

# Kvasivost tankih filmova sa ZnO nanožicama

---

**Babić, Ivana**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:568263>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-23**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**KVASIVOST TANKIH FILMOVA**  
**SA ZnO NANOŽICAMA**

**ZAVRŠNI RAD**

**IVANA BABIĆ**  
**Matični broj: 1126**  
**Split, rujan 2020.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**ZAŠTITA OKOLIŠA**

**KVASIVOST TANKIH FILMOVA**  
**SA ZnO NANOŽICAMA**

**ZAVRŠNI RAD**

**IVANA BABIĆ**  
**Matični broj: 1126**  
**Split, rujan 2020.**

**UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
ENVIRONMENTAL PROTECTION**

**WETTABILITY OF THIN FILMS  
WITH ZnO NANOWIRES**

**BACHELOR THESIS**

**IVANA BABIĆ**

**Parent number: 1126**

**Split, September 2020.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Magdy Lučić Lavčević

### KVASIVOST TANKIH FILMOVA SA ZnO NANOŽICAMA

Ivana Babić, 1126

**Sažetak:** Opisana je teorija kvašenja standardnih materijala, kao i mogućnosti kontrole stupnja kvašenja strukturiranjem površine. Vodoprivlačnost i vodoodbojnost su izmjerene na površinama filmova s nasumično orijentiranim i vertikalno poredanim ZnO nanožicama, naraslim putem istog hidrotermalnog postupka, ali na različitim predlojevima s klicama ZnO nanočestica. Morfologija predlojeva i nanožica analizirana je pretražnom elektronskom mikroskopijom i mjerenjima difrakcije rentgenskih zraka pri malom kutu upada. Utvrđena je korelacija između izmjerenih kutova kvašenja i ukupne morfologije uzoraka, koja definira hrapavost njihove površine. Pokazano je da se visok stupanj vodoodbojnosti može postići s 1D nanostrukturama, podešavanjem detalja njihove morfologije i prostornog uređenja.

**Ključne riječi:** ZnO, tanki filmovi, nanožice, vodoprivlačnost, vodoodbojnost, kvasivost

**Rad sadrži:** 30 stranica, 20 slika i 32 literaturna navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

- |  |               |
|--|---------------|
| 1. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović        | predsjednik   |
| 2. Doc. dr. sc. Miće Jakić                 | član          |
| 3. Izv. prof. dr. sc. Magdy Lučić Lavčević | član - mentor |

**Datum obrane:** 28.09.2020.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology**

**Undergraduate study of chemical technology:** Environmental protection

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28

**Mentor:** Magdi Lučić Lavčević, PhD, associate professor

### WETTABILITY OF THIN FILMS WITH ZnO NANOWIRES

Ivana Babić, 1126

**Abstract:** Wettability theory is described as well as the possibilities of wettability control. Hydrophilicity and hydrophobicity were measured on surfaces of films with randomly oriented and vertically ordered ZnO nanowires, grown by the same hydrothermal process, but on different seed layers. The morphology of seed layers and nanowires was analyzed by scanning electron microscopy and grazing incidence X-ray diffraction measurements. The correlation was estimated between the measured wetting angles and the overall sample morphology that defines the surface roughness. A high degree of hydrophobicity was achieved using 1D nanostructures, solely by adjusting their morphology and alignment.

**Keywords:** ZnO, thin films, nanowires, hydrophilicity, hydrophobicity, wettability

**Thesis contains:** 30 pages, 20 figures and 32 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

- |                               |   |
|-------------------------------|---|
| 1. Ladislav Vrsalović, PhD,   | full professor - chair                  |
| 2. Miće Jakić, PhD            | assistant professor - member            |
| 3. Magdy Lučić Lavčević, PhD, | associate professor member - supervisor |

**Defence date:** 28.09.2020.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in:** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Završni rad je izrađen na Zavodu za fiziku, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Magdy Lučić-Lavčević, u razdoblju od travnja do rujna 2020. godine.*



*Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Magdy Lučić-Lavčević na znanstvenim i stručnim savjetima, izuzetnom načinu prenošenja znanja, pažljivosti i temeljitosti u komunikaciji te pomoći pri izradi ovog završnog rada.*

*Posebne zahvale želim uputiti svojoj obitelji i prijateljima za pruženu podršku tijekom studiranja.*

## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

Objasniti pojmove i izložiti teorije kojima se opisuje kvasivost standardnih materijala te mogućnosti kontrole kvasivosti, posebice strukturiranjem hrapavosti površine. Analizirati vodoprivlačnost i vodoodbojnost površina s ZnO nanostrukturama. Na osnovi mjerenja pretražnom elektronskom mikroskopijom i rentgenskom difrakcijom, analizirati morfologiju uzoraka tankih ZnO filmova s nanožicama, naraslih hidrotermalnim postupkom na različitim ZnO predlojevima. Ispitati kvasivost površina odabranih uzoraka i komentirati eventualnu povezanost između izmjerenih kuteva kvašenja i detalja morfologije uzoraka.

## SAŽETAK

Opisana je teorija kvašenja standardnih materijala, kao i mogućnosti kontrole stupnja kvašenja strukturiranjem površine. Vodoprivlačnost i vodoodbojnost su izmjerene na površinama filmova s nasumično orijentiranim i vertikalno poredanim ZnO nanožicama, naraslim putem istog hidrotermalnog postupka, ali na različitim predlojevima s klicama ZnO nanočestica. Morfologija predlojeva i nanožica analizirana je pretražnom elektronskom mikroskopijom i mjerenjima difrakcije rentgenskih zraka pri malom kutu upada. Utvrđena je korelacija između izmjerenih kutova kvašenja i ukupne morfologije uzoraka, koja definira hrapavost njihove površine. Pokazano je da se visok stupanj vodoodbojnosti može postići s 1D nanostrukturama, podešavanjem detalja njihove morfologije i prostornog uređenja.

**Ključne riječi:** ZnO, filmovi, nanožice, vodoprivlačnost, vodoodbojnost, kvasivost

## **ABSTRACT**

Wettability theory is described as well as the possibilities of wettability control. Hydrophilicity and hydrophobicity were measured on surfaces of films with randomly oriented and vertically ordered ZnO nanowires, grown by the same hydrothermal process, but on different seed layers. The morphology of seed layers and nanowires was analyzed by scanning electron microscopy and grazing incidence X-ray diffraction measurements. The correlation was estimated between the measured wetting angles and the overall sample morphology that defines the surface roughness. A high degree of hydrophobicity was achieved using 1D nanostructures, solely by adjusting their morphology and alignment.

**Keywords:** ZnO, thin films, nanowires, hydrophilicity, hydrophobicity, wettability

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	<b>2</b>
2.1 Površinske pojave.....	2
2.2 Slobodna površinska energija .....	4
2.3 Kvašenje i kut kvašenja .....	5
2.4 Određivanje slobodne površinske energije .....	7
2.5 Nanostrukture i nanomaterijali cinkova oksida .....	9
2.6 Karakterizacija nanostruktura .....	12
2.6.1 Karakterizacija pretražnim elektronskim mikroskopom .....	13
2.6.2 Karakterizacija difrakcijom rentgenskog zračenja .....	16
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>18</b>
3.1 Priprava tankih filmova s odabranim ZnO nanostrukturama.....	18
3.2 Karakterizacija ZnO filmova .....	19
3.3 Mjerenje kuta kvašenja ZnO filmova .....	20
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>21</b>
4.1 SEM mjerenja i analiza.....	21
4.2 GIXRD mjerenja i analiza .....	23
4.3 Kut kvašenja filmova sa ZnO nanožicama .....	26
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>27</b>
<b>6. LITERATURA</b> .....	<b>28</b>

## 1. UVOD

Kvasivost je temeljno svojstvo površine čvrstih materijala, važno za način na koji one međudjeluju s fluidima. Važna je za mnoge aspekte svakodnevnog života, industrije i tehnologije. Kvasivost čvrste tvari ovisi o površinskoj energiji i geometrijskoj strukturi (hrapavosti) površine. Mnoge biljke i životinje su se prilagodile svojoj okolini tako da su razvile posebna svojstva kako bi kontrolirale kvasivost. Kvasivost je stupanj kvašenja. Nekad prilagodba traži dobro kvašenje, a često je potrebno upravo suprotno svojstvo – niski ili, čak, nikakav stupanj kvašenja. Među najpoznatijim primjerima, kojima se opisuje prirodno-biološko strukturiranje za kontrolu kvasivosti, su list lotosa, oko komarca, krilo leptira, ružina latica i stopalo macaklina. Za utvrđivanje stupnja kvašenja, odnosno za klasifikaciju kvasivosti, primarni je indikator tzv. površinski kontaktni kut. To je kut koji se formira na presjeku sučelja tekuće–kruto i tekuće–plinovito. Uobičajeno je da se naziva kutom kvašenja. Ako je fluid voda, materijale prema kontaktom kutu klasificiramo kao vodoprivlačne i vodoodbojne. Kontaktni kut manji od  $90^\circ$  indicira vodoprivlačno međudjelovanje, a veći od  $90^\circ$  vodoodbojno međudjelovanje [1]. Dobivanje materijala s površinom sa željenim stupnjem kvašenja predmet je mnogobrojnih znanstvenih i tehnoloških istraživanja. U novije vrijeme zanimljive su takozvane supervodoprivlačne površine (s kutom kvašenja manjim od  $5^\circ$ ) i supervodoodbojne površine (s kutom kvašenja većim od  $150^\circ$ ). Vodoprivlačne površine koriste se primjerice protiv zamagljivanja, kod filtracije, u biomedicini. Vodoodbojni slojevi imaju uistinu široki spektar primjene, ali se najčešće spominju kod postizanja samočišćenja na plastici, staklu, metalu, tekstilu i elektronicima. Mnogi istraživači potvrđuju da se svojstvo supervodoodbojnosti postiže kombinacijom niske površinske energije i specifične hrapavosti površine [2, 3].

