

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Vladimir B. Rajić

**KRISTALNA STRUKTURA, OPTIČKA I
MAGNETNA SVOJSTVA NANOČESTICA
 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$ ($0.06 \leq y/(1-x) \leq 0.27$)**

Doktorska disertacija

Beograd, 2021.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Vladimir B. Rajić

**CRYSTAL STRUCTURE, OPTICAL AND
MAGNETIC PROPERTIES OF
 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$ ($0.06 \leq y/(1-x) \leq 0.27$)
NANOPARTICLES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

Komisija za ocenu i odbranu doktorske disertacije

Mentori:

dr Smilja Marković, naučni savetnik

Institut tehničkih nauka SANU

prof. dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju

Članovi komisije:

dr Ivana Stojković Simatović, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

U Beogradu,

Datum odbrane: _____

Iskrenu i najveću zahvalnost dugujem svom mentoru i velikom prijatelju **dr Smilji Marković**, naučnom savetniku Instituta tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti, na savesnom rukovođenju ovom doktorskom tezom, usmeravanju tokom svih faza rada, davanju niza korisnih saveta i ispravnih procena, i pozitivnoj energiji kojom me je motivisala na rad. I na ogromnom strpljenju koje je imala za mene! Hvala Smiljo!

Takođe, veliku zahvalnost dugujem prof. dr Nikoli Cyjetićaninu, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, koji je kao mentor sa fakulteta svojim korisnim komentarima, predlozima, kritikama i merenjima pomogao u realizaciji i koncipiranju ove doktorske teze.

Neizmernu zahvalnost za pomoć u delu vezanom za elektrohemijska merenja dugujem članu komisije dr Ivani Stojković Simatović, vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju. Uvek je bila tu za mene kad god je trebalo!

Rendgenostrukturalna analiza uzoraka urađena je uz veliku pomoć dr Ljiljane Veselinović sa Instituta tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti i dr Miodraga Mitrovića sa Instituta za nuklearne nauke „Vinča“. Karakterizaciju uzoraka visokorezolucionom skanirajućom elektronskom mikroskopijom uradio je dr Srečo Škapin sa „Jožef Štefan“ instituta u Ljubljani. Ramanski spektri prahova snimljeni su uz stručnu pomoć dr Danice Bajuk Bogdanović na Fakultetu za fizičku hemiju. Fotoluminiscentna spektralna merenja vršena su na Fizičkom fakultetu uz stručnu pomoć dr Stevana Stojadinovića. UV-Vis DRS spektre snimio je dr Vladislav Rac na Poljoprivrednom fakultetu. XPS i HR TEM merenja urađena su na Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ uz stručnu pomoć dr Maje Popović i dr Mirjane Novaković. Takođe, na Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ urađena su i merenja Mesbauerove spektroskopije uz stručnu pomoć dr Valentina Ivanovskog. BET merenja urađena su na Tehnološko metalurškom fakultetu u Beogradu uz stručnu pomoć dr Ivone Janković-Častvan. Veliku pomoć prilikom sinteze pružila mi je dr Ana Stanković sa Instituta tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti. ICP-OES analize urađene su uz stručnu pomoć dr Dijane Đurović sa Instituta za javno zdravlje u Podgorici i dr Irene Nikolić sa Metalurško tehnološkog fakulteta u Podgorici. Svima njima se najiskrenije zahvaljujem jer su svojim zalaganjem omogućili da se ova doktorska teza realizuje.

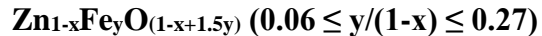
Veliko hvala kolegama iz Laboratorije za atomsku fiziku 040 koji su mi pružali podršku i davali savete tokom pisanja ove doktorske teze. I mojim prijateljima koji su uvek uz mene!

Posebno se zahvaljujem mojoj porodici na pomoći, razumevanju i strpljenju tokom čitavog školovanja, a naročito tokom izrade ove doktorske teze.

Naravno, ova doktorska teza ne bi bila završena da nije bilo moje verenice **Andele** koja je svojom upornošću i željom uticala na mene da istrajem i završim započeto. Hvala za sve!!!

Zato ovu doktorsku tezu posvećujem mojim najbližima, nani, majci, ocu, bratu i mojoj Andeli koja je uz njih moja svakodnevna životna podrška!!!

Kristalna struktura, optička i magnetna svojstva nanočestica



Sažetak:

Brza i ekološki prihvatljiva sinteza uzoraka mikrotalasnim procesiranjem korišćena je za pripremu ZnO nanočestica dopiranih sa 5, 10, 15 i 20 atomskih procenata (at. %) Fe ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$). Fazni sastav, kristalna struktura, širina energetskog procepa, morfologija, hemija površine, optička i magnetna svojstva ispitani su kako bi se utvrdio uticaj supstitucije jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} na svojstva čistog ZnO. Korišćene metode ispitivanja su: rendgenska difrakcija na prahu, infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom, optička emisija spektroskopija sa induktivno spregnutom plazmom, ramanska i Mesbauerova spektroskopija, rendgenska fotoelektronska spektroskopija, skenirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija, BET (Brunauer-Emmett-Teller) metoda, UV-Vis difuzna refleksiona spektroskopija, fotoluminiscentna spektroskopija, elektronska paramagnetna rezonancija. U sintetisanim uzorcima, at. % Fe bio je u skladu sa predviđenim pre sinteze i potvrđeno je oksidaciono stanje jona Fe^{3+} . Svi uzorci imaju heksagonalnu vrcitnu strukturu. Mala količina faze spinela ZnFe_2O_4 javlja se kod uzorka sa 20 at. % Fe. Zamenom jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} promenjeno je lokalno uređenje i narušena simetrija kristalne rešetke ZnO. Čestice prahova $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$ su sferoidne, u prahu ZnO sa 5 at. % Fe postoji mali udeo pločastih čestica. Raspodela Fe u ZnO prahu je homogena. Svi uzorci su na sobnoj temperaturi paramagnetni. Provodljivost uzoraka na sobnoj temperaturi raste sa povećanjem at. % Fe. Linearna voltometrija pokazala je bolju katalitičku aktivnost uzorka sa 5 at. % Fe za RRK u poređenju sa čistim ZnO. Uzorak sa 10 at. % Fe pokazao se kao obećavajući bifunkcionalni katalizator za RRK/RIK. Fotokatalitička aktivnost raste sa povećanjem at. % Fe u sastavu rešetke.

Gljučne reči:

Cink oksid, nanočestice, sinteza materijala, optičke karakteristike, magnetne karakteristike, katalitička aktivnost, reakcija redukcije kiseonika (RRK), reakcija izdvajanja kiseonika (RIK)

Naučna oblast:

Fizička hemija

Uža naučna oblast:

Nauka o materijalima

UDK broj: 544

Crystal structure, optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$ ($0.06 \leq y/(1-x) \leq 0.27$) nanoparticles

Abstract:

Eco-friendly and rapid microwave processing of a precipitate was used to produce Fe-doped ZnO nanoparticles with 5, 10, 15 and 20 at. % of Fe ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$). The phase composition, crystal and band structure, morphology, textural properties, surface chemistry, optical and magnetic properties were examined to comprehend the influence of Fe^{3+} to Zn^{2+} substitution on the characteristics and catalytic activity of ZnO particles. The analysing methods were: X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, inductively coupled plasma optical emission spectrometry, Raman, Mössbauer and X-ray photoelectron spectroscopy, electron paramagnetic resonance spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, diffuse reflectance spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. Atomic % of Fe in the $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$ were in accordance with planned and oxidation state of Fe^{3+} was confirmed. Samples had hexagonal wurtzite structure. Small amount of the ZnFe_2O_4 spinel phase occurs in sample with 20 at. % Fe. Partial Fe^{3+} to Zn^{2+} substitution has significantly altered local ordering in ZnO distressing the lattice symmetry. All powders consists spheroidal particles. Small amount of plate like particles exists in 5 at. % Fe sample. Fe atoms have homogenous distribution throughout ZnO matrix. At room temperature all the samples are paramagnetic. The conductivity of samples at room temperature increases with increasing at. % Fe. Linear sweep voltammetry showed an improved catalytic activity of 5 at. % Fe sample toward ORR, compared to pure ZnO. Sample with 10 at. % of Fe could be a promising bifunctional catalyst for OER/ORR. Photocatalytic activity increased with increasing of the at % of Fe in ZnO lattice.

Key words:

Zink oxide, nanoparticles, materials synthesis, optical properties, magnetic properties, catalytic activity, oxygen reduction reaction (ORR), oxygen evolution reaction (OER)

Scientific field:

Physical chemistry

Scientific subfield:

Materials science

UDC number: 544

Sadržaj

----- 1. UVOD -----	- 1 -
1. 1. Fizičko-hemijske karakteristike ZnO.....	- 2 -
1. 2. Defekti u kristalnoj strukturi ZnO.....	- 4 -
1. 3. Sinteza nanočestica ZnO.....	- 6 -
1. 3. 1. Sinteza nanočestičnog ZnO metodom precipitacije sa mikrotalasnim procesiranjem	- 7 -
-----	-----
1. 4. Dopiranje ZnO nanočestica.....	- 9 -
1. 5. Katalitička svojstva prahova ZnO.....	- 11 -
1. 5. 1. Elektrokatalitička svojstva prahova ZnO.....	- 11 -
1. 5. 2. Fotokatalitička svojstva prahova ZnO.....	- 13 -
----- 2. CILJ ISTRAŽIVANJA -----	- 16 -
----- 3. EKSPERIMENTALNI DEO -----	- 18 -
3. 1. Karakterizacija uzoraka.....	- 19 -
3. 1. 1. Optička emisija spektroskopija sa induktivno spregnutom plazmom (ICP OES).....	- 19 -
3. 1. 2. Rendgenska difrakcija na prahu.....	- 21 -
3. 1. 3. Ramanska spektroskopija.....	- 22 -
3. 1. 4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT IC).....	- 23 -
3. 1. 5. Fotoelektronska spektroskopija X-zracima (XPS).....	- 25 -
3. 1. 6. Mesbauerova spektroskopija.....	- 26 -
3. 1. 7. Elektronska paramagnetna rezonantna spektroskopija (EPR).....	- 28 -
3. 1. 8. Skenirajuća elektronska mikroskopija na principu emisije elektrona pod uticajem polja (FE SEM).....	- 30 -
3. 1. 9. Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije (HR TEM) sa energetski disperzionom spektroskopijom (EDS).....	- 32 -
3. 1. 10. Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoda.....	- 33 -
3. 1. 11. UV-Vis difuzna refleksiona spektroskopija (DRS).....	- 35 -
3. 1. 12. Fotoluminiscentna spektroskopija (FL).....	- 36 -
3. 1. 13. Merenje električne provodljivosti prahova.....	- 39 -
3. 2. Elektrohemijska merenja.....	- 40 -
3. 3. Fotokatalitička aktivnost.....	- 42 -
----- 4. REZULTATI I DISKUSIJA -----	- 43 -
4. 1. Sinteza uzoraka.....	- 44 -

4. 1. 1. Sinteza praha ZnO.....	- 44 -
4. 1. 2. Sinteza prahova $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$	- 44 -
4. 2. Karakterizacija prahova ZnO i prahova $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ sintetisanih metodom mikrotalasnog procesiranja	- 45 -
4. 2. 1. Optička emisiona spektroskopija sa induktivno spregnutom plazmom (ICP OES) i energetski disperzivna spektroskopija (EDS)	- 45 -
4. 2. 2. Rendgenska difrakcija na prahu	- 46 -
4. 2. 3. Ramanska spektroskopija.....	- 49 -
4. 2. 4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT IC)	- 52 -
4. 2. 5. Fotoelektronska spektroskopija X-zracima (XPS).....	- 54 -
4. 2. 6. Mesbauerova spektroskopija.....	- 57 -
4. 2. 7. Elektronska paramagnetna rezonantna spektroskopija (EPR)	- 60 -
4. 2. 8. Skenirajuća elektronska mikroskopija na principu emisije elektrona pod uticajem polja (FE SEM)	- 63 -
4. 2. 9. Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije (HR TEM)	- 67 -
4. 2. 10. Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoda	- 74 -
4. 2. 11. UV–Vis difuzna refleksiona spektroskopija (DRS).....	- 80 -
4. 2. 12. Fotoluminiscentna spektroskopija (FL)	- 83 -
4. 2. 13. Električna provodljivost.....	- 86 -
4. 3. Elektrokatalitička aktivnost za RRK i RIK.....	- 87 -
4. 4. Fotokatalitička aktivnost	- 94 -
----- 5. ZAKLJUČAK -----	- 97 -
----- 6. LITERATURA -----	- 100 -

----- 1. UVOD -----

Čestice veličine 1 do 100 nm nazivaju se nanočestice.¹ Nanočestice pokazuju različita fizička i hemijska svojstva u odnosu na njihove voluminozne (balk) oblike. Tačka topljenja, specifična površina, mehanička čvrstoća, optička i magnetna svojstva, toplotna i električna provodljivost i mnoga druga svojstva, razlikuju se za uzorak u nanočestičnom obliku i u izvornom, balk, obliku.^{2,3} Oksidi metala u svom nanočestičnom obliku postali su veoma privlačni zbog svojih prilagodljivih optičkih, elektronskih, magnetnih i katalitičkih osobina.⁴

Cink oksid (ZnO) je binarni poluprovodnički materijal II-VI grupe koji pokazuje piroelektrična i piezoelektrična svojstva. U svom nanostrukturnom obliku ima energetski procep od 3.37 eV,⁵ veliku energiju vezivanja ekscitona (60 meV)⁶ i Halovu mobilnost reda $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,^{7,8} na sobnoj temperaturi. Zbog takvih karakteristika, nanostrukturni ZnO je materijal koji se može koristiti za izradu optoelektronskih uređaja, laserskih dioda,⁹⁻¹¹ LED dioda,^{12,13} ultraljubičastih fotodetektora,^{14,15} i elektronskih uređaja (varistora,¹⁶⁻¹⁸ dioda i tranzistora¹⁹). Piezoelektrična svojstva²⁰ čine ZnO materijalom pogodnim za izradu piezoelektričnih pretvarača,^{21,22} senzora i mehaničkih pokretača.²³ ZnO je materijal koji se može sintetisati u velikom broju različitih nanostrukturnih oblika. Pod određenim eksperimentalnim uslovima nanostrukturni ZnO može biti sintetisan u obliku nanočešljeva, nanoprstenova, šupljih sfera, nanoheliksa/nanoprupa, nanoštapića, nanopojasa, nanožica i nanokaveza.²⁴ Ovako dobijene nanostrukture mogu se primeniti u optoelektronici, za izradu senzora,²⁵⁻²⁷ pretvarača i u biomedicinskim naukama. Zbog velike vrednosti odnosa površine i zapremine, različite morfologije nanostrukturnog ZnO veoma su korisne za izradu različitih gasnih senzora. Osetljivost senzora značajno se može povećati dopiranjem nanostrukturnog ZnO različitim prelaznim metalima. Čist i dopiran nanostrukturni ZnO može da se koristi za fotodegradaciju boja iz tekstilne industrije kao što su metilen narandžasto, metilen plavo i rodamin B, a takođe i kao dezinfekciono sredstvo za bakterije *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*.²⁸

Oksidi prelaznih metala koji pokazuju povećana pseudokapacitivna svojstva mogu da se primenjuju kao materijali za izradu elektroda za superkondenzatore.²⁹⁻³¹ Poslednjih godina se intenzivno proučavaju elektrohemijska svojstva cink oksidnih materijala a rezultati ispitivanja su objavljeni u velikom broju naučnih radova.³² Zbog niske cene proizvodnje, ekološki prihvatljive prirode i dobrih elektrohemijskih svojstava ZnO se takođe koristi kao materijal od koga se mogu izraditi elektrode za superkondenzatore.³³⁻³⁵

Kako bi se poboljšale karakteristike ZnO kao multifunkcionalnog materijala koji, kako je već navedeno u ranijem tekstu, ima veliku mogućnost primene jedan od efikasnih pristupa je dopiranje. Kristalna struktura ZnO se smatra pogodnim „domaćinom” za dopiranje velikim brojem različitih elemenata. Dopiranje prelaznim metalima dodatno optimizuje širinu energetskog procepa, mobilnost nosioca naelektrisanja, donorske i akceptorske defekte, provodljivost i različita magnetna i optička svojstva.

1. 1. Fizičko-hemijske karakteristike ZnO

Cink oksid se u prirodi javlja u obliku minerala cinkita koji najčešće sadrži određenu količinu mangana i drugih elemenata i često se za njega koristi naziv „cinkovo belo”. Boja cinkita se menja od žute do ljubičaste u zavisnosti od količine primesa koje ulaze u njegov sastav. Kristalni cink oksid je termohromičan (sposobnost supstance da menja boju usled promene temperature). Tokom zagrevanja menja boju iz bele u žutu, a prilikom hlađenja boja se vraća u belu. Ova promena boje je prouzrokovana vrlo malim gubitkom kiseonika na visokim temperaturama, što dovodi do nestehiometrije Zn_{1+x}O (na $800 \text{ }^\circ\text{C}$, $x = 7 \cdot 10^{-5}$).

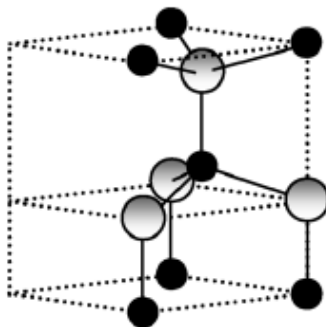
Većina binarnih poluprovodnika iz grupe II-VI kristališe ili u kubnu sfaleritsku ili heksagonalnu vurcitu kristalnu strukturu u kojoj je svaki anjon okružen sa četiri katjona koji su

smešteni na uglovima tetraedra, a isto tako je i svaki katjon okružen sa četiri anjona. Ovakva tetraedarska koordinacija karakteristična je za sp^3 veze kovalentne prirode, ali ovi materijali takođe imaju značajan jonski karakter koji teži širenju energetskog procepa iznad onog koji se očekuje kod kovalentne veze. Kod ZnO jonski karakter je na granici između kovalentnih i jonskih poluprovodnika.

ZnO može da kristališe u tri različite forme: heksagonalnu vurcitu, kubnu sfaleritsku i kubnu natrijum-hloridnu. Heksagonalna vurcitna struktura cink oksida je najzastupljenija, termodinamički najstabilnija na sobnoj temperaturi i opisuje se prostornom grupom $P6_3mc$ ili C_{6v}^4 . Kubna sfaleritska struktura može se stabilizovati samo rastom na kubičnim supstratima, a na relativno visokim pritiscima može se dobiti struktura kamene soli ili kalijum natrijum tartarata.

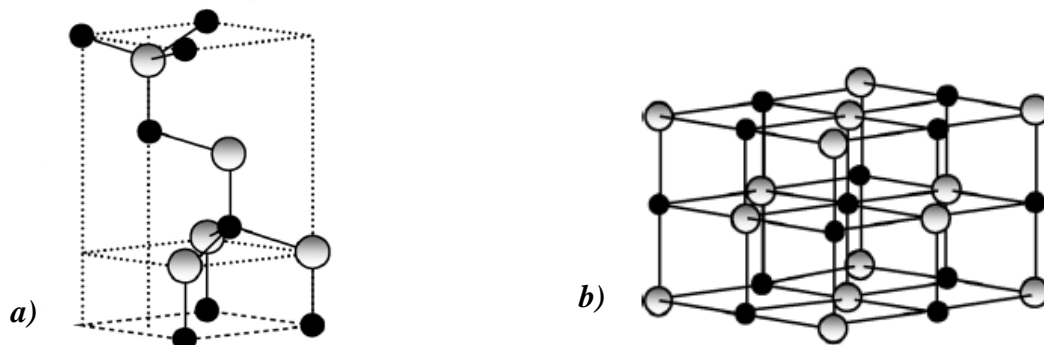
Vurcitna struktura se sastoji od heksagonalnih jediničnih ćelija sa dva parametra rešetke $a (= b)$ i c u odnosu $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$ (za slučaj idealne vurcitne strukture). Struktura je sastavljena od dve međusobno prodiruće heksagonalne gusto pakovane (hcp) podrešetke, od kojih se svaka sastoji od jedne vrste atoma pomerenih jedan prema drugom duž trostruke c ose za iznos $u = \frac{3}{8} = 0.375$ (u slučaju idealne vurcitne strukture) u frakcijskim koordinatama. Unutrašnji parametar u definisan je kao dužina veze koja je paralelna c osi (dužina veze anjon-katjon ili udaljenost najbližeg suseda) deljena sa parametrom rešetke c . Parametar rešetke osnovne ravni (dužina ivice šestougaoe ravni osnove) se univerzalno obeležava sa a , parametar aksijalne rešetke (visina jedinične ćelije), normala na ravan osnove univerzalno se obeležava sa c . Svaka podrešetka uključuje četiri atoma po jediničnoj ćeliji i svaki atom jedne vrste (atome II grupe) okružen je sa četiri atoma druge vrste (grupa VI) ili obrnuto, koji su koordinirani na ivicama tetraedra. Kristalografski vektori vurcitne strukture su $\vec{a} = a \left(\frac{1}{2}, \sqrt{\frac{3}{2}}, 0 \right)$, $\vec{b} = a \left(\frac{1}{2}, -\sqrt{\frac{3}{2}}, 0 \right)$ i $\vec{c} = a \left(0, 0, \frac{c}{a} \right)$.³⁶ Kristali ZnO odstupaju od ovog idealnog rasporeda menjajući vrednosti parametra. To odstupanje se dešava tako da se tetraedarska rastojanja u rešetki drže približno konstantnim. Za ZnO vurcitnog tipa eksperimentalno određene vrednosti se nalaze u opsegu $u = 0.3817 - 0.3856$ i $\frac{c}{a} = 1.593 - 1.6035$.³⁷

Parametri heksagonalne jedinične ćelije ZnO vurcitnog tipa iznose $a = 3.2495 \text{ \AA}$ i $c = 5.2069 \text{ \AA}$ sa gustinom koja ima vrednost 5.605 gcm^{-3} . Vurcitu strukturu grade dve povezane heksagonalne, gusto pakovane podrešetke, Zn^{2+} i O^{2-} , raspoređene tako da je svaki jon cinka tetraedarski okružen sa četiri jona kiseonika i obratno (slika 1.1.). Kristalna struktura ZnO može se najjednostavnije predstaviti kao niz naizmenično postavljenih ravni tetraedarski koordiniranih jona cinka, odnosno, kiseonika, duž c -ose tako da joni obrazuju pozitivno naelektrisanu (001) Zn ravan i negativno naelektrisanu (00 $\bar{1}$) O ravan među kojima dolazi do pojave spontane polarizacije i konačnog dipolnog momenta. Ova polarnost strukture dovodi do niza svojstava cink oksida, kao što je piezoelektričnost i piroelektričnost. Osim polarnih ravni u ZnO postoje i nepolarne ravni $\{1\bar{1}0\}$ čija je energija niža u odnosu na energiju polarnih površina.



Slika 1.1. Vurcitna struktura ZnO (Zn^{2+} - sive velike sfere, O^{2-} - male crne sfere)³⁶

Druga dva tipa rešetke ZnO, sfaleritska kubna struktura i struktura tipa NaCl, su manje stabilne. Sfaleritska kubna struktura (slika 1.2. a) može se stabilizovati rastom kristala ZnO na podlozi (supstratu) sa kubnom simetrijom. Struktura tipa NaCl (slika 1.2. b) stabilna je jedino na relativno visokim pritiscima, 10 GPa. Heksagonalna i sfaleritska struktura nemaju centar simetrije. Zbog toga se javlja svojstvo piroelektričnosti heksagonalne i piezoelektričnosti heksagonalne i sfaleritske strukture ZnO.



Slika 1.2. a) Sfaleritska kubna struktura i **b)** struktura tipa NaCl cink oksida (Zn^{2+} - sive velike sfere, O^{2-} - male crne sfere)³⁶

Tetraedarska koordinacija jona kod jedinjenja sa vurcitnom i sfaleritskom kristalnom strukturom ima za posledicu postojanje hemijske veze sa sp^3 hibridizacijom orbitala. Treba istaći da se veza Zn–O, zbog velike razlike u elektronegativnosti između cinka i kiseonika ($\Delta n = 1.9$), nalazi na prelazu između jonske i kovalentne veze. ZnO je relativno mek materijal sa približnom tvrdoćom od oko 4.5 na Mosovoj (*Mohs*) skali. Takođe ga odlikuje visok toplotni kapacitet i visoka toplotna provodljivost, mali koeficijent toplotnog širenja i visoka temperatura topljenja. Nabrojana svojstva čine cink oksid vrlo značajnim materijalom kako u naučne svrhe tako i za široku industrijsku primenu.

1. 2. Defekti u kristalnoj strukturi ZnO

Na osnovna svojstva ZnO osim kristalne strukture, hemijskog sastava, morfologije čestica, veliki uticaj ima i sastav defekata u kristalnoj strukturi. Veliki broj naučnih radova objavljenih na temu kontrole svojstava sintetisanih nanočestičnih materijala ukazuje da je neophodno kontrolisati i stvaranje defekata u kristalnoj strukturi čestica kako bi se dobili nanočestični materijali željenih karakteristika.

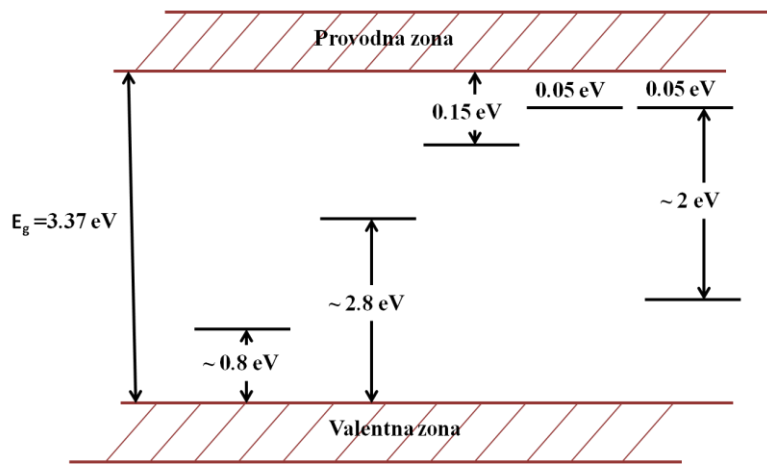
Idealan kristal u prirodi ne postoji, svaki realan kristal sadrži defekte ili nepravilnosti u svojoj strukturi. To znači da je u kristalima koji se mogu naći u prirodi idealna strukturna periodičnost ostvarena samo delimično. Najjednostavniji poremećaj idealne kristalne rešetke može se dobiti upražnjavanjem mesta u kristalnoj rešetki, takvi defekti se nazivaju vakancije (V). Ukoliko se na mestu regularnog atoma kristalne rešetke nađe neki strani atom, defekt se naziva supstitucijski atom. U slučaju da atom nalazi na mestu u rešetki koje je izvan regularnog mesta za određeni tip rešetke taj defekt se naziva intersticijski defekt, intersticija (i). Obično je to atom manjih dimenzija u odnosu na same atome rešetke i može biti neki strani atom ili sopstveni atom rešetke.

Stvaranje praznine može se zamisliti na dva načina:

- 1) atom se pomera sa regularnog mesta kristalne rešetke na površinu, a za njim ostaje upražnjeno mesto. Par koji tada nastaje (atom na površini-praznina) naziva se Šotkijev defekt;

- 2) kada pomeranjem atoma iz regularnog mesta kristalne rešetke nastane intersticijski atom, pri čemu ostaje praznina u rešetki, takav tip defekta nazivamo Frenkelov defekt;

Postoje brojni unutrašnji defekti sa različitim energijama jonizacije kod ZnO. Na slici 1.3. prikazan je niz energetskih stanja strukturnih defekata unutar energetskog procepa ZnO.



Slika 1.3. Energetski nivoi prirodnih defekata kod ZnO

Veliki broj energetskih nivoa defekata postoji unutar zone energetskog procepa ZnO. Donorski defekti su Zn_i^{**} , Zn_i^{\bullet} , Zn_i^X , Vo^{**} , Vo^{\bullet} i Vo , u akceptorske defekte spadaju V_{Zn}^{\bullet} i V_{Zn}^{\bullet} (\bullet označava pozitivno naelektrisanje, X označava nulto naelektrisanje i $'$ označava negativno naelektrisanje). Intersticije cinka i vakancije kiseonika poznate su kao dominantni jonski defekti. Intersticije cinka su spoljašnji donori dok se kiseonične vakancije kreiraju u dubljim nivoima. Ostali tipovi defekata poput V_{Zn} i O_i mogu se takođe termodinamički stabilizovati u kristalnoj rešetki ZnO ali na višim parcijalnim pritiscima kiseonika. Koji defekti dominiraju u osnovnom, nedopiranom ZnO još uvek je predmet velike polemike. Intersticije cinka dolaze od Frenkelove reakcije, jednačina (1), i daljih reakcija jonizacije, jednačine (2) i (3):³⁹



Dok vakancije kiseonika nastaju iz Šotkijevih reakcija, jednačina (4), i daljih jonizacionih reakcija, jednačine (5) i (6):



Iz ovih reakcija defekata može se videti da obe vrste defekata doniraju dva elektrona pa je stoga teško razlikovati ih jedan od drugog pomoću električnih merenja.³⁸

1. 3. Sinteza nanočestica ZnO

Pod određenim uslovima rasta ZnO se može sintetisati u različitim strukturnim oblicima. To mogu biti monokristali velikih dimenzija, epitaksijalne strukture (uslovljene epitaksijalnim rastom), tanki i debeli filmovi, različite nanostrukturne čestice. Postoji veliki broj metoda sinteze ZnO različitih strukturnih karakteristika, a nove metode sinteze se neprestano razvijaju. Sve metode sinteze nanostrukturnih čestica se mogu podeliti na tri tipa: hemijske, fizičke i biološke metode.

Hemijske metode sinteze dalje možemo podeliti na sinteze u tečnoj fazi i sinteze u gasnoj fazi. Sinteze u tečnoj fazi obuhvataju metodu precipitacije, metodu koprecipitacije, koloidne metode, sol-gel metodu, metodu mikroemulzije voda-ulje, hidrotermalnu, solvotermalnu i sonohemijsku metodu sinteze. Sinteze u gasnoj fazi obuhvataju metodu pirolize i kondenzaciju inertnim gasom.

Većina do sada objavljenih podataka o formiranju nanostrukturnog ZnO zasnovano je na hemijskoj sintezi u kojoj soli cinka (acetati, nitrati, itd.) reaguju sa baznim jedinjenjima kako bi pokrenuli reakciju koja dovodi do stvaranja cink hidroksida. Hidroksid cinka se nakon toga termički oksiduje da bi se dobio ZnO. Reakcija se obično odvija u nekom rastvaraču i proizvod se nakon sinteze može sakupiti kao prah ili adsorbovati na neku podlogu. Sol-gel metoda i metoda sprej pirolize su metode sinteze koje se mogu primeniti za pripremu nanostrukture uz odgovarajuću kontrolu parametara rastvora i sušenja. Nanostrukturni prahovi ZnO se često sintetišu solvotermalnom metodom. So metala unosi se u rastvarač, najčešće uz dodavanje jedinjenja sa OH grupom (baze, alkohola, itd.) ili sa vodom⁴⁰ kao drugim reaktantom što dovodi do stvaranja cink-hidroksid kompleksa (taloženjem). Tokom reakcije može se vršiti zagrevanje u vodenom kupatilu (solvotermalno) i ponekad pod reflusom kako bi se podesili parametri reakcije. Odabirom vrste reaktanata⁴¹, kontrolisanjem temperature⁴², alkalnosti⁴³ i izborom vrste rastvarača⁴⁴ mogu se dobiti nanostrukturne čestice različite morfologije. Ukoliko se kao rastvarač kod solvotermalne metode sinteze koristi voda metoda se naziva hidrotermalna metoda sinteze. U nekim slučajevima je nakon sinteze potrebno izvršiti i proces kalcinacije (zagrevanje do visokih temperatura) kako bi se formirala struktura ZnO.⁴⁵ Ukoliko se umesto klasičnog načina zagrevanje primeni mikrotalasno metoda se naziva mikrotalasna solvotermalna (hidrotermalna) sinteza. Glavna prednost ovakvog načina sinteze jeste u većoj efikasnosti grejanja pomoću mikrotalasa u odnosu na konvencionalni prenos toplote uz održanje veće uniformnosti i kraćih reakcionih vremena.⁴⁶ Sonochemijska metoda sinteze koristi ultrazvučno mešanje sadržaja rastvora kroz stvaranje balona i kavitaciju za sintezu nanostrukturnih oblika ZnO.⁴⁷ Treba napomenuti da se koristi i ultrazvučno deponovanje nanostrukture iz taloga nanočestica, gde je ultrazvučna elektroda oblikovana i postavljena na način koji omogućava da kavitacija mehurića može da se koristi kao medijum za raspršivanje ZnO nanočestica istaloženih u rastvoru. Mlaz raspršivača nosi nanočestice do podloge postavljene na dnu posude i tako formira nanostrukturni film.⁴⁸ Elektrospining se pokazao kao efikasna tehnika u sintetisanju nanovlakana ZnO. Polazni materijal je rastvor ZnO prekursora i polimera u rastvaraču. Materijali dobijeni ovom metodom sinteze imaju visok raspon dimenzija i zahtevaju kalcinaciju na od 300 do 600 °C da bi se formirala polikristalna vlakna ZnO.⁴⁹ Slična tehnika, kapanje ekstruzijom je način za formiranje monodisperznih sfernih čestica gde se rastvor prekursora kontrolisano ukapava kroz iglu u stabilizujućem rastvoru polimera. Nakon ispiranja prahovi se kalcinišu na oko 500 °C.⁵⁰

Metoda mehanochemijske sinteze je druga poznata tehnika za dobijanje nanočestičnih prahova ZnO. Karakteriše je reakcija prekursora u čvrstom stanju tokom dugotrajnog mehaničkog mlevenja u mlinu sa kuglicama. Kod ove metode sinteze soli cinka i jedinjenja koja u sebi sadrže hidroksilnu ili karboksilnu grupu se najčešće uzimaju kao prekursori. Sintetisani nanočestični prahovi se mogu dodatno kalcinisati ukoliko je potrebno, dok se zaostale nečistoće uklanjaju ispiranjem destilovanom vodom ili alkoholom.⁵¹ Za sintetisanje nanočestičnih prahova ZnO koristi se i metoda sinteze sagorevanjem. Kod ovakvog načina sinteze soli metala (npr. nitrati) i gorivo (npr. urea) se koriste kao prekursori. Nakon paljenja na oko 500 °C soli se oksiduju i dolazi do formiranja veoma finih

nanočestičnih prahova.⁵² Kod sinteze nanočestičnih prahova ZnO bitna je stabilnost rastvora⁵³ i kontrola procesa aglomeracije nanočestica. Aglomeracija nanočestica može da se izbegne površinskom modifikacijom, npr. vezivanjem liganada na površinu nanočestica ili formiranjem polimernih omotača.⁵⁴⁻⁵⁷

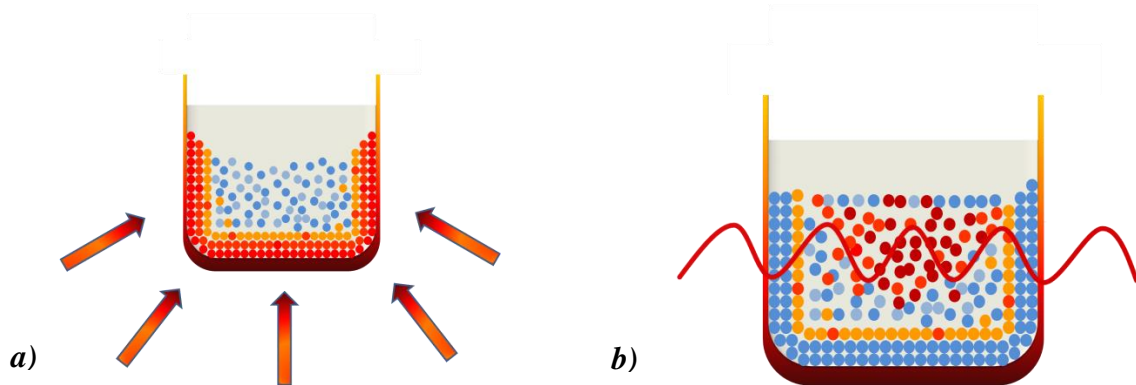
U fizičke metode sinteze nanočestica ZnO spadaju visokoenergetsko mlevenje u mlinu sa kuglicama, mešanje rastopa, metoda fizičkog taloženja iz parne faze, metoda laserske ablacije, deponovanje termičkim naparavanjem, deponovanje električnim lukom i metoda jonske implantacije. Najjednostavniji način za sintezu nanostrukturnog ZnO je oksidacija metala cinka. Kontrolisanom oksidacijom cinkove osnove deponovane na odgovarajući način dolazi do stvaranja ZnO nanožica.⁵⁸ Druga metoda za sintezu nanostrukturnog ZnO, naročito nanožica, je metoda prenosa pare. Kod ove metode sintetisanja cink u prahu isparava u evakuisanoj kvarcnoj cevi na oko 500 °C i nakon toga se para cinka prenosi gasom, koji služi kao nosač, u područje niže temperature usled čega dolazi do rasta čestica ZnO na podlozi kondenzacijom u prisustvu kiseonika.⁵⁹ Rast se kontroliše brzinom protoka gasa, pritiskom u cevi i temperaturom u oblasti kondenzacije. Ovo je jednostavna i veoma brza tehnika, ali je ograničena unutrašnjim prečnikom kvarcne cevi i radijalnim gradijentima temperature u cevi.

Metoda termalnog isparavanja čvrstih prahova ZnO takođe se koristi za sintezu nanostrukturnog ZnO.^{60,61} Ova metoda sinteze slična je metodi prenosa pare, ali koristi reaktor sa kvarcnom cevi. Kod ove metode polazni materijal je ZnO koji isparava na mnogo višoj temperaturi od samog cinka. Zbog toga, temperatura u cevi mora biti mnogo viša nego kod metode prenosa pare (oko 1100 °C). Kod ove metode nije potreban vakuum i noseći gas. Materijal izvornog praha se deponuje na zidovima reaktora ili na umetnutim podlogama. Metodom impulsne laserske depozicije mogu se dobiti nanocevi na safirskim podlogama.⁶² Kao meta koristi se ZnO koji se pobuđuje laserom malog intenziteta impulsa. Metoda magnetronskog raspršivanja pokazala se kao dobar metod za sintezu nanokoralnih morfologija. Početne deponovane strukture ZnO moraju se termički oksidovati na 400 °C da bi se formirao nanočestični ZnO. Deponovanje se vrši pomoću metalne mete cinka pod niskim pritiscima.⁶³ Osim metalne mete mogu se koristiti i osnove presvučene tankim filmom ZnO.⁶²

Biološke metode sinteze nanočestičnog ZnO za sintezu koriste biološke materijale iz prirode (biljke, gljivice, alge, bakterije i viruse).⁶⁴⁻⁷⁴ Ovakve metode sinteze veoma su energetske, isplative i proizvode najmanju količinu štetnih materija.

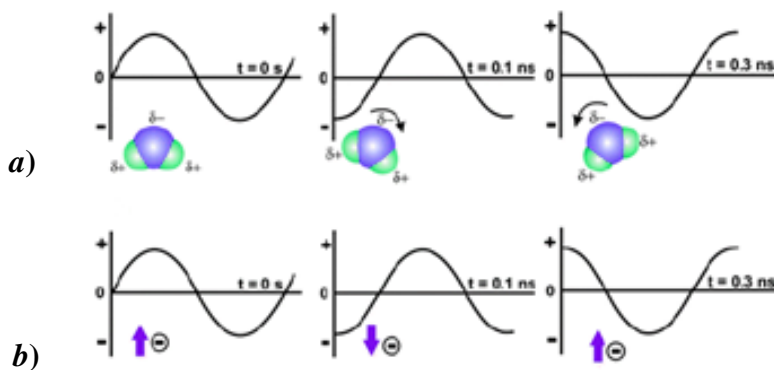
1. 3. 1. Sinteza nanočestičnog ZnO metodom precipitacije sa mikrotalasnim procesiranjem

Poslednjih godina, mikrotalasno zračenje koristi se za zagrevanje precipitata prilikom sinteze umesto konvencionalnih tehnika zagrevanja (slika 1.4.). Mikrotalasi su elektromagnetni talasi koji se kreću u frekventnom opsegu od 300 MHz do 300 GHz, odnosno, čije se talasne dužine kreću od kratkih, reda veličine 1 mm, pa sve do onih kojima odgovara talasna dužina od 1 m. Energija mikrotalasnog fotona koja iznosi 0.0016 eV je suviše niska i nikako ne bi mogla da dovede do raskidanja veza u molekulu, čak ni slabih vodoničnih. Stoga je jasno da hemijske reakcije ne mogu biti indukovane direktnom apsorpcijom mikrotalasnog zračenja.



Slika 1.4. Šematski prikaz procesa sinteze **a)** konvencionalnim zagrevanjem i **b)** zagrevanjem mikrotalasnim zračenjem

Upotrebom mikrotalasnog zračenja mogu se izbeći nedostaci vezani za konvekciju toplote i njeno prevođenje natrag u reakcioni sistem (slika 1.4. *b*). Konvencionalnim tehnikama zagrevanja (slika 1.4. *a*) potrebno je mnogo više vremena da dostignu temperature kristalizacije konvekcijom toplote, što dovodi do toplotnog gradijenta i do neefikasnih i neujednačenih reakcija, i samim tim može izazvati probleme za rast kristala. Mikrotalasno zagrevanje zasniva se na dva mehanizma kojima se elektromagnetno zračenje pretvara u termalnu energiju: dipolarna rotacija i jonska kondukcija (slika 1.5.) Ovi procesi, direktno su povezani sa hemijskim sastavom reakcione smeše. Prema tome, različita jedinjenja imaju različite karakteristike za apsorpciju mikrotalasa i samim tim moguće je selektivno zagrevanje jedinjenja u reakcionoj smeši.



Slika 1.5. Dipolarni **a)** polarizacioni mehanizam i **b)** mehanizam jonske kondukcije

Neke od osnovnih prednosti mikrotalasne sinteze jesu:

- 1) povećanje brzine reakcije kao posledice velikih brzina zagrevanja;
- 2) širok opseg reakcionih uslova;
- 3) visok reakcioni prinos;
- 4) selektivna reaktivnost usled razlike u apsorpcionim karakteristikama;
- 5) odlična kontrola reakcionih uslova;
- 6) jednostavno rukovanje.

1. 4. Dopiranje ZnO nanočestica

Dopiranje podrazumeva proces u kome se čistom nanočestičnom materijalu dodaju različite primese. Dopiranje predstavlja veoma fleksibilan metod za modifikovanje različitih svojstava nanomaterijala pri čemu se zadržava njihova velika specifična površina. Elektronska, optička, fotohemijska, fotoelektrohemijska, fotokatalitička svojstva i svojstvo fotopobudene relaksacije mogu se podesiti dopiranjem polaznih materijala različitim elementima kako bi odgovarali željenom pravcu korišćenja. Pored navedenih svojstava, dopiranjem se mogu omogućiti dodatne funkcionalnosti ZnO, a ne samo poboljšavati postojeće sa krajnjim ciljem dizajniranja multifunkcionalnog sistema. Pažljivim izborom dopanta materijali se mogu dizajnirati za razne specifične primene. U tu svrhu dopiranje predstavlja dragocen pristup podešavanja različitih osobina ZnO.

Uprkos svojim brojnim kvalitetima ZnO ima nekoliko nedostataka poput ograničenja na apsorpciju svetlosti u UV oblasti usled širokog energetskog procepa, brze rekombinacije parova elektron-šupljina nastalih foto delovanjem,⁷⁵ i relativno loše električne provodljivosti.⁷⁶ Zbog toga je neophodno kombinovati ga sa drugim materijalima kako bi se poboljšala njegova fotokatalitička⁷⁷ i elektrokatalitička aktivnost.⁷⁸ Veoma korisno može biti podešavanje širine energetskog procepa što direktno utiče na fotokatalitičke osobine i antimikrobnu aktivnost. Štaviše, dodavanje odabranih elemenata u kristalnu rešetku omogućava stvaranje slabog feromagnetnog ponašanja u dopiranom materijalu,⁷⁹⁻⁸¹ podešavanje svojstava razgradnje u vodenom okruženju^{82,83} i mnogih drugih svojstava.^{84,85}

Takođe, u poređenju sa drugim poluprovodnicima metalnih oksida, ZnO ima visok redoks potencijal, veliku fizičku i hemijsku stabilnost i nije toksičan. Fotokatalitička aktivnost ZnO⁸⁶⁻⁸⁸ zavisi od različitih faktora kao što su fazni sastav, specifična površina, veličina kristalita, priroda dopanata i metode pripreme. Osetljivost materijala na gasove kod gasnih senzora uglavnom zavisi od promene nosioca defekata sa i bez prisustva senzorskih gasova. Defekti su uglavnom kiseonične vakancije (Vo). Utvrđeno je da se broj kiseoničnih vakancija može značajno povećati dopiranjem i na taj način se mogu poboljšati i svojstva samog materijala. Svojstva optoelektronskih uređaja, koji uglavnom zavise od pokretljivosti elektrona ili šupljina⁸⁹ u različitim tipovima poluprovodnika (p- ili n- tipa), mogu se poboljšati povećanjem mobilnosti nosioca naelektrisanja u materijalu.

Fizička i hemijska svojstva dopiranog ZnO jako zavise od elementa kojim se dopiranje vrši. Nekoliko aspekata poput jonskog radijusa, elektronegativnosti, koordinacionog stanja itd. doprinose određivanju krajnjih osobina dopiranog materijala.⁹⁰ Ustanovljeno je da sadržaj kiseoničnih vakancija, mobilnost, provodljivost, indeks refrakcije, direktni energetski procep i mnoga druga svojstva materijala značajno variraju u slučaju dopiranja različitim elementima kao što su alkalni metali, retke zemlje, prelazni ili polu-metali (metaloidi). Dve poslednje navedene klase obuhvataju veliki broj elemenata i samim tim daju velike mogućnosti za dopiranje ZnO.

Elementi iz grupe retkih zemalja ili lantanidi su do sada mnogo korišćeni za dopiranje ZnO nanomaterijala i za valjanu modifikaciju odgovarajuće strukture elektronskog procepa. Nakon ozračivanja UV zracima, ZnO pokazuje veoma brzu rekombinaciju fotogenerisanih nosioca naelektrisanja. To rezultuje malom kvantnom efikasnošću u slučaju kada se ovakav materijal koristi kao fotokatalizator. Dopiranje lantanidima, koji imaju konfiguraciju 4f, može pomoći da se vreme rekombinacije nosioca naelektrisanja (elektron/šupljina) u poluprovodniku poveća.⁹¹ Rezultat toga je veća fotokatalitička aktivnost. Mesta na kojima se zadržavaju naelektrisane čestice koje se pojavljuju kao posledica dopiranja mogu da učestvuju i kao mesta za radijacionu rekombinaciju, koja se ne nalaze u čistom kristalu i u atomima dopanta, i zajedno sa karakteristikama poput npr. veličine kristalita doprinose promeni širine elektronskog procepa materijala. Takvim dejstvom se ujedno omogućava i podešavanje optičkih svojstava ZnO. ZnO dopiran lantanidima pokazuje poboljšana luminiscentna svojstva usled prelaza koji se javljaju sa 4f orbitala lantanida u kristalnoj rešetki.⁹²

Elementi retkih zemalja su najviše ispitivani kao dopanti i utvrđeno je da se njihovim dodavanjem mogu poboljšati fotokatalitička i optička svojstva nanomaterijala ZnO, a u nekim slučajevima i za modifikaciju magnetnih i elektromehaničkih svojstava.

Elementi iz grupe retkih zemalja imaju velike jonske radijuse u poređenju sa Zn^{2+} jonom i samim tim nisu u potpunosti podobni za dopiranje ZnO nanočestica. Nasuprot njima, prelazni metali imaju uporedive veličine jonskog radijusa sa Zn^{2+} jonom što ih čini podobnijim za dopiranje ZnO nanočestica. Elementi poput kobalta,⁹³ hroma,⁹⁴ gvožđa,⁹⁵ mangana⁹⁶ i bakra⁹⁷ veoma uspešno se koriste kako bi se poboljšale postojeće ili dobile nove osobine ZnO nanomaterijala. Istraživanje nanomaterijala ZnO dopiranih prelaznim metalima privlači veliku pažnju zbog sposobnosti dobijenih materijala da se ponašaju kao razblaženi magnetni poluprovodnici. Razblaženi magnetni poluprovodnici su materijali koji pokazuju feromagnetne osobine zbog prisustva jona prelaznih metala u strukturi koji su feromagnetici i u svojim prirodnim oblicima. Najznačajniji predstavnici za ovakvu vrstu dopiranja su mangan i gvožđe. Takođe, rezultati velikog broja istraživanja pokazali su da se feromagnetizam javlja i na sobnoj temperaturi. Dopiranje ZnO osim što može dovesti do feromagnetnog ponašanja materijala doprinosi i podešavanju optičkih⁹⁸ i električnih⁹⁹ osobina. Na optičke i električne osobine u velikoj meri utiče nekoliko parametara poput oksidacionog stanja jona dopanta, jonskog radijusa, elektronegativnosti i razne druge osobine jona dopanta.¹⁰⁰ Dopiranje prelaznim metalima dodatno utiče na širinu energetske procepa u nanočestičnom ZnO. Pomeranje širine energetske procepa na odgovarajuću vrednost utiče na mobilnost nosioca naelektrisanja, donorske i akceptorske defekte, provodljivost i različita magnetna i optička svojstva. Promenom širine energetske procepa, dopiranjem prelaznim metalima, može se uticati na promenu oblasti zračenja koju nanočestični ZnO apsorbuje. Pomeranje fotoluminiscentnog spektra UV emisije ka kraćim talasnim dužinama izazvano širenjem energetske procepa i brzim gašenjem vidljive luminiscencije, karakteriše optička svojstva kod ZnO dopiranog manganom.¹⁰¹

Dosadašnjih istraživanja su pokazala da nanočestice ZnO dopirane prelaznim metalima poseduju ogroman potencijal za primenu u raznim oblastima kao što su fotokataliza, optoelektronika, spintronika, kao i za izradu senzora i medicinskih uređaja. Dopiranjem prelaznim metalima mogu se znatno poboljšati performanse pomenutih uređaja. Nanočestični ZnO dopiran prelaznim metalima može da pokaže feromagnetne osobine na sobnoj temperaturi što ZnO čini korisnim za primenu u različitim uređajima poput glava za čitanje visokih performansi, trajnim memorijama i drugim najsavremenijim uređajima za skladištenje podataka.^{102,103}

Jedan od najčešće korišćenih dopanta iz grupe prelaznih metala je gvožđe. Hemijski je izuzetno stabilno i najzastupljeniji je u dva oksidaciona stanja, Fe^{2+} i Fe^{3+} . Radijusi jona Fe za ova dva oksidaciona stanja u tetraedarskoj koordinaciji iznose 0.77 \AA za Fe^{2+} i 0.64 \AA za Fe^{3+} . Obe vrednosti radijusa jona veoma su bliske radijusu jona Zn^{2+} u tetraedarskoj koordinaciji koji iznosi 0.74 \AA što je veoma bitno za stabilnost kristalne rešetke u nastalom dopiranom ZnO.¹⁰⁴ Dopiranje gvoždem u različitim oksidacionim stanjima dovodi i do različitih značajnih efekata na električne i strukturne osobine. Pre svega uticaji su različiti zbog razlike u jonskom radijusu i naelektrisanju koje se uvodi u sistem. Kod ZnO nanomaterijala dopiranih atomima Fe studije su uglavnom usmerene na analizu odgovarajućih magnetnih osobina. Takođe, veliki broj analiza je pokazao da je dopiranje atomima Fe veoma efikasan način za poboljšanje hemijske stabilnosti ZnO nanočestica u vodenoj sredini¹⁰⁵ ili poboljšanje elektromehaničkih svojstava.¹⁰⁶

Primer za ovakav uticaj dopanta pokazan je u studiji Srinivasulua sa saradnicima¹⁰⁴ u kojoj je pokazano povećanje feromagnetnog ponašanja sa porastom koncentracije dopanta Fe od 0 do 6 at. % Fe u tankim slojevima ZnO. U slučaju kada filmovi ZnO dopiranog gvoždem pokazuju piezoelektrične osobine glavnu ulogu u određivanju elektromehaničkog odziva ima oksidaciono stanje jona dopanta zbog razlike u veličini jona.¹⁰⁶

1. 5. Katalitička svojstva prahova ZnO

Većduži niz godina razvoj katalizatora ima značajnu ulogu u razvoju industrije. Termin „kataliza” ustanovio je Barzelius 1835. godine a naučno ga definisao Ostvald 1895. godine. Kataliza se odnosi na fenomen kojim se odigravanje hemijske reakcije ubrzava supstancom (katalizatorom) koja se neznatno troši u samom reakcionom procesu ili se ne troši uopšte. Svrha katalizatora je da omogući reakcioni put sa što nižom energijom aktivacije za dobijanje produkata polazeći od osnovnih reaktanata. U mnogim novim procesima za proizvodnju čiste energije i u zaštiti životne sredine, kataliza ima veoma važnu ulogu. Kataliza je ključna i za primenu u proizvodnji kozmetike, hrane, farmaceutskih proizvoda, itd. Takođe, kataliza obezbeđuje i alternativne, čistije hemijske postupke sinteze.¹⁰⁷

Većina katalitičkih procesa su heterogene prirode, obično uključuju čvrsti katalizator i gasne ili tečne reaktante. U poređenju sa homogenim katalizatorima, heterogeni katalizatori imaju velike prednosti zbog njihovog jednostavnog načina pripreme, lakog rukovanja, odvajanja od reakcione smeše, regeneracije i ponovne upotrebe, a takođe u pogledu njihove stabilnosti, niske cene i male toksičnosti. Katalizatori su najčešće izgrađeni od metala i/ili metalnih oksida. Kod određenih primena, kao katalizatori se mogu koristiti metalni sulfidi, nitridi, karbidi, fosfati i fosfidi, jonoizmenjivačke smole i gline. Metalni katalizatori, posebno oni koji sadrže prelazne metale u svom sastavu pokazali su se izuzetno korisnim za industrijsku katalizu jer imaju sposobnost da lako aktiviraju ključne molekule poput H₂, O₂, N₂ i CO kao i poliatomske organske molekule sa C-H, C-O, C-N i C-Cl vezama.¹⁰⁸

Među česticama oksida prelaznih metala, nanočestice ZnO su od velikog interesa zbog potencijalne primene u solarnim ćelijama, katalizatorima i fotokatalizatorima, antibakterijskim materijalima, gasnim senzorima i luminiscentnim materijalima.¹⁰⁹

Cink oksid je atraktivan zbog širokog energetskeg procepa na sobnoj temperaturi (3.37 eV), velike energije vezivanja ekscitona (60 meV), velike pokretljivosti elektrona i efikasnosti prenosa (115-155 cm²V⁻¹s⁻¹), stabilnosti, netoksičnosti, biokompatibilnosti, kao i zbog jeftinog i jednostavnog postupka sinteze. Zbog njegovih dobrih ekoloških karakteristika ZnO je testiran kao katalizator za niz organskih transformacija.¹¹⁰⁻¹²⁶

Katalitička aktivnost materijala na bazi ZnO može se lako podesiti na više načina:

- 1) metalnim i nemetalnim jonskim dopiranjem;
- 2) hidrogenizacijom;
- 3) ugrađivanjem kristalnih defekata u vidu vakancija i intersticija;
- 4) modifikacijom morfologije čestica i površinske topologije, itd.¹²⁷

Uočeno je da mikrotalasno procesirane čestice na bazi ZnO pokazuju poboljšana foto(elektro)katalitička svojstva. To se objašnjava velikim sadržajem defekata u kristalnoj strukturi koji nastaju usled brze kristalizacije izazvane mikrotalasnim zračenjem.¹²⁸ Osim toga, foto(elektro)katalitičke osobine mogu se dodatno poboljšati podešavanjem odnosa defekata na površini i u unutrašnjosti čestica.¹²⁹

1. 5. 1. Elektrokatalitička svojstva prahova ZnO

U 21. veku, kada energetska kriza i zagađenje životne sredine postaju jedan od glavnih globalnih problema naučne i inženjerske zajednice širom sveta, ulažu se veliki naponi da se razviju napredni sistemi efikasni za proizvodnju čiste energije kroz foto(elektro)hemijsko razlaganje vode, regenerativne gorivne ćelije i punjive metal-vazdušne baterije.¹¹¹⁻¹¹⁷ Kako bi se pronašao efikasan

način za primenu elektrokatalize detaljno se proučava veliki broj reakcija, u te reakcije spadaju oksidacija velikog broja organskih molekula, redukcija i oksidacija vodonika, redukcija i oksidacija kiseonika, redukcija hlora, itd.

