

Fotokatalitička svojstva tankih filmova cinkovog oksida dopiranih s bakrom

Speranza, Renato

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka / Sveučilište u Rijeci**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:194:475424>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Physics - PHYRI Repository](#)



Sveučilište u Rijeci

Fakultet za fiziku

Renato Speranza

**Fotokatalitička svojstva tankih filmova cinkovog oksida
dopiranih s bakrom**

Diplomski rad

Rijeka, 2022.

Sveučilište u Rijeci

Fakultet za fiziku

Renato Speranza

**Fotokatalitička svojstva tankih filmova cinkovog oksida
dopiranih s bakrom**

Diplomski rad

Sveučilišni diplomski studij Fizika

Smjer: Inženjerstvo i fizika materijala

Mentor: izv. prof. dr. sc. Robert Peter

Komentor: doc. dr. sc. Ivna Kavre Piltaver

Rijeka, 2022.

Sažetak

U ovom radu smo pomoću tehnike depozicije atomskih slojeva (ALD) narastali tanke filmove cinkovog oksida koje smo dopirali s bakrom, s ciljem poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti materijala pod djelovanjem simulirane sunčeve svjetlosti. XPS i SIMS analize su pokazale povećanje udjela bakra u uzorcima narastanih s većim brojem ALD ciklusa bakrovog prekursora. Također, iz fotoemisijskih mjerenja je uočeno da je u uzorcima impregniranim s Cu, bakar prisutan kao Cu^+ , dok kemijsko okruženje Zn atoma ostaje nepromijenjeno. SEM ispitivanja su pokazala promjene u površinskoj morfologiji uzoraka nakon uvođenja bakra u strukturu ZnO. Ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti su provedena mjerenjem degradacije otopine metilenskog modrila pod djelovanjem simulirane sunčeve svjetlosti. Rezultati pokazuju da svi filmovi impregnirani s Cu (osim uzorka s najvećim udjelom bakra) imaju bolju aktivnost u odnosu na čisti film ZnO.

Ključne riječi: cinkov oksid, depozicija atomskih slojeva, dopiranje, fotokataliza

Abstract

In this work, we used the atomic layer deposition (ALD) technique for the growth of zinc oxide thin films doped with copper, in order to improve the photocatalytic activity of the material under simulated sunlight irradiation. XPS and SIMS analyses showed the increase of copper concentration in the samples grown with a higher number of ALD cycles of the copper precursor. In addition, photoemission measurements show the presence of Cu (I) oxidation state of copper in the doped samples, while the chemical environment of Zn atoms remains unchanged. The introduction of copper in the ZnO structure changes the surface morphology of samples, as revealed with SEM analysis. Photocatalytic activity was determined by measuring the degradation of methylene blue solution under the irradiation of simulated sunlight. The results show that all Cu-impregnated films (except for the sample with the highest copper content) have better activity compared to the pure ZnO film.

Key words: zinc oxide, atomic layer deposition, doping, photocatalysis

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Cinkov oksid (ZnO).....	2
2.1. Svojstva ZnO.....	2
2.2. ZnO u fotokatalizi	3
2.3. Dopiranje ZnO.....	5
2.3.1. Dopiranje ZnO metalnim i nemetalnim nečistoćama	5
2.3.2. Dopiranje ZnO s bakrom	6
3. Eksperimentalne tehnike	8
3.1. Depozicija atomskih slojeva (ALD).....	8
3.2. Spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zračenjem (XPS)	9
3.2.1. Izvor rendgenskog zračenja	10
3.2.2. Monokromator	10
3.2.3. Hemisferični analizator energije elektrona	10
3.3. Masena spektrometrija sekundarnih iona (SIMS).....	12
3.3.1. Primarni ioni	13
3.3.2. Kvadrupolni maseni analizator	13
3.3.3. Dubinski profil.....	14
3.4. Pretražni elektronski mikroskop (SEM).....	14
3.4.1. Sastavni dijelovi SEM-a	15
3.4.2. Međudjelovanje elektronskog snopa i uzorka	16
3.4.2.1. Sekundarni elektroni.....	17

3.4.2.2. Povratno raspršeni elektroni	17
3.4.2.3. Karakteristične rendgenske zrake	18
3.4.2.4. Transmitirani elektroni	18
3.5. UV-Vis spektroskopija	19
3.5.1. Međudjelovanje elektromagnetskog zračenja i molekula	21
4. Rezultati	22
4.1. Narastanje tankih filmova	22
4.2. Fotoemisijjska mjerenja (XPS rezultati)	24
4.3. Dubinsko profiliranje (SIMS rezultati)	28
4.4. SEM rezultati.....	30
4.5. UV-Vis rezultati.....	31
4.6. Fotokatalitička mjerenja.....	32
5. Zaključak.....	37
Popis priloga	39
Literatura.....	41

1. Uvod

Jedno od najaktualnijih istraživanja u današnjici odnosi se na pročišćavanje okoliša, prvenstveno vode i zraka. U ovim istraživanjima važnu ulogu imaju fotokatalitički procesi, gdje se uz korištenje odgovarajućeg fotokatalizatora (najčešće poluvodičkog materijala) i pod djelovanjem elektromagnetskog zračenja pospješuje razgradnja organskih i anorganskih spojeva. Cinkov oksid (ZnO) spada u grupu fotokatalitičkih materijala koji su najviše zastupljeni u istraživanjima. Uz fotokatalitičku primjenu, ZnO ima široku primjenu i u elektronici gdje se koristi u solarnim ćelijama, tranzistorima s efektom polja fotoluminiscencijskim uređajima itd.

Najveći nedostatak ZnO kao fotokatalitičkog materijala je njegova širina zabranjenog pojasa (koja iznosi oko 3,2 eV), što znači da je ZnO fotokatalitički aktivan najčešće samo pod djelovanjem ultraljubičastog (UV) zračenja. Jedan od načina kako bi se pospješila apsorpcija vidljive svjetlosti u materijalu je podešavanje širine zabranjenog pojasa ZnO ili uvođenje novih energetskih stanja unutar zabranjene vrpce. To se najčešće radi dopiranjem ZnO s povoljnim atomima nečistoća. U ovom radu tanki filmovi ZnO su se impregnirali s bakrom korištenjem metode depozicije atomskih slojeva (ALD), kako bi se sintetizirao ZnO povoljne strukture i optičkih svojstva za korištenje u fotokatalizi pod djelovanjem simulirane sunčeve svjetlosti.

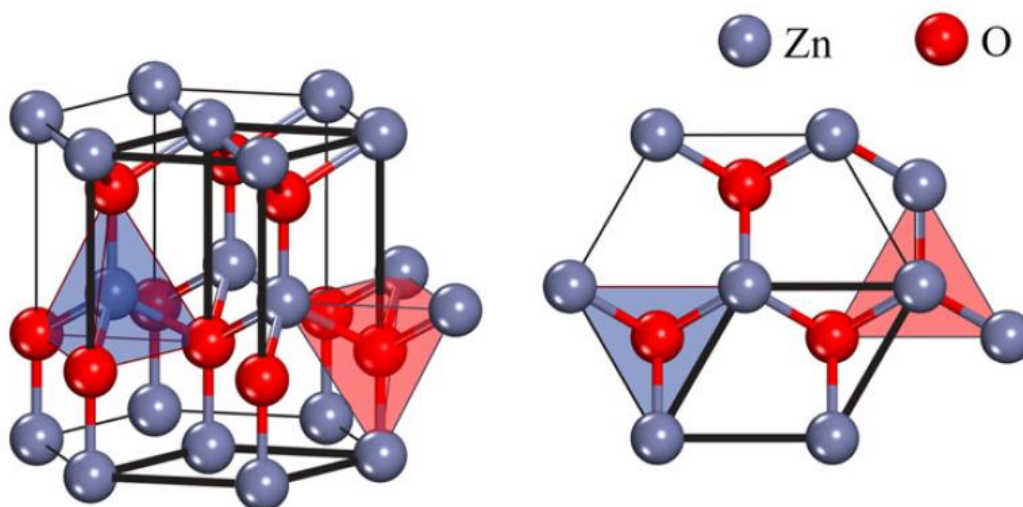
Ovaj rad je podijeljen na 5 poglavlja. U drugom poglavlju su navedena osnovna svojstva ZnO, ukratko je opisan fotokatalitički proces te su navedeni učinci dopiranja ZnO s različitim elementima, uz poseban osvrt na dopiranje s bakrom. U trećem su poglavlju ukratko opisane eksperimentalne tehnike korištene u ovom radu. Spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zrakama (XPS) je korištena za analizu kemijskih stanja Zn i Cu atoma i određivanje faze bakra u uzorcima. Za dubinsko profiliranje i određivanje debljine filmova je korištena masena spektrometrija sekundarnih iona (SIMS), dok je površinska morfologija uzoraka ispitana pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Također, za mjerenje optičke apsorpcije u UV i vidljivom dijelu spektra koristila se UV-Vis spektrometrija. U četvrtom poglavlju su prikazani eksperimentalni rezultati izmjereni s gore navedenim tehnikama s odgovarajućom diskusijom. Među rezultatima se nalaze i mjerenja fotokatalitičke aktivnosti čistog ZnO i uzoraka impregniranih s bakrom, koja je određena pomoću razgradnje otopine metilenskog modrila pod djelovanjem simulirane sunčeve svjetlosti.