Takva se specifična hrapavost površine uobičajeno (imitirajući navedene biološke prirodne primjere) postiže kombinacijom mikro- i nanostrukture na površini. Dakle, ciljana kvasivost površine postiže se kombinacijom struktura različitih dimenzija. U ovom radu je ispitivana mogućnost kontrole kvasivosti površine filmova samo sa ZnO nanožicama, koje su narasle putem hidrotermalnog postupka na različitim predlojevima s klicama ZnO nanočestica. Izmjereni su kutovi kvašenja na filmovima različite morfologije i uređenja, a morfologija je analizirana pretražnom elektronskom mikroskopijom i mjerenjima difrakcije rentgenskih zraka pri malom kutu upada.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1 Površinske pojave

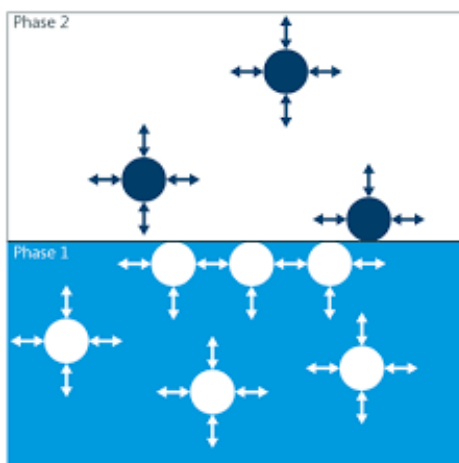
Površinske pojave su pojave na kontaktnim površinama između krutine i tekućine (S-L, engl. *Solid-Liquid*), krutine i plina (S-G, engl. *Solid-Gas*) te tekućine i plina (L-G, engl. *Liquid-Gas*). Slobodna površina označava područje između kondenzirane faze (S ili L) i plina, dok je međupovršina područje između dviju kondenziranih faza.

Površinske pojave poput kvašenja, razlijevanja i prodiranja nastaju, jer molekule ili druge čestice na samoj površini imaju veću energiju od čestica u unutrašnjosti tvari - kaže se da posjeduju slobodnu površinsku energiju. Tumače se silama kohezije i adhezije.

Kohezija je privlačna sila između susjednih čestica iste tvari, a silom adhezije se privlače čestice različitih tvari. Kohezijske ili adhezijske sile mogu se pripisati djelovanju primarnih i sekundarnih sila. Primarne sile su međudjelovanja kratkog doseg. Zbog njih nastaju kovalentne, metalne i ionske veze. U proučavanju adhezije važne su i sekundarne, takozvane van der Waalsove sile. Van der Waalsove sile uključuju disperzijske sile između induciranih dipola, Keesomove sile između permanentnih dipola i Debyeve sile između permanentnih dipola i induciranih dipola. Disperzijske sile obično su slabije od polarnih sila, univerzalne su prirode i prisutne su u svim materijalima i tvarima.

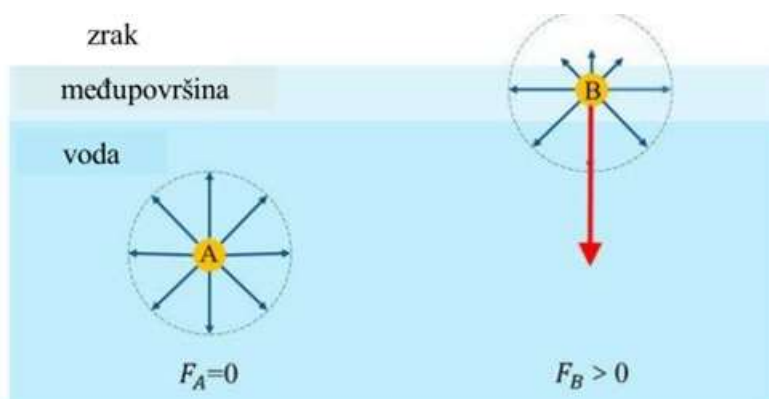
Na molekulu u unutrašnjosti sa svih strana djeluju sile drugih istovrsnih molekula i te sile se kompenziraju – ukupna sila na molekulu je jednaka nuli pa je ona u ravnoteži. U slučaju molekule na površini, te sile nisu kompenzirane, jer ona nije sa svih strana okružena istovrsnim molekulama. S gornje strane na česticu djeluju sile molekula tvari druge faze. Stoga rezultatna sila nije jednaka nuli (može djelovati prema unutrašnjosti tekućine ili prema vani).

Prikaz opisanih sila na molekule dan je na Slici 1.



**Slika 1.** Sile na molekulu u unutrašnjosti tvari i na površini [4]

Primjerice, rezultantna sila na površini tekućine je usmjerena prema unutrašnjosti tekućine (Slika 2).



**Slika 2.** Sile na molekulu u unutrašnjosti vode (A) i na površini (B) [5]

Zbog postojanja rezultantne sile, javlja se slobodna površinska energija i posljedično, napetost površine. Sila napetosti površine, ili površinska napetost je sila po jedinici duljine okomite na površinu. Ona djeluje okomito na površinu, kako bi je smanjila, a time bi smanjila i ukupnu energiju. Veličina sile ovisi o veličini sila kohezije, ali ovisi i o svojstvima adhezijskih sila. Kohezija je najjača u krutinama, a najslabija u plinovima.

Rad kohezije  $W_C$  je rad potreban za svladavanje privlačne sile između istovrsnih molekula kapljevine ili krutine. Rezultat obavljenog rada su dvije površine koje sada posjeduju vlastitu napetost površine  $\gamma$  [6].

Jedinični rad kohezije jednak je :

$$W_C = 2\gamma_1 \quad (2.1)$$



Rad adhezije  $W_A$  je rad potreban za svladavanje privlačne sile između dvije različite molekule unutar kapljevine ili krutine. Ekvivalentan je napetosti jedinične površine ( $\gamma_1 + \gamma_2$ ), umanjenoj za napetost jedinične međupovršine, ( $\gamma_{12}$ ):

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (2.2)$$

$W_A$  omogućava termodinamičko predviđanje jačine interakcija u kontaktu ili na međupovršini dviju faza.

Adsorpcijska teorija adhezije najznačajnija je i najšire prihvaćena teorija. Pretpostavlja dovoljno bliski kontakt dviju faza na molekularnoj razini, u smislu uspostavljanja interakcija između molekula i atoma na međupovršini dviju faza. Vrsta i jakost veza na međupovršini ovise o kemijskoj građi komponenata koje su u međusobnom kontaktu.

## 2.2 Slobodna površinska energija

Fowkes [7] pretpostavlja da se ukupna energija jedinične površine ( $\gamma$ ) sastoji od različitih komponenata energije površine od kojih svaka potječe od međumolekulnih i međuatomskih sila na njoj:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^p + \gamma^h + \gamma^\pi + \gamma^{ad} + \gamma^e + \dots \quad (2.3)$$

gdje određeni eksponent predstavlja:

$\gamma$ ; slobodnu energiju jedinične površine,

$d$ ; disperzijske sile,

$i$ ; sile između induciranih dipola,

$p$ ; sile između dipola,

$h$ ; vodikovu vezu,

$\pi$ ;  $\pi$  vezu,

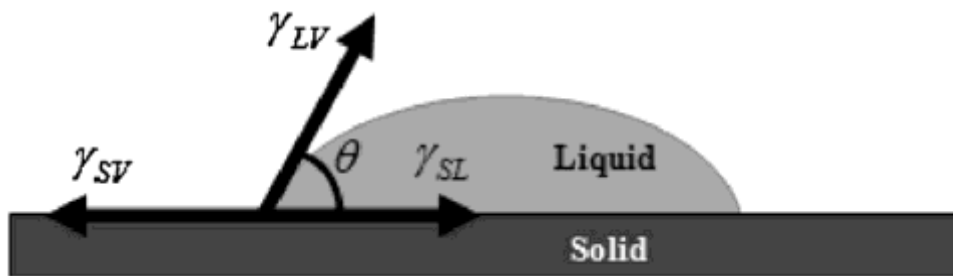
$ad$ ; akceptor-donor interakcije,

$e$ ; elektrostatske sile.

Ako se tekućina suspendira u drugi medij, poprimit će sferni oblik kako bi postigla niže energijsko stanje. Površinska energija tekućine po jedinici površine određuje se mjerenjem napetosti površine. Ove dvije veličine imaju jednaku numeričku vrijednost.

### 2.3 Kvašenje i kut kvašenja

Kvašenje nastaje uslijed smanjenja sila površinske napetosti. Tekućina kvasi krutinu, tek kad dolazi do smanjenja površinske napetosti. Kad tekućina smanjuje nekompenzirane površinske sile, razlije se po površini kako bi zauzela što veću površinu, jer na taj način smanjuje svoju površinsku napetost i površinsku napetost čvrste tvari. Različite krute površine se različito kvase istom tekućinom, a različite tekućine različito kvase iste krute tvari. Budući da je napetost površine tekućina manja nego kod čvrstih tvari, tekućine najčešće kvase krutine. Voda kao vrlo polarna tekućina ne kvasi nepolarne krutine (parafin, vosak, masne površine). Kap tekućine na ravnoj krutoj površini može se razliti preko površine ili preostati kao kap na površini i zatvarati određeni kut s površinom. Jednostavna, kvantitativna metoda određivanja relativnog stupnja interakcije tekućine s čvrstom površinom je mjerenje kuta kvašenja, tj. kontaktnog kuta kapi vode na krutoj podlozi (Slika 3).



Slika 3. Shematski prikaz određivanja kontaktnog kuta ( $\theta$ ) [8]

Sile površinske napetosti u ravnoteži opisuje Youngova jednačba [9]:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.4)$$

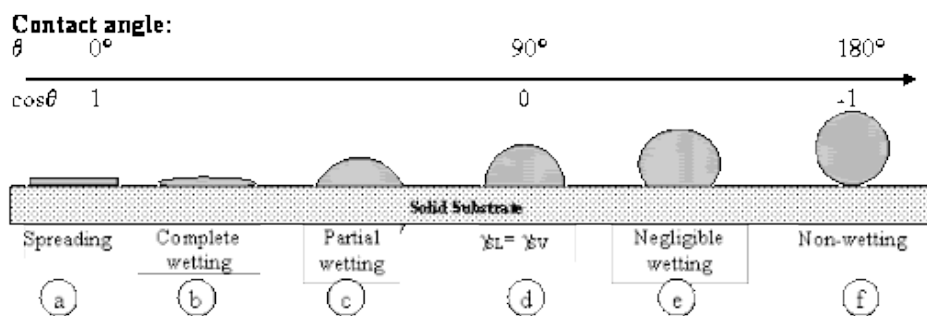
iz koje možemo izračunati  $\cos \theta$ :

$$\cos \theta = (\gamma_{SV} + \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (2.5)$$

Young-Dupréova jednačba (2.5) dobiva se povezivanjem Youngove jednačbe (2.4) i Dupréove jednačbe (2.6) za rad adhezije. Ovim izrazom prikazan je odnos između veličine kontaktnog kuta kvašenja i jakosti interakcija adhezije.

