

Sinteza i karakterizacija ZnO nanostruktura

Šajnović, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:970287>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-30**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Šajnović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Šajnović

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA ZnO NANOSTRUKTURA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Dr. sc. Željka Petrović, znanstvena suradnica

Dr. sc. Jozefina Katić, znanstvena suradnica

Zagreb, srpanj 2016.

Zahvale

Zahvaljuem se svojoj voditeljici rada doc. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na ukazanom povjerenju, svakom savjetu, slobodno ustupljenom vremenu i prilici koju mi je pružila, povezavši me s dr. sc. Željkom Petrović.

Veliku zahvalnost, također, želim iskazati dr. sc. Željki Petrović na svakom trenutku koji je provela radeći samnom na ovom završnom radu, na svakom savjetu, strpljenju koje mi je iskazala, jer uz nju sam naučio ne samo što znači biti dobar kemičar, nego i dobar čovjek.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na potpori i razumijevanju koje su mi pružili tijekom školovanja.

Također, želim se zahvaliti Institutu Ruđer Bošković što mi je omogućio sve potrebno za rad na ovom završnom radu.

Završni rad je izrađen pod vodstvom dr. sc. Željke Petrović, znanstvene suradnice u Laboratoriju za sintezu novih materijala Zavoda za kemiju materijala Instituta Ruđer Bošković.

SADRŽAJ

SAŽETAK ABSTRACT

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Uvod o ZnO.....	3
2.2. Kristalna struktura ZnO.....	4
2.3. Metode sinteze ZnO.....	6
2.4. Svojstva ZnO.....	7
2.4.1. Kemijska svojstva.....	7
2.4.2. Poluvodička svojstva.....	8
2.4.3. Mehanička svojstva.....	9
2.4.4. Termička svojstva.....	9
2.5. Primjena ZnO.....	10
2.6. Instrumentalne metode.....	13
2.6.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).....	13
2.6.2. Ultraljubičasta / vidljiva spektroskopija (UV–Vis).....	15
2.6.3. Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE–SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS).....	16
2.6.4. Rendgenska difrakcija (XRD).....	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	21
3.1. Kemikalije i otopine.....	21
3.2. Kemijski reaktor.....	21
3.3. Sinteza uzoraka ZnO.....	22
3.4. Karakterizacija uzoraka ZnO.....	24
3.4.1. Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE–SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS).....	24
3.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).....	25
3.4.3. Rendgenska difrakcija (XRD).....	25
3.4.4. Ultraljubičasta / vidljiva spektroskopija (UV–Vis).....	26
4. REZULTATI.....	27
4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).....	27
4.1.1. Sinteza ZnO iz $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	27
4.1.2. Sinteza ZnO iz $ZnCl_2$	28
4.2. Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE–SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS).....	29
4.2.1. Sinteza ZnO iz $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	29
4.2.2. Sinteza ZnO iz $ZnCl_2$	32
4.3. Rendgenska difrakcija (XRD).....	35
4.3.1. Sinteza ZnO iz $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	35
4.3.2. Sinteza ZnO iz $ZnCl_2$	36
4.4. Ultraljubičasta / vidljiva spektroskopija (UV–Vis).....	37
4.4.1. Sinteza ZnO iz $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	37
4.4.2. Sinteza ZnO iz $ZnCl_2$	38

5. RASPRAVA.....	39
5.1. Kvalitativna identifikacija sintetiziranih uzoraka – FTIR.....	39
5.2. Morfologija, kemijski sastav i mehanizam formiranja čestica ZnO – FE – SEM i EDS.....	39
5.3. Struktura i strukturni parametri čestica ZnO – rendgenska difrakcija (XRD).....	44
5.4. Optička i poluvodička svojstva čestica ZnO – UV/Vis spektroskopija.....	48
6. ZAKLJUČAK.....	51
7. POPIS SIMBOLA.....	52
8. LITERATURA.....	53

ŽIVOTOPIS

SAŽETAK

Istraživanja provedena u ovom radu bila su usmjerena na sintezu i karakterizaciju nanostrukturiranih čestica ZnO. Hidrotermički postupak odabran je kao jednostavan, reproducibilan i ekološki prihvatljiv postupak sinteze čestica ZnO. Kao izvori Zn^{2+} iona poslužile su $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ i $ZnCl_2$ soli, a kao otapalo upotrijebljena je voda uz dodatak 25% otopine NH_3 . Sinteze su provedene pri temperaturi, $T = 160$ °C u vremenu od 2, 4 i 24 sata. Nakon izolacije i sušenja u vakuumu, dobiveni bijeli talozi karakterizirani su 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).

Prema FE-SEM rezultatima svi sintetizirani uzorci su u formi štapića heksagonske strukture koji su izgrađeni od osnovnih građevnih jedinica-kristalita sfernog oblika i nanometarskih dimenzija. XRD rezultatima je, za sve sintetizirane uzorke, potvrđena čista heksagonska vurcitna struktura ZnO što je omogućilo određivanje strukturnih parametara kristalne rešetke i volumena jedinične ćelije. Iz UV/Vis spektara određena su optička svojstva čestica ZnO te su izračunate vrijednosti energijskog procijepa, E_{bg} .

Ključne riječi: ZnO, hidrotermički postupak sinteze, FE-SEM, EDS, FT-IR, XRD, UV/Vis

ABSTRACT

Synthesis and characterization of nanostructured ZnO particles were the focus of investigations in this work. The hydrothermal route was chosen as a simple, reproducible and environmental friendly synthesis procedure of ZnO formation. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and ZnCl_2 salts were used as precursors and water as a solvent. 25% NH_3 solution was used to adjust pH of solution. The temperature of the synthesis was, $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ and duration time was 2, 4 and 24 hours. The white vacuum dried precipitates 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).

FE-SEM results have shown that all samples are in the form of hexagonal rods made of the basic building blocks - spherical crystallites of nanometer dimensions. The hexagonal wurtzite structure of ZnO was confirmed for all samples according to the XRD results. The structural parameters and the unit cell volume were calculated.

Optical properties of ZnO particles were determined from the UV/Vis spectroscopy measurements and band gap values, E_{bg} were calculated for all prepared samples.

Key words: ZnO, hydrothermal synthesis, FE-SEM, EDS, FT-IR, XRD, UV/Vis

1. UVOD

ZnO kao vrlo važan tehnološki materijal nalazi primjenu i u tradicionalnim i naprednim tehnologijama zbog brojnih povoljnih karakteristika. Poluvodički je materijal s vrijednošću energijskog procijepa od 3,37 eV što ga čini pogodnim za primjenu u optoelektronici. Transparentan je vidljivom dijelu elektromagnetskog zračenja i njegova vodljivost može biti znatno povećana dopiranjem, ugradnjom stranih iona u njegovu strukturu. Osjetljiv je na različite plinove poput etanola (C_2H_5OH), acetilena (C_2H_2) i ugljičnog monoksida (CO), što ga čini potencijalnim kandidatom za izradu plinskih senzora. Zbog biokompatibilnosti i netoksičnosti koristi se i u biomedicinske svrhe. Kemijski je stabilan i vrlo ekološki prihvatljiv materijal [1,2].

ZnO nalazi se i dalje u središtu brojnih istraživanja. Posebnu pažnju zauzimaju različite nanostrukturirane morfologije ZnO poput nanožica [3], nanoštapića [4], tetrapoda [5], nanovrpce [6], a u novije vrijeme istražuju se i nove morfologije poput hijerarhijskih struktura, tubularnih nanostrukture, nanoprstenova, itd [7].

Spomenute nanostrukture odlikuje čitav niz jedinstvenih svojstava od strukturnih, električkih, mehaničkih, kemijskih pa sve do optičkih. Navedena svojstva direktna su posljedica površinskih i kvantnih efekata koji dolaze do izražaja smanjenjem dimenzija ZnO na nano skalu. Nanostrukturirani ZnO već se koristi u brojnim naprednim tehnologijama poput akustičnih zvučnih filtera, fotodetektora, dioda, solarnih ćelija, senzora itd. [1]. Njegova specifična primjena prvenstveno ovisi o njegovoj nanostrukтури na koju se izravno može utjecati odabirom metode sinteze (sol-gel, hidrotermički, solvotermički i mikrovalni postupak, elektroispredanje, depozicija iz parne faze itd.) te eksperimentalnim uvjetima (vrsta i koncentracija prekursora-metalne soli koja služi kao izvor Zn^{2+} iona, pH, temperatura, dodatak površinski aktivnih tvari) [1]. Međutim, još uvijek nije u potpunosti razjašnjen utjecaj i povezanost sintetskog postupka na rezultirajuća svojstva nanostrukturiranih uzoraka ZnO pa je i to jedan od razloga velikog interesa za daljnja istraživanja.

Poznato je da je sinteza oksidnih materijala iz parne faze vrlo skupa i složena za razliku od sinteze iz vodenih otopina. Među sintetskim postupcima iz vodenog medija posebno se ističe hidrotermički postupak koji je vrlo atraktivan zbog jednostavnosti izvedbe te netoksičnosti za okoliš jer se kao otapalo koristi voda.

U ovom radu istraživanja su bila usmjerena na sintezu i karakterizaciju ZnO imajući na umu jednostavnost i nisku cijenu postupka dobivanja te netoksičnost za okoliš. Stoga je za sintezu uzoraka odabran hidrotermički postupak. Pripremljeni uzorci, u formi praha, karakterizirani su mikroskopskim i spektroskopskim tehnikama. Rezultati provedenih

karakterizacija omogućili su korelaciju utjecaja postupka sinteze i eksperimentalnih parametara na morfološka, strukturna i optička svojstva čestica ZnO.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Uvod o ZnO

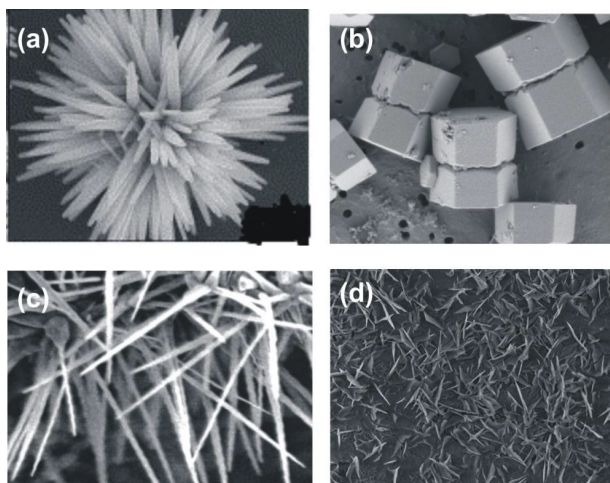
Pojam nanotehnologija prvi je upotrijebio japanski profesor Norio Taniguchi 1974. godine kako bi objasnio mehanizme procesa kod poluvodičkih materijala. Od tad pa sve do danas, nanotehnologija uzima sve veći zamah u različitim područjima znanosti i industrijske primjene. Temelji se na spoznaji da čestice materijala veličine od 1 do 100 nm pokazuju potpuno drugačija svojstva i ponašanje nego čestice istog materijala većih dimenzija [8].

Nanočestice, zbog vrlo malih dimenzija, imaju visok omjer površina/volumen koji raste sa smanjenjem njihovih dimenzija. Zbog toga posjeduju jedinstvena svojstva koja su ovisna i o sintetskom putu i eksperimentalnim uvjetima. Dobivanje nanočestica uniformne veličine i oblika nije jednostavan zadatak i zahtjeva kontrolu sintetskog postupka.

Prema literaturnim podacima, istražuju se različite vrste nanočestica poput metalnih, oksidnih i polimernih nanočestica. Među navedenim, najveći interes je usmjeren na nanočestice metalnih oksida zbog različitosti, funkcionalnosti i jedinstvenih svojstava.

Jedan od materijala koji je privukao pozornost mnogih znanstvenika zbog potencijalne primjene u elektronici, optici te drugim naprednim tehnologijama je nanostrukturirani ZnO koji se može javiti u jednodimenzijskim (1D), dvodimenzijskim (2D) i trodimenzijskim strukturama (3D), vidi sliku 2.1. 1D strukture predstavljaju najveću skupinu, a uključuju nanoštapiće, nanožice, nanovrpce, dok nanoploče, nanolimovi predstavljaju 2D strukture. Predstavnicima 3D struktura su nanocvjetovi, pahuljice i druge 3D strukture.

1D strukture ZnO odlikuje visoka termička i mehanička stabilnost, niska toksičnost, biorazgradljivost i biokompatibilnost pa se sve više istražuju kao potencijalni kandidati za izradu senzora, laserskih dioda, optičkih, električnih i elektroničkih uređaja, solarnih ćelija pa sve do primjena u biomedicini i zaštiti okoliša [1, 9-11].



Slika 2.1. Primjeri struktura ZnO: cvijet (a); dvostruki štapići (b); žice (c,d) [9].

2.2. Kristalna struktura ZnO

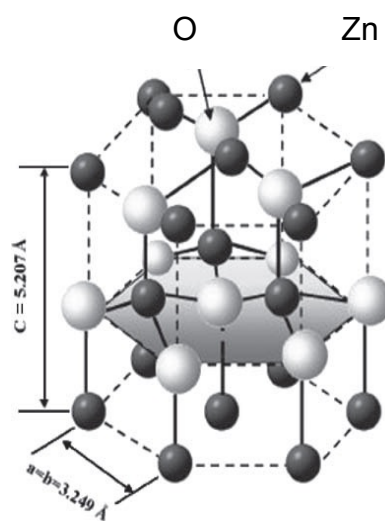
Kristal je čvrsto tijelo oblikom poliedra svojstvenog tvari od koje se sastoji. Slijedi da je tvar određena oblikom svojih kristala, odnosno tvari se razlikuju oblikom svojih kristala. Bridovi na kristalu sjecišta su dviju ploha pod stalnim kutom za dotičnu tvar, pa je položaj plohe određen bridovima kristala.

Poznato je sedam kristalnih sustava određenih duljinama osi a , b , c i kutovima među njima α, β, γ (α između b i c , β između a i c , γ između a i b) [12]:

1. triklinski, osi a , b , c , različite dužine, pod kutom α, β, γ , različite veličine;
2. monoklinski, osi a , b , c , različite dužine, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, odabire se $\beta > 90^\circ$;
3. rompski, osi a , b , c , različite dužine, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
4. tetragonski, osi $a = b$, c , kutovi $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
5. trigonski, osi $a = b = c$, kutovi $\alpha = \beta = \gamma$;
6. heksagonski, osi $a = b$, c , kutovi $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$;
7. kubični, osi $a = b = c$, kutovi $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Većinu binarnih poluvodičkih spojeva odlikuje kubična ili heksagonska vurcitna struktura u kojoj je svaki anion okružen s četiri kationa u kutovima tetraedra, i obrnuto. Ta tetraedarska koordinacija tipična je za sp^3 prirodu kovalentne veze, ali takvi materijali imaju i znatan ionizacijski karakter.

ZnO je poluvodič, koji pri standardnim uvjetima temperature i tlaka, kristalizira u vurcitrnoj strukturi s heksagonskom kristalnom rešetkom koja spada u $P6_3mc$ prostornu grupu (vidi sliku 2.2). 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 [10, 13].