2. Cinkov Oksid (ZnO)

2.1. Svojstva ZnO

Cinkov oksid (ZnO) je poluvodički materijal koji se pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi najčešće kristalizira u heksagonalnu vurcitu strukturu, u kojoj su atomi vezani kovalentno (sp^3 hibridizacija), uz visoki stupanj ionskog vezanja. ZnO se može kristalizirati i u kubičnu sfaleritnu strukturu i, veoma rijetko, u kubičnu strukturu kamene soli (NaCl struktura) koja se može formirati samo pod visokim tlakom. Od sve tri strukture, najveću termodinamičku stabilnost ima vurcitu struktura, s dva parametra kristalne rešetke, $a = 0,3296$ nm, $c = 0,52065$ nm i omjerom $c/a = 1,6$. Vrijednosti parametara rešetke mogu varirati ovisno o koncentraciji atoma u kristalu, defektima, vanjskim deformacijama i temperaturi [1].

Vurcitu struktura (slika 2.1) se sastoji od atoma koji tvore heksagonalne podćelije gustog pakiranja koje se naizmjenično slažu duž c – osi. U ovom slučaju, svaka podćelija sadrži anione O^{2-} , gdje je svaki od aniona okružen s po četiri kationa Zn^{2+} i obratno, koji su koordinirani na rubovima tetraedra. Zbog kristalne strukture koja nema centar simetrije, ZnO posjeduje svojstva poput piezoelektričnosti. ZnO nije topiv u vodi, ali se otapa u kiselinama i u lužinama [2].



Slika 2.1. Shematski prikaz vurcitne kristalne strukture ZnO.

Lijeva slika prikazuje pogled sa strane, a desna slika pogled odozgo [2].

ZnO zbog povoljnih strukturnih i fizičkih svojstava (izvršna vodljivost, transparentnost u vidljivom području, dobra fotokatalitička svojstva) ima primjenu u optoelektronici, tranzistorima s efektom polja, solarnim ćelijama, fotoluminiscencijskim uređajima itd. Istraživanja su pokazala da se dopiranjem ZnO mogu poboljšati njegova električna, optička, antibakterijska, fotokatalitička i druga svojstva [3].

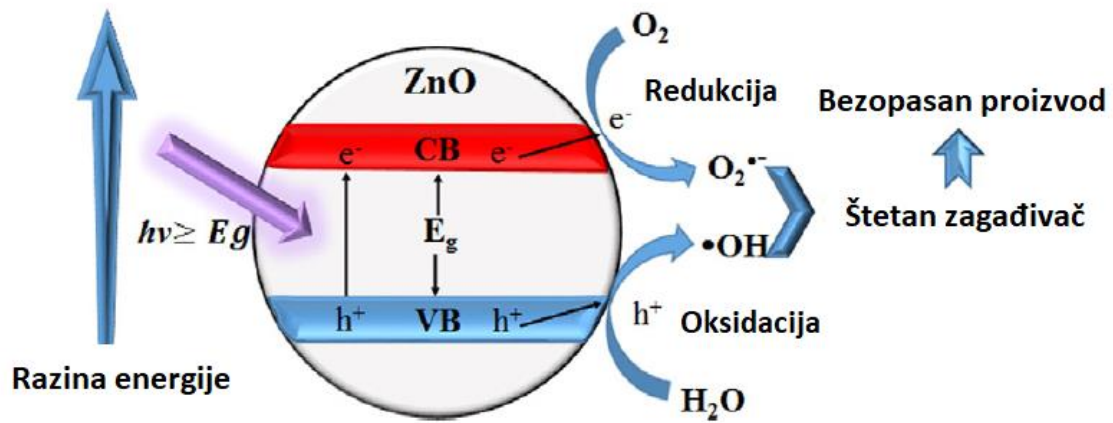
2.2. ZnO u fotokatalizi

Fotokataliza je proces u kojem se fotoinducirana kemijska reakcija pospješuje u prisutnosti katalizatora. ZnO se koristi kao katalizator u heterogenim fotokatalitičkim reakcijama prilikom degradacije organskih zagađivača. U usporedbi s titanijevim dioksidom (TiO₂), ZnO posjeduje blisku vrijednost energije zabranjenog pojasa (oko 3,2eV), što ukazuje na velike sličnosti ovih dvaju materijala pri njihovim fotokatalitičkim primjenama [2].

Fotokatalitički procesi u ZnO se odvijaju prilikom apsorpcije elektromagnetskog (EM) zračenja energije jednake ili veće od energije zabranjenog pojasa (E_g). Apsorpcija fotona uzrokuje pobuđenje elektrona (e^-) iz valentne (VB) u vodljivu vrpcu (CB) poluvodiča, što dovodi do stvaranja šupljine (h^+) u valentnom pojasu. Nakon generiranja para elektron-šupljina ($e^- - h^+$), fotonaboji se mogu rekombinirati što rezultira s oslobađanjem topline (emisija fonona) ili emisijom EM zračenja (emisija fotona). Ukoliko je vrijeme života nosioca naboja u poluvodiču relativno veliko u odnosu na stopu rekombinacije, elektroni i šupljine mogu difundirati na površinu fotokatalizatora gdje mogu sudjelovati u katalitičkim reakcijama. Elektroni sudjeluju u redukcijskoj reakciji s molekulom kisika O₂ čime se stvara superoksidni anionski radikal ($\bullet O_2^-$). Takav radikal je kemijski vrlo aktivan pri razgradnji bilo koje vrste štetne molekule „zagađivača“ u male molekule kao što su CO₂ i H₂O. S druge strane, šupljine sudjeluju u oksidacijskoj reakciji dolazeći u kontakt s molekulom H₂O, gdje elektron s molekule H₂O prelazi u valentni pojas fotokatalizatora, pri čemu se stvara hidroksilni radikal ($\bullet OH$). Ovakvi radikali mogu sudjelovati u razgradnji zagađivača, virusa ili bakterija te su korisni i kod organskih i kod anorganskih reakcija [1].

Opisane redukcijske i oksidacijske reakcije su moguće zbog povoljnog energetskog položaja dna CB i vrha VB ZnO, u odnosu na oksidacijski potencijal molekule O₂ i redoksilni

potencijal molekule H₂O. Gore opisane reakcije, kojima se stvaraju reaktivni radikali •O₂⁻ i •OH, se mogu zapisati kao [2]:



Slika 2.2. Shematski prikaz fotogeneracije nositelja naboja (e^- i h^+) i fotokatalitičke razgradnje zagađivača na površini ZnO [2].

2.3. Dopiranje ZnO

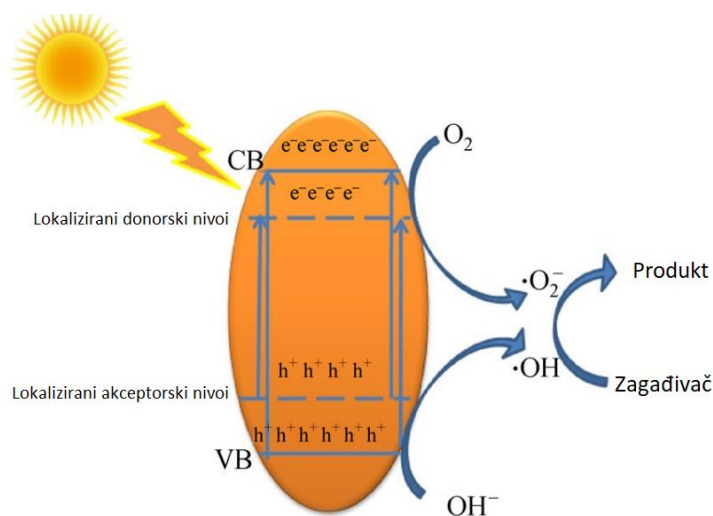
2.3.1. Dopiranje ZnO metalnim ili nemetalnim nečistoćama

ZnO pripada II–VI grupi poluvodiča, i on je intrinzično uvijek n-tip poluvodiča, što se pripisuje vlastitim defektima ili nenamjernim uvođenjem vodika prilikom narastanja materijala. Dopiranje ZnO pruža mogućnost kontrole optičkih, električnih i magnetskih svojstava materijala, a može dovesti i do promjene vrijednosti širine zabranjenog pojasa. Na primjer, fotokatalitičke primjene ZnO pod utjecajem vidljive svjetlosti bi zahtijevale sužavanje zabranjenog pojasa, što se može postići stvaranjem defekata unutar kristala ili dopiranjem materijala s nečistoćama (metalnim ili nemetalnim atomima) [2].