$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (2.6)$$

S obzirom na oblik koji formiraju kapi tekućine na površini čvrste tvari, možemo zaključiti o kvasivosti tvari, odnosno stupnju kvašenja (Slika 4).



Slika 4. Kontaktni kut između kapi i krutine [10]

Ako je tekućina voda, a kontaktni kut s površinom manji od  $90^\circ$ , površinu smatramo vodoprivlačnom zbog približno jednakih interaktivnih sila između vode i površine. U slučaju da se voda širi po površini i kontaktni kut s podlogom iznosi manje od  $5^\circ$ , tada površinu smatramo supervodoprivlačnom. Smanjenjem vodoprivlačnosti povećava se kontaktni kut vode s površinom. Površine koje imaju kontaktni kut veći od  $90^\circ$  smatramo vodoodbojnim površinama. Kontaktni kut može iznositi i više od  $150^\circ$ , a takve površine se opisuju kao supervodoodbojne. Takve površine imaju svojstvo ne-kvašenja. Nekima od njih može se pridružiti i pojam „lotosovog učinka“ (Slika 5).



Slika 5. Lotosov list s kapima vode [11]

Polarna tekućina kvasit će polarnu krutinu. Tekućine niske površinske napetosti kvasit će krutine visoke površinske energije, ali tekućine visoke površinske napetosti neće kvasiti površine niže energije. Tekućina niske površinske napetosti može samo kvasiti i „vezati se“ za krutinu visoke energije površine, ukoliko su intermolekularne sile između krutine i tekućine slične onima u tekućini.

## 2.4 Određivanje slobodne površinske energije

Postoji više matematičkih modela proračunavanja slobodne energije površine.

Postoji više matematičkih modela proračunavanja slobodne energije površine.

U povijesti je vrlo često korištena definicija površinske energije po Zismanu, koji definira da je jedinična površinska energija krutine jednaka površinskoj napetosti tekućine koja ima najveću površinsku napetost, tj. one koja će krutinu potpuno kvasiti - s kutom kvašenja jednakim nuli.

Općenito Zismanova teorija se najbolje primjenjuje na nepolarne površine (npr. polimere). Međutim, ako je površina krutine čak i jedva polarna, Zismanov model, koji pretpostavlja jednokomponentnu energiju, postaje neadekvatan. U nastavku su primjeri teorija s dvokomponentnim i trokomponentnim energijama, koje donekle obuhvaćaju i polarne površine.

Owens-Wendtov [12] model se zasniva na pretpostavci aditivnosti slobodne energije površine, tj. da je slobodna energija čiste faze i jednaka sumi doprinosa disperzijske  $d$  i  $\gamma_i^d$  i polarne komponente  $p$  i  $\gamma_i^p$ , slobodne energije površine.

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (2.7)$$

Owens-Wendtov model uključuje i pretpostavku prema kojoj je slobodna površinska energija jedinične međupovršine kruto-tekućina  $\gamma_{SL}$ , jednaka geometrijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza,  $S$  i  $L$  koje su međusobno u kontaktu:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (2.8)$$

Jednadžba modela dobiva se uvođenjem pretpostavke u Youngovu jednadžbu (2.9):

$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (2.9)$$

Uvođenjem pretpostavke u Youngovu jednadžbu, definira se slobodna energija jedinične površine krutine  $\gamma_s$ , uz pretpostavku da je poznata vrijednost slobodne energije jedinične površine tekućine  $\gamma_{LV}$  i dobiva se izraz:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \quad (2.10)$$

Wu [13] predlaže model koji uz pretpostavku aditivnosti komponenata uključuje i pretpostavku da je slobodna energija jedinične međupovršine jednaka harmonijskoj sredini slobodnih energija površine faza  $S$  i  $L$  koje su međusobno u kontaktu:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4\gamma_S^d \gamma_L^d / (\gamma_S^d + \gamma_L^d) - 4\gamma_S^p \gamma_L^p / (\gamma_S^p + \gamma_L^p) \quad (2.11)$$

Uvođenjem ove pretpostavke u Youngovu jednadžbu, dobivamo novi izraz za slobodnu energiju površine krutine:

$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 4\gamma_S^d \gamma_L^d / (\gamma_S^d + \gamma_L^d) + 4\gamma_S^p \gamma_L^p / (\gamma_S^p + \gamma_L^p) \quad (2.12)$$

Iako prethodni modeli dobro opisuju disperzijske sile, a možda i neke polarne (Debye i Keesomove sile), oni nisu tako dobri za kiselo-bazne i vodikove veze. Zato, Van Oss i suradnici predlažu drugu kombinaciju energija površine [7].

Polarne (Keesom i Debye) sile su često slabe, i mogu biti uključene u disperzijski doprinos. „Kombinirani“ doprinos označava se s  $LW$  - Lifshitz-van der Waals. Dodatno, ovdje su prisutne interakcije kratkog-djelovanja (SR-short-range), koje su uzrokovane kiselo-baznim interakcijama (vodikove veze su vrsta kiselo-baznih interakcija). Fowkes, a zatim van Oss i suradnici predložili su definiciju slobodne energije jedinične površine tvari prema jednadžbi (2.13) [7]:

$$\gamma_i = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (2.13)$$

gdje je  $\gamma^{LW}$  - Lifshitzov parametar slobodne energije površine,  $\gamma^{AB}$  - kiselo-bazni doprinos slobodnoj energiji površine.

Kiselo-bazni doprinos znatno je veći od polarne komponente jer prema sljedećoj relaciji uključuje, osim polarnih, Keesomove dipol-dipol interakcije, vodikove i ostale veze [7]:

$$\gamma^{AB} = \gamma^p + \gamma^{ind} + \gamma^H + \dots \quad (2.14)$$

Kiselo-bazna teorija razvila se na pretpostavkama, koje je definirao Lewis, da tvari u kontaktu mogu biti elektron par donori ili/i elektron par akceptori. Sukladno Lewisovim pretpostavkama definirane su komponente slobodne energije jedinične površine tvari. To su:  $\gamma^{LW}$  - Lifshitzov parametar,  $\gamma^+$  - kiseli parametar,  $\gamma^-$  - bazni parametar slobodne energije.

Korištenjem ovih parametara definirani su doprinosi Lifshitzovog parametra međupovršine i kiselo-baznog karaktera tvari ukupnim interakcijama na međupovršini.

Slobodna površinska energija jedinične površine izražava se prema jednadžbi (2.15):

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ij}^{LW} + \gamma_{ij}^{AB}, \quad (2.15)$$

gdje vrijedi:

$$\gamma_{ij}^{LW} = \left( \sqrt{\gamma_i^{LW} - \gamma_j^{LW}} \right)^2 \quad (2.16)$$

Također, možemo izraziti član  $\gamma_{ij}^{AB}$ , preko kiselih i baznih parametara slobodne energije jedinične površine:

$$\gamma_{ij}^{AB} = 2 \left( \sqrt{\gamma_i^+ - \gamma_j^+} \right) \left( \sqrt{\gamma_i^- - \gamma_j^-} \right) \quad (2.17)$$

Iz čega kao konačan produkt izvoda slijedi:

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2 \left( \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right) \quad (2.18)$$

Kombiniranjem jednadžbi kiselo-bazne teorije s Youngovom jednadžbom dobiva se model kiselo-bazne teorije prema (2.18) jednadžbi.

Zaključno, vrijednost površinske energije ispitivanog uzorka određuje se temeljem poznavanja kontaktnog kuta kapi na površini uzorka, vrijednosti energije površine testnih tekućina i primjene odgovarajućeg matematičkog modela. Za određivanje površinske energije ključno je, dakle, mjerenje kontaktnog kuta.

## 2.5 Nanostrukture i nanomaterijali cinkova oksida

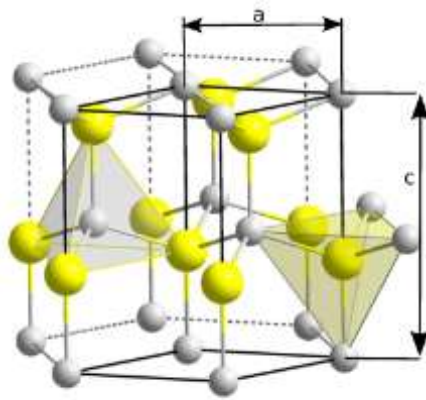
Nanostrukturiranim materijalima ili nanomaterijalima se smatraju jednokomponentni ili višekomponentni materijali, kod kojih se barem jedna dimenzija komponente mjeri nanometarskom skalom. Komponente mogu biti različite nanostrukture poput nanokuglica, nanožica, nanoštapova, nanocjevčica i nanopločica. Nanostrukture se mogu koristiti poput klasičnih materijala – suspendirane ili imobilizirane. Imobilizirane nanostrukture mogu graditi film na nosaču-podlozi, a moguće je kao nosače graditi hijerarhijske i porozne strukture i kompozite. Nanokristalinični materijali također spadaju u klasu nanomaterijala, jer su zapravo polikristali složeni od monokristalnih domena (kristalita) nanometarske veličine. Dva

najznačajnija svojstva koja pokazuju nanomaterijali su povećana relativna površina i kvantni efekti. Kako se čestice smanjuje veličina, veći udio atoma je na površini. Tako materijali s česticama nanometarske veličine imaju mnogo veću površinu po jedinici mase (ili volumena) od onih s većim česticama. U određenim slučajevima to znači da će određena masa materijala u formi nanočestica biti puno reaktivnija nego ista masa materijala koji se sastoji od većih čestica. Ovaj efekt povećanja površine u sinergiji s kvantnim efektima jako utječe na optička, električna i magnetska svojstva materijala, pogotovo kad se dimenzije približavaju donjem kraju nanoskale.