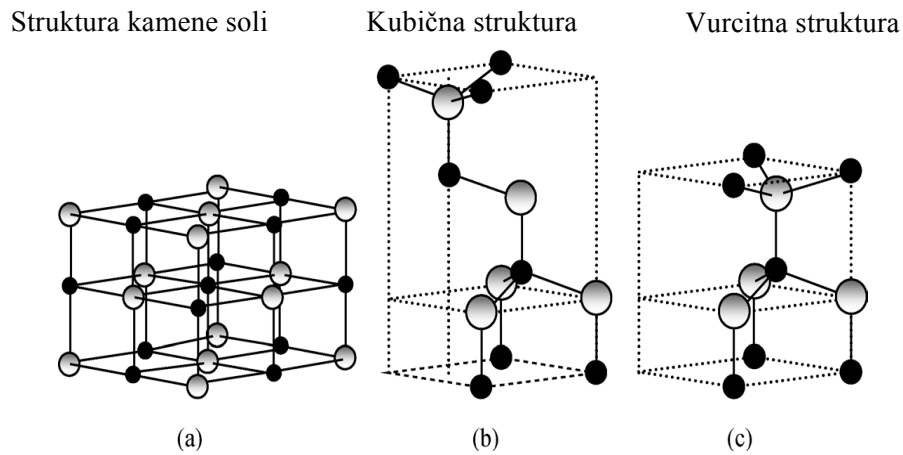


Slika 2.2. Model heksagonske vurcitrne strukture ZnO tetraedarske koordinacije. O atomi su prikazani većim, svjetlijim kuglicama, dok su Zn atomi tamniji i manji. [11]

Suprotno nabijeni ioni formiraju pozitivno nabijenu Zn-(0001) plohu (gornja ploha), a negativno nabijenu 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 [10].

Parametri heksagonske jedinične ćelije za idealnu vurcitrnu strukturu iznose: $a = 3,2495 \text{ \AA}$, $c = 5,2069 \text{ \AA}$, gustoća, $\rho = 5,605 \text{ g cm}^{-3}$, omjer $c/a = (8/3)^{1/2}$. Eksperimentalno određene vrijednosti omjera c/a za vurcitrnu strukturu ZnO kreću se od $1,593 - 1,6035 \text{ \AA}$ [10].

Osim vurcitne strukture ZnO, poznate su još i kubična te struktura kamene soli (NaCl) kao što je prikazano na slici 2.3. Modeliranjem i matematičkim proračunima potvrđena je i četvrta kristalna struktura ZnO u formi kubičnog cezijeveg klorida koja je moguća samo pri ekstremno visokim temperaturama, ali eksperimentalno još nije potvrđena [14].



Slika 2.3. Modeli kristalnih struktura ZnO: a) kamena sol, b) kubična i c) vurcitna struktura [15].

2.3. Metode sinteze ZnO

Niti jedan drugi materijal se ne javlja u toliko različitih struktura i morfologija kao što je slučaj sa nanostrukturiranim ZnO. Kao što je već spomenuto, može se javiti u formi nanožica, nanoštapića, nanoprstenova, nanovrpce, nanovlakana, nanoopruga, nanocvjetova i u drugim kompleksnim hijerarhijskim morfologijama. Za njihovu sintezu postoje različiti reakcijski postupci poput [9-11, 16]:

- sol-gel postupka,
- hidrotermičkog/solvotermičkog postupka,
- depozicije iz parne faze,
- elektroispredanja,
- mehanokemijskog postupka,
- termičke dekompozicije,
- precipitacije iz mikroemulzija,
- elektrodepozicije i mnogih drugih.

Hidrotermički postupak sinteze. Među spomenutim metodama najveći interes usmjeren je na sintezu iz otopine poput hidrotermičkog postupka [13, 17-18]. Hidrotermičku metodu sinteze ZnO prvi put je upotrijebio 1990. godine Andrés-Vergés [19], a 2000. godine Vayssieres koristi ovu metodu za rast nanoštapića ZnO na vodljivom staklu i Si podlozi [20].

Navedeni postupak je jeftin, jednostavan te ekološki prihvatljiv. Ne koriste se organska otapala, već voda, a sinteza se odvija pri povišenoj temperaturi, $T \leq 300$ °C te u relativno kratkim vremenima od 5 min do 3 dana. Sinteza se odvija u reaktoru-autoklavu u kojem se nalazi smjesa reaktanata i otapala. Reakcijska smjesa se postepeno zagrijava do određene temperature na kojoj se ostavlja određeno vrijeme (minute do dani). Tijekom grijanja reakcijske smjese dolazi do nukleacije i rasta kristala. Nakon proteklog vremena reakcijska smjesa odnosno produkt u formi praha se postepeno hladi na sobnu temperaturu [4,9].

Metalne okside, pripremljene ovim postupkom, odlikuje dobra kvaliteta, visok stupanj kristalnosti i visoka čistoća uzorka. Tijekom postupka sinteze ne dolazi do aglomeracije na makroskopskoj razini što je posljedica male brzine rasta, a veće topljivosti ZnO kristala [13]. Eksperimentalnim uvjetima sinteze poput sastava reakcijske smjese, koncentracije i prirode reaktanata, temperature, *pH*, vremena trajanja sinteze, dodatka površinski aktivnih tvari izravno se utječe na oblik i veličinu čestica kristala kao i na njihova specifična svojstva. Postupak hidrotermičke sinteze u kombinaciji s mikrovalnim postupkom se znatno može ubrzati, a gubitci energije su neznatni jer se mikrovalnim zračenjem postiže jednoliko zagrijavanje reakcijske smjese.

Kao što se može zaključiti dobivanje nanostukturiranih čestica ZnO nije lak zadatak već zahtijeva pomno planiranje, dizajn i kontrolu eksperimentalnih uvjeta, budući da njihova specifična primjena zahtijeva određenu morfologiju, oblik, veličinu, uniformnost te određena fizikalno-kemijska svojstva čestica.

2.4. Svojstva ZnO

2.4.1. 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 [21].

Otapanjem u kiselinama nastaju odgovarajuće Zn-soli:



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

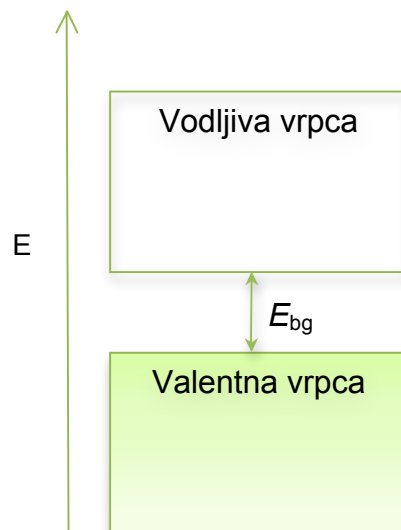


2.4.2. Poluvodička svojstva

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 2.4). 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 [22].



Slika 2.4. Prikaz elektronske strukture poluvodičkih materijala.

Vrijednost energijskog procijepa za ZnO, određena na temelju matematičkih kalkulacija, iznosi 3,77 eV. Vrijednost je u suglasnosti s eksperimentalno određenom vrijednošću od 3,37 eV, a još je bliža vrijednosti dobivenoj standardnim LDA kalkulacijama od ~3 eV. [10]

ZnO je poluvodič čija vodljivost može varirati od n-tipa do p-tipa vodljivosti. Prosječna koncentracija nosioca naboja iznosi $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. U slučaju n-tipa vodljivosti koncentracija elektrona, kao dominantnih nosioca naboja, iznosi $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, a u slučaju p-tipa vodljivosti koncentracija šupljina iznosi $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. [23]

Legiranje ZnO s drugim poluvodičkim materijalima poput MgO ili CdO mijenja njegovu elektronsku strukturu i utječe na valnu duljinu emisije ekscitona što je neophodno za izradu optoelektroničkih uređaja. Na primjer, legura $\text{Zn}(1-x)\text{Mg}x\text{O}$ and $\text{Zn}(1-y)\text{Cd}y\text{O}$ će pokazati znatno poboljšana poluvodička svojstva u usporedbi s čistim ZnO [10].

2.4.3. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva materijala uključuju tvrdoću, krutost, piezoelektričnu konstantu, Youngov modul elastičnosti, koeficijent naprežanja te graničnu čvrstoća. Čvrste tvari se deformiraju pod utjecajem vanjskih sila, a deformacija se opisuje naprežanjem. [15]

Youngov modul ZnO, mjeren pri $5,0 \pm 0,1 \text{ GPa}$ i pri dubini plastične deformacije od 300 nm, je gotovo konstantan i iznosi $E = 111,2 \pm 4,7 \text{ GPa}$. ZnO je relativno mekan materijal jer ima i nižu temperaturu tališta ($T_t = 1975 \text{ }^\circ\text{C}$) za razliku od nekih drugih materijala. [10,15]

2.4.4. Termička svojstva

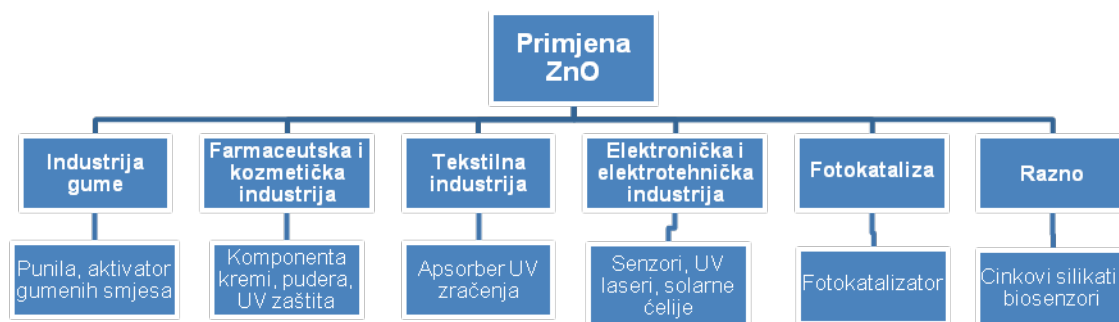
Kao kod svih čvrstih tvari, atomi u poluvodičima su u neprestanom gibanju i osciliraju oko svojih ravnotežnih položaja pri temperaturama različitim od nule. Amplituda vibracija povećava se s temperaturom, a termička svojstva poluvodiča određuju njegov odziv na promjenu temperature. Toplinsko rastezanje, specifična toplina i piroelektričnost predstavljaju standardna svojstva 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 [15].

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 $8 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ u temperaturnom području od 25 do 400 °C.

Toplinska vodljivost, κ ($\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) 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 $1 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [10]

2.5. Primjena ZnO

Zbog specifičnih fizikalno-kemijskih svojstava, ZnO je materijal koji se intenzivno upotrebljava u mnogim industrijskim proizvodnim procesima od proizvodnje boja, pigmenata, gume, podnih obloga, keramike preko farmaceutskih i kozmetičkih proizvoda do naprednih tehnoloških proizvoda poput LED dioda, solarnih panela i mnogih drugih. Na svjetskoj razini godišnje se proizvede 10^5 t ZnO. Na slici 2.5 navedene su glavne tehnološke primjene ZnO [9].



Slika 2.5. Tehnološke primjene ZnO.

Industrija gume. Velik dio proizvedenog ZnO troši se u proizvodnji gume. Budući je termička vodljivost čiste silikonske gume relativno niska, može se povećati dodatkom

termički vodljivih filtera od metalnog praha, metalnog oksida te anorganskih čestice. Od oksida vrlo često se za ovu svrhu koristi ZnO [9,10].

Farmaceutska i kozmetička industrija. Zbog antibakterijskih i dezinfekcijskih svojstava, ZnO se na široko upotrebljava u proizvodnji različitih farmaceutika u formi krema i masti, a nešto rjeđe u formi prašaka i tekućih pudera. Također se koristi kao komponenta zubnih pasta te kao dodatak prehrani. Zbog sposobnosti apsorpcije UVA i UVB zračenja, jednostavne apsorpcije u kožu te ne uzrokovanja kožnih iritacija, ZnO i TiO₂ istražuju se kao dodaci-UV apsorberi štetnog zračenja u kremama sa zaštitnim faktorima [9,10].

Poznato je da se Sunčevo zračenje sastoji od tri komponente: UV-A (320–400 nm), UV-B (290–320 nm) i UV-C (250–290 nm). Na UV-A komponentu otpada 95 % ukupnog Sunčevog zračenja te se smatra najopasnijim za ljudsko zdravlje jer je ~100 puta intenzivnije od UV-B komponente i prodire duboko u slojeve kože te uzrokuje rak. Stoga, za zaštitu kože tijekom izlaganja Suncu, potrebno je u kozmetičke formulacije dodati aditive koji imaju UV blokirajuća svojstva. Jedan od potencijalnih dodataka je nanostrukturirani ZnO koji ima sposobnost apsorpcije UV-A komponente zračenja. No, problem predstavlja fotokatalitička aktivnost ZnO koja ima za posljedicu generiranje reaktivnih kisikovih spojeva koji lako mogu oksidirati sastojke u kozmetičkim formulacijama. Jedan od načina rješenja ovog problema je modifikacija površine nanočestica ZnO silicijevim prevlakama koje inhibiraju fotokatalitičku aktivnost ZnO [11].

Tekstilna industrija. Tekstilna industrija pruža ogroman potencijal za komercijalizaciju nanotehnoloških produkata. Velik izazov predstavlja razvoj voodootpornog, UV nepropusnog tekstila te tekstila koji ima sposobnost samočišćenja. Nanostrukturirani ZnO u usporedbi sa *bulk* ZnO, osim biološke kompatibilnosti, znatno bolje propušta zrak i djelotvornije blokira UV zračenje. Stoga su nanostrukture ZnO vrlo atraktivne za razvoj UV zaštitnih premaza za tekstilna vlakna. Tako na primjer, hidrotermički pripremljene nanočestice ZnO na SiO₂-prevučenim pamučnim vlaknima pokazuju izuzetna UV blokirajuća svojstva. [24]. Nanožice ZnO formirane na pamučnim vlaknima odlikuje izuzetna hidrofobnost, UV blokirajući efekt te sposobnost samočišćenja. Ako se za dobivanje nanožica upotrijebi hidrotermička metoda potpomognuta mikrovalnim zračenjem i ako se nanožice naknadno funkcionaliziraju stearinskom kiselinom, kontaktni kut izmjeren na tako modificiranom tekstilnom vlaknu iznosi 150 ° što ukazuje na superhidrofobnost te su takva vlakna stabilna do četiri pranja [25].

Osim modifikacije prirodnih vlakana, nanostrukturirani ZnO je djelotvoran i za poliesterska vlakna.

Elektronička industrija. ZnO je, pri sobnoj temperaturi, poluvodički materijal sa širokim energijskim procijepom od 3,37 eV pa se može koristiti za izradu elektroničke opreme, preklopnika, UV svjetlosnih emitera, senzora, UV lasera i solarnih ćelija [26-28]. Pokazuje luminescencijski efekt (emisija svjetla uzrokovana elektromagnetskim zračenjem) pa se koristi za izradu FED uređaja (displeja s emisijom elektrona s poljem) poput televizora. Budući je poluvodički materijal, tanke filmove ZnO odlikuje visoka vodljivost i odlična propusnost za vidljivi dio spektra pa se koristi za izradu svjetlo-propusnih elektroda u solarnim baterijama, a obećavajući je materijal za izradu uređaja koji emitiraju UV svjetlo [29].

Fotokataliza. Područje fotokatalize intenzivno se istražuje posljednjih godina. Proces se temelji na stvaranju elektron-šupljina para reakcijom oksidacije ili redukcije na površini katalizatora pod djelovanjem svjetla. U prisutnosti fotokatalizatora, organsko zagađivalo poput bojila može biti izravno oksidirano fotogeneriranim šupljinama ili neizravno reakcijom s karakterističnim reaktivnim skupinama, na primjer hidroksi radikalima, OH·, nastalim u otopini. Najčešće upotrebljavani katalizatori su TiO₂ i ZnO. TiO₂ pokazuje fotokatalitičku aktivnost ispod intenziteta UV svjetla, a ZnO pokazuje sličnu ili superiornu aktivnost [30].