Dopiranje prijelaznim metalima jedna je od strategija za podešavanje širine zabranjenog pojasa ZnO kako bi materijal mogao apsorbirati i vidljivi dio EM zračenja. Supstitucijski kationi mogu modificirati okolinu Zn atoma u rešetci ZnO i uvesti kristalne defekte kao što su kisikove praznine. Takva prazna mjesta kisikovih atoma u rešetci mogu djelovati kao mjesta uhvata elektrona i time dovesti do učinkovitijeg razdvajanja fotogeneriranih parova elektrona i šupljina. Dopiranjem se rub optičke apsorpcije ZnO može pomaknuti u područje vidljive svjetlosti. Kao što je prikazano na slici 2.3, ugradnja dopanata može stvoriti energetska stanja unutar zabranjenog pojasa, u koja ili iz kojih elektroni mogu prelaziti pod djelovanjem vidljive svjetlosti. To mogu biti elektronski prijelazi između valentne vrpce i praznog donorskog nivoa (ukoliko se ZnO dopira s atomima metala), odnosno prijelazi između popunjenog akceptorskog nivoa i vodljive vrpce (ukoliko je riječ o dopiranju s nemetalnim anionima). Prilikom fotokatalitičke reakcije, fotogenerirane šupljine ostaju u valentnoj vrpci i zatim migriraju na površinu stvarajući aktivne •OH radikale. Pobuđeni elektroni mogu ostati zarobljeni u okolini dopanta, a zatim reagirati s apsorbiranim molekulama O₂ kako bi proizveli •O₂⁻ radikale. Ove kemijski reaktivne vrste potom sudjeluju u reakcijama fotokatalitičke razgradnje [2].

Dopiranje ZnO s nekim prijelaznim metalima može poboljšati primjenu materijala u fotokatalizi. Na primjer, dopiranje ZnO s odgovarajućim koncentracijama željeza (Fe) i kroma (Cr) može rezultirati stvaranjem fotokatalizatora s feromagnetskim svojstvima, što je korisno za skupljanje fotokatalizatora iz okoline nakon reakcije razgradnje. Dopiranje ZnO s nemetalima, kao što su ugljik (C), dušik (N) i sumpor (S) može proširiti valentni pojas, što može pospješiti apsorpciju svjetlosti iz vidljivog djela EM spektra. Glavna prednost ovakvih

dopanata su niža elektronegativnost od kisika te veličina atoma koja je bliska veličini kisikovih atoma [2].



Slika 2.3. Energetska struktura dopiranog ZnO i utjecaj na fotokatalitičku aktivnost [4].

2.3.2. Dopiranje ZnO s bakrom

Bakar je dobar kandidat za supstitucijsku primjesu u ZnO, budući da su atomi Cu i Zn bliskih dimenzija. Dopiranje s bakrom može polučiti različite rezultate ovisno o vrsti ZnO materijala u koji se unosi Cu atomi i načinu primjene modificiranog materijala. Opisat ćemo ukratko dva istraživanja u kojima je dopiranje s Cu rezultiralo poboljšanjem fotokatalitičkih svojstava materijala, u odnosu na čisti ZnO.

U radu „Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped ZnO thin films prepared by the sol-gel method“, tanki filmovi ZnO sintetizirani na staklenoj podlozi metodom sol-gel premaza su se dopirali s Cu. Mjerenja su pokazala vrlo visoku optičku transparentnost filmova u vidljivom području (iznad 89%), a XPS mjerenja su pokazala prisutnost oksidacijskih stanja Cu^{1+} i Cu^{2+} . Fotokatalitička aktivnost uzoraka se ispitala pod djelovanjem UV zračenja (UV zračenje u rasponu valnih duljina 315-400 nm), pri čemu se dobilo da najveću fotokatalitičku aktivnost ima film koji sadrži 0,5 mol% bakrovih iona [5].

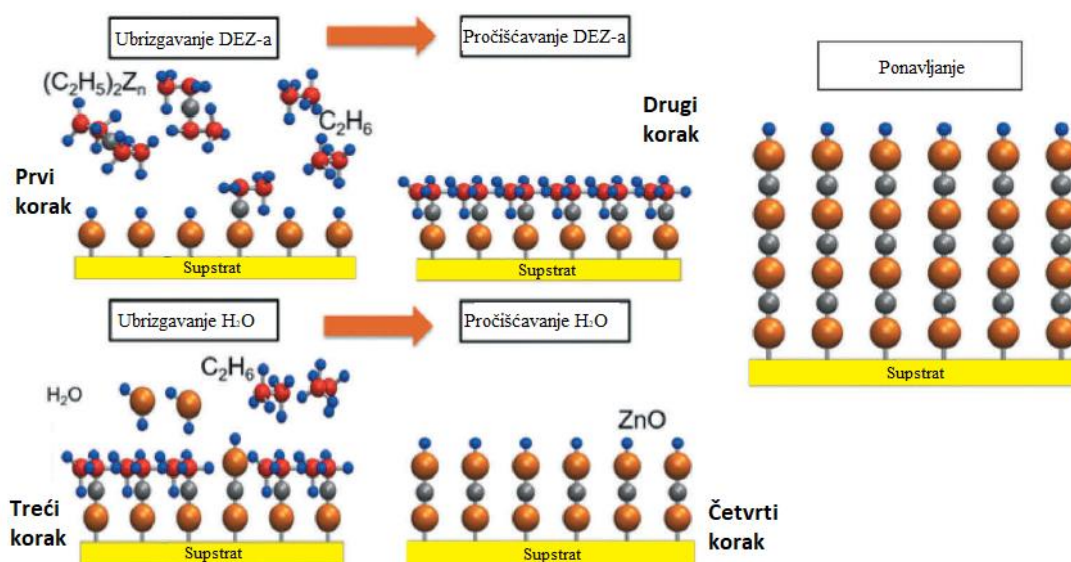
S druge strane, u radu „Enhanced photocatalytic activity of hydrogen evolution through Cu incorporated ZnO nano composites“ se istraživala fotokatalitička proizvodnja vodika pod djelovanjem vidljive svjetlosti, koristeći ZnO nanočestice dopirane s Cu. ZnO prah je dopiran s različitim postotkom Cu atoma korištenjem sol-gel metode. Istraživanje je pokazalo da Cu ne mijenja vrućinu strukturu nanočestica ZnO i da ugradnja Cu u strukturu smanjuje energiju zabranjenog pojasa s 3,19 eV na 3,00 eV. Također, pokazano je da se s povećanjem koncentracije Cu dopanata smanjuje brzina rekombinacije parova elektron-šupljina zbog čega je poboljšana proizvodnja H₂ [6].

3. Eksperimentalne tehnike

3.1. Depozicija atomskih slojeva (ALD)

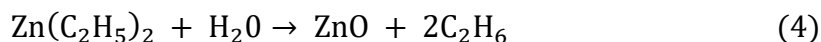
Depozicija atomskih slojeva (ALD) je tehnika narastanja tankih filmova nanometarskih debljina na odabranoj podlozi (supstratu). Ova metoda se bazira na naizmjeničnom uvođenju (pulsiranju) kemijskih reaktanata (prekursora) u vakuumsku komoru i interakciji prekursora s površinom supstrata. Na ovaj način se, u idealnom slučaju, deponiraju atomski monoslojevi materijala, prema čemu je metoda i dobila ime.

Za primjer narastanja tankog filma ALD tehnikom razmotrit ćemo proces sinteze ZnO, korištenjem dvaju prekursora: dietilcinka (DEZ) i vode (H_2O). Jedan ALD ciklus se sastoji od nekoliko koraka. Prvi korak je uvođenje (pulsiranje) prvog prekursora u komoru čime molekule DEZ-a formiraju monosloj na površini supstrata. U drugom koraku se višak prekursora, odnosno molekule DEZ-a koje se nisu vezale na površinu supstrata, pomoću inertnih plinova (dušik N_2 ili argon Ar) čisti iz komore. Treći korak je pulsiranje drugog prekursora u komoru, čime se molekule H_2O kemijski vežu za atomski sloj DEZ-a na površini podloge. U četvrtom koraku se, pomoću plina N_2 ili Ar , komora čisti od molekula H_2O koje nisu interagirale s podlogom i od nusprodukata kemijske reakcije dvaju prekursora. Ovakvi ciklusi se potom ponavljaju, dok se ne postigne željena debljina uzorka [7].



Slika 3.1. Shematski prikaz jednog ciklusa ALD procesa za narastanje tankog filma ZnO, korištenjem dietilcinka (DEZ) i vode (H_2O) [8].

Narastanje tankog filma ZnO se može opisati kemijskom reakcijom:



Iz opisa ALD procesa je vidljivo kako je velika prednost ovakve tehnike precizna kontrola debljine tankog filma, budući da se željena debljina filma postiže uz ponavljanje određenog broja ciklusa narastanja. Također, kako se kemijske reakcije između prekursora odvijaju isključivo na površini podloge, narastani filmovi su izrazito uniformni i homogeni. Osnovni parametri koji se mogu regulirati prilikom narastanja tankih filmova ALD metodom su temperatura na kojoj se radi sinteza i vrsta prekursora, te vremena izlaganja supstrata pojedinim reaktantima u jednom ALD ciklusu, kao i vremena čišćenja komore nakon pulsiranja pojedinog prekursora [8].