Pri proizvodnji nanomaterijala koriste se dva pristupa: takozvani „top-down“, pri kojem se mikrostruktura pretvara u nanostrukturu, npr. mljevenjem, plastičnom deformacijom, ili litografijom te „bottom-up“, pri kojem se nanostruktura stvara tako da se slaže „atom po atom“, odnosno „sloj po sloj“. Uobičajene „bottom-up“ metode su rasprašivanje, spinsko nanošenje, nanošenje uranjanjem i taloženje iz prekursorskih sustava. Veća kontrola gustoće i organizacije čestica na površini načelno se zasnivaju se na vakuumskim preparacijama. Najpoznatije su kemijsko nanošenje iz parovite faze (CVD, engl. *Chemical Vapor deposition*), fizičko nanošenje iz parovite faze (PVD – engl. *Physical Vapor Deposition*), magnetronsko rasprašivanje (engl. *Magnetron Sputtering Deposition*) i nanošenje atomskih slojeva (ALD, engl. *Atomic Layer Deposition*). U PVD grupu svrstava se i metoda kojom su nanoseni ZnO predlojevi za rast nanožica. To je metoda isparavanja potpomognuta elektronskim snopom (engl. *Electron beam evaporation method*). Za rast nanožica upotrebljeno je taloženje iz prekursorske otopine niskotemperaturnom hidrotermalnom metodom.

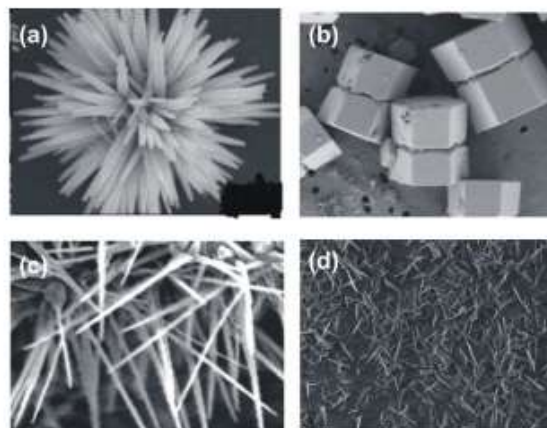
Danas se istraživanja vrše nad različitim vrstama nanostrukture - poput oksidnih, metalnih i polimernih. Među njima, velika pozornost je usmjerena prema nanostrukturama metalnih oksida, posebice cinkovog oksida zbog različitosti oblika, funkcionalnosti i jedinstvenih svojstava.

Cinkov oksid [14] je II – VI poluvodič s energijskim procjepom od 3.2 eV i indeksom loma približno 2 u vidljivom dijelu spektra. Kristalizira u tri različite strukture: heksagonalnoj vurcitolnoj, kubičnoj sfaleritnoj i (rijetko) u kubičnoj strukturi kamene soli. Heksagonalna struktura vurcitolna najstabilnija je i najčešća, u normalnim uvjetima tlaka i temperature. Prikazi strukture vurcitolna i njegove jedinične ćelije su na Slici 6.



**Slika 6.** Heksagonska struktura vrucita [15]

Mnogobrojne ZnO nanostrukture formiraju se kao 0-dimenzijske (0D), 1-dimenzijske (1D), 2-dimenzijske (2D) i 3-dimenzijske (3D). Primjeri ZnO nanostrukture dani su na Slici 7. 0D strukture su kvantne točke, 1D strukture čine najveću skupinu, a podrazumijevaju primjerice nanoštapove, nanožice, nanovrpce, dok nanolistovi i nanoploče, predstavljaju 2D strukture. Nanocvjetovi i pahuljice spadaju primjerice u 3D strukture.



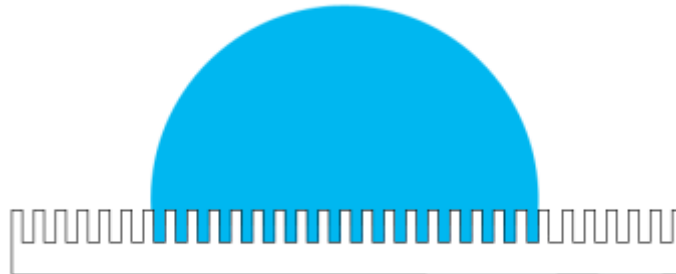
**Slika 7.** Primjeri struktura ZnO: cvijet (a); dvostruki štapovi (b); žice (c,d) [16]

Ono što karakterizira ZnO nanostrukture jest niska toksičnost, biokompatibilnost te biorazgradljivost. ZnO zrna imaju tendenciju da izrastu u 1D nanostrukture u obliku štapova ili žica izduženih u smjeru c-osi, zbog anizotropnosti jedinične ćelije (Slika 7. b). Posebice su nanostrukture u obliku nanožica zanimljive za izradu senzora, laserskih dioda, solarnih ćelija, optičkih, električnih i elektroničkih uređaja te za uporabu u biomedicini i zaštiti okoliša [17].

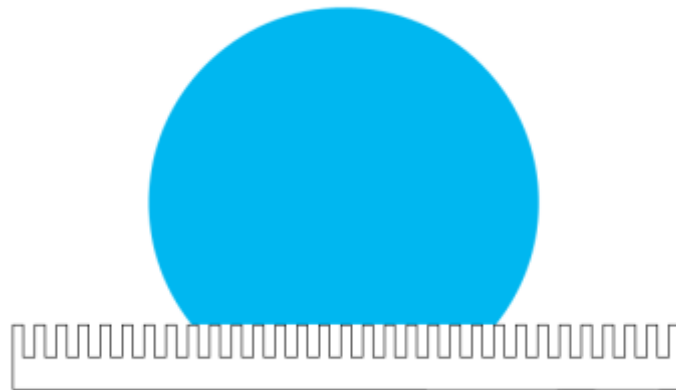
Za velik dio tih primjena važna je mogućnost kontrole kvasivosti njihove površine. Kod hrapavih površina, dolazi do odstupanja od idealnih uvjeta koje predviđa Youngov model. Hrapave površine mogu se podijeliti u homogene i heterogene. Pri kvašenju homogene



površine kapljevina ispunjava utore hrapave površine. Heterogena površina ima kombinirane „utore“ – važan primjer je površina sastavljena neravnina materijala ispunjenih zrakom. Takve površine imaju različite učinke na kut kvašenja. Model koji opisuje prvi slučaj je Wenzelov, a drugi Cassie-Baxterov [18]. Modeli su prikazani na Slikama 8 i 9.



**Slika 8.** Wenzelov model [19]



**Slika 9.** Cassie–Baxterov model [20]

Filmovi s nanožicama mogu imati različite teksture površine, koje ovise o čitavom nizu faktora, a odnose se na morfologiju žica, njihov prostorni raspored, svojstva podloge, površinsku energiju, eventualnu polarnost faceta. Naprimjer, vurcitna struktura ZnO nema centralnu simetriju pa facete imaju različitu polarnost. Polarne facete karakterizira velika, a nepolarne mala površinska energija. S obzirom na preferencijalni rast duž c-osi, nepolarne facete su dominantne pa određene morfologije i konfiguracije dovode do hidrofobnosti. Stoga je za analizu jako važna precizna karakterizacija uzoraka.

## 2.6 Karakterizacija nanostrukture

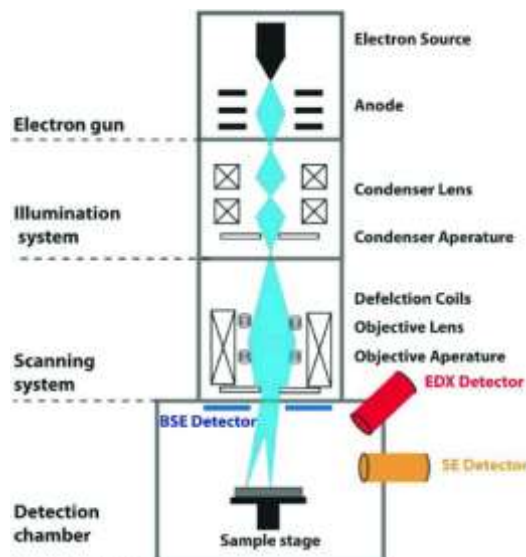
U upotrebi je više metoda karakterizacije, a da bi analiza bila što potpunija, metode se kombiniraju. Analiza morfologije se za sve materijale pa i za nanomaterijale standardno zasniva na upotrebi rentgenskih zraka te na rezultatima mikroskopskih mjerenja velike

različnosti. U ovom radu primijenjena je difrakcija rentgenskih zraka pri malom kutu upada. Od mikroskopa, najčešće se koriste mikroskopi atomskih sila (AFM, engl. *Atomic Force Microscopy*) te elektronski mikroskopi. Najpopularniji su transmisijski (TEM, engl. *Transmission Electron Microscopy*) i pretražni (SEM, engl. *Scanning Electron Microscopy*) elektronski mikroskop. Osnovna razlika između ovih mikroskopskih metoda je u načinu stvaranja slike. U fokusu ovog rada su površine uzoraka snimljenih pretražnim mikroskopom.

### 2.6.1 Karakterizacija pretražnim elektronskim mikroskopom

Pretražni elektronski mikroskop (SEM, engl. *Scanning electron microscope*) vrsta je elektronskog mikroskopa koji stvara slike uzorka pretraživanjem površine fokusiranim snopom elektrona. Elektroni u interakciji s atomima u uzorku proizvode različite signale koji sadrže informacije o površinskoj topografiji i sastavu uzorka. Snop elektrona skenira se u rasterskom uzorku, a položaj snopa kombinira se s intenzitetom otkrivenog signala kako bi se dobila slika. Najčešće se sekundarni elektroni, koje emitiraju atomi pobuđeni snopom elektrona, detektiraju pomoću sekundarnog elektronskog detektora. Broj sekundarnih elektrona koji se mogu detektirati, a time i intenzitet signala, ovisi, između ostalog, o topografiji uzorka. SEM može postići razlučivost bolju od 1 nanometra.