Senzori. Koristi se kao aktivna komponenta plinskih senzora. Radna temperatura nanostrukturiranog ZnO je oko 300 °C, a osjetljivost ovisi o poroznosti i veličini kristalita. Što su dimenzije nanočestica manje, osjetljivost raste. Najčešće se koristi za detekciju CO i CO₂ u minama i alarmnim uređajima, ali se koristi i za detekciju H₂, SF₆, C₄H₁₀, C₂H₅OH [31].

Prema danas dostupnim literaturnim podacima evidentno je da se ZnO može klasificirati kao multifunkcionalni materijal zahvaljujući svojstvima poput kemijske stabilnosti, male električne konstante, širokog spektra apsorpcije zračenja te fotokatalitičke aktivnosti. Očekuje se da će znanstveni interes za ZnO i dalje rasti što će dovesti do novih mogućnosti njegove primjene.

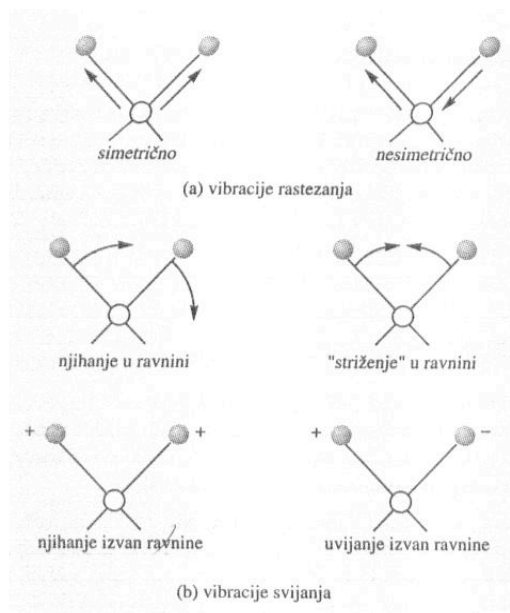
2.6. Instrumentalne metode

2.6.1. 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 O₂, N₂ i Cl₂ 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 [32-33].

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 2.6).



Slika 2.6. Načini molekularnih vibracija. Znak (+) prikazuje kretanje atoma prema čitatelju, a znak (-) kretanje od čitatelja [32].

Rastezna vibracija periodično međusobno primiče i odmiče atome, dok vibracija savijanja uzrokuje promjenu kuta veze sa zajedničkim atomom ili pomak skupine atoma u odnosu na ostatak molekule koji miruje [32-33].

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. [34,35].

Broj uspješnih apsorpcija je iskazan valnim brojem (ν), odnosno recipročnom vrijednošću valne duljine (λ) [33]. Frekvencija, valna duljina i energija zračenja povezane su sljedećim relacijama:

$$c = \nu \cdot \lambda \quad (2.4)$$

gdje su: c – brzina svjetlosti, $3,0 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
 λ – valna duljina, m
 ν – frekvencija, Hz

Energija jednog mola fotona:

$$E = h \cdot \nu \cdot L \quad (2.5)$$

gdje su: E – energija, J
 h – Plankova konstanta, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
 L – Avogadrova konstanta, $L = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

IR spektar prikazuje ovisnost apsorpcije (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 vrpca za pojedine funkcionalne skupine.

2.6.2. 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 [36].

Ultraljubičasto-vidljivi spektar prikazuje ovisnost intenziteta apsorpcije ili transmitancije o valnoj duljini zračenja za ispitivani uzorak. Najčešće se u spektrima javlja nekoliko širokih vrpca. Razlog širenju vrpca (*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.

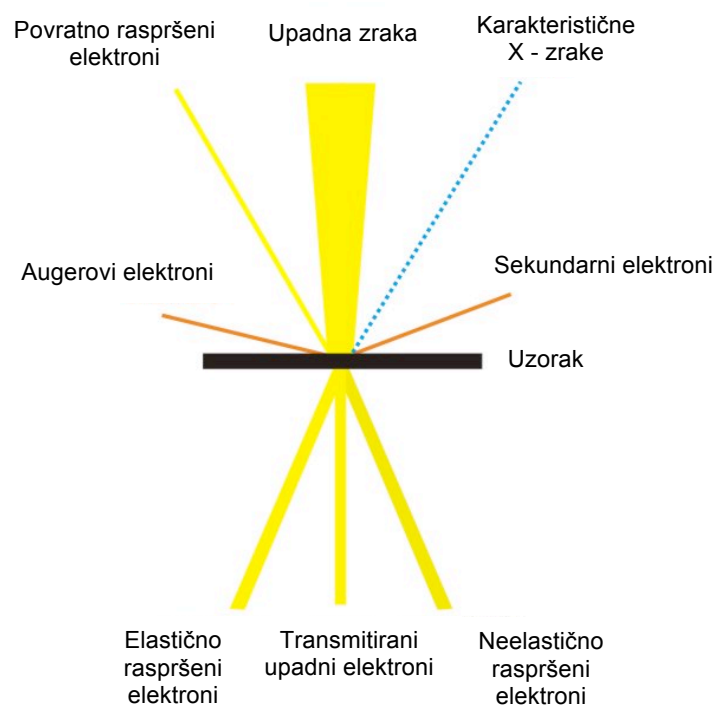
Pojava apsorpcijske vrpce pri određenoj valnoj duljini ukazuje na prisutnost određenih *kromofora*. Kromofor je molekulska skupina koja sadrži π -vezu, na primjer: karbonilna (-CO), karboksilna (-COOH) ili amidna (-NH₂) skupina. Valna duljina maksimuma apsorpcije kao i intenzitet apsorpcije određeni su okruženjem kromofora u strukturi uzorka, otapalom/matricom u kojoj je uzorak dispergirani, koncentracijom, temperaturom i *pH* [33, 36,37].

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 [37].

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, TiO₂ te spojeva na bazi silicija važnih za primjenu u nanotehnologijama i solarnim ćelijama [22].

2.6.3. 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 2.7) [38].



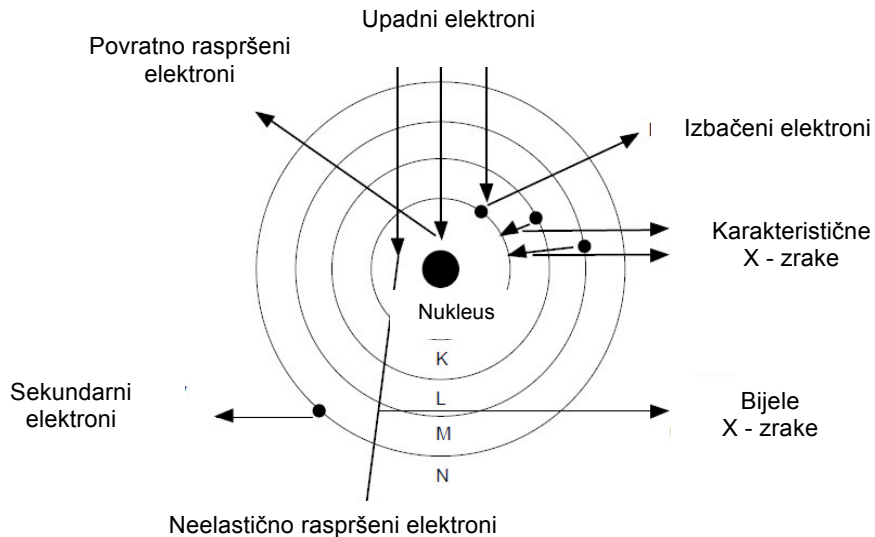
Slika 2.7. Signali koji se javljaju pri interakciji elektrona s uzorkom [38].

Od navedenih signala za SEM su najvažniji [39]:

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 2.8). 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 2.8. Raspršenje elektrona i formiranje X – zraka [39].

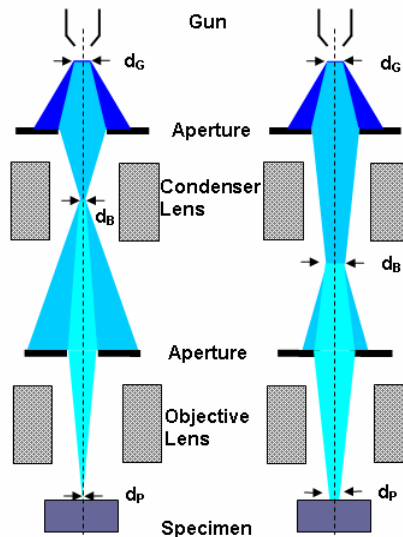
Povratno raspršeni elektroni su elektroni primarnog snopa koji su elastično raspršeni od jezgre uzorka (vidi sliku 2.8). Ti elektroni su korisni za snimanje površine uzorka kada u uzorku postoji razlika u njihovim atomskim brojevima. Elementi malog atomskog broja daju nisku emisiju povratno raspršenih 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 [39].

Princip rada elektronskog mikroskopa (slika 2.9). 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 (*condenser 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 2.9. Pojednostavljeni prikaz rada SEM [39].

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.[39]

Metoda se temelji na [39]:

(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.

2.6.4. Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgenska difrakcija (XRD) je metoda za određivanje kristalne strukture s pomoću ogiba ili difrakcije rendgenskih zraka kristalom [40].

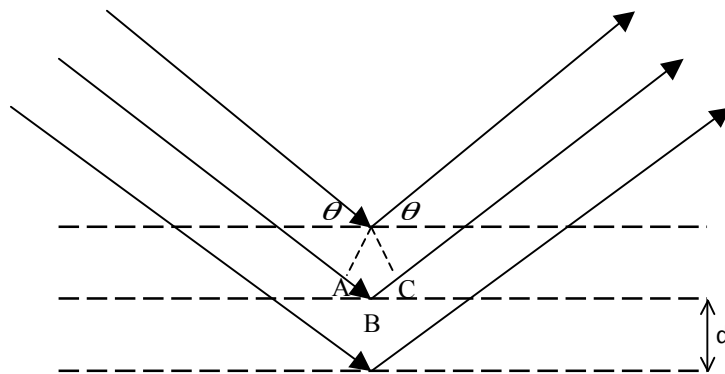
Ogib ili difrakciju svjetlosti otkrio je, u prvoj polovici 17. stoljeća, talijanski fizičar F.M. Grimaldi kao neočekivanu pojavu, jer se znalo, po iskustvu, da se svjetlost širi pravocrtno, a ne "iza ugla". Pojavu da se svjetlost prolaskom kroz usku pukotinu proširi na jednu i drugu stranu pukotine, 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 [12].

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 [12].

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 2.10) 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 [12,41].



Slika 2.10. Difrakcija rendgenskih zraka na kristalu [12].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije i otopine

U radu su upotrijebljene sljedeće kemikalije:

- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, čistoće *p.a.*, Kemika[®]
- ZnCl_2 , suhi, čistoće *p.a.*, Kemika[®]
- koncentrirana vodena otopina NH_3 (25%), čistoće *p.a.*, Kemika[®]
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96%, čistoće *p.a.*, Kemika[®]
- KBr , čistoće $\geq 99\%$ (FT-IR), Sigma-Aldrich[®]
- BaSO_4 , čistoće *p.a.*, Wako[®].

Priprema otopina:

$$c(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

Otopina je pripravljena otapanjem 29,75 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 0,1 dm³ redestilirane vode pripravljene u laboratoriju.

$$c(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$$

Otopina je pripravljena razrjeđenjem 1 mol dm⁻³ otopine.

$$c(\text{ZnCl}_2) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

Otopina je pripravljena otapanjem 13,63 g ZnCl_2 u 0,1 dm³ redestilirane vode pripravljene u laboratoriju.

$$c(\text{ZnCl}_2) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$$

Otopina je pripravljena razrjeđenjem 1 mol dm⁻³ otopine.

3.2. Kemijski reaktor

Kemijski reaktor, (autoklav, model 4744, Parr Instrument Company[®]) za sintezu uzoraka ZnO , prikazan je na slici 3.1. Volumen reaktora iznosi 45 cm³, maksimalna radna temperatura, $T = 250$ °C, a maksimalni radni tlak, $p = 1,24 \cdot 10^7$ Pa [42]. 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 uzoraka ZnO

Uzorci ZnO sintetizirani su hidrotermičkim postupkom iz $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i ZnCl_2 soli, a eksperimentalni uvjeti sinteze su navedeni u Tablici 3.1. Postupak pripreme za oba reaktanta je bio isti. Reakcijske smjese pripremljene su u ukupnom volumenu od 50 cm^3 , a konačna koncentracija Zn-soli iznosila je $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. U Erlenmayerovu tikvicu otpipetirano je 5 cm^3 1 mol dm^{-3} otopine Zn-soli, dodano 40 cm^3 redestilirane vode i 5 cm^3 koncentrirane otopine NH_3 (25%). Dodatkom koncentrirane otopine NH_3 trenutno dolazi do stvaranja mliječno-bijelog gelastog taloga (slika 3.2a), koji mućkanjem nestaje (slika 3.2b). Reakcijske smjese su dodatno homogenizirane tijekom 10 min u ultrazvučnoj kupelji (Blackstone[®]), a zatim su prebačene u autoklave koji su stavljeni u prethodno zagrijanu konvekcijsku peć (DX 300, Yamato[®]) na $T = 160^\circ\text{C}$ tijekom određenih vremena (2, 4 i 24 h).

Nakon proteklog vremena sinteze, autoklavi su postepeno hlađeni na zraku. Talози, u formi praha, odvojeni su od matičnice ultra brzom centrifugom (Labogene[®] 2236R) pri 10 000 o/min. Ispirani su redestiliranom vodom (3x) i etanolom (1x) te sušeni preko noći u vakuum sušioniku (Stable Temp, Cole-Parmer[®]). Izmjerene su *pH* vrijednosti matičnica na pH metru (PHM-26, Radiometer[®]) (vidi Tablicu 3.1). Osušeni talози su karakterizirani mikroskopskim i spektroskopskim mjernim tehnikama.

Tablica 3.1. Eksperimentalni uvjeti sinteze uzoraka ZnO pri $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$

Uzorak	$V[1\text{M Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ / cm^3	$V[1\text{M ZnCl}_2]$ / cm^3	$V[\text{re-H}_2\text{O}]$ / cm^3	$V[25\% \text{NH}_3 \cdot \text{aq.}]$ / cm^3	t / h	pH
Uzorak 1	5		40	5	2	11,00
Uzorak 2	5		40	5	4	11,04
Uzorak 3	5		40	5	24	10,20
Uzorak 4		5	40	5	2	11,14
Uzorak 5		5	40	5	4	10,58
Uzorak 6		5	40	5	24	10,74



a)



b)

Slika 3.2. Prikaz a) stvaranja bijelog gelastog taloga i b) bistrine otopine tijekom pripreme reakcijskih smjesa od obje polazne Zn-soli.

3.4. Karakterizacija uzoraka ZnO

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 i povećanjima od: 3 000x, 5 000x, 10 000x, 20 000x, 33 000x, 50 000x, 80 000x te 100 000x. 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. [43].

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 400 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 0,05° pri jakosti struje, $I = 30$ mA, naponu, $U = 40$ kV te $\lambda (\text{CuK}\alpha) = 0,1542$ 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, $T = 22 \pm 2$ °C od 1200-200 nm. Interval sakupljanja podataka iznosio je 1 nm. Bazna linija snimljena je sa standardom, BaSO₄ prahom s kojim su uzorci usitnjeni i homogenizirani te stavljeni u nosač.