Elektrohemijske reakcije se na osnovu prirode elektrohemijskog procesa mogu podeliti u dve osnovne grupe:

- 1) reakcije sa jednostavnim prenosom elektrona;
- 2) elektrokatalitičke reakcije.

Kod reakcija sa jednostavnim prenosom elektrona, elektroda ima ulogu samo kao prenosilac elektrona i to bez nekih drugih specifičnih reakcija. Kod ove vrste reakcija ne postoje nikakve čvrste veze između elektrona i elektroaktivnih vrsta i odvijaju se u spoljašnjem Helmholtzovom dvojnomo sloju.¹¹⁸ Za razliku od heterogenih katalitičkih reakcija, elektrokatalitičke reakcije je moguće ubrzati i ukoliko se promeni nadnapon (potencijal). Sa povećanjem potencijala dolazi do višestrukog povećanja brzine reakcije kod nekih sporih elektrohemijskih reakcija. Elektrokatalizator koji daje veću struju na istom potencijalu, to jest ima manji Tafelov nagib, manji nadnapon i veću gustinu izmene struje je ujedno i bolji katalizator.¹¹⁸ Cilj elektrokatalize jeste da se izradi elektrodna površina koja će davati visoke gustine struje tj. velike brzine reakcije u blizini ravnotežnog potencijala, odnosno na niskom nadnaponu. U elektrokatalizatore spadaju materijali koji daju velike gustine struje izmene. To mogu biti čisti metali, legure, razni oksidi ili kompleksi prelaznih metala. Da bi materijali bili dobri elektrokatalizatori osim što vrše katalizu reakcije moraju da zadovolje i dodatne kriterijume kao što su:¹¹⁹⁻¹²¹

- 1) da omoguće zadovoljavajuće veliku brzinu i gustinu struje, za željenu reakciju pri što nižim naponima;
- 2) da poseduju visoku selektivnost, odnosno, katalizator bi trebalo da inhibira sporedne, a katalizira samo reakcije koje su potrebne i to bez obzira koja je od reakcija termodinamički povoljnija;
- 3) da se mogu nanositi u obliku prevlake velike površine na različitim geometrijskim oblicima;
- 4) da su otporni na koroziju u ćeliji pod naponom, pri otvorenom strujnom kolu, a i nakon prekida strujnog kola;
- 5) da su mehanički stabilni i održivi tokom vremena tj. trajni.

Reakcija redukcije kiseonika (oxygen reduction reaction, RRR) i reakcija izdvajanja kiseonika (oxygen evolution reaction, RIR) prepoznate su kao dve glavne reakcije koje su uključene u elektrohemijsko cepanje vode, u gorivnim ćelijama i metal-vazduh baterijama.^{111,114,122} Reakcija redukcije kiseonika odvija se tokom pražnjenja, oksidujući metal na suprotnoj elektrodi, dok se reakcija izdvajanja kiseonika odvija tokom punjenja, oksidujući metal na suprotnoj elektrodi.^{114,123} RRR uključuje brojne uzastopne korake, uključujući difuziju kiseonika iz atmosfere na površinu katalizatora, adsorpciju kiseonika na površini katalizatora i prenos elektrona sa anode na molekule kiseonika na površini katode da bi se dobio produkt pražnjenja.¹²⁴ Da bi bilo visoko efikasno elektrohemijsko razlaganje vode, uređaji za skladištenje energije ili metal-vazdušne baterije zahtevaju brzu i visokoreverzibilnu RRR da bi se regenerisali molekuli kiseonika tokom procesa punjenja u kojima mesto zauzima RIR. Glavni problemi za RRR i RIR poput spore kinetike, visokog nadnapona i loše reverzibilnosti kiseonika mogu se prevazići korišćenjem katalizatora. Do sada se kao najbolji katalizator za RRR pokazala Pt, dok su RuO₂ i IrO₂ najbolji RIR katalizatori.¹¹¹

Međutim, ograničavajući faktori za plemenite metale su velika cena i niska aktivnost za RIR, dok se pokazalo da su katalizatori koji sadrže rutenijum ili iridijum efikasni samo za RIR i imaju slabu stabilnost.¹²⁴ Zbog toga je razvoj bifunkcionalnih katalizatora koji su podjednako aktivni i za RRR i RIR postao imperativ za tehnologije konverzije energije jer mogu pojednostaviti proces proizvodnje i

smanjiti njegove troškove.^{124,125} Do sada su razne vrste nanostrukturnih materijala testirane kao bifunkcionalni katalizatori za RRK/RIK, na primer: spineli,^{114,126,127} perovskiti,^{114,122} sulfidi i selenidi,¹²⁸ nitridi,¹²⁹ fosforeni,¹³⁰ ugljeni materijali,¹³¹ metali i njihovi kompoziti^{114,132} Takođe, pojedinačni ili mešani oksidi metala pokazuju efikasnost za RRK/RIK.^{114,125,133-135} Pored toga utvrđeno je da materijali na bazi ZnO mogu biti aktivni katalizatori za RRK ili RIK.^{136,137}

1. 5. 2. Fotokatalitička svojstva prahova ZnO

Materijali kod kojih je valentna zona (zona popunjena elektronima) odvojena od provodne zone tzv. zabranjenom zonom ili energetskim procepom nazivaju se poluprovodnici.¹³⁸ Širina energetskog procepa između valentne i provodne zone određuje električnu provodljivost poluprovodnika i njihovu osetljivost na različite talasne dužine elektromagnetnog zračenja.¹³⁹

ZnO, zajedno sa drugim poluprovodničkim materijalima poput TiO₂, Fe₂O₃, CdS i ZnS, karakterišu popunjeni energetski nivoi u valentnoj zoni i prazna provodna zona. Ukoliko se neki od ovih materijala izloži (ozrači) fotonima svetlosti čija je energija ista ili veća od energije energetskog procepa (E_{bg}) poluprovodničkog materijala dolazi do adsorpcije fotona na materijalu i do pobuđivanja elektrona (e⁻) iz valentne zone. Ukoliko je energija pobuđivanja odgovarajuća, elektroni iz valentne zone prelaze u provodnu zonu, a na njihovom mestu ostaje pozitivno naelektrisana elektronska šupljina (h⁺). Na ovaj način dolazi do generisanja nosioca naelektrisanja u poluprovodnicima, para elektron-šupljina. Dobijeni elektroni i elektronske šupljine nakon toga mogu da interaguju međusobno ili da reaguju sa prisutnim molekulima. Međusobna reakcija ova dva nosioca naelektrisanja nije poželjna jer to dovodi do njihove rekombinacije.¹³⁸ Generisani elektroni i šupljine predstavljaju veoma reaktivne vrste, oni mogu da migriraju na površinu katalizatora gde dalje mogu učestvovati u oksido-redukcionim reakcijama. Njihovo učešće u oksido-redukcionim procesima može biti direktno ili indirektno putem intermedijera kao što su visoko reaktivne hemijske vrste •OH i O₂⁻.¹³⁹

Od 80-ih godina 20-og veka fotokataliza zauzima veoma bitno mesto u naučnom istraživanju. Ovim procesima se formiraju kvazistabilna energetska stanja u okviru energetskog procepa koja olakšavaju formiranje para elektron-šupljina pri energijama fotona manjim od energije energetskog procepa.¹⁴⁰ Fotoni vidljive svetlosti su u tom slučaju u stanju da izvrše ekscitaciju koja će dovesti do fotokatalitičke reakcije. U prisustvu fotokatalizatora, organski zagađivači mogu biti oksidovani direktno pomoću fotogenerisane šupljine ili indirektno preko reakcije sa karakterističnim reaktivnim grupama, npr. hidroksi radikal OH•, proizvedenim u rastvoru.¹⁴¹⁻¹⁴³ Veliki broj jedinjenja je testiran i danas se uspešno koristi u fotokatalitičke svrhe. U najznačajnija od njih spadaju: ZnO,¹⁴⁴ TiO₂,¹⁴⁵ WO₃,¹⁴⁶ WS₂,¹⁴⁷ Fe₂O₃,¹⁴⁸ CeO,¹⁴⁹ CdO,¹⁵⁰ ZnS.¹⁵¹ Najčešće korišćeni katalizatori jesu ZnO i TiO₂. ZnO pokazuje istu ili čak bolju fotokatalitičku aktivnost od TiO₂, ali ima manju stabilnost i osetljiviji je na fotokoroziju pod uticajem UV zračenja.¹⁵² Bolja fotokatalitička aktivnost se može obezbediti smanjenjem čestica ZnO na nanometarske dimenzije.¹⁵³ Fotokatalitička aktivnost ZnO se može dodatno poboljšati, a energetski procep pomeriti ka vidljivom delu spektra dodavanjem različitih dopanta u kristalnu strukturu.¹⁵⁴

Metoda fotokatalize koja se odvija u prisustvu poluprovodničkih materijala, usled velike efikasnosti u konvertovanju molekula hemijskih i bioloških zagađivača u netoksična i za prirodu bezbedna jedinjenja predstavlja potencijalno veoma isplativu i efikasnu metodu.

Prednost ove metode u odnosu na ostale ogleda se u sledećem:

- 1) u toku procesa fotokatalize dolazi do potpune mineralizacije polutanta;
- 2) ne postoji problem skladištenja otpadnih materija;
- 3) isplativost tj. ekonomičnost procesa;

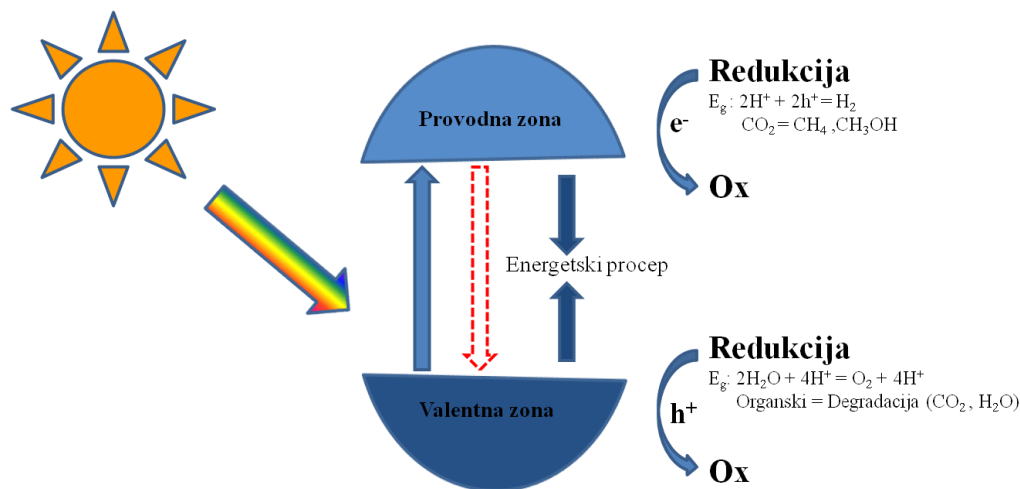
4) za odvijanje procesa potrebni su ambijentalni uslovi.

Fotokatalizatori su jedinjenja koja pokreću reakciju pod uticajem svetlosti, a pritom ne učestvuju u toj reakciji kao reaktanti, već tokom procesa fotokatalize ostaju nepromenjeni. Kao tipični predstavnici fotokatalizatora u praksi su se najbolje pokazala jedinjenja koja spadaju u grupu poluprovodnika. Da bi određeno jedinjenje bilo dobar fotokatalizator neophodno je da poseduje neke od sledećih karakteristika:¹⁵⁵

- 1) da je fotoaktivan;
- 2) da ima sposobnost apsorpcije svetlosti iz vidljivog ili bliskog UV dela spektra;
- 3) da je biološki i hemijski inertan,
- 4) može da se koristi u više ciklusa (reciklabilnost);
- 5) da nije toksičan;
- 6) da je njegova cena na tržištu prihvatljiva;
- 7) da je fotostabilan (ne dolazi do promena u strukturi ili degradacije pod uticajem svetlosti).

Interakcija ovih jedinjenja sa fotonima čija je energija jednaka ili veća od energije zabranjene zone datog molekula, može dovesti do cepanja i odvajanja provodne od valentne zone u molekulu poluprovodnika i nastajanja aktivnog para elektron-šupljina.

Ozračivanjem molekula ZnO svetlošću talasne dužine veće od 368 nm dolazi do pobuđivanja (ekscitacije) elektrona sa poslednjeg energetskeg nivoa, što dovodi do stvaranja šupljine u valentnoj zoni molekula ZnO, slika 1.6.



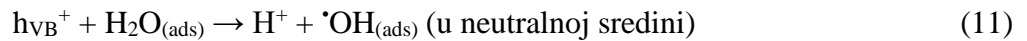
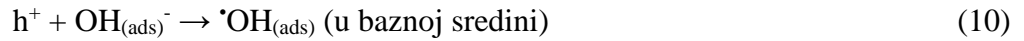
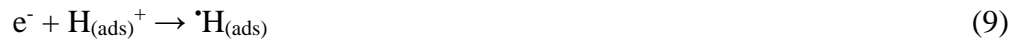
Slika 1.6. Prikaz fotokatalitičkog delovanja ZnO

Prilikom pobuđivanja elektrona iz valentne u provodnu zonu dolazi do nastajanja para elektron-šupljina što se može prikazati jednačinom (7):¹⁵⁶



Naelektrisanje valentne zone (h^+) je dovoljno pozitivno da dovede do nastajanja hidroksil radikala (OH^\bullet) na površini molekula ZnO, dok je naelektrisanje provodne zone (e^-) dovoljno negativno da redukuje molekul kiseonika do anjona (O_2^-) što se može predstaviti jednačinama (8-11):





Hidroksilni radikal predstavlja izuzetno aktivnu oksidativnu vrstu koja može da oksiduje različite organske molekule koji se nalaze blizu ili na površini molekula ZnO. Hidroksilni radikal ima sposobnost razgradnje toksičnih i biorezistentnih jedinjenja u netoksične vrste kao što su npr. CO₂ i H₂O. Proces razlaganja može se opisati sledećim jednačinama (12-13):¹⁵⁷



Brzina i efikasnost fotokatalitičke reakcije zavise od niza faktora koji određuju kinetiku datog procesa. To se pre svega odnosi na polaznu koncentraciju reaktanata (količine polutanata), intenziteta sunčevog (UV-Vis) zračenja, mase fotokatalizatora, pH vrednosti sredine u kojoj se odvija proces, temperature, fluksa zračenja i koncentracije kiseonika.

----- 2. CILJ ISTRAŽIVANJA -----

Poznato je da su funkcionalne osobine nekog materijala određene osobinama kao što su veličina čestica, kristalna struktura, morfologija, sadržaj strukturnih defektata, specifična površina, hemija površine, kao i drugim karakteristikama. S obzirom da se svojstva nanočestica ZnO mogu lako podešavati različitim metodama i uslovima sinteze lako je moguće podešavati i njegovu funkcionalnost. Jedan od efikasnih načina za poboljšanje multifunkcionalnih karakteristika materijala na bazi cink oksida jeste dopiranje.

Cilj ove doktorske disertacije bio je:

- ❖ sinteza nanočestičnog praha ZnO i nanočestičnih prahova $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ sa različitim at. % Fe u strukturi (5, 10, 15 i 20 at. % Fe) metodom mikrotalasnog procesiranja precipitata;
- ❖ ispitivanje strukturnih, optičkih i magnetnih osobina nanočestičnih mikrotalasno procesiranih prahova ZnO različitim tehnikama za karakterizaciju uzoraka;
- ❖ ispitivanje uticaja delimične jonske izmene jona Zn^{2+} pozitivnije naelektrisanim jonima Fe^{3+} u kristalnoj strukturi ZnO na strukturne, optičke i magnetne osobine ZnO;
- ❖ određivanje katalitičkih (fotokatalitičkih i elektrokatalitičkih) osobina uzoraka sintetisanih mikrotalasnim procesiranjem.

Krajnji cilj ove doktorske disertacije bio je da se upotrebom jednostavnog, jeftinog i ekološki prihvatljivog načina procesiranja sintetišu cink oksidni materijali sa poboljšanim optičkim, katalitičkim i magnetnim osobinama.

----- 3. EKSPERIMENTALNI DEO -----

3. 1. Karakterizacija uzoraka

Za karakterizaciju kristalne strukture, optičkih i magnetnih osobina nanočestica čistog cink oksida i nanočestica cink oksida kod koga su određeni procenti atoma Zn u strukturi zamenjeni atomima Fe ($Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$) korišćene su različite eksperimentalne tehnike. Za određivanje sadržaja atoma cinka i gvožđa u kristalnoj strukturi korišćena je metoda energetske disperzivne spektrometrije (energy dispersive spectroscopy, EDS) i spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP OES). Za određivanje kristalne strukture upotrebljena je metoda rendgenske difrakcije na prahu (X-ray diffraction). Položaj atoma gvožđa u strukturi i njegovo valentno stanje određeno je upotrebom Mesbauerove spektroskopije (Mössbauer spectroscopy), dok su za utvrđivanje defekata u strukturi korišćene metode ramanske spektroskopije (Raman spectroscopy) i elektronska paramagnetna rezonantna spektroskopija (electron paramagnetic resonance spectroscopy, EPR). Karakteristike površine određivane su metodom fotoelektronske spektroskopije X-zracima (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) i Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodom.

Za određivanje optičkih karakteristika i utvrđivanje vrste defekata korišćena je metoda fotoluminiscentne spektroskopije (photoluminescence spectroscopy, FL), dok je transmissionom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (high resolution transmission electron microscopy, HR TEM) i metodom skenirajuće elektronske mikroskopije na principu emisije elektrona pod uticajem polja (Field emission scanning electron microscopy, FE SEM) ispitivana morfologija čestica. Položaj energetskog procepa (band gap) i refleksija sa čestica određeni su UV-Vis difuznom refleksionom spektroskopijom (ultraviolet-visible diffuse reflection spectroscopy, DRS). Fotokatalitička aktivnost prahova ispitana je na osnovu degradacije boje metilenskog plavog iz rastvora pod dejstvom direktne sunčeve svetlosti; promena koncentracije boje MB određivana je UV-Vis spektroskopijom. Za ispitivanje fotoelektrokatalitičkih osobina korišćen galvanostat/potenciostat.

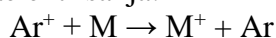
3. 1. 1. Optička emisiona spektroskopija sa induktivno spregnutom plazmom (ICP OES)

Optička emisiona spektroskopija sa induktivno spregnutom plazmom (ICP OES) je metoda kod koje se kao izvor koristi indukovana plazma. Plazma je jonizujućii gas koji je makroskopski neutralan. Da bi plazma uopšte nastala, a i da bi se održala, mora se obezbediti spoljašnje električno polje. Deo energije koju plazma dobija od spoljašnjeg električnog polja, prenosi se uzorku prilikom čega se vrši njegova atomizacija, jonizacija i pobuđivanje. Kao izvori plazme, koriste se uglavnom plemeniti gasovi, najčešće argon. Najveći nedostatak argona je njegova mala termalna provodljivost, dok je po svim drugim kriterijumima, ovaj gas najbolji.

Radiofrekventni generator stvara magnetno polje. Magnetno polje ubrzava elektrone kod induktivno spregnute plazme i dolazi do jonizacije gasa plazme. Nakon toga dolazi do radijativne rekombinacije jona argona sa elektronima i do pobuđivanja atoma argona. Rekombinacija jona argona sa elektronima atoma argona dovodi do pozadinske emisije. Argon daje dve rezonantne linije na 106.7 i 104.8 nm.

Glavni jonizacioni procesi¹⁵⁸ koji se dešavaju u plazmi su:

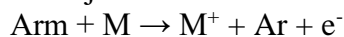
- 1) jonizacija sa prenosom naelektrisanja:



- 2) jonizacija sudarom sa elektronom:



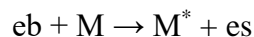
3) Peningova (Penning) jonizacija:



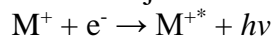
gde je e_b - elektron koji se sudara sa analitom, e_s - elektroni emitovani nakon sudara sa analitom i Ar^m - metastabilno stanje argona čija je energija veća od energije potrebne za jonizaciju analita M

Glavni ekscitacioni procesi:

1) Ekscitacija sudarom sa elektronom:



2) Jon-elektron radijativna rekombinacija:



U plazmi postoji jednakost brzina svih inverznih mikroprocesa pri kojima se vrši razmena energije i zbog toga se može reći da se plazma nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže. Ova ravnoteža se opisuje Maksvelovom raspodelom, Bolcmanovom raspodelom, Sahinovom raspodelom i Plankovim zakonom.

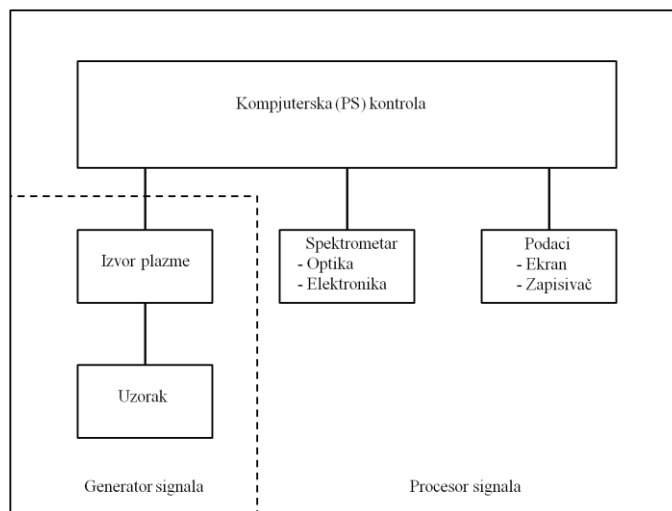
Treba napomenuti da u realnim uslovima, kakvi postoje u laboratoriji, termodinamička ravnoteža se ne može postići, jer postoje gradijenti temperature i koncentracije. Moguće je ostvariti uslove lokalne termodinamičke ravnoteže ukoliko je koncentracija elektrona dovoljno visoka i ukoliko je razmena energije u sudarima dovoljno brza. Kada su ovi uslovi ispunjeni, ostvaruje se stanje u kome su Maksvelova, Bolcmanova i Sahinova raspodela određene istom temperaturom. Metodom ICP OES se može analizirati veliki broj elemenata sa dovoljno dobrom osetljivošću.

Metoda ima sledeće prednosti: sposobnost kvantitativne i simultane multielementne analize, merenja u vakuumskoj UV oblasti, veliku osetljivost, nizak prag detekcije, male hemijske interferencije, jednostavan sistem za ubrizgavanje tečnih uzoraka. Pomoću optičke emisione spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom moguće je određivanje elemenata u tragovima, kao što su npr. teški metali.

Kod ove tehnike, uzorak se uvodi u izvor, plazmu, gde se jonizuje. Disocijacija je izazvana sudarima slobodnih elektrona sa svim prisutnim česticama uzorka koji se ispituje. Posledice ovih sudara su: visoke temperature plazme, pobuđivanje čestica uzorka i disocijacija. Pored uloge izvora, plazma ima i ulogu atomizera za pobuđivanje atoma i jonizacionog gasa koji je makroskopski neutralan i dobar provodnik naelektrisanja. Zbog viška energije u pobuđenim stanjima, atomi ili joni gube energiju preko sudara ili deekscitacijom na niži nivo. Kao krajnji rezultat analize dobija se složeni spektar sa velikim brojem linija.

Princip kvalitativne analize se zasniva na tome da se svakom određenom elementu može pripisati emisiona linija određene talasne dužine, dok se kod kvantitativne analize posmatraju inteziteti koji su srazmerni koncentraciji ispitivanog elementa u uzorku.¹⁵⁹ Na slici 3.1. prikazana je šema ICP OES uređaja.

Sadržaj cinka i gvožđa u uzorcima određen je na ICP-OES spektrometru marke Spectro Arcos. Pre merenja, uzorci su rastvarani u koncentrovanoj hlorovodoničnoj kiselini (HCl).

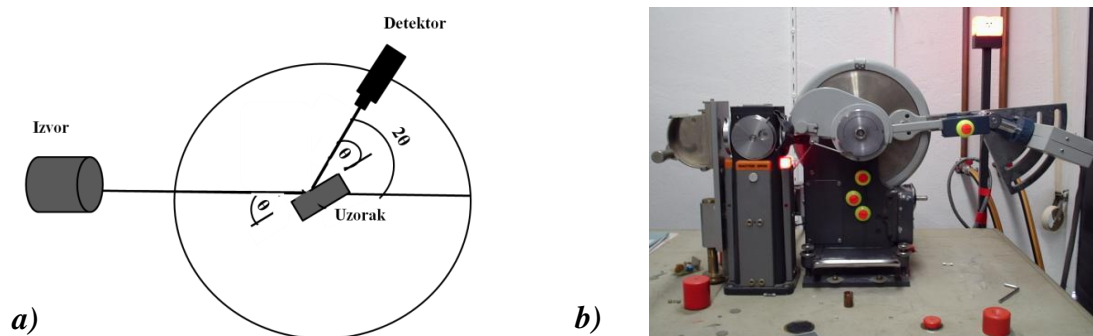


Slika 3.1. Šema ICP OES uređaja

3. 1. 2. Rendgenska difrakcija na prahu

Metoda rendgenske difrakcije na prahu je veoma korišćena metoda za praškaste uzorke kojom se dobijaju informacije o atomskoj strukturi različitih supstanci u različitim kristalnim stanjima.¹⁶⁰ U ovoj oblasti postoji veliki je napredak od samog otkrića difrakcije X-zraka sa kristala, 1912. godine od strane Maks von Lauea i 1913. od strane Braga, pa do danas. Kristalografija je veoma bitna metoda za identifikaciju kristalnih materijala i određivanje kristalne strukture materijala. Danas je na osnovu širine, položaja i oblika difrakcionih maksimuma moguće dobiti veoma precizne informacije o strukturnim svojstvima materijala kao što su fazni sastav, kristalna simetrija, veličina kristalita, prisustvo defekata u kristalnoj rešetki, itd.

Na slici 3.2. dat je šematski prikaz uređaja za analizu rendgenske difrakcije na prahu. Uređaj se sastoji od izvora X-zraka, sistema za njegovo usmeravanje na uzorak i detektora. U rendgenskim cevima X-zračenje nastaje kao posledica interakcije brzih elektrona sa metalnom metom. X-zraci sa izvora usmeravaju se na nosač sa uzorkom. Na uzorku se zraci difraktuju sa atoma i dolaze na detektor koji se postavlja u željeni položaj i nakon toga se meri intenzitet difraktovanih zraka. Nosač je postavljen tako da reflektujuće ravni uzorka sa upadnim snopom zaklapaju ugao θ , dok se detektor postavlja na odgovarajući ugao 2θ . Merenje intenziteta difraktovanog snopa vrši se za različite uglove θ . Kada su uslovi za konstruktivnu interferenciju ispunjeni dolazi do pojave difrakcionih maksimuma koji se registruju na detektoru. Detektori koji se najčešće koriste su poluprovodnički detektori, jonizaciona komora, scintilacioni brojači, itd.¹⁶¹



Slika 3.2. a) Šematski prikaz i b) izgled uređaja za rendgensku difrakciju na prahu

Sva eksperimentalna ispitivanja kristalne strukture sintetisanih uzoraka urađena su na difraktometru marke Philips PW 1050 koji kao upadno zračenje koristi K_{α} liniju bakra, talasne dužine 0.15418 nm. Podaci su sakupljeni na sobnoj temperaturi u intervalu uglova 2θ od 10° do 90° sa korakom od 0.05° i vremenom zadržavanja po koraku od 5 s. Kristalne faze su identifikovane upoređivanjem dobijenih podataka sa podacima objavljenim u Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) bazi podataka.¹⁶² Parametri jedinične ćelije izračunati su pomoću programa LSUCRI metodom najmanjeg kvadrata.¹⁶³ Veličine kristalita (D) izračunate su na osnovu širenja linija difraktograma pomoću Šererove jednačine.¹⁶⁴

3. 1. 3. Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija je tehnika vibracione spektroskopije koja je zasnovana na pojavi fenomena ramanskog rasejanja. Indijski fizičar Raman je 1928. god. zapazio da se u spektru rasejanog zračenja pored intenzivne linije koja ima identičnu frekvenciju kao i upadno zračenje, javljaju diskretne linije na nižim i višim frekvencijama koje su znatno slabijeg intenziteta i simetrično raspoređene u odnosu na liniju osnovne frekvencije.¹⁶⁵

U suštini, metoda je zasnovana na neelastičnom rasejanju koje se javlja usled interakcije upadnog zračenja (fotona) sa električnim dipolom molekula ili atoma materijala koji se proučava. Za razliku od Rejljevog rasejanja, ramansko rasejanje ima frekvenciju koja se razlikuje od frekvencije upadnog zračenja i nosi značajne informacije o hemijskim i strukturnim karakteristikama materijala. Da bi došlo do ramanskog efekta potrebno je da bude ispunjen uslov promene u molekularnoj polarizabilnosti (zbog toga se ramanskom spektroskopijom mogu analizirati neke molekulske vrste koje su IC neaktivne).¹⁶⁶

Promena polarizabilnosti određuje intenzitet ramanskog rasejanja. Ramanska spektroskopija je komplementarna sa IC spektroskopijom tako da vibracije koje imaju slabiji intenzitet na IC spektru su jače naglašene na ramanskom spektru i obrnuto.

Kod ramanske spektroskopije jako je bitan odabir upadnog zračenja. Savremeni uređaji su konstruisani tako da mogu koristiti više izvora pobudnog zračenja koji emituju zračenje talasnih dužina iz UV-Vis oblasti do bliske IC oblasti (kontinualni gasni laseri-Ar, He-Ne; ekscimerni laseri, poluprovodnički laseri-diode, pulsni čvrsti laseri Nd:YAG, itd.). Intenzitet ramanskog rasejanja (I) se može izraziti jednačinom (14):

$$I = kP\alpha^2v^4 \quad (14)$$

gde je k – konstanta proporcionalnosti, P - snaga lasera i α - polarizabilnost molekula.

Iz jednačine (14) se vidi da je najuticajniji faktor energija tj. frekvencija upadnog zračenja v . Što je manja talasna dužina veći je intenzitet ramanskog rasejanja ali je veća i mogućnost destrukcije materijala kao i mogućnost pojave fluorescencije koja je najveća prepreka u korišćenju ove spektroskopske metode.

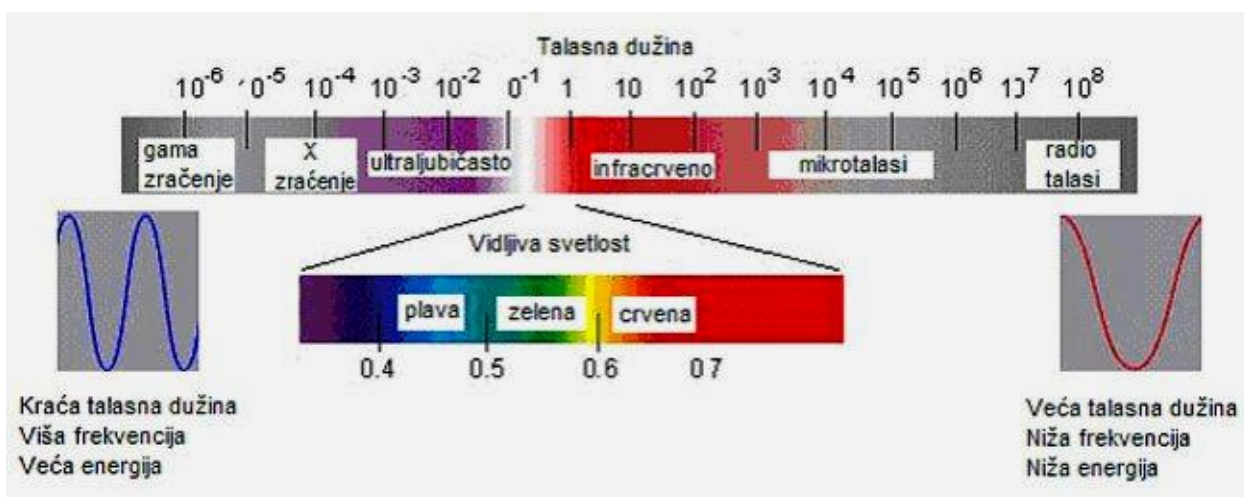
Ramanski spektri prahova snimljeni su na sobnoj temperaturi na DXR Raman mikroskopu marke Thermo Scientific, slika 3.3. Za pobuđivanje je korišćena čvrsta laserska dioda visoke osvetljenosti koja emituje zrak talasne dužine 532 nm. Ramanski spektri su snimljeni u intervalu talasnih brojeva od 50 do 1500 cm^{-1} , sa rezolucijom od 4 cm^{-1} . Broj snimanja bio je 10, a vreme ekspozicije po 30 s.



Slika 3.3. Ramanski mikroskop (Thermo Scientific)

3. 1. 4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT IC)

Infracrveno zračenje otkrio je Ser Viliam Heršel 1800-te godine. On je ispitivao energetske nivoe povezane sa talasnim dužinama svetlosti u vidljivom delu spektra. Sunčeva svetlost bila je usmerena kroz prizmu i pokazivala je dobro poznati vidljivi spektar duginih boja, tj. vidljivi spektar od plave do crvene sa analognim talasnim dužinama ili frekvencijama. Heršel je pomerajući termometar lagano kroz vidljivi spektar od plave prema crvenoj boji i mereći temperature zaključio da se temperatura povećava respektivno. Merenjem temperature i ispod crvenog dela temperatura je bila još veća. Zato je zrake u toj oblasti nazvao „bezbojni zraci” ili nevidljivi, a kasnije dobijaju naziv „infracrveni zraci” (IC). Spektar IC počinje od $0.75 \mu\text{m}$ i podeljen je u tri oblasti: bliska IC (od 0.7 do $2.5 \mu\text{m}$), srednja IC oblast (od 2.5 do $25 \mu\text{m}$) i daleka IC (od 25 do $300 \mu\text{m}$). Spektar elektromagnetnih talasa prikazan je na slici 3.4.

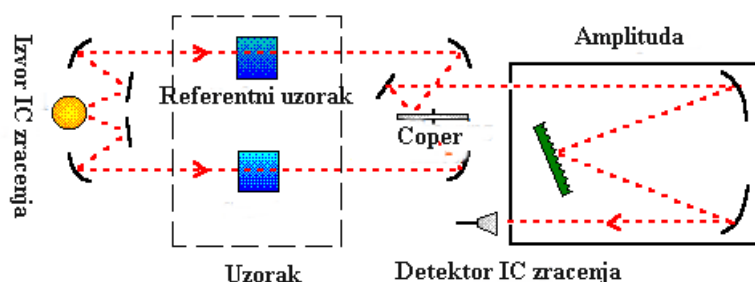


Slika 3.4. Oblasti elektromagnetnog spektra

Prva oblast IC spektra omogućava analizu overtonova i harmonijskih ili kombinovanih vibracija. Druga služi za ispitivanje osnovnih vibracija i rotaciono-vibracione strukture malih molekula, dok se daleka IC koristi za proučavanje vibracija niskog intenziteta teških atoma.

Metoda infracrvene spektroskopije spada u nedestruktivne metode. IC spektroskopija daje informacije o energetskim nivoima molekula u talasnim brojevima (cm^{-1}), u oblasti elektromagnetnog spektra proučavajući vibracije molekula. Infracrvena spektroskopija je zasnovana na proučavanju interakcije materije sa svetlosnim zračenjem kada talasi prolaze kroz tu materiju. Talasi su po prirodi elektromagnetni i interaguju sa dipolnim momentom hemijske veze u molekulu. Ukoliko dipolni moment izostane, infracrvena interakcija je neaktivna i molekul ne proizvodi nikakav IC spektar.¹⁶⁴

Postoje dva tipa IC spektrofotometra: klasični i spektrofotometri sa Furijeovom transformacijom i interferometrom (FT IC). Osnovni elementi standardnog IC instrumenta sadrže pet delova: svetlosni izvor zračenja, disperzioni element, difrakciona rešetka ili prizma, detektor i optički sistem ogledala, slika 3.5.

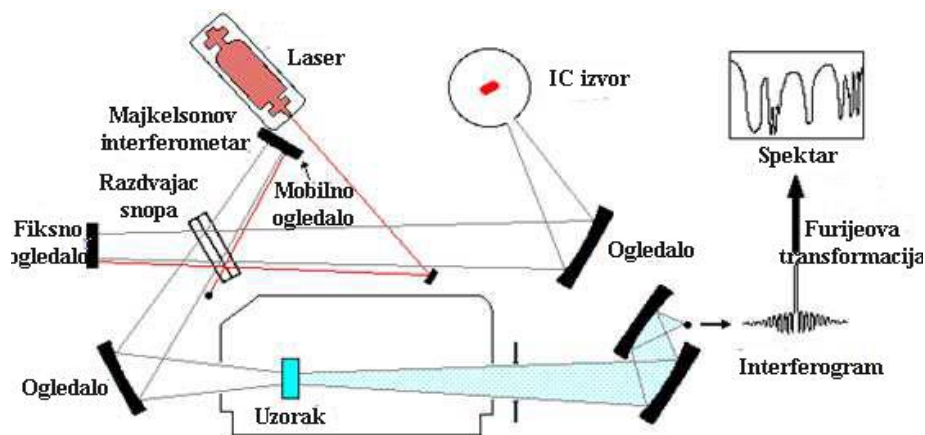


Slika 3.5. Šematski prikaz klasičnog disperzionog IC spektrometra

Savremeni spektrometri javljaju se sa razvojem FT IC spektroskopije visokih performansi sa Majklsonovim interferometrom. Obe vrste spektrometra daju podjednake informacije ali je glavna razlika u korišćenju Majklsonovog interferometra koji omogućava svim frekvencijama zračenja da dodju do detektora istovremeno, umesto jedna po jedna.

Dodatkom lasera Majklsonovom interferometru (slika 3.6.) omogućen je ispravan metod za praćenje pomeranja ogledala u pokretnom interferometru uz pomoć kompjutera visokih performansi koji su omogućili da se složeni interferogrami analiziraju i preko Furijeove transformacije budu konvertovani da bi se dobili spektri.

Osnovni delovi FT IC spektrometra sa Majklsonovim interferometrom su: izvor svetlosti, razdvajач zraka, pokretno ogledalo, detektor i optički sistem (nepokretno ogledalo).¹⁶⁶



Slika 3.6. Šematski prikaz modernijeg FT IC spektrofotometra

Karakterizacija funkcionalnih grupa na površini uzoraka metodom FT IC spektroskopije urađena je na FT IC spektrometru marke THERMO SCIENTIFIC model NICOLET IS10 opremljenim sa ATR dodatkom za ispitivanje tečnih i čvrstih uzoraka bez dalje pripreme. Merenja su urađena na talasnim dužinama u intervalu od 400 do 4000 cm^{-1} i sa rezolucijom od 4 cm^{-1} .

3. 1. 5. Fotoelektronska spektroskopija X-zracima (XPS)

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija je analitička tehnika koja koristi fotoelektrone pobuđene rendgenskim zračenjem i oslobođene iz materijala u vakuumu radi karakterisanja površina materijala dubine od 2 do 5 nm. Elektroni u (čvrstom) uzorku karakterišu se preko njihove energije veze (bond energy, BE), koja zavisi od prirode samog elementa. Koristeći samo elastično rasejane elektrone (elektrone koji ne gube energiju pri sudaru) emitovane iz uzorka, informacije o sastavu uzorka se mogu dobiti na osnovu njihovog energetskog spektra. Energetski spektar izmeren je elektronskim spektrometrom i izmerena kinetička energija (KE) elektrona određena je njihovim energijama veze u ispitivanom materijalu i energijom fotona X-zračenja koje je korišćeno za pobuđivanje. Na osnovu različitih pozicija karakterističnih maksimuma BE gotovo svi elementi periodnog sistema mogu biti određeni (postoji ograničenje za lake elemente H i He). Granice detekcije zavise od samog elementa i obično su u opsegu od 0.1 do 0.5 at. %. Pošto se za eksitaciju ne koriste naelektrisane čestice, ova metoda se takođe koristi i za merenje električno neprovodnih materijala. Takođe, oštećenje površine je malo u poređenju sa pobuđivanjem elektronskim snopom. Eventualna kontaminacija uzorka je takođe manja nego kod uzoraka koji se pobuđuju elektronima. Zbog visoke površinske osetljivosti i da bi se izbegli gubici energije elektrona u regionu analizatora, za merenja je neophodno obezbediti uslove visokog vakuuma od 10^{-9} do 10^{-8} Pa.¹⁶⁷

XPS je metoda kojom se određuje spektar kinetičke energije fotoelektrona izbačenih sa površine uzorka rendgenskim zračenjem koje ima konstantnu energiju, $h\nu$, u vakuumu. Ravnoteža između $h\nu$ i kinetičke energije elektrona, E_K , izražava se kao:

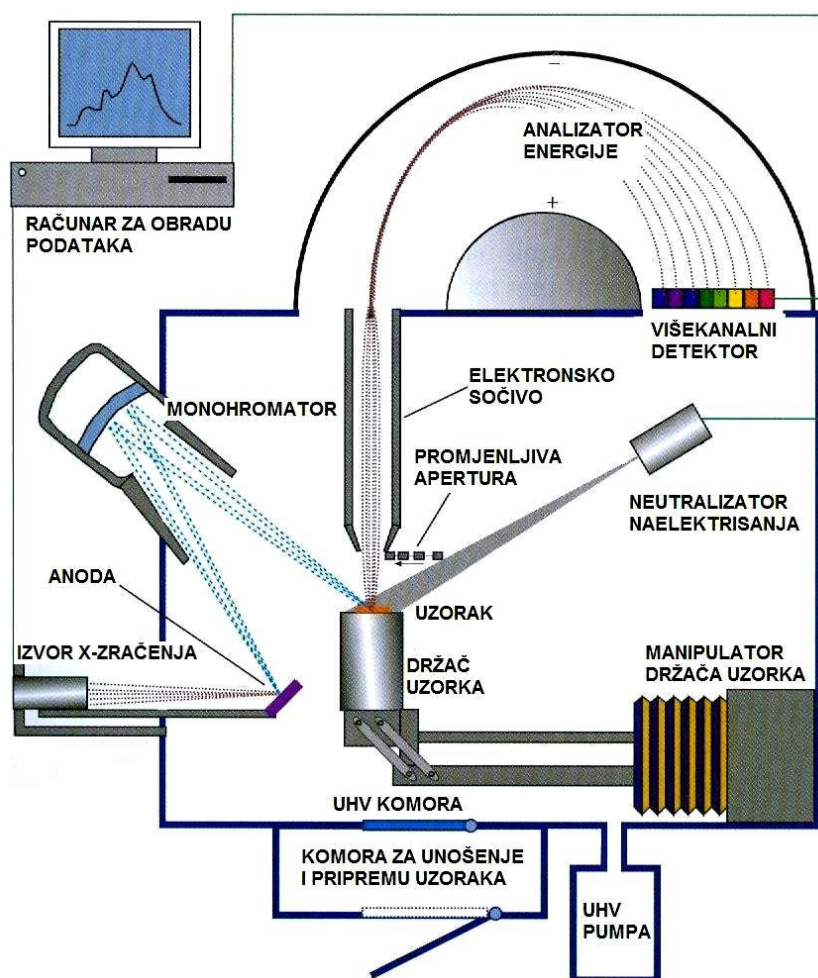
$$h\nu = E_K + E_B + \varphi \quad (15)$$

gde E_B predstavlja energiju veze elektrona, a φ predstavlja izlazni rad spektrometra. Vrednost E_B i hemijski pomak koriste se za identifikaciju elementa i procenu stanja njegove hemijske veze u uzorku.¹⁶⁸

XPS spektar se najčešće prikazuje kao zavisnost broja detektovanih elektrona (y-osa) od njihove energije vezivanja (x-osa). Svaki element karakteriše određeni skup XPS linija i svaka od njih odgovara energijama veze elektrona u atomu, tj. elektronskoj konfiguraciji elemenata. Broj detektovanih elektrona direktno je povezan sa količinom elementa koji se javlja unutar određene oblasti (zapremine) koja se analizira.

Na slici 3.7. dat je šematski prikaz XPS instrumenta. Osnovni delovi od kojih je on sastavljen su: izvor X-zračenja, monohromator, analizator energije elektrona, vakuumski sistem i sistem za obradu podataka.¹⁶⁹ X-zraci proizvode upadni visokoenergetski elektronski snop, koji je usmeren na metu. Izvor zračenja sa monohromatorom čini energiju X-zračenja bolje definisanom, a linije užim. Analizator energije je najčešće elektrostatički sa hemisferičnim elektrodama i pratećom optikom kojom se usporavaju elektroni pre merenja energije. Na ovaj način se postiže visoka rezolucija analizatora energije koja ne zavisi od energije detektovanih elektrona.^{170,171} Detektor radi na principu elektronske multiplikacije. Elektroni se mogu direktno detektovati odgovarajućom elektronikom ili prevesti (konvertovati) u svetlost čija se detekcija vrši CCD kamerom.

XPS analize rađene su na uređaju SPECS sistem sa XP50M izvorom X-zračenja i PHOIBOS 100/150 analizatorom. Za pobuđivanje fotoelektrona korišćeno je monohromatsko zračenje AlK_{α} linije (1486.7 eV). Pregledni spektri snimljeni su u FAT40 modu sa korakom energije od 0.5 eV i akvizicionim vremenom koje je iznosilo 0.2 sekundi po kanalu. Spektri visoke rezolucije za glavne fotoelektronske linije cinka, gvožđa i kiseonika snimljene su u FAT20 modu sa korakom energije od 0.1 eV i akvizicijom od 2 sekunde po kanalu. Pritisak je održavan na 10^{-8} mbar tokom merenja. Uzorci su ispitivani u osnovnom stanju bez dodatnih priprema. Prahovi su presovani u bakarne dvostrane adhezivne trake da bi se obezbedila mehanička potpora i električni kontakt. Uprkos tome, pojavio se efekat površinskog naelektrisanja uobičajen za neprovodne uzorke. Kao direktna posledica toga došlo je do pomeranja svih linija ka višim energijama što ukazuje da je površina pozitivno naelektrisana. Zbog toga su energije veze korigovane položajem pika 1s ugljenika koji se nalazi na 284.8 eV (za ugljenik iz vazduha koji se javlja kao nečistoća) i koristi se za kalibraciju.



Slika 3.7. Šematski prikaz osnovnih komponenti XPS sistema¹⁶⁹

3. 1. 6. Mesbauerova spektroskopija

Mesbauerova spektroskopija zasnovana je na kvantno-mehaničkom Mesbauerovom efektu koji obezbeđuje nerazdvojivu vezu između nuklearne i fizike čvrstog stanja. Ovom metodom se meri spektar energija na kojima specifična jezgra apsorbiraju γ zrake. Da bi jedno jezgro emitovalo γ zrake i drugo jezgro ih efikasno apsorbiralo, atomi koji sadrže ova dva jezgra moraju da budu hemijski

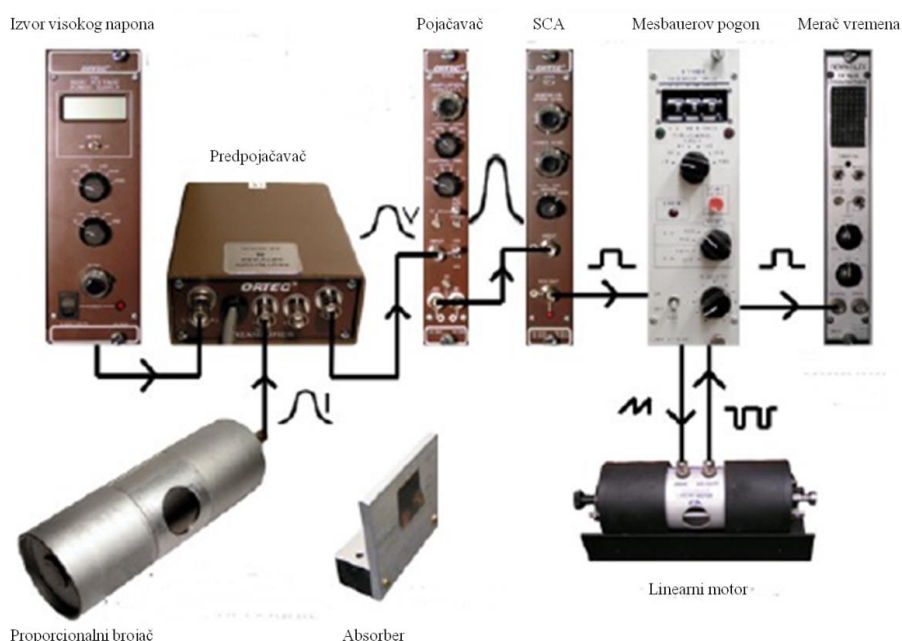
vezani u čvrstim materijalima. Danas se Mesbauerova spektroskopija izvodi prvenstveno sa jezgrima ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu , ^{121}Sb i ^{161}Dy .

Većinom se kod primena Mesbauerove spektrometrije u nauci o materijalima koriste „hiperfine interakcije” u kojima elektroni oko jezgra perturbuju energije nuklearnih stanja. Hiperfine interakcije uzrokuju veoma male perturbacije od 10^{-9} do 10^{-7} eV u energijama Mesbauerovih γ zraka. Ove male hiperfine perturbacije energija γ zraka se mogu lako meriti i sa visokom preciznošću koristeći najjeftiniji Mesbauerov spektroskop. Mesbauerov spektar posmatra materijal od „unutrašnjosti ka spoljašnjosti”, gde „unutrašnjost” u stvari predstavlja Mesbauerovo jezgro. Metoda je korisna jer se nivoi nuklearne energije menjaju uz pomoć hiperfine interakcije između jezgra i njegovih najbližih elektrona. Ove hiperfine interakcije mogu otkriti lokalnu atomsku strukturu ili elektronsku strukturu oko rezonantnog Mesbauerovog atoma. Važne hiperfine interakcije potiču od gustine elektrona na jezgru, gradijenta električnog polja na jezgru ili od nesparenih elektronskih spinova na jezgru. Ove tri hiperfine interakcije nazivaju se „izomerni pomak” (IS), „električno kvadrupolno cepanje” (EQS) i „hiperfino magnetno polje” (HMF), redom.¹⁷²

Kod slobodnih atoma nuklearna rezonanca emitovanog i apsorbovanog zračenja nije moguća zbog uzmaka jezgara, pošto je pomak energije u tom slučaju tako veliki da ne dolazi do energetskog preklapanja emitovanog i apsorbovanog gama zraka.

Spekrometar sa konstantnom brzinom (slika 3.8.) se najčešće koristi i on radi u režimu transmisiona geometrije. Nepokretni uzorak služi kao apsorber i smešten je u kolimisanom snopu odgovarajućih γ zraka. Kretanje izvora γ zraka omogućeno je uz pomoć elektromehaničkog transduktora. Osim transduktora sa izvorom, sastavni delovi Mesbauerovog spektrometra koji upravljaju i stabilišu kretanje izvora su: klupa, jedinica za upravljanje transduktorom, generator funkcije za transduktor i kalibrator brzine sa laserom.

Signal referentnog napona kojim se snabdeva jedinica za upravljanje elektromehaničkim transduktorom dobija se iz generatora funkcije. Osim toga, ta jedinica služi i za sinhronizaciju rada višekanalnog analizatora sa radom jedinice za upravljanje transduktorom. Klupa obezbeđuje kolinearnost snopa i ima ulogu antivibracione zaštite.