Komponente i konstrukcija SEM-a prikazane su na Slici 10:



Slika 10. Komponente pretražnog elektronskog mikroskopa [21]

Uzorci se načelno promatraju u visokom vakuumu, ali se vakuum, a također i temperatura, tlak i drugi specifični uvjeti mjerenja mogu prilagoditi pomoću dodatnih specijaliziranih instrumenata [22].

SEM se sastoji od elektronskog topa, elektromagnetskih leća, detektora, te komore za uzorke.

### *Elektronski top*

Elektronski top radi na principu termičke emisije ili emisije poljem elektrona. (U ovom radu korišten je mikroskop s emisijom polja). Elektronski top sastoji se od katode, Wheneltonovog cilindra i anode. Prolaskom struje kroz katodu, katoda se zagrijava. Pri dovoljno visokoj temperaturi elektroni dobivaju potrebnu energiju (izlazni rad) i dolazi do emisije elektrona.

Niža temperatura kod katode označava manju jakost struje koja prolazi kroz katodu. Katoda od volframa se najčešće koristi zbog dugog vijeka trajanja. Katoda i Wheneltonov cilindar se nalaze na negativnom potencijalu dok je anoda uzemljena. Ova razlika potencijala naziva se ubrzavajući potencijal i iznosi 5-50 kV [23].

Dodavanjem otpornika između katode i Wehneltonovog cilindra, katoda će biti na neznatno višem potencijalu od Wehneltonovog cilindra (oko 200 V). Novonastalo električno polje između različitih dijelova elektronskog topa djeluje kao konvergentna leća (pre-fokusirajuća leća). Snop je fokusiran ispred anode i prolazi kroz otvor na anodi [24]. Sistem elektromagnetskih leća umanjuje snop i konačni dijametar snopa (probe) na uzorku je svega 2-10 nm [25].

### *Elektromagnetske leće*

Elektromagnetske leće se dijele na elektrostatske i magnetske. Elektrostatska leća djeluje na snop elektrona jednolike brzine kao leća optičkog mikroskopa na snop monokromatske svjetlosti.

Prednost elektrostatskih leća je mala dimenzija i mali vremenski interval skretanja snopa elektrona. Nedostaci su vezani uz vodljivu površinu. Vodljiva površina mora biti blizu snopa elektrona da bi proizvela električno polje visokog intenziteta, mora biti dobro definirana i izrazito glatka. Uz to površina je osjetljiva na onečišćenje. U današnjim izvedbama SEM-a elektrostatske leće se koriste samo kod elektronskog topa. Kondenzorska leća i leća objektivna su magnetske leće.

Magnetsko polje proizvode cilindrične zavojnice (solenoidi). U SEM-u se magnetska leća se smješta unutar debelog feromagnetičnog cilindra (željezo). Jakost magnetskog polja proporcionalna je broju zavoja  $N$  i struji  $I$  kroz zavojnicu. Mijenjanjem jakosti struje  $I$  kroz zavojnicu mijenja se i jakost leće.

## *Detektori*

Govoreći samo o jednoj vrsti elektronskog mikroskopa; skenirajućem elektronskom mikroskopu s emisijom polja ili FE-SEM razlikujemo. FE-SEM mikroskop opremljen je sljedećim detektorima: detektor sekundarnih elektrona za topografsku analizu površine uzoraka; detektor povratno raspršenih elektrona za prikaz kontrasta između područja s različitim kemijskim sastavom i detektor X-zraka za kvalitativnu i kvantitativnu kemijsku analizu uzoraka. FE-SEM namijenjen je uvidu u strukturu površine materijala sve do nanometarske razine, uz povećanje od milijun puta. FE-SEM je SEM, ali umjesto klasične katode, emisija elektrona se postiže pomoću jakih polja.

## *Komora za uzorke*

Komora za uzorke je mjesto postavljanja uzorka koji se ispituje. Budući da uzorak mora biti potpuno nepomičan da bi mikroskop mogao stvoriti jasne slike, komora za uzorke mora biti vrlo čvrsta i izolirana od vibracija. Ovi mikroskopi su toliko osjetljivi na vibracije da su često instalirani u prizemlju zgrade. Komore za uzorke također imaju sposobnost manipulacije uzorkom, tj. mogu ga postavljati pod različite kutove i pomicati ga kako bi istraživači snimili različite slike.

Dvije vrste elektrona - elektroni raspršeni prema natrag (BSE, engl. *Back scattering electrons*) i sekundarni elektroni (SE, engl. *Secondary electrons*) - predstavljaju dvije osnovne vrste signala kod SEM snimanja.

Elektroni raspršeni prema natrag odbijaju se unatrag nakon elastičnih međudjelovanja snopa i uzorka. Sekundarni elektroni, međutim, potječu od atoma uzorka. Rezultat su neelastičnih međudjelovanja između snopa i uzorka. BSE potječu iz dubljih područja uzorka, dok SE potječu iz površinskih područja. Stoga BSE i SE nose različite vrste informacija. BSE slike pokazuju visoku osjetljivost na razlike u atomskom broju; što je veći atomski broj, to se materijal svjetlije prikazuje na slici. SE slike mogu pružiti detaljnije podatke o površini.

Ova vrsta elektrona potječe iz širokog područja unutar volumena interakcije. Rezultat su elastičnih sudara elektrona s atomima, što rezultira promjenom putanje elektrona. Broj povratno raspršenih elektrona koji dopijevaju u detektor proporcionalan je njihovom Z broju. Ova ovisnost broja BSE o atomskom broju pomaže nam razlikovati različite faze, pružajući slike koje nose informacije o sastavu uzorka. Štoviše, BSE slike također mogu pružiti dragocjene informacije o kristalografiji, topografiji i magnetskom polju uzorka.

Sekundarni elektroni potječu s površinskih ili bliskopovršinskih područja uzorka. Rezultat su neelastičnih interakcija između primarnog elektronskog snopa i uzorka i imaju nižu energiju od povratno raspršenih elektrona. Sekundarni elektroni vrlo su korisni za inspekciju topografije površine uzorka.

### 2.6.2 Karakterizacija difrakcijom rentgenskog zračenja

Rentgenske ili X-zrake su oblik visokoenergetskog elektromagnetskog zračenja. Većina zraka ima valnu duljinu u rasponu od 10 pm do 10 nm, što odgovara frekvencijama u rasponu od 30 PHz do 30 EHz i energijama u rasponu od 124 eV do 124 keV. Valne duljine rentgenskih zraka kraće su od UV zraka i obično duže od gama zraka. Rentgenski fotoni nose dovoljno energije da ioniziraju atome i poremete molekularne veze. Zbog toga je vrsta ionizirajućeg zračenja.

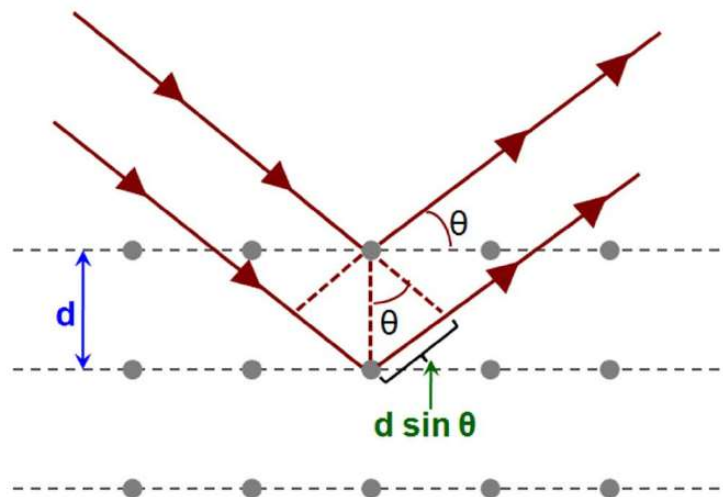
Rentgenske zrake se mogu generirati rentgenskom cijevi, tj. vakuumskom cijevi koja koristi visoki napon za ubrzavanje elektrona oslobođenih vrućom katodom do velike brzine. Elektroni velike brzine sudaraju se s metalnom metom, anodom, stvarajući zračenje.

Rendgenske zrake s visokim energijama fotona (iznad 5–10 keV, ispod valne duljine 0,2–0,1 nm) nazivaju se tvrdim, dok se zrake s nižom energijom (i duljom valnom duljinom) nazivaju mekim rentgenskim zrakama [26]. Budući da su valne duljine rentgenskih zraka reda veličine atoma, koriste se za određivanje strukture kristala. Naime, u kristalima su atomi poredani u periodične nizove. Kao što oceanski val koji udara u svjetionik proizvodi sekundarne kružne valove koji proizlaze iz svjetionika, tako i elektron nakon što ga pobudi rentgensko elektromagnetsko zračenje, stvara sekundarno zračenje – sferne elektromagnetske valove sa središtem u elektronu. Pojavu možemo prikazati rentgenskim zrakama koje se difraktiraju (ogibaju) na ravninama kristala, koje čine periodično raspoređeni atomi. Difraktirane zrake se, zbog destruktivne interferencije, međusobno poništavaju u većini smjerova, ali konstruktivno interferiraju u nekoliko specifičnih pravaca, određenih Braggovim zakonom:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.19)$$

Ovdje je  $d$  razmak između difrakcijskih kristalnih ravnina,  $\theta$  je upadni kut, a  $\lambda$  je valna duljina snopa;  $n$  je cijeli broj [27].

Na Slici 11. prikazan je snop upadnih i difraktiranih rentgenskih zraka na kristalu te se mogu očitati uvjeti za konstruktivnu interferenciju.



**Slika 11.** Prikaz difrakcije rentgenskih zraka na kristalu (uz Braggov zakon) [28]

Mjerenjem kutova i intenziteta difraktiranih zraka, kristalograf može stvoriti trodimenzionalnu sliku gustoće elektrona unutar kristala. Iz ove elektronske gustoće mogu se odrediti srednji položaji atoma u kristalu, kemijske veze te dobiti razne druge informacije.