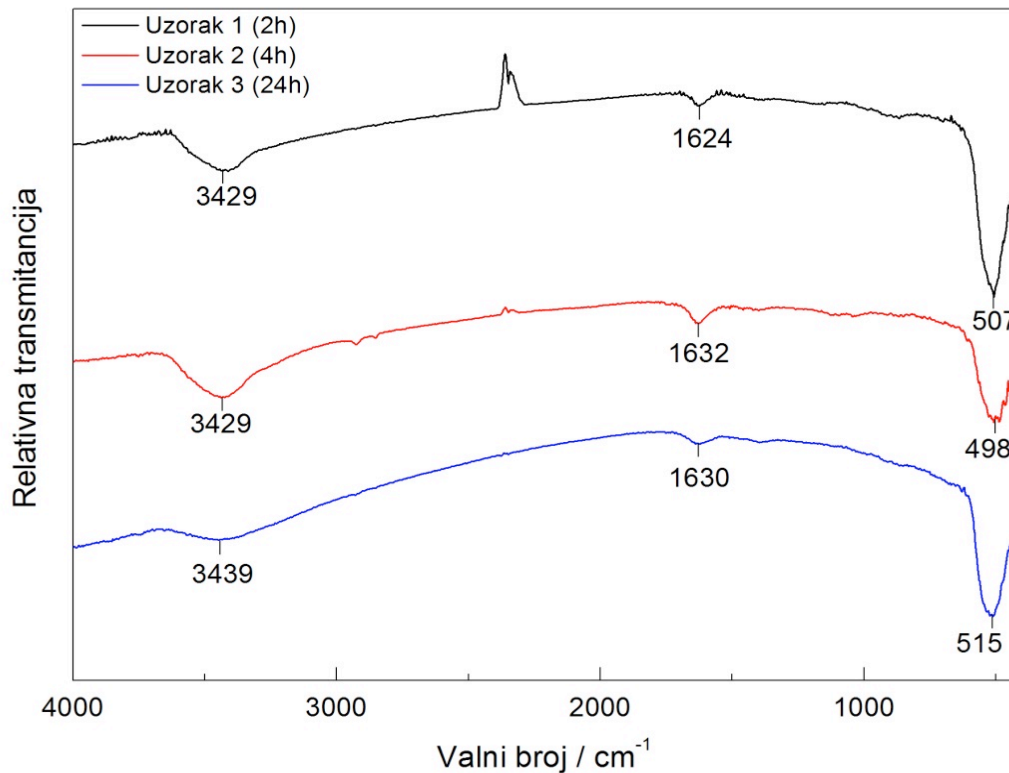
Slika 3.6. UV-3600 spektrometar proizvođača Shimadzu®.

4. REZULTATI

4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

4.1.1. Sinteza ZnO iz $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

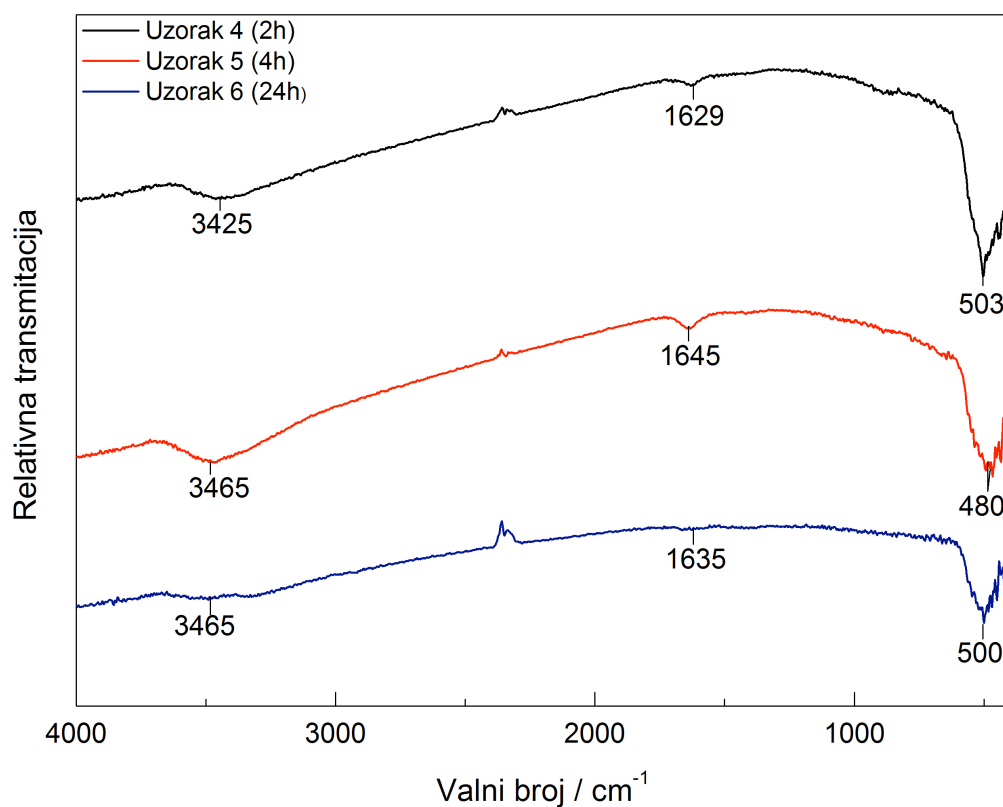
Identifikacija sastavnica (prisutnost funkcionalnih skupina) uzoraka ZnO sintetiziranih iz $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ napravljena je na temelju snimljenih FTIR spektara prikazanih na slici 4.1.



Slika 4.1. FTIR spektri uzoraka 1, 2 i 3 snimljeni u području valnih brojeva od 4000 do 400 cm⁻¹ pri $T = 22 \pm 2$ °C.

4.1.2. Sinteza ZnO iz ZnCl₂

Identifikacija sastavnica (prisutnost funkcionalnih skupina) uzoraka ZnO sintetiziranih iz ZnCl₂ reaktanta napravljena je na temelju snimljenih FTIR spektara prikazanih na slici 4.2.

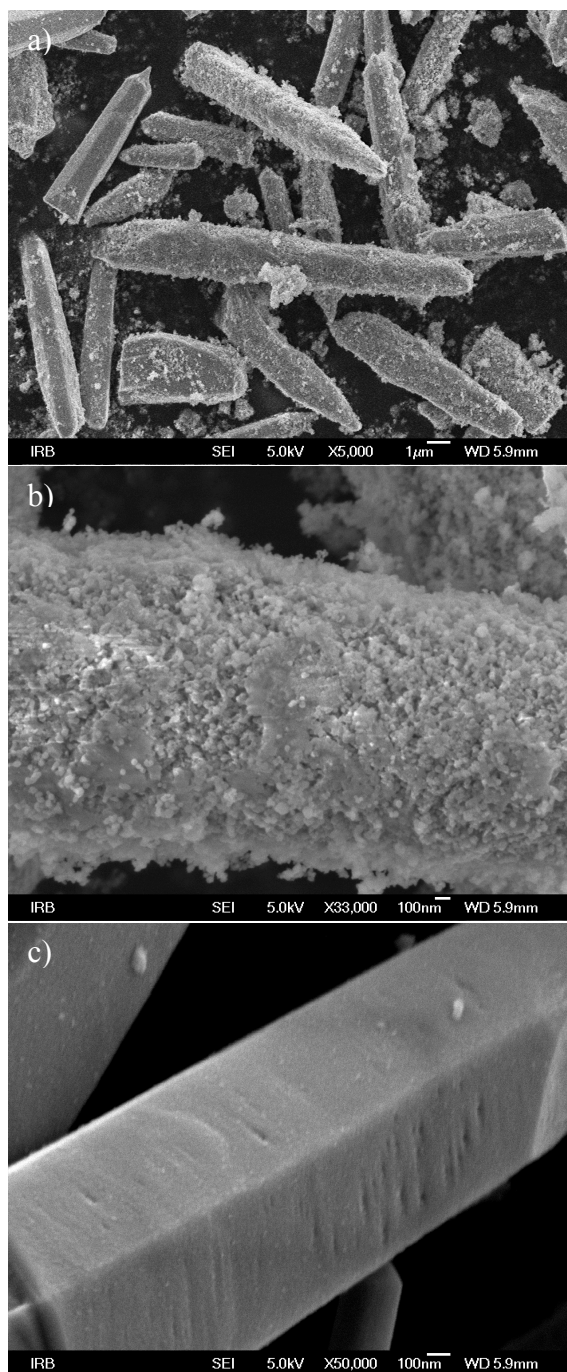


Slika 4.2. FTIR spektri uzoraka 4, 5 i 6 snimljeni u području valnih brojeva od 4000 do 400 cm⁻¹ pri $T = 22 \pm 2$ °C.

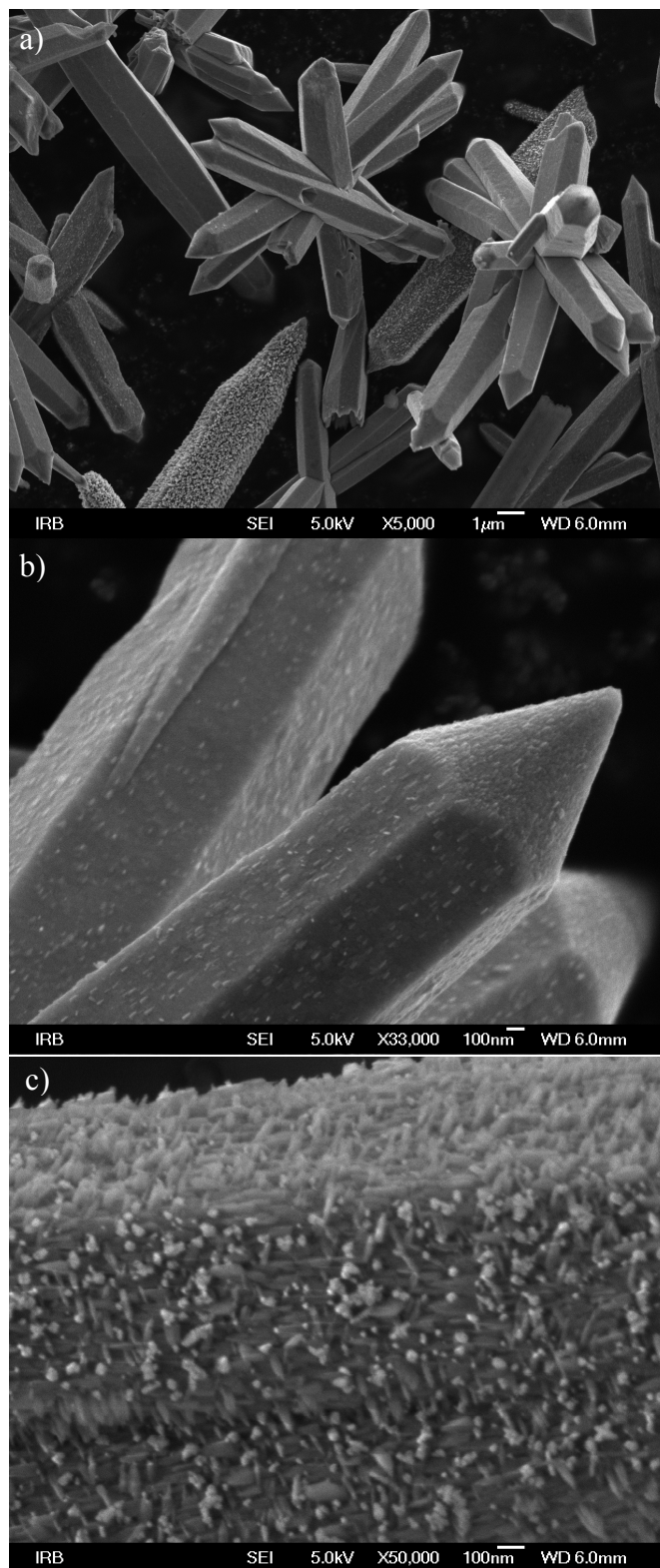
4.2. Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE-SEM)

4.2.1. Sinteza ZnO iz $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

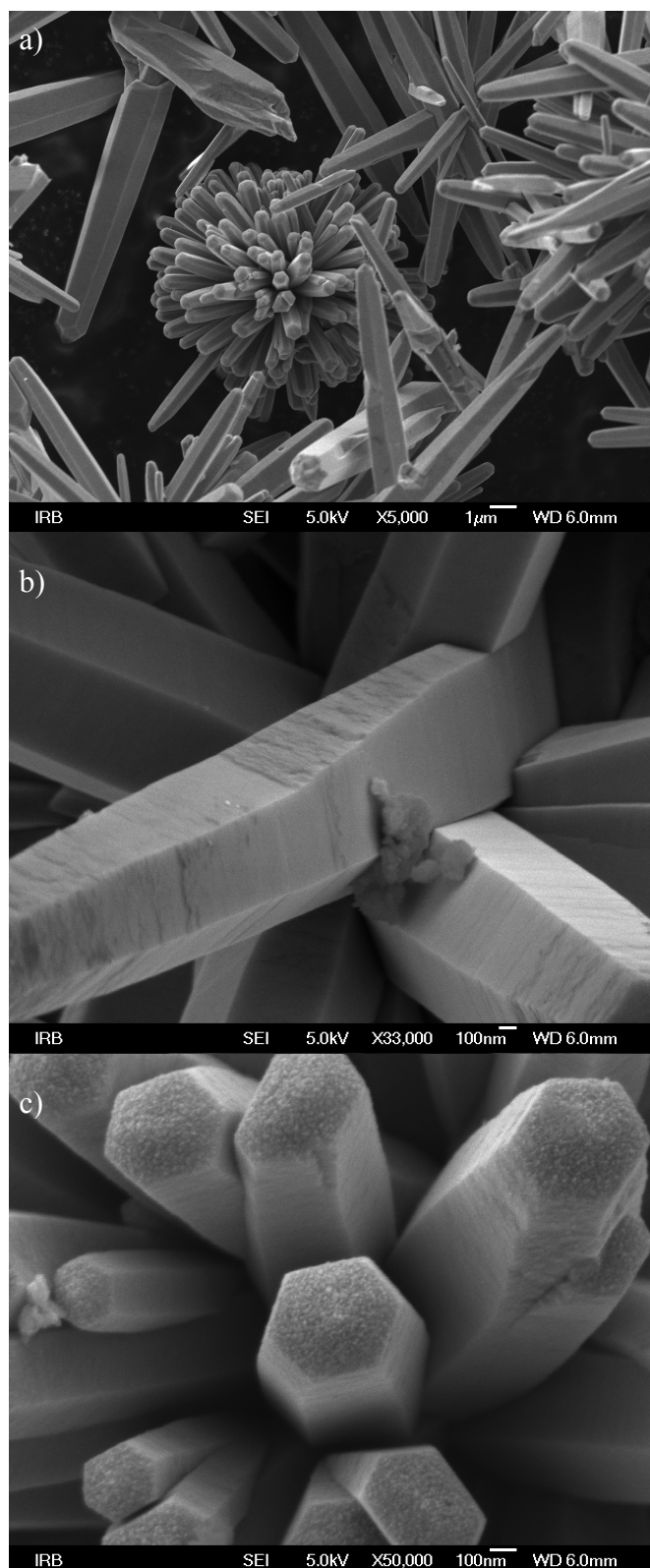
Morfologija (oblik i veličina) čestica ZnO sintetiziranih iz $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ u vremenu od 2, 4 i 24 h istražena je FE-SEM i prikazana na slikama 4.3 do 4.5. FE-SEM snimci snimljeni su pri $U = 5 \text{ kV}$ i različitim povećanjima.