3.2. Spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zračenjem (XPS)

Spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zračenjem (XPS) je visokovakuumska analitička tehnika koja se koristi za određivanje elementnog sastava i kemijskih veza elemenata na površini čvrstih tijela. Tehnika se temelji na postupku fotoemisije elektrona iz atoma s površine uzorka pomoću monokromatskog rendgenskog zračenja i mjerenju kinetičke energije emitiranih fotoelektrona. Energija emitiranih fotoelektrona se analizira elektronskim spektrometrom čime se mjeri intenzitet fotoelektrona kao funkcija njihove kinetičke energije [9].

Elektroni se u uzorku nalaze u vezanom stanju u atomu i moraju apsorbirati energiju veću ili jednaku energiji vezanja (E_B) kako bi se emitirali s površine uzorka. Prema tome, ukoliko je energija upadnog fotona dovoljno velika, elektron se emitira s površine uzorka. Energija vezanja elektrona je dana s izrazom:

$$E_B = hv - E_k - W \quad (5)$$

pri čemu je E_k kinetička energija fotoelektrona, hv energija fotona rendgenskog zračenja, a W izlazni rad uzorka. Izlazni rad uzorka se ne može izravno mjeriti, međutim budući da su uzorak i spektrometar u električnom kontaktu (njihove Fermijeve razine su na istoj energiji), izlazni rad uzorka se u relaciji (5) može zamijeniti s izlaznim radom spektrometra. Time su u relaciji

(5) sve veličine poznate te je moguće odrediti energiju vezanja E_B . Osnovni dijelovi XPS uređaja su: izvor rendgenskog zračenja, monokromator i hemisferični analizator energije elektrona [9].

3.2.1. Izvor rendgenskog zračenja

Izvor rendgenskog zračenja se sastoji od dviju elektroda: katode i anode. Katoda je filament koja zagrijavanjem emitira elektrone te zbog visoke razlike potencijala između elektroda, emitirani elektroni bombardiraju metalnu anodu načinjenu od aluminija.

Zbog interakcije elektrona visoke energije s metalnom elektrodom, dolazi do emisije rendgenskog zračenja s anode. Energija emitiranog zračenja ovisi o materijalu od kojeg je načinjena anoda, a u našim eksperimentima se koristilo rendgensko zračenje K_α linije aluminija, energije 1486,74 eV [9].

3.2.2. Monokromator

Kao monokromator u XPS spektrometrima se najčešće koristi kvarc, kristal silicijevog dioksida (SiO_2). Upadom rendgenskog zračenja na monokromator, s monokromatora će se emitirati zračenje dobro definirane energije ukoliko dolazi do konstruktivne interferencije za određenu valnu duljinu zračenja, odnosno ukoliko je zadovoljen Braggov zakon rendgenskog zračenja na kristalnoj rešetci:

$$2d \sin \rho = n\lambda \quad (6)$$

gdje je d udaljenost susjednih ravnina u kristalu, ρ upadni kut rendgenske zrake, λ valna duljina, a n cijeli broj [9].

3.2.3. Hemisferični analizator energije elektrona

Hemisferični analizator energije elektrona se sastoji od para koncentričnih hemisferičnih elektroda između kojih se mogu kretati elektroni. Između analizatora i uzorka se nalazi jedna ili više leća koje služe za usporavanje elektrona. Naime, oni elektroni koji imaju preveliku

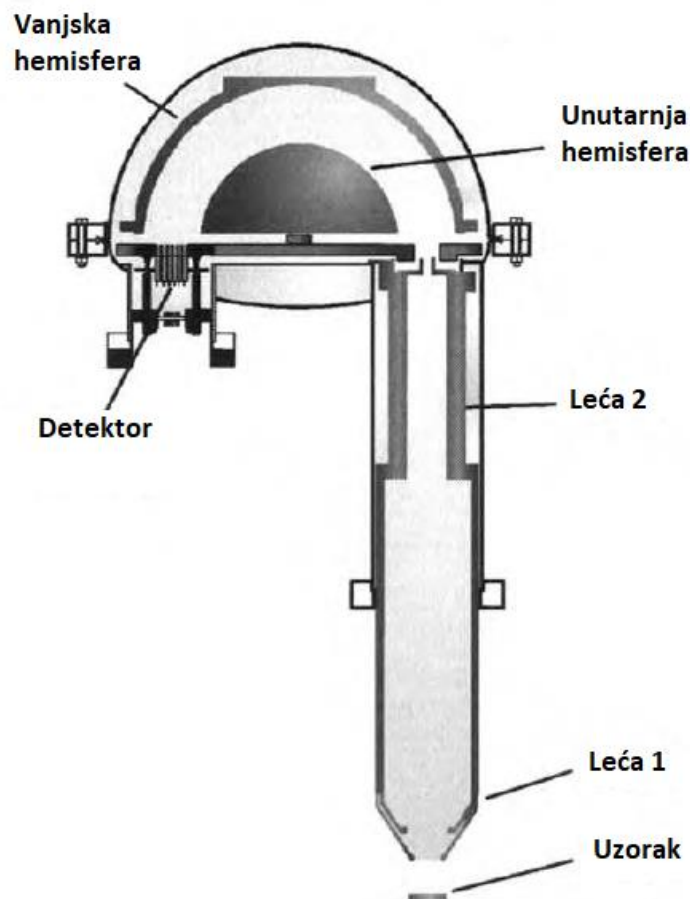
kinetičku energiju prilikom izlaska iz uzorka se usporavaju kako bi rezolucija analizatora bila veća. Na hemisferične elektrode se priključuje razlika potencijala pri čemu je vanjska elektroda na nižem potencijalu od unutarnje elektrode. Elektroni koji tangencijalno ulaze u analizator će doći do detektora ukoliko je njihova energija jednaka:

$$E = (-e)k\Delta V \quad (7)$$

gdje je k konstanta kalibracije dana s izrazom:

$$k = \frac{R_1 R_2}{(R_2^2 - R_1^2)} \quad (8)$$

pri čemu je E kinetička energija elektrona, e naboj elektrona, ΔV razlika potencijala između hemisferičnih elektroda, a R_1 i R_2 polumjeri unutarnje i vanjske elektrode.



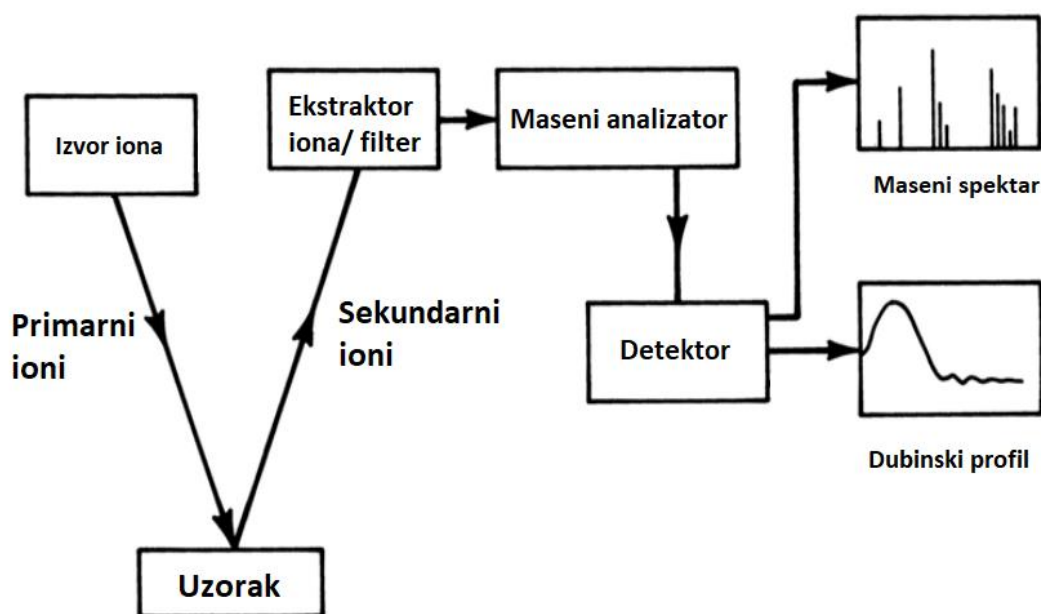
Slika 3.2. Shematski prikaz hemisferičnog analizatora energije elektrona [9].

Elektroni čija je energija veća od energije dane s izrazom (7) imat će putanju čiji je polumjer veći od srednjeg polumjera analizatora, a oni s nižom energijom će se gibati po putanji s manjim polumjerom. Prema tome, ukoliko se energija elektrona znatno razlikuje od energije dane s relacijom (7), takvi elektroni neće dospjeti do detektora. U suprotnom, ukoliko je energija elektrona bliska vrijednosti danoj s izrazom (7), elektroni dolaze do detektora te pridonose mjerenom signalu [9].