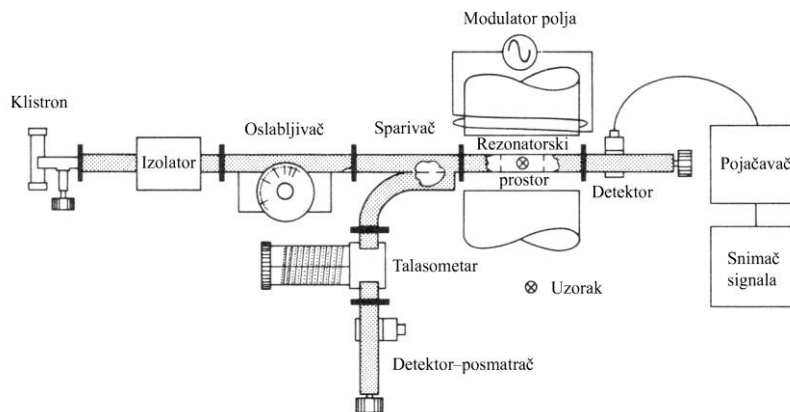
Slika 3.8. Šematski prikaz Mesbauerovog spektrometra

Meranja Mesbauerovog efekta u nanočesticama ZnO sa različitim atomskim procentom Fe su izvedena na Mesbauerovom spektrometru proizvođača Wissenschaftliche electronics GmbH, Starnberg, Germany. Sva merenja urađena su u geometriji prenosa a kao izvor na sobnoj temperaturi korišćen je ^{57}Co (Rh matrica). Za analizu izmerenih spektara korišćeni su softverski paketi WinNormos-Site, koji je zasnovan na metodi najmanjeg kvadrata i WinNormos-Dist zasnovan na metodi histograma.¹⁷² Tokom fitovanja, parametar λ iz metode maksimalne entropije je varirao sve dok statistički kriterijum χ^2 nije dostigao zadovoljavajuću vrednost koja iznosi 1. Na osnovu uzorka sa najmanjim atomskim procentom atoma gvožđa u strukturi uzeta je vrednost $\chi^2 \approx 0.95$. Viselov spektrometar kalibrisan je spektrom folije prirodnog gvožđa, tako da su vrednosti izomernih pomeraja izmerene u odnosu na metalno alfa gvožđe ($\delta = 0$).

3. 1. 7. Elektronska paramagnetna rezonantna spektroskopija (EPR)

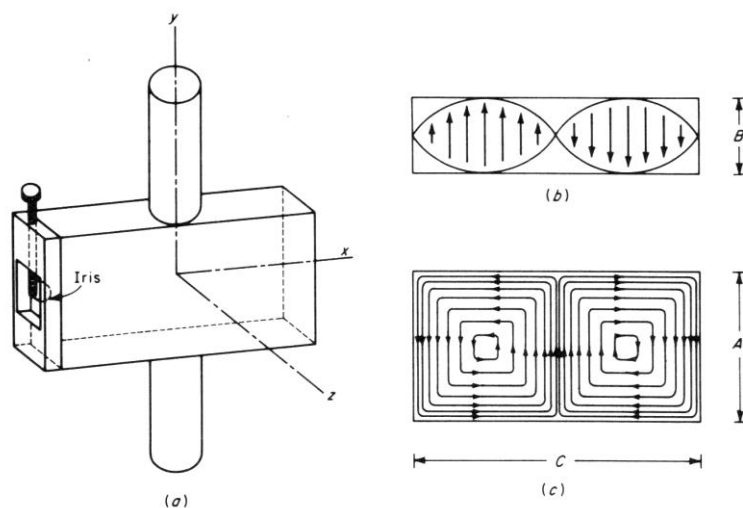
Elektronska paramagnetna rezonancija (EPR) je spektroskopska metoda kojom se detektuje proces rezonantne apsorpcije mikrotalasnog zračenja u homogenom magnetnom polju, u sistemima koji poseduju najmanje jedan nesporeni elektron. Ti sistemi mogu biti molekuli, joni, intermedijeri, radikali, različiti tačkasti defekti u kristalima, itd.

EPR je otkrio Zavojski 1944. godine. Danas se EPR koristi u hemiji, fizici, biologiji, medicini i drugim naučnim granama. Ako atom ili molekul poseduje ukupni elektronski ugaoni (mehanički) moment, J , (koji je jednak zbiru orbitalnog, L , i spinskog, S , ugaonog momenta), tada će posedovati i magnetni moment, μ . Spoljašnje magnetno polje, B , u koje se unosi uzorak generiše nastanak $2J+1$ Zemanovih nivoa različite energije između kojih se mogu odigravati prelazi indukovani apsorpcijom kvanta zračenja čija se energija poklapa sa razlikom u energijama nastalih nivoa. Bez spoljašnjeg magnetnog polja, nivoi su istih energija (degenerisani) te nikakav prelaz nije moguć. Činjenica da magnetni moment elektrona najčešće potiče od spinskog ugaonog momenta sa malim doprinosom orbitalnog momenta je razlog zašto se ova tehnika zove elektronska spinska rezonancija (ESR). Za razliku od nemagnetnih spektroskopija gde je položaj linije dat kao frekvencija ili grupa frekvencija, položaj EPR linije se navodi kao g -vrednost. Rezonantni uslov u EPR spektroskopiji se postiže menjanjem intenziteta spoljašnjeg magnetnog polja na jednoj fiksiranoj frekvenciji koja može biti od 1 do 2 GHz (L oblast), od 2 do 4 GHz (S oblast), od 8 do 10 GHz (X oblast), 35 GHz (Q oblast) i 95 GHz (W oblast). EPR spektrometar je uređaj pomoću koga se može detektovati prethodno opisani fenomen elektronske paramagnetne rezonancije. Osnovna razlika između EPR i optičkog spektrometra je u tome što EPR spektrometar kao izvor elektromagnetnog zračenja koristi klistron koji emituje monohromatsko mikrotalasno zračenje dok se linearno menja vrednost magnetnog polja u rezonatoru u kome se nalazi uzorak. Uopštena šema jednog EPR spektrometra prikazana je na slici 3.9.¹⁷³



Slika 3.9. Uopštena šema EPR spektrometra¹⁷³

Kada se promenom spoljašnjeg magnetnog polja uspostavi rezonantni uslov, dolazi do apsorpcije energije mikrotalasa što se ogleda u promeni struje koja dolazi na detektor. Detektor je uređaj na bazi poluprovodnika koji konvertuje mikrotalase u jednosmernu struju. Takođe, ovaj spektrometar poseduje i sistem za modulaciju, koji pomoću naizmeničnog magnetnog polja male amplitude jednosmerni signal prevodi u naizmenični signal. Ovaj naizmenični signal može se i pojačati fazno osetljivim pojačavačem. Uobičajna frekvencija mikrotalasa na kojoj se vrši EPR snimanje je oko 9.5 GHz. Centralni deo EPR sistema predstavlja rezonatorski prostor u koji se smešta uzorak. Mikrotalasi koji se koriste u EPR spektrometriji, kao i svako elektromagnetno zračenje, imaju vektore električnog (E_1) i magnetnog polja (H_1) koji svoje maksimalne vrednosti ne postižu u istoj tački. U rezonatorskom prostoru uzorak se smešta na poziciji sa maksimumom H_1 i to tako da H_1 bude normalno na spoljašnje magnetno polje H . Rezonatorski deo EPR spektrometra koji je obično u obliku paralelopipeda prikazan je na slici 3.10.



Slika 3.10. Rezonatorski deo EPR spektrometra *a)* oblik rezonatorskog prostora, *b)* konture linija električnog polja u xz ravni i *c)* konture linija magnetnog polja u xy ravni¹⁷³

Kao izvor mikrotalasnog zračenja koristi se klistronska cev koja u zavisnosti od napona koji se na nju dovodi, emituje monohromatski mikrotalas određene frekvencije. EPR spektrometar poseduje sistem za modulaciju u cilju povećanja odnosa signal/šum. Modulacija polja se postiže pomoću Helmholtzovih zavojnica koje se postavljaju sa svake strane rezonatorskog prostora duž ose spoljašnjeg magnetnog polja. Kao detektor, najčešće se koristi silicijumski kristal koji se ponaša kao mikrotalasn timer ispravljaj. Ovaj detektor proizvodi šum koji je obrnuto proporcionalan frekvenciji detektovanog signala.¹⁷³

EPR spektri snimljeni su na sobnoj temperaturi koristeći Bruker Eleksys II E540 EPR spektrometar koji radi u X oblasti (9.51 GHz). Za EPR merenja na niskim temperaturama uzorci su stavljani u kvarcne EPR kivete (Wilma-Lab Glass, SAD). Kivete su zamrznute u hladnom izopentanu za EPR merenja na 19 K sa Bruker Eleksys II spektrometrom sa helijumskim kriostatom Oxford instruments ER 4112HV. U oba slučaja eksperimentalni uslovi uključivali su amplitude modulacije od 5 G, frekvenciju modulacije 100 kHz i mikrotalase snage 10 mW. Spektri su snimljeni koristeći Xepr softver (Bruker BioSpin) i analizirani kompjuterskim programom ELEANA.

3. 1. 8. Skenirajuća elektronska mikroskopija na principu emisije elektrona pod uticajem polja (FE SEM)

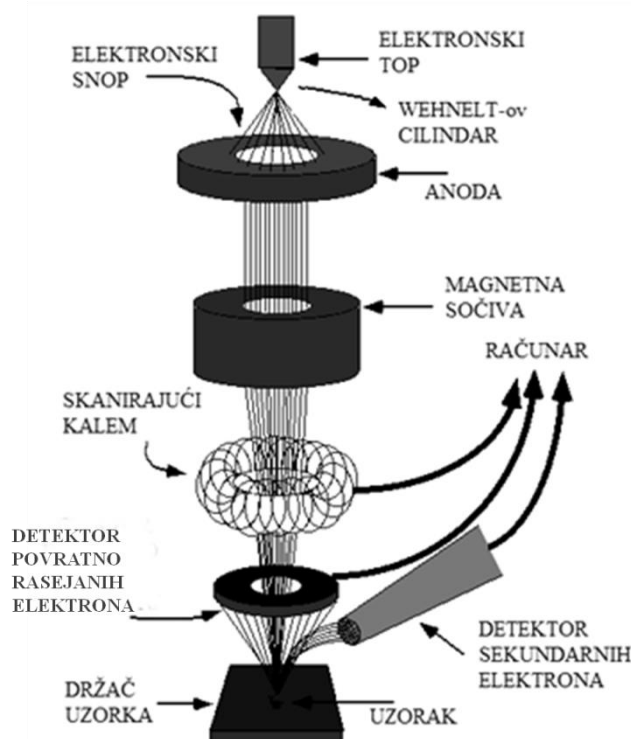
SEM uređaji se koriste u različitim poljima naučnih istraživanja za snimanje površina, karakterizaciju kristalnih osobina polikristalnih materijala pomoću raspršene povratne elektronske difrakcije (electron backscatter diffraction analysis, EBDS) i u kombinaciji sa rendgenskom mikroanalitičkom opremom poput energetski disperzivnog spektrometra (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX) ili disperzivnim spektrometrom talasnih dužina (wavelength dispersive spectroscopy, WDX) za elementalnu analizu uzorka.

Značajnom poboljšanju SEM instrumenata doprineo je razvoj skanirajućeg elektronskog mikroskopa na principu emisije elektrona pod uticajem polja (FE SEM) koji je komercionalno dostupan postao 1980-ih.¹⁷⁴

SEM mikroskop koristi se za dobijanje informacija o morfologiji čestica. Na slici 3.11. prikazana je uprošćena šema SEM uređaja. Na vrhu kolone smešten je elektronski top koji predstavlja izvor elektronskog snopa.

Elektronski snop je moguće formirati na dva načina:¹⁷⁵

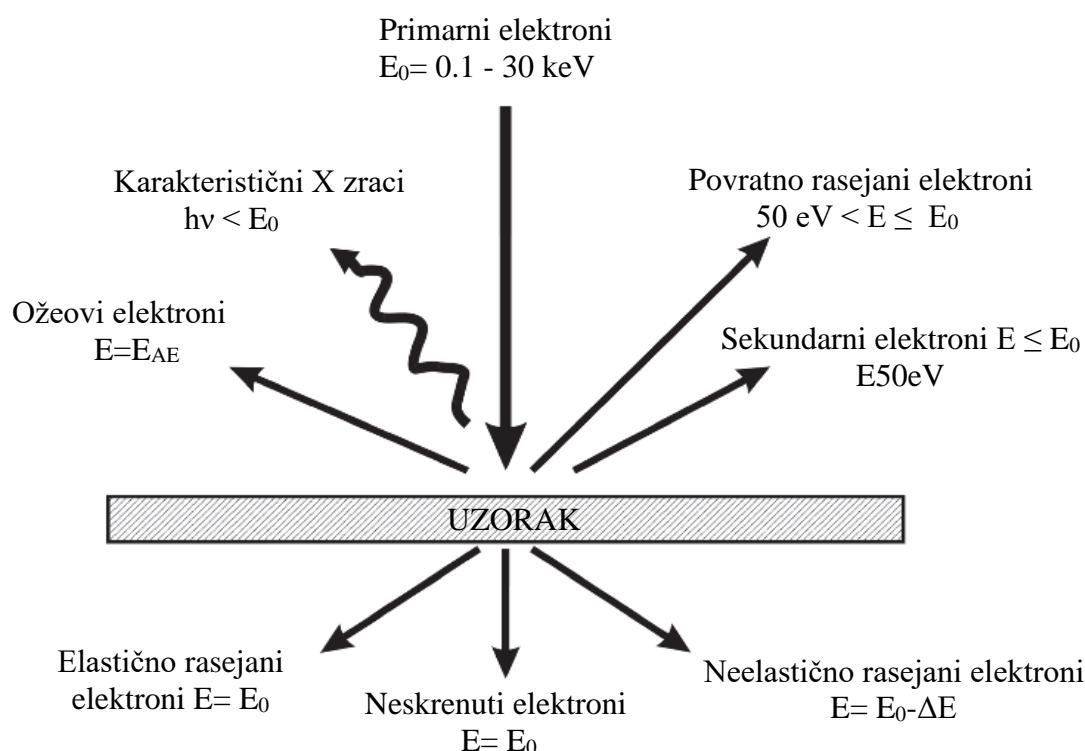
- 1) termalnom emisijom kada se struja propušta kroz vlakno, tanku žicu W, LaBr₆ ili CeBr₆, pri čemu se vlakno zagreva i počinje da emituje elektrone;
- 2) primenom jakog električnog polja (Field Emission Gun, FEG) dolazi do emisije elektrona sa vlakna primenom električnog polja reda 10⁹ V/m.¹⁷⁶



Slika 3.11. Šematski prikaz osnovnih komponenti skanirajućeg elektronskog mikroskopa

Kvalitet slike kod uređaja kod kojih se snop elektrona dobija FEG izvorom značajno je poboljšan u odnosu na SEM uređaj sa termalnim elektronskim topom jer je izvor 1000 puta manji. S obzirom da se elektroni ne moraju zagrevati da bi bili emitovani, ovu vrstu izvora snopa nazivamo i „hladni izvori”. Sledeći važan deo elektronskog topa jeste Wehnelt-ov cilindar. On se nalazi oko

vlakna i na njegovom jednom delu smeštena je apertura ($d < 1$ mm) kroz koju prolazi snop elektrona. Njegova je uloga da kontroliše i reguliše emisiju struju elektronskog topa. Elektroni emitovani sa vlakna koje je na visokom negativnom potencijalu (npr. -30 kV) se ubrzavaju prema anodi koja se nalazi na osnovnom potencijalu (0 V). Otvori na Wehnelt-ovom cilindru i u anodi omogućavaju da se deo ubrzanih elektrona (npr. $E_0 = 30$ keV) kreće prema sočivima u mikroskopskoj koloni. Elektroni izlaze iz FEG-a kao divergentni snop. Dva ili tri elektromagnetna sočiva i otvori u mikroskopskoj koloni preusmeravaju i fokusiraju snop. Krajnja sočiva (sočiva objektivna) fokusiraju snop u najmanju moguću tačku koja obuhvata od 4 do 10 nm na površini uzorka.¹⁷⁴ Nakon sudara snopa primarnih elektrona sa površinom uzorka dolazi do njihove interakcije, proizvodi tih interakcija koji se mogu detektovati za različita merenja SEM mikroskopom prikazana su na slici 3.12. Za dobijanje slike u skenirajućoj elektronskoj mikroskopiji od interesa su sekundarni elektroni.



Slika 3.12. Šematski prikaz signala koji se dobijaju pri interakciji uzorka i primarnog elektronskog snopa sa energijama

Za morfološku karakterizaciju sintetisanih uzoraka korišćen je FESEM uređaj tipa *SUPRA 35 VP Carl Zeiss*. Pre samog snimanja uzorci su dispergovani u vodi, u ultrasoničnom kupatilu (frekvencije 40 kHz i snage 50 W) tokom 30 min. Nakon dispergovanja, nekoliko kapi je propušteno kroz celulozno acetatnu membranu. Membrana je zatim pomoću dvostrano lepljive ugljenične trake fiksirana za aluminijumski nosač. Tako pripremljeni uzorci su radi povećanja provodljivosti naparavani uljenikom. Pre analize, komora je vakuumirana 15 minuta. Srednja veličina čestica je procenjena na osnovu dobijenih FE SEM mikrografija uz pomoć kompjuterskog programa SemAfore digital slow scan image recording system (JEOL, 4.01 demo verzija). Procena srednje veličine je vršena na osnovu merenja dimenzija više od 250 čestica.

3. 1. 9. Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije (HR TEM) sa energetski disperzionom spektroskopijom (EDS)

Početak 20-og veka fizičari su otkrili da materijalne čestice poput elektrona poseduju i talasni karakter. Inspirisan Ajnštajnovim fotonskim opisom elektromagnetnog zračenja, Luis de Broj je odredio da talasna dužina elektronama može da se izrazi jednačinom

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{(mv)} \quad (16)$$

gde je $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js (Plankova konstanta), dok su p , m i v impuls, masa i brzina elektrona redom.

Kod elektrona koji su emitovani u vakuumu sa užarenog vlakna i ubrzani razlikom potencijala od 50 V, $v \approx 4.2 \cdot 10^6$ m/s i $\lambda \approx 0.17$ nm. Pošto ova talasna dužina odgovara dimenzijama atoma, takvi „spori” elektroni se snažno difraktuju sa sloja atoma na površini kristala što su prvi put primetili Dejvison i Germer 1927. godine. Ukoliko se ubrzavajući potencijal poveća na 50 kV elektroni koji se ubrzavaju tim potencijalom će imati veće energije i moći će da prođu i nekoliko mikrometara u čvrsti uzorak.

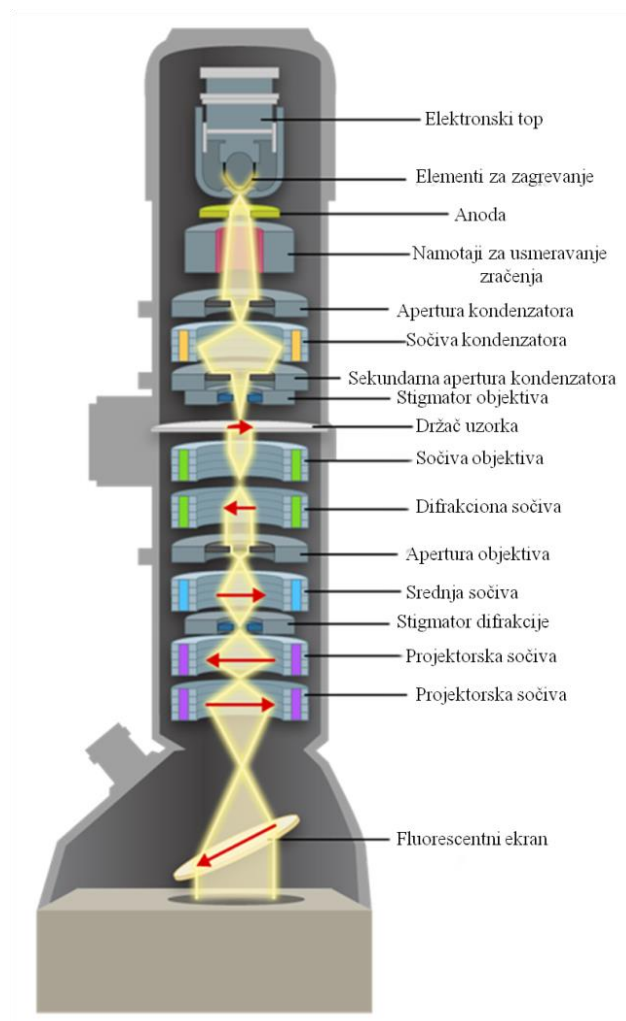
Ako uzorak poseduje kristalnu strukturu, elektroni će se difraktovati sa atoma koji se nalaze u ravni kristala unutar materijala. Stoga je moguće formirati difrakcionu sliku od transmisionih elektrona koji su uspeli da prođu kroz uzorak što je prvi uspeo da demonstrira G. P. Tomson 1927. godine. Fokusiranjem transmisionih elektrona male talasne dužine obezbeđuje se mnogo bolja prostorna rezolucija nego što se može postići kod svetlosnih-optičkih mikroskopa. Za fokusiranje je bitna činjenica da uz njihov talasni karakter, elektroni su i negativno naelektrisane čestice i stoga mogu biti skrenuti električnim ili magnetnim poljima. Taj princip se koristi u katodnoj cevi. Prvi elektronski mikroskopi su koristili tehnologiju koja je bila razvijena za primenu katodnih cevi kod radara. Kod transmisionih elektronskih mikroskopa (TEM) elektroni prodiru kroz tanki uzorak a zatim se usmeravaju odgovarajućim sočivima što je u analogiji sa biološkim elektronskim mikroskopima. Neke od prvih ispitivanja elektronskim sočivima izveo je Ernst Ruska u Berlinu, nakon toga kreće razvoj i prvi TEM su napravili Albert Prebus i Džejms Hiler 1938. godine na univerzitetu u Torontu.

TEM uređajem se mogu dobiti slike tankih uzoraka uvećane u opsegu od 10^3 do 10^6 puta. Pored toga uređaj se može koristiti za dobijanje elektron-difrakcionih slika korisnih za analizu osobina kristalnih uzoraka. Osnovni delovi TEM-a jesu: elektronski top, kondenzatorsko sočivo, sočivo za fokusiranje lika objekta i fluorescentni ekran, odnosno fotografski film ili CCD kamera, slika 3.13.

Elektronski top emituje elektrone i ubrzava ih do zadate energije. Najčešće korišćeni napon za ubrzavanje elektrona je od 100 do 400 kV. Elektronski top i kondenzorsko sočivo (jedno ili sistem od više magnetnih sočiva) predstavljaju sistem za osvetljavanje. Kondenzorsko sočivo fokusira elektronski snop na uzorak. Elektronski snop prolazi kroz niz apertura (mikronskih otvora u metalnom filmu) pri čemu se utiče na karakteristike snopa. Nosač uzorka pozicionira uzorak u odnosu na snop (upravlja se položajem i orijentacijom uzorka). Oblast interakcije snop-uzorak generiše nekoliko tipova signala koji mogu biti detektovani i procesirani radi dobijanja lika, difrakcionih pruga ili spektra. Ukoliko se detektuje karakteristično X-zračenje emitovano od strane uzorka moguće je u isto vreme utvrditi i hemijski sastav i sadržaj te vrste unutar uzorka. Ova tehnika se naziva energetska disperziona spektroskopija (EDS). Uzorak se montira obično na neku tanku foliju transparentnu za elektrone. Elektroni koji prođu kroz uzorak se koriste za dobijanje slike na fluorescentnom ekranu.

Uzorak koji se posmatra transmisionim elektronskim mikroskopom mora biti, ne samo neisparljiv, već i dovoljno transparentan za elektrone, tako da oni prolaskom ne gube primetan deo energije (pogodna debljina uzorka je par stotina nanometara i zavisi od materijala).¹⁷³ Transparentnost

uzorka zavisi od energije elektrona i atomskog broja atoma uzorka. Ako se koristi elektronski snop energije od 100 keV pogodna debljina Fe (atomski broj 26) je 250 nm, a za Al (atomski broj 13) je 1500 nm. Međutim, ako se koristi elektronski snop energije od 1 MeV pogodna debljina Fe je 1500 nm, a za Al je 8000 nm.¹⁷⁷



Slika 3.13. Šematski prikaz transmisionog elektronskog mikroskopa

Raspodela jona Zn, Fe i O u uzorcima $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ koji sadrže različite atomske procenete Fe i mapiranje urađeni su na TEM uređaju FEI, Talos F200X u HAADF-STEM (high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy) i EDX (high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy) u režimu merenja na 200 keV. Uzorci za TEM ispitivanje pripremljeni su dispergovanjem prahova $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ u etanolu. Nakon toga, kap dispergovanog rastvora je naneta na mrežicu (bakarnu, presvučenu ugljenikom) i osušena na vazduhu.

3. 1. 10. Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoda

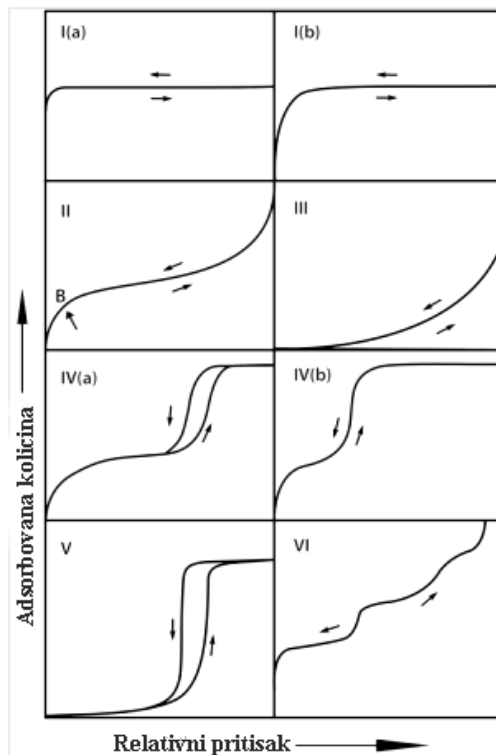
BET metoda se koristi za određivanje specifične površine adsorbensa katalizatora i uopšteno, velikog broja poroznih materijala. Određivanje specifične površine BET metodom bazira se na fizisorpciji azota na niskim temperaturama i odvija se u dve faze. Pre svega, neophodno je konstruisati dijagram i sa njega odrediti monoslojni kapacitet, n_m , a potom i preračunati specifičnu površinu što

zahteva poznavanje prosečne površine, σ , koju zauzima svaki molekul u monosloju. BET jednačina je se u linearnoj formi može predstaviti izrazom (17):

$$\frac{\frac{p}{p^o}}{n(1-\frac{p}{p^o})} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(\frac{p}{p^o}\right) \quad (17)$$

gde su p i p^o ravnotežni i saturacioni pritisak gasa na temperaturi adsorpcije, n je ukupna količina adsorbovanog gasa, n_m se odnosi na količinu jednog adsorbovanog sloja (monosloj). Pri čemu C predstavlja BET konstantu.

Prema BET teoriji, parametar C je eksponencijalno povezan sa energijom adsorpcije monosloja. Vrednost konstante C daje naznaku kakav će biti oblik izoterme. Ako je vrednost C najmanje ~ 80 , koleno izoterme će biti oštro i tačka B je prilično dobro definisana (izoterma je I, II ili IV tipa). Tačka B predstavlja početak srednje, gotovo linearne oblasti što obično odgovara završetku pokrivenosti monoslojem i početku višeslojne adsorpcije (slika 3.14.). Ako je vrednost konstante C niska ($</\sim 50$), tačka B ne može biti definisana kao jedna tačka na izotermi. Tada je primetno poklapanje monosloja i višeslojne adsorpcije i nije moguće precizno odrediti vrednost za n_m (izoterma tipa VI). U slučaju kada je $C < 2$, izoterma je ili tipa III ili tipa V i BET metoda nije primenjiva. Visoka vrednost C (npr. > 150) obično je povezana ili sa adsorpcijom na površini sa visokim energijama ili sa punjenjem uskih mikropora gasom.



Slika 3.14. Klasifikacija izotermi fizisorbcije¹⁷⁷

Vrednost n_m se može izračunati iz BET jednačine upotrebom linearnog odnosa između $\frac{\frac{p}{p^o}}{n(1-\frac{p}{p^o})}$ i $\frac{p}{p^o}$. Opseg linearnosti BET krive je uvek ograničen samo na deo izoterme, često u rasponu od 0.05 do 0.30 za izoterme tipa II i tipa IVa.

BET metoda se može koristiti i za izračunavanje BET površine na osnovu kapaciteta monosloja. Ovo izračunavanje zahteva poznavanje prosečne površine σ_m (površina poprečnog preseka molekula), zauzete adsorbovanim molekulima u celokupnom monosloju. Tako da je

$$a_s = \frac{n_m \cdot L \cdot \sigma_m}{m} \quad (18)$$

gde je a_s specifična BET površina adsorbenta (mase m).



Slika 3.15. ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, SAD)

Specifična površina (SSA) i raspodela pora određena je na osnovu izoterme adsorpcije i desorpcije N_2 na -195.8 °C koristeći ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, SAD), slika 3.15.

Pre analize uzorci su degazirani pod sniženim pritiskom na 120 °C deset sati. Specifična površina je izračunata prema BET metodi iz linearnog dela adsorpcione izoterme N_2 .¹⁷⁶ Ukupna zapremina pora (V_{total}) određena je iz adsorbovane količine na relativnom pritisku $\frac{p}{p_0}=0.998$. Zapremina mezopora (V_{meso}) i raspodela veličina pora analizirane su na osnovu metode Baret–Džojner–Halenda (BJH) iz desorpcione grane izoterme.¹⁷⁷ Zapremina mikropora (V_{micro}) izračunata je iz grafika alfa-S.

3. 1. 11. UV–Vis difuzna refleksiona spektroskopija (DRS)

Spektrofotometrija je kvantitativno merenje reflektivnih ili transmisionih osobina materijala u funkciji talasne dužine. Ona obuhvata spektroskopska merenja vidljivom, blisko ultravioletnom, i blisko infracrvenom svetlošću. Spektrofotometrija podrazumeva upotrebu spektrofotometara. Spektrofotometar je uređaj koji može da meri intenzitet svetlosti u funkciji talasne dužine izvora

svetlosti. Važne odlike spektrofotometara su spektralni opseg i linearni opseg apsorpcije ili merenje refleksije. Spektrofotometar se često koristi za merenje prozračnosti ili refleksije rastvora, transparentnih ili neprozirnih materija. Međutim, oni takođe mogu biti dizajnirani za merenje difuznosti na bilo kom od navedenih opsega svetlosti koji obično pokrivaju oko 200 do 2500 nm koristeći različite kontrole i kalibracije.

Difuzna refleksiona spektroskopija, (diffuse reflectance spectroscopy, DRS) predstavlja alternativnu metodu apsorpcionoj spektroskopiji u cilju dobijanja spektara jedinjenja u čvrstom stanju, pre svega prahova, čime se prevazilazi ograničenje apsorpcione spektroskopije koji se odnosi na ispitivanja jedinjenja u rastvoru. Dok ogledalska refleksija nastaje na glatkim površinama i ugao refleksije je jednak upadnom uglu, difuznu refleksiju karakteriše izotropna raspodela reflektovanog zračenja.

Za objašnjenje pojave difuzne refleksije najčešće se primenjuje Kubelka-Munk fenomenološka teorija koja se prikazuje izrazom (19):

$$F(R_{\infty}) \equiv \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (19)$$

UV-Vis spektri difuzne refleksije snimljeni su u opsegu talasnih dužina od 800 do 200 nm na Agilent Cary 5000 spektrofotometru opremljenom sa priborom za difuznu refleksiju, slika 3.16. Interval merenja podataka bio je 1 nm i brzinom snimanja od 600 nm u minuti. Komercijalni PTFE standard korišćen je za korekciju bazne linije.

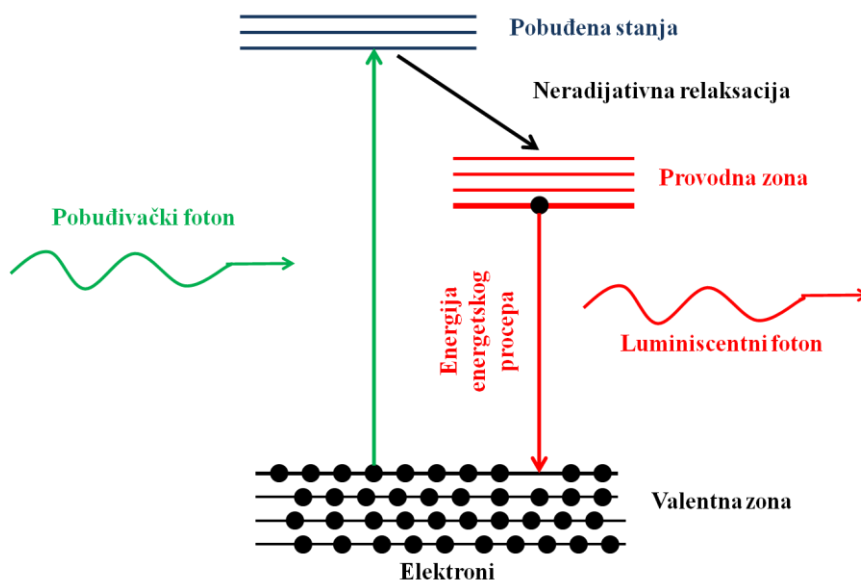


Slika 3.16. Agilent Cary 5000 UV-Vis spektrofotometar

3. 1. 12. Fotoluminiscentna spektroskopija (FL)

Fotoluminiscentna spektroskopija je nedestruktivna, optička metoda za ispitivanje elektronske strukture materijala. Svetlost je usmerena na uzorak, gde se apsorbuje i samim tim dovodi u uzorak višak energije u procesu koji se naziva fotopobuđivanje. Jedan od načina kojim se materijal oslobađa viška energije jeste emisija svetlosti ili luminiscencija. U slučaju fotopobuđivanja, luminiscencija se još može nazvati i fotoluminiscencija. Fotoluminiscencija predstavlja spontanu emisiju svetlosti iz materijala koji je pobuđen. Emitovana svetlost može se dalje sakupljati i analizirati spektralno, prostorno i vremenski. Intenzitet i spektralni sadržaj dobijene fotoluminiscencije direktna su mera različitih svojstava materijala.

Fotopobuđivanje dovodi do prelaza elektrona unutar materijala u dozvoljena pobuđena stanja. Prilikom povratka pobuđenih elektrona u ravnotežno stanje višak energije se oslobađa i pri tome može da uključuje emisiju svetlosti (radijativni proces) ili ne (neradijativni proces) kao što je prikazano na slici 3.17. Energija emitovane svetlosti odgovara razlici u energijama između elektronskih stanja koja su uključena u prelaz između pobuđenog i ravnotežnog stanja. FL spektroskopija daje informacije samo o niskim energetske nivoima ispitivanog sistema. Kod poluprovodničkih sistema najčešće se javlja prelaz između stanja u provodnom i valentnom opsegu, razlika u energijama se u ovom slučaju naziva energetske procep (band gap).

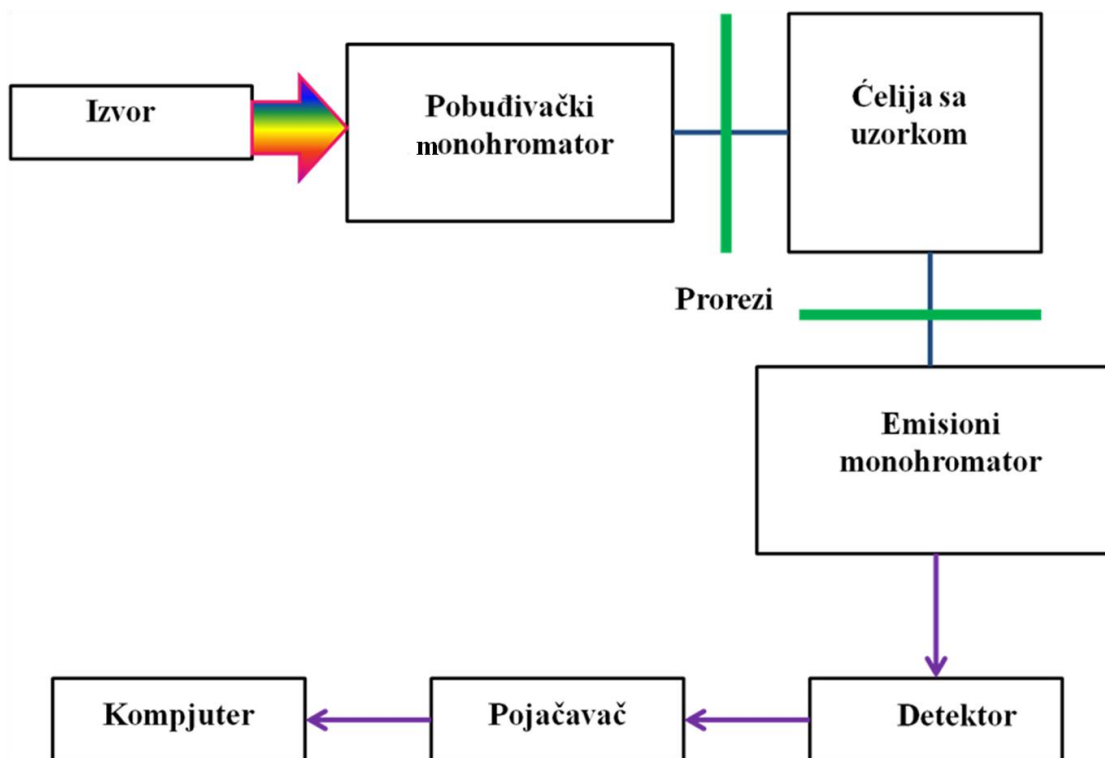


Slika 3.17. Princip fotoluminiscentne spektroskopije

Kod merenja FL spektroskopijom pobuđivanje se vrši laserskom svetlošću sa energijom mnogo većom od optičkog energetskog procepa. Fotopobuđeni nivoi se sastoje od elektrona i šupljina koji se relaksiraju ka svojim odgovarajućim ivicama opsega i rekombinuju emitujući svetlost sa energijom energetskog procepa.

Radijativni prelazi u poluprovodnicima mogu uključivati i lokalizovane defekte ili nivoe nečistoća tako da analiza FL spektara omogućuje identifikaciju specifičnih defekata ili nečistoća, a intenzitet FL signala omogućava određivanje njihove koncentracije. Fotoluminescencija predstavlja proces fotonskog pobuđivanja koji je praćen emisijom fotona i važan je za određivanje energetskih procepa, čistoće, kristaliničnost i defekata poluprovodničkih materijala. Takođe pomaže i u razumevanju mehanizma rekombinacije.

Spektrofluorometar je analitički instrument koji se koristi za merenje i snimanje fluorescencije uzorka. Tokom snimanja fluorescencije mogu se skenirati talasne dužine pobuđivanja, emisije ili obe talasne dužine. Sa dodatnom opremom mogu se pratiti i mnoge druge promenljive poput varijacije signala sa vremenom, temperaturom, koncentracijom, polarizacijom, itd. Fluorescentni spektrometri koriste laserske izvore koji sadrže selektore talasnih dužina, izvor za osvetljavanje uzorka, detektore i kompjuter. Na slici 3.18. prikazan je dijagram fluorescentnog spektrometra.



Slika 3.18. Dijagram fluorescentnog spektrometra

Fotoluminiscentna spektralna merenja vršena su na Horiba Jobin Yvon Fluorolog FL3-22 spektrofluorometru sa ksenonskom (Xe) lampom kao izvorom ekscitacije i na sobnoj temperaturi (slika 3.19.). Princip rada uređaja za fotoluminiscentna merenja je sledeći: svetlo iz izvora zračenja prolazi kroz filter ili monohromator, i pogađa uzorak, ozračeni uzorak apsorbuje deo upadne svetlosti. Neki od molekula koji se nalaze u sastavu ozračenog uzorka fluoresciraju. Fluorescentno svetlo se emituje u svim pravcima. Deo fluorescentne svetlosti prolazi kroz drugi filter ili monohromator i doseže detektor, koji je obično postavljen pod uglom od 90° u odnosu na zrak upadne svetlosti da bi se smanjio rizik izlaganja propuštenoj ili reflektovanoj upadnoj svetlosti. Dobijeni spektri su korigovani na spektralni odgovor mernog sistema i spektralnu raspodelu Xe lampe.



Slika 3.19. Horiba Jobin Yvon Fluorolog FL3-22 spektrofluorometar

3. 1. 13. Merenje električne provodljivosti prahova

Za merenje električne provodljivosti napravljene su tablete dijametra 8 mm. Tablete su pravljene tako što je 250 mg praha uzorka presovano u kalupu dijametra 8 mm pod pritiskom od oko 120 MPa. Kako bi se omogućio dobar električni kontakt neophodno je da se na površinu tableta, sa obe strane, nanese srebrna pasta. Da bi smanjila poroznost ispresovanih uzoraka i na taj način izbegli mogućnost da srebrna pasta difunduje kroz tabletu i dovede do kratkog spoja tokom merenja električne provodljivosti, tablete su pre nanošenja srebrne paste odgrevane u peći 10 sati na temperaturi 300 °C. Temperatura od 300 °C je izabrana jer su prethodne TG/DTA analize pokazale da u tim uslovima odgrevanja cink oksidni materijal ostaje termički stabilan i ne menja fazni sastav. Nakon odgrevanja na površinu tableta sa obe strane nanešena je srebrna pasta i tablete su sušene u vakuumskoj sušnici 5 min na temperaturi od oko 50 °C. Merenja su vršena na LCR metru koji je povezan na sistem kao što je prikazano na slici 3.20.



Slika 3.20. Sistem za merenje provodljivosti uzoraka

Kao kontaktne elektrode korišćene su ploče kružnog oblika od legure srebra smeštene na vrhovima staklenih cevi. Kroz šuplje staklene cevi provučene su srebrne žice koje omogućavaju kontakt između elektroda i aparature za merenje otpornosti. Kako bi se obezbedila bolja stabilnost, obe cevi uvučene su u širu, spoljašnju staklenu cev. Tableta je prvo postavljena između dve tanke srebrne pločice kako bi se formirao paralelni pločasti kondenzator, a na pločice su postavljene elektrode kao u dodatku prikazanom na slici 3.20. Radi boljeg kontakta elektroda ceo sistem je odozgo pritisnut tegom. Za žičane izvođe elektroda privezan je LCR metar marke GW Instek model LCR-600. Merenja su vršena u modu kapacitivna reaktansa (-X) u zavisnosti od otpora kola (R) na frekvencijama 100, 50, 40, 20, 10, 2, 1, 0.120, 0.1, 0.06, 0.05 i 0.01 kHz.

3. 2. Elektrohemijska merenja

Kao što je poznato iz literature, ZnO se koristi za fotoelektrohemijsko razlaganje vode. Elektrohemijske metode koje su korišćene u ovoj doktorskoj disertaciji su voltometrija sa linearnom promenom potencijala (LSV) i impedansna spektroskopija. Sva elektrohemijska merenja rađena su na Gamry PCI4/750 uređaju koristeći konvencionalnu troelektrodnu ćeliju dok je kao elektrolit korišćen vodeni rastvor 0.1 M Na₂SO₄ (Merk) čija je pH ~ 8. Platina i standardna kalomelska elektroda (ZKE) korišćene su kao pomoćna i referentna elektroda, redom. Radna elektroda napravljena je tako što je na FTO (staklo sa tankom prevlakom kalaj(IV)oksida dopiranog fluorom) provodno staklo (Sigma-Aldrich 20 Ωcm⁻²) naneta suspenzija napravljena od ispitivanog materijala. Suspenzija je napravljena mešanjem 5 mg praha Zn_{1-x}Fe_yO_(1-x+1.5y) kao aktivnog materijala sa 10 μL 5 % Nafion rastvora (Ion Power, SAD) uz dodatak 50 μL etanola i 50 μL destilovane vode. Ova smeša je homogenizovana 45 minuta na ultrazvučnom kupatilu i nakon toga 50 μL pripremljene suspenzije je naneto na provodnu stranu FTO stakla. Elektroda je nakon toga sušena strujanjem gasa azota. Površina dela FTO stakla pokrivena suspenzijom bila je oko 3 cm² i određena je za svaki uzorak ponaosob.

Svi potencijali mereni su u odnosu na ZKE i preračunati na vrednosti u odnosu na reverzibilnu vodoničnu elektrodu (RHE) koristeći jednačinu (20):

$$E_{RHE}(V) = E_{SCE} + 0.244 + 0.059 \text{ pH} \quad (20)$$

gde je E_{RHE} (V) - potencijal u odnosu na reverzibilnu vodoničnu elektrodu u voltima, E_{SCE} - potencijal izmeren u odnosu na referentnu kalomelsku elektrodu, dok 0.244 (V) predstavlja standardni potencijal za kalomelsku elektrodu na 25 °C.

Za reakciju izdvajanja kiseonika (RIK) LSV je rađena pri brzini polarizacije od 20 mVs⁻¹ u opsegu napona između 0.916 i 2.216 V u odnosu na RHE.

Da bi se osigurala zasićenost gasom za ispitivanje reakcije redukcije kiseonika (RRK), kiseonik visoke čistoće (99.98 %) je unosen u rastvor elektrolita 15 minuta pre i tokom elektrohemijskih merenja. LSV je rađena u intervalu potencijala između 0.816 i -0.284 V u odnosu na RHE sa brzinom polarizacije 5 mVs⁻¹. Broj elektrona prenesenih u RRK procesu izračunat je korišćenjem Kutecki-Levič jednačine:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_l} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{\frac{1}{2}}} \quad (21)$$

gde su: j izmerena gustina struje a j_k i j_l kinetička i granična difuziona gustina struje, redom. ω je brzina rotiranja disk elektrode (rad s⁻¹) a B predstavlja konstantu koja je data sledećom jednačinom:

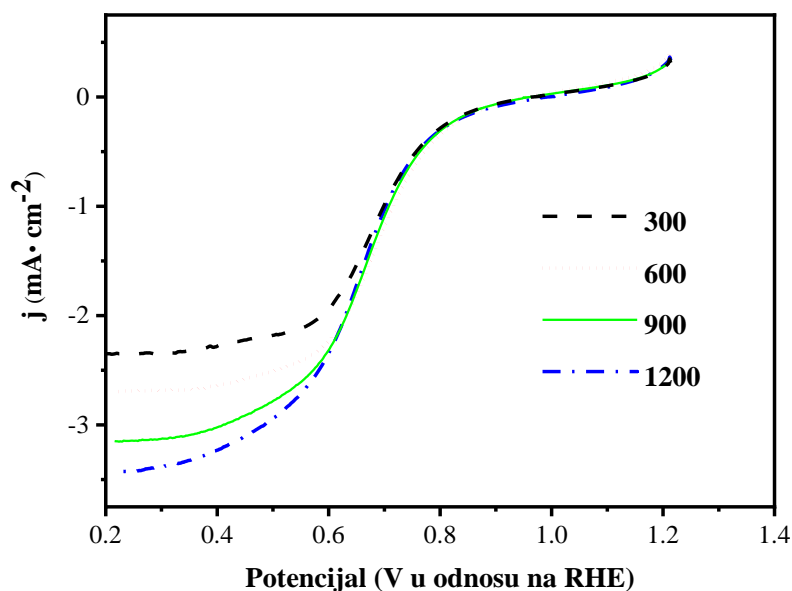
$$B = 0.62nFv^{-\frac{1}{6}}C_{O_2}D_{O_2}^{\frac{2}{3}} = n \cdot k \quad (22)$$

gde n predstavlja broj elektrona razmenjenih po molekulu O₂, F je Faradejeva konstanta (96485 Cmol⁻¹), v je kinematička viskoznost elektrolita, C_{O_2} je rastvorljivost O₂ u elektrolitu dok D_{O_2} predstavlja difuzioni koeficijent O₂ u 0.1 M Na₂SO₄.¹¹¹

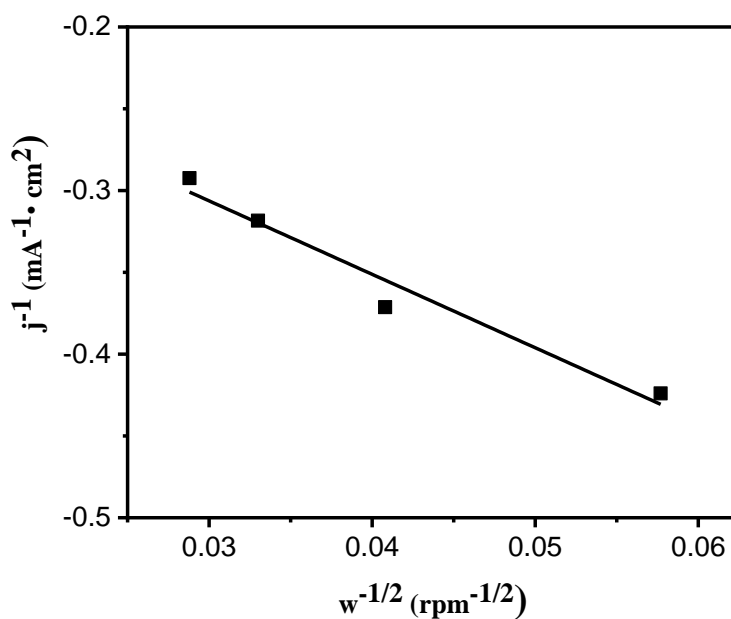
Konstanta k određena je korišćenjem rotirajuće platinske disk elektrode površine 0.0707 cm² kao radne elektrode za RRK u istim eksperimentalnim ulovima kao za uzorak ZnO sa 5 at. % Fe. Broj elektrona koji se razmene u elektrohemijskim procesima za Pt iznosi 4. Na osnovu toga izračunata vrednost konstante k je 1.238. Konstanta je dalje korišćena za određivanje broja razmenjenih elektrona kada se kao radne elektrode koristi uzorak sa 5 at. % Fe. Suspenzija ZnO sa 5 at. % Fe (5 μL) nanešen je na rotirajuću disk elektrodu (RDE) od staklastog ugljenika (GC) koja je korišćena kao radna elektroda (površina 0.19625 cm²). Merenja LSV rađena su u kiseonikom zasićenom 0.1 M Na₂SO₄

vodenom rastvoru na nekoliko različitih brzina rotacije (od 300 do 1200 rpm) brzinom polarizacije od 5 mVs^{-1} od 0.816 do -0.484 V u odnosu na RHE (slika 3.21.).

Kutecki-Levič dijagrami konstruišu se se crtanjem dijagrama zavisnosti recipročne vrednosti gustine struje (j^{-1}) od recipročne vrednosti kvadratnog korena brzine rotacije ($\omega^{-\frac{1}{2}}$). Ukupan broj elektrona koji se razmene može se izračunati na osnovu jednačine 22. iz podataka dobijenih za eksperimentalne vrednosti nagiba $\frac{1}{B}$ iz Kutecki-Levič dijagrama (slika 3.22.).



Slika 3.21. LSV krive pri brzini rotacije disk elektrode od 300, 600, 900 i 1200 rpm za Pt



Slika 3.22. Kutecki-Levič dijagram za Pt u 0.1 M Na₂SO₄ vodenom rastvoru

3. 3. Fotokatalitička aktivnost

Fotokatalitička aktivnost uzoraka ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ testirana je za razgradnju vodenog rastvora metilensko plavo (MP) pod uticajem direktne sunčeve svetlosti. Eksperimenti su izvođeni na direktnoj sunčevoj svetlosti između podneva i 15 h avgusta 2019. god. i na ambijentalnoj temperaturi (između 25 i 28 °C). Intenzitet svetlosti meren je PeakTech 5165 Digital-Lux-Meter i varirao je između 900 i 1000 lux-a.

Prilikom svakog eksperimenta, 100 mg fotokatalizatora je mešano sa 100 mL metilen plavog (Methylen blayB extra, E. Merck, Darmstadt, Germanu) koncentracije 10 ppm u čaši. Da bi se razlikovala efikasnost razgradnje od apsorpcije, suspenzija je pre izlaganja svetlosti mešana na magnetnoj mešalici 1 sat u mraku. Time je uspostavljena apsorpciono-desorpciona ravnoteža. Nakon uspostavljanja ravnoteže izmerena je koncentracija MP. Izmerena koncentracija MP predstavlja početnu koncentraciju C_0 . Kako bi se zadržala homogena raspodela čestica u ispitivanoj suspenziji i tokom aktivacije sunčevom svetlošću nastavljen je rad na magnetnoj mešalici.

U određenim vremenskim intervalima tri mililitra alikvota je vađeno iz suspenzije prah-MP i centrifugirano 10 min na 5000 rpm radi što efikasnijeg uklanjanja nanočestica iz rastvora pre merenja apsorbancije.

Koncentracija boje nakon fotokatalitičke razgradnje određivana je na osnovu maksimuma apsorpcionog spektra merenog u oblasti od 450 do 750 nm na UV-Vis spektrofotometru GBC Cintra (slika 3.23). Koncentracija MP računata je na osnovu vrednosti za absorbancu na 665 nm. Prethodno je konstruisan kalibracioni dijagram za koncentracije MP od 1 do 15 ppm.



Slika 3.23. UV-Vis spektrofotometar GBC Cintra

----- 4. REZULTATI I DISKUSIJA -----

4. 1. Sinteza uzoraka

Predmet ove doktorske disertacije bila je sinteza čistog nanočestičnog ZnO i uzoraka $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ kod kojih je određen procenat atoma Zn zamenjen atomima Fe u kristalnoj rešetki. Predviđeni at. % Fe na početku sinteze iznosili su 5, 10, 15 i 20 %.