Slika 4.3. FE-SEM snimke uzorka 1 (2 h sinteza) pri povećanjima: (a) 5 000x; (b) 33 000x i (c) 50 000x.



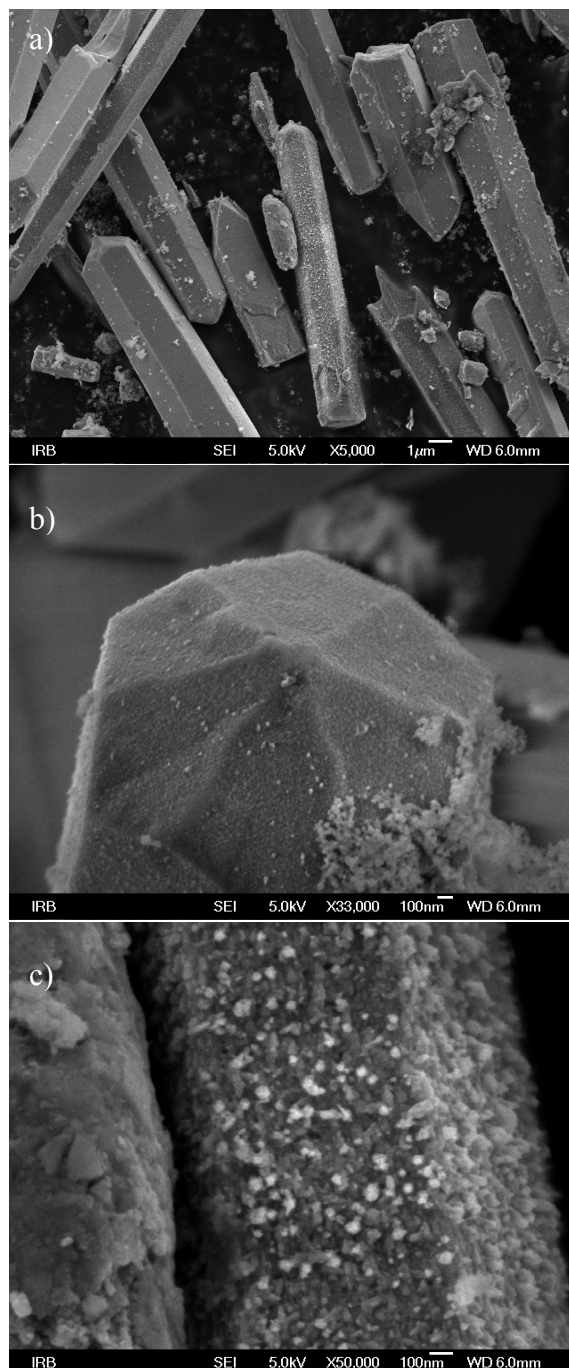
Slika 4.4. FE-SEM snimke uzorka 2 (4 h sinteza) pri povećanjima: (a) 5 000x; (b) 33 000x i (c) 50 000x.



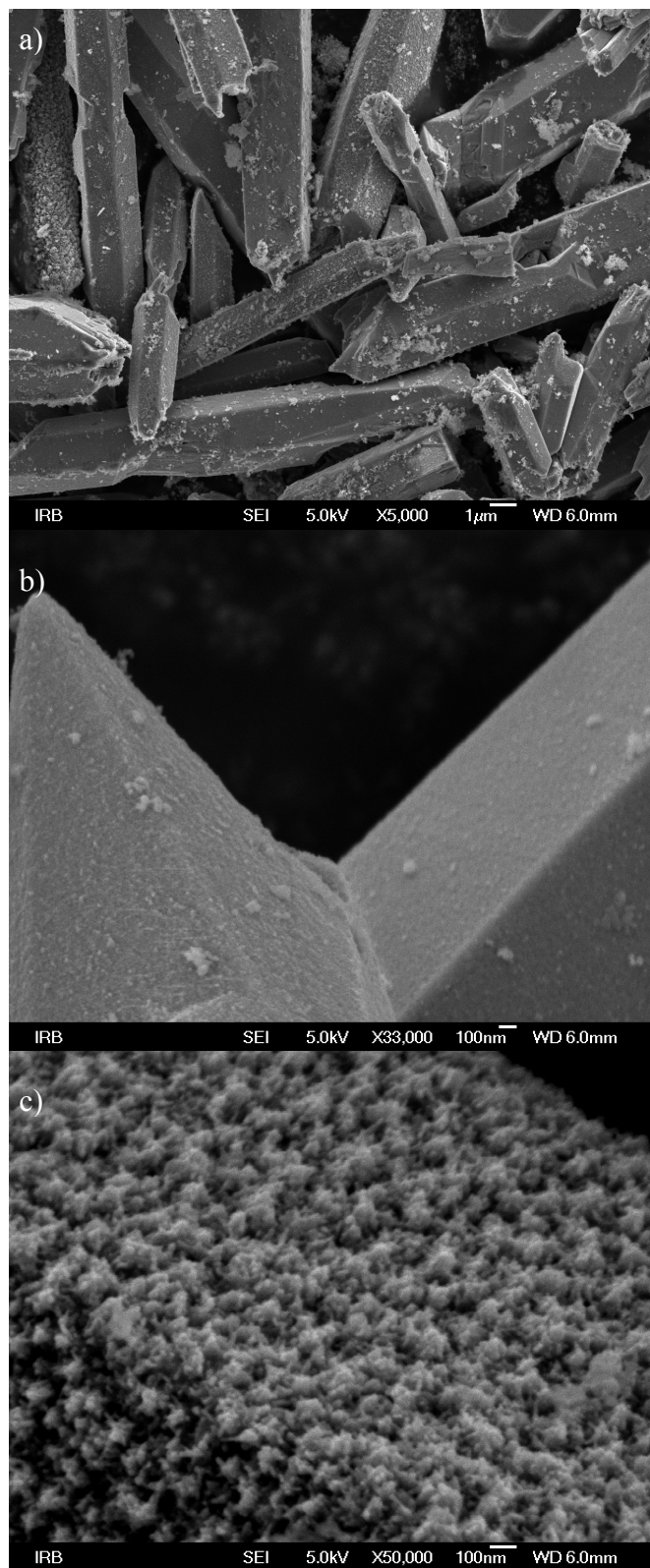
Slika 4.5. FE-SEM snimke uzorka 3 (24 h sinteza) pri povečanjima: (a) 5 000x; (b) 33 000x i (c) 50 000x.

4.2.2. Sinteza ZnO iz ZnCl₂

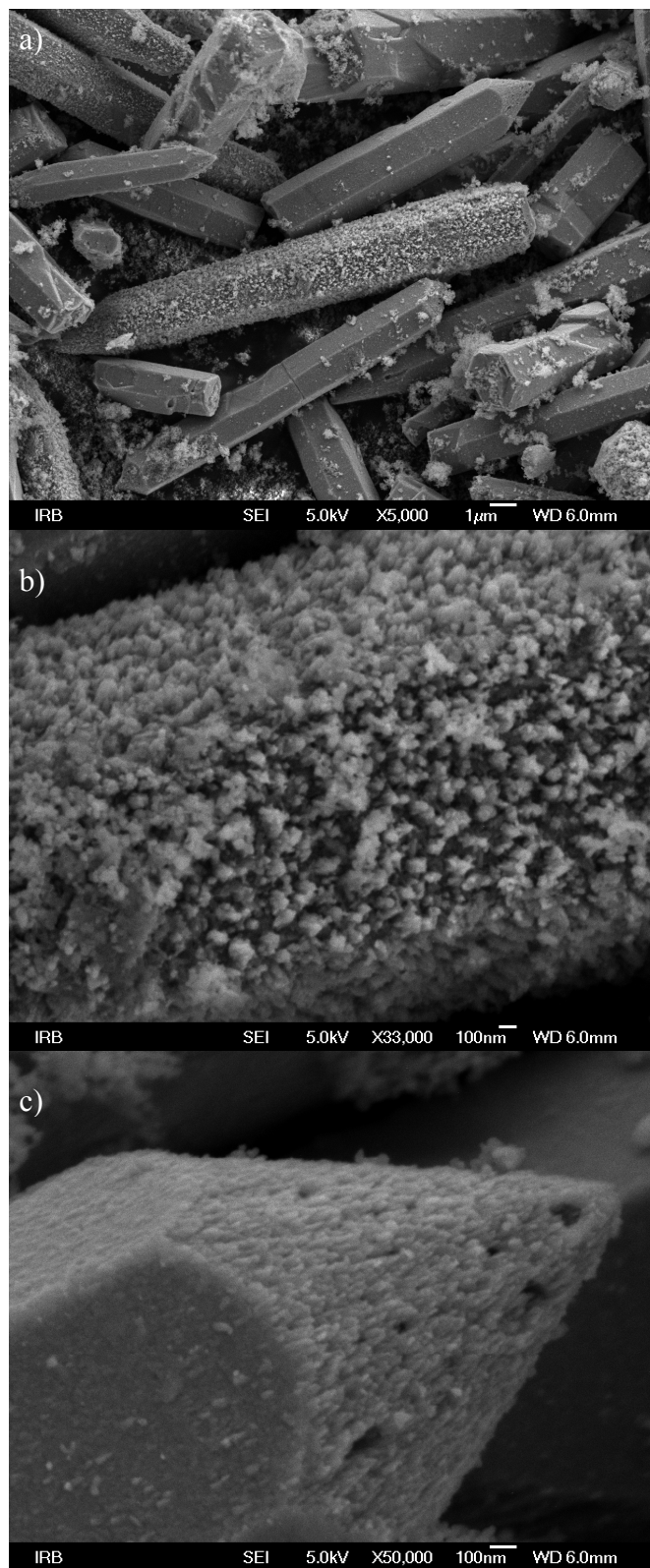
Morfologija čestica ZnO sintetiziranih iz ZnCl₂ u vremenu od 2, 4 i 24 h istražena je FE-SEM i prikazana na slikama 4.6 do 4.8. SEM snimci su snimljeni pri $U = 5 \text{ kV}$ i različitim povećanjima.



Slika 4.6. FE-SEM snimke uzorka 4 (2 h sinteza) pri povećanjima: (a) 5 000x; (b) 33 000x i (c) 50 000x.



Slika 4.7. FE-SEM snimke uzorka 5 (4 h sinteza) pri povećanjima: (a) 5 000x; (b) 33 000x i (c) 50 000x.

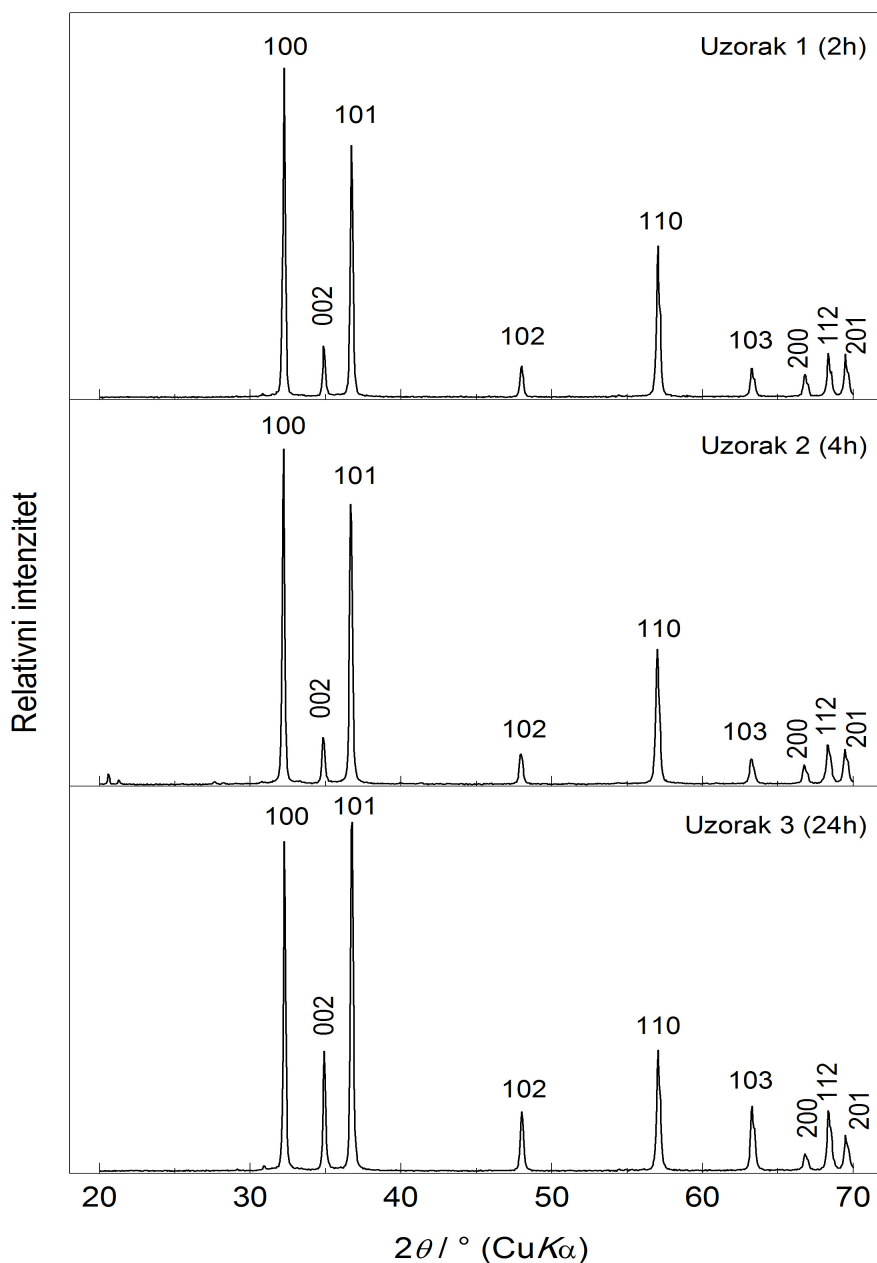


Slika 4.8. FE-SEM snimke uzorka 6 (24 h sinteze) pri povećanjima: (a) 5 000x; (b) 33 000x i (c) 50 000x.