3.3. Masena spektrometrija sekundarnih iona (SIMS)

Masena spektrometrija sekundarnih iona (SIMS) je mikroanalitička tehnika koja se koristi za analiziranje elementnog sastava površine uzorka i dubinsko profiliranje odabranih elemenata u uzorku.

SIMS je tehnika koja koristi princip bombardiranja površine uzorka pomoću snopa nisko-energetskih iona (primarnih iona), prilikom čega se iz uzorka izbijaju atomi i molekule. Takav postupak se naziva rasprašivanje (eng. „sputtering“). Dio atoma ili molekula koji se pri tom procesu ioniziraju predstavljaju sekundarne ione, koji se provode kroz maseni analizator i sakupljaju na detektoru.



Slika 3.3 Shematski prikaz SIMS-a.

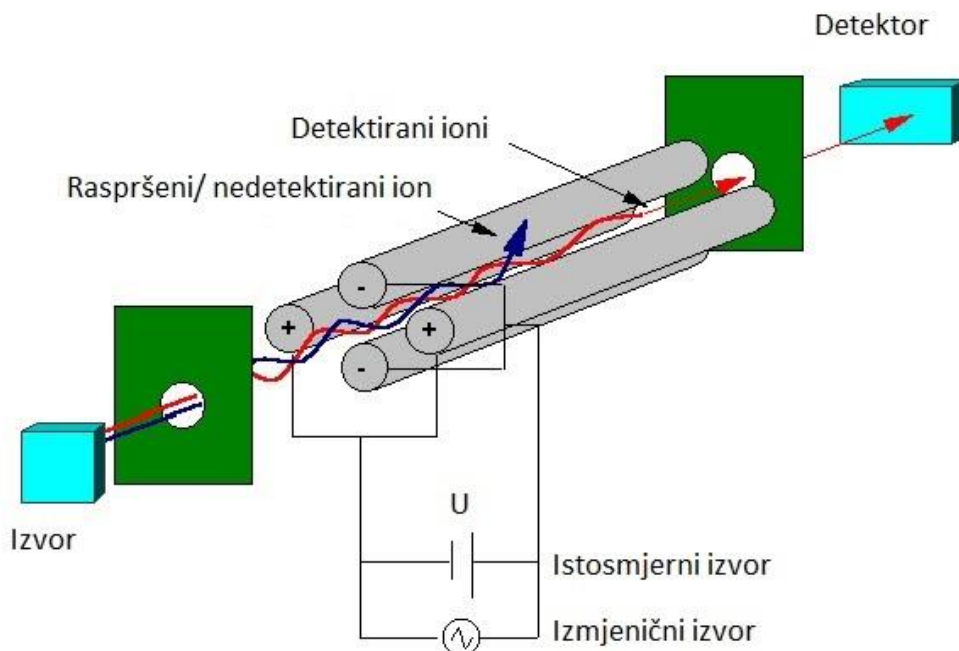
SIMS se sastoji od ionskog topa (izvora iona, usmjerivača i ubrzivača iona), masenog analizatora i detektora. Kao primarni ioni najčešće se koriste kisikovi (O^{2+}) i cezijevi ioni (Cs^{2+}), a mogu se koristiti i ioni ksenona (Xe^+), galija (Ga^+) i argona (Ar^+) [10].

3.3.1. Primarni ioni

Unutar ionskog topa, molekule plina se ioniziraju na način da se bombardiraju s elektronima koji se najčešće dobivaju zagrijavanjem metalne elektrode (filamenta). Nakon ionizacije plina, ioni se pomoću visokog potencijala ubrzavaju prema uzorku. Zbog visoke elektronegativnosti kisika, kisikovi primarni ioni se najčešće koriste za stvaranje pozitivno nabijenih sekundarnih iona. S druge strane, cezij je elektropozitivan element pa se cezijevi ioni koriste za stvaranje negativno nabijenih sekundarnih iona. Cezijevi ioni se najčešće generiraju procesom površinske ionizacije. Plin cezija nastaje zagrijavanjem cezijeve krutine, prilikom čega se izbijaju cezijevi atomi koji se zatim u visokom potencijalu ubrzavaju prema metalnoj elektrodi, gdje se termički ioniziraju. Ionizirani plin cezija se zatim u ionskom topu ubrzava prema uzorku [10].

3.3.2. Kvadrupolni maseni analizator

Masena analiza sekundarnih iona, nastalih međudjelovanjem snopa primarnih iona s uzorkom, se provodi u kvadrupolnom masenom analizatoru. On se sastoji od četiri cilindrične elektrode postavljene oko centralne osi. Na nasuprotne elektrode se priključuje isti potencijal koji je kombinacija istosmjernog napona U i izmjenične komponente $V \cos \omega t$. Putanja sekundarnih iona između elektroda će ovisiti o omjeru mase i naboja iona. Kontroliranjem napona koji se priključuju na cilindrične elektrode kvadrupola se može dobiti cijeli maseni spektar uzorka. Samo sekundarni ioni s određenim omjerom mase i naboja će proći kroz analizator i doći do detektora, dok će se ostali raspršiti na površini elektroda kvadrupola [10].



Slika 3.4. Kvadrupolni maseni analizator [11].

3.3.3. Dubinski profil

Uz mjerenje elementnog sastava materijala, SIMS se najčešće koristi za određivanje dubinskog profila izabranih elemenata u uzorku. Dubinsko profiliranje se izvodi na način da se određeni dio površine uzorka izlaže kontinuiranom bombardiranju s primarnim ionima. S ovakvom konstantom ionskom iradijacijom, odnosno kontinuiranim izbijanjem atoma i molekula, na tom dijelu površine uzorka se stvara krater. Ukoliko je uzorak homogen, brzina izbivanja atoma i molekula s površine će biti konstantna te se mjerenjem dubine iskopanog kratera može odrediti na kojoj dubini su detektirani sekundarni ioni [10].

3.4. Pretražni elektronski mikroskop (SEM)

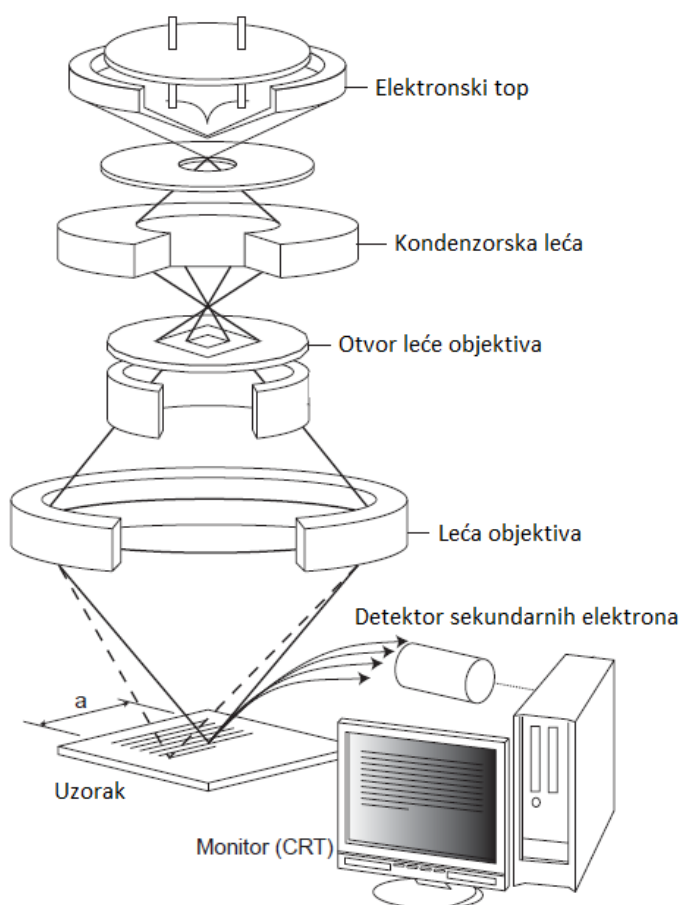
U ovom poglavlju će biti opisan princip rada pretražnog elektronskog mikroskopa te njegovi osnovni dijelovi i karakteristike. Detaljno će biti opisano međudjelovanje elektronskog snopa i uzorka [12].

Pretražni elektronski mikroskop (eng. Scanning Electrone Microscope, SEM) koristi se za promatranje površina uzoraka gdje je prvenstveno namijenjen proučavanju topografije i morfologije uzoraka, ali se mogu dobiti i informacije o kompoziciji te kristalnoj strukturi uzorka, ovisno o detektoru koji se koristi pri analizi [12].

U nastavku će biti opisani sastavni dijelovi od kojih su građeni pretražni elektronski mikroskopi te načini međudjelovanja elektronskog snopa i uzorka [12].

3.4.1. Sastavni dijelovi SEM-a

Pretražni elektronski mikroskop sastoji se od elektronskog topa gdje se pod uvjetima visokog napona stvara i ubrzava elektronski snop, kondenzatorske leće, objektivna elektromagneta za skeniranje elektronskog snopa, detektora i računala na čijem zaslonu vidimo sliku uzorka (sl. 3.5).