Eksperimenti difrakcije mogu se izvoditi tako da upadni snop rentgenskih zraka snop prolazi kroz uzorak, ali i tako da pada na površinu uzorka pod vrlo malim upadnim kutom, čime se postiže kontrola nad putem zrake u uzorku i izbjegava jaka apsorpcija podloge kod tankih filmova. Za takvu alternativnu geometriju mjerenja često je potreban monokromatski snop rentgenskih zraka visokog sjaja i intenziteta. Rentgenska cijev ne zadovoljava u potpunosti te uvjete pa se koriste sinkrotronski izvori rentgenskog zračenja. Za opisanu karakterizaciju naših uzoraka rentgenskim zrakama korišteno je upravo rentgensko zračenje sinkrotronskog izvora.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1 Priprava tankih filmova s odabranim ZnO nanostrukturama

Filmovi sa ZnO nanožicama dobiveni su niskotemperaturnom hidrotermalnom metodom. Metoda se zasniva na principu da se heteronukleacija na podlogama pojavljuje lakše pri određenim omjerima saturacije nego kod homogene otopine. Mijenjanjem uvjeta pripreme, poput vrste podloge, temperature, koncentracije prekursora i vremena rasta, može se utjecaji na sveukupnu morfologiju nanostrukture u filmovima naraslim na podlogama.

U ovom radu odgovarajući izbor podloge, odnosno predloja, utjecao je na morfologiju nanožica [29]. Ostali uvjeti pripreme (koncentracija prekursora, temperatura i vrijeme reakcije), odabrani slijedom preliminarnih eksperimenata, bili su konstantni.

Pripremljena su dva tipa ZnO filmova. Prvom tipu pripadaju ZnO filmovi s nanožicama, koje su rasle na predloju od nanočestica, nanesenom na staklenu pločicu. Kod drugog tipa predloj za rast nanožica bile su nanočestice nanešene na pločicu od monokristalnog silicija određene kristalografske orijentacije (100 ili 111). Staklene i silicijske pločice očišćene su standardnim procedurama.

Predlojevi koji su upotrebljeni kao podloge za rast ZnO nanožica su zapravo ZnO nanočestice, koje su nataložene metodom isparavanja potpomognutog elektronskim snopom (engl. *Electron beam evaporation method*). Kod ove se metode elektronskim snopom, nastalim na katodi pri visokom vakuumu, bombardira anoda, koju čini uzorak, (u našem slučaju polikristalni ZnO velike čistoće). Atomi uzorka se, prešavši u plinovito stanje, talože na podlozi. U ovom radu uzorci su nataloženi na staklenim i silicijskim pločicama u evaporacijskoj komori pod tlakom od  $9 \times 10^{-5}$  Torr.

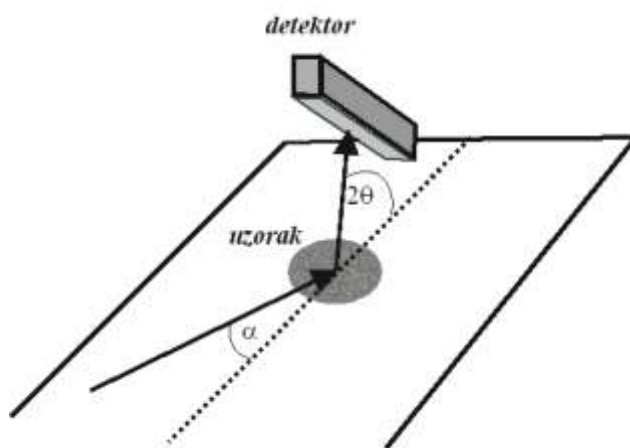
Variranjem temperature pločica te brzine i vremena rasta, nataloženi su slojevi različite morfologije i debljine (reda veličine 100 nm). Ovako dobivene ZnO nanočestice u tankim slojevima na staklenim ili silicijskim pločicama, u daljnjoj proceduri služile su kao klice za naknadni rast ZnO nanožica hidrotermalnom depozicijom. Zbog toga se nazivaju predlojevima, ili slojevima s klicama. Naime, nakon što su nataloženi na pločice i naknadno grijani na blago povišenoj temperaturi, predlojevi su uronjeni u otopinu za formiranje ZnO nanožica.

Otopina prekursora pripravljena je miješanjem  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , uz konstantan omjer. Sve su kemikalije bile analitičke čistoće i nisu dodatno pročišćavane. Reakcija se odvijala u zatvorenim posudicama s uronjenim podlogama, pri koncentraciji 0.1M i temperaturi od 358K. Nakon rasta filmovi s nanožicama su isprani destiliranom vodom nekoliko puta kako bi se uklonile preostale soli i amino kompleksi te su konačno osušeni na zraku pri povišenoj temperaturi.

### 3.2 Karakterizacija ZnO filmova

Uvid u opću morfologiju prepariranih filmova napravljen je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa FE-SEM Jeol 7000F. Istom metodom ispitana je i morfologija predslojeva ZnO.

Daljnja analiza morfologije ZnO predslojeva i filmova zasnovana je na mjerenjima difrakcije rentgenskih zraka pri malim kutevima upada (GIXRD metoda, engl. *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*). Mjerenja su izvršena korištenjem sinkrotronskog izvora rentgenskog zračenja, kako bi se koristio izvrsno kolimiran snop izuzetnog intenziteta [30]. Valna duljina rentgenskih zraka iznosila je 0,1554 nm a dimenzije snopa rentgenskih zraka bile su 4 mm x 0,150 mm (horizontalno x vertikalno). Crtež eksperimentalnog postava za izvođenje GIXRD mjerenja dan je na Slici 12.



**Slika 12.** Eksperimentalni postav za GIXRD mjerenja

$\alpha$  je upadni kut rentgenskih zraka, a  $2\theta$  je kut difrakcije.

Mjerenja su izvođena pri malim upadnim kutovima ( $\alpha$ ) rentgenskih zraka, tj. pri kutovima koji su malo veći od takozvanog kritičnog kuta za totalnu refleksiju. Ovakva geometrija mjerenja, pri kojoj rentgenske zrake ulaze u uzorak pod malim upadnim kutom, omogućava mjerenja difrakcije na tankim filmovima (poput filmova u ovom radu), koja ne bi bila



ostvariva mjerenjem u transmisivskoj geometriji. Naime, rentgenske zrake se u klasičnoj, transmisivskoj geometriji velikim dijelom apsorbiraju (u uzorku i u podlozi) [31].

Difrakcijska mjerenja zabilježena su jednodimenzionalnim (1D) položajnim detektorom, koji je obuhvatio kutni raspon ( $2\theta$ ) od  $25^\circ$  do  $45^\circ$ . Identificiranje kristalne faze pojedinog uzorka izvedeno je usporedbom mjerenih intenziteta difrakcije s podacima (JCPD kartica broj 01-075-9187) za standardne polikristalne praškaste uzorke cinkovog oksida.

### 3.3 Mjerenje kuta kvašenja ZnO filmova

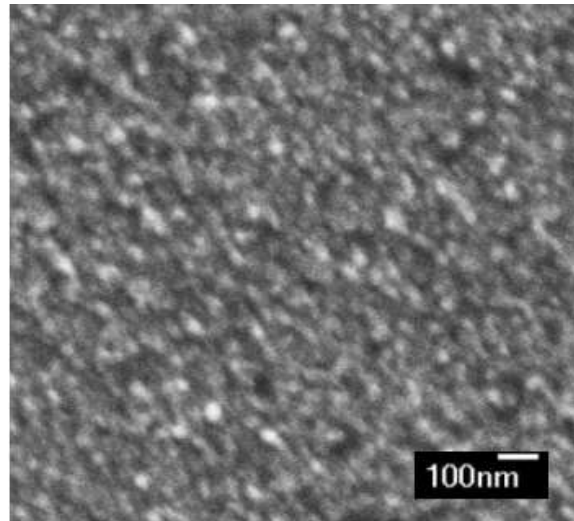
Statička mjerenja kontaktnog kuta izvedena su uz pomoć metode učvršćene kapi. Kap destilirane i deionizirane vode postavljena je na površinu, promatrana je mikroskopom te je goniometrom izmjeren kut formiran na sučelju između filma i tekućine. Snimke kapi vode na površinama uzoraka 1 i 2 umetnute su na SEM slikama tih uzoraka u sljedećem poglavlju (Slike 15 i 16).

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1 SEM mjerenja i analiza

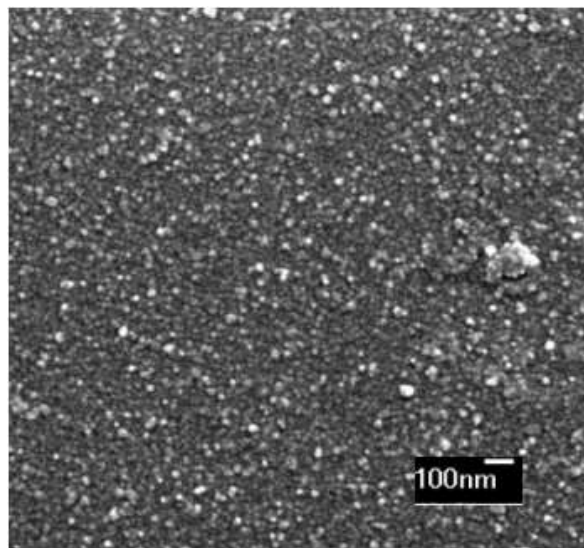
#### *SEM preslojeva*

Opće morfologije preslojeva analiziranih pretražnim elektronskim mikroskopom prikazane su odabranim Slikama 13. i 14.



**Slika 13.** SEM snimka presloja od ZnO nanočestica na podlozi od stakla

Izmjerene veličine ZnO čestica u presloju uzorka 1 su većinom u rasponu od 40 nm do 70 nm.



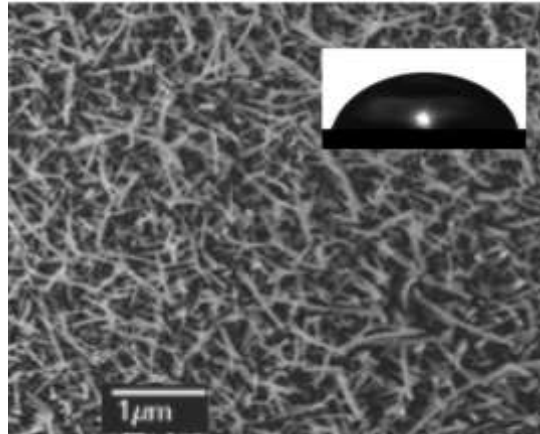
**Slika 14.** SEM snimka presloja od ZnO nanočestica na podlozi od silicija

Najviše je veličina nanočestica u presloju uzorka 2 između 30 nm i 50 nm.