4.3. Rendgenska difrakcija (XRD)

4.3.1. Sinteza ZnO iz $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

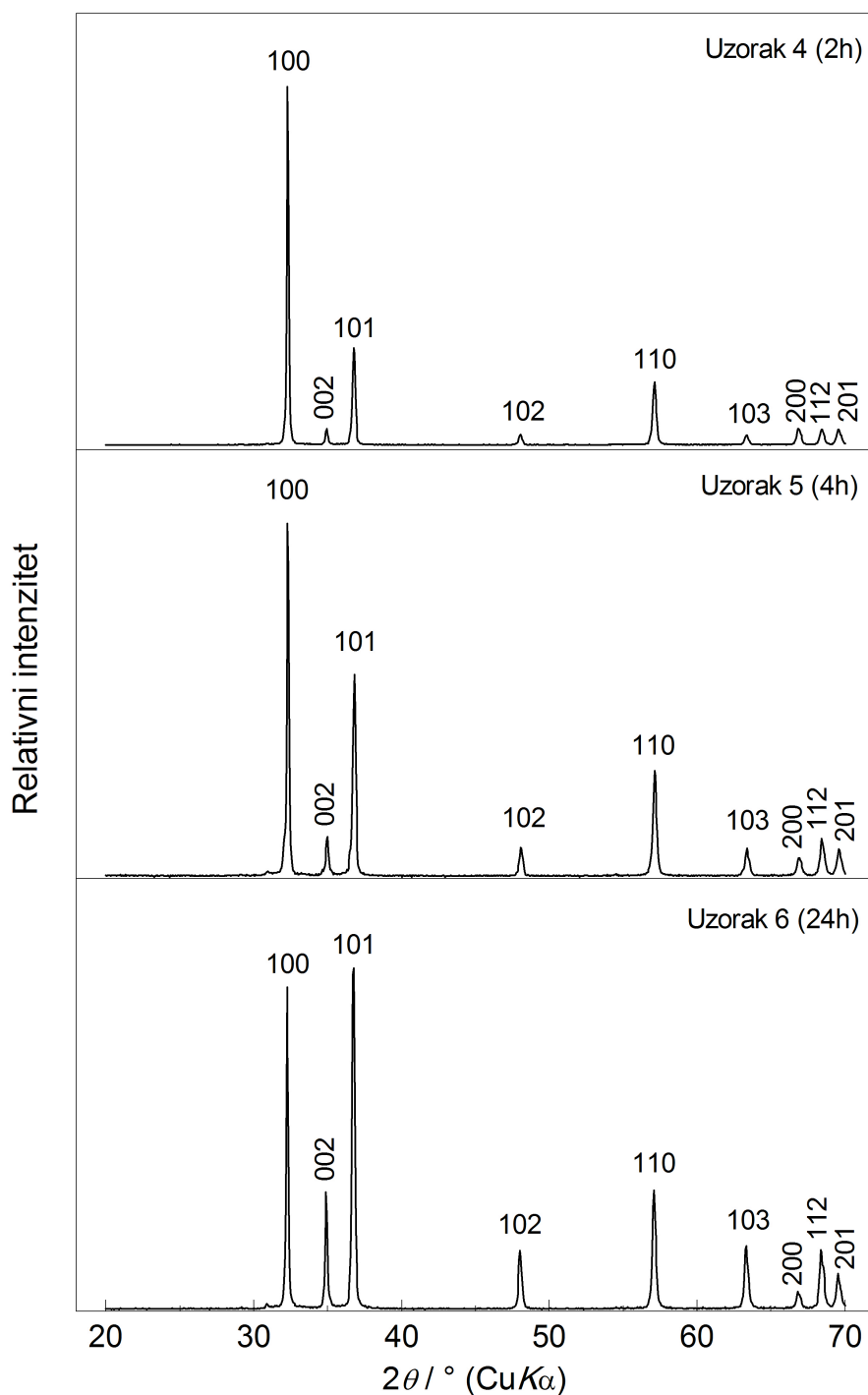
Kristalna struktura i mikrostruktura uzoraka ZnO sintetiziranih iz $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ određene su pomoću rendgenske difrakcije. Difrakcijske slike ispitivanih uzoraka prikazane su na slici 4.9.



Slika 4.9. Difrakcijske slike uzoraka 1, 2 i 3 snimljene u području 2θ od 20 do 70° pri $T = 22 \pm 2$ °C.

4.3.2. Sinteza ZnO iz ZnCl₂

Kristalna struktura i mikrostruktura uzoraka ZnO sintetiziranih iz ZnCl₂ određene su pomoću rendgenske difrakcije. Difrakcijske slike ispitivanih uzoraka prikazane su na slici 4.10.

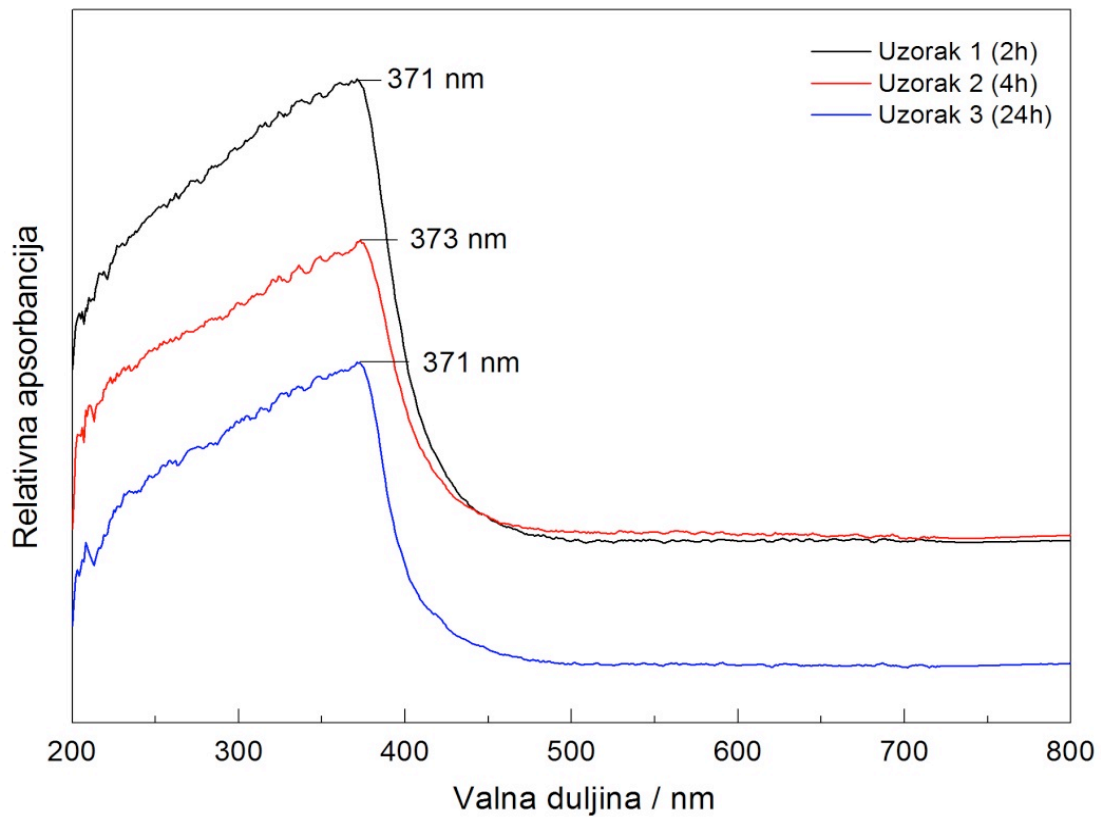


Slika 4.10. Difrakcijske slike uzoraka 4, 5 i 6 snimljene u području 2θ od 20 do 70° pri $T = 22 \pm 2$ °C.

4.4. Ultraljubičasta / vidljiva spektroskopija (UV-Vis)

4.4.1. Sinteza ZnO iz $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

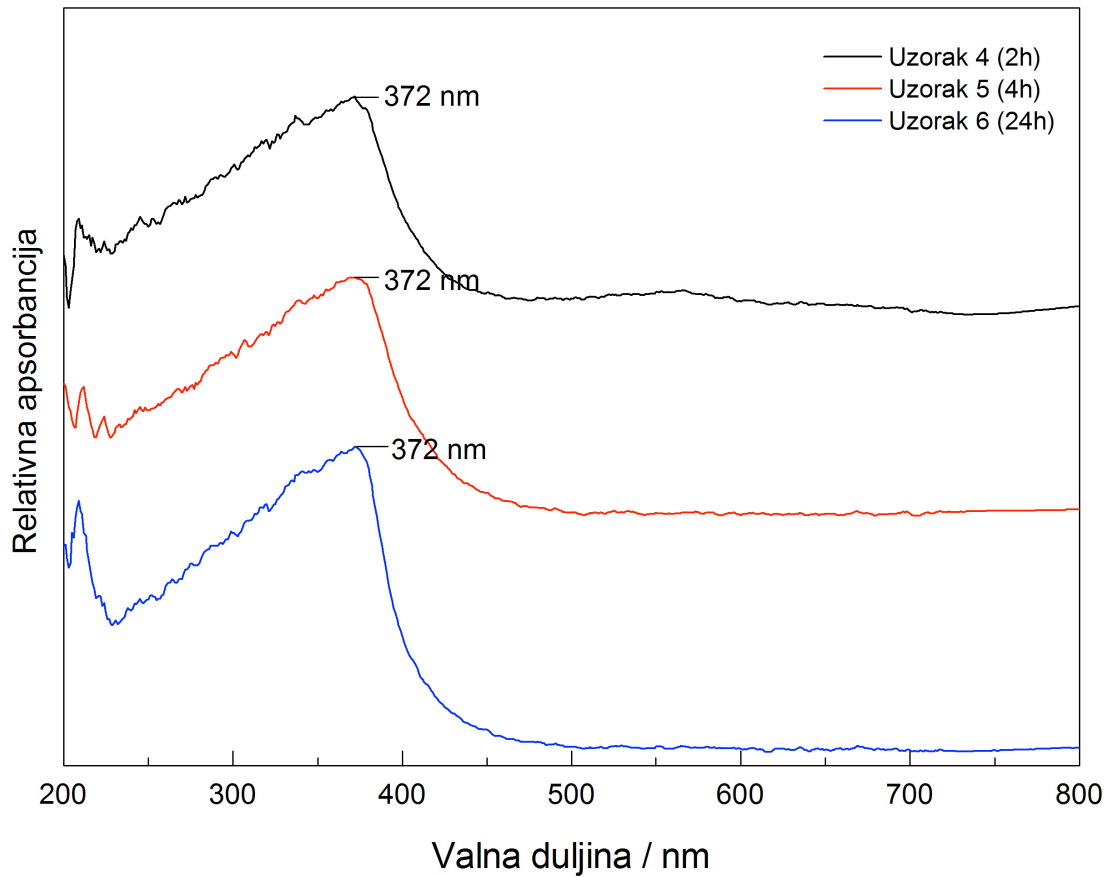
Optička svojstva uzoraka ZnO sintetiziranih iz $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ istražena su UV-Vis spektroskopijom, a rezultati su prikazani na slici 4.11.



Slika 4.11. UV/Vis spektri uzoraka 1, 2 i 3 snimljeni u području valnih duljina od 1200 do 200 nm pri $T = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4.2. Sinteza ZnO iz ZnCl₂

Optička svojstva ZnO uzoraka sintetiziranih iz ZnCl₂ istražena su UV–Vis spektroskopijom, a rezultati su prikazani na slici 4.12.



Slika 4.12. UV/Vis spektri uzoraka 4, 5 i 6 snimljeni u području valnih duljina od 1200 do 200 nm pri $T = 22 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$.

5. RASPRAVA

5.1. Kvalitativna identifikacija sintetiziranih uzoraka – FTIR

FTIR spektri sintetiziranih uzoraka prikazani su na slikama 4.1-4.2. U spektrima svih uzoraka uočava se oštra vrpca pri $\sim 480\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ te dvije široke, slabije izražene vrpce pri $\sim 3425\text{-}3465\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1624\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$.

Vrpca pri $\sim 3425\text{-}3465\text{ cm}^{-1}$ pripisuje se O–H rasteznoj vibraciji (*stretching vibration*), a vrpca pri $\sim 1624\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$ O–H vibraciji savijanja (*bending vibration*) [44]. Uzrok pojave ovih vrpca je prisutnost vode (vlage) u KBr prahu (matrica za izradu pastila), a vjerojatno je i nešto vode zaostalo u uzorcima nakon sušenja. Također se u spektrima javlja mali vrh oko $\sim 2345\text{ cm}^{-1}$ (reaktant: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) i oko $\sim 2360\text{ cm}^{-1}$ (reaktant: ZnCl_2) koji odgovara C=O rasteznoj vibraciji, a potječe od CO_2 kontaminacije [45].

Prema literaturi, IR spektar ZnO pokazuje karakterističnu vrpcu u području od $680\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, a karakteristična je za Zn–O rasteznu vibraciju [4, 44, 46-47]. Prema Andrés-Verges et al. [48] u IR spektru ZnO mogu se javiti od jedne do tri vrpce. Pojava vrpca u ovom području daje i informacije o obliku ZnO čestica. Tako će čestice sfernog oblika imati vrpcu pri $\sim 458\text{ cm}^{-1}$, a štapičaste strukture pri ~ 509 i 466 cm^{-1} [47,48].

Pojava jasno izražene vrpce pri $\sim 480\text{-}515\text{ cm}^{-1}$ te izostanak drugih vrpca u IR spektrima ispitivanih uzoraka jasno potvrđuje nastanak čistog ZnO iz oba polazna reaktanta. Položaj vrpca pri $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ ukazuje na formirane štapičaste strukture ZnO, a to je jasno vidljivo i iz rezultata SEM mjerenja (vidi slike 4.3.-4.8.). Ograničenje instrumenta (snimanje samo u srednjem IR području do 400 cm^{-1} , a ne i u dalekom IR području) jedan je od mogućih razloga nepojavljivanja barem dviju vrpca u IR spektrima.

5.2. Morfologija, kemijski sastav i mehanizam formiranja čestica ZnO - FE-SEM i EDS

Morfologija čestica ZnO. Kako bi se istražila morfologija (veličina i oblik) sintetiziranih ZnO čestica upotrijebljena je pretražna elektronska mikroskopija. Tipični SEM snimci uzoraka prikazani su na slikama 4.3 - 4.8. Opći zaključak je da hidrotermičkom sintezom pri $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ i iz $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i iz ZnCl_2 reaktanta u lužnatom mediju nastaje produkt u formi heksagonskih štapića. Štapići su mikrometarskih duljina i promjera, a prosječne dimenzije za odabrane uzorke nalaze se u tablici 5.1.

Tablica 5.1. Prosječna duljina, \bar{L} i promjer, $\bar{\varphi}$ odabranih uzoraka ZnO

Uzorak	\bar{L} / μm	$\bar{\varphi}$ / μm
1 (2h)	7,94	1,73
3 (24h)	5,80	1,30
4 (2h)	9,67	2,42
6 (24h)	11,38	2,06

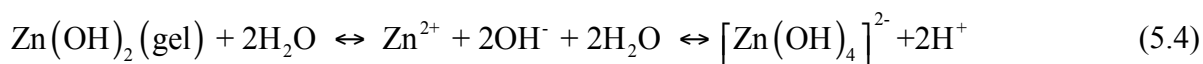
Iako su štapići mikrometarskih dimenzija, SEM snimke pri većim povećanjima otkrivaju da su svi štapići izgrađeni od nanometarskih pod-jedinica, vrlo sitnih sfernih nanočestica. Veličina ovih osnovnih građevnih jedinica bit će određena iz XRD mjerenja (vidi sekciju 5.3).

Mehanizam formiranja i rasta štapića-čestica 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 [49].

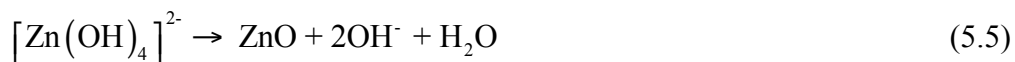
Budući je sinteza ZnO u ovom radu provedena u jako lužnatom mediju (suvišak 25% NH_3), $pH \geq 10$, detaljnije će biti objašnjen mehanizam precipitacije iz lužnatog medija. Dodatkom lužine u otopinu Zn(II)-soli formira se $\text{Zn}(\text{OH})^+$ kompleks te slijedi precipitacija bijelog gela $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Maksimalno taloženje $\text{Zn}(\text{OH})_2$ primijećeno je kod pH 8-11 pri 25 °C [49]:



Pri $pH \geq 10$, u superzasićenoj otopini, talog-gel se vrlo brzo otapa (relacija 5.4), a ravnoteža čvrsto/otopina, u ovom slučaju, ovisi o koncentraciji Zn(II) iona i formira se međuprodukt-kompleks $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ [17]:



Kompleksni međuprodukt $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ predstavlja osnovnu rastuću jedinicu kristala koja se inkorporira u kristalnu rešetku ZnO. Zbog prijenosa topline konvekcijom, difuzije iona u otopini te gibanja molekula formiraju se kompleksni klasteri reakcijom dehidratacije osnovnih rastućih jedinica. Kada veličina klastera dosegne određenu veličinu formira se ZnO nukleus i posljedično se taloži ZnO što se pojednostavljeno može prikazati [13,18]:



Međutim u nekim slučajevima, sinteza se ne odvija preko $\text{Zn}(\text{OH})_2$, već su detektirani bazični kompleksi, čiji sastav ovisi o prisutnom anionu u otopini. Tako se u slučaju polaznog reaktanta $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, u lužnatom mediju, formira kompleksan spoj opće formule $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{2-x}(\text{NH}_3)_x$. Termodinamički je vrlo nestabilan, a njegova stehiometričnost ovisi o eksperimentalnim uvjetima [13, 49]. Ovaj primjer potvrđuje da je mehanizam precipitacije ZnO vrlo kompleksan proces koji ovisi o velikom broju faktora.