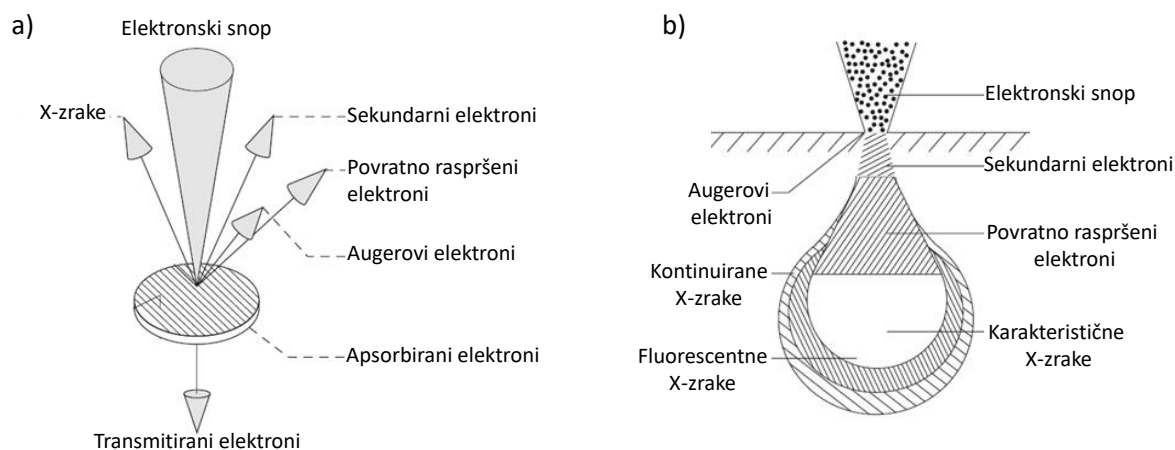


Slika 3.5. Osnovna konstrukcija SEM-a [12].

Elektronsko-optički sustav (kolona) je pod ultravisokim vakuumom ($\sim 10^{-5}$ Pa), što omogućava elektronima slobodan prolaz do uzorka. Ukoliko kolona ne bi bila u uvjetima vakuuma, elektroni bi se sudarali s molekulama plina što bi dovelo do smanjenja broja elektrona koji stižu do uzorka, odnosno do nepravilnih rezultata analize [12]. U svrhu analiziranja uzorka od primarne je važnosti razumijevanje narastanja različitih signala, što će biti opisano u nastavku.

3.4.2. Međudjelovanje elektronskog snopa i uzorka

Kada se primarni elektroni iz snopa sudare s uzorkom dolazi do međudjelovanja. Posljedica međudjelovanja primarnih elektrona s uzorkom je da će dio elektrona biti povratno raspršen, dio apsorbiran, a dio transmitiran. Slika 3.6(a) shematski prikazuje vrste signala koji nastaju kao posljedica međudjelovanja primarnih elektrona s uzorkom.



Slika 3.6. a) Emisija različitih elektrona i elektromagnetskog zračenja iz uzorka. b) Obujam međudjelovanja [13].

Međudjelovanje primarnih elektrona s atomima i elektronima uzorka može rezultirati promjenom putanje i/ili energije elektrona. Postoje elastični i neelastični sudari. Prilikom elastičnih sudara elektrona na uzorku moguća je promjena smjera raspršenog

elektrona, no njegova energija ostaje nepromijenjena. S druge strane, kod neelastičnih sudara osim promjene smjera raspršenog elektrona dolazi i do promjene njegove energije što znači da elektron predaje svoju energiju elektronima ili atomima uzorka. Obujam uzorka u kojeg prodiru primarni elektroni i unutar kojeg se odvijaju elastična i neelastična raspršenja naziva se obujam međudjelovanja (sl. 3.6(b)) [13].

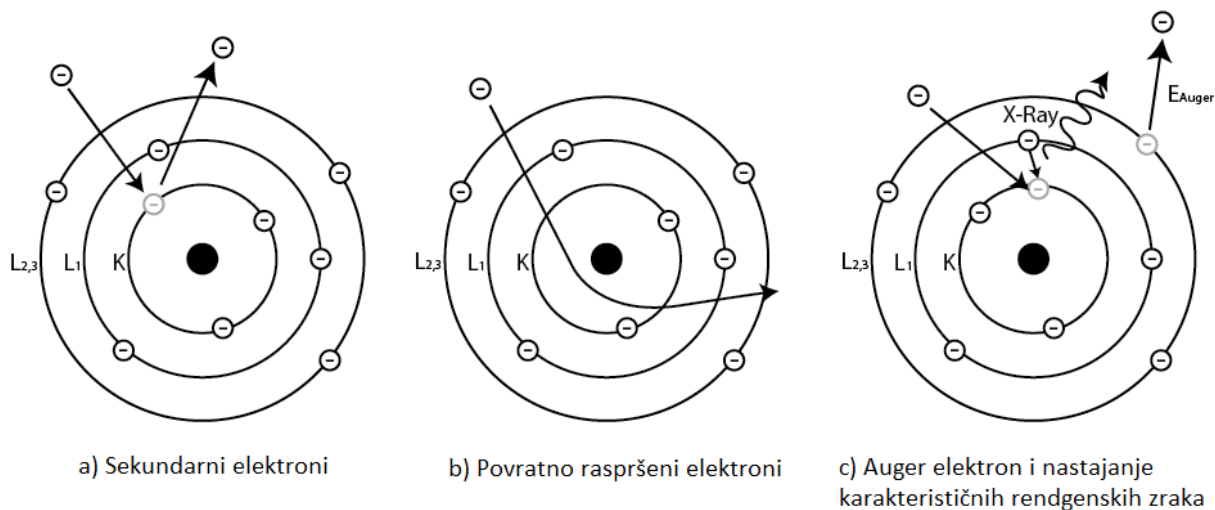
U nastavku će pobliže biti opisani neki od navedenih rezultata međudjelovanja kao što su sekundarni elektroni, povratno raspršeni elektroni, rendgenske zrake i transmitirani elektroni jer SEM korišten prilikom izrade ove diplomske radnje posjeduje detektore upravo za takve signale.

3.4.2.1. Sekundarni elektroni

Međudjelovanjem upadnog elektronskog snopa i uzorka emitiraju se sekundarni elektroni koji nastaju emisijom valentnih elektrona atoma iz uzorka (sl 3.7(a)). Zbog njihove niske energije (< 50 eV), sekundarni elektroni potječu isključivo iz površinskog sloja uzorka debljine nekoliko nanometara. Prema tome, sekundarni elektroni daju informaciju o površini uzorka. Od velike je važnosti kut međudjelovanja elektronskog snopa i uzorka. Ako se snop elektrona sudari okomito s površinom, količina emisije sekundarnih elektrona je manja nego kad snop elektrona upada pod nekim drugim kutom. Rezultat toga su tamnija i svjetlija područja na slici što u konačnici prikazuje topografiju uzorka [12].

3.4.2.2. Povratno raspršeni elektroni

Povratno raspršeni elektroni (eng. Backscattered electrons), su primarni elektroni koji se prilikom elastičnih međudjelovanja s atomima uzorka odbijaju natrag (sl 3.7(b)). Povratno raspršeni elektroni posjeduju veću energiju od sekundarnih elektrona, što znači da sadrže informacije o dubljim područjima uzorka. Pomoću njih se može promatrati razlika u dijelovima uzorka koji su kompozicijski različito građeni zbog toga što broj povratno raspršenih elektrona proporcionalno ovisi o atomskom broju elementa na kojem se raspršuju. Drugim riječima, područje koje se sastoji od atoma većeg atomskog broja izgledat će svjetlije, dok će područje s atomima manjeg atomskog broja izgledati tamnije [12].



Slika 3.7. Princip generiranja: a) sekundarnih, b) povratno raspršenih, c) Augerovih elektrona i karakterističnih rendgenskih zraka [14].

3.4.2.3. Karakteristične rendgenske zrake

Prilikom izbijanja elektrona iz unutarnje ljuske atoma ostaju prazna mjesta (šupljine), koja će se popuniti elektronima iz više ljuske uz emisiju rendgenskih zraka, čija je energija jednaka razlici energetskih nivoa atoma kao što je prikazano na slici 3.7(c). Takve rendgenske zrake se nazivaju “karakteristične rendgenske zrake” jer su njihove energije (valne duljine) karakteristične za pojedine elemente. Pomoću detektora rendgenskih zraka moguće je provesti elementnu analizu uzorka (eng. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS). Kako je sastavni element teži, energija karakterističnih rendgenskih zraka je veća pa stoga, da bi se pobudile karakteristične rendgenske zrake iz teških elemenata, potrebni su upadni elektroni visoke energije [12].