## SEM žica

Opće morfologije uzoraka nanožica analiziranih pretražnim elektronskim mikroskopom ilustriraju Slike 15. (uzorak 1) i 16. (uzorak 2).

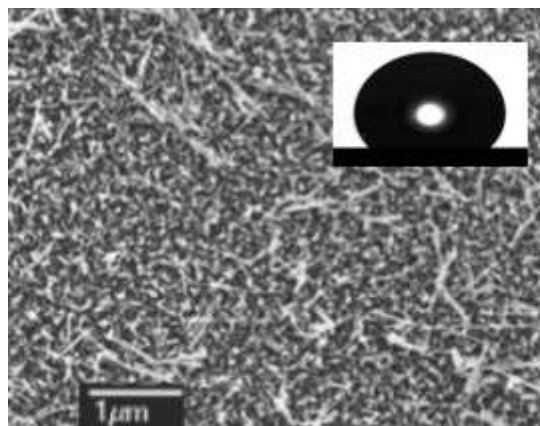
Slika 15. prikazuje površinu nanožica naraslih na podsloju na staklu:



**Slika 15.** SEM snimka ZnO nanožica naraslih na podlozi od stakla s podslojem od ZnO nanočestica

U insertu je prikazana snimka kapi vode na površini uzorka. Nanožice su u ovom uzorku nasumično orijentirane. Promjeri su im reda veličine deset nanometara, ali je raspodjela promjera po veličini prilično široka.

Slika 16. prikazuje površinu uzorka 2, u kojem su nanožice narasle na podlozi od silicija s podslojem od ZnO nanočestica. Jasno se vide uređene 1D nanostrukture – orijentirane nanožice postavljene okomito na podlogu.



**Slika 16.** SEM snimka ZnO nanožica naraslih na podlozi od silicija s podslojem od ZnO nanočestica

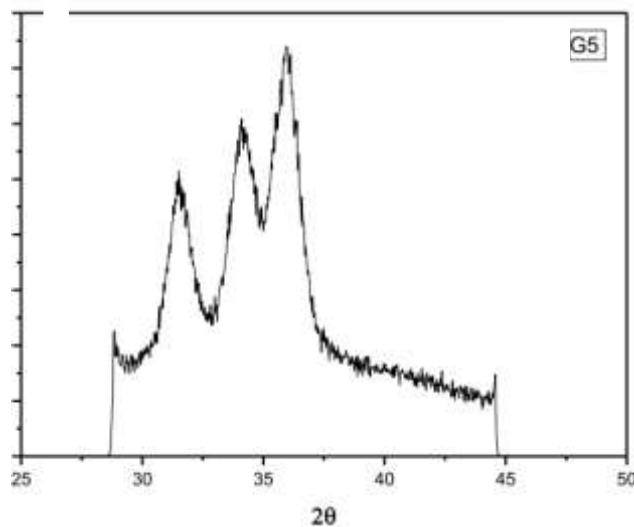
U insertu je prikazana snimka kapi vode na površini uzorka. Raspodjela promjera žica puno je uža u odnosu na prethodni uzorak, a srednja vrijednost je oko 40 nm. Procjene veličina nanostruktura izvršene su korištenjem više SEM snimaka.

Može se zaključiti da korištena preparacija pogoduje rastu ZnO nanožica (anizotropnih struktura izduženih duž c-osi), jer se pojavljuju u oba uzorka. Morfologija uzoraka 1 i 2 je, međutim, potpuno različita.

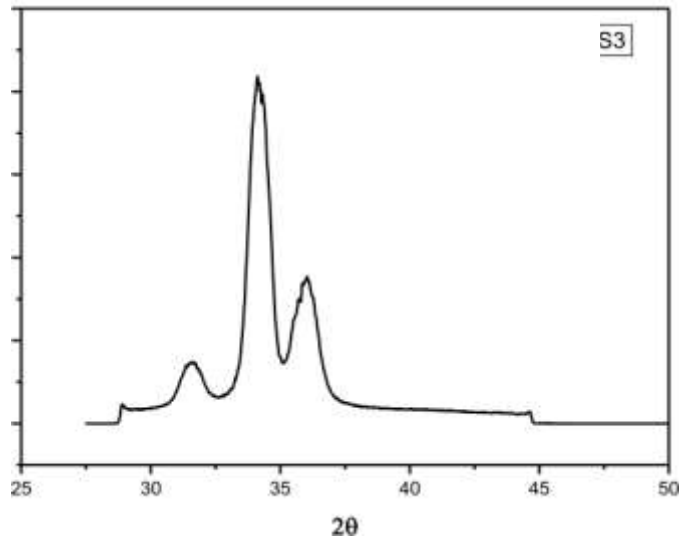
Nanožice narasle u uzorku 2 orijentirane su okomito na podlogu. Promjeri su im prilično ujednačeni i vrijednostima se slažu s promjerima čestica na kojima su narasle. Kako neke žice leže u ravnini površine uzorka, vidljivo je da im je duljina reda veličine mikrona.

#### 4.2 GIXRD mjerenja i analiza

Pomoću GIXRD krivulja, prikazanih na Slikama 17. i 18. ispitana je kristalografska struktura predlojeva u uzorcima 1 i 2.

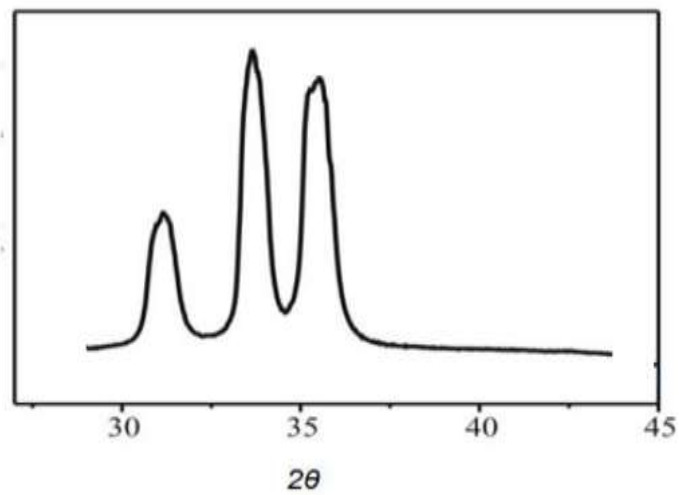


**Slika 17.** GIXRD predloja za uzorak 1;  $2\theta$  je kut difrakcije

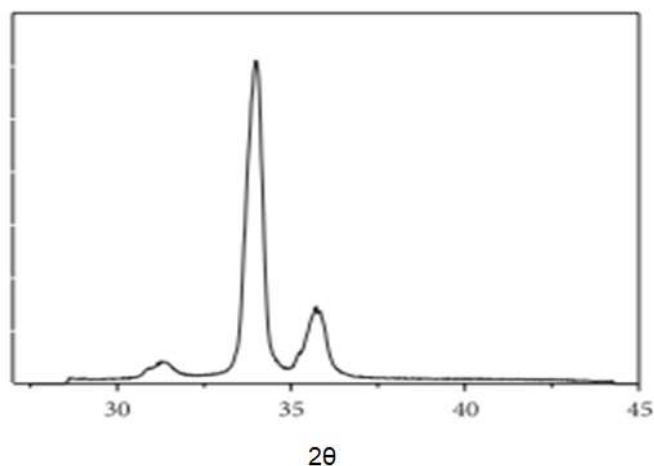


**Slika 18.** GIXRD predloja za uzorak 2;  $2\theta$  je kut difrakcije

Pomoću GIXRD krivulja, prikazanih na Slikama 19. i 20. ispitana je kristalografska struktura nanožica u uzorcima 1 i 2.



**Slika 19.** GIXRD nanožica u uzorku 1;  $2\theta$  je kut difrakcije



**Slika 20.** GIXRD nanožica u uzorku 2;  $2\theta$  je kut difrakcije

Tri snimljene difrakcijske linije - maksimuma odgovaraju kristalitima heksagonalne strukture, tipa vurcica i redom odgovaraju kristalografskim ravninama (100), (002) i (101). Difrakcijske linije su proširene, što znači da su monokristalne domene (kristaliti) nanometarskih dimenzija pa ih se nadalje naziva nanokristalima. Njihova srednja veličina izračunava se po Debye-Scherrerovoj formuli [31].

$$L = \frac{K\lambda}{\Delta \cos \theta} \quad (4.1)$$

U njoj je  $K$  Scherrerova konstantna, koja ovisi o obliku i raspodjeli po veličini kristala ( $K \approx 1$ ),  $\lambda$  je valna duljina rentgenskog zračenja ( $\lambda = 0,1554$  nm),  $\theta$  je Braggov kut a  $\Delta$  je širina linije, izražena u radijanima te izmjerena na visini, na kojoj je vrijednost intenziteta jednaka polovici najveće. Kod izračuna veličine, u obzir je uzeto i instrumentalno širenje linija. Dobivene veličine nanokristala pokazuju da su čestice u predloju uzorka polikristalne, dok su one u predloju uzorka 2 ili monokristalne, ili sastavljene od par nanokristala.

Relativni intenziteti linija na prikazanim difraktogramima nisu jednaki, što upućuje na različite stupnjeve kristalografske orijentacije u predlojevima i u filmovima nanožica – razlikuju se po teksturi. Procjena teksture filma načelno se zasniva na usporedbi orijentacijske distribucije kristalita u filmu s proizvoljnom orijentacijom kristalita u praškastom uzorku - standardu. Kod oba uzorka prostorna orijentacija nanokristala u predlojevima odgovara onoj u žicama. Pritom se kod uzorka 1 radi o gotovo nasumičnoj orijentaciji. Naprotiv, nanokristali u uzorku 2 (i u predloju i u nanožicama) pokazuju neupitnu preferencijalnu (002) teksturu. Može se zaključiti da je većina nanokristala orijentirana s c-osi okomitom na površinu filma, zbog prostorne orijentacije nanožica.