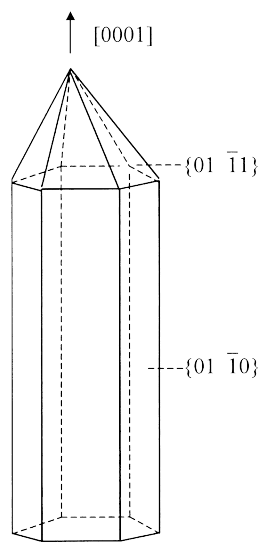
U slučaju obje polazne soli i $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ i ZnCl_2 , dodatkom lužine u otopinu Zn-soli, formirao se bijeli gelasti talog (vidi eksperimentalni dio, poglavlje 3.3), koji se može pripisati $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Gel u prisutnosti velike koncentracije OH^- iona i snažnim mućkanjem nestaje jer prelazi u kompleks, međuprodukt $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, koji je autoklaviranjem pri povišenoj temperaturi prešao u čisti ZnO što potvrđuju rezultati svih eksperimentalnih tehnika. Kao što je vidljivo iz SEM snimaka uzoraka koji su formirani tijekom 2 sata, bez obzira o kojem se polaznom reaktantu radi, nastaje čisti ZnO. Očito, transformacija kompleksnog međuprodukta do čistog ZnO je dosta brza pri odabranim uvjetima sinteze.

Vrlo je važno 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 javljaju, 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: $v(0001) > v(01\bar{1}0) > v(01\bar{1}1)$ [13].

Svi SEM snimci (4.3-4.8) jasno pokazuju da čestice rastu s izrazito preferiranom orijentacijom kristalita duž kristalografske c -osi i formiraju prizmatične piramidalne štapiće. Završetci štapića, su pri kraćim vremenima sinteze, šiljasti jer ploha 0001 nestaje, čestice imaju šiljaste vrhove poput „drvenih olovki“ (slika 5.1). Daljnjim grijanjem i duljim vremenima sinteze, štapići gube oštre, šiljaste vrhove te se javljaju ravni završetci štapića. U

slučaju nitrarnog reaktanta, nakon 4h sinteze (slika 4.4) počinju se gubiti oštri, šiljasti vrhovi, a uopće ih nema nakon 24 h sinteze (slika 4.5). Kinetika je promijenjena u slučaju kloridnog reaktanta jer i nakon 24 h sinteze, završetci imaju oštre vrhove (slika 4.8). Očito je kinetika puno sporija te su potrebna znatno duža vremena kako bi se dobili bolje kristalni i uređeniji štapići.

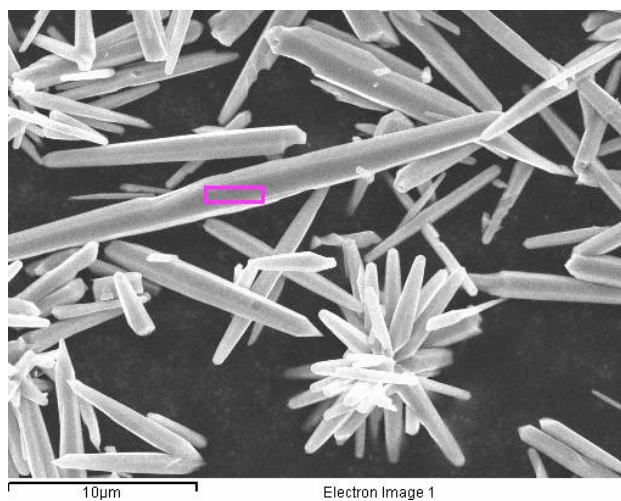
Također se uočava sa SEM snimaka, da se u slučaju nitrarnog reaktanta, nakon 4h sinteze pojavljuju bolje formirani i uređeniji štapići koji dijele zajedničku baznu plohu i grade 3D strukturu „cvijeta“. Uočava se da je struktura cvijeta još uređenija nakon 24 sata što je posljedica Ostwaldovog dozrijevanja odnosno otapanja manjih čestica na račun većih što je termodinamički povoljnije.



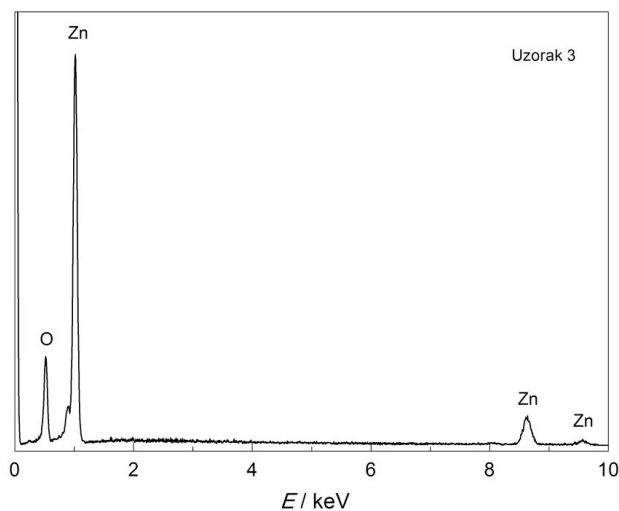
Slika 5.1. Shematski prikaz rasta ZnO kristala tijekom hidrotermičke sinteze preko $Zn(OH)_2$ prekursora [13].

Kemijski sastav uzoraka – EDS analiza. EDS analiza omogućila je određivanje kemijskog sastava svih sintetiziranih uzoraka. Na slici 5.2 prikazan je SEM snimak uzorka 3 i njegov pripadajući EDS spektar. EDS spektri svih ostalih uzoraka vrlo su slični spektru uzorka 3 i pokazuju prisutnost samo atoma Zn i O u uzorcima.

a)



b)



Slika 5.2. a) SEM snimak odabranog mjesta (čestica) uzorka 3 na kojem je provedena EDS analiza pri 10 kV; (b) pripadajući EDS spektar.

EDS analiza napravljena je, za svaki uzorak, na tri različita mjesta na površini čestica svakog uzorka. Kao rezultati dobiveni su EDS spektri sa pripadajućim težinskim i atomskim udjelima atoma Zn i O u svakom pojedinom uzorku. Srednje vrijednosti atomskih udjela Zn i O prikazane su u tablicama 5.2 i 5.3.

Tablica 5.2. Srednje vrijednosti atomskih udjela (at. %) elemenata prisutnih u ZnO uzorcima sintetiziranih iz $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ reaktanta

Uzorak	Srednja vrijednost atomskog udjela, at. %	
	O K	Zn L
1	53,84	46,16
2	54,30	45,70
3	51,25	48,75

Tablica 5.3. Srednje vrijednosti atomskih udjela (at. %) elemenata prisutnih u ZnO uzorcima sintetiziranih iz ZnCl_2 reaktanta

Uzorak	Srednja vrijednost atomskog udjela, at. %	
	O K	Zn L
4	49,23	50,78
5	49,36	50,64
6	52,83	47,17

Rezultati jasno potvrđuju da su svi uzorci, pripremljeni hidrotermičkom sintezom, po kemijskom sastavu čisti ZnO u gotovo stehiometrijskom omjeru Zn i O. Uzorci pripremljeni od polazne ZnCl_2 soli pokazuju gotovo idealni omjer.

5.3. *Struktura i strukturni parametri čestica ZnO - rendgenska difrakcija (XRD)*

Rendgenska difrakcijska analiza omogućila je određivanje kristalne strukture i mikrostrukture uzoraka ZnO sintetiziranih iz $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i ZnCl_2 reaktanata. Pripadajuće difrakcijske slike prikazane su na slikama 4.9 i 4.10.

U XRD slikama uočavaju se dobro definirani, uski i oštri maksimumi čiji intenziteti u usporedbi s pozadinom signala ukazuju na visoku čistoću i dobru kristalnost uzorka. Na slikama se može uočiti da su širine maksimuma vrlo slične, neovisno o reaktantu i vremenu

trajanja sinteze. Ovakav rezultat upućuje na zaključak da je veličina kristalita, osnovnih jedinica koje grade ZnO česticu, vrlo slična kod svih uzoraka.

Podaci su u suglasnosti sa standardom, JCPDS karticom (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) za ZnO; JCPDS 0036-1451 [50] prema kojem su svi uzorci heksagonske vurticne kristalne strukture. Parametri kristalne rešetke iznose: $a = 0,32498$ nm, $c = 0,52066$ nm i volumen jedinične ćelije, $V = 47,6199$ Å³ [7,51]. Budući da nema maksimuma koji se mogu pripisati nekoj drugoj fazi, krajnji produkt je čisti ZnO što je u suglasnosti i s FTIR i EDS rezultatima. U literaturi je poznato da hidrotermičkom sintezom iz različitih Zn-soli kao krajnji produkt nastaje ZnO koji pripada heksagonskom kristalnom sustavu [13].

U difrakcijskim slikama vidljiv je porast intenziteta maksimuma, koji odgovaraju plohama (002), (102) i (103), s vremenom trajanja sinteze u slučaju oba reaktanta. Tako uzorci 3 i 6 imaju najintenzivniji maksimum (101) što indicira da je (101) kristalna ploha prevladavajuća za ZnO mikrostrukture formirane 24 sata.

Najizraženiji (hkl) maksimumi pri $2\theta = 31,77^\circ$, $36,25^\circ$, $56,60^\circ$ (slike 4.9 i 4.10), koji odgovaraju plohama (100), (101) i (110), upotrijebljeni su za procjenu prosječne veličine kristalita – osnovnih građevnih jedinica od kojih su izgrađene/formirane ZnO čestice što je vidljivo iz SEM snimaka.

Prosječna veličina kristalita, D izračunata je primjenom *Scherrerove* relacije [7], a vrijednosti se nalaze u tablici 5.4:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (5.6)$$

gdje je:

D – veličina kristala, nm;

0,9 - konstanta za sferni oblik kristalita;

λ – valna duljina X – zraka, nm (CuK $\alpha = 0,15406$ nm);

θ – Braggov kut najintenzivnijeg maksimuma, °;

β – širina na polovici visine maksimuma, rad.

Tablica 5.4. Procijenjene veličine kristalita, D izračunate Scherrerovom relacijom iz podataka najintenzivnijih difrakcijskih linija (100) i (101).

Uzorak	Ploha	D / nm
1	100	45,21
	101	41,47
2	100	43,55
	101	36,91
3	100	46,48
	101	38,79
4	100	48,11
	101	38,62
5	100	45,71
	101	36,43
6	100	46,48
	101	38,79

Kao što se može vidjeti iz tablice 5.4, vrijednosti prosječne veličine kristalita kreću se oko ~ 40 nm neovisno o upotrijebljenom reaktantu. Ta vrijednost predstavlja osnovnu građevnu jedinicu koja gradi/formira ZnO česticu u formi štapića. Ako se pogledaju SEM snimci uzoraka pri većim povećanjima uočava se podstruktura štapičastih čestica koju čine male sitne sferne čestice – kristaliti vrlo sličnih dimenzija (npr. vidi sliku 4.5c).

Izračunate su **konstante kristalne rešetke**, a i c kao i **volumen jedinične ćelije**, V za ZnO čestice primjenom relacije za heksagonsku jediničnu ćeliju [51-54]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.7)$$

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, $\lambda (\text{CuK}\alpha) = 0.15406$ nm.

Kombinacijom *Braggovog zakona* ($\lambda = 2d \sin\theta$) i relacije (5.7) dobije se relacija (5.8) koja omogućava izračun konstanti rešetke a i c :

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.8)$$

Relacija (5.8) 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 5.9). Odnosno da bi se mogla odrediti nepoznanica c , potrebno je eliminirati nepoznanicu a odabirom maksimuma u formi $(00l)$; relacija 5.10. Na taj način relacija (5.8) prelazi u jednadžbu s jednom nepoznanicom.

$$a = \frac{\lambda \sqrt{(h^2 + hk + k^2)}}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (5.9)$$

$$c = \frac{l\lambda}{2 \sin \theta} \quad (5.10)$$

Odabirom odgovarajućih maksimuma (110) i (002) iz slika 4.9 i 4.10 izračunate su konstante rešetke a i c za sve ZnO uzorke i nalaze se u tablici 5.5.

Volumen jedinične ćelije, V može se izračunati primjenom konstanti a i c prema relaciji (5.11) [53,54], a vrijednosti se nalaze u tablici 5.5:

$$V = \frac{\sqrt{3} a^2 c}{2} = 0,866 \cdot a^2 c \quad (5.11)$$

Tablica 5.5. Vrijednosti parametara, a i c kristalne rešetke te volumena jedinične ćelije, V za uzorke ZnO.

Uzorak	a / nm	c / nm	V / nm ³
1	0,3229	0,5149	0,0465
2	0,3232	0,5156	0,0466
3	0,3229	0,5142	0,0464
4	0,3226	0,5135	0,0463
5	0,3226	0,5128	0,0462
6	0,3229	0,5142	0,0464

Ako se izračunaju vrijednosti konstanti ZnO rešetke a i c te volumena jedinične ćelije, V (tablica 5.5) usporede sa vrijednostima standarda, JCPDS kartica broj 00-036-1456 [60]: $a = 0,32498$ nm, $c = 0,52066$ nm i $V = 47,6199$ Å³ vidljivo je dobro slaganje. Razlozi odstupanja od standardnih vrijednosti mogu uključivati instrumentalnu pogrešku, oblik i veličinu formiranih čestica, naprezanja unutar kristalne rešetke uzrokovana nanodimenzijama čestica itd.

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

Apsorpcijske karakteristike i poluvodička svojstva sintetiziranih čestica ZnO istražena su UV-Vis spektroskopijom, a rezultati su prikazani na slikama 4.11. i 4.12. U spektrima se uočava jasno izražen apsorpcijski vrh u UV području pri $\lambda \approx 372$ nm. Pojava ovog vrha karakteristična je za vrpčastu heksagonsku strukturu ZnO i odnosi se na vrpca-vrpca prijelaze unutar strukture oksida [44].

Budući da spektri svih uzoraka u vidljivom dijelu spektra, osim uzorka 4, ne pokazuju nikakav drugi vrh, može se zaključiti da je nastao čisti ZnO [44]. U slučaju uzorka 4 uočava se slabo izražen široki vrh pri $\lambda \approx 568$ nm. Pojava ovog vrha povezana je s preklapanjem „zelene“ i „narančaste“ komponente vidljivog dijela spektra, a uzrok preklapanja je prisutnost defekata u ZnO strukturi poput kisikovih vakancija, lokaliziranih površinskih stanja te nestehiometrijskog omjera Zn i O. Najčešće je ovaj vrh slabo izražen u usporedbi s jako izraženim UV vrhom, a njegov izostanak je znak dobre kristalnosti ZnO struktura [55].