4. 1.1. Sinteza praha ZnO

Sinteza praha ZnO vršena je mikrotalasnim procesiranjem precipitata. Mikrotalasno procesiranje vršeno je u mikrotalasnoj pećnici za kućnu upotrebu (2.45 GHz, 800 W Quadro MW-SP20M). Tipičnom eksperimentalnom procedurom napravljen je 0.066 M rastvor $ZnCl_2$ tako što je 0.8975 g komercijalnog $ZnCl_2$ (anhidrovanog, Lach-Ner, Neratovice) rastvoreno u 100 ml destilovane vode, uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici (200 rpm) na temperaturi od 50 °C, u trajanju od 5 minuta. Vrednost pH rastvora u tom trenutku iznosila je 7.

Uporedo sa rastvorom $ZnCl_2$, pripremljen je i 1.75 M rastvor NaOH tako što je 1.4001 g komercijalnog NaOH (Kemika, Zagreb) rastvoreno u 20 ml destilovane vode. Nakon toga, pripremljeni rastvor NaOH je ukapavan u rastvor $ZnCl_2$ na mešalici. Brzina ukapavanja podešena je tako da bude manja od jedne kapi u sekundi. Proces mešanja je vršen u kontinuitetu 1.5 h, a vrednost pH tako dobijene suspenzije nakon homogenizacije je iznosila 13.

Nakon što je pH vrednost proverena, dobijeni precipitat je tretiran u mikrotalasnoj pećnici 5 minuta. Snaga primenjenog mikrotalasnog polja iznosila je 150 W. Po završetku tretmana u mikrotalasnoj pećnici suspenzija je ostavljena da se ohladi do sobne temperature uz ponovnu proveru pH vrednosti. Nakon hlađenja, suspenzija je centrifugirana 10 minuta na temperaturi 22 °C pri brzini od 5000 rpm. Dobijeni talog je više puta ispiran destilovanom vodom i etanolom kako bi se uklonio nastali NaCl.

Talog odvojen nakon centrifugiranja sušen je u sušnici tokom 24 h na temperaturi od 60 °C. Osušeni talog je nakon toga spraćen u ahatnom avanu.

4.1. 2. Sinteza prahova $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$

Nanočestični prah $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ sa različitim udelom Fe sintetisan je tako što su prvo pripremljeni rastvori komercijalnih prahova $ZnCl_2$ (anhidrovanog, Lach-Ner, Neratovice) i $FeCl_3 \times 6H_2O$ (Acros Organics, Geel, Belgium) na sledeći način:

1. Prah $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ sa 5% udelom Fe ($Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$) sintetisan je tako što je 0.8631 g $ZnCl_2$ i 0.0903 g $FeCl_3 \times 6H_2O$ rastvoreno je u 100 ml destilovane vode uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici (200 rpm) na temperaturi od 50 °C, u trajanju od 5 minuta. Vrednost pH je izmerena i iznosila je 7.
2. Prah $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ sa 10% udelom Fe ($Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$) sintetisan je tako što je 0.8177 g $ZnCl_2$ i 0.1802 g $FeCl_3 \times 6H_2O$ rastvoreno je u 100 ml destilovane vode uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici (200 rpm) na temperaturi od 50 °C, u trajanju od 5 minuta. Vrednost pH rastvora je iznosila 7.
3. Prah $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ sa 15% udelom Fe ($Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$) sintetisan je tako što je 0.7723 g $ZnCl_2$ i 0.2703 g $FeCl_3 \times 6H_2O$ rastvoreno je u 100 ml destilovane vode uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici (200 rpm) na temperaturi od 50 °C, u trajanju od 5 minuta. Vrednost pH rastvora je iznosila 7.

4. Prah $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ sa 20% Fe ($Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$) sintetisan je tako što je 0.7269 g $ZnCl_2$ i 0.3604 g $FeCl_3 \times 6H_2O$ rastvoreno u 100 ml destilovane vode uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici (200 rpm) na temperaturi od 50 °C, u trajanju od 5 minuta. Vrednost pH rastvora je takođe iznosila 7.

Paralelno sa pravljenjem ovih rastvora pripremljen je i 1.75 M rastvor NaOH tako što je 1.4001 g NaOH (Kemika, Zagreb) rastvoreno u 20 ml destilovane vode. Pripremljeni rastvor NaOH je ukapavan u rastvor $ZnCl_2$ sa $FeCl_3 \times 6H_2O$ na magnetnoj mešalici. Brzina ukapavanja podešena je tako da bude manja od jedne kapi u sekundi. Proces mešanja je vršen u kontinuitetu 1.5 h, a vrednost pH tako dobijene suspenzije nakon homogenizacije je iznosila 13.

Nakon što je pH vrednost proverena, dobijeni precipitat je tretiran u mikrotalasnoj pećnici 5 minuta. Snaga primenjenog mikrotalasnog polja iznosila je 150 W. Po završetku tretmana u mikrotalasnoj pećnici suspenzija je ostavljena da se ohladi do sobne temperature uz ponovnu proveru pH vrednosti. Nakon hlađenja, suspenzija je centrifugirana 10 minuta na temperaturi 22 °C pri brzini od 5000 rpm. Dobijeni talog je više puta ispiran destilovanom vodom i etanolom kako bi se uklonio nastali NaCl.

Talog odvojen nakon centrifugiranja sušen je u sušnici tokom 24 h na temperaturi od 60 °C. Osušeni talog je nakon toga sprušen u ahatnom avanu.

4. 2. Karakterizacija prahova ZnO i prahova $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ sintetisanih metodom mikrotalasnog procesiranja

Nakon sinteze, na samom početku ispitivanja, određen je hemijski sastav prahova dobijenih mikrotalasnim procesiranjem precipitata. Metodom optičke emisione spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom i energetske disperzivne spektroskopije, određen je sadržaj atoma cinka i gvožđa kako bi se ustanovilo da li odgovara nominalnim vrednostima koje su postavljene kao cilj na početku sinteze uzoraka i samog istraživanja.

4. 2. 1. Optička emisiona spektroskopija sa induktivno spregnutom plazmom (ICP OES) i energetske disperzivna spektroskopija (EDS)

Sadržaj atoma cinka i gvožđa u nanostrukturnim prahovima $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ sintetisanim mikrotalasnim procesiranjem precipitate, određen je metodom optičke emisione spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom i upoređivan sa rezultatima koji su određeni metodom energetske disperzivne spektrometrije. Rezultati ovih merenja prikazani su u tabeli 4.1.

Svi rezultati prikazani u tabeli 4.1, za at. % Fe, pokazuju veoma mala odstupanja od vrednosti koje su postavljene kao cilj na početku sinteze prahova i na osnovu njih može se pretpostaviti da su atomi gvožđa zamenili atome cinka u kristalnoj strukturi prahova kao što je i planirano sintezom sa mikrotalasnim procesiranjem.

Tabela 4.1. Hemijski sastav uzoraka ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$

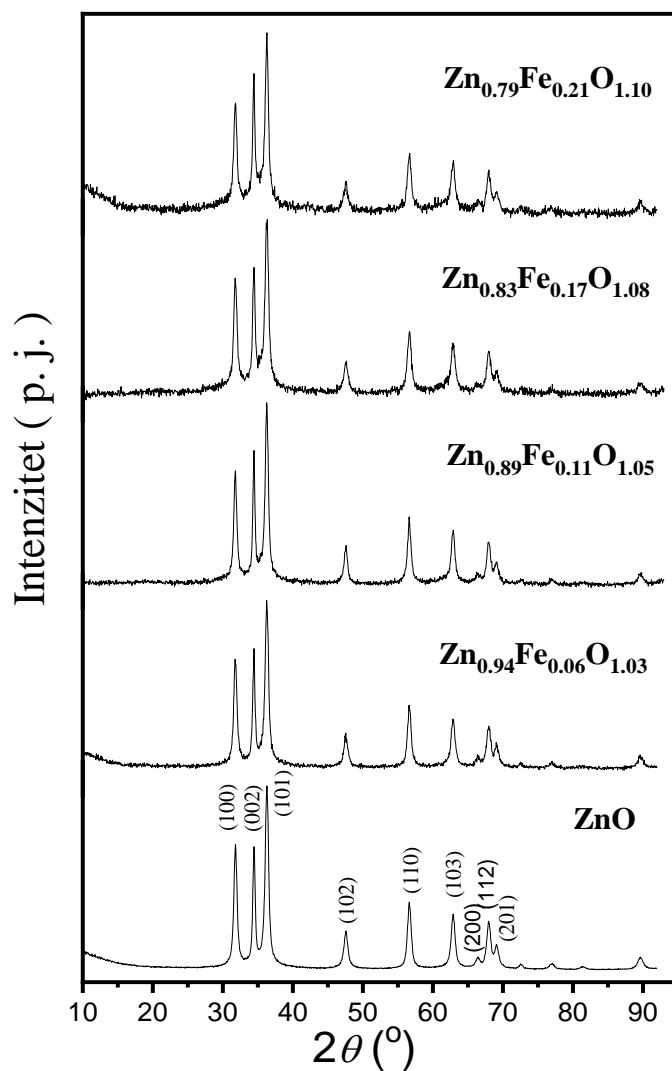
Nominalni sastav	Eksperimentalno određen sastav	ICP OES		EDS	
		Zn at. %	Fe at. %	Zn at. %	Fe at. %
$Zn_{0.95}Fe_{0.05}O_{0.12}$	$Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$	94.4	5.6	87.98	5.02
$Zn_{0.90}Fe_{0.10}O_{0.25}$	$Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$	88.8	11.2	81.08	11.72
$Zn_{0.85}Fe_{0.15}O_{0.37}$	$Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$	83.3	16.7	77.51	15.09
$Zn_{0.80}Fe_{0.20}O_{0.50}$	$Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$	79.1	20.9	71.63	20.87

Nakon određivanja hemijskog sastava ispitivani su fazni sastav sintetisanih prahova, hemijske veze na površini, oksidaciona stanja elemenata i strukturni defekti u kristalnoj strukturi metodama rendgenske difrakcije, ramanske spektroskopije, infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom, fotoelektronskom, Mesbauerovom i elektronskom paramagnetnom rezonantnom spektroskopijom. Metoda Mesbauerove spektroskopije korišćena je i za određivanje magnetnih osobina. Iz dobijenih rezultata može se takođe ispitati i uticaj izmene jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} na osobine kristalne rešetke ZnO i na strukturne karakteristike. Dobijeni rezultati prikazani su u nastavku teksta.

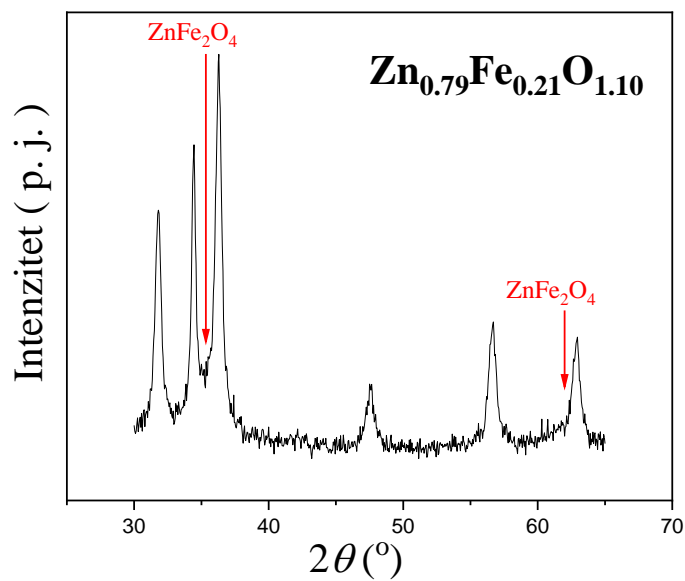
4. 2. 2. Rendgenska difrakcija na prahu

Metodom difrakcije X-zraka na prahu ispitivan je fazni sastav i kristalna struktura uzoraka sintetisanih mikrotalasnim procesiranjem precipitata. Na slici 4.1. prikazani su difraktogrami mikrotalasno procesiranog ZnO i prahova $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ koji u svojoj strukturi sadrže 5, 10, 15 i 20 at. % Fe. Refleksija koja se na difraktogramu za čist ZnO nalazi na $2\theta = 31.78^\circ$ karakteristična je za ravan (100), nju prate još dve intenzivne refleksije na $2\theta = 34.52^\circ$ i $2\theta = 36.30^\circ$ koje su karakteristične za ravni (002) i (101), redom. Ravan (102) okarakterisana je refleksijom na $2\theta = 47.67^\circ$, a ravan (110) refleksijom na $2\theta = 56.71^\circ$. Ostale refleksije javljaju se na $2\theta = 63.01^\circ$, $2\theta = 66.30^\circ$, $2\theta = 67.94^\circ$ i $2\theta = 69.0^\circ$ i karakteristične su za ravni (103), (200), (112) i (201), redom. Sve refleksije koje se javljaju na prikazanom difraktogramu karakteristične su za ZnO i u skladu su sa podacima za ZnO dobijenim iz Međunarodnog centra za difrakciju, JCPDS 36-1451.¹⁶²

Osim refleksija koje karakterišu kristalnu strukturu ZnO na difraktogramu za čist ZnO nije uočeno prisustvo drugih refleksija koje bi ukazivale na postojanje nečistoća, reakcionih intermedijera ili zaostatka nekog od korišćenih reaktanata. Uske refleksije relativno velikog intenziteta ukazuju na visok stepen kristaliničnosti sintetisanog praha. Definisane refleksije pripadaju heksagonalnoj kristalnoj strukturi, vurcitnog tipa i prostornoj grupi $P6_3mc$.¹⁷⁸ Kod uzoraka kod kojih su atomi Zn u kristalnoj strukturi zamenjeni atomima Fe, u atomskim procentima manjim od 20 %, ne dolazi do promena u simetriji kristalne rešetke tako da se i dalje uočavaju samo refleksije karakteristične za čist ZnO. Sa povećanjem at. % Fe u kristalnoj rešetki dolazi do delimičnog širenja difrakcionih maksimuma što znači da je očuvan visok stepen kristaliničnosti, ali ukazuje i na uticaj jona Fe^{3+} koji su zauzeli mesto jona Zn^{2+} u kristalnoj rešetki.



Slika 4.1. Difraktogrami mikrotalasno procesiranih prahova ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$

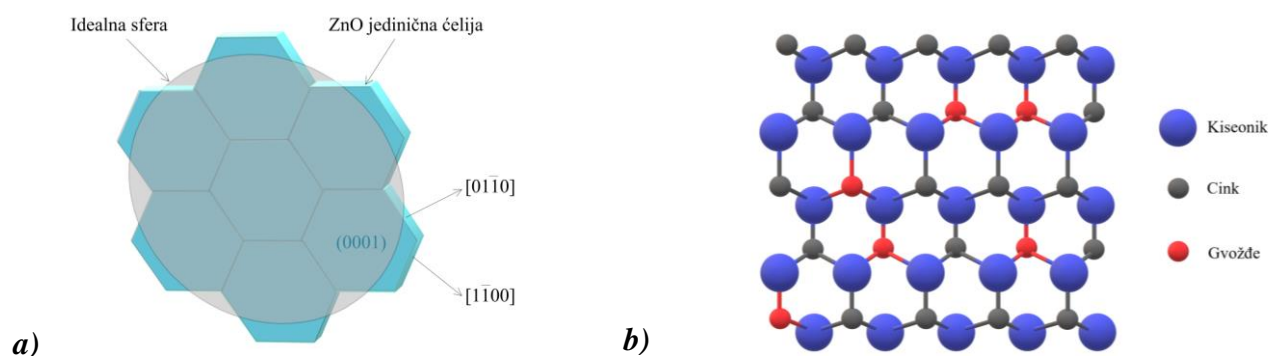


Slika 4.2. Difraktogram uzorka $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$ sa refleksijama karakterističnim za kristalnu fazu spinela $ZnFe_2O_4$

Nakon dodavanja 20 at. % Fe na difraktogramu uzorka $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$ osim refleksija karakterističnih za ZnO javljaju se refleksija slabog intenziteta na $2\theta = 35.3^\circ$ i intenzivnija refleksija na $2\theta = 62^\circ$. Postojanje ovih refleksija ukazuje na izdvajanje kristalne faze spinela $ZnFe_2O_4$ u kristalnoj strukturi uzorka $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$. Refleksija na 35.3° odgovara kristalnoj ravni (311), COD no. 96-230-0616, dok refleksija na 62° odgovara kristalnoj ravni (440). Obe ove refleksije karakteristične su za kubičnu strukturu spinela $ZnFe_2O_4$ i prostornu grupu $Fd\bar{3}m$.¹⁷⁹ Da bi se istakle refleksije koje potiču od spinelne faze, na slici 4.2. prikazan je difraktogram uzorka $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$ u intervalu uglova 2θ od 30 do 65° .

Izračunati parametri jedinične ćelije ($a = b, c$), zapremina (V), srednja veličina kristalita, veličine kristalita u tri specifična kristalografska pravca [100], [002] i [101] i polaritet (povezan sa veličinom kristalita odnosom $\frac{I(002)}{I(100)}$) prikazani su u tabeli 4.2.

Parametri rešetke čistog ZnO duž pravaca a, b, c ($a = b = 3.251(7) \text{ \AA}$ i $c = 5.212(2) \text{ \AA}$) i vrednost zapremine ($V = 47.729(2) \text{ \AA}^3$) u saglasnosti su sa parametrima za ZnO kristale heksagonalne strukture vrcitnog tipa.¹⁷⁸ Pretpostavljeno uređenje nanokristalita čistog ZnO dobijenog mikrotalasnim procesiranjem prikazano je na slici 4.3. *a*. Izračunate vrednosti za veličinu kristalita u kristalografskim pravcima [100], [002] i [101] ukazuju na gotovo izotropni rast nanokristalita u svim pravcima. Izračunata vrednost polariteta koja iznosi 0.98 ukazuje na razvijene polarne ravni (0001) i (000 $\bar{1}$).¹⁸⁰



Slika 4.3. a) Pretpostavljeno uređenje nanokristalita ZnO i **b)** prikaz kristalne strukture čestica $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$

Parametri jediničnih ćelija za uzorke $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ sa 5, 10, 15 i 20 at % Fe neznatno se razlikuju u odnosu na parametre uzorka čistog ZnO sintetisanog metodom mikrotalasnog procesiranja. Vrednosti odnosa parametara $\frac{c}{a}$ u zavisnosti od at. % Fe u strukturi razlikuju se za oko 0.03 % što pokazuje da su svi uzorci zadržali heksagonalnu kristalnu strukturu vrcitnog tipa kao i kod čistog ZnO. Najveći uticaj na rast kristalne rešetke primećen je kod uzorka sa 5 at. % Fe u strukturi, dok su najmanji parametri kristalne rešetke dobijeni za uzorak sa 20 at. % Fe. Manji parametri za uzorak sa 20 at. % Fe verovatno su posledica učešća dela Fe atoma u formiranje spinelne faze $ZnFe_2O_4$. Takođe, kod svih uzoraka $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ na veličinu kristalita uticaj ima i izmena jona Zn^{2+} pozitivnijim jonima Fe^{3+} . U cilju neutralisanja razlike u naelektrisanju koja se javlja u kristalnoj rešetki usled izmene jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} , dolazi do vezivanja jona kiseonika. Vrednosti za polarnost variraju za 12 % nakon izmene jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} što ukazuje da je orijentacija rasta određena procentom Fe^{3+}

jona u precipitatu. Mikronaprezanje je još jedan od izračunatih parametara prikazanim u tabeli 4.2. kojim se pokazuje uticaj supstituisanih jona Fe^{3+} na strukturu kristalne rešetke. Usled povećanog napreznja rešetke izazvane izmenom jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} dolazi do opadanja veličina kristalita sa povećanjem at. % Fe. Zbog sličnosti radijusa jona Fe^{3+} i Zn^{2+} (u tetragonalnoj koordinaciji jonski radijus Zn^{2+} iznosi 0.74 Å, radijus za Fe^{3+} iznosi 0.63 Å)¹⁸¹ ne dolazi do distorzije u kristalnoj rešetki usled izmene jona Zn^{2+} pozitivnijim jonima Fe^{3+} i veličina kristalita je samo neznatno smanjena u odnosu na čist ZnO. Takođe, kristalna struktura ZnO sa mrežom tetraedara koju formiraju atomi kiseonika dovoljno je fleksibilna da ostane stabilna uprkos izmeni i do 20 at. % Zn atomima Fe. Gustina kristalita neznatno opada sa povećanjem at. % Fe u kristalnoj strukturi. Izračunate vrednosti za gustinu iznose 5.66, 5.49, 5.38, 5.22 i 5.12 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ za uzorke $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$ sa 5, 10, 15 i 20 at % Fe, redom.

Tabela 4.2. Karakteristike kristalne rešetke mikrotalasno procesiranih prahova ZnO i $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$

Uzorak	Parametri jedinične ćelije				Veličina kristalita, D (nm)			Srednja veličina kristalita, D_{sr} (nm)	$\frac{I_{(002)}}{I_{(100)}}$	Mikro naprezanje %
	a=b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	$\frac{c}{a}$	D ₁₀₀	D ₀₀₂	D ₁₀₁			
ZnO	3.2517(4)	5.2122(2)	47.729(3)	1.6029(2)	15	14	13.5	12.0	0.98	/
Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}	3.2525(8)	5.2133(6)	47.764(2)	1.6028(3)	15	14	13.5	11.8	1.09	0.15
Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}	3.2519(8)	5.2101(6)	47.716(2)	1.6022(7)	16	15	14	12.4	1.15	0.01
Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}	3.2517(3)	5.2117(8)	47.725(1)	1.6027(6)	14	13	12	10.3	1.07	0.01
Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}	3.2511(9)	5.2112(8)	47.705(2)	1.6028(8)	13	13	12	9.9	1.17	0.02

Na osnovu rezultata dobijenih metodom rendgenske difrakcije na prahu možemo zaključiti da je metodom sinteze mikrotalasnim procesiranjem precipitata moguće izmeniti do približno 20 % atoma Zn atomima Fe pre nego što dodje do formiranja spinelne faze ZnFe_2O_4 a samim tim i narušavanja kristalne strukture, slika 4.3. *b*. Slične rezultate dobio je u svom radu i Rosari Saleh sa saradnicima¹⁸² sintetišući ZnO dopiran različitim koncentracijama atoma Fe metodom koprecipitacije. Atomi gvožđa vezivani su u jonskom obliku Fe^{2+} koji ima nešto veći radijus u odnosu na jon Fe^{3+} .

4. 2. 3. Ramanska spektroskopija

Metoda ramanske spektroskopije komplementarna je metodi rendgenostrukturne analize, pri čemu je karakteriše veća osetljivost. Samim tim, ova metoda predstavlja veoma moćan alat za proučavanje promena u lokalnoj strukturi, defekata i poremećaja u rešetki ZnO izazvanih ugradnjom jona prelaznih metala.¹⁸³ Na slici 4.4. prikazani su ramanski spektri prahova ZnO, $\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_{1.03}$, $\text{Zn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_{1.05}$, $\text{Zn}_{0.83}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_{1.08}$ i $\text{Zn}_{0.79}\text{Fe}_{0.21}\text{O}_{1.10}$ snimljeni na sobnoj temperaturi, dok su položaji traka i njihova asignacija predstavljeni u tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Asignacija i položaji ramanskih traka

Asignacija traka		Ramanski pomeraj
ZnO	Defekti	(cm ⁻¹)
E ₂ L		98
2E ₂ L		200
E ₂ H-E ₂ L		327
E ₁ (TO*)		405
E ₂ H		436
2LA**		483
	A ₁ (LO)+E ₁ (LO)	570
TA***+LO****		635
2A ₁ (LO)		1120
2 E ₁ (LO)		1130

*TO – transversalni optički mod

**LA – longitudinalni akustički mod

***TA – transversalni akustički mod

****LO – longitudinalni optički mod

U ramanskom spektru ZnO sintetisanom mikrotalasnim procesiranjem javljaju se vibracioni modovi koji se pripisuju vucitnoj kristalnoj strukturi. To su traka E₂L moda koja se pojavljuje na oko 98 cm⁻¹ i potiče od vibracije podrešetke Zn u ZnO.¹⁸⁴ Na oko 200 cm⁻¹ javlja se traka 2E₂L moda koja potiče od fonona drugog reda. Moguće je da je do nastanka ovog fonona došlo usled prisustva podrešetke cinka u strukturi ZnO. Na 327 cm⁻¹ javlja se traka akustičnog moda drugog reda E₂H-E₂L.¹⁸⁵ Traka slabog intenziteta na 405 cm⁻¹ pripisuje se transversalnom optičkom modu E₁(TO). Postojanje ove trake ukazuje da kristaliti ZnO imaju rast koje nije u pravcu *c* ose koja je tipična za kristalite ZnO.¹⁸⁶

Ovakav rast kristalita u saglasnosti je sa skoro izotropnom geometrijom kristalita izračunatom na osnovu podataka iz rendgenske difrakcije na prahu za tri najkarakterističnija kristalografska pravca (100), (002) i (101) koji su prikazani u tabeli 4.2. Traka na oko 436 cm⁻¹ potiče od E₂H moda vucitne ZnO kristalne strukture i pripisuje se vibraciji atoma kiseonika.¹⁸⁵ Poznato je da intenzivna traka E₂H moda ukazuje na veoma dobru kristaliničnost ZnO,¹⁸⁷ što je u slučaju ispitivanog ZnO praha sintetisanog mikrotalasnim procesiranjem u skladu i sa podacima rendgenske difrakcije na prahu koji pokazuju da izračunata kristaliničnost iznosi oko 80%. Asimetrija vrha trake E₂H moda može ukazivati na delimičnu neuređenost u kristalnoj rešetki.

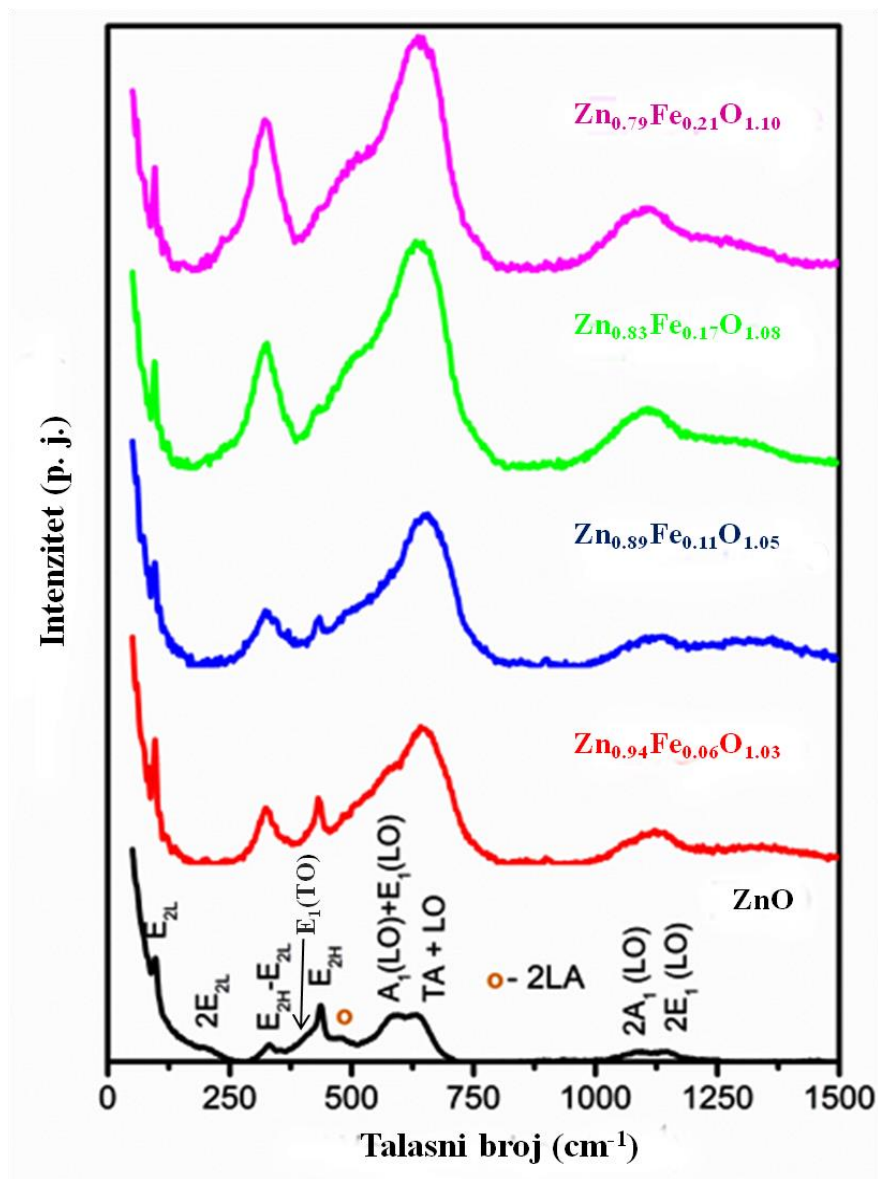
Široka traka u intervalu od 510 do 710 cm⁻¹ sadrži dve trake. Na talasnoj dužini oko 570 cm⁻¹ javlja se traka longitudinalno optičkog moda (LO) koja se sastoji od moda A₁ (na oko 574 cm⁻¹) i moda E₁ (na oko 581 cm⁻¹), dok druga traka koja se javlja na talasnoj dužini blizu 635 cm⁻¹ predstavlja kombinaciju akustičnog i optičkog moda (TA+LO). Ova dva longitudinalna optička moda mogu se povezati sa kristalnim defektima kao što su vakancije kiseonika, intersticije cinka ili kompleksni defekti koji sadrže i jedan i drugi tip defekata.¹⁸⁵

Prisustvo nečistoća i defekata u kristalnoj rešetki ima jak uticaj na oba LO moda, naročito na mod E₁(LO).¹⁸⁸ Relativno visok intenzitet A₁(LO) + E₁(LO) modova u ramanskom spektru čistog ZnO ukazuje na određen broj defekata u kristalnoj rešetki koji su izazvani brzom kristalizacijom izazvanom mikrotalasnim zračenjem.^{110,180} Traku moda A₁(LO) prati veoma slaba traka na oko 483 cm⁻¹. Ova traka se pripisuje površinskom fononu longitudinalno akustičnog moda 2LA koji je karakterističan za površinske defekte.^{185,189} Široka traka slabijeg intenziteta u oblasti talasnih brojeva od 1090 do 1150 cm⁻¹ potiče od optičkih overtonova 2LO, tačnije od 2A₁(LO) i 2E₁(LO) modova. Fononski modovi u ramanskom spektru čistog ZnO karakteristični su za vucitnu strukturu cink oksida sa C_{6v}⁴ prostornom grupom.¹⁹⁰

Ramanski spektri prahova Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}, Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}, Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08} i Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10} pokazuju iste karakteristične modove koji se javljaju i kod čistog ZnO, bez dodatnih traka koje bi ukazivale na postojanje sekundarnih faza ili nečistoća. Izmenom jona Zn²⁺ jonima Fe³⁺ u kristalnoj

strukturi, ramanski modovi E_2H-E_2L , $A_1(LO) + E_1(LO)$ i $TA + LO$ postaju širi i intenzivniji. Dok kod modova E_2L i E_2H koji su karakteristični za vrcitnu strukturu dolazi do smanjivanja intenziteta. Nestajanje E_2H moda usled promene sadržaja Fe^{3+} jona u kristalnoj strukturi $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ povezuje se sa povećanjem napreznja rešetke. Problem povećanog napreznja kristalne rešetke regulisan je neutralisanjem razlike u naelektrisanju koje se javlja kada pozitivniji Fe^{3+} joni zamene jone Zn^{2+} i širenjem rešetke nakon izmene jona Zn^{2+} čiji radijus iznosi 0.74 \AA jonima Fe^{3+} manjeg radijusa (0.63 \AA) uz nastajanje vakancija i drugih strukturalnih defekata u kristalnoj rešetki.^{104,191} Blagi crveni pomeraj traka optičkih modova E_2H i E_2H-E_2L u ramanskim spektrima uzoraka $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ u odnosu na čist ZnO javlja se kao posledica slabljenja Zn-O veze usled izmene jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} .¹⁸⁶

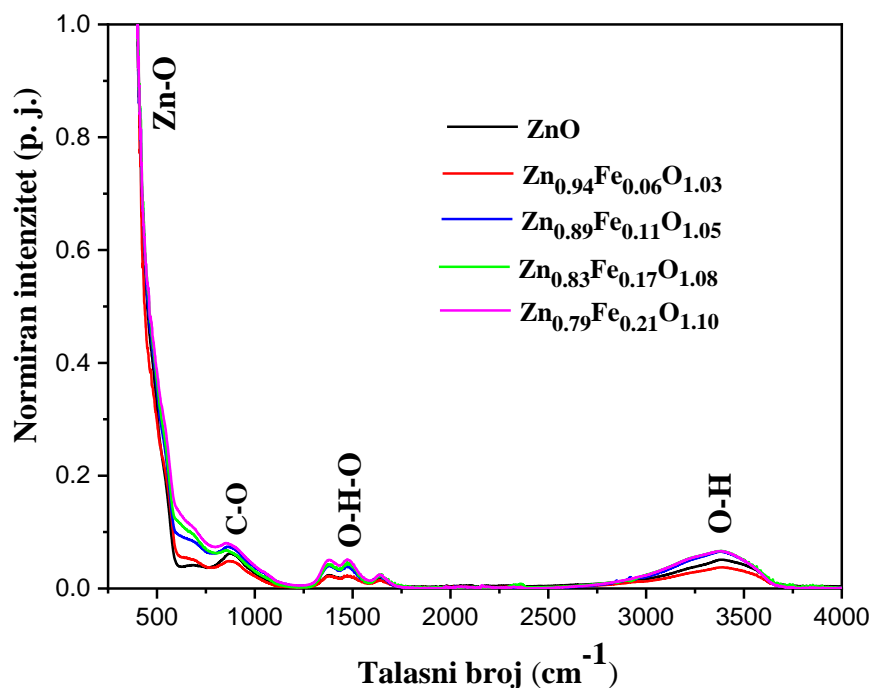
Ramanski spektri ukazuju da je delimičnom supstitucijom atoma Zn atomima Fe značajno izmenjeno lokalno atomsko uređenje ZnO uz narušavanje simetrije rešetke, dok je kristalna struktura ostala nepromenjena.



Slika 4.4. Ramanski spektri prahova ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$

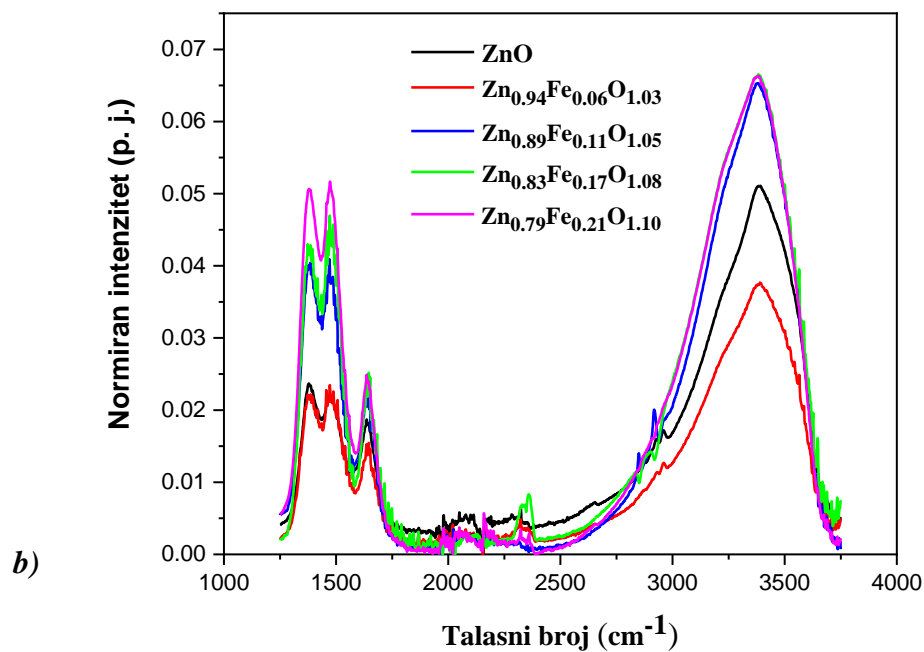
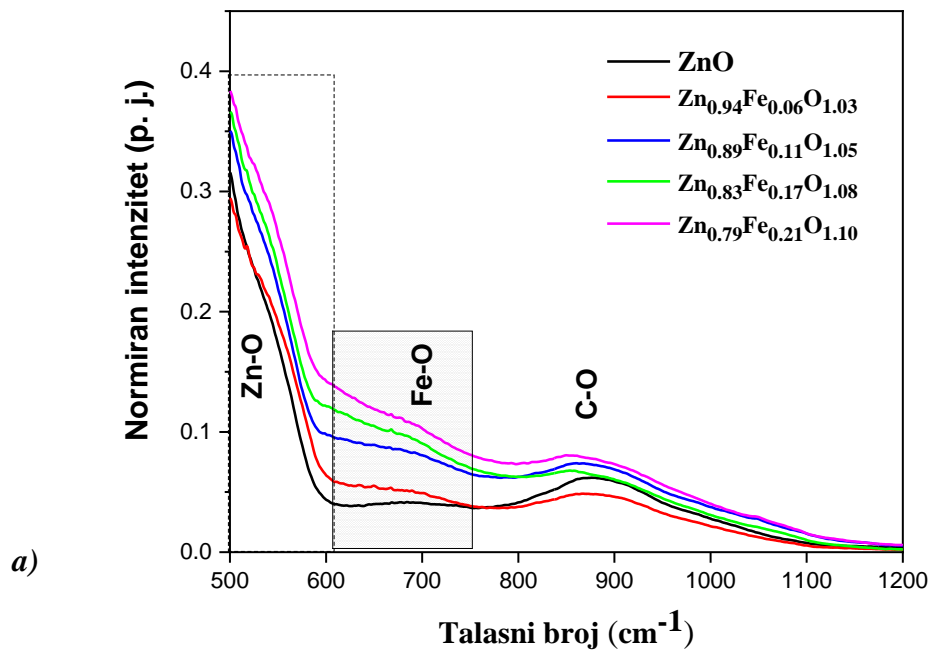
4. 2. 4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT IC)

Određivanje površinskih funkcionalnih grupa i hemijske veze u sintetisanim prahovima izvršeno je na osnovu spektara snimljenih metodom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom. Na slici 4.5. prikazani su dobijeni FT IC spektri za sintetisane uzorke ZnO i uzorke ZnO u čijoj strukturi je cink zamenjen sa 5, 10, 15 i 20 atomskih procenata gvožđa. Najintenzivnija traka u spektrima javlja se u oblasti 400-600 cm^{-1} i pripisuje se Zn-O istežućim vibracijama u kristalnoj rešetki ZnO.¹⁸⁰ Pik slabog intenziteta u blizini 870 cm^{-1} karakterističan je za C-O vibracije koje nisu u ravni.¹⁹² Široke trake u oblastima spektra od 1250 do 1750 cm^{-1} i od 2750 do 3750 cm^{-1} pripisuju se savijajućim i istežućim vibracijama O-H grupe u ravni, redom. O-H grupe najverovatnije pripadaju molekulima vode koja se adsorbovala na površini čestica.¹⁸⁰



Slika 4.5. FT IC spektri prahova ZnO i Zn_{1-x}Fe_yO_(1-x+1.5y)

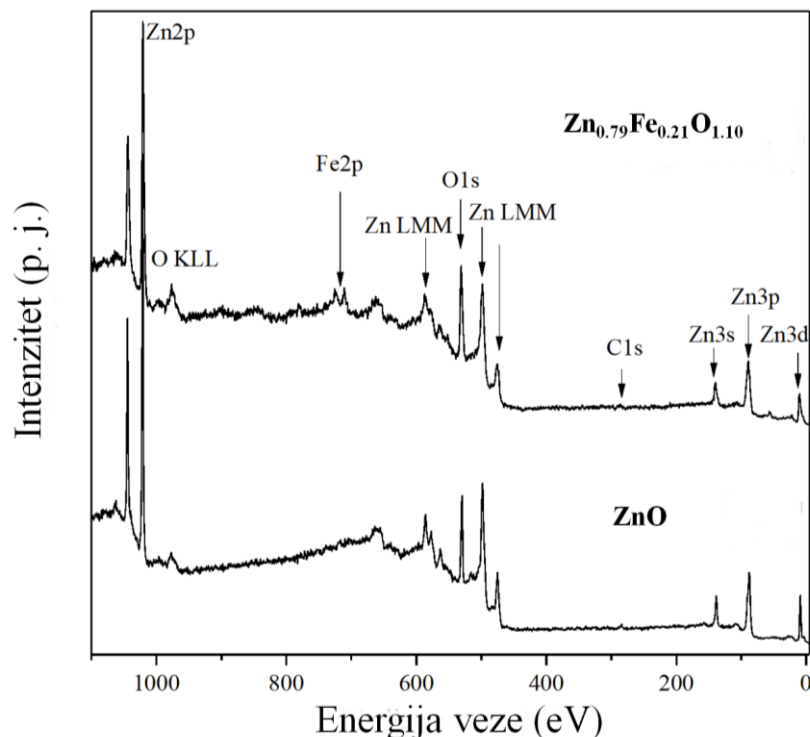
Da bi se lakše uočile promene na spektrima prahova ZnO i Zn_{1-x}Fe_yO_(1-x+1.5y), na slikama 4.6. a i 4.6. b prikazane su oblasti od 500 do 1200 cm^{-1} i od 1250 do 3750 cm^{-1} . Supstitucijom Zn²⁺ jona jonima Fe³⁺ dolazi do širenja trake istežućih vibracija Zn-O. U oblasti od 600 do 750 cm^{-1} javlja se rame čiji se intenzitet povećava sa povećanjem at. % Fe u strukturi i dolazi do blagog plavog pomeraja. Pojava ramena pripisana je istežućim vibracijama Fe-O. Takođe, povećana supstitucija jona Zn²⁺ jonima Fe³⁺ u kristalnoj rešetki ZnO, kako se i očekivalo, dovodi do povećane adsorpcije hidroksilnih grupa na površini da bi se održala ukupna elektroneutralnost. Izostanak od ovog pravila u slučaju uzorka koji sadrži 5 at. % Fe može biti objašnjen specifičnom morfologijom čestica (pločaste) koja je detaljno prikazana i objašnjena u sekciji 4.2.8. Skenirajuća elektronska mikroskopija na principu emisije elektrona pod uticajem polja (FE SEM).



Slika 4.6. FT IC spektari prahova ZnO i $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$ u intervalu *a*) od 500 do 1200 cm^{-1} i *b*) od 1250 do 3750 cm^{-1}

4. 2. 5. Fotoelektronska spektroskopija X zracima (XPS)

XPS metodom određeni su hemijski sastav i oksidaciona stanja elemenata na površini uzoraka sintetisanih mikrotalasnim procesiranjem. Za analizu dobijenih spektara kao referentna linija uzima se C 1s linija slabog intenziteta na oko 284.5 eV koja potiče od ugljenika adsorbovanog na površini tokom izlaganja uzorka ambijentalnoj atmosferi. Na slici 4.7. prikazan je pregledni spektar za uzorak mikrotalasno procesuiranog čistog ZnO i uzorak u čijem sastavu je umesto cinka u strukturu ugrađeno 20 at % Fe, $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$. Fotoelektronske linije ugljenika, cinka i kiseonika i njihove odgovarajuće Ožeove linije detektovane su kod oba uzorka. Linija na oko 717 eV kod uzorka $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$, koja se vidi kao dublet zbog spin orbitnog cepanja, pripada Fe 2p liniji i predstavlja direktnu potvrdu da je gvožđe uspešno ugrađeno u kristalnu strukturu ZnO sintezom.¹⁹³



Slika 4.7. Pregledni XPS spektar mikrotalasno procesuiranog čistog ZnO i $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$

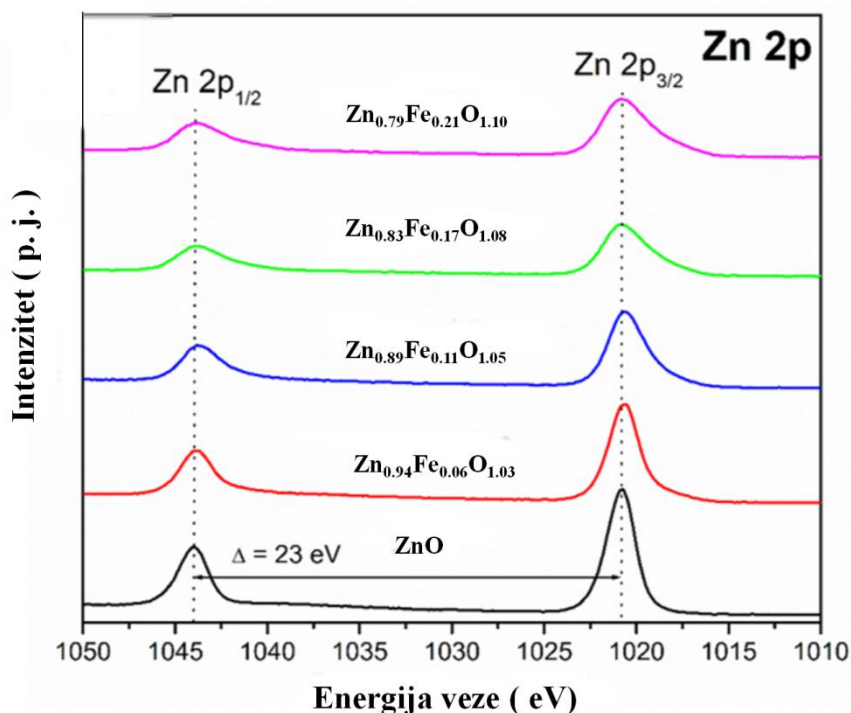
Koncentracije atoma cinka, kiseonika, ugljenika i gvožđa izračunate su na osnovu površina ispod odgovarajućih maksimuma i rezultati su prikazani u tabeli 4.4. zajedno sa odnosom $\frac{O}{(Zn+Fe)}$. Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti povezanost između količina Fe i Zn u kristalnoj strukturi:

- Povećanje sadržaja Fe atoma dovodi do smanjenja sadržaja Zn i do povećanja sadržaja atoma O. Smanjenje sadržaja Zn se može dovesti direktno u vezu sa tvrdnjom da atomi Fe menjaju atome Zn u strukturi, dok se količina O povećava kako bi se održala ukupna elektroneutralnost pri čemu ne dolazi do promene u vrcitnoj strukturi. Dobijeni rezultati u skladu su i sa rezultatima dobijenim analizom rendgenske difrakcije na prahu;
- Substehimetrija cinka ($\frac{O}{Zn} = 1.16$) koja se uočava kod uzorka čistog mikrotalasno procesuiranog ZnO povezana je sa velikim brojem defekata u strukturi usled brze kristalizacije pri izlaganju MW talasima.¹⁸⁰

Tabela 4.4. Atomski sastav prahova čistog ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$

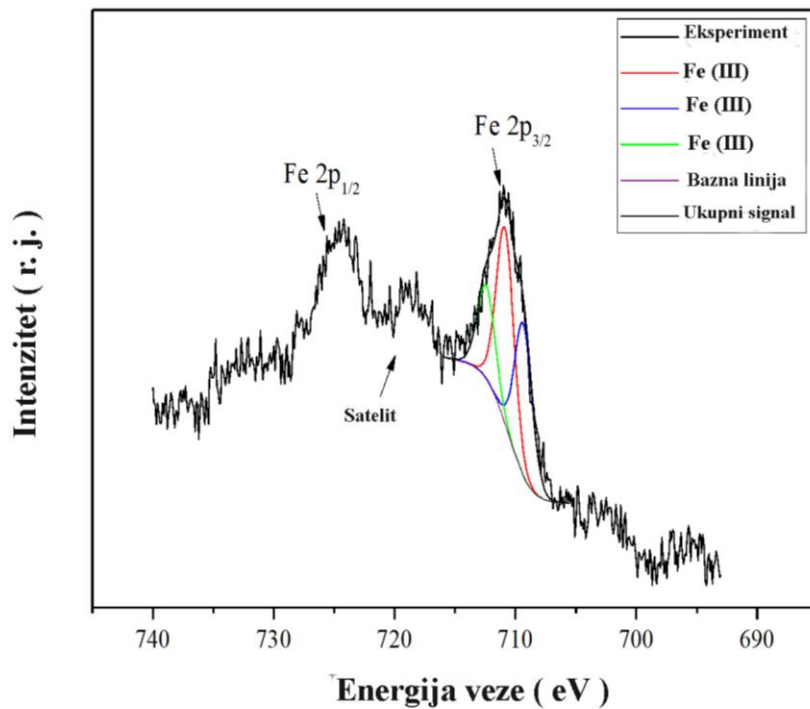
Uzorak	C (at.%)	O (at.%)	Zn (at.%)	Fe (at.%)	$\frac{O}{(Zn + Fe)}$	O 1s(1) (%)	O 1s(2) (%)	$\frac{O1}{O2}$
ZnO	4.5	51.3	44.1	/	1.16	54.6	45.4	1.20
$Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$	3.4	52.5	42.3	1.9	1.19	65.0	35.0	1.86
$Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$	3.9	53.0	40.4	2.7	1.23	70.0	30.0	2.33
$Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$	2.3	58.1	36.4	3.2	1.47	72.7	27.3	2.66
$Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$	1.5	59.1	34.4	4.9	1.50	87.1	12.9	6.75

XPS spektri visoke rezolucije snimljeni su kako bi se odredio položaj energije veze i konstanta spinorbitnog cepanja koji direktno ukazuju na oksidaciono stanje elemenata.¹⁹⁴ Uočena energija spin orbitnog cepanja Zn 2p linija (223.2 eV) u XPS spektru visoke rezolucije (slika 4.8.) potvrđuje prisustvo jona Zn^{2+} u kristalnoj rešetki uzoraka $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$.^{194,195} Takođe se uočava da se intenziteti linija Zn 2p koje se nalaze na 1020,8 i 1044 eV postepeno smanjuju, linije se šire i postaju asimetrične (prema strani niže energije veze) sa porastom sadržaja jona Fe^{3+} u uzorcima. Ove promene pripisuju se smanjenju gustine elektrona na mestu Zn atoma zbog raskidanja Zn-O veza u strukturi ZnO.¹⁹⁴ To takođe pruža dokaz o supstituciji jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} u uzorcima $Zn_{(1-x)}Fe_xO$.



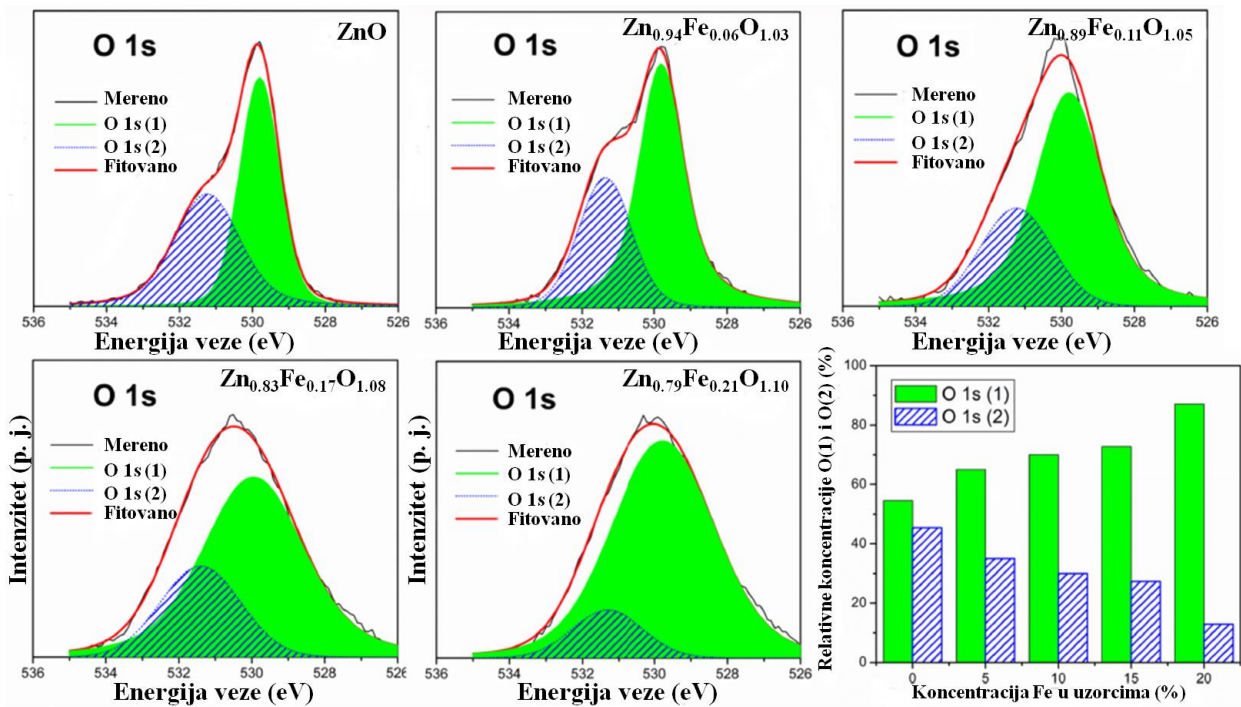
Slika 4.8. XPS spektar visoke rezolucije linije Zn 2p

Na XPS spektru visoke rezolucije za liniju Fe 2p kod uzorka $Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$ koji je prikazan je na slici 4.9. uočavaju se linije na 710.8 i 724.4 eV koje odgovaraju linijama Fe $2p_{3/2}$ i Fe $2p_{1/2}$, redom. Njih prati satelitska linija koja se javlja na oko 719 eV. Linija Fe $2p_{3/2}$ može se rastaviti na tri komponente sa pozicijama 709.4, 710.9. i 712.4 eV koje pripadaju stanju Fe^{3+} i samim tim ukazuju da je u uzorcima ZnO došlo do izmene jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} .¹⁹³ Prisustvo jona Fe^{3+} u strukturi dodatno je potvrđeno metodama Mesbauerove i EPR spektroskopije.