### 4.3 Kut kvašenja filmova sa ZnO nanožicama

Nanožice narasle na podlozi od stakla sa predlojem od ZnO čestica, pokazale su se vodoprivlačnim filmovima, jer je kod njih izmjeren kut kvašenja od  $80^\circ$ . Za filmove sa žicama naraslim na pločicama od silicija sa predlojem od ZnO čestica izmjereni kut je  $148^\circ$ , dakle, na granici supervodoodbojnosti (koja iznosi  $150^\circ$ ).

Mjerenjem kontaktnog kuta između kapi vode i površine uzorka, pokazano je da nanožice, narasle na različitim podlogama pokazuju potpuno različite stupnjeve kvašenja. Iako su uzorci pripremljeni jednakom metodom, žice u uzorku 1, narasle na predloju na staklenoj pločici pokazale su se vodoprivlačnima, a one u uzorku 2, narasle na predloju na silicijskoj pločici – gotovo supervodoodbojnima. Očigledna je korelacija između morfologije i stupnja kvašenja.

Visoka vodoodbojnost uzorka 2 može se objasniti specifičnom hrapavošću njegove površine, nastale zbog nanožica pravilno poredanih podlozi, između kojih su se stvorili „džepovi“ zraka, Također, vertikalne nanožice imaju manju površinsku energiju. Kap vode ostaje iznad površine tako formiranog sustava, Da bi se ovakva vodoodbojnost pripisala nekom od postojećih modela, trebalo bi, mijenjanjem uvjeta pripreme, formirati seriju uzoraka s različitim morfološkim karakteristikama (naprimjer s različitim promjerima i duljinama nanožica, različitim stupnjem prekrivenosti podloge žicama, česticama u predloju, itd.).

Eksperimentom je pokazana mogućnost kontrole specifične hrapavosti, a time i stupnja kvašenja površine, upotrebom jednodimenzijskih nanostrukture i to isključivo manipulacijom njihovih morfoloških svojstava i prostornog rasporeda. Izbjegnuto je kombiniranje mikro- i nanostrukture, ili nanostrukture različite dimenzionalnosti, uobičajeno pri strukturiranju površina za ciljani stupanj kvašenja.

## 5. ZAKLJUČAK

Pripremljeni su uzorci tankih ZnO filmova s nanožicama, putem hidrotermalne metode, korištenjem različitih podloga - predlojeva za rast filma. Predlojevi su bili ZnO nanočestice nataložene na pločice od stakla i silicija pod istim uvjetima.

Precizna karakterizacija morfologije predlojeva i uzoraka provedena je metodama pretražne elektronske mikroskopije te difrakcije rentgenskih zraka pri malom kutu upada.

SEM analiza uzoraka pokazala je da vrsta predloja jako utječe na morfologiju filma. Za prezentaciju rezultata i mjerenje kontaktnog kuta odabrana su dva uzorka. U predlojevima oba uzorka su nanočestice približno sferičnog oblika, ali se razlikuju po raspodjeli veličina. Žice u prvom uzorku, narasle na predloju na staklu, su nasumično orijentirane, dobrim dijelom položene i u ravnini površine uzorka, dok su one u drugom uzorku, narasle na predloju od silicija, pravilno poredane okomito na podlogu.

GIXRD metodom mjerenja i analize određena je kristalografska faza i struktura predlojeva i nanožica. Proširenje difrakcijskih maksimuma pokazalo je postojanje nanokristala. Kristalografske orijentacije nanokristala žica dobro se slažu s orijentacijama nanokristala u predloju. Naime, nanokristali nataloženi na staklenu pločicu nemaju izraženu orijentaciju, a nemaju je ni oni u žicama žice naraslim na njima. Naprotiv, prevladavajuća kristalografska (002) orijentacija nanokristala na silicijskoj pločici rezultira izraženom istom orijentacijom kod nanožica.

Mjerenjem kuta kvašenja na uzorcima, pokazano je da nanožice, narasle na različitim podlogama pokazuju potpuno različite stupnjeve kvašenja. Iako su uzorci pripremljeni jednakom metodom, žice u uzorku 1, narasle na predloju na staklenoj pločici pokazale su se vodoprivlačnima, a one u uzorku 2, narasle na predloju na silicijskoj pločici - vodoodbojnima. Postignuta je visoka vodoodbojnost površine uzorka 2, koja je na granici supervodoodbojnosti. Očigledna je korelacija između morfologije i stupnja kvašenja.

Pokazana je mogućnost kontrole stupnja kvašenja površine, upotrebom isključivo jednodimenzijskih nanostrukture i to manipulacijom njihovih morfoloških svojstava i prostornog rasporeda, čime je izbjegnuta upotreba kombiniranih mikro- i nanostrukture.



## 6. LITERATURA

- [1] R. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water *Industrial & Engineering Chemistry* **28** (1936) 988-994
- [2] M. Ma, R. Hill, Superhydrophobic surfaces, *Current opinion in colloid & interface science* **11** (2006) 193-202
- [3] C. Neinhuis, W. Barthlott, Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces, *Annals of Botany* **79** (1997) 667-677
- [4] URL: <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/surface-tension> (20.9.2020.)
- [5] URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/8/1820/htm> (20.9.2020.)
- [6] URL: [http://repositorij.fsb.hr/5080/1/Sambolek\\_2016\\_zavrzni\\_preddiplomski.pdf](http://repositorij.fsb.hr/5080/1/Sambolek_2016_zavrzni_preddiplomski.pdf) (11.08. 2020.)
- [7] R. J. Good, Contact angle, wetting and adhesion: a critical review, *Journal of Adhesion Science and Technology* **6** (1992) 1269-1302
- [8] M. Mirzaeiana, A. Ogwua.H. Jirandehib, S. Aidarovac, Z. Ospanovad, N. Tsendzughula, Surface characteristics of silver oxide thin film electrodes for supercapacitor applications, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **519** (2017) 223-230
- [9] T. Chow. Wetting of rough surfaces, *Journal of Physics: Condensed Matter* **10** (1998) 445-451
- [10] D. Njobuenwu, E. Oboho, R. Gumus, Determination of Contact Angle from Contact Area of Liquid Droplet Spreading on Solid Substrate, *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies* **6** (2007) 29-31, str. 31
- [11] URL: <https://www.properla.co.uk/lotus-effect/> (15.9.2020.)
- [12] D. Owens, R. Wend, Estimation of the surface free energy of polymers., *Journal of Applied Polymer Science* **13** (1969) 1741-1747

- [13] J. Wu, Polar and nonpolar interactions in adhesion, *The Journal of Adhesion* **5** (1973) 39-55
- [14] Z. Wang, Splendid One-Dimensional Nanostructures of Zinc Oxide: A New Nanomaterial Family for Nanotechnology, *ACS NANO* **2** (2008) 1987-1992
- [15] URL: [https://www.researchgate.net/figure/Abb-21-Hexagonale-Wurtzit-Struktur-von-ZnO-O-gelb-Zn-grau-Die-fetten-schwarzen\\_fig2\\_301518811](https://www.researchgate.net/figure/Abb-21-Hexagonale-Wurtzit-Struktur-von-ZnO-O-gelb-Zn-grau-Die-fetten-schwarzen_fig2_301518811) (17.9.2020.)
- [16] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc Oxide - From Synthesis to Application: A Review, Institute of Chemical Technology and Engineering (2014) 2833-2881
- [17] A. Marmur, Wetting of Hydrophobic Rough Surfaces: To be heterogeneous or not to be, *Langmuir* **19** (2003) 8343–8348
- [18] S. Singh, Structure, microstructure and physical properties of ZnO based materials in various forms: bulk, thin film and nano, *Journal of Physics D: Applied Physics* **40** (2007) 6312-6329
- [19] URL: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=11559911> (20.09.2020.)
- [20] URL: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=11559989> (20.09.2020.)
- [21] M. Maeda, A. Takahara, H. Kitano, T. Yamaoka, Y. Miura, *Molecular Soft-Interface Science: Principles, Molecular Design, Characterization and Application*, Vol. 1, Springer Japan, Japan, 2019, str. 141-146
- [22] D. Stokes, *Principles and Practice of Variable Pressure Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*, Vol 1, John Wiley & Sons, London, 2018, str. 17-62
- [23] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Vol 2, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998, str. 13-56
- [24] J. Goldstein, D. Newbury, P. Echlin, D. Joy, A. Roming, C. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Vol 3, Springer, New York, 2003, str. 29-37
- [25] J. Goodhew, F. Humphreys, *Electron Microscopy and Analysis*, Vol 3, Taylor & Francis, London, 2000, str. 122-169

- [26] D. Attwood, Soft X-rays and extreme ultraviolet radiation, Vol 1, Cambridge University Press, Cambridge, 1999, str. 2
- [27] W. Atkins, L. Jones, L. Laverman, Chemical principles: The Quest for Insight, Vol 5, W. H. Freeman, United States, 2009, str. 315
- [28] URL: [https://www.researchgate.net/figure/Braggs-law-A-two-dimensional-crystal-lattice-and-a-set-of-imaginary-planes-is\\_fig10\\_47418334](https://www.researchgate.net/figure/Braggs-law-A-two-dimensional-crystal-lattice-and-a-set-of-imaginary-planes-is_fig10_47418334) (20.09.2020.)
- [29] M. Lučić Lavčević, P. Dubček, S. Bernstorff, L. Šilović, Grazing-incidence small-angle X-ray scattering view of vertically ordered ZnO nanowires, Journal of Nanomaterials **2013** (2013) 381519
- [30] H. Amenitsch, S. Bernstorff, P. Lagner, High-flux beam-line for small-angle X-ray scattering at ELETTRA, Review of Scientific Instruments **6** (1995) 1624-1626
- [31] M. Lučić Lavčević, A. Turković, The measurements of particle/crystallite size in nanostructured TiO<sub>2</sub> films by SAXS/WAXD method, Scripta Materialia **46** (2002) 501-505
- [32] B. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, Vol 3, Prentice-Hall, New York, 2001, str. 96-102