., str. 89-93
- ¹⁵ www.apexicindia.com/technologies/dip-coating-technology (pristup 10.07.2024)

- ¹⁶ Yilbas, B. S., Kumar, S., & Muthu, K., Chapter 3 - Surfaces for self-cleaning. In Self-cleaning of surfaces and water droplet mobility, 2019., str. 45–98
- ¹⁷ Zhou, X.-Q., Wang, Y., & Liu, J., Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, modification, and applications in food and agriculture. *Processes*, 11(4), 2023. str. 1193.
- ¹⁸ Kulkarni, S. K., *Synthesis of nanomaterials—I (Physical methods)*. Springer EBooks, 2014.
- ¹⁹ Bafti, A., & Radovanović-Perić, F., *Anorganski nemetalni materijali: Skripta za vježbe*, 2024.
- ²⁰ Rennen, E. A. J., Boeije, M. F. J., & Schmidt-Ott, A., Application domains of <20 particles and the role of the spark discharge generator. In *Spark ablation: Building blocks for nanotechnology*, Singapore, 2020. str. 1.48
- ²¹ www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction (pristup 12.07.2024.)
- ²² <https://physicsfeed.com/post/xrd-working-and-application/> (pristup 12.07.2024.)
- ²³ Midenjak, A., *Metode sinteze i karakterizacije ZnO nanostrukture za biomedicinsku primjenu*, 2020.
- ²⁴ Šimičić, D., *Istraživanje materijala pomoću raspršenja x-zraka. Završni rad*. Split. Prirodoslovno-matematički fakultet, 2015.
- ²⁵ <https://byjus.com/physics/braggs-law/> (pristup 13.07.2024)
- ²⁶ struna.ihjj.hr/naziv/difraktometar/19306/ (pristup 15.07.2024.)
- ²⁷ Toby, B. H., Grazing-incidence X-ray diffraction: Principles and applications in thin film characterization. *Journal of Applied Crystallography*, 34(2), 2001. str. 147–156
- ²⁸ Stabrawa, I., Kubala-Kukuś, A., Banaś, D., Pepponi, G., Braziewicz, J., Pajek, M., & Teodorczyk, M., Characterization of the morphology of titanium and titanium (IV) oxide nanolayers deposited on different substrates by application of grazing incidence X-ray diffraction and X-ray reflectometry techniques. *Thin Solid Films*, 671, 2019., str. 103–110
- ²⁹ Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C., Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9), 1986. str. 930–933.
- ³⁰ Meyer, E. Atomic force microscopy. *Progress in Surface Science*, 41(1), 1992., str. 3–49.
- ³¹ <https://scienceinfo.com/atomic-force-microscopy-instrumentation/> (pristup 14.07.2024.)
- ³² Farooqi, M. M. H., & Srivastava, R. K. Effect of annealing temperature on structural, photoluminescence, and photoconductivity properties of ZnO thin film deposited on glass

substrate by sol–gel spin coating method. Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences, 90(5), 2019., str. 845–859.