Slika 4.9. Fitovani XPS spektar visoke rezolucije linije Fe 2p_{3/2} snimljene za uzorak Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}

XPS spektar visoke rezolucije za liniju O 1s prikazan je na slici 4.10. Asimetrija linije O 1s sa ramenom na većim energijama veze sugerše na prisustvo najmanje dve komponente kiseonika u uzorku ZnO. Kao što se može videti, O 1s linija je jako izmenjena sa porastom sadržaja atoma Fe u uzorcima Zn_{1-x}Fe_yO_(1-x+1.5y) i širi se. Da bi se obezbedilo više informacija o vrsti O u strukturi, linije O 1s su dekonvoluirane pomoću dve Voigtove funkcije koje su predstavljene kao O 1s (1) i O 1s (2). Dekonvoluirani spektar linije O 1s prikazan je na slici 4.10. dok su izračunati procenti za O 1s (1) i O 1s (2) i njihov odnos prikazani u tabeli 4.4. Prva od dve dekonvoluirane O 1s linije pozicionirana je na 529.8 eV (označena kao (1)) i pripisana je O²⁻ jonima u Zn-O vezi vurcitrne strukture kod ZnO.¹⁹⁶ Druga linija, pozicionirana na 531.2 eV (označena kao (2)) odnosi se na površinski kiseonik u oblastima siromašnim kiseonikom i/ili je povezan sa apsorbovanim kiseoničnim vrstama.¹⁹⁷ U literaturi, linija O 1s (2) obično je povezana sa kiseoničnim vakancijama u rešetki ZnO.¹⁹⁷ Rezultati iz tabele 4.4. pokazuju značajnu promenu $\frac{O(1)}{O(2)}$ odnosa sa povećanjem količine Fe u strukturi što sugerše da zamenom jona Zn²⁺ jonima Fe³⁺ u kristalnoj rešetki ZnO dolazi do smanjenja broja kiseoničnih vakancija. Sve ovo je u skladu sa rezultatima fotoluminiscentnih merenja prikazanih u delu 4.2.12.

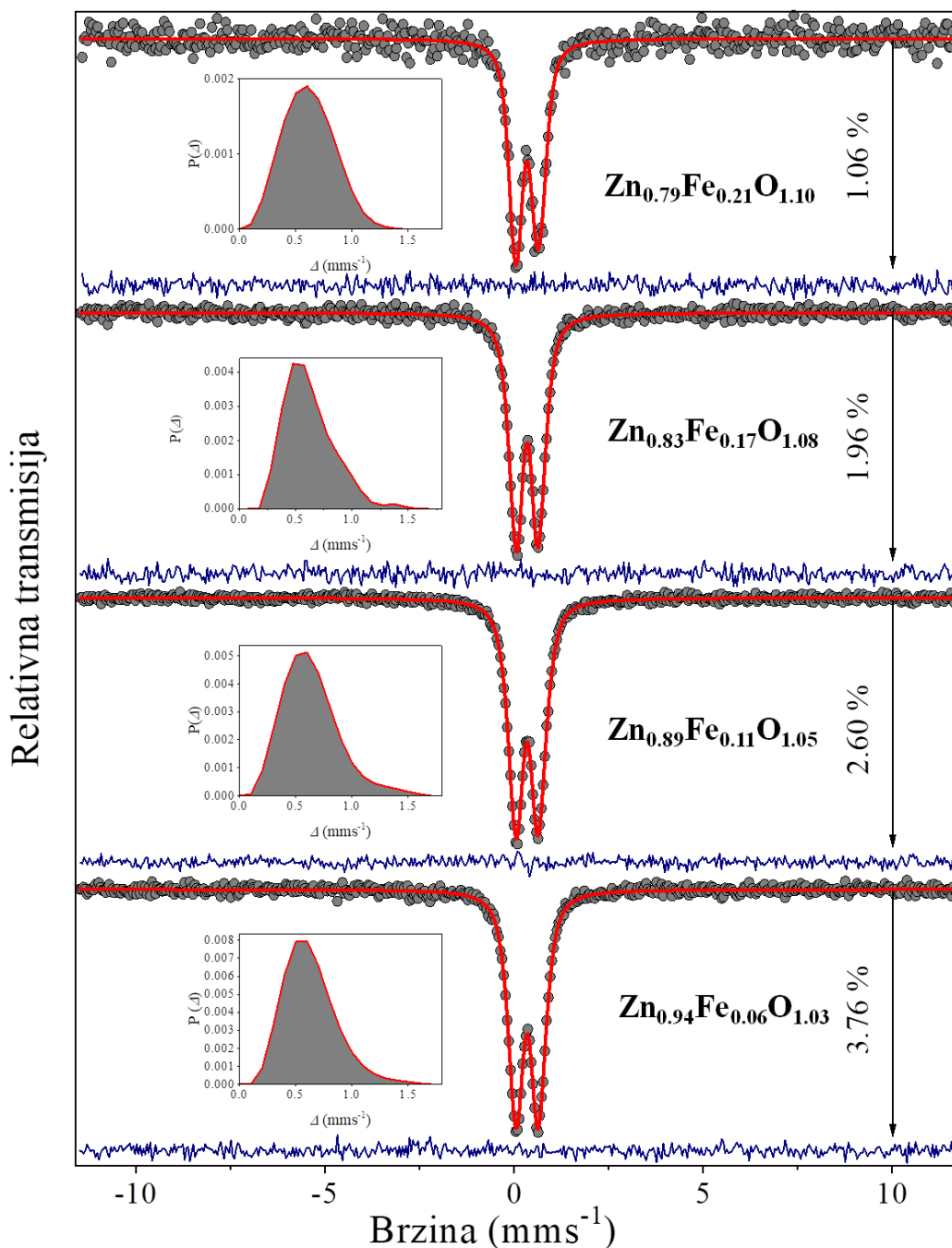


Slika 4.10. XPS spektri visoke rezolucije linije O 1s dekonvulurane Voigtovom funkcijom i relativna količina O 1s (1) i O 1s (2) određena na osnovu XPS spektra

4. 2. 6. Mesbauerova spektroskopija

Mesbauerovi spektari mereni na sobnoj temperaturi za uzorke sa različitim at. procentom Fe (5 %, 10 %, 15 % i 20 %) predstavljeni su na slici 4.11. Svaki od ova četiri spektra sadrži samo po jedan paramagnetni dublet.

Samim tim, odsustvom seksteta u spektru isključuje se postojanje oksida gvožđa, kao i strukture metalnog gvožđa u uzorku.¹⁹⁸ Povećanje koncentracije atoma Fe vodi ka antiferomagnetnoj superizmeni kombinovanjem susednih Fe spinova, što je dominantna interakcija na niskim temperaturama.^{199,200} To je potvrđeno i prikazanim merenjima. Sa druge strane, feromagnetni fenomen može voditi poreklo i od interakcije razmene preko elektrona koji je zarobljen u šupljini.²⁰¹ Takva lokalna uređenja proizvela bi Zemanov efekat na jezgru Fe. Međutim, na osnovu svega do sada navedenog, to nije slučaj u mikrotalasno procesiranim uzorcima $Zn_{1-x}Fe_xO_{(1-x+1.5y)}$. Srednje vreme života (140 ns) pobuđenog ^{57}Fe Mesbauerovog stanja predugo je za posmatranje magnetne hiperfine interakcije u 3d-dopiranim sistemima. Veoma malu koncentraciju Fe jona u ZnO karakteriše spin-rešetka relaksacija sa dugim vremenom relaksacije. Sa porastom koncentracije 3d-spinova jaka spin-spin relaksacija postaje predominantna, usled toga dolazi do porasta broja spin-spin relaksacija.²⁰² Magnetna merenja pokazuju da su svi uzorci na sobnoj temperaturi paramagnetici, tako da sonde detektuju brze paramagnetne relaksacije ($> 10^{12}$ Hz).²⁰³



Slika 4.11. Mesbauerovi spektri uzoraka ZnO sa različitim atomskim procentima gvožđa ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$) snimljeni na $T = 294 \text{ K}$ i njihove odgovarajuće raspodele kvadrupolnih cepanja

Da bi se objasnili izmereni spektri neophodno je razmotriti potencijalna mesta u kristalnoj strukturi koja bi mogli da zauzmu joni Fe. Utvrđeno je da joni Fe u prahovima $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$ obično zamenjuju Zn^{2+} na tetraedarskom mestu. Izmerene vrednosti izomernog pomaka (δ) i kvadrupolnog cepanja (Δ) ukazuju da su joni Fe u 3+ valentnom stanju sa spinom 5/2.^{199,200,204,205}

Neravnoteža naelektrisanja koja nastaje zbog neusklađenosti naelektrisanja između supstituenta i katjona „domaćina” neutrališe se stvaranjem katjonskih vakancija Zn (V_{Zn}).^{204,206} Važno je napomenuti da glavni doprinos vrednostima hiperfinskih parametara dolazi od strane prve koordinacione sfere (IKS) dok je snažan uticaj druge koordinacione sfere (IIKS) predstavljen kroz modifikovanje elektronske gustine IKS. IKS jona Zn sastavljena je od četiri jona kiseonika i izgrađuje ZnO_4 tetraedar. Tri Zn-O veze su podjednake i sačinjavaju osnovu tetraedra, dok je četvrti kiseonik koji se nalazi na

apeksu vezan na drugačijoj razdaljini. Naredni susedi su dvanaest Zn jona raspoređenih u dva pod-omotača oko centralnog jona Zn. Rastojanja dva pod-omotača od centralnog Zn jona razlikuju se za oko 1.2 %. Tri osnovna jona kiseonika vezani su sa jonom cinka iz prvog pod-omotača i dva cinkova jona iz drugog pod-omotača, dok je anjon na apeksu vezan sa tri katjona iz prvog Zn pod-omotača.

Zamenom jona Zn jonom Fe dolazi do narušavanja lokalne simetrije. To se ogleda u promeni dužina veze Fe-O i rastojanjima između centralnog katjona Fe i Zn katjona iz II koordinacione sfere. Vrednost srednjeg kvadrata pomaka atoma gvožđa, koji su u kristalnoj strukturi ZnO zamenili jone cinka, u odnosu na idealnu poziciju u kristalnoj rešetki je najmanje od 0.6 do 0.09 nm.^{207,208} Vrednost pomaka zavisi od oblika i temperature kojom se tretira uzorak. Takvo okruženje omogućava električnu kvadrupolnu interakciju između gradijenta električnog polja (EFG) i električnog kvadrupolnog momenta jezgra (Q). Ova interakcija se može opisati fundamentalnom komponentom dijagonalizovanog EFG tenzora V_{zz} , i parametrom asimetrije $\eta = |(V_{yy} - V_{xx})/V_{zz}|$. Jedan od načina za određivanje ove interakcije je spektroskopija zasnovana na Mesbauerovom efektu, na osnovu koje se može jasno odrediti bilo valentno stanje Fe jona, bilo njihovi koordinacioni brojevi. Oblik Mesbauerovog spektra koji je dobijen je dublet. Simetrija Fe na mestu ipitivanja (Fe_{Zn}) dodatno se narušava kada vakancija cinka (V_{Zn}) zauzme mesto u II koordinacionoj sferi.

Postoji nekoliko položaja kod kojih se V_{Zn} mogu pojaviti, kod jednog od njih bi se moglo očekivati zajedničko dejstvo na dublet u vidu njegove šire linije ili veće vrednosti za nesigurnost Δ . Vakancije iz II koordinacione sfere dodatno narušavaju pravilnost tetraedra Fe. Sve navedeno se odražava kroz veće vrednosti V_{zz} i η što ujedno daje i veće vrednosti za Δ . Veliki broj neekvivalentnih položaja Fe mogu se javiti kada se u obzir uzme i mogućnost nasumičnog širenja V_o u kristalnoj rešetki. Stoga je raspodela kvadrupolnih cepanja uzeta kao model za fitovanje spektra. Rezultati fitovanja dati su u tabeli 4.5.

Tabela 4.5. Mesbauerovi hiperfinski parametri na 294 K fitovani korišćenjem WinNormos-Dis opcije

Uzorak	CR ^a [σ] ^b	$\bar{\Delta}$ [mms ⁻¹]	SD [mms ⁻¹]	Skew	Kurtosis	UT	$\bar{\delta}$ [mms ⁻¹]
Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}	23.0	0.616	0.225	0.248	-0.265	0.647	0.345(13)
Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}	48.4	0.619	0.219	0.837	0.752	1.051	0.345(5)
Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}	81.1	0.633	0.252	0.810	0.914	1.258	0.343(3)
Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}	63.7	0.628	0.233	0.770	0.832	1.239	0.343(5)

^aIzraženo kroz odnos signal/šum

^bStandardna devijacija pozadine

Gde je CR (relativna transmisija) - brojučana stopa izražena u jedinicama σ , $\bar{\Delta}$ - statistička srednja vrednost kvadrupolnog cepanja, SD - standardna devijacija, Skew - asimetrija raspodele, Kurtosis - Kurtosis distribucije, UT - jednododalna tendencija, $\bar{\delta}$ - statistička srednja vrednost izomernog pomeraja. Greške fitovanja prikazane su u zagradama.

Umetnuti spektri na slici 4.11. prikazuju dobijene funkcije raspodele. Sve prikazane raspodele sadrže istaknute maksimume praćene pojavom „repa” sa desne strane. Odstupanje od standardne (Gausove) raspodele izraženo je višim momentima funkcije raspodele.²⁰⁹ Koeficijent asimetrije (Skew) predstavlja treći od posmatranih momenta kod koga pozitivna vrednost izražava postojanje dužeg desnog „repa” grafika raspodele od levog. Kurtosis predstavlja četvrti posmatrani moment. Pozitivna vrednost za Kurtosis izražava distribuciju sa dužim repovima, odnosno ravnijim vrhom od normalne distribucije, a negativna vrednost distribuciju sa kraćim repovima i užim vrhom od normalne

distribucije.²⁰⁹ Sve posmatrane vrednosti za *Skew* su pozitivne i samim tim ukazuju da raspodele obuhvataju dublete sa većim vrednostima za Δ (tabela II). Negativna vrednost *Kurtosisa* i mala vrednost za *Skew* ukazuju na to da Mesbauerovi signali uglavnom dolaze od Fe_{Zn} praćeni sa jednom V_{Zn} u II koordinacionoj sferi. Povećavajući at. % Fe od 5 % do 15 % i vrednosti za *Kurtosis*, *UT*, i Δ ($\bar{\Delta}$) rastu i ukazuju da dubleti koji potiču iz oba, Fe_{Zn} sa više od jednom V_{Zn} (ili najmanje jednom koja je vezana sa drugim Fe_{Zn}) u II koordinacionoj sferi i Fe_{Zn} praćenog sa V_{O} u I koordinacionoj sferi zauzimaju veliki deo u raspodeli. Takođe, porast $\bar{\Delta}$ može se povezati sa r^{-3} zavisnošću V_{ZZ} usled smanjenja parametara rešetke usled povećanja količine Fe.¹⁹⁹ Raspodela veličina čestica kod uzorka $\text{Zn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_{1.05}$ pokazuje da veće čestice preovlađuju u odnosu na one manjih dimenzija što se može povezati sa manjim vrednostima za standardnu devijaciju kvadropolne distribucije za uzorak $\text{Zn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_{1.05}$ (tabela 4.5.) i obrnuto u slučaju za uzorak $\text{Zn}_{0.83}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_{1.08}$.

U slučaju uzorka $\text{Zn}_{0.79}\text{Fe}_{0.21}\text{O}_{1.10}$ trebalo bi očekivati dalji porast vrednosti oba hiperfina parametra i koeficijenata raspodele zato što još veća količina atoma Fe u strukturi dovodi do stvaranja još većeg broja vakancija. Da bi se objasnili neočekivani rezultati, kao prvo, vredno je napomenuti da hemijska kinetika Fe-Zn-O sistema favorizuje stabilniju formaciju ZnFe_2O_3 umesto bilo koje druge izgrađene faze gvožđe oksida.²¹⁰ Pomenuta faza obično se formira ili pri većoj koncentraciji gvožđa ili sa povećanom temperaturom obrade i dužinom trajanja.²⁰⁸ Mesbauerov signal Fe^{3+} jona koji je smešten na oktaedarskim mestima kod standardnog praha spinela ZnFe_2O_3 (δ u opsegu od 0.34 do 0.36 mms^{-1} na sobnoj temperaturi i vrednosti Δ od 0.39 do 0.60 mms^{-1}) može prekriti Mesbauerov signal koji emituje $\text{Fe}_{\text{Zn}}^{3+}$ iz ispitivane faze Fe-ZnO.^{199,210,211} Dakle, veoma mali udeo neželjene faze nečistoće ima svoj doprinos koji se ogleda na levoj strani distribucije. Ovo razmatranje dovodi do potvrde tvrdnje da je granica rastvorljivosti Fe u ZnO pri sobnoj temperature blizu 20 %.²¹² Osim toga, kako je Beltran sa saradnicima pokazao, većina V_{Zn} se nalazi u omotaču čestica što je uzrok smanjenja srednje veličine čestica sa povećanjem at. % Fe u uzorku.¹⁹⁹ Zbog toga dolazi do povećanja specifične površine čestica sa porastom at. % Fe u uzorku. To bi moglo odgovarati manjem broju višestrukih V_{Zn} u okruženju koji se javljaju sa povećanjem koncentracije Fe (na osnovu zakrivljenja sa slike 4.11. to se već može uočiti na uzorku $\text{Zn}_{0.83}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_{1.08}$ koji ima 15 at. % Fe).

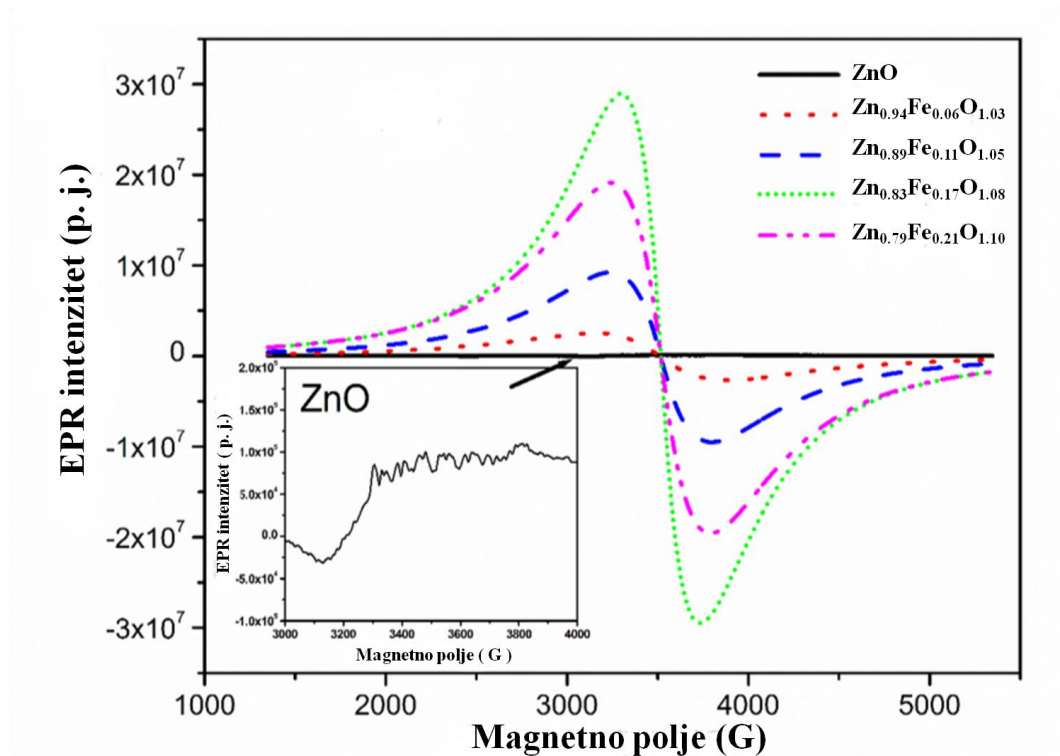
Budući da su izomerni pomeraji svih dubleta na histogramu u intervalu od 0.321 do 0.397 mms^{-1} (najveća statistička srednja vrednost izomernog pomeraja δ ($\bar{\delta}$) manja je od 3.8 %) nalazimo da su posmatrane vrednosti za δ nešto veće nego što su uobičajno kod četverostruko koordiniranog Fe^{3+} jona. Veće vrednosti za δ uzrokovane su manjom gustinom naelektrisanja s elektrona u nukleusu ^{57}Fe . Indirektni doprinos javlja se usled promene efekta omotača na s elektrone smanjenjem gustine $3d$ elektrona usled $3d-2p$ hibridizacije. Direktni doprinos se javlja usled smanjenja gustine $4s$ elektrona koje je posledica $4sp-2p$ hibridizacije.²⁰⁶

4. 2. 7. Elektronska paramagnetna rezonantna spektroskopija (EPR)

Defekti u strukturi i nečistoće imaju veoma jak uticaj na foto(elektro)katalitičku efikasnost.^{110,180} Metodom EPR spektroskopije ispitivan je uticaj jona Fe^{3+} koji je u različitim količinama ugrađen u kristalnu strukturu ZnO na površinske i unutrašnje defekte kristalne rešetke mikrotalasno procesuiranih $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$ čestica. Osim toga, dobijeni EPR rezultati korišćeni su kao komplementarni XPS merenjima da bi se potvrdilo koordinaciono okruženje jona Fe^{3+} u kristalnoj rešetki ZnO. Na slici 4.12. prikazane su X trake EPR spektara snimljene na sobnoj temperaturi za uzorke sa različitim atomskim procentom Fe u kristalnoj strukturi ZnO.

Pojava hiperfine strukture u spektru ZnO može se povezati sa prisustvom nečistoća prelaznog metala i/ili sa magnetnim izotopom ^{67}Zn koji je u prirodi veoma slabo rasprostranjen (4.11 %, spin $I=5/2$).²¹³ Dobijeni EPR spektri uzoraka $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$, u kojima je Zn u kristalnoj strukturi zamenjen

sa Fe, pokazuju signale koji su za oko dva reda veličine većeg intenziteta nego u slučaju čistog ZnO. Intenzitet EPR maksimuma postepeno raste sa povećanjem at. % Fe od 5 do 15 at. % sve do uzorka sa 20 at. % Fe kod koga imamo izuzetak od ovog pravila koji se može objasniti pojavom faze spinela koja je potvrđena i u ranijoj analizi spektara rendgenske difrakcije na prahu. Široki signali bez finih linija objašnjeni su snažnom dipol-dipol interakcijom između prelaznih metalnih jona.²¹⁴ Neki od autora takođe sugerišu da se ne može isključiti doprinos nesparenih elektrona zarobljenih na mestima kiseoničnih vakancija.^{214,215}



Slika 4.12. X trake EPR spektara uzoraka $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ na sobnoj temperaturi

Vrednost g faktora od 2.0023 odgovara vrednosti za slobodan elektron koja se pripisuje nesprenom elektronu zarobljenom na mestu kiseonične vakancije²¹⁶ i vrlo dobro se poklapa sa objavljenim rezultatima za $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ ²¹⁷ što ukazuje na to da su joni Fe^{3+} u tetraedarskom koordinacionom okruženju unutar kristalne rešetke ZnO i zauzimaju mesta Zn^{2+} jona. Porast procenta Fe^{3+} jona dovodi do male varijacije vrednosti za g faktore (od 2.0023 do 2.0011). To se objašnjava činjenicom da povećana koncentracija Fe u uzorcima $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ istovremeno:

- 1) smanjuje gustinu kiseoničnih vakancija na površini (kao što je navedeno i kod XPS rezultata);
- 2) smanjuje gustinu pojedinačnih nesparenih elektrona. Smanjenje gustine pojedinačnih nesparenih elektrona izazvano je smanjenim stepenom kovalentnosti Zn-O veza usled formiranja više jonskih i manje kovalentnih Fe-O veza.

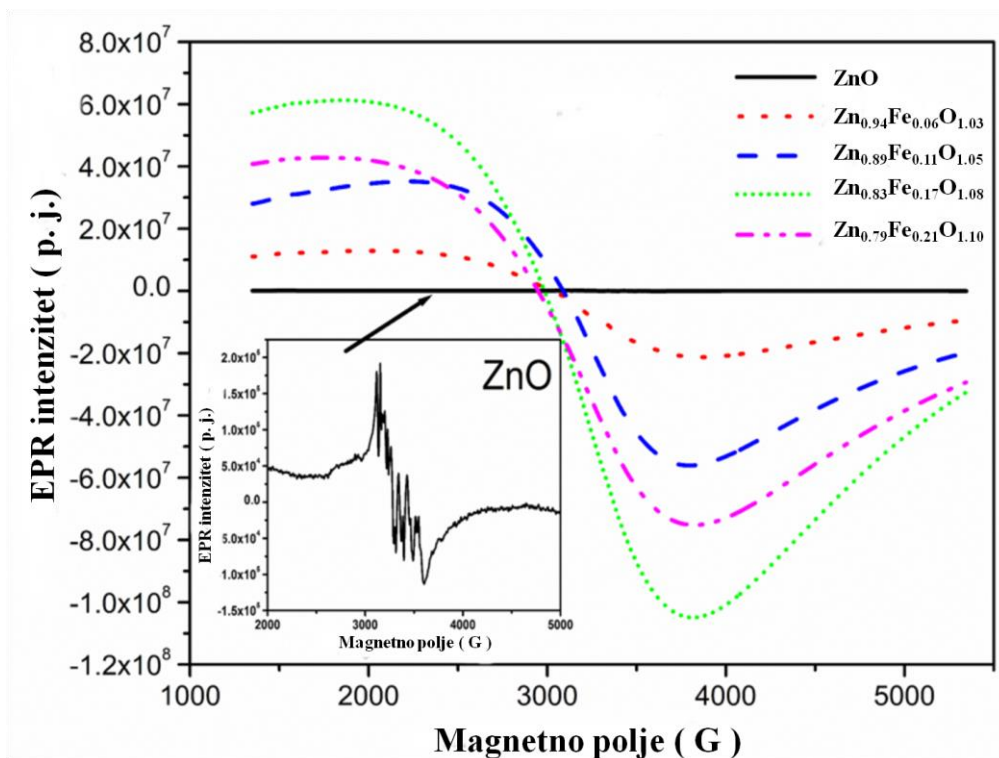
Za određivanje g faktora uzoraka $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ korišćen je prvi izvod g grafika i vrednosti su predstavljene u tabeli 4.6.

Tabela 4.6. Parametri određeni na osnovu EPR spektroskopije

Uslovi merenja	Sobna temperatura	19K
Uzorak	EPR (vrednosti g)	
ZnO	Hiperfina	Hiperfina
$Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$	2.0023	1.9996
		2.1081
		4.2136
$Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$	2.0021	1.9968
		2.0627
		4.2130
$Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$	2.0013	1.9928
		2.0646
		4.2011
$Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$	2.0011	1.9908
		2.0525
		4.1969

Kako bi se povećao intenzitet signala EPR i istovremeno smanjili toplotni efekti zasnovani na Bolcmanovoj raspodeli EPR merenja su izvedena i na temperaturi od 19 K, slika 4. 13. Za razliku od merenja na sobnoj temperaturi, u spektru na temperaturi 19 K pojavljuju se dva nova signala na $g \sim 2.1$ i 4.2 , tabela 4.6., zajedno sa rezonantnim signalom na $g \sim 2.00$ (uzrokovan površinskim defektima). Rezonantni signal na $g \sim 2.1$ može se pripisati onim Fe^{3+} jonima koji interaguju preko superizmenskog kuplovanja i može se razmatrati da su raspoređeni u klasterima, dok je signal na $g \sim 4.2$ nastao od izolovanih Fe^{3+} jona koji su pretežno smešteni u tetraedarskom kiseoničnom okruženju sa rombičnom distorzijom.²¹⁸

Dobijeni EPR rezultati pored potvrde da su joni gvožđa u koordinacionom stanju Fe^{3+} zamenili jone Zn^{2+} na tetraedarskim položajima takođe sugerišu korelaciju između koncentracije jona Fe^{3+} u $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ uzorcima i gustine površinskih kiseoničnih vakancija. Zapravo, porast koncentracije jona Fe^{3+} dovodi do smanjenja broja kiseoničnih vakancija kao površinskih defekata koji imaju mogućnost da prihvate nesparene elektrone.²¹⁹



Slika 4.13. X trake EPR spektara uzoraka $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ na temperaturi 19 K

Morfologija sintetisanih čestica, njihova veličina i površinske karakteristike imaju veliki uticaj na osnovne karakteristike sintetisanih uzoraka. FE SEM i TEM mikroskopijom ispitane su morfološke karakteristike uzoraka poput oblika i raspodele veličina čestica, mapiranje elemenata na površini, dok je specifična površina čestica, poroznost i raspodela veličina pora karakteristike ispitane metodom BET.

4. 2. 8. Skenirajuća elektronska mikroskopija na principu emisije elektrona pod uticajem polja (FE SEM)

Morfologija čestica i raspodela veličina određeni su na osnovu FE SEM mikrografija predstavljenih na slici 4.14. (a, b, c, d i e). Srednje vrednosti veličine čestica izračunate iz histograma i oblik čestica prikazani su u tabeli 4.7.

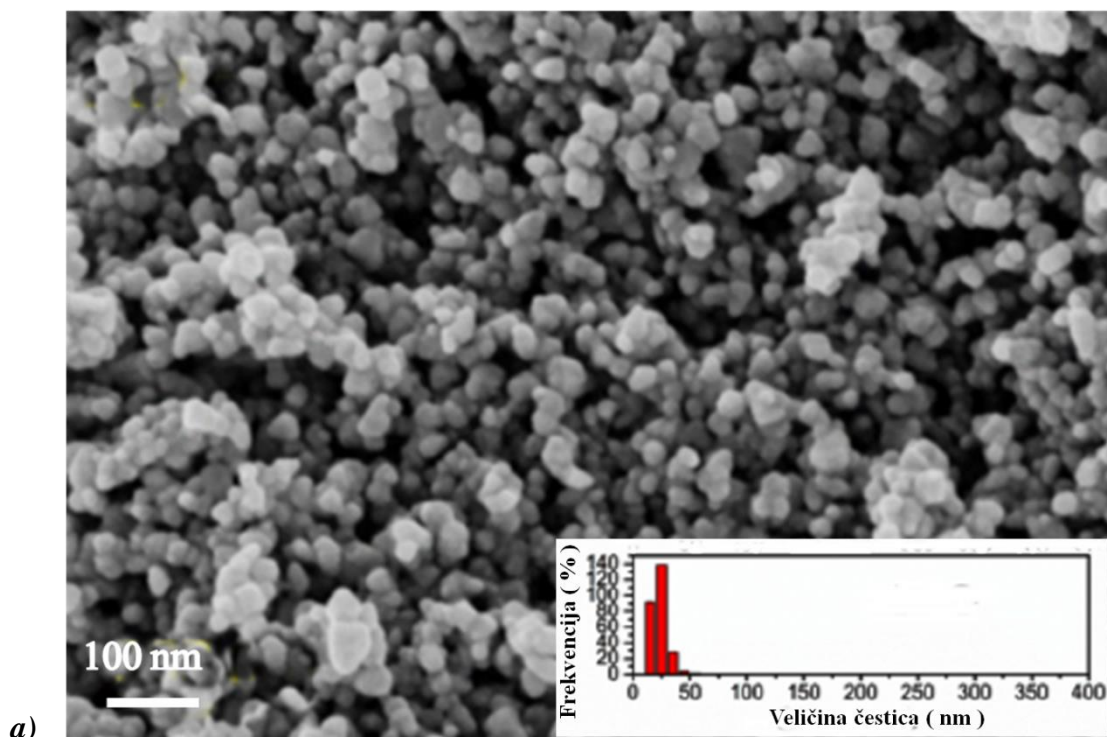
Tabela 4.7. Veličina i oblik čestica uzoraka ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ na osnovu mikrografija

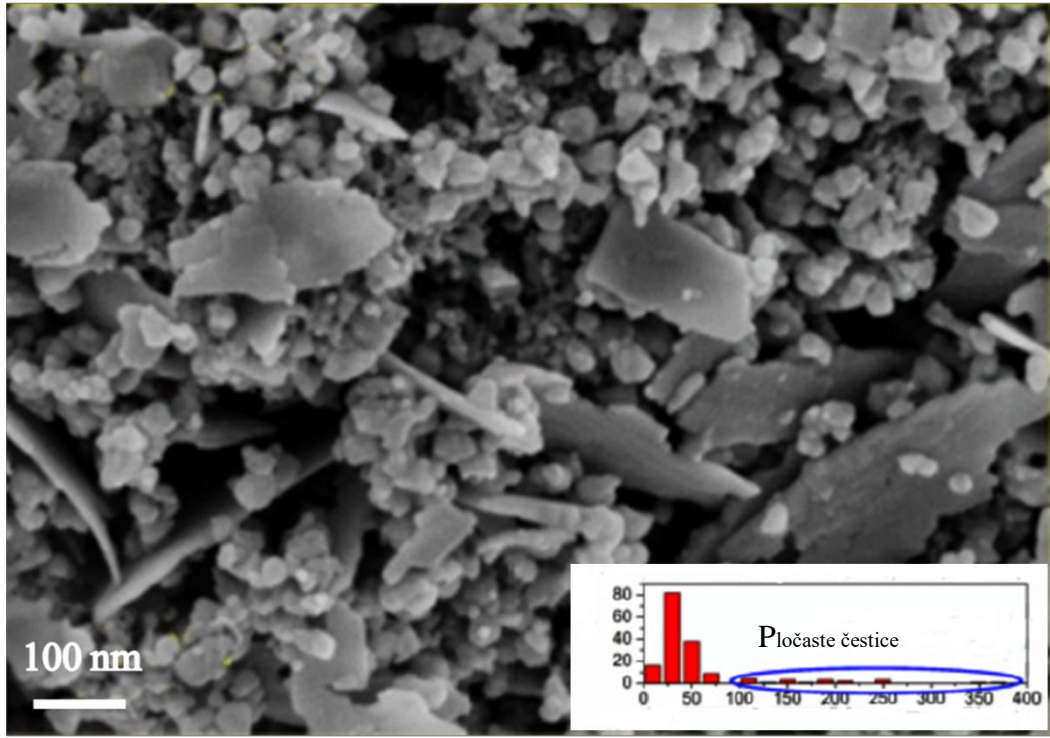
Uzorak	d_m (nm)	Oblik čestica
ZnO	23	Sferične
$Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$	35	Sferične
$Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$	190	Pločaste
$Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$	34	Sferične
$Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$	28	Sferične
$Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$	20	3D mreže

d_m – srednja veličina čestica određena na osnovu FE SEM mikrografija

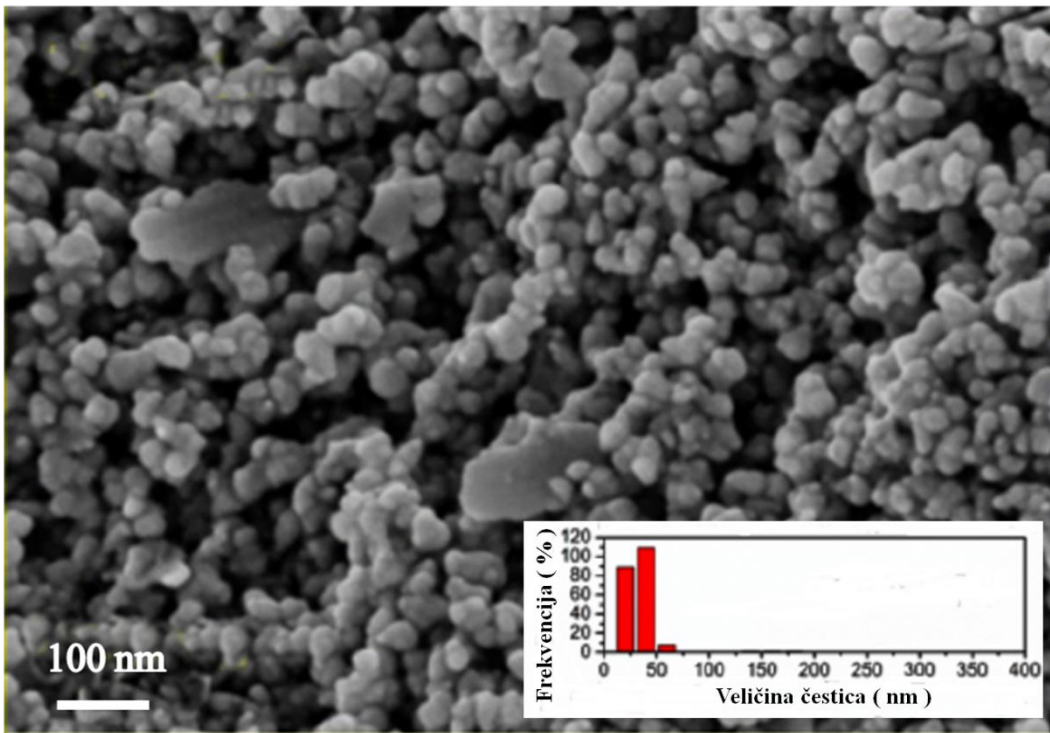
Na FE SEM mikrografijama može se uočiti da su svi uzorci nanokristalni materijali. Nanokristaliti praha ZnO su sferičnog oblika sa jedinstvenom veličinom i morfologijom. Veličina čestica kreće se između 10 i 50 nm sa srednjom veličinom 23 nm. Supstitucijom 5 at. % Zn atomima Fe u uzorku $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$ došlo je do delimično izmenjene uniformnosti čestica ZnO. Kod ovog uzorka mogu se razlikovati dve glavne morfologije čestica, sferične i pločaste. Sferične čestice imaju veličinu od 10 do 76 nm, sa srednjom veličinom od 35 nm. Pločaste čestice imaju glatke površine i njihova dužina je između 100 i 365 nm sa srednjom debljinom od približno 6 nm. Uzorak $Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$ sastoji se poput čistog ZnO od sferičnih čestica čija srednja veličina iznosi oko 34 nm. Kod uzorka $Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$ čestice su takođe sferične ali imaju srednju veličinu nešto manje vrednosti (28 nm). Uzorak $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$ pokazuje malu razliku u pogledu morfologije čestica u odnosu na ostale s obzirom da se sastoji od polidispergovanih čestica. Većina čestica predstavlja međusobno povezane kristalite koji stvaraju 3D mrežu. Veličina kristalita kreće se u interval od 5 do 15 nm sa prosečnom veličinom od 11 nm. Najveći broj čestica su sferičnog oblika poput onih u ostalim $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ uzorcima i njihova je veličina između 20 i 30 nm. Osim toga mogu se uočiti i aglomerati i nanopločice. Aglomerati su veličine do 80 nm dok su nanoploče duge i do 320 nm. Slika 4.13. pokazuje da je došlo do delimične promene u morfologiji čestica kod $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ usled izmene jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} u kristalnoj rešetki ZnO. Prvobitno, veličina čestica u uzorku $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$ je delimično veća nego kod čestica u čistom ZnO ali se ta vrednost smanjuje sa 35 na 20 nm sa povećanjem at. % Fe u strukturi.

FE SEM mikrografije, koje pokazuju varijacije u morfologiji osnovnih čestica, pokazuju i da se mehanizam rasta $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ čestica može značajno promeniti u prisustvu 5 at. % dopanta Fe uprkos kratkovremenom izlaganju brzom i energetski efikasnom mikrotalasnom dejstvu. Rezultati određeni na osnovu FE SEM mikrografija u skladu su sa vrednostima srednje veličine kristalita izračunatim na osnovu rezultata merenja rendgenske difrakcije na prahu.

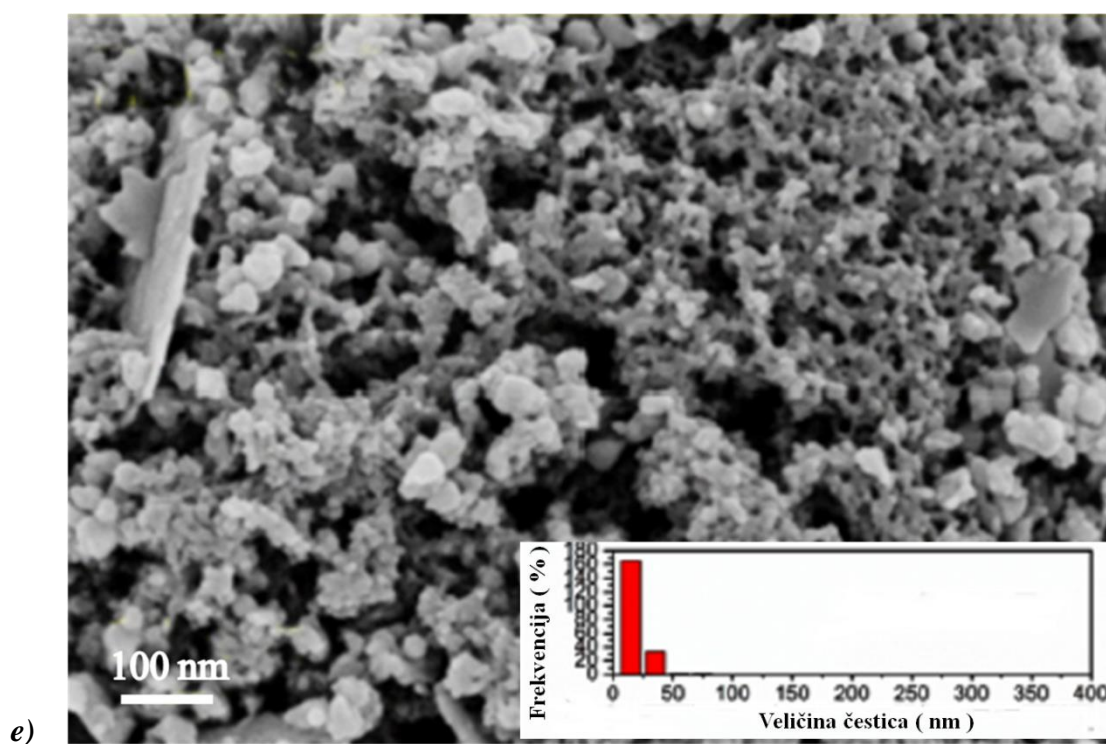
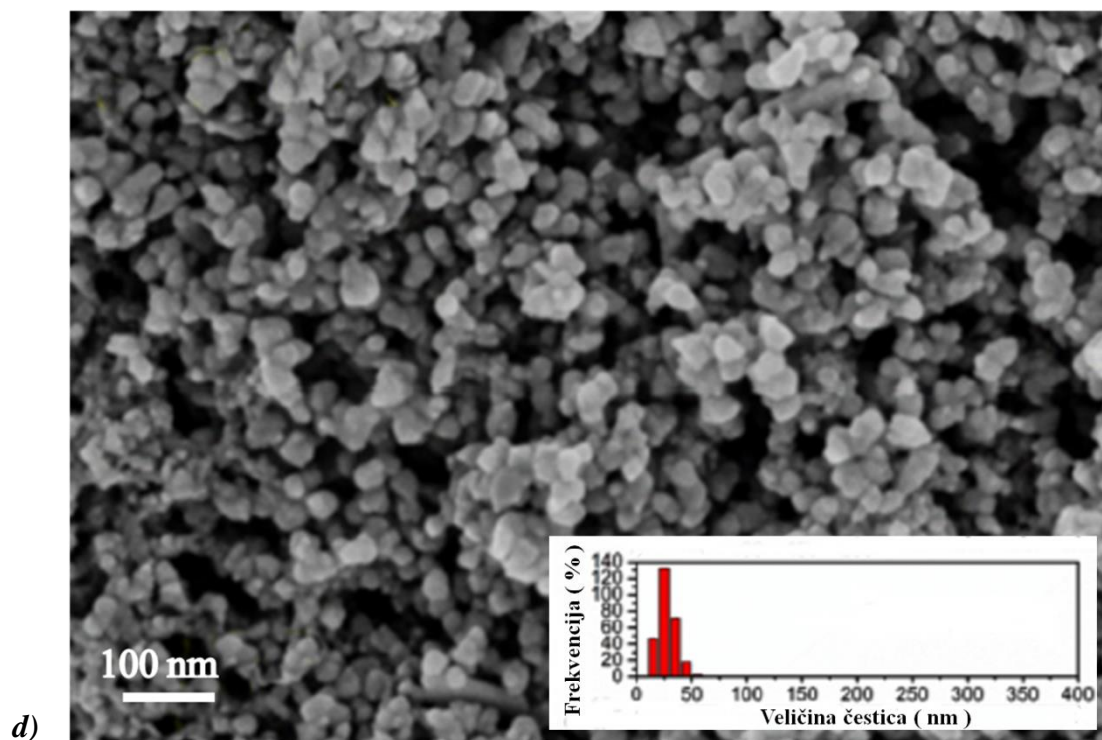




b)



c)

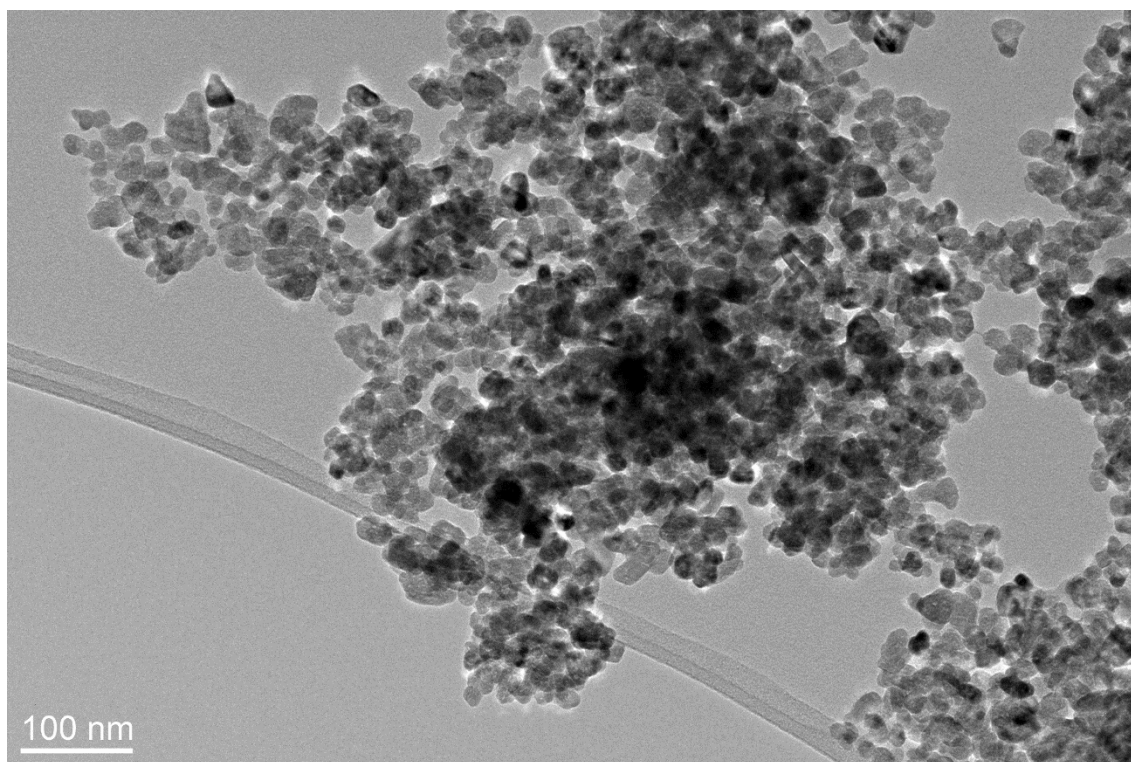


Slika 4.14. FE SEM mikrografije sa histogramima raspodele veličine čestica dobijene iz FE SEM mikrografija uzoraka *a)* ZnO, *b)* Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}, *c)* Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}, *d)* Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08} i *e)* Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}

4. 2. 9. Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije (HR TEM)

Kako bi se detaljnije ispitala morfologija sintetisanih uzoraka i eventualni uticaj ugrađenih atoma gvožđa na morfologiju i veličinu čestica, upotrebljen je metod transmisione elektronske mikroskopije.

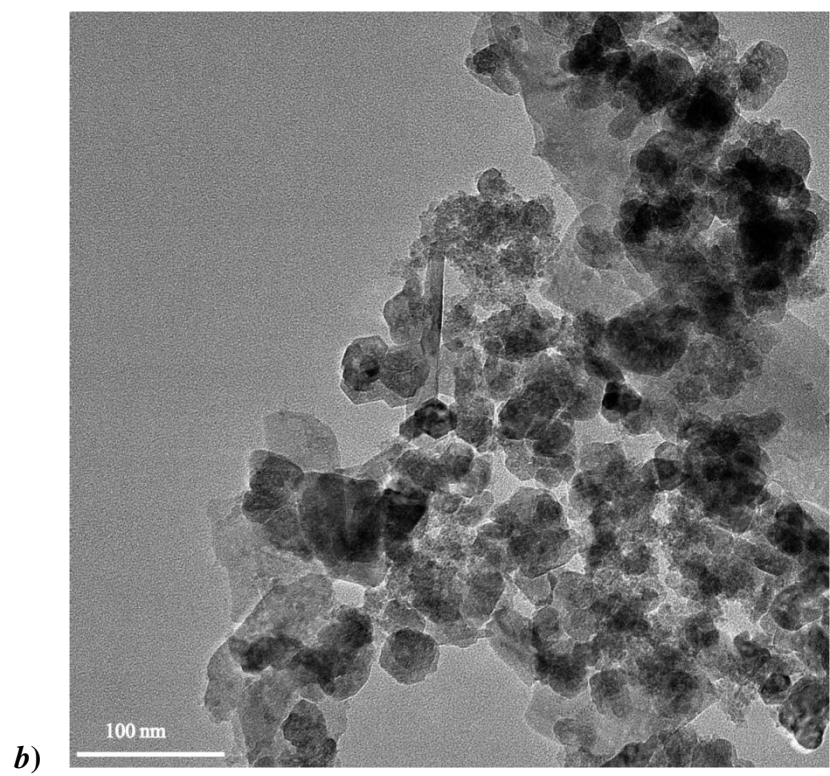
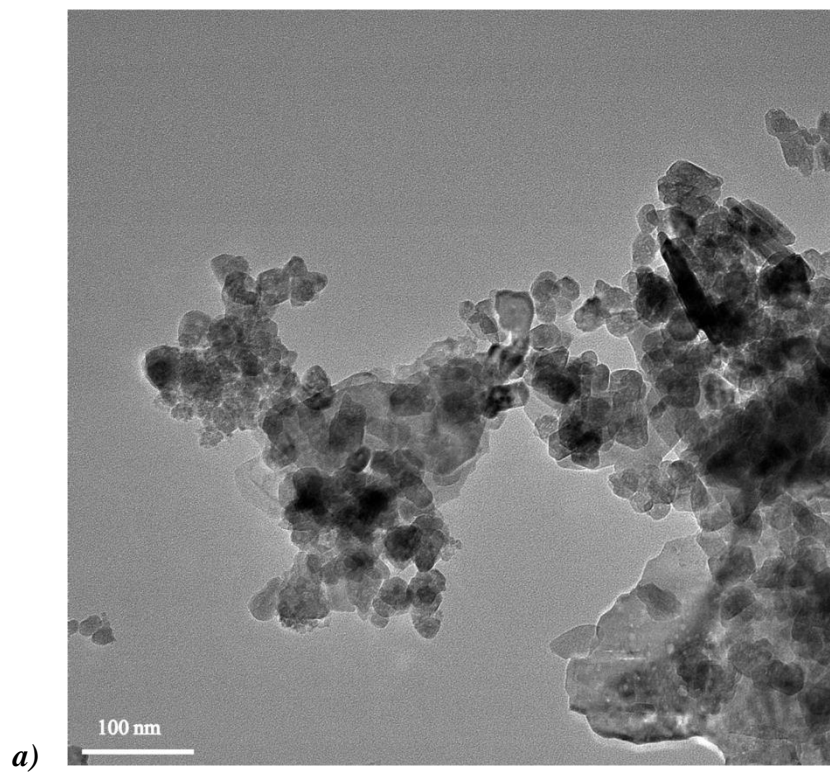
Na slici 4.15. prikazana je TEM mikrografija mikrotalasno procesiranog praha ZnO sa koje se jasno vidi da su nanometarske čestice sferičnog oblika i sa delimičnom pojavom aglomeracije. Dobijeni rezultati su u potpunoj saglasnosti sa rezultatima dobijenim metodom skanirajuće elektronske mikroskopije (FE SEM, slika 4.14. a), uključujući i morfologiju i raspodelu veličina čestica.