Čisti kristalni poluvodič ZnO (bez defekata u strukturi) ima vrh u UV dijelu spektra pri $\lambda \approx 370$ nm. Kod spektara svih uzoraka uočava se mali pomak valne duljine vrha prema većim vrijednostima valnih duljina („red shift“). Uzrok pomaku je najvjerojatnije, u nano dimenzijama kristalita koji grade ZnO čestice, a nanodimenzije mijenjaju elektronsku strukturu poluvodiča [7,44,56]. Tada do izražaja dolaze Coulombove sile između šupljina-positivnih nosioca naboja i elektrona-negativnih nosioca naboja, a javljaju se i kvantni efekti [44].

Poluvodičke materijale, u koje se ubraja i ZnO, karakterizira postojanje energijskog procijepa, E_{bg} između gornjeg ruba valentne i donjeg ruba vodljive vrpce (vidi sliku 2.4). 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} .

Jedan od načina određivanja E_{bg} je grafički postupak opisan u radu Dharme i Pisala [22], vidi sliku 5.3. Iz Uv-vis spektara odredi se valna duljina, λ_m na kojoj apsorbancija ima minimum, a primjenom relacije (5.12) odnosno (5.13) izračunaju se vrijednosti energijskog procijepa, E_{bg} koje se za uzorke ZnO nalaze u tablici 5.6.

Određivanje energijskog procijepa (E_{bg}):

$$E_{bg} = h \frac{c}{\lambda} \quad (5.12)$$

gdje su:

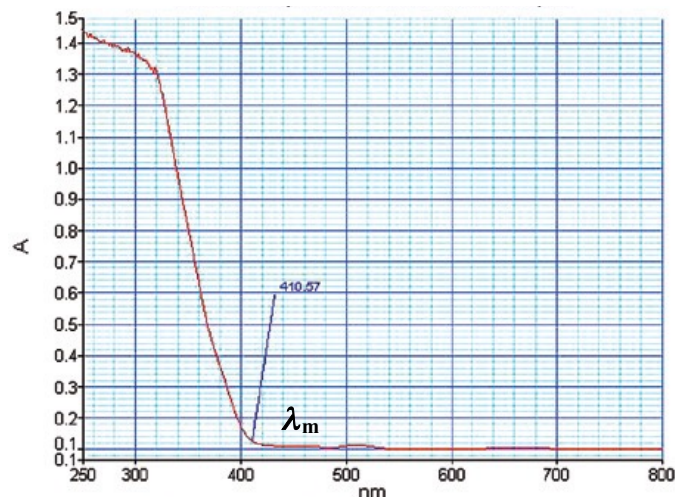
h – Planckova konstanta, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s;

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

λ – valna duljina minimuma apsorbancije, nm.

Uvrstimo li u jednadžbu (5.12) korekcijski faktor, $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ J, dobivamo jednadžbu:

$$E_{bg} = \frac{1240}{\lambda} \text{ [eV]} \quad (5.13).$$



Slika 5.3. Grafički postupak određivanja E_{bg} prema Dharmi i Pisalu na primjeru TiO_2 [22]

Tablica 5.6. Vrijednosti energijskog procijepa, E_{bg} za uzorke ZnO sintetizirane iz $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ i $ZnCl_2$.

Uzorak	λ_m / nm	E_{bg} / eV
1	419	2,96
2	420	2,95
3	409	3,03
4	417	2,97
5	423	2,93
6	408	3,04

Dobivene vrijednosti energijskog procijepa za sve sintetizirane uzorke niže su od vrijednosti za dobro uređen kristalni ZnO, $E_{bg} = 3,37$ eV [7,44]. Pomak E_{bg} vrijednosti prema nižim vrijednostima upućuje na zaključak da veličina kristalita (nanodimenzijskih veličina) ima značajan utjecaj na poluvodička svojstva ZnO.

U slučaju obje skupine uzoraka (sintetiziranih i iz nitrarnog i kloridnog reaktanta) uočava se isti trend rasta E_{bg} vrijednosti sa vremenom hidrotermičke sinteze. Što je vrijeme sinteze (formiranja i rasta čestica) dulje, struktura ZnO postaje uređenija i bolje kristalna pa se vrijednosti E_{bg} približavaju 3,37 eV. Stoga su najveće vrijednosti energijskog procijepa dobivene za uzorke sintetizirane u trajanju od 24 sata.

6. ZAKLJUČAK

Sinteza i karakterizacija čestica ZnO bile su predmet istraživanja ovoga rada. Za sintezu uzoraka odabran je jednostavan i ekološki prihvatljiv hidrotermički postupak sinteze. Kao polazni reaktanti upotrijebljene su dvije Zn-soli: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i ZnCl_2 . Karakterizacija sintetiziranih uzoraka, u formi praha, provedena je FTIR, SEM, EDS, XRD i UV/Vis instrumentalnim tehnikama. Rezultati provedenih karakterizacija omogućili su korelaciju morfoloških, strukturnih i poluvodičkih karakteristika sintetiziranih uzoraka u ovisnosti o vremenu trajanja sinteze (2, 4 i 24 sata) pri $T = 160$ °C. Na temelju dobivenih rezultata izvedeni su sljedeći zaključci:

- Rezultati svih tehnika potvrđuju da su svi sintetizirani uzorci po kemijskom sastavu čisti ZnO, a prosječan omjer at. udjela Zn i O, prema EDS, je $\approx 46:54$ %.
- Svi uzorci ZnO, neovisno o polaznoj Zn-soli i vremenu trajanja sinteze, nalaze se u formi štapića (SEM rezultati) heksagonske vurcitne strukture (XRD rezultati). Štapići su mikrometarskih dimenzija, a izgrađeni su od nanodimenzijskih čestica-kristalita (SEM rezultati) prosječne veličine, $\bar{D} = 39$ nm (Scherrerova relacija).
- Parametri kristalne rešetke, a i c kao i volumen jedinične ćelije, V uzoraka ZnO izračunati su iz odgovarajućih difrakcijskih maksimuma:
$$\bar{a} = 0,3229 \text{ nm}; \quad \bar{c} = 0,5142 \text{ nm}; \quad \bar{V} = 0,0464 \text{ nm}^3.$$
- Kinetika formiranja i rasta ZnO iz ZnCl_2 je sporija u odnosu na kinetiku formiranja i rasta iz $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ reaktanta što je vidljivo iz SEM snimaka. Nakon 4h-sinteze, iz $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ reaktanta formiraju se uređenije 3D strukture cvijeta sačinjene iz heksagonskih štapića s ravnim završecima. U slučaju kloridnog reaktanta takve 3D strukture nisu zapažene ni nakon 24h-sinteze.
- Vrijednosti energijskog procijepa, E_{bg} za uzorke ZnO izračunate su iz UV/Vis rezultata. Vrijednosti su niže (≈ 3 eV) od standardne vrijednosti od 3,37 eV što upućuje na zaključak da dimenzije čestica kao i nestehiometričnost utječu na poluvodička svojstva ZnO. Za oba polazna reaktanta uočava se isti trend porasta E_{bg} vrijednosti s vremenom trajanja sinteze. Dulje vrijeme sinteze pogoduje formiranju uređenijih i bolje kristalnih struktura ZnO (vidljivo iz SEM rezultata) što očito pozitivno utječe i na elektronsku strukturu ZnO. Očito, vrijeme je bitan faktor koji pogoduje formiranju uređenije strukture.

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 – veličina kristalita, nm

E – energija, J

E_{bg} – energijski procijep, eV

f – frekvencija, Hz

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

t – vrijeme, h

T – temperatura, °C

U – napon, V

V – volumen otopine, dm³

V – volumen kristalne rešetke, nm³

α, β, γ - kutevi, °

β – širina na polovici visine difrakcijskog maksimuma, rad

λ – valna duljina, nm

θ – Braggov kut, °

ν – valni broj, cm⁻¹

8. LITERATURA

- [1] Baruah, S., Dutta, J., Hydrothermal growth of ZnO nanostructures, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 10 (2009) 013001.
- [2] Djurišić, A. B., Leung, Y. H., Optical Properties of ZnO nanostructures, *Small*, 2 (2006) 944–961.
- [3] Greene, L. E., Law, M., Tan, D. H., Montano, M., Goldberger, J., Somorjai, G., Yang, P., *Nano Lett.*, 5 (2005) 1231-1263.
- [4] Petrović, Ž., Ristić, M., Musić, S., Fabian, M., Nano/microstructure and optical properties of ZnO particles precipitated from zinc acetylacetonate, *J. Mol. Struct.*, 1090 (2015) 121 – 128.
- [5] Dai, Y., Zhang, Y., Li, Q. K., Nan, C. W., Synthesis and optical properties of tetrapod-like zinc oxide nanorods, *Chem. Phys. Lett.*, 358 (2002) 83-86.
- [6] Yan, H., He, H., Pham, J., Yang, P., Morphogenesis of One-Dimensional ZnO Nano- and Microcrystals, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 402-405.
- [7] 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.
- [8] S. Kurajica, Uvod u nanotehnologiju, interna skripta, FKIT.
- [9] Kołodziejczak-Radzimska, A., Jesionowski, T., Zinc Oxide - From Synthesis to Application: A Review, *Materials* 7 (2014) 2833-2881.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Grdenić, D., *Molekule i Kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 2005.
- [13] 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.
- [14] 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.

- [15] Morkoç H., Özgür, Ü., Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley-VCH, Weinheim, (2009) 1-76.
- [16] Schmidt-Mende, L., MacManus-Driscoll, J. L., ZnO-nanostructure, defects and devices, Mater. Today, 10 (2007) 40-48.
- [17] Musić, S., Popović, S., Maljković, M., Dragčević, D., Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide, J. Alloy. Compd., 347 (2002) 324–332.
- [18] Musić, S., Dragčević, Đ., Popović, S., Influence of synthesis route on the formation of ZnO particles and their morphologies, J. Alloy. Compd., 429 (2007) 242–249.
- [19] Andrés Vergés, M., Mifsud, A., Serna, C. J., Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions, J. Chem. Soc. Faraday Trans., (1990) 86 959-963.
- [20] Vayssieres, L., Keis, K., Sten-Eric, L., Hagfeldt, A., Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO, Journal of Physical Chemistry B, 105 (2001) 3350-3352.
- [21] Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija, II. Dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 1099-1100.
- [22] Dharma, J., UV/Vis/NIR Spectrometer: Application note, Perkin Elmer Inc., Shelton, USA, 2009-2012.
- [23] 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.
- [24] Mao, Z., Shi, Q., Zhang, L., Cao, H., The formation and UV-blocking property of needle-shaped ZnO nanorod on cotton fabric, Thin Solid Film, 517 (2009) 2681–2686.
- [25] Ates, E. S., Unalan, H. E., Zinc oxide nanowire enhanced multifunctional coatings for cotton fabrics, Thin Solid Films, 520 (2012) 4658–4661.
- [26] Gunaratne, K.D., Berkdemir, C., Harmon, C. L., Castleman, Jr. A. W., Investigating the relative stabilities and electronic properties of small zinc oxide clusters, J. Phys. Chem. A, 116 (2012) 12429–12437.
- [27] Aoki, T., Hatannaka, Y., Look, D. C., ZnO diode fabricated by excimer-laser doping, Appl. Phys. Lett., 76 (2000) 3257–3258.

- [28] Senoussaoui, N., Krause, M., Müller, J., Bunte, E., Brammer, H. Stiebig, T., Thin-film solar cells with periodic grating coupler, *Thin Solid Film*, 397 (2004) 451–452.
- [29] Wang, M., Wang, X., Electrodeposition zinc-oxide inverse opal and its application in hybrid photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92 (2008) 357–362.
- [30] Jain, N., Bhargava, A., Panwar, J., Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using biologically synthesized “protein-capped” ZnO nanoparticles, *Chem. Eng. J.*, 243 (2014) 549–555.
- [31] Roy, S., Basu, S., Improved zinc oxide films for gas sensor applications, *Bull. Mater. Sci.*, 25 (2002) 513–515.
- [32] Skoog, D. A., H. Günzler, H.-U. Gremlich, *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*, Školska knjiga, Zagreb, 2006., str. 27-31.
- [33] Faust, B., *Infrared Spectroscopy u: Modern Chemical Techniques: An Essential Reference for Students and Teachers*, RSC, 1997, 62-91.
- [34] Günzler, H., Gremlich, H.-U., *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*, Školska knjiga, Zagreb, 2006., str. 129-135.
- [35] Škorić, I., *Infracrvena (IR) spektroskopija*, Molekulska spektroskopija, interna skripta, FKIT, Zagreb.
- [36] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999., str. 489-545.
- [37] Owen, T., *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy*, Primer, Agilent Technologies, Germany, (2000), 5980-1397E.
- [38] <http://www.microscopy.ethz.ch/interactions.htm> (pristup 10. lipnja 2016.)
- [39] Faust, B., *Electron Microscopy u: Modern Chemical Techniques: An Essential Reference for Students and Teachers*, RSC, 1997, str. 161-171.
- [40] Popović, S. Tonejc, A., Mihaljević, M., *Rječnik kristalografije, fizike kondenzirane tvari i fizike materijala*, Institut za hrvatski jezik i jezikoslovlje, Zagreb, 2014.
- [41] *Basics of X-ray Diffraction*, Scintag Inc, Cupertino, 1999, str. 7.1-7.25.
- [42] *Acid Digestion Vessels, Operating Instrucion Manual*, Parr Instrument Company, Moline, USA, 2013.

- [43] <http://www.irb.hr/Istrazivanja/Zavodi/Zavod-za-kemiju-materijala/Laboratorij-za-sintezu-novih-materijala/Analiza-materijala-pretraznim-elektronskim-mikroskopom>
(pristup 7. lipnja 2016.)
- [44] 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.
- [45] Gerakines, P. A., Schutte, W. A., Greenberg, J. M., van Dishoeck, E. F., *Astronomy and Astrophysics*, 9409076 (1995) 1-17.
- [46] Ristić, M., Musić, S., Ivanda, M., Popović, S., Sol-gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders, *J. Alloys Compd.*, 397 (2005) L1-L4.
- [47] Bitenc, M., Crnjak Orel, Z., Preparation and characterization of submicrometer-sized zinc oxide u: *Nanostructured Materials and Nanotechnology, Ceram Engineering and Science Proceedings* 28, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2008, doi: 10.1002/9780470339701.ch16.
- [48] Andrés -Vergés, M., Serna, C. J., Morphological characterization of ZnO powders by X-ray and IR spectroscopy, *J. Mater., Sci. Lett.*, 7 (1988) 970-972.
- [49] 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.
- [50] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File No. 00-036-1451 (1996).
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] Köseoğlu, Y., A simple microwave-assisted combustion synthesis and structural, optical and magnetic characterization of ZnO nanoplatelets, *Ceram. Int.*, 40 (2014) 4673–4679.
- [54] Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, 1956, str. 459-460.

- [55] Resmini, A., Tredici, I. G., Cantalini, C., Giancaterini, L., De Angelis, F., Rondanina E., Patrini, M., Bajoni D., Anselmi-Tamburini, U., *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 4568-4577.
- [56] Preda, N., Enculescu, M., Enculescu I., Polysaccharide-assisted crystallization of ZnO micro/nanostructures, *Mater. Lett.*, 115 (2014) 265-260.

ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Ivan Šajnović

Adresa i kućni broj: Sokolova 16

Grad i država: Požega, 34000, Hrvatska

E-mail adresa: ivan.nexttime@gmail.com

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

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

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

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.