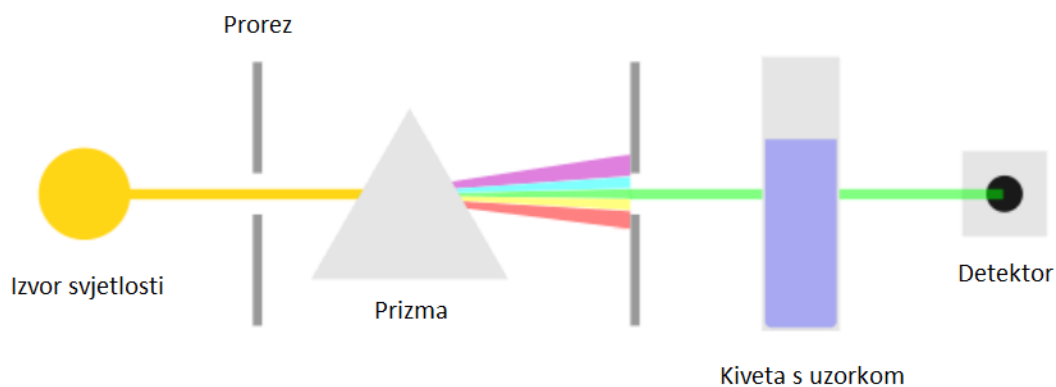
3.4.2.4. Transmitirani elektroni

Elektroni koji prolaze kroz uzorak se nazivaju transmitiranim elektronima. Broj transmitiranih elektrona je obrnuto proporcionalan debljini uzorka. Deblji dijelovi uzorka će propustiti manje elektrona pa će to područje na slici biti tamnije, dok će tanji dijelovi uzorka propustiti više elektrona pa će to područje izgledati svjetlije. Za razliku od detektora za

sekundarne elektrone, povratno raspršene elektrone te rendgenske zrake, koji se nalaze iznad uzorka, detektor za transmitirane elektrone se nalazi ispod uzorka [13].

3.5. UV–Vis spektroskopija

UV–Vis spektroskopija je analitička tehnika kojom se mjeri intenzitet ultraljubičaste (UV) ili vidljive svjetlosti koja se apsorbira ili transmitira kroz uzorak. Osnovni dijelovi spektrofotometra su izvor svjetlosti, monokromator i detektor [15].



Slika 3.8. Shema UV-Vis spektrofotometra.

Prilikom mjerenja, zračenje se emitira iz polikromatskog izvora svjetlosti (npr. helijeve lampe) i upada na monokromator (prizmu ili optičku rešetku) koja propušta svjetlost samo određene valne duljine. Dio svjetlosti koji upada na uzorak se, prilikom prolaska kroz materijal, apsorbira, dok se intenzitet transmitirane svjetlosti mjeri pomoću detektora. Uzorak može biti neki čvrsti materijal ili otopina koja se stavlja u kivetu. Omjer intenziteta transmitirane svjetlosti (I) i upadne svjetlosti (I_0) se naziva transmisija:

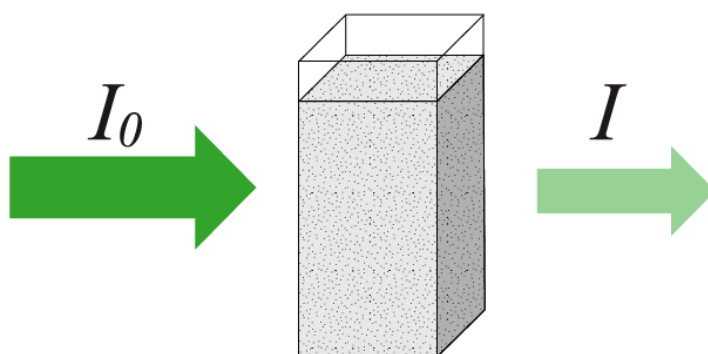
$$T = I/I_0 \quad (9)$$

S druge strane, apsorbancija (A) uzorka je definirana kao logaritam omjera intenziteta upadnog zračenja I_0 i transmitiranog izlaznog zračenja I :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (10)$$

Može se zaključiti da je veza između apsorbancije i transmisije tada dana kao:

$$A = -\log T \quad (11)$$



Slika 3.9. Promjena intenziteta upadnog zračenja zbog apsorpcije svjetlosti u uzorku [15].

Prema Beer-Lambertovu zakonu, apsorbancija otopine je dana s:

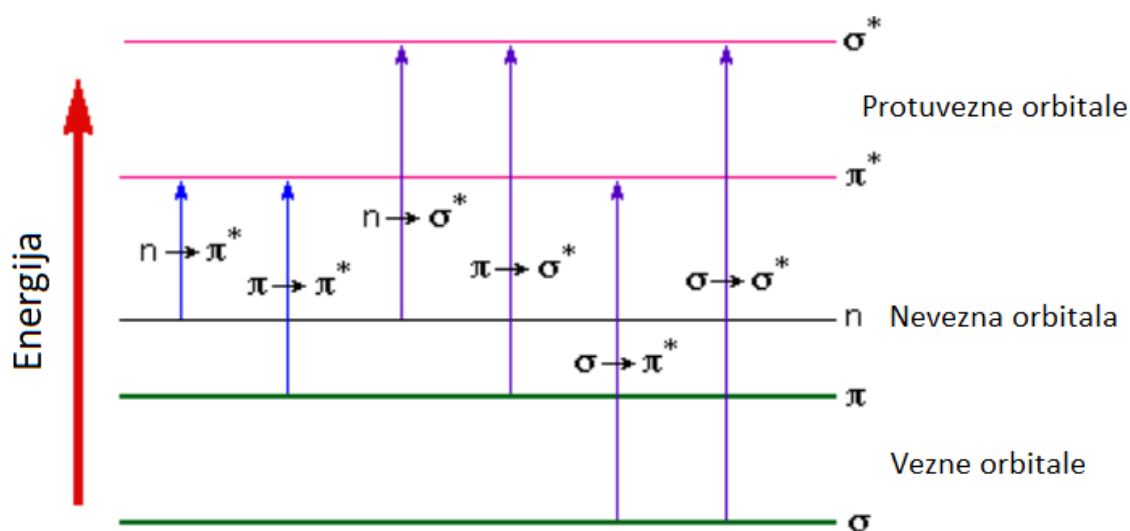
$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (12)$$

gdje je c koncentracija otopine, d duljina kivete, odnosno put koji svjetlost prijeđe u otopini, a ε je koeficijent ekstinkcije koji ovisi o uzorku i valnoj duljini svjetlosti. Dakle, uz pomoć Beer-Lambertova zakona se može odrediti koncentracija otopine iz izmjerene apsorbancije. UV-Vis spektroskopija se, također može iskoristiti i za mjerenje apsorpcije svjetlosti u poluvodičkim materijalima iz čega se može odrediti energija zabranjenog pojasa poluvodiča [15].

3.5.1. Međudjelovanje elektromagnetskog zračenja i molekula

UV–Vis tehnika se zasniva na međudjelovanju elektromagnetskog zračenja i molekula uzorka. Apsorpcija vidljivog i UV zračenja je povezana s pobuđenjem elektrona u stanja više energije. Budući da su energijske razine kvantizirane, atomi i molekule će apsorbirati samo fotone određenih energija što rezultira prijelazima u viša energetska stanja. Ilustracija mogućih elektronskih prijelaza u atomu ili molekuli pod djelovanjem elektromagnetskog zračenja je prikazana na slici 3.10 [16].

U svim dopuštenim elektronskim prijelazima dolazi do pobuđenja elektrona iz popunjenih veznih orbitala nižih energija u prazne protuvezne orbitale viših energija. Najvjerojatniji prijelazi su oni za koje je potrebna najmanja energija, odnosno prijelazi iz najviše popunjene molekularne orbitale (eng. Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO), u najnižu nepopunjenu molekularnu orbitalu (eng. Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO). Prema slici, najmanja energija je potrebna za $n \rightarrow \pi^*$ i $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaze. Za većinu molekula, valne duljine tih prijelaza se nalaze unutar UV–Vis spektralnog područja te ih je moguće detektirati UV-Vis spektrofotometrom u svrhu kvalitativne analize molekula [16].



Slika 3.10. Ilustracija dozvoljenih elektronskih prijelaza između energetske razine u molekuli [17].

4. Rezultati

4.1. Narastanje tankih filmova

U ovom radu je predstavljeno istraživanje provedeno na tankim filmovima ZnO impregniranih s bakrom, koji su narastani tehnikom depozicije atomskih slojeva (ALD). Uzorci su sintetizirani pomoću instrumenta Beneq TFS 200 u Laboratoriju za tanke filmove Fakulteta za fiziku i Centra za mikro- i nanoznanosti i tehnologije, Sveučilišta u Rijeci. Tanki filmovi su narastani na komercijalnim pločicama silicija (Si) i silicijevog dioksida (SiO₂). Tijekom narastanja uzoraka, ALD komora se čistila intertnim plinom N₂ (čistoće 99,9999 %).