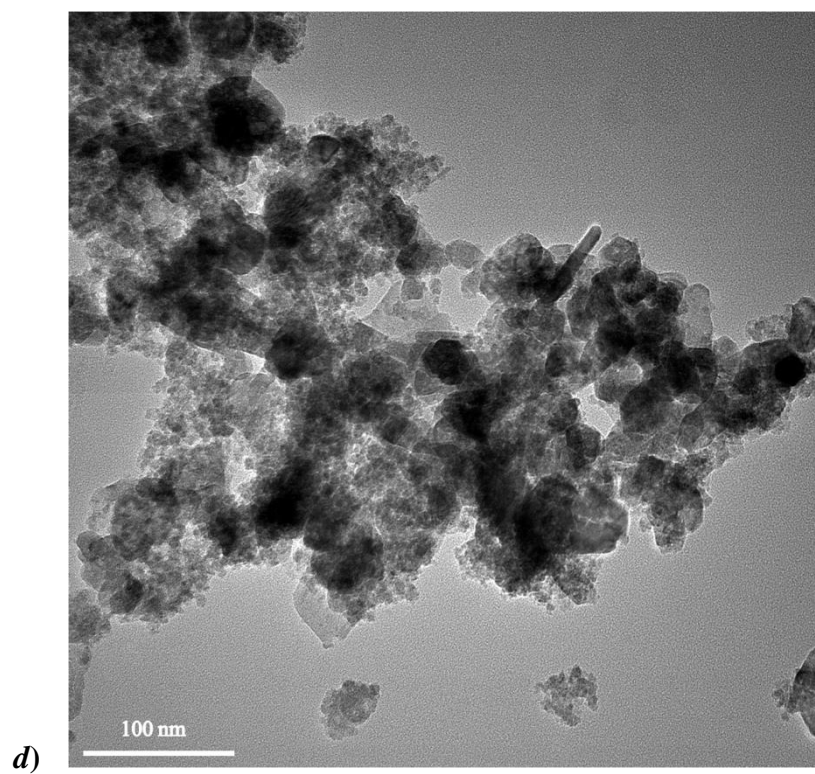
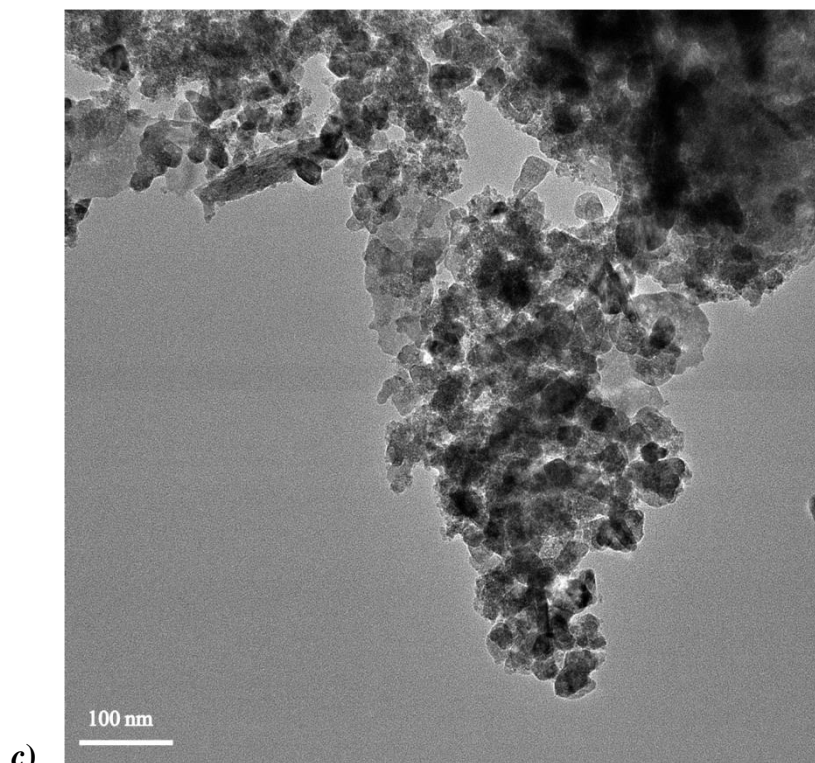


Slika 4.15. TEM mikrografija mikrotalasno procesuiranog praha ZnO

Dobijene TEM mikrografije za uzorke $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$, sa različitim at. % Fe u strukturi predstavljene su na slici 4.16. (a, b, c, d).

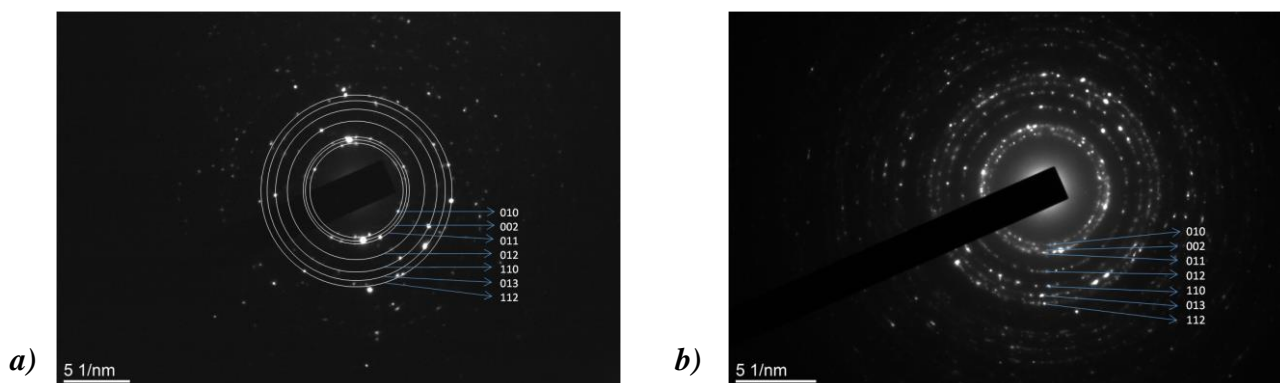
TEM mikrografije prikazane za uzorke $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ koji u kristalnoj strukturi sadrže 5, 10, 15 i 20 at. % Fe, kojim su zamenjeni atomi Zn, pokazuju da su karakteristike ovih nanočestičnih prahova u potpunoj saglasnosti sa ranije prikazanim FE SEM mikrografijama tj. potvrđuju ranije određene oblike i srednje veličine čestica. Kod uzorka $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$ pored sferičnih javljaju se i pločaste morfologije čestica. Uzorci $Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$, $Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$ sadrže čestice koje su sferičnog oblika uz malu pojavu aglomeracije. Dok uzorak $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$ sadrži, osim nano čestica sferičnog oblika i čestice aglomerata i nanopločica.





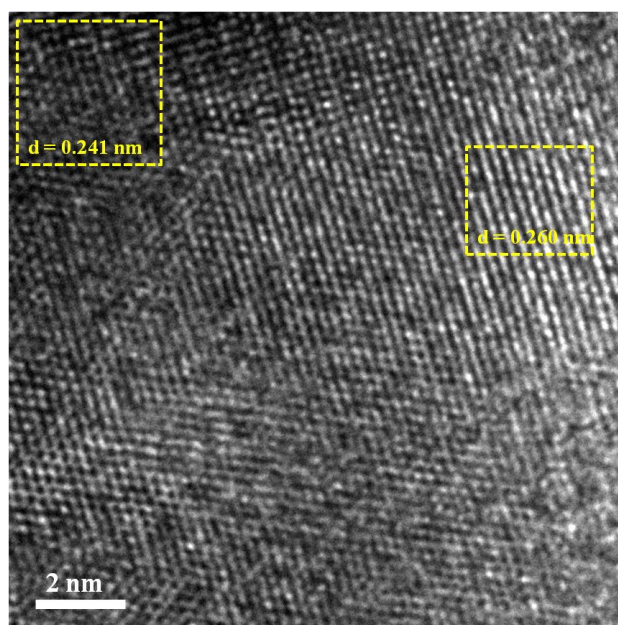
Slika 4.16. TEM mikrografije mikrotalasno procesuiranih uzoraka *a)* $\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_{1.03}$,
b) $\text{Zn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_{1.05}$, *c)* $\text{Zn}_{0.83}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_{1.08}$ i *d)* $\text{Zn}_{0.79}\text{Fe}_{0.21}\text{O}_{1.10}$

Na slici 4.17. prikazane su elektronske difrakcije u izabranoj oblasti (SAED) prahova ZnO i $Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$. Koncentrisani krugovi sa jasno izraženim tačkama ukazuju na dobro iskristalisale polimorfne materijale. Kod oba uzorka uočeno je 7 setova kristalografskih ravni (010), (002), (011), (012), (110), (013), (112), kojima odgovaraju d vrednosti 2.81 Å; 2,61 Å; 2,48 Å; 1,91 Å; 1,63 Å; 1,48 Å; 1,38 Å, redom. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa literaturnim podacima za ZnO vurcitre heksagonalne kristalne strukture $P6_3mc$ (JCPDS 36-1451). Rezultati dobijeni elektronskom difrakcijom u skladu su, i samim tim potvrđuju rezultate dobijene rendgenskom difrakcionom analizom (slika 4.1.). Potvrđeno je da, kao i kod analize rendgenske difrakcije na prahu uvođenje atoma Fe u kristalnu strukturu ZnO na mesto Zn ne dovodi do narušavanja same kristalne strukture.

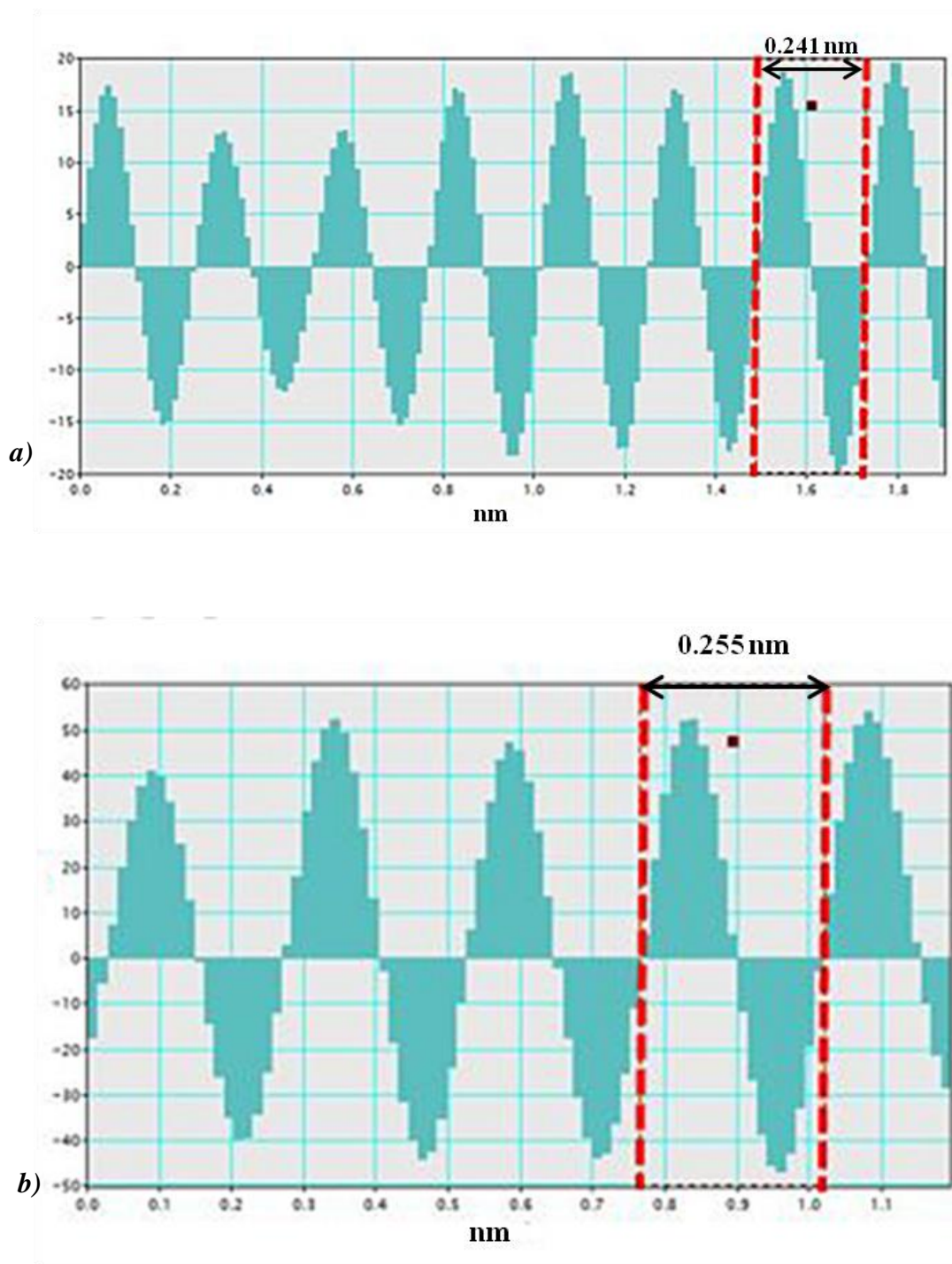


Slika 4.17. Elektronske difrakcije mikrotalasno procesiranih prahova *a)* ZnO i *b)* $Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$

Visoko rezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (HR TEM) omogućava dodatni uvid u morfološke i strukturne karakteristike ispitivanih mikrotalasno procesiranih uzoraka ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$. Na osnovu HR TEM mikrografije i odgovarajuće Furijeove transformacije (FFT) može se uočiti da, osim heksagonalne vurcitre strukture kod uzorka $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$ postoje i kubične strukture spinela $ZnFe_2O_4$ (Slika 4.18.)



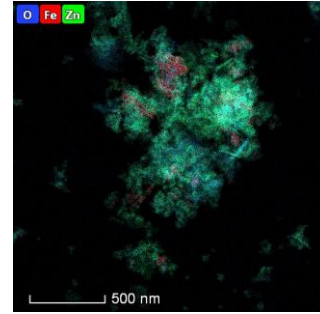
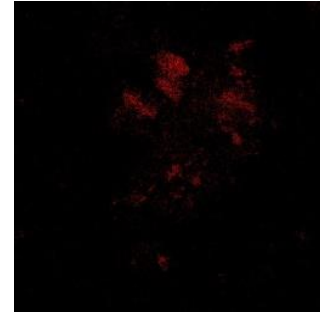
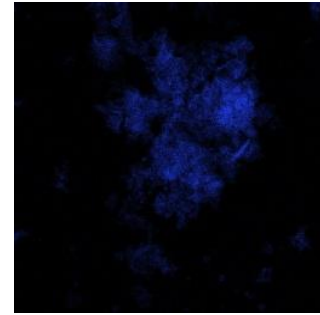
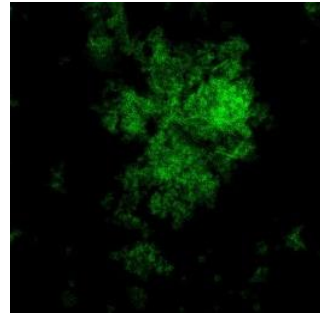
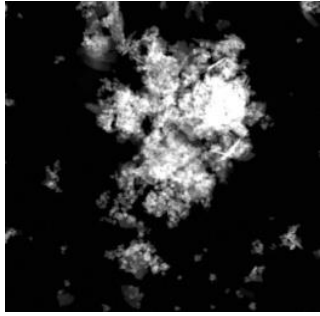
Slika 4.18. HR TEM slika uzorka $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$



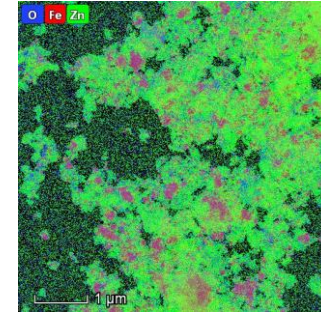
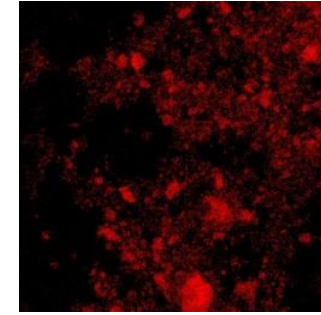
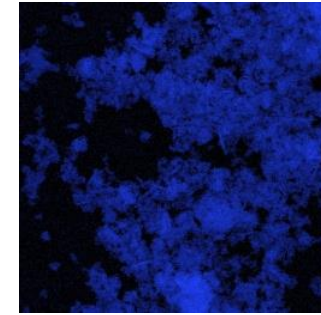
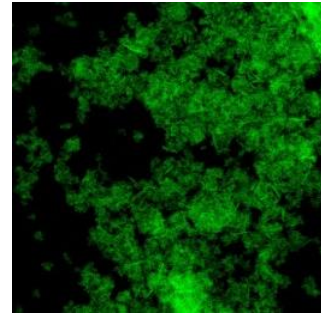
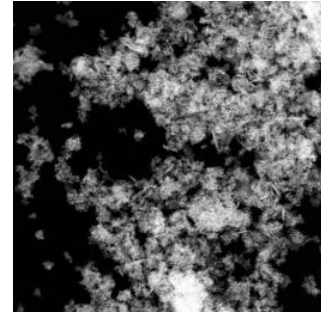
Slika 4.19. Furijeove transformacije za uzorak $\text{Zn}_{0.79}\text{Fe}_{0.21}\text{O}_{1.10}$ urađene sa slike 4.18. za ravni **a)** (222) i **b)** (002)

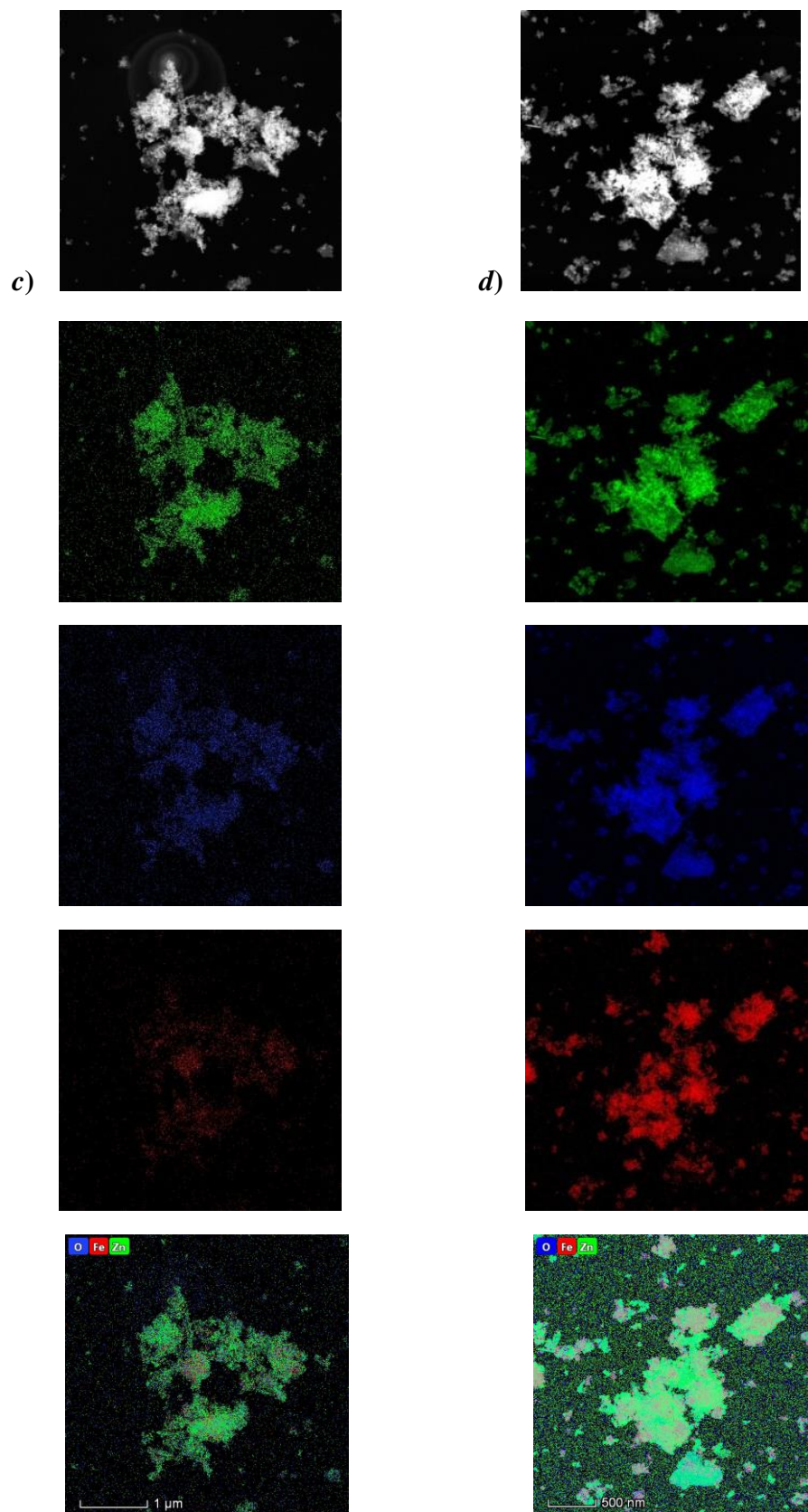
HR TEM mikrografija prikazana na slici 4.18. pokazuje skupove kristalografskih ravni koje su analizirane. Odgovarajućim Furijeovim transformacijama određeno je međuravansko rastojanje od 2.41 Å koje odgovara ravni (222) kubne strukture spinela ZnFe_2O_4 (COD no. 96-230-01616) i međuravansko rastojanje od 2.55 Å koje odgovara ravni (002) koja karakteriše heksagonalnu strukturu vurcitnog tipa, COD no. 96-230-01616 (slika 4.19. *a* i *b*, redom).

a)



b)





Slika 4.20. HAADF STEM mikrografije sa EDS mapiranjem za čestice *a)* $\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_{1.03}$,
b) $\text{Zn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_{1.05}$, *c)* $\text{Zn}_{0.83}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_{1.08}$ i *d)* $\text{Zn}_{0.79}\text{Fe}_{0.21}\text{O}_{1.10}$

HAADF STEM mikrografije sa EDS mapiranjem za čestice $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ na kojima su Zn, O i Fe ispitani kao pojedinačni elementi i prikazani bojama na mapi prikazane su na slici 4.20. EDS mapiranjem je pokazano da su joni Zn, O i Fe homogeno raspoređeni u matriksu ZnO.

4. 2. 10 Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoda

Teksturalne karakteristike prahova određivane su BET metodom. Dobljene adsorpciono-desorbcijske izoterme, ukupna zapremina pora i raspodela veličine pora po zapremini za uzorak ZnO i uzorke $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ koji u sebi sadrže 5, 10, 15 i 20 at. % Fe prikazane su na slikama od 4.21 do 4.25.

Uticao supstitucije jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} na teksturalne karakteristike čestica $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ analiziran je poređenjem specifičnih površina, zapremina pora i srednjeg prečnika pora. Sve dobijene vrednosti prikazane su u tabeli 4.8. Specifična površina čistog mikrotalasno procesiranog ZnO kao što je prikazano u tabeli 4.8 iznosi $36.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Sa povećanjem procenta jona Fe^{3+} u strukturi dolazi i do uporednog povećanja specifične površine čestica na $57.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ kod čestica $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$ i dalje na 81.1 i $88.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ za uzorke $Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$ i $Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$, redom. Smanjenje specifične površine na $82.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ primećeno je kod čestica $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$ i može da se objasni pojavom male količine kristalne faze $ZnFe_2O_4$ u uzorku $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$. U pogledu veličine pora, svi materijali su mezoporozni (2-50 nm). Supstitucija jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} dovodi do male promene u ukupnoj zapremini pora. Najmanju ukupnu zapreminu pora ima uzorak sa 5 at. % Fe što se može objasniti prisustvom pločastih čestica male poroznosti.

Tabela 4.8. Parametri određeni na osnovu metode BET

Uzorak	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{total} (cm^3g^{-1})	V_{meso} (cm^3g^{-1})	V_{micro} (cm^3g^{-1})	r_{av} (nm)
ZnO	36.3	0.3184	0.3184	0.0102	24.5
$Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$	57.2	0.2812	0.2785	0.0172	17.4
$Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$	81.1	0.3903	0.3883	0.0255	16.4
$Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$	88.1	0.3993	0.3962	0.0280	15.1
$Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$	82.4	0.3794	0.3741	0.0286	16.7

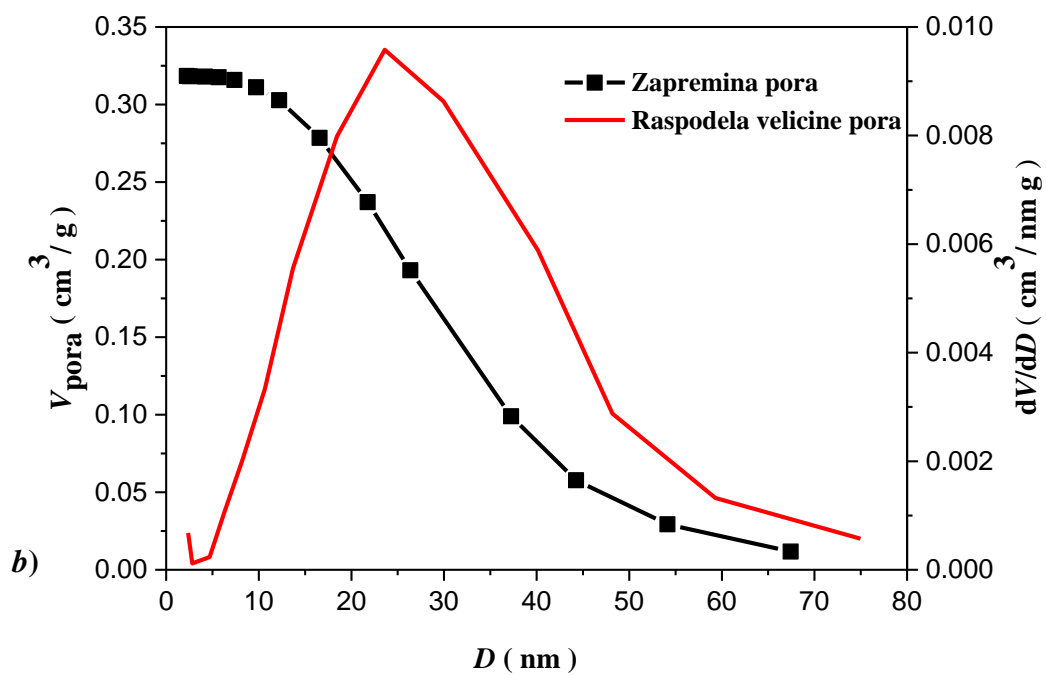
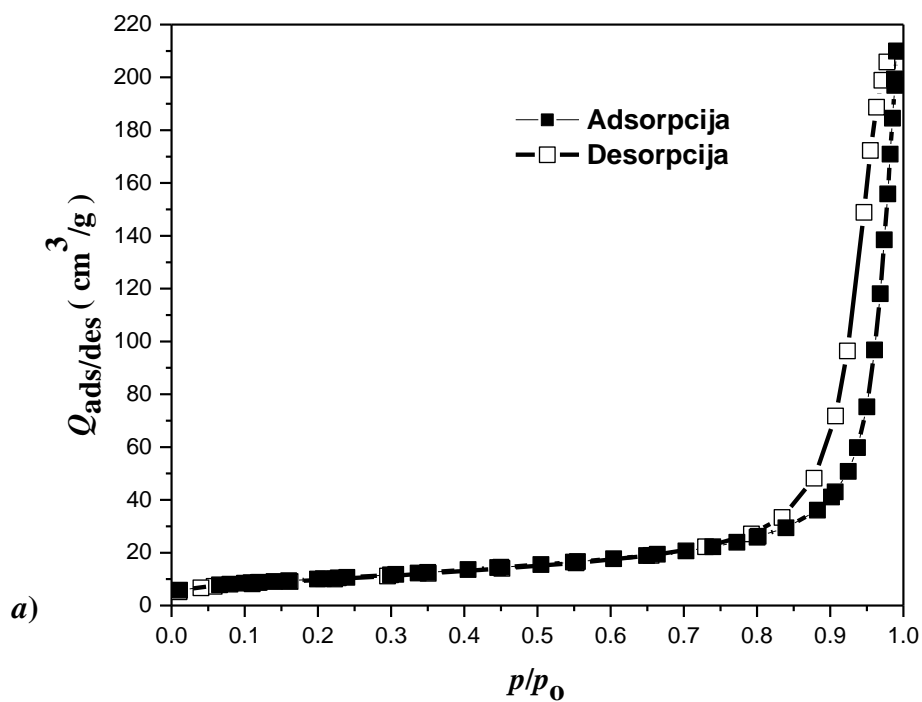
S_{BET} - BET specifična površina

V_{total} - ukupna zapremina pora

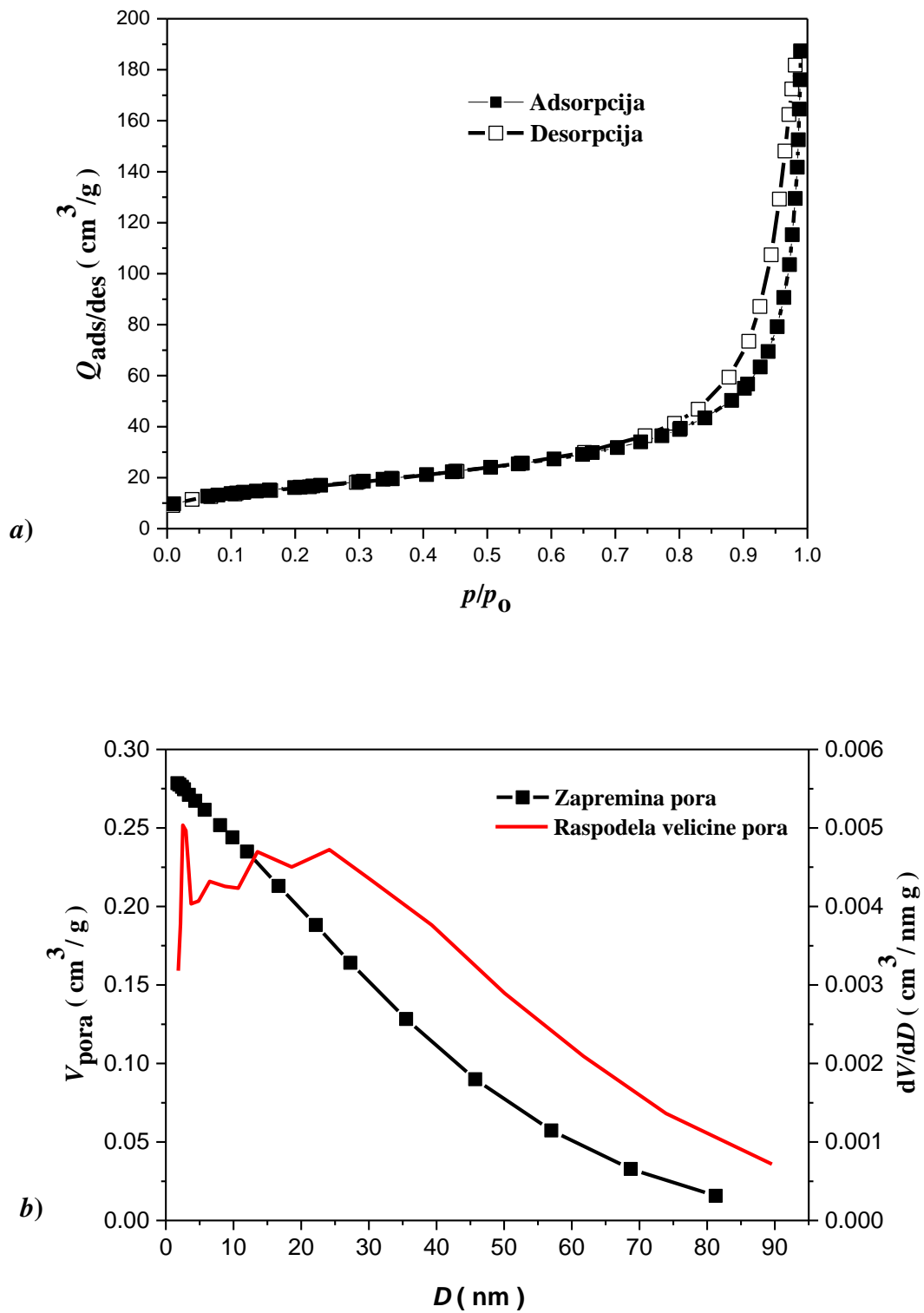
V_{meso} - zapremina mezopora, pore između 2 – 50nm

V_{micro} - zapremina mikropora <2 nm

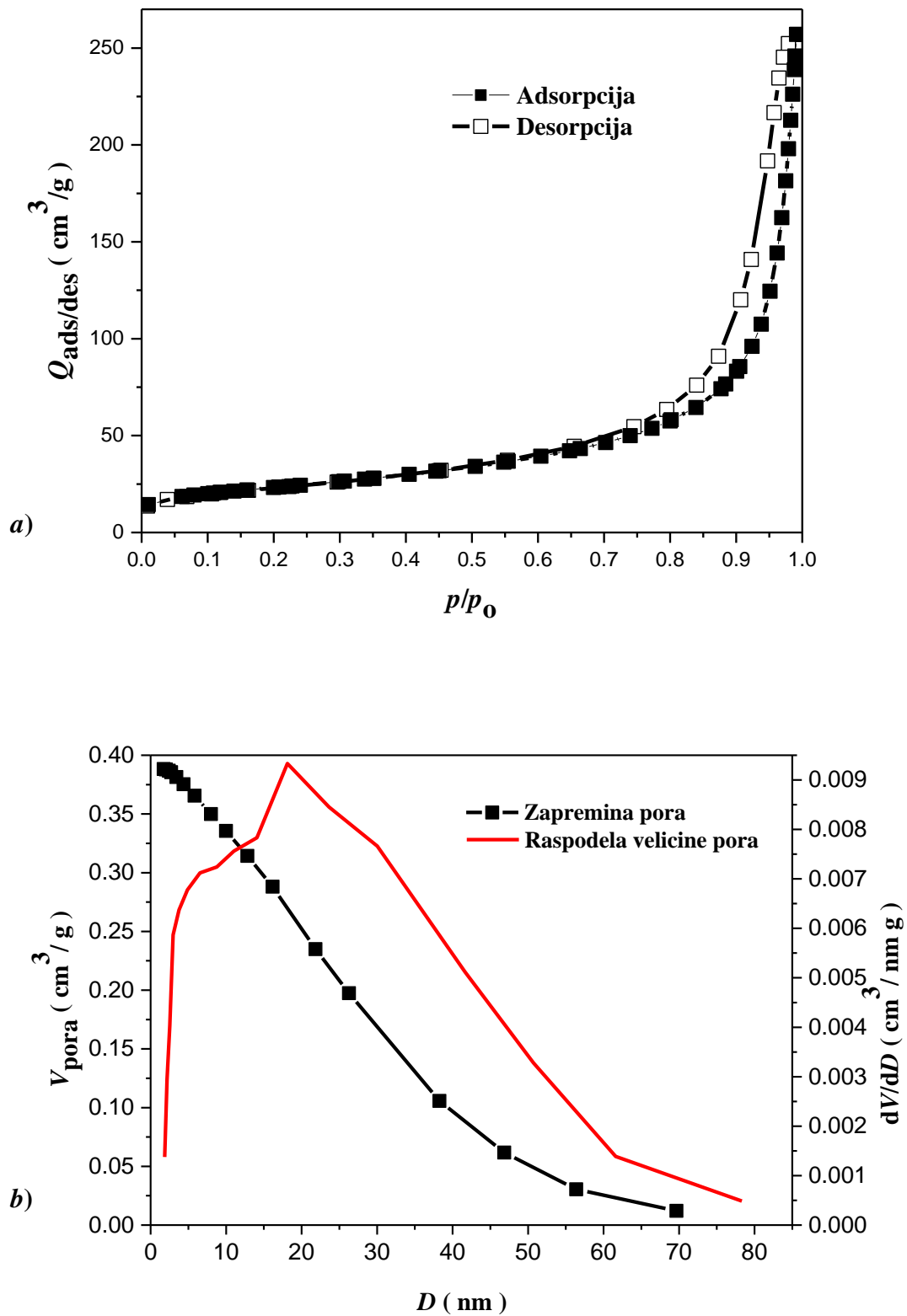
r_{av} - srednji prečnik pora BJH adsorpcije



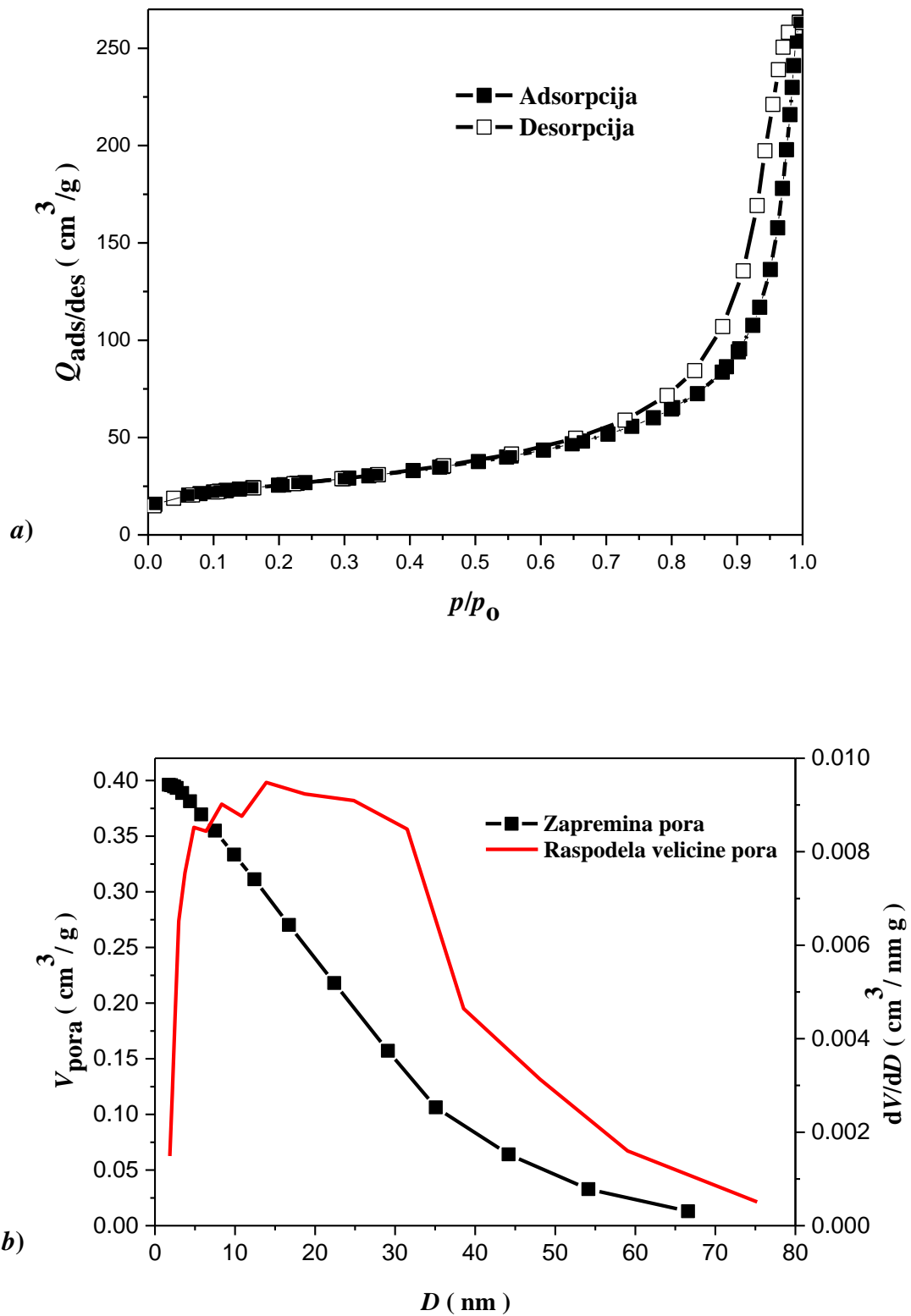
Slika 4.21. a) Adsorpciono-desorpciona izoterma i b) ukupna zapremina pora i raspodela velicine pora po zapremini za uzorak ZnO



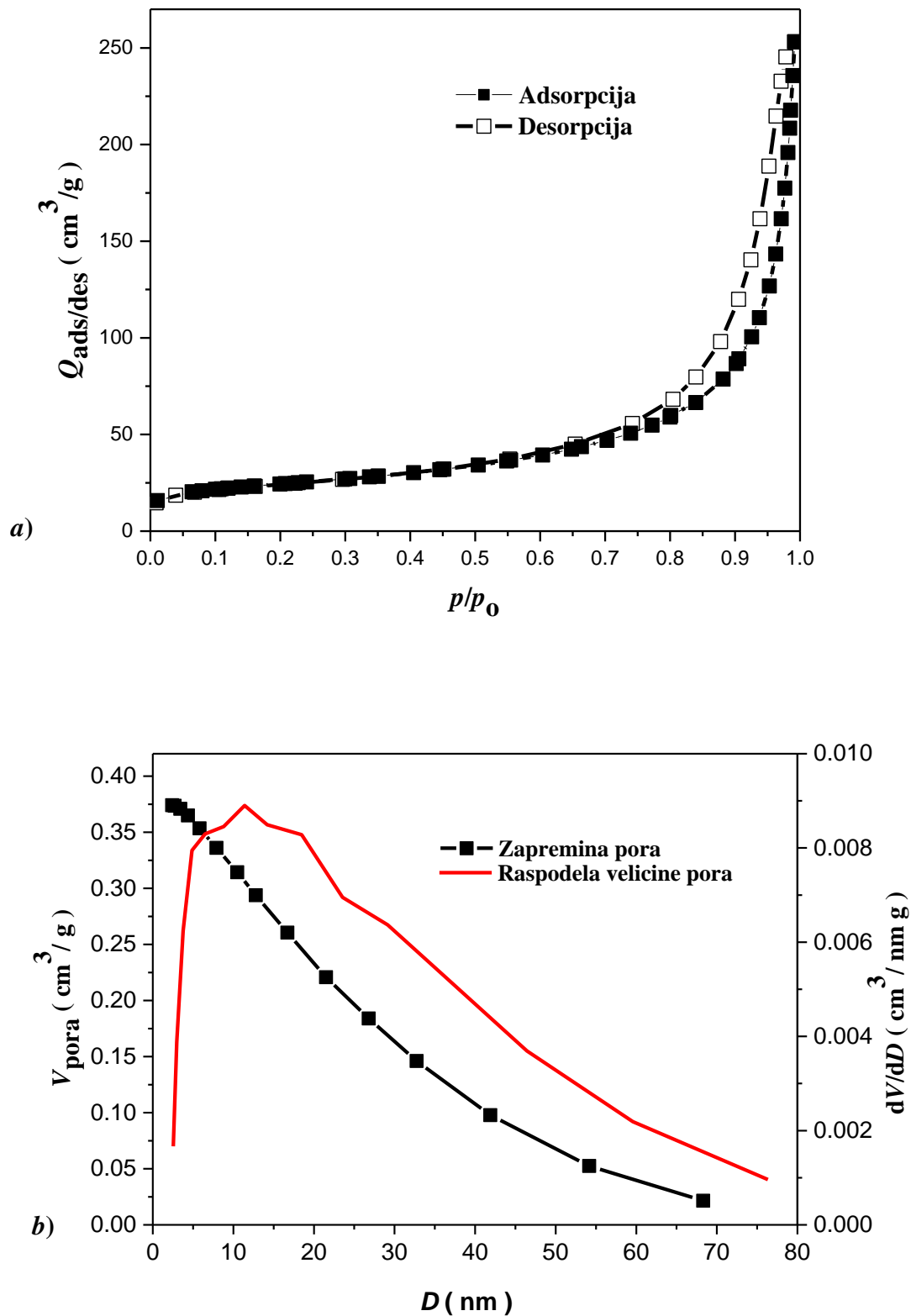
Slika 4.22. a) Adsorpciono-desorpciona izoterma i **b)** Ukupna zapremina pora i raspodela veličine pora po zapremini za uzorak $\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_{1.03}$



Slika 4.23. a) Adsorpciono-desorpciona izoterma i b) ukupna zapremina pora i raspodela velicine pora po zapremini za uzorak $\text{Zn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_{1.05}$



Slika 4.24. a) Adsorpciono-desorpciona izoterma i *b)* ukupna zapremina pora i raspodela veličine pora po zapremini za uzorak $\text{Zn}_{0.83}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_{1.08}$



Slika 4.25. a) Adsorpciono-desorpciona izoterma i **b)** ukupna zapremina pora i raspodela veličine pora po zapremini za uzorak $\text{Zn}_{0.79}\text{Fe}_{0.21}\text{O}_{1.10}$

4. 2. 11. UV-Vis difuzna refleksiona spektroskopija (DRS)

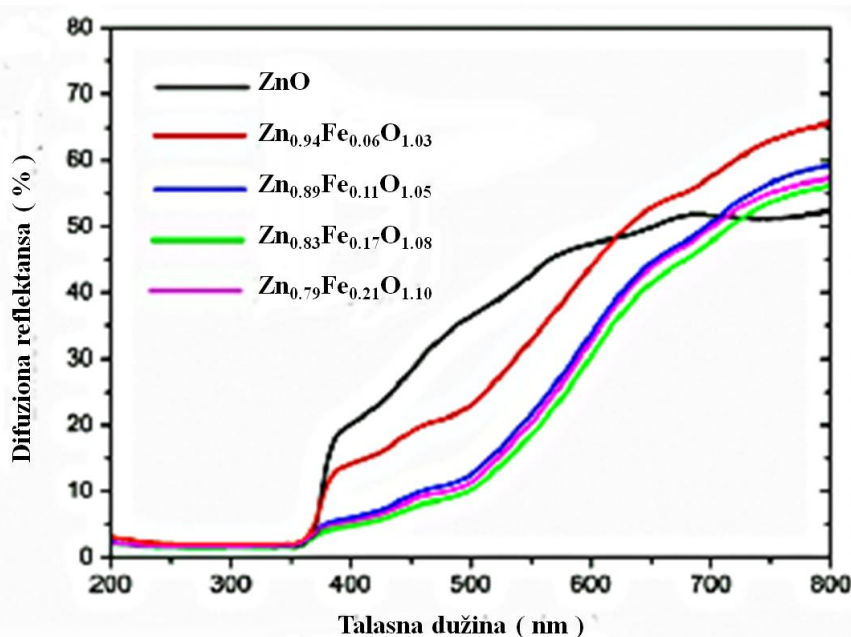
Poznato je da fotokatalitička aktivnost cink oksidnih materijala zavisi od njihovih optičkih svojstava. Zbog toga je ispitan uticaj supstitucije jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} u kristalnoj strukturi ZnO na optička svojstva, tačnije na difuznu refleksiju i širinu energetskog procepa, snimanjem UV-Vis DRS spektara. Snimljeni UV-Vis DRS spektri prikazani na slici 4.26. *a* pokazuju karakteristične refleksione krive sa apsorpcionim granicama na oko 380 nm. Takođe, u intervalu talasnih dužina između 380 nm i 570 nm uočavaju se znatne promene u % refleksije usled supstitucije jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} .

Na osnovu UV-Vis DRS spektara prikazanim na slici 4.27. *a* može se zaključiti da svi uzorci imaju granicu apsorpcije na oko 380 nm. Očigledno je da se sa povećanjem at. % Fe u kristalnoj strukturi ZnO značajno menja % refleksije (apsorpcije) u spektralnoj oblasti od 380 do 780 nm. Tako na primer na talasnoj dužini od 450 nm apsorpcija se povećava sa 72 % za čist ZnO preko 81% za $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$ do 93 % za $Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$. (Pri tumačenju rezultata vrednosti za izmerene % refleksije smo direktno korelisali sa vrednostima za % apsorpcije jer su svi UV-Vis DRS spektri snimljeni na uzorcima debljine oko 1 mm čime je isključen udeo transparentije.)

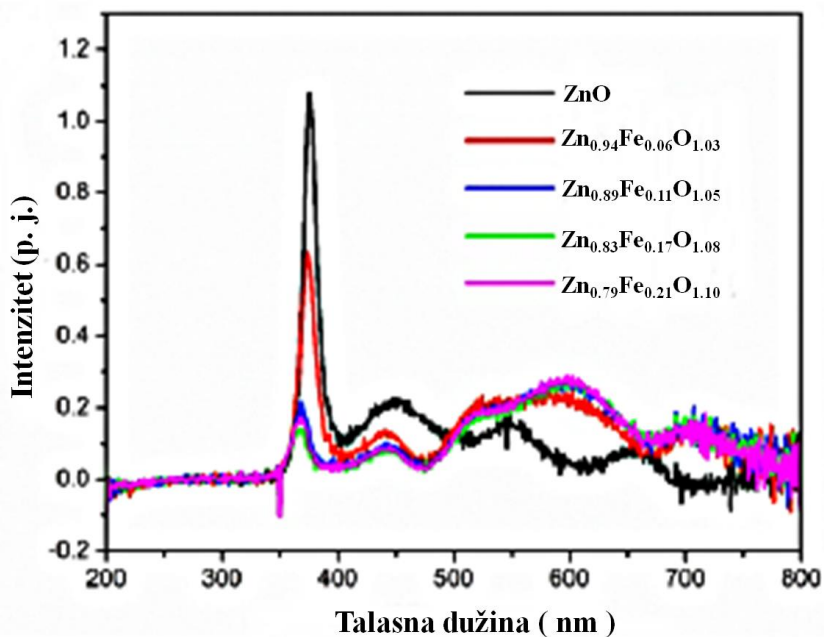
Kod čistog ZnO granica apsorpcije se javlja na 380 nm, sa povećanjem koncentracije atoma Fe dalje se proteže i pomera prema vidljivoj oblasti što sugerise na sužavanje energetskog procepa. Sa povećanjem procenta jona Fe^{3+} u kristalnoj rešetki procenat apsorpcije značajno raste u spektralnom području od 380 do 700 nm. Tako na primer na talasnoj dužini od 450 nm apsorpcija se povećava sa 72 % za čist ZnO preko 81% za $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$ do 93 % za $Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$.

Oblik snimljenih UV-Vis DRS spektara ukazuje na prisustvo dodatnih energetskih nivoa unutar energetskog procepa. Prisustvo dodatnih energetskih nivoa pokazano je na osnovu prvog izvoda snimljene spektralne linije u odnosu na talasnu dužinu, slika 4.26. *b*. Maksimum koji se javlja na 375 nm predstavlja ukupnu energiju energetskog procepa dok prateći maksimumi niže energije predstavljaju dodatne energetske prelaze unutar energetskog procepa.²²⁰

ZnO je u literaturi poznat kao poluprovodnik sa direktnim energetskim procepom. Međutim, usled brze kristalizacije izazvane delovanjem mikrotalasnog zračenja u kristalnoj rešetki sintetisanog mikrotalasno procesiranog ZnO dolazi do stvaranja velikog broja strukturnih defekata i do stvaranja novih energetskih nivoa.



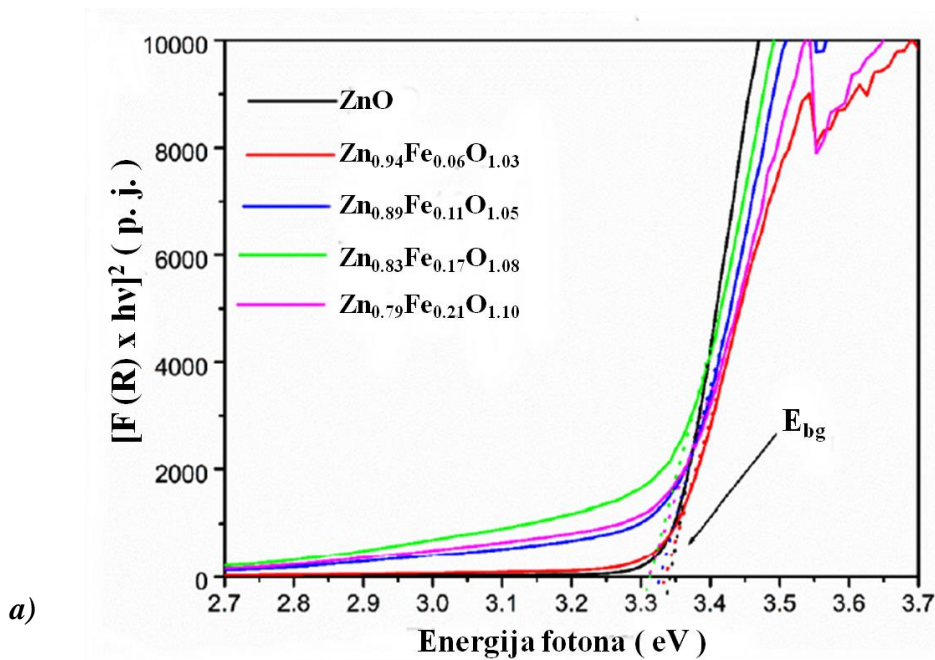
a)



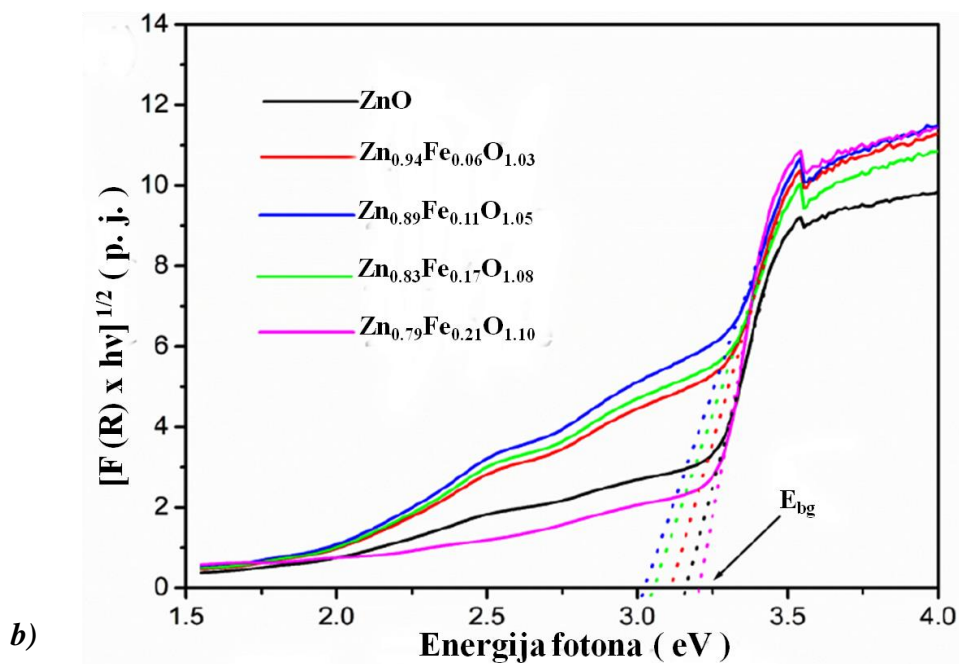
b)

Slika 4.26. a) UV-Vis DRS spektri uzoraka $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ i b) prvi izvod DRS spektara

Za određivanje vrednosti direktnog i indirektnog energetskeg procepa (E_{bg}) čestica $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ korišćena je Kubelka-Munk jednačina.^{110,180} Izmerene vrednosti za R (%) su prevedene u $F(R)$ a zatim je za određivanje direktnog energetskeg procepa konstruisan grafik $[F(R) \times E]^2$ u f-ji E (eV) dok je za određivanje indirektnog energetskeg procepa konstruisan grafik $[F(R) \times E]^{\frac{1}{2}}$ u f-ji E (eV). Energije energetskeg procepa određene su ekstrapolacijom linearnog dela krive $[F(R) \times E]^2$ (slika 4.27. a) odnosno $[F(R) \times E]^{\frac{1}{2}}$ (slika 4.27. b) u odnosu na E (eV) do nule. Procenjene vrednosti za direktne i indirektne energetske procepe prikazane su u tabeli 4.7. Direktni E_{bg} neznatno varira od 3.34 eV za čist ZnO do 3.31 eV za čestice $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$ i sve vrednosti su u skladu sa vrednošću za ZnO u „balk” obliku (3.37 eV).²²¹



a)



Slika 4.27. Taucov dijagram za a) direktne Ebg i b) indirektne Ebg

Značajnije razlike u vrednostima Ebg uočene su kada su uzorci $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ posmatrani kao indirektni poluprovodnici. U tom slučaju vrednosti $E_{bg,ind}$ variraju od 3.02 eV za uzorak $Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$ do 3.21 eV za uzorak $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$. Dobijene vrednosti pokazuju pomak granice apsorpcije od 375 nm, tipično za čestice „balk” oblika ZnO, do vrednosti od oko 410 nm. Ova činjenica je veoma bitna za fotokatalitičku primenu uzoraka.

Na osnovu prikazanih rezultata energetskih procepa iz tabele 4.9. može se zaključiti da delimičnom supstitucijom jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} u kristalnoj rešetki ZnO dolazi do nastajanja novih energetskih nivoa unutar energetskog procepa (slika 4.27.b).²²² Manja vrednost energetskog procepa uglavnom je posledica prisustva novih energetskih nivoa u oblasti ispod provodne zone i/ili iznad valentne zone ZnO.¹¹⁵ Zbog 3d orbitale jona Fe^{3+} koji u rešetki menjaju jone Zn^{2+} javlja se novi energetski nivo iznad valentne zone ZnO što dovodi do smanjenja energetskog procepa. U ranijim radovima pokazano je da crveni pomeraj granice apsorpcije može biti izazvan d-d prelazom jona Fe^{3+} , ili transferom naelektrisanja između međusobno interagujućih jona Fe^{3+} ili se može javiti usled sp-d razmene između elektrona vezanih u rešetki i lokalizovanih d elektrona jona Fe^{3+} koji su na mestu Zn^{2+} jona u kristalnoj rešetki ZnO.^{115,223,224}

Tabela 4.9. Procenjene vrednosti za direktan Ebg i indirektan Ebg uzoraka $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$

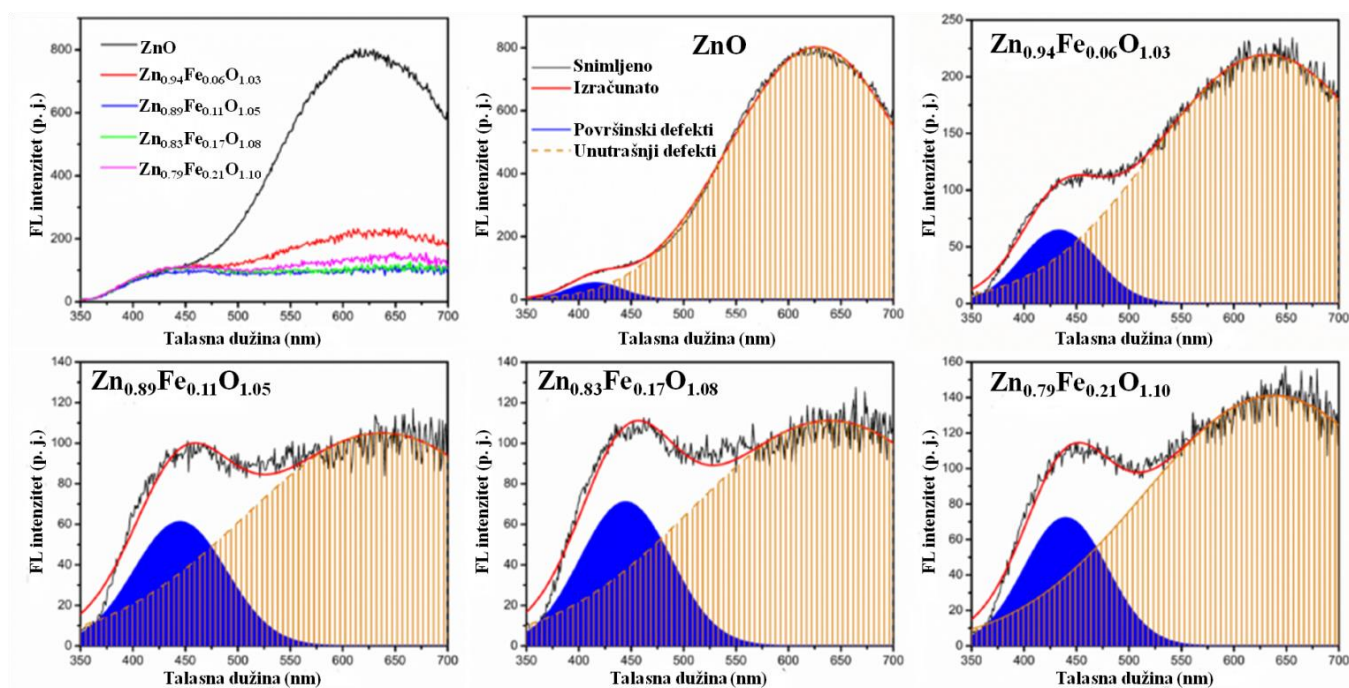
Uzorak	Direktan Ebg (eV)	Indirektan Ebg (eV)
ZnO	3.34	3.16
$Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$	3.33	3.11
$Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$	3.33	3.02
$Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$	3.31	3.05
$Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$	3.31	3.21

4. 2. 12. Fotoluminiscentna spektroskopija (FL)

Za ispitivanje uticaja delimične supstitucije jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} na odnos unutrašnjih i površinskih defekata u kristalnoj rešetki mikrotalasno procesiranih ZnO prahova korišćena je FL spektroskopija snimljena na sobnoj temperaturi. FL emisijski spektri prikazani na slici 4.28. pokazuju dve široke trake na talasnim dužinama oko 420 nm i 630 nm koje su pripisane površinskim i unutrašnjim defektima, redom.^{180,225,226}

Ljubičasto-plava emisija na oko 420 nm (2.95 eV) pripisuje se prelazima sa površinskih defekata u valentnu zonu (VZ).¹¹² Još uvek postoje oprečna mišljenja o tačnom poreklu ljubičasto-plave emisije za koju se navodi da potiče od cinkovih intersticija (Zn_i) a takođe i da se javlja od vakancija cinka (V_{Zn}).²²⁷ Kako je u prethodnim poglavljima za XPS i EPR merenja pokazano da se samo vakancije kiseonika pojavljuju kao površinski defekti kod čestica $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$, ljubičasto-plava emisija je pripisana prelasku naelektrisanja sa površinskih kiseoničnih vakancija u valentnu zonu.

Šira traka narandžasto-crvenoj spektralnoj oblasti pozicionirana na oko 630 nm (1.97 eV) može se povezati sa postojanjem kiseoničnih vakancija. Verovatno se javlja usled prelaza sa površinskih ili podpovršinskih defekata na V_O^+ ili V_O^{++} u ZnO.^{228,229}



Slika 4.28. FL spektri uzoraka $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$ ekscitovanih na 280 nm i dekonvoluirani Gausijanovom funkcijom

Slika 4.28. jasno pokazuje da parcijalna zamena jona Fe^{3+} u uzorcima $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$ nema značajan uticaj na površinske defekte, dok ima veliki uticaj na narandžasto-crveni opseg emisije čime se sugerše da povećanjem koncentracije jona Fe^{3+} u kristalnoj rešetki ZnO dolazi do smanjenja broja unutrašnjih kiseoničnih vakancija. Kao što je i objašnjeno u ranijim radovima, veliki broj unutrašnjih defekata u ZnO javlja se usled brze kristalizacije izazvane velikom energijom koja je dovedena u precipitat $\text{Zn}(\text{OH})_2$ mikrotalasnim zračenjem.^{110,180}

Delimična zamena pozitivnije naelektrisanim jonom Fe^{3+} , u odnosu na jon Zn^{2+} , privlači više kiseonika u kristalnu rešetku a samim tim i smanjuje koncentraciju kiseoničnih vakancija. Za detaljnu

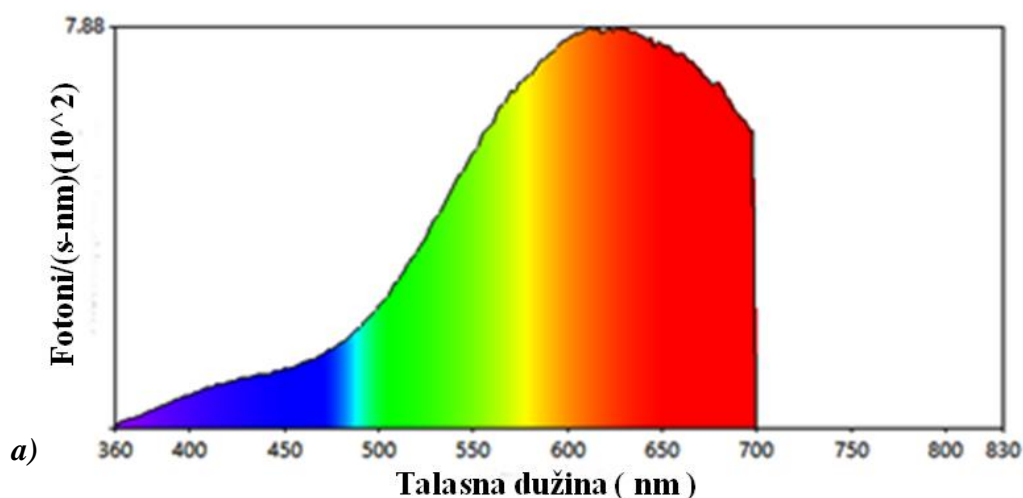
analizu odnosa površinskih i unutrašnjih defekata urađena je dekonvolucija sa dve Gausijanove funkcije pomoću softverskog paketa PeakFit. Dekonvoluirani spektri prikazani su na slici 4.28. dok su podaci dobijeni dekonvolucijom (položaj, intenzitet i površina (%)) emisijonog opsega) prikazani u tabeli 4.10.

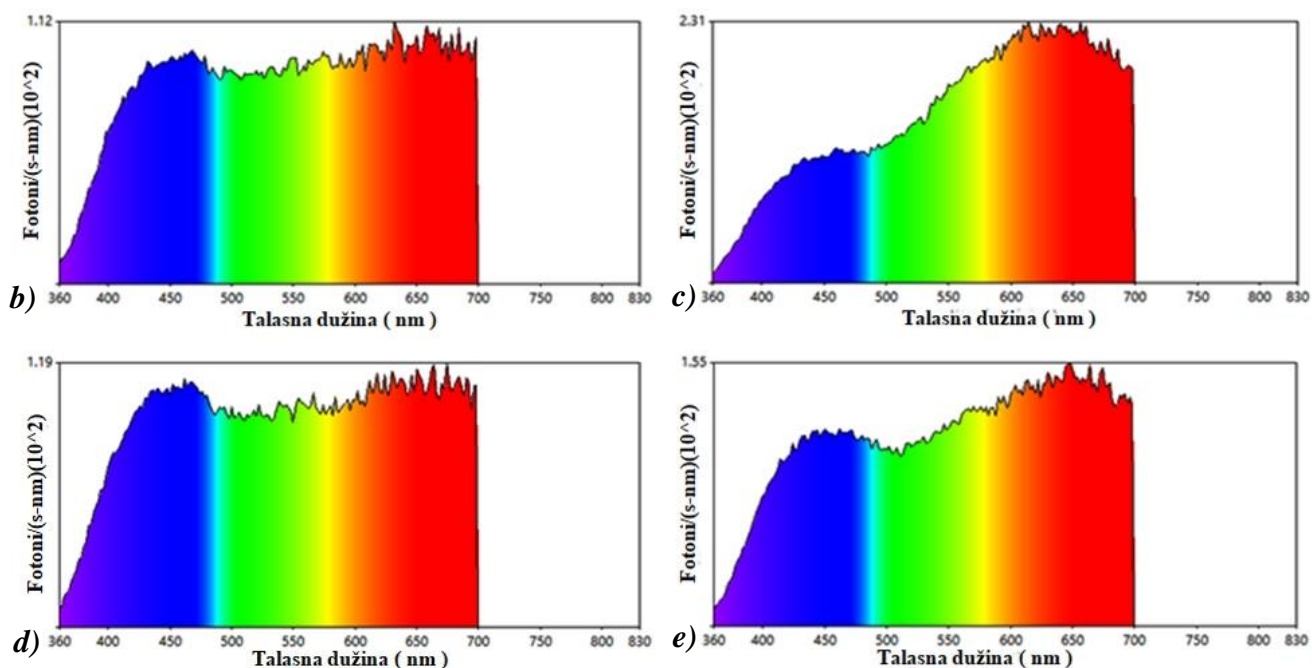
Tabela 4.10. Parametri dobijeni iz FL i dekonvoluisanih FL spektara uzoraka ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$

Uzorak	Traka	Emisija	
		Ljubičasto-plava	Narandžasto-crvena
ZnO	Pozicija (nm)	415.8	627.0
	Intenzitet	53.5	802.7
	Površina (%)	2.47	97.53
$Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$	Pozicija (nm)	433.2	631.4
	Intenzitet	64.7	219.4
	Površina (%)	11.71	88.29
$Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$	Pozicija (nm)	444.8	637.7
	Intenzitet	61.2	105.0
	Površina (%)	22.32	77.68
$Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$	Pozicija (nm)	444.6	639.5
	Intenzitet	71.0	111.2
	Površina (%)	23.77	76.23
$Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$	Pozicija (nm)	439.6	637.8
	Intenzitet	72.3	141.1
	Površina (%)	19.25	80.75

Dobijeni FL emisijski spektri sa dodatnom dekonvolucijom potvrđuju značajan uticaj koncentracije jona Fe^{3+} na relativan odnos površinskih i zapreminskih kiseoničnih vakancija (kvantifikovano kao odnos I_{630}/I_{430}) u česticama $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$.

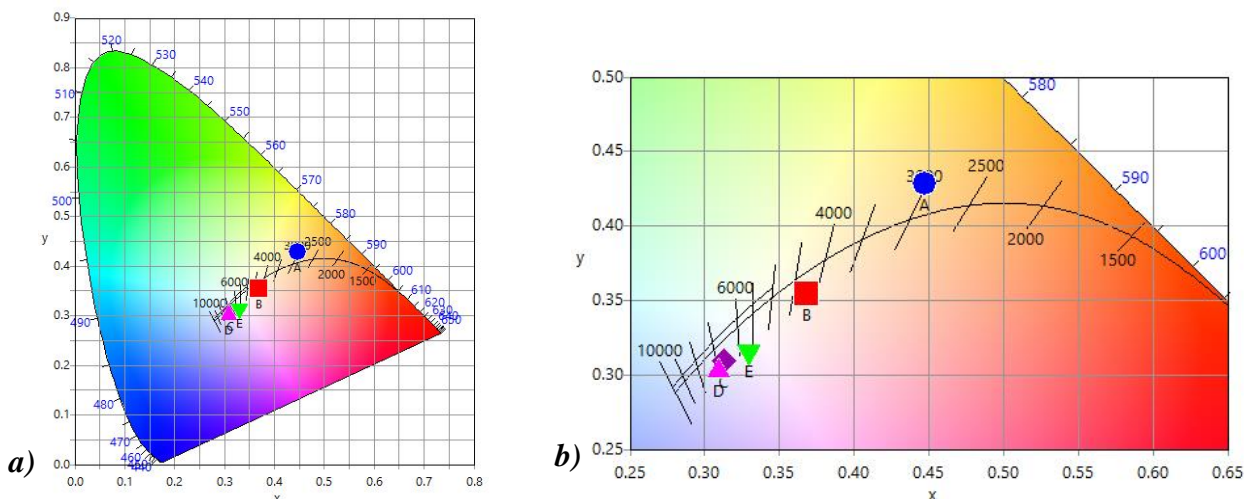
Ilustrovani prikaz emisije fotoluminiscentnog spektra u vidljivoj spektralnoj oblasti dobijen dekonvolucijom FL spektara uzoraka čistog ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ dat je na slici 4.29.





Slika 4. 29. Ilustrovani prikaz emisije fotoluminiscentnog spektra *a)* ZnO, *b)* $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$, *c)* $Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$, *d)* $Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$, *e)* $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$

Izmerene emisije za mikrotalasno procesirane uzorke ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ okarakterisane su i određivanjem koordinata hromatičnosti na dijagramu hromatičnosti CIE 1931, slika 4.30.



Slika 4.30. Dijagram hromatičnosti za uzorke ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ sa Plankovim lokusom *a)* osnovni i *b)* uvećani prikaz (A- ZnO; B- $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$; C- $Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$; D- $Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$; E- $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$)

Dobijene koordinate hromatičnosti i temperature boja (K) prikazane su u tabeli 4.11. Kvalitet emitovanih boja smatra se dobrim ako se koordinate hromatičnosti nalaze u blizini Plankovog lokusa (standardne koordinate hromatičnosti crnog tela). Koordinate hromatičnosti za uzorke ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$, kao što se može videti na slici 4.30., nalaze se veoma blizu Plankovog lokusa i imaju vrednosti bliske koordinatama karakterističnih za belu svetlost (0.33, 0.33). Samim tim, emituju gotovo savršeno belo svetlo.^{230,231} Temperatura boje povećava se nakon dopiranja mikrotalasno

procesiranog ZnO atomima Fe i iz oblasti neutralno bele boje polako prelazi u oblast hladno bele boje. Na osnovu dobijenih rezultata, mikrotalasno procesirani uzorci ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ mogu se primeniti u proizvodnji LED (light emitting diodes) dioda kao uređaji za emitovanje bele svetlosti.

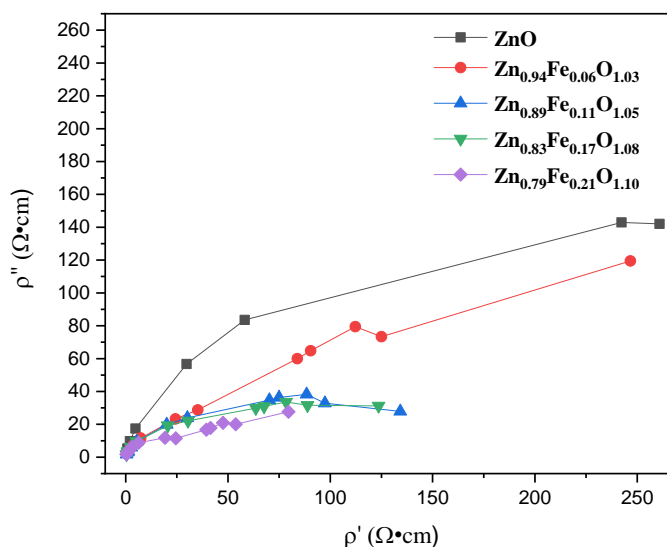
Tabela 4.11. Parametri dobijeni iz dijagrama hromatičnosti CIE 1931 uzoraka ZnO i $Zn_{(1-x)}Fe_xO$.

Uzorak	x	y	Temperatura
ZnO	0.4474	0.4281	3018
$Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$	0.3682	0.3539	4193
$Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$	0.3132	0.3098	6643
$Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$	0.3091	0.3031	7002
$Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$	0.3296	0.3164	5642

4. 2. 13. Električna provodljivost

Do sada su u literaturi objavljeni različiti trendovi promene električne provodljivosti ZnO sa promenom sadržaja jona Fe^{3+} u kristalnoj strukturi. M. L. Dineša sa saradnicima²³² pokazao je da se električna provodljivost uzoraka smanjuje sa povećanjem at. % Fe u strukturi. Suprotno njemu, H. Sedi sa saradnicima²³³ pokazao je da električna provodljivost raste sa povećanjem at. % Fe u kristalnoj strukturi ZnO.

Na slici 4.31. prikazani su impedansni spektri za čist ZnO i za dopirane uzorke $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ snimljeni na različitim frekvencijama na sobnoj temperaturi.



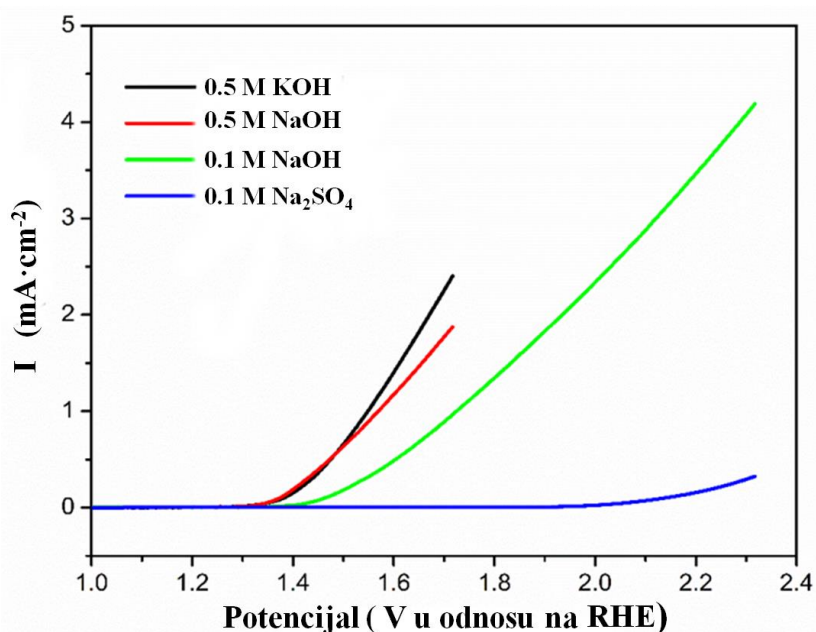
Slika 4.31. Impedansni spektri za čist ZnO i uzorke $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$

Električna otpornost na sobnoj temperaturi ima najveću vrednost za čist mikrotalasno procesirani ZnO. Vrednosti za električnu otpornost opadaju sa povećanjem sadržaja dopanta Fe u kristalnoj strukturi ZnO. Opadanje električne otpornosti uzoraka sa povećanjem at. % Fe direktno ukazuje da električna provodljivost uzoraka $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ raste sa povećanjem at. % Fe.

Posledica smanjenja električne otpornosti (povećanja provodljivosti) sa povećanjem at. % Fe u strukturi uzoraka $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ može biti smanjenje vrednosti energetskih procepa prikazanih u delu 4.2.11. Veća provodljivost uzorka $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$ koji ima dvofaznu strukturu javlja se kao posledica postojanja druge faze $ZnFe_2O_4$.²³³

4. 3. Elektrokatalitička aktivnost za RRK i RIK

Elektrokatalitička aktivnost uzorka $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$ testirana je za RRK/RIK u četiri različita rastvora elektrolita. Na taj način izabran je elektrolit koji će se kasnije koristiti i za sve ostale uzorke $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ koji sadrže 10, 15 i 20 at. % atoma Fe u strukturi. Kao elektroliti korišćeni su 0.5 M KOH, 0.5 M NaOH, 0.1 M NaOH i 0.1 M Na_2SO_4 . Na slici 4.32. prikazane su dobijene LSV krive uzorka $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$ u četiri navedena elektrolita pri brzini merenja od 5 mVs^{-1} .



Slika 4.32. LSV krive uzorka $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$ za različite rastvore elektrolita

Dobijene LSV krive pokazuju da najmanju aktivnost za RRK/RIK reakcije uzorak $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$ ima u elektrolitu 0.1 M Na_2SO_4 . To se i moglo očekivati zbog slabo alkalne sredine koju pokazuje 0.1 M rastvor Na_2SO_4 . Tokom poslednje decenije RRK i RIK su detaljno proučavane u kiselim i baznim sredinama, ispitivanjem različitih oksida metala kao potencijalnih materijala koji mogu udovoljiti potrebne zahteve po pitanju gustine struje, sigurnosti i cene. Rezultati ovih istraživanja objavljeni su u velikom broju naučnih radova.^{109,120,125} U ovoj tezi izabrano je da se detaljno ispituje elektrokatalitička aktivnost uzorka $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ u 0.1 M vodenom rastvoru Na_2SO_4 kao elektrolitu jer ima malo podataka u literaturi za RRK/RIK reakcije u slabo alkalnoj sredini. Kao gotovo neutralan rastvor ($pH \approx 8$), 0.1 M rastvor Na_2SO_4 je manje korozivan što je posebno značajno za foto(elektro)katalitičku primenu koja je ispitivana i samim tim je pogodniji kao elektrolit za dalja elektrohemijska merenja. Elektrohemijska merenja urađena su sa osnovnim prahovima $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$, bez njihovog mešanja sa ugljenikom ili bilo kojim drugim provodnim materijalima (što je inače uobičajeno za elektrohemiska merenja).

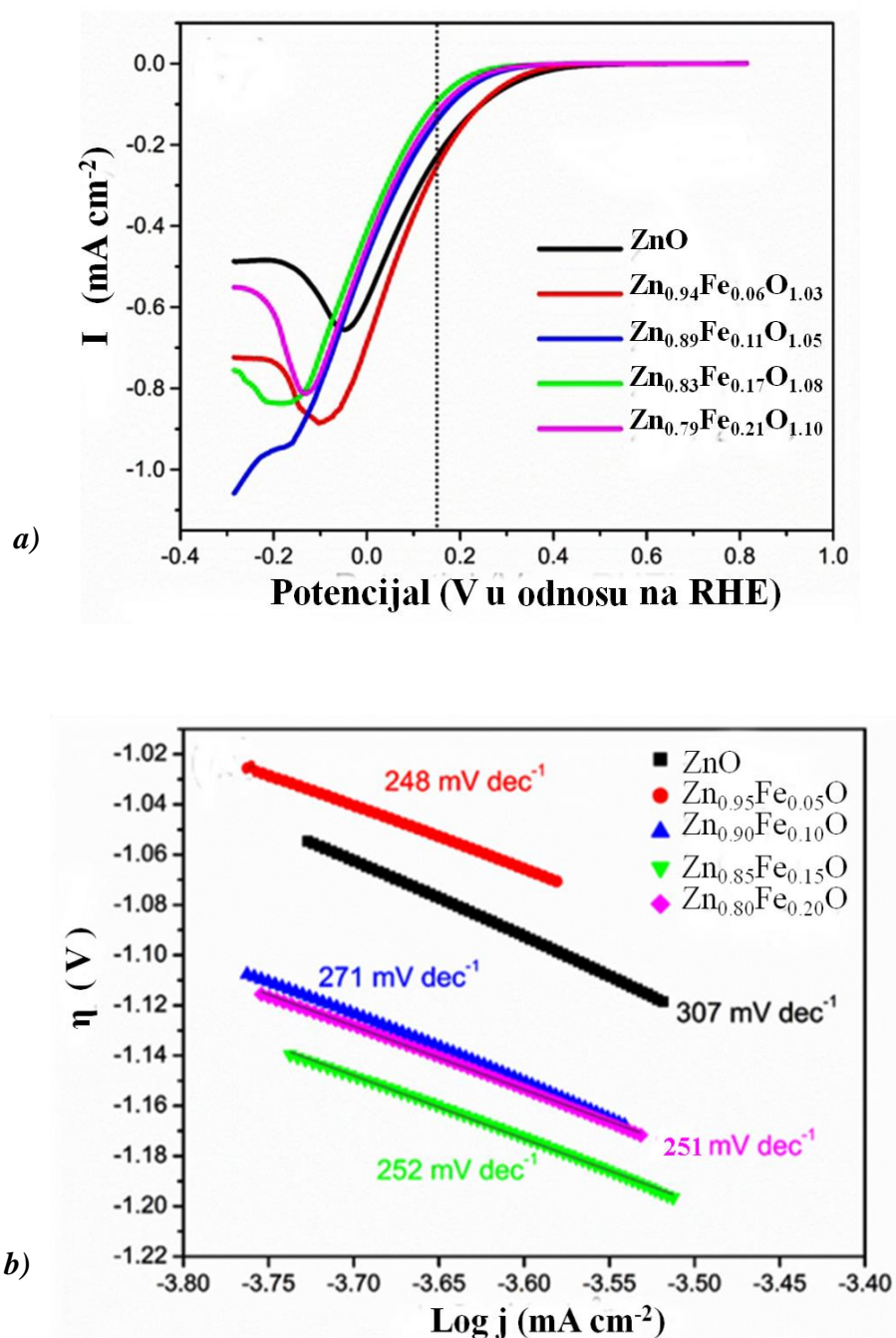
Na slici 4.33. a prikazane su LSV krive za uzorke $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ u 0.1 M rastvoru Na_2SO_4 pri brzini polarizacije od 5 mVs^{-1} . RRK aktivnost uzorka ZnO procenjena je na osnovu vrednosti potencijala na kojima reakcija počinje da se odigrava. Zapravo, početni potencijali koji su bliži

idealnoj vrednosti od 1.23 V u odnosu na RHE ukazuju na bolju elektrokatalitičku aktivnost materijala za RRR.¹³⁵ Procenjeni početni potencijali su 0.377, 0.394, 0.278, 0.228, i 0.272 V u odnosu na RHE za uzorke ZnO, Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}, Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}, Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08} i Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}, redom.

Da bi se stekao bolji uvid u kinetiku elektrohemijske reakcije korišćeni su Tafelovi dijagrami (η u zavisnosti od $\log j$) koji su zasnovani na Tafelovoj jednačini:

$$\eta = b \log\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (23)$$

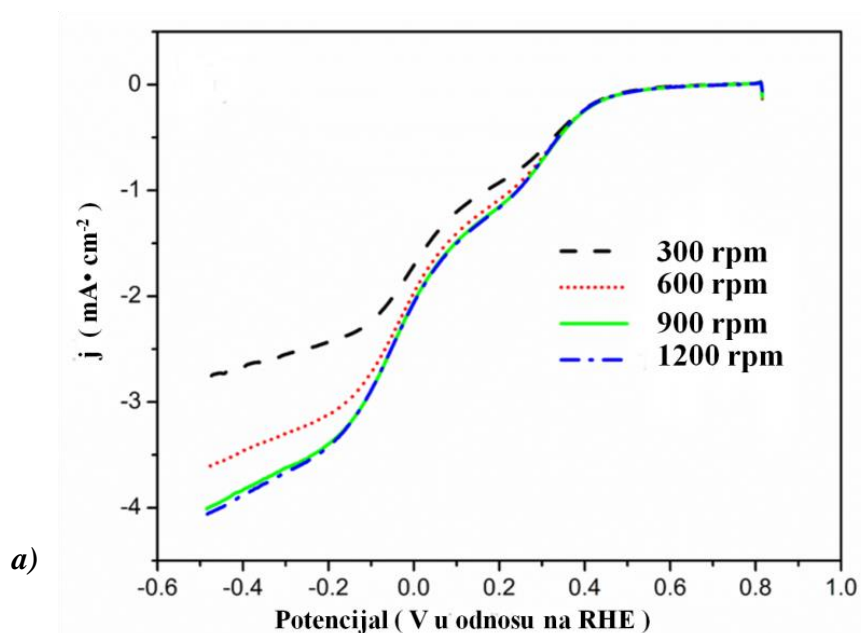
gde η u jednačini označava nadnapon, b predstavlja Tafelov nagib (mV dec^{-1}), j predstavlja gustinu struje i j_0 označava gustinu razmene struje (mA cm^{-2}).

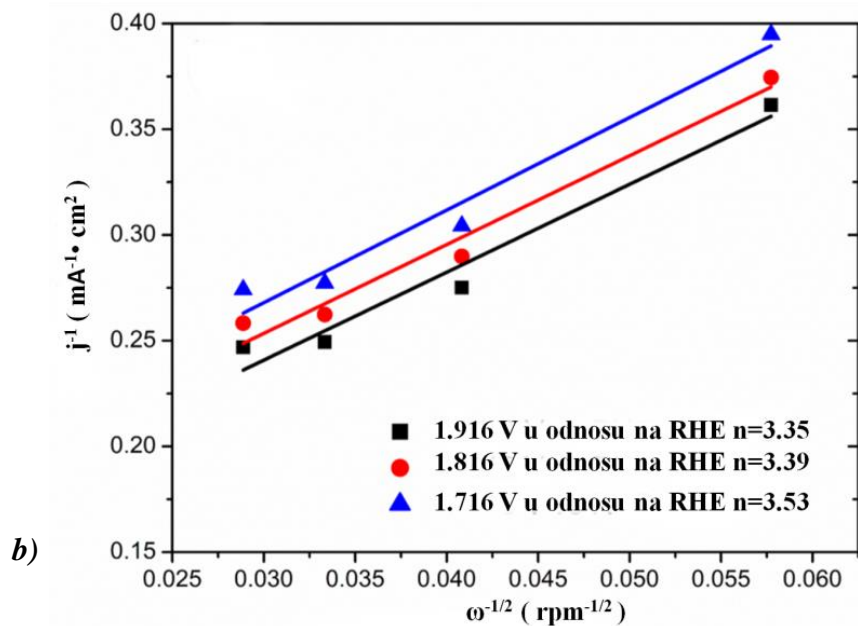


Slika 4.33. a) LSV krive za RRR i b) Tafelovi dijagrami i određeni Tafelovi nagibi za uzorke Zn_{1-x}Fe_yO_(1-x+1.5y)

Nakon crtanja Tafelovih dijagrama, slika 4.33. *b*, Tafelovi nagibi (*b*) su određeni iz linearnog dela krivih u oblasti niskog potencijala. Najmanja vrednost nagiba ukazuje na najbolju katalitičku aktivnost. Dobijene vrednosti Tafelovog nagiba za uzorke ZnO, Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}, Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}, Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08} i Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10} iznosili su 307, 248, 271, 251 i 252 mVdec⁻¹, redom. Najmanja vrednost Tafelovog nagiba dobijena je za uzorak Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03} i to ujedno znači da je to uzorak sa najboljom elektrokatalitičkom aktivnošću za RRK. Na osnovu gustine struje, početnog potencijala i Tafelovog nagiba može se zaključiti da samo uzorak Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03} pokazuje pojačanu elektrokatalitičku aktivnost za RRK u odnosu na čist mikrotalasno procesiran ZnO. Svi ostali uzorci sa većim at. % Fe u kristalnoj rešetki imaju smanjenu elektrokatalitičku aktivnost za RRK.

Za detaljnija ispitivanja katalitičke aktivnosti uzorka Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03} za RRK primenjena su LSV merenja na rotirajućoj disk elektrodi (RDE) pri različitim brzinama rotacije. Dobijene LSV krive za uzorak Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03} merene pri brzini rotacije GC RDE elektrode od 300 do 1200 rpm prikazane su na slici 4.34. *a* pri brzini merenja od 5 mVs⁻¹. Na osnovu dobijenih krivih sa slike 4.34. *a* pokazano je da se gustina struje postepeno povećava sa porastom brzine rotacije elektrode. Da bi se odredio broj razmenjenih elektrona (*n*) na osnovu Kutecki-Levič jednačine,¹¹³ nacrtani su Kutecki-Levič dijagrami pri različitim elektrodnim potencijalima. Kutecki-Levič dijagrami prikazani su na slici 4.34. *b* i pokazuju paralelne ravne linije sa gotovo jednakim nagibom unutar izmerenog raspona potencijala koje ukazuju na kinetiku reakcije prvog reda.¹¹³ Vrednosti *n* izračunate na potencijalima 1.176, 1.816 i 1.916 V u odnosu na RHE iznosile su 3.53, 3.39 i 3.35, redom. Svi dobijeni rezultati ukazuju na kinetičku reakciju u kojoj se razmenjuje 4 elektrona.

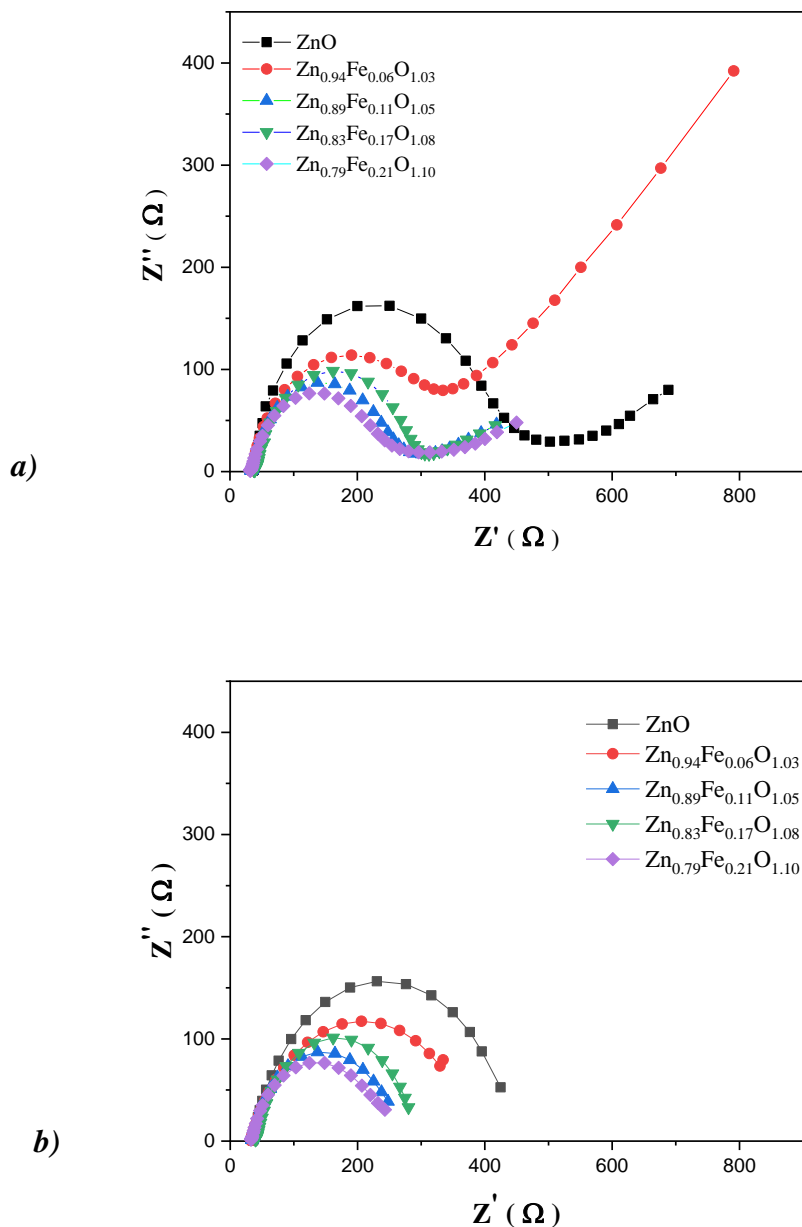




Slika 4.34. a) LSV krive pri brzini rotacije RDE elektrode od 300, 600, 900 i 1200 rpm i **b)** Kutecki-Levič dijagrami pri različitim elektrodnim potencijalima za uzorak $\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_{1.03}$

Povećana reakcija redukcije kiseonika u procesu heterogene katalize sa uzorkom $\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_{1.03}$ kao katalizatorom može se objasniti na osnovu hemijskog sastava površine uzorka $\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_{1.03}$, njegove morfologije i veće specifične površine. Kao što je prikazano XPS, FL i FE SEM karakterizacijom uzorka, značajan broj površinskih kiseoničnih vakancija i određen broj čestica pločastog oblika karakterišu uzorak $\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_{1.03}$ što je, kao što se može videti iz mehanizma RRK u heterogenoj katalizi, korisno za performanse RRK. U heterogenoj katalizi RRK se odvija adsorpcijom O_2 na površini katalizatora, gde se O_2 mora vezati na početku reakcije.¹³⁷ To znači da dobri RRK katalizatori moraju da imaju veliku sposobnost adsorpcije kiseonika. U tu svrhu, prisustvo površinskih kiseoničnih vakancija u katalizatoru je pogodno za njihovu primenu u heterogenim RRK. Površinske kiseonične vakancije su najbitniji površinski defekti u česticama oksida metala koji učestvuju u brojnim fizičkim i hemijskim reakcijama.²³⁴ Budući da površinske kiseonične vakancije u katalizatorima deluju kao centri za vezivanje O_2 , njihov veći broj dovodi i do veće aktivnosti za RRK. U slučaju mikrotalasno procesiranih čestica, najveći broj površinskih kiseoničnih vakancija detektovan je u čistom ZnO ali njegova katalitička aktivnost za RRK ipak nije bila najbolja među uzorcima. Na osnovu toga može se zaključiti da je za poboljšanje katalitičke aktivnosti čestica osim sadržaja površinskih kiseoničnih vakancija veoma bitna i morfologija čestica. Prema tome uzorak $\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_{1.03}$ je najbolji RRK elektrokatalizator jer osim povoljnog sadržaja površinskih kiseoničnih vakancija sadrži čestice pločastog oblika sa prosečnom veličinom od oko 190 nm i dobro razvijenim polarnim ravnima (0001) i (000 $\bar{1}$). Kao što je objašnjeno u ranijem radu, termalne polarne ravni (0001) i (000 $\bar{1}$) bi trebale biti mnogo aktivnije u katalizi u poređenju sa nepolarnim ravnima postavljenim normalno na njih, uglavnom zbog veće gustine defekata kao što su kiseonične vakancije.¹⁸⁰

Kako bi se dodatno razjasnila elektrohemijaska katalitička svojstva uzorka, metodom elektrohemijske impedansne spektroskopije snimljene su Najkvistove krive za RRK anode čistog ZnO uzorka i uzorka $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$. Snimanje je izvedeno na potencijalu od 0.6 V u odnosu na standardnu kalomelsku elektrodu. Najkvistove krive za uzorke ZnO i $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$ prikazane su na slici 4.35.

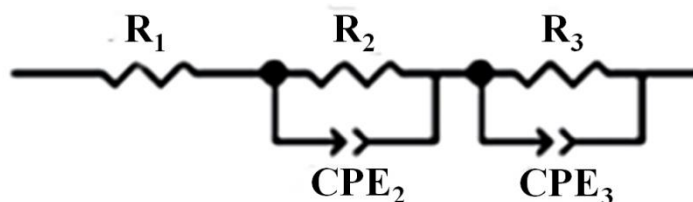


Slika 4.35. a) Najkvistove krive za uzorke ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ i **b)** Fitovane Najkvistove krive za uzorke $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ (segment do 450 Ω)

Snimljene krive karakterišu polukrugovi (lukovi) sličnih oblika i različitih poluprečnika. Poluprečnik luka kod čistog mikrotalasno procesiranog uzorka ZnO je najveći. Kod uzoraka koji u strukturi sadrže atome Fe poluprečnik opada uporedo sa povećanjem at. % Fe u strukturi. Samim tim, uzorak $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$ koji ima najveći at. % Fe ima i najmanji poluprečnik luka. Veličina poluprečnika je direktno povezana sa otporom prilikom transfera nosioca naelektrisanja iz zapremine (balk) anode na površinu. Samim tim, uzorak sa najvećim at. % Fe u strukturi pokazuje najmanji otpor transferu nosioca naelektrisanja.²³⁵ Rezultati dobijeni na osnovu Najkvistovih kriva u skladu su sa rezultatima dobijenim za električnu provodljivost (odeljak 4.2.13.). Na sobnoj temperaturi uzorak $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$ sa najvećim at. % Fe pokazuje najmanji otpor za električnu provodljivost.

Kako bi se odredili poluprečnici lukova neophodno je da se Najkvistove krive fituju sa modelom ekvivalentnog kola, slika 4.35. b. Za date Najkvistove krive moguće je uvek primeniti više

od jednog modela ekvivalentnog kola koji se uklapa u podatke i neophodno je da se pronađe odgovarajući matematički model za fitovanje. Među nekoliko ispitanih modela koji se najčešće primenjuju u literaturi²³⁶ izabran je model kola koji se sastoji od dva paralelna otpornika ($R_{2,3}$) i elemenata konstantne faze ($CPE_{2,3}$) povezanih serijski, plus još jedan otpornik (R_1) vezan serijski za ceo sistem kao što je prikazano na slici na slici 4.36.²³⁷



Slika 4.36. Model ekvivalentni kola korišćen za fitovanje

Otpornik R_1 predstavlja serijski otpor elektrohemijskog uređaja i njegova vrednost predstavlja zbir otpora podloge od kalaj oksida dopiranog fluorom (FTO staklo), otpora jonske provodljivosti u elektrolitu i otpora u spoljašnjem kontaktu. Vrednosti otpora za otpornik R_1 variraju između 31 i 37 Ω . Otpor R_2 i konstanta faze CPE_2 pripisuju se predominantnom luku u oblasti srednjih frekvencija koji karakteriše proces RRK dok se otpor R_3 i konstanta faze CPE_3 pripisuju luku na visokim frekvencijama koji opisuje prenos naelektrisanja i proces rekombinacije na spoju elektroda/elektrolit.^{237,238} Vrednosti parametara određenih nakon fitovanja Najkvistovih krivih prikazane su u tabeli 4.12.

Tabela 4.12. Vrednosti parametara dobijenih fitovanjem Najkvistovih kriva

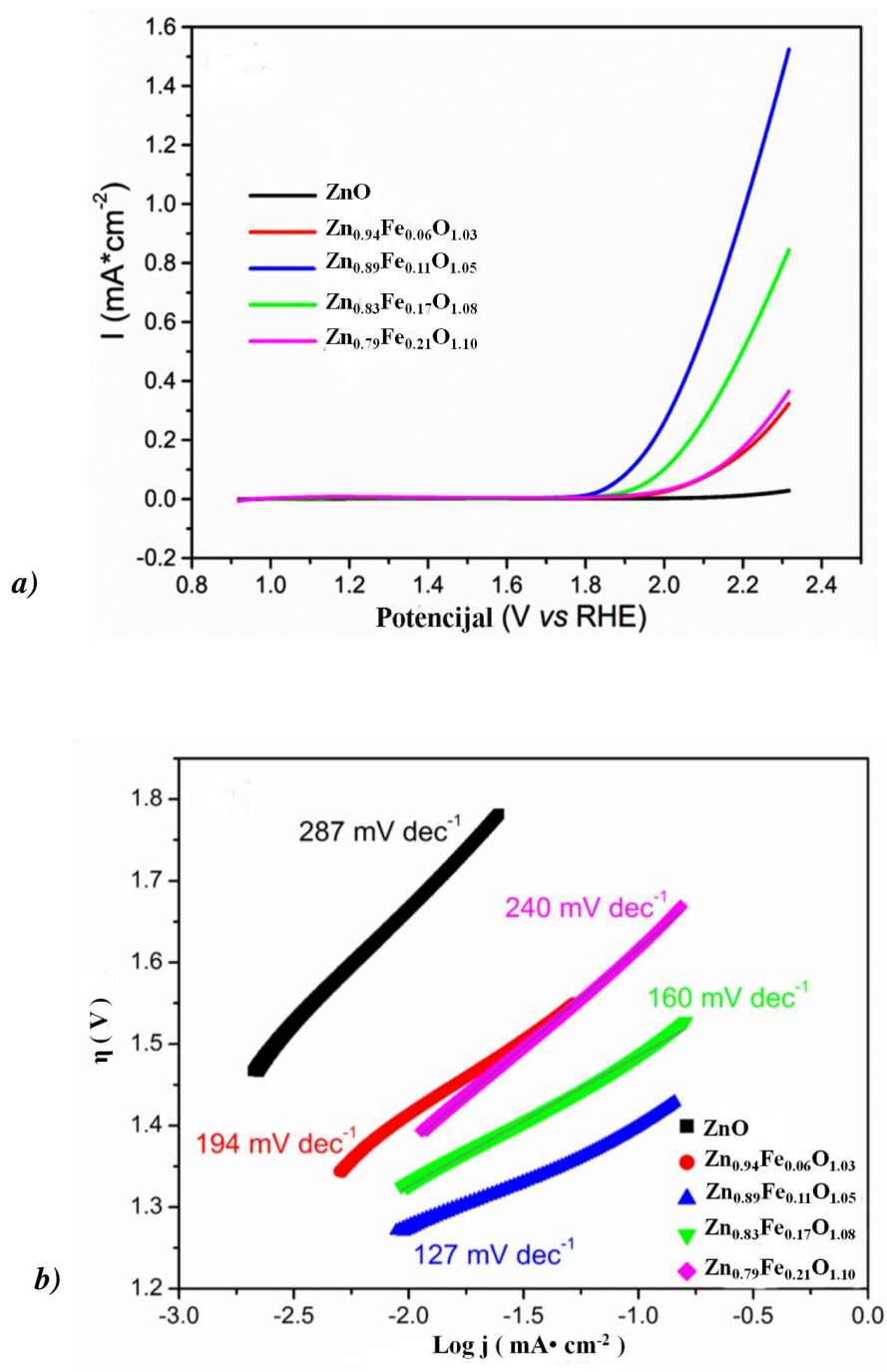
Uzorak	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	CPE_2 (F)	R_3 (Ω)	CPE_3 (F)
ZnO	35.64	409.2	0.00010842	1.172	0.002
Zn _{0.94} Fe _{0.06} O _{1.03}	32.00	352	0.0002725	0.26511	0.0032
Zn _{0.89} Fe _{0.11} O _{1.05}	33.31	270	0.00036709	54.38	4.5868*10 ⁻⁵
Zn _{0.83} Fe _{0.17} O _{1.08}	36.03	241	0.00020841	21.04	0.002
Zn _{0.79} Fe _{0.21} O _{1.10}	31.66	225	0.00035409	35.74	7.2369*10 ⁻⁵

Katalitičke aktivnosti materijala Zn_{1-x}Fe_yO_(1-x+1.5y) za reakcije izdvajanja kiseonika (RIK) takođe su ispitivane metodom linearne voltometrije. Na slici 4.37. *a* prikazane su LSV krive za Zn_{1-x}Fe_yO_(1-x+1.5y) uzorke u 0.1 M rastvoru Na₂SO₄ sa brzinom polarizacije od 5 mVs⁻¹. Vrednosti za gustine struje određene na 2.216 V u odnosu na RHE iznosile su 0.015, 0.171, 1.066, 0.556 i 0.202 mAcm² za uzorke ZnO, Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}, Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}, Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08} i Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}, redom. Vrednosti početnog potencijala izdvajanja kiseonika kretale su se u vrednostima 2.022, 1.991, 1.856, 1.952 i 1.997 V u odnosu na RHE za uzorke ZnO, Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}, Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}, Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08} i Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}, redom. Najnižu vrednost početnog potencijala izdvajanja kiseonika pokazuje uzorak Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05} što, kao i najveća gustina struje, ukazuje da ovaj materijal ima najbolju katalitičku aktivnost za RIK.

I u slučaju RIK prikazani su Tafelovi dijagrami i određeni Tafelovi nagibi iz linearnog dela u oblasti niskog potencijala, slika 4.37. *b*. Kao i kod RRK najniža vrednost *b* ukazuje na najveću katalitičku aktivnost. Dobijene vrednosti za Tafelove nagibe koje odgovaraju uzorcima ZnO, Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}, Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}, Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08} i Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10} iznosile su 287, 195, 127, 160 i

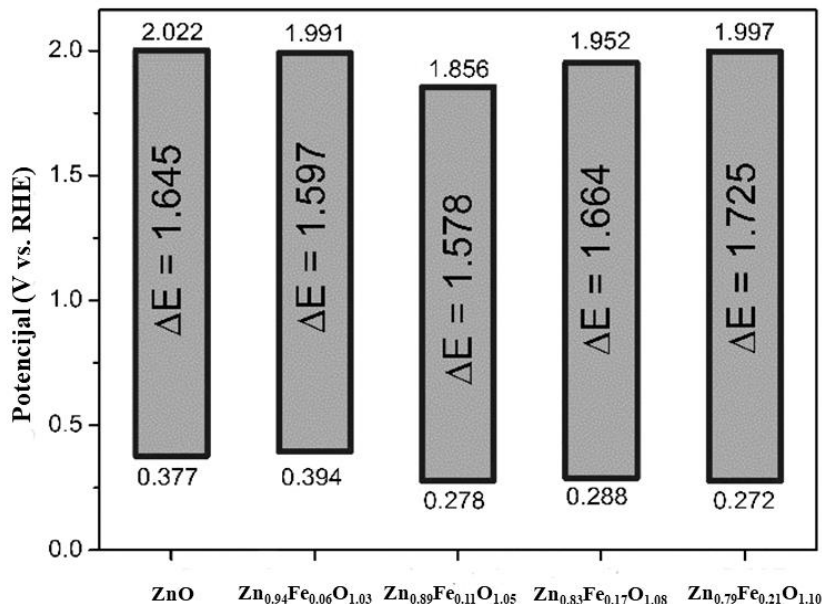
240 mVdec^{-1} , redom. Najmanja vrednost Tafelovog nagiba, 127 mVdec^{-1} , određena je za uzorak $\text{Zn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_{1.05}$ što ukazuje da je ovaj materijal najbolji katalizator za RIK.

Sa povećanjem sadržaja atoma Fe u strukturi ZnO poboljšana je njegova provodljivost i povećana specifična površina i zato svi materijali $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$ imaju efikasnije RIK aktivnosti od uzorka čistog ZnO. Merenja UV-Vis DRS sa izračunatim vrednostima indirektnih energija energetskih procepa (Slika 4.23. b, Tabela 4.8.) pokazuju da uzorak $\text{Zn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_{1.05}$ ima najuži energetski procep (3.02 eV) što ukazuje na pogodnu poziciju enrgetskog podnivoa koji potiče od defekta. Takođe, To bi mogao biti razlog za veću RIK aktivnost materijala $\text{Zn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_{1.05}$.



Slika 4.37. a) LSV krive za RIK i **b)** Tafelovi dijagrami i određeni Tafelovi nagibi za uzorke $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$

Ukupna aktivnost katalizatora može se potvrditi razlikom potencijala (ΔE) između početnog potencijala za RIK i RRK. Što je vrednost razlike ΔE za reverzibilnu kiseoničnu elektrodu manja elektroda je bolja za bifunkcionalnu primenu.^{111,113} Na slici 4.38. prikazane su razlike potencijala za ispitivane katalizatore $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$. Na osnovu vrednosti $\Delta E = 1,58$ V koja je izračunata za uzorak $Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$ može se zaključiti da je ovaj materijal najpodesniji bifunkcionalni katalizator za RRK /RIK.