Korištenjem ALD metode, narastani su čisti filmovi ZnO, kao i uzorci ZnO dopirani s bakrom (Cu). Kratki pregled uzoraka je dan u tablici 1. Čisti film ZnO (u daljnjem tekstu ZnO) je narastan korištenjem dietilcinka (DEZ), kemijske formule (C₂H₅)₂Zn, i vode (H₂O). Jedan ALD ciklus se sastojao od četiri koraka. U prvom koraku supstrat se izlaže DEZ-u za vrijeme od 200 ms, nakon čega je uslijedilo čišćenje komore s N₂ u trajanju od 1 s. U drugom poluciklusu supstrat je izložen vodi za vrijeme od 180 ms, što je popraćeno čišćenjem komore u trajanju od 1 s. Uzorak je narastan s 450 ALD ciklusa. Prilikom sinteze je temperatura komore iznosila 180 °C, a DEZ držan na temperaturi od 20 °C.

Uz čisti ZnO, narastano je pet uzoraka ZnO impregniranih s bakrom: ZnO-Cu25, ZnO-Cu50, ZnO-Cu75, ZnO-Cu100 i ZnO-Cu125. Uzorak ZnO-Cu25 je sintetiziran na sljedeći način. U prvom koraku se načini 15 ALD ciklusa prema receptu korištenom za čisti ZnO. Drugi korak se sastojao od 25 ALD ciklusa, uz korištenje bakrovog (II) acetata (Cu(OAc)₂) i vode. U jednom takvom ciklusu supstrat se izlaže bakrovom (II) acetatu u trajanju od 1 s, što je popraćeno čišćenjem komore u trajanju od 5 s, nakon čega se pulsirala voda u trajanju od 1 s te je slijedilo čišćenje komore s N₂ u trajanju od 5 s. Ovaj postupak (15 ciklusa pulsiranja DEZ-a i H₂O, popraćeno s 25 ciklusa pulsiranja Cu(OAc)₂ i vode) je ponovljen 50 puta. Temperatura na kojoj se odvijala sinteza je iznosila 180 °C, a na istoj temperaturi je grijan i prekursor Cu(OAc)₂. Ostali uzorci ZnO dopirani s Cu su narastani istim postupkom, uz razliku broja ciklusa pri pulsiranju Cu(OAc)₂ i H₂O, koji su za ostale uzorke iznosili: 50, 75, 100 i 125.

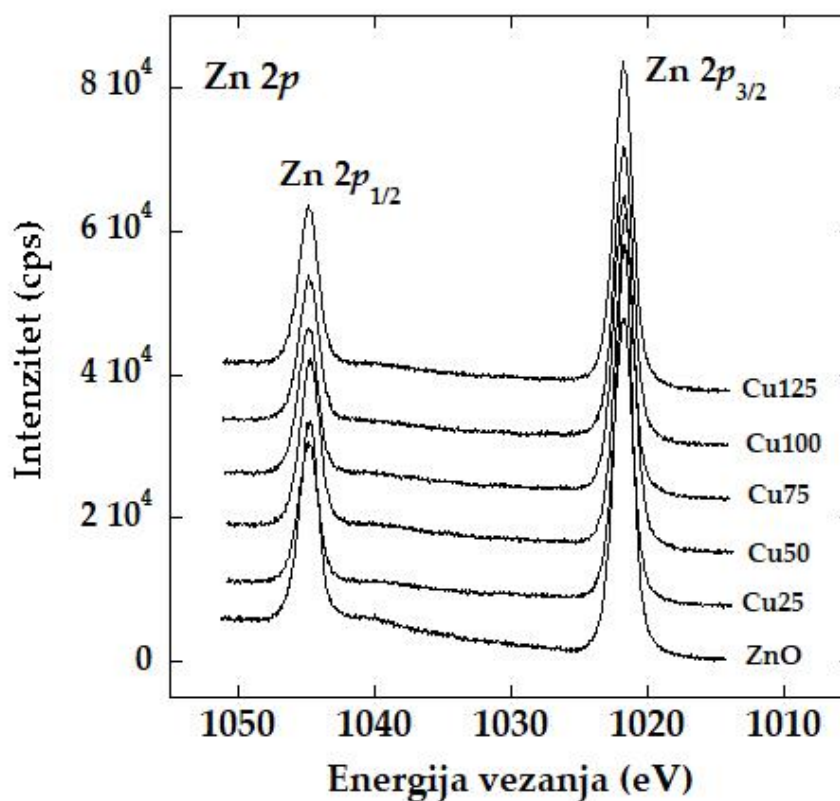
Tablica 1. Sažetak ALD receptata za narastanje uzoraka.

ZnO	$((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}) \cdot 450\text{cy}$
ZnO-Cu25	$[((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}) \cdot 15\text{cy} + (\text{Cu}(\text{OAc})_2 + \text{H}_2\text{O}) \cdot 25\text{cy}] \cdot 50\text{cy}$
ZnO-Cu50	$[((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}) \cdot 15\text{cy} + (\text{Cu}(\text{OAc})_2 + \text{H}_2\text{O}) \cdot 50\text{cy}] \cdot 50\text{cy}$
ZnO-Cu75	$[((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}) \cdot 15\text{cy} + (\text{Cu}(\text{OAc})_2 + \text{H}_2\text{O}) \cdot 75\text{cy}] \cdot 50\text{cy}$
ZnO-Cu100	$[((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}) \cdot 15\text{cy} + (\text{Cu}(\text{OAc})_2 + \text{H}_2\text{O}) \cdot 100\text{cy}] \cdot 50\text{cy}$
ZnO-Cu125	$[((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}) \cdot 15\text{cy} + (\text{Cu}(\text{OAc})_2 + \text{H}_2\text{O}) \cdot 125\text{cy}] \cdot 50\text{cy}$

4.2. Fotoemisijnska mjerenja (XPS rezultati)

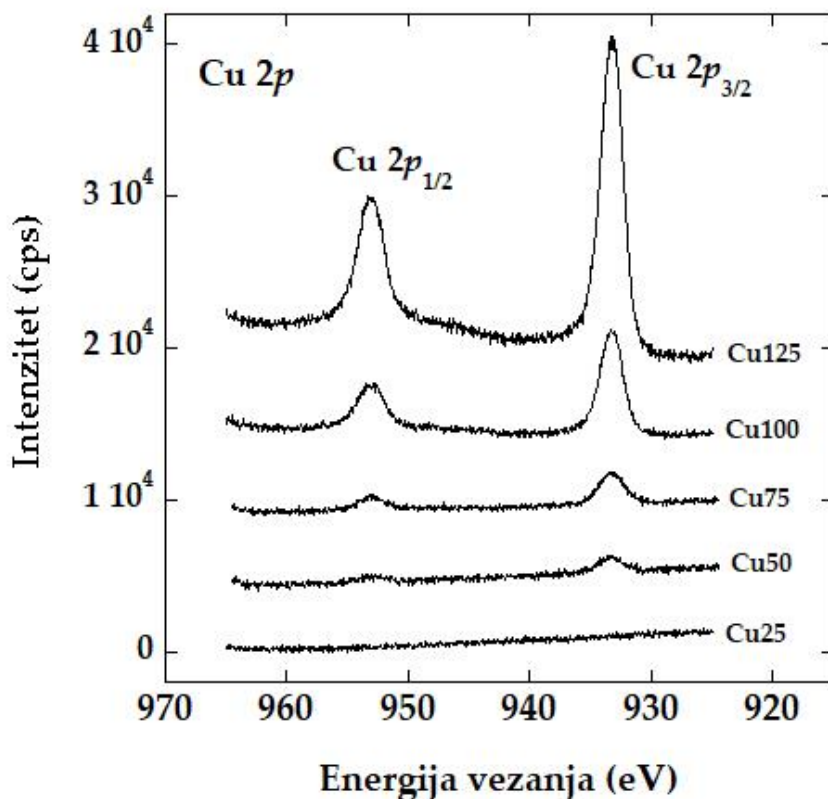
Fotoemisijnska mjerenja su načinjena na spektrometru SPECS, koristeći rendgensko zračenje energije 1486,74 eV (K_{α} linija aluminija). Spektri su kalibrirani prema položaju cinkove Zn $2p_{3/2}$ linije, koja je postavljena na energiju vezanja 1021,8 eV [18].

Slika 4.1 prikazuje XPS spektre oko cinkove 2p orbitale, snimljene na čistom uzorku ZnO, kao i na uzorcima ZnO impregniranim s Cu. Spektralni vrhovi Zn $2p_{1/2}$ i Zn $2p_{3/2}$ su posljedica spin-orbitalnog cijepanja atomske 2p orbitale cinka i energetske položaji ovih spektralnih linija (vrh $2p_{1/2}$ je na energiji vezanja 1044,9 eV, dok je vrh $2p_{3/2}$ na 1021,8 eV) odgovaraju ionima Zn^{2+} , odnosno Zn atomima u ZnO konfiguraciji [18,19]. Razlika u energiji $2p_{1/2}$ i $2p_{3/2}$ linija iznosi 23,1 eV, što je karakteristično za ZnO [20]. Sa slike 4.1 se može primijetiti da se kod uzoraka dopiranih s bakrom signal Zn 2p linije ne mijenja, u odnosu na čisti ZnO. Prema tome, s unosenjem bakra u tanke filmove ZnO, kemijsko okruženje Zn atoma ostaje očuvano.