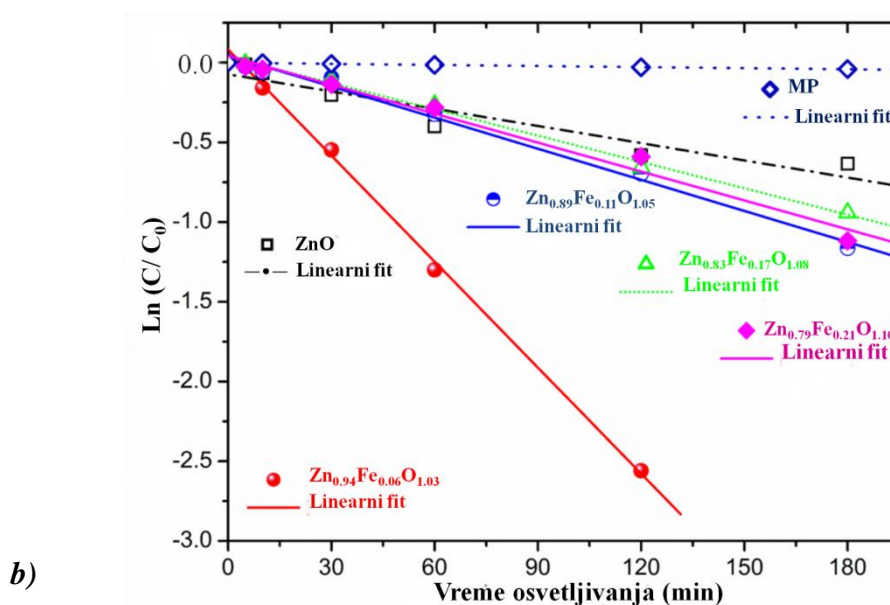
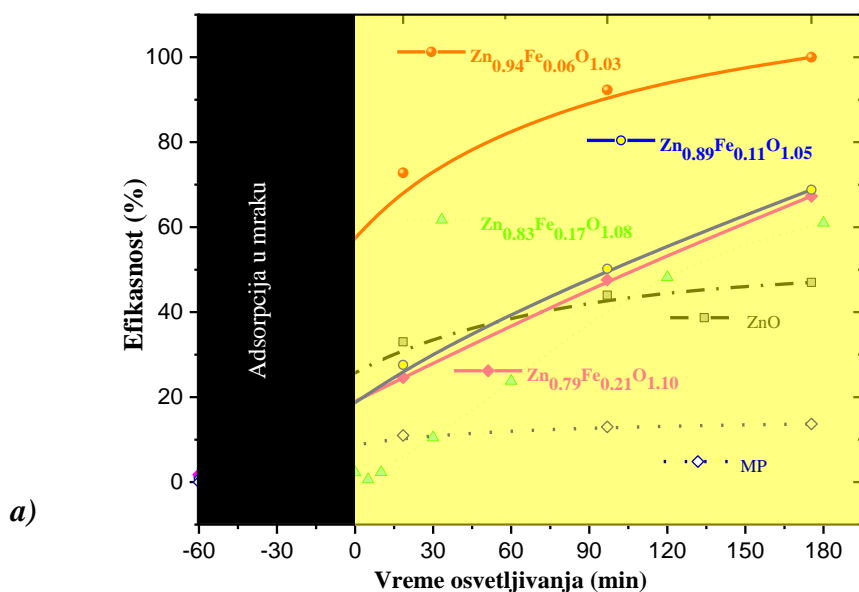


Slika 4.38. Razlike potencijala za ispitivane katalizatore $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$

4. 4. Fotokatalitička aktivnost

Uticao različitog at. % Fe na fotokatalitičku efikasnost $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ nanočestica ispitivan je na osnovu degradacije polutanta koji se koristi i kao model sistem, metilen plavog (MP), pod direktnim ozračivanjem sunčevom svetlošću. Na slici 4.39. a prikazana je efikasnost razgradnje boje MP bez prisustva katalizatora (slepa proba) i u prisustvu katalizatora $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ pod direktnim sunčevim svetlom.

Nakon tročasovne izloženosti direktnoj sunčevoj svetlosti, bez katalizatora, razgradnja polutanta MB u rastvoru bila je 13.7 %. Rezultati pokazuju da je između 0.6 i 2.4% MP adsorbovano na površini nanočestica $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ nakon uravnotežavanja suspenzije boja-fotokatalizator u mraku tokom 1 h. Na sunčevoj svetlosti uzorci $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ pokazali su poboljšanu aktivnost u odnosu na čist mikrotalasno procesirani ZnO. Procenat efikasnosti razgradnje (obezbojavanja) boje MP nakon 180 min izloženosti sunčevoj svetlosti povećavao se na sledeći način 47 % za ZnO, 61 % za $Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$, 67.3 % za $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$, 68.8 % za $Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$ i 100% za $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$. Na slici 4.39. b prikazane su linearne kinetičke krive $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ u funkciji vremena osvetljivanja što implicira kinetiku za reakcije prvog reda. Izračunati kinetički parametri, konstanta brzine reakcije foto-obezbojavanja K_1 (min^{-1}) i vreme potrebno za obezbojavanje 50 % boje $t_{\frac{1}{2}}$ (min), prikazani su u tabeli 4.13.



Slika 4.39. a) Fotokatalitička efikasnost obezbojavanja [MP]= 10 ppm u prisustvu katalizatora $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ i **b)** kinetički grafik prvog reda reakcije izveden iz podataka sa slike **a**

Svi prahovi koji u sebi sadrže određen at. % Fe pokazuju veću efikasnost obezbojenja u odnosu na čist ZnO. Najveću efikasnost pokazao je uzorak $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$ koji u sebi sadrži 5 at. % Fe, 100 % nakon 3 sata sa vremenom obezbojavanja 50 % boje $t_{1/2} \approx 31$ min. S obzirom da svi uzorci $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ imaju sličan stepen kristaliničnosti i prosečnu veličinu kristalita, kao i energiju energetskog procepa očekivano je da pokazuju sličnu fotokatalitičku aktivnost. Osim toga, iako uzorci sa 10, 15 i 20 at. % Fe imaju veće specifične površine i bolje apsorpcione kapacitete pokazuju nižu fotokatalitičku aktivnost u odnosu na uzorak sa 5 at. % Fe. Najveća fotokatalitička efikasnost uzorka

sa $\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_{1.03}$ se može objasniti specifičnom morfologijom čestica i povoljnim odnosom površinskih i unutrašnjih kiseoničnih vakancija.

Tabela 4.13. Kinetički parametri za fotokatalitičko obezbojavanje MP u prisustvu katalizatora $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$

Uzorak	K_1 (min^{-1})	$t_{\frac{1}{2}}$ (min)
Slepa proba	2.23×10^{-4}	3046.6
ZnO	3.60×10^{-3}	192.0
$\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_{1.03}$	2.22×10^{-2}	31.3
$\text{Zn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_{1.05}$	6.50×10^{-3}	106.6
$\text{Zn}_{0.83}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_{1.08}$	5.50×10^{-3}	126.0
$\text{Zn}_{0.79}\text{Fe}_{0.21}\text{O}_{1.10}$	6.04×10^{-3}	114.6

Uzorak $\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_{1.03}$ za razliku od ostalih uzoraka $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$, koji poseduju sferične čestice dijametra u proseku 20-35 nm, sastoji se i od određene količine čestica pločastog oblika prosečne veličine 190 nm. Postojanje čestica pločastog oblika povećava sposobnost apsorpcije uzorka za svetlost u vidljivoj oblasti zračenja.¹⁸⁰ Osim toga, povećanje količine Fe u kristalnoj strukturi smanjuje ukupnu količinu površinskih kiseoničnih vakancija (O 1s (2) određeno metodom XPS, tabela 4.4.) i koncentraciju unutrašnjih kiseoničnih vakancija (na osnovu rezultata dobijenih u FL emisioj spektroskopiji).

----- 5. ZAKLJUČAK -----

Nanočestični prahovi ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ uspešno su sintetisani brзом i ekološki prihvatljivom metodom mikrotalasnog procesiranja precipitata. Fazni sastav, kristalna struktura, morfološke karakteristike, teksturalna svojstva, površinske funkcionalne grupe i hemijske veze, struktura energetskih nivoa, optička, električna i magnetna svojstva uzoraka su ispitani kako bi se utvrdile karakteristike sintetisanih prahova ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ sa 5, 10, 15 i 20 at. % Fe a samim tim i razumeo uticaj delimične supstitucije jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} na karakteristike ZnO u osnovi i njegovu katalitičku aktivnost.

Hemijska analiza uzoraka $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ je pokazala da je metodom mikrotalasnog procesiranja precipitata moguće sintetisati uzorke prema prethodno predviđenoj stehiometriji.

Kristalna struktura ZnO je heksagonalna, vurtitnog tipa sa prostornom grupom $P6_3mc$ i očuvanim uređenjem dugog dometa. Takođe, ZnO ima i veoma visok stepen kristaliničnosti. Prahovi $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ sintetisani istom metodom zadržali su kristalnu strukturu čistog ZnO i veliki stepen kristaliničnosti. Izuzetak je uzorak $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$ koji sadrži izvesnu količinu kristalne faze spinela $ZnFe_2O_4$.

Ramanski spektri ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ uzoraka potvrđuju rezultate dobijene na osnovu metode rendgenske difrakcije na prahu. Uočeni su samo modovi karakteristični za ZnO bez dodatnih modova koji potiču od neke druge faze ili nečistoća. Supstitucijom jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} značajno je izmenjeno lokalno uređenje (kratkog dometa), dok je kristalna struktura ostala nepromenjena. U svim uzorcima određeno je oksidaciono stanje Fe jona $3+$. Joni gvožđa u oksidacionom stanju Fe^{3+} zamenili su jone Zn^{2+} na tetraedarskim položajima u strukturi. Usled brze kristalizacije pod dejstvom mikrotalasnog zračenja stvara se veliki broj strukturnih defekata u vidu vakancija kiseonika, intersticija cinka, itd.

Morfologija sintetisanih čestica je sferičnog oblika sa delimičnom pojavom aglomeracije. Sve čestice su nanometarskih dimenzija. Kod uzorka $Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$ koji u sebi sadrži 5 at. % Fe javljaju se i pločaste strukture, posledica toga su i neke specifične osobine koje taj uzorak pokazuje kada se koristi kao katalizator. Kod uzorka $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$ morfologija najvećeg broja čestica je sferičnog oblika što dolazi i do pojave polidispergovanih čestica.

Uticaj supstitucije jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} u kristalnoj rešetki ZnO u različitim atomskim procentima na funkcionalnost ZnO ispitan je posredstvom optičkih svojstava. Uočeno je da delimičnom supstitucijom jona Zn^{2+} jonima Fe^{3+} u kristalnoj rešetki ZnO dolazi do nastajanja novih energetskih nivoa u energetskom procepu. ZnO , koji se u literaturi karakteriše kao direktni poluprovodnik, sada sadrži dodatne energetske podnivoa zbog kojih mu se priroda menja iz direktnog u indirektni poluprovodnik. To je posledica brze kristalizacije izazvane mikrotalasnim zračenjem koja u kristalnu strukturu unosi veliki broj defekata. Smanjenje vrednosti energetskog procepa uglavnom je posledica prisustva novih energetskih nivoa u oblasti između valentine i provodne zone ZnO . Zbog 3d orbitale jona Fe^{3+} koji u rešetki menjaju jone Zn^{2+} , javlja se novi energetski nivo iznad valentne zone ZnO što dovodi do smanjenja energetskog procepa.

Dobijeni FL emisioni spektri sa dodatnom dekonvolucijom potvrđuju značajan uticaj koncentracije jona Fe^{3+} na relativan odnos površinskih i zapreminskih kiseoničnih vakancija u česticama $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$. Takođe, na osnovu dijagrama hromatičnosti CIE 1931 za uzorke ZnO i $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ i dobijenih vrednosti za koordinate i temperature pokazano je da se uzorci mogu primeniti u proizvodnji LED dioda kao uređaji za emitovanje bele svetlosti.

Rezultati magnetnih merenja pokazuju da magnetna svojstva uzoraka $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ potiču iz atomskog (tj. jonskog) magnetizma, na sobnoj temperaturi su svi sistemi u paramagnetnom stanju. Električna provodljivost uzoraka raste sa povećanjem at. % Fe dopanta u kristalnoj strukturi.

Samo uzorak $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ sa 5 at. % Fe ima pojačanu katalitičku aktivnost za RRK, u odnosu na čist ZnO, aktivnost se smanjuje za uzorke sa većim at. % Fe. Na bolju RRK aktivnost uzorka sa 5 at. % Fe ukazuju pozitivniji početni potencijal za redukciju kiseonika (0.394 V u odnosu na RHE), gustina struje (0.231 mAcm² na 0.150 V u odnosu na RHE) i brža kinetika (Tafelov nagib, $b = 248 \text{ mVdec}^{-1}$). Zajednički uticaj površinskih kiseoničnih vakancija i određene količine čestica pločastog oblika rezultuje poboljšanom katalitičkom aktivnošću uzorka sa 5 at. % Fe za RRK. Analiza RIK pokazuje da svi $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ uzorci imaju povećanu aktivnost u odnosu na čist ZnO. Najmanja vrednost razlike potencijala između RIK i RRK ($\Delta E=1.58 \text{ V}$) pokazuje da bi uzorak $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ sa 10 at. % Fe mogao biti perspektivan bifunkcionalni katalizator za RRK /RIK u umereno alkalnom rastvoru.

Zavisnost fotokatalitičke aktivnosti uzoraka $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ od at. % Fe u kristalnoj strukturi ispitana je degradacijom metilen plavog pod uticajem direktne sunčeve svetlosti. Svi prahovi koji u sebi sadrže određen atomski procenat Fe pokazuju veću efikasnost obezbojenja rastvora u odnosu na čist ZnO. Uzorak sa 5 at. % Fe pokazao je najbolju efikasnost u razgradnji polutanta MB i nakon 3 sata obezbojenje je bilo 100 %.

----- 6. LITERATURA -----

1. A. K. Sharma, A. K. Tiwari, A. R. Dixit, *Mater. Today Proc.* 2 (2015) 3539–3544.
2. P. K. Singh, P. Kumar, M. Hussain, A. K. Das, G. C. Nayak, *Bull. Mater. Sci.* 39 (2016) 469–478.
3. P. Kumar, P. K. Singh, D. Kumar, V. Prakash, M. Hussain, A. K. Das, *Mater. Manuf. Process.* (2016) 1–9.
4. O. Lupan, V. Cretu, V. Postica, M. Ahmadi, B. R. Cuenya, L. Chow, I. Tiginyanu, B. Viana, T. Pauporté, R. Adelung, *Sensors Actuators B Chem.* 223 (2016) 893–903.
5. T. Zhang, W. Dong, M. Keeter-Brewer, S. Konar, R. N. Njabon, Z. R. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), 10960–10968.
6. Z. Wang, J. Gong, Y. Su, Y. Jiang, S. Yang, *Cryst. Growth Des.* 10 (6) (2010), 2455–2459.
7. T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, H. Arai, *J. Mater. Chem.* 7 (1) (1997), 85–90.
8. K. J. Hartlieb, C. L. Raston, M. Saunders, *Chem. Mater.* 19 (23) (2007), 5453–5459.
9. D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997), 2230–2232.
10. S. Chu, M. Olmedo, Z. Yang, J. Kong, J. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008), 181106.
11. J. Huang, S. Chu, J. Kong, L. Zhang, C. M. Schwarz, G. Wang, L. Chernyak, Z. Chen, J. Liu, *Adv. Opt. Mater.* 1 (2013), 179–185.
12. L. Liu, X. Tan, D. Teng, M. Wu, G. Wang, *IEEE Trans. Compon., Packag., Manuf. Technol.* 5 (5) (2015), 599–605.
13. M. J. Choi, M. H. Kim, D. K. Choi, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015), 053501.
14. J. Suehiro, N. Nakagawa, S. I. Hidaka, M. Ueda, K. Imasaka, M. Higashihata, T. Okada, M. Hara, *Nanotechnology* 17 (2006), 2567–2573.
15. J. Gimenez, A. J. M. Yanez-Limon, J. M. Seminario, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011), 282–287.
16. K. Mukae, K. Tsuda, I. Nagasawa, *J. Appl. Phys.* 50 (6) (1979), 4475–4476.
17. G. D. Mahan, L. M. Levinson, H. R. Philipp, *J. Appl. Phys.* 50 (4) (1979), 2799–2812.
18. T. K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (7) (1990), 1817–1840.
19. J. Goldberger, D. J. Sirbuly, M. Law, P. Yang, *J. Phys. Chem. B* 109 (1) (2005), 9–14.
20. S. E. Park, T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.* 82 (1997), 1804.
21. S. Roundy, P. K. A. Smart *Mater. Struct.* 13 (2004), 1131–1142.
22. Q. F. Zhou, C. Sharp, J. M. Cannata, K. K. Shung, G. H. Feng, E. S. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), 113502.
23. H. C. Kim, S. Song, J. Kim, *Sensors* 16 (2016), 1499.
24. P. Singh, R. Kumar, R. K. Singh, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019), 17130-17163.
25. X. Li, C. Wang, H. Guo, P. Sun, F. Liu, X. Liang, G. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015), 17811–17818.
26. Md. Amin, U. Manzoor, Md. Islam, A. S. Bhatti, N. A. Shah, *Sensors* 12 (2012), 13842–13851.
27. L. Shi, A. J. T. Naik, J. B. M. Goodall, C. Tighe, R. Gruar, R. Binions, I. Parkin, J. Darr, *Langmuir* 29 (2013), 10603–10609.
28. S. Das, S. Sinha, B. Das, R. Jayabalan, M. Suar, A. Mishra, A. J. Tamhankar, C. S. Lundborg, S. K. Tripathy, *Sci. Rep.* 7 (2017), 104.
29. G. Zhang, L. Yu, H. E. Hoster, X.W. Lou, *Nanoscale* 5 (2013), 877.
30. S. N. Pusawale, P. R. Deshmukh, C.D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011), 9498.
31. R. B. Pujari, V. C. Lokhande, V. S. Kumbhar, N. R. Chodankar, C. D. Lokhande, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 27, (2016), 3312.
32. P. Yang, X. Xiao, Y. Li, Y. Ding, P. Qiang, X. Tan, W. Mai, Z. Lin, W. Wu, T. Li, H. Jin, P. Liu, J. Zhou, C.P. Wong, Z.L. Wang, *ACS Nano*, 7, (2013), 2617.
33. M. Ahmad, S. Yingying, A. Nisar, H. Sun, W. Shen, M. Wei, J. Zhu, *J. Mater. Chem.*, 21, (2011), 7723.
34. K. T. Park, F. Xia, S. W. Kim, S. B. Kim, T. Song, U. Paik, W. I. Park, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013), 1037.

35. S. J. Yang, S. Nam, T. Kim, J. H. Im, H. Jung, J. H. Kang, S. Wi, B. Park, C.R. Park, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013), 7394
36. H. Markoç, Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Copyright © 2009, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim,
37. C. Jagadish, S. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Copyright © 2006, Elsevier Limited.
38. Lukas Schmidt-Mende, Judith L. MacManus-Driscoll, *Materials Today* 10(5) (2007), 40–48.
39. H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu, W. Cai, *Adv. Func. Materials*, 20(4) (2010), 561–572.
40. B. S. Witkowski, Ł. Wachnicki, S. Gieraltowska, P. Sybilski, K. Kopalko, M. Stachowicz, M. Godlewski, *Phys. Status Solidi C*. 11 (2014), 1447–1451.
41. P. Rai, W. K. Kwak, Y. T. Yu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013), 3026–3032.
42. H. S. Wasly, M. S. A. El-Sadek, M. Henini, *Appl. Phys. A*. 124 (2018), 76.
43. W. Widiyastuti, S. Machmudah, T. Nurtono, S. Winardi, R. Balgis, T. Ogi, K. Okuyama, *Chem. Eng. Trans.* 56 (2017), 955–960.
44. O. Martin, V. González, M. Tirado, D. Comedi, *Mater. Lett.* 251 (2019), 41–44.
45. H.R. Ghorbani, F.P. Mehr, H. Pazoki, B. M. Rahmani, *Orient J. Chem* 31 (2015), 1219–1221.
46. J. Wojnarowicz, T. Chudoba, S. Gierlotka, W. Łojkowski, *Nanomaterials* 8 (2018), 343.
47. S. Chen, R.V. Kumar, A. Gedanken, A. Zaban, *Isr. J. Chem.* 41 (2001), 51–54.
48. G. Applerot, N. Perkas, G. Amirian, O. Girshevitz, A. Gedanken, *Appl. Surf. Sci.* 256 (Suppl. 15) (2009), S3–S8.
49. A. Di Mauro, M. Zimbone, M. E. Fragalà, G. Impellizzeri, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 42 (2016), 98–101.
50. C. C. Keong, Y. S. Vivek, B. Salamatinia, B. A. Horri, *J. Phys. Conf. Ser.* 829 (2017), 012014.
51. W. Ao, J. Li, H. Yang, X. Zeng, X. Ma, *Powder Technol.* 168 (2006), 148–151.
52. J. Zacour Marinho, F. da Costa Romeiro, S. C. S. Lemos, F. V. Motta, C. Riccardi, M. Siu Li, E. Longo, R. C. Lima, *J. Nanomater.* 2012 (2012), 427172.
53. Y. Zhu, A. Apostoluk, P. Gautier, A. Valette, L. Omar, T. Cornier, J. M. Bluet, K. Masenelli-Varlot, S. Daniele, B. Masenelli, *Sci. Rep.* 6 (2016), 23557.
54. E. M. Wong, P. G. Hoertz, C. J. Liang, B. M. Shi, G. J. Meyer, P. C. Searson, *Langmuir* 17 (2001), 8362–8367.
55. H. M. Xiong, D. P. Liu, Y. Y. Xia, J. S. Chen, *Chem. Mater.* 17 (2005), 3062–3064.
56. T. Shaikh, A. Sharma, H. Kaur, *Catalyst. ChemistrySelect* 4 (2019), 245–249.
57. R. Y. Hong, J. Z. Qian, J. X. Cao, *owder Technol.* 163 (2006), 160–168.
58. F. Abdolrezapour, M. Moradi, *Int. J. Mod. Phys. B* 32 (2018), 1850297.
59. M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang, *Adv. Mater.* 13 (2001), 113–116.
60. B. D. Yao, Y. F. Chan, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), 757–759.
61. S. Y. Bae, C. W. Na, J. H. Kang, J. Park, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), 2526–2531.
62. R. P. Doherty, Y. Sun, Y. Sun, J. L. Warren, N. A. Fox, D. Cherns, M. N. R. Ashfold, *Appl. Phys. A* 89 (2007), 49–55.
63. M. A. Borysiewicz, E. Dynowska, V. Kolkovsky, J. Dyczewski, M. Wielgus, E. Kamińska, A. Piotrowska, *Phys. Status Solidi A* 209 (2012), 2463–2469.
64. H. S. Al-Salman, M. J. Abdullah, *Measurement* 59 (2015), 248–257.
65. A. G. Ingale and A. N. Chaudhari, *Journal of Nanomedicine and Nanotechnology*, 4 (2) (2013), 100165.
66. T. Klaus-Joerger, R. Joergere, E. Olsson, and C. Granqvist, *Trends in Biotechnology*, 19 (1) (2001), 15–20.
67. A. Yadav, K. Kon, G. Kratosova, N. Duran, A. P. Ingle, and M. Rai, *Fungi as an efficient mycosystem for the synthesis of metal nanoparticles: progress and key aspects of research*, *Biotechnology Letters*, 37 (11) (2015) 2099–2120.

68. N. Jain, A. Bhargava, J. C. Tarafdar, S. K. Singh, and J. Panwar, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97 (2) (2013), 859–869.
69. S. Jacob, R. Bharathkumar, and G. Ashwathram, *World Journal of Pharmaceutical Sciences*, 3 (2) (2014), 3044–3054.
70. G. Baskar, J. Chandhuru, K. S. Fahad, and A. Praveen, *Asian Journal of Pharmacy and Technology*, 3 (4) (2013) 142–146.
71. C. Jayaseelan, A. A. Rahuman, A. V. Kirthi et al., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 90 (2012), 78–84.
72. M. Z. Hussein, W. H. W. N. Azmin, M. Mustafa, and A. H. Yahaya, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103 (8), (2009), 1145–1150.
73. R. S. Scott, S. R. Frame, P. E. Ross, S. E. Loveless, and G. L. Kennedy *Inhalation Toxicology*, 17 (9) (2008), 487–493.
74. S. Azizi, M. B. Ahmad, F. Namvar, and R. Mohamad, *Materials Letters*, 116 (2014), 275–277.
75. S. Sa-nguanprang, A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, *Inorg. Chem. Commun.* 117 (2020), 107944.
76. G. A. Velázquez-Nevárez, J. R. Vargas-García, J. Aguilar-Hernández, O. E. Vega-Becerra, F. Chen, Q. Shen, L. Zhang, *Mat. Res.* 19 (2016), 113–117.
77. R. A. Moqbel, M. A. Gondal, T. F. Qahtan, M. A. Dastageer *Mater. Res. Express.* 5 (2018), 035050.
78. J. Jayachandiran, J. Yesuraj, M. Arivanandhan, A. Raja, S. A. Suthanthiraraj, R. Jayavel, D. Nedumaran, *Polym. Mater.* 28 (2018), 2046–2055.
79. H. J. Lee, S. Y. Jeong, C. R. Cho, C. H. Park, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), 4020–4022.
80. T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999), 3366–3368.
81. K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002), 367–376.
82. M. Laurenti, N. Garino, G. Canavese, S. Hernández, V. Cauda, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020), 25798–25808.
83. J. Xiao, A. Kuc, S. Pokhrel, M. Schowalter, S. Parlapalli, A. Rosenauer, T. Frauenheim, L. Mädler, L. Pettersson, T. Heine, *Small* 7 (2011), 2879–2886.
84. M. Laurenti, M. Castellino, D. Perrone, A. Asvarov, G. Canavese, A. Chiolerio, *Sci. Rep.* 7 (2017), 41957.
85. M. Laurenti, G. Canavese, A. Sacco, M. Fontana, K. Bejtka, M. Castellino, C. F. Pirri, V. Cauda, *Nanobranched Adv. Mater.* 27 (2015), 4218–4223.
86. M. Huang, S. Weng, B. Wang, J. Hu, X. Fu, P. Liu, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014), 25434–25440.
87. N. Olaru, G. Calin, L. Olaru, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014), 17968–17975.
88. M. V. Vaishampayan, I. S. Mulla, S. S. Joshi, *Langmuir* 27 (2011), 12751–12759.
89. B. J. Norris, J. Anderson, J. F. Wager, D. A. Keszler, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003), L105–L107.
90. F. Pan, J. Luo, Y. Yang, X. Wang, F. Zeng, *Sci. China Technol. Sci.* 55 (2012), 421–436.
91. E. Cerrato, C. Gionco, I. Berruti, F. Sordello, P. Calza, M. C. Paganini, *J. Solid State Chem.* 264 (2018), 42–47.
92. V. Kumar, O. M. Ntwaeaborwa, T. Soga, V. Dutta, H. C. Swart, *ACS Photonics* 4 (2017), 2613–2637.
93. I. Djerdj, Z. Jagličić, D. Arčon, M. Niederberger, *Nanoscale* 2 (2010), 1096–1104.
94. Y. C. Yang, C. Song, X. H. Wang, F. Zeng, F. Pan, *J. Appl. Phys.* 103 (2008), 074107.
95. M. Li, S. Pokhrel, X. Jin, L. Mädler, R. Damoiseaux, E. M. V. Hoek, *Sci. Technol.* 45 (2011), 755–761.
96. S. Yang, Y. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* 334 (2013), 52–58.
97. I. A. Hassan, S. Sathasivam, S. P. Nair, C. J. Carmalt, *ACS Omega* 2 (2017), 4556–4562.

98. K. Omri, J. El Ghoul, O. M. Lemine, M. Bououdina, B. Zhang, L. El Mir, *Superlattices Microstruct.* **60** (2013), 139–147.
99. F. Dabir, H. Esfahani, F. Bakhtiargonbadi, Z. Khodadadi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2020.
100. F. Pan, J. Luo, Y. Yang, X. Wang, F. Zeng, *Sci. China Technol. Sci.* **55** (2012), 421–436.
101. L. Phan, S. C. T. Yu, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013), 6443–6453.
102. Y. Sun, D. Wen, *J. Phys. Chem. C* **122** (91) (2018), 10582–10591.
103. E. Cespedes, M. A. Laguna-Marco, F. Jimenez-Villacorta, J. Chaboy, R. Boada, C. Guglieri, A. de Andres, C. Prieto, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011), 24092–24101.
104. T. Srinivasulu, K. Saritha, K. T. Reddy, Ramakrishna, *Modern Electronic Materials*, **3** (2) (2017), 75-85
105. S. George, S. Pokhrel, T. Xia, B. Gilbert, Z. Ji, M. Schowalter, A. Rosenauer, R. Damoiseaux, K. A. Bradley, L. Mädler, et al., *ACS Nano* **4** (2010), 15–29.
106. J. T. Luo, Y. C. Yang, X. Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng, F. Pan, *Phys. Rev. B* **82** (2010), 014116.
107. Z. Ma, F. Zaera, 2006, John Wiley & Sons, Ltd.
108. G. C. Bond, *MetalSpringer*, 2005, New York.
109. S. Marković, A. Stanković, J. Dostanić, Lj. Veselinović, L. Mančić, S. D. Škapin, G. Dražić, I. Janković-Častvan and D. Uskoković, *RSC Advances*, **7** (2017), 42725–42737.
110. S. Marković, V. Rajić, A. Stanković, Lj. Veselinović, J. Belošević Čavor, K. Batalović, N. Abazović, S. D. Škapin and D. Uskoković, *Sol. Energy*, **127** (2016), 124–135.
111. I. Kwak, I. S. Kwon, J. Kim, K. Park, J.-P. Ahn, S. J. Yoo, J.-G. Kim and J. Park, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017), 14899–14906.
112. Y. Lv, W. Yao, X. Ma, C. Pan, R. Zong and Y. Zhu, *Catal. Sci. Technol.*, **3** (2013), 3136–3146.
113. S. Chakrabarty, A. Mukherjee, W.-N. Su and S. Basu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44** (2019), 1565–1578.
114. J. Pan, X. L. Tian, S. Zaman, Z. Dong, H. Liu, H. S. Park and B. Y. Xia, *Batteries & Supercaps*, **2** (2019), 336–347.
115. H. Pourfarzad, M. Shabani-Nooshabadi and M. R. Ganjali, *J. Power Sources* **451** (2020), 227768.
116. H. Rashid Khan, M. Aamir, B. Akram, A. A. Tahir, M. A. Malik, M. A. Choudhary and J. Akhtar, *Mater. Res. Bull.*, **122** (2020), 110627.
117. K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abea, M. Matsuoka, Z. Ogumia, *J. Power Sources* **150** (2005), 27.
118. B.V. Tilak, B.E. Conway, *Electrochim. Acta* **37** (1992) 51.
119. V.S. Bagotzky, Y.B. Vassiliev, I.I. Pyshnograeva, *Electrochim. Acta* **16** (1971), 2141.
120. S. Trasatti, H. Gerischer, C.W. Tobias, *Advances In Electrochemical Science and Engineering Vol. 2*, Weinheim (1992)
121. S. Trasatti, A. Wieckowski, *Interfacial Electrochemistry: Theory, Practice and Applications*, Marcel Dekker, New York (1999)
122. Z.-F. Huang, J. Wang, Y. Peng, C.-Y. Jung, A. Fisher and X. Wang, *Adv. Energy Mater.*, **7** (2017), 1700544.
123. Z. Feng, R. Li, Y. Ma, Y. Li, D. Wei, Y. Tang and X. Dai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21** (2019), 19651–19659.
124. T. Priamushko, R. Guillet-Nicolas and F. Kleitz, *Inorganics*, **7** (2019), 9.
125. H.-Y. Su, Y. Gorlin, I. C. Man, F. Calle-Vallejo, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo and J. Rossmeis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14** (2012), 14010–14022.
126. Y. Xu, A. Sumboja, Y. Zong and J. A. Darr, *Catal. Sci. Technol.*, **10** (2020), 2173–2182.
127. M. Shamsuddin, B. Choi and Y.-B. Kim, *Sci. Rep.*, **8** (2018), 2543.

128. S. M. Tan, C. K. Chua, D. Sedmidubský, Z. Sofer and M. Pumera, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (2016), 1699–1711.
129. C. Chowdhury and A. Datta, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 (2018), 16485–16492.
130. J. Zhu, X. Jiang, Y. Yang, Q. Chen, X.-X. Xue, K. Chen and Y. Feng, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21 (2019), 22939–22946.
131. D. Zhang, J. Zhang, L. Gong, Y. Zhu, L. Zhang and Z. Xia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21 (2019), 23094–23101.
132. J.-I. Jung, M. Risch, S. Park, M. G. Kim, G. Nm, H.-Y. Jeong, Y. Shao-Hom and J. Cho, *Energy Environ. Sci.*, 9 (2016), 176–183.
133. J. Masa, W. Xia, I. Sinev, Q. Zhao, Z. Y. Sun, S. Grutzke, P. Weide, M. Mughler and W. Schuhmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014), 8508–8512.
134. M. A. Kirasanova, V. D. Okatenko, D. A. Aksyonov, R. P. Forslund, J. Tyler Mefford, K. J. Stevenson and A. M. Abakumov, *J. Mater. Chem.*, A 7 (2019), 330–341.
135. D. M. Morales, M. A. Kazakova, S. Dieckhöfer, A. G. Selyutin, G. V. Golubtsov, W. Schuhmann and J. Masa, *Adv. Funct. Mater.*, 30 (2020), 1905992.
136. Y. Sun, Z. Shen, S. Xin, L. Ma, C. Xiao, S. Ding, F. Li and G. Gao, *Electrochem. Acta*, 224 (2017), 561–570.
137. Md. R. Shakil, A. M. El-Sawy, H. Tasnim, A. G. Meguerdichian, J. Jin, J. P. Dubrosky and S. L. Suib, *Inorg. Chem.* 57 (2018), 9977–9987.
138. U. G. Akpan, B. H. Hameed, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2009), 520–529.
139. O. Tokode, R. Prabhu, L. A. Lawton, P. K. J. Rober, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 96–106 (2016), 319–320.
140. Baruah S., Samir K., Dutta P., Dutta Y., *Nanoscience & Nanotechnology-Asia* 2 (2012), 93.
141. N. Jain, A. Bhargava, J. Panwar, *Chem. Eng. J.*, 243 (2014), 549–555.
142. S. M. Lam, J. C. Sin, A. Z. Abdullah, A. R. Mohamed, *Desalin. Water Treat.* 41 2012, 131–169.
143. C. J. Lin, Y. T. Lu, C. H. Hsieh, S. H. Chien, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009), 113102–113104.
144. A. Alinsafi, M. N. Pons, J. P. Leclerc, A. Yaacoubi, A. Benhammou, A. Nejmeddine, M. Khemis, *Chem. Eng. Process.*, 44 (2005), 461–470.
145. S. Papic, A. L. Bozic, A. Metes, N. Koprivanac, *Dye. Pigment.*, 62 (2005), 291–298.
146. D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, A. Beenackers, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002), 102–116.
147. N. Daneshvara, D. Salarib, A. R. Khataee, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 162 (2004), 317–322.
148. H. Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 108 (1997), 37–44.
149. X. F. Cheng, W. H. Leng, D. P. Liu, J. Q. Zhang, C. N. Cao, *Chemosphere*, 68 (2007), 1976–1984.
150. D. Jing, L. Guo, *Catal. Commun.*, 8 (2007), 795–799.
151. J. Bandara, U. Klehm, J. K. Raschig, *Appl. Catal. B Environ.* 76 (2007), 73–81.
152. C. Hariharan, *Appl. Catal. A Gen.*, 304 (2006), 55–61.
153. Q. Xiao, L. L. Ouyang, *J. Alloy. Compd.*, 479 (2009), L4–L7.
154. M. Bizarro, *Appl. Catal. B Environ.* 97 (2010), 198–203.
155. V. Golob, M. Simonic, A. Vinder, *Dye. Pigment.*, 67 (2005), 93–97.
156. Y. Zhai, S. Zhang, H. Pang, *Mater. Lett.*, 61 (2007), 1863–1866.
157. K. G. Kanadea, Jin-OoK Baeg, U. P. Mulik, D. P. Amalnerkar, B. B. Kale, *Mater. Res. Bull.* 14 (2006), 2219–2225.
158. S. J. Hill, *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications: Wiley-Blackwell; 2008.*

159. L.H. Lajunen, P. Peramaki, Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission: Royal Society of Chemistry; 2004
160. Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, X-Ray Diffraction Crystallography, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2011) p. p. v
161. B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, INC. Reding Massachusetts, Second Edition, (1978) p.p. v
162. JCPDS Card No. 36-1451 (ZnO), International Center for Diffraction Data
163. R. Garvey, Powder Diffraction 1 (1986), 114–118.
164. H. P. Klug and L. E. Alexander, X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, Wiley, New York, 4th edn, 1954.
165. K. P. J. Williams, I. C. Wilcock, Raman spectroscopy of polymers, in: Polym. Polym. Compos., Elsevier (1997), 443–449.
166. T. Theophanides, Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology, InTech (2012), 1-8
167. S. Oswald, X-ray Photoelectron Spectroscopy in Analysis of Surfaces, Encyclopedia of Analytical Chemistry, Online © 2006–2013 John Wiley & Sons, Ltd.
168. H. Konno, X-ray Photoelectron Spectroscopy, Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization, 2016, Copyright © 2016 Tsinghua University Press Limited, Elsevier Inc.
169. J. C. Vickerman, I.S. Gilmore, Surface Analysis, The Principal Techniques, Wiley, 2009.
170. R. L. Chaney, Surf. Interface Anal. 10 (1987) 36
171. D. R. Baer, M.H. Engelhard, Surf. Interface Anal. 29 (2000) 766.
172. B. Fultz, Mössbauer Spectrometry, Characterization of Materials, 2011, Elton Kaufmann, John Wiley, New York.
173. S. Mentus, Lj. Damjanović, Fizičko-hemijska analiza, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd 2015.
174. Hawkes, W. Peter, Spence, C. H. John, (2007). Science of Microscopy, Copyright © 2007 Springer Science+Business Media, LLC
175. B. W. Arey, Scanning Electron Microscopy in Peter M. Martin, editor, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Elsevier, Oxford, UK, 2010.
176. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, 1999. Adsorption by Powders and Porous Solids. Academic Press, London.
177. Barrett, P. Elliott, Leslie G. Joyner, Halenda, P. Paul, Journal of the American Chemical Society 73 (1) (1951), 373–380.
178. S. Heidrun, A. Hans, J. Appl. Crystallogr. 39 (2006), 169–175.
179. E. Solano, C. Frontera, T. Puig, X. Obradors, S. Ricart and J. Ros, J. Appl. Crystallogr. 47 (2014), 414–420.
180. S. Marković, I. Stojković Simatović, S. Ahmetović, Lj. Veselinović, S. Stojadinović, V. Rac, S. D. Škapin, D. Bajuk Bogdanović, I. Janković Častvan and D. Uskoković, RSC Advances 9 (2019), 17165–17178.
181. R. D. Shannon, Acta Cryst. A32 (1976), 751–767.
182. R. Saleh, S. P. Prakoso, and A. Fishli, J. Magn. Magn. Mater., 324 (2012), 665.
183. C. A. Arguello, D. L. Rousseau and S. P. S. Porto, Phys. Rev., 181 (1969), 1351–1363.
184. B. Ghosh, S. C. Ray, M. Pontsho, S. Sarma, D. K. Mishra, Y. F. Wang, W. F. Pong and A. M. Strydom, J. Appl. Phys., 123 (2018), 161507.
185. R. Sanchez Zeferino, M. Barboza Flovers and U. Pal, J. Appl. Phys., **109** (2011), 014308.
186. Y. Li, G. Dai, C. Zhou, Q. Zhang, Q. Wan, L. Fu, J. Zhang, R. Liu, C. Cao, A. Pan, Y. Zhang and B. Zou, Nano Res., 3 (2010), 326–338.

187. R. Jothilakshmi, V. Ramakrishnan, R. Thangavel, J. Kumar, A. Saruac and M. Kuball, *J. Raman Spectrosc.*, 40 (2009), 556–561.
188. K. Vojisavljević, M. Šćepanović, T. Srećković, M. Grujić-Brojčin, Z. Branković and G. Branković, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 20 (2008), 475202.
189. R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang and M. J. Callahan, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 75 (2007), 165202.
190. A. Pimentel, D. Nunes, P. Duarte, V. Rodrigues, F. M. Costa, T. Monteiro, R. Martins and E. Fortunato, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014), 14629–14639.
191. M. Açıkgöz, M. D. Drahus, A. Ozarowski, J. van Tol, S. Weber and E. Erdem, *J. Phys.: Condens. Matter*, 26 (2014), 155803.
192. B. Xu and K. M. Poduska, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014), 17634–17639.
193. M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. St. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011), 2717–2730.
194. Md. R. Shakil, A. M. El-Sawy, H. Tasnim, A. G. Meguerdichian, J. Jin, J. P. Dubrosky and S. L. Suib, *Inorg. Chem.*, 57 (2018), 9977–9987.
195. R. Al-Gaashani, S. Radiman, A. R. Daud, N. Tabet and Y. Al-Douri, *Ceram. Int.*, 39 (2013), 2283–2292.
196. M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. St. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2010), 887–898.
197. V. Kumar, H. C. Swart, O. M. Ntwaeaborwa, R. E. Kroon, J. J. Terblans, S. K. K. Shaat, A. Yousif and M. M., Duvenhage, *Mater. Lett.*, 101 (2013), 57–60.
198. E. Murad and J. Cashion, *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and Their Industrial Utilization* (Springer, New York, 2004).
199. J. J. Beltrán, C. A. Barrero, and A. Punnoose, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (2015), 15284.
200. M. V. Limaye, S. B. Singh, R. Das, P. Poddar, and S. K. Kulkarni, *J. Solid State Chem.*, 184, 391 (2011).
201. K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40 (2001), L334.
202. R. Mantovan, H. P. Gunnlaugsson, K. Johnston, H. Masenda, T. E. Mølholt, D. Naidoo, M. Ncube, S. Shayestehaminzadeh, K. Bharuth-Ram, M. Fanciulli, H. P. Gíslason, G. Langouche, S. Ólafsson, L. M. C. Pereira, U. Wahl, P. Torelli, G. Weyer, *Adv. Electron. Mater.*, 1 (2015), 1400039.
203. H. P. Gunnlaugsson, K. Johnston, T. E. Mølholt, G. Weyer, R. Mantovan, H. Masenda, D. Naidoo, S. Ólafsson, K. Bharuth-Ram, H. P. Gíslason, G. Langouche, M. B. Madsen, and the ISOLDE Collaboration, *Appl. Phys. Lett.*, 100 (2012), 042109.
204. A. Mishra and D. Das, *Mater. Sci. Eng. B*, 171 (2010), 5-10.
205. M. Carvalho, L. Ferreira, R. Borges, and M. Godinho, *J. Solid State Chem.*, 185 (2012), 160.
206. S. Kumar, Y. J. Kim, B. H. Koo, S. K. Sharma, J. M. Vargas, M. Knobel, S. Gautam, K. H. Chae, D. K. Kim, Y. K. Kim, and C. G. Lee, *J. Appl. Phys.*, 105 (2009), 07C520.
207. E. Rita, U. Wahl, J. G. Correia, E. Alves, and J. C. Soares, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004), 4899 .
208. L. M. C. Pereira, U. Wahl, J. G. Correia, M. J. V. Bael, K. Temst, A. Vantomme, and J. P. Araújo, *J. Phys. Condens. Matter.*, 25 (2013), 416001.
209. R. Brand and G. L. Caër, *Nucl. Instrum. Methods B*, 34 (1988), 272.
210. G. F. Goya and E. R. Leite, *J. Phys. Condens. Matter.*, 15 (2003), 641.
211. Z. Ž. Lazarević, Č. Jovalekić, V. N. Ivanovski, A. Rečnik, A. Milutinović, B. Cekić, and N. Ž. Romčević, *J. Phys. Chem. Solids*, 75 (2014), 869.
212. S. K. Mandal, A. K. Das, T. K. Nath, and D. Karmakar, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006), 144105.
213. L. S. Vlasenko, *Appl. Magn. Reson.* 39 (2010), 103–111.

214. A. Sayari, L. El Mir and H. J. von Bardeleben, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 67 (2014), 10401.
215. X.-L. Li, X.-H. Xu, Z.-Y. Quan, J.-F. Guo, H.-S. Wu and G. A. Gehring, *J. Appl. Phys.*, 105 (2009), 103914.
216. N. G. Kakazey, T. V. Sreckovic and M. M. Ristic, *J. Mater. Sci.* , 32 (1997), 4619–4622.
217. A. J. Reddy, M. K. Kokila, H. Nagabhushana, S. C. Sharma, J. L. Rao, C. Shivakumara, B. M. Nagabhushana and R. P. S. Chakradhar, *Mater. Chem. Phys.*, 133 (2012), 876–883.
218. R. Kumar Singh and A. Srinivasan, *J. Magn. Magn. Mater.*, 322 (2010), 2018–2022.
219. S. K. S. Parashar, B. S. Murty, S. Repp, S. Weber and E. Erdem, *J. Appl. Phys.*, 111 (2012), 113712.
220. D. Flak, A. Braun, A. Vollmer and M. Rekas, *Sens. Actuators B*, 187 (2013), 347–355.
221. N. S. Han, H. S. Shim, J. H. Seo, S. Y. Kim, S. M. Park and J. K. Song, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010), 084306.
222. W. Yang, B. Zhang, Q. Zhang, L. Wang, B. Song, Y. Ding and C. P. Wong, *RSC Adv.*, 7 (2017), 11345–11354.
223. J. A. Navio, G. Colón, M. Macias, C. Real and M. I. Litter, *Appl. Catal. A: General*, 177 (1999), 111–120.
224. K. J. Kim and Y. R. Park, *J. Appl. Phys.*, 96 (2004), 4150.
225. H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu and W. Cai, *Adv. Funct. Mater.*, 20 (2010), 561–572.
226. N. H. Alvi, K. ul Hasan, O. Nur and M. Willander, *Nanoscale Res. Lett.*, 6 (2011), 130.
227. B. Jin and D. Wang, *J. Lumin.*, 132 (2012), 1879–1884.
228. C. H. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta and H. K. Cho, *J. Appl. Phys.*, 105 (2009), 013502.
229. X. Li, C. Gao, J. Wang, B. Lu, W. Chen, J. Song, S. Zhang, Z. Zhang, X. Pan and E. Xie, *J. Power Sources*, 214 (2012), 244–250.
230. J. R. Sadaf, M. Q. Israr, O. Nur, M. Willander, Y. Ding and Z. L. Wang, *Nanoscale Res. Lett.*, 6 (2011), 513.
231. I. Boukhoubza, M. Khenfouch, M. Achehboune, L. Leontie, A. C. Galca, M. Enculescu, A. Carlescu, M. Guerbouh, B. M. Mothudi, A. Jorio, I. Zorkani, *Nanomaterials*, 10 (8) (2020), 1532.
232. M. L. Dinesha, H. S. Jayanna, S. Ashoka, G. T. Chandrappa, *Journal of Alloys and Compounds*, 485 (1-2) (2009), 0–541.
233. H. Saadi, F. I. H. Rhouma, Z. Benzarti, Z. Bougrioua, S. Guermazi, K. Khirouni, *Research Bulletin*, 129(2020), 110884.
234. H. Zhou, Y. Shi, Q. Dong, J. Lin, A. Wang, T. Ma, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014), 20100–20106.
235. Z. Zhou, S. Wu, L. Qin, L. Li, L. Li and X. Li, *J. Mater. Chem. A*, 6 (2018), 15593–15602
236. A. R. C. Bredar, A. L. Chown, A. R. Burton, and B. H. Farnum, *ACS Appl. Energy Mater.*, 3 (2020), 66–98
237. D. Lee, R. Jacobs, Y. Jee, A. Seo, C. Sohn, A. V. Ievlev, O. S. Ovchinnikova, K. Huang, D. Morgan, H. N. Lee, *J. Phys. Chem. C*, 121 (46) (2017), 25651–25658.
238. M. S. Ansari, A. Banik, A. Kalita, P. K. Iyer, M. Qureshi, ***J. Mater. Chem. A***, 6 (2018), 15868-15887
239. J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction* (Taylor & Francis, London, 1993).
240. M. V. Limaye, S. B. Singh, R. Das, P. Poddar, and S. K. Kulkarni, *J. Solid State Chem.* 184 (2011), 391.

Biografija autora

Vladimir (Božidar) Rajić je rođen 31. 05. 1984. god. u Kragujevcu, Srbija. Osnovnu školu završio je u Lapovu, nakon čega je završio Drugu kragujevčku gimnaziju, opšti smer, u Kragujevcu. Osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju upisao je školske 2003/2004. Diplomski rad pod nazivom „Površinska modifikacija koloidnih nanočestica titanijum (IV) oksida bidentatnim derivatima benzena” odbranio je 2012. god. Master studije upisao je 2012. god, na Fakultetu za fizičku hemiju i odbranio master rad na temu „Sinteza i karakterizacija fotokatalitički aktivnog kompozita ZnO-PEO” 2013. god. i time stekao zvanje master fizikohemičar. Doktorske studije upisao je školske 2014. god. Kao volonter u Institutu tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti radio je od 2013-2018. god. Od juna 2018. god. zaposlen je na Institutu za nuklearne nauke „Vinča”, u Laboratoriji za atomsku fiziku, kao istraživač pripravnik na projektu pod nazivom „Fizički procesi sinteze novih nanostrukturnih materijala” (br. 17102), finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja. U zvanje istraživača saradnika izabran u februaru 2019. god. Jedan je od autora u tri rada objavljena u međunarodnim časopisima, od čega prvi autor u jednom naučnom radu. Aktivni je učesnik i u nekoliko međunarodnih bilateralnih projekata.

Rezultati kandidata vezani za rad na Tezi, objavljeni su u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21) u istaknutom međunarodnom časopisu (M22) i saopštenjima sa međunarodnih skupova:

1. **Rajić, Vladimir**; Stojković Simatović, Ivana; Veselinović, Ljiljana; Belošević Čavor, Jelena; Mirjana Novaković; Popović, Maja; Škapin, Srečo Davor; Mojović, Miloš; Stojadinović, Stevan; Rac, Vladislav; Janković Častvang, Ivona; Marković, Smilja; „*Bifunctional catalytic activity of Zn_{1-x}Fe_xO toward OER/ORR: Seeking an optimal stoichiometry*”, Physical Chemistry Chemical Physics, 38 (2020), 22078-22095. (M21)
2. Ivanovski, Valentin N.; Belošević-Čavor, Jelena; **Rajić, Vladimir**; Umićević, Ana; Marković, Smilja; Kusigerski, Vladan; Mitrić, Miodrag; Koteski, Vasil; „*A study of defect structures in Fe-alloyed ZnO: Morphology, magnetism, and hyperfine interactions*”, Journal of Applied Physics, 12 (2019), 125703. (M22)

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini

1. S. Marković, A. Stanković, **V. Rajić** and D. Uskoković, Optical and Catalytical Properties of Microwave Processed ZnO Powders, 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Physical Chemistry 2014., Proceedings, pp. 252-255.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu

1. Smilja Marković, **Vladimir Rajić**, Ivana Stojković Simatović, Ljiljana Veselinović, Jelena Belošević Čavor, Valentin N. Ivanovski, Mirjana Novaković, Srečo D. Škapin, Stevan Stojadinović, Vladislav Rac, Dragan P. Uskoković, Point defect-enhanced optical and photoelectrochemical water splitting activity of nanostructured Zn_{1-x}Fe_yO(1-x+1.5y), Twenty-first Annual Conference YUCOMAT 2019 & Eleventh World Round Table Conference on Sintering WRTCS 2019, Herceg Novi, Montenegro, September 2 – 6, 2019, Book of Abstracts, p. 54.
2. **V. Rajić**, S. Marković, M. Mitrić, V. Ivanovski, M. Mojović, D. S. Škapin, S. Stojadinović, S. Lević, V. Rac, D. Uskoković, *Synthesis and characterization of ZnO:Fe nanoparticles*, Fifteenth young researchers conference-materials science and engineering, 7-9 December 2016, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p 46.

3. **V. Rajić**, S. Marković, Lj. Veselinović, M. Mitrić, J. Belošević-Čavor, V. Ivanovski, V. Kusigerski, M. Mojović, S. D. Škapin, S. Stojadinović, S. Lević, V. Rac, D. Uskoković, *Crystal structure, optical and magnetic properties of ZnO:Fe nanoparticles*, Eighteenth Annual Conference, YUCOMAT 2016, Herceg Novi, Montenegro, September 5 – 10, 2016, Book of Abstracts, p. 66.
4. S. Marković, **V. Rajić**, Lj. Veselinović, J. Belošević-Čavor, S. D. Škapin, S. Stojadinović, V. Rac, S. Lević, M. Mojović, D. Uskoković, *Influence of point defects concentration on optical and photocatalytic properties of ZnO ceramics*, Eighteenth Annual Conference, YUCOMAT 2016, Herceg Novi, Montenegro, September 5 – 10, 2016, Book of Abstracts, p. 34.

Prilog 1

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora Vladimir Rajić

Broj indeksa 2013/0311

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Kristalna struktura, optička i magnetska svojstva nanočestica

$Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ ($0.06 \leq y/(1-x) \leq 0.27$)

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diploma prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio/la intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis autora

U Beogradu, _____

Prilog 2

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Vladimir Rajić

Broj indeksa 2013/0311

Studijski program Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju

Naslov rada Kristalna struktura, optička i magnetna svojstva nanočestica $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ ($0.06 \leq y/(1-x) \leq 0.27$)

Mentor dr Smilja Marković

prof. dr Nikola Cvjetičanin

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la radi pohranjivanja u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis autora

U Beogradu, _____

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Kristalna struktura, optička i magnena svojstva nanočestica
 $Zn_{1-x}Fe_xO_{(1-x+1.5y)}$ ($0.06 \leq y/(1-x) \leq 0.27$)

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerađivanja (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerađivanja (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci. Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

Potpis autora

U Beogradu, _____

1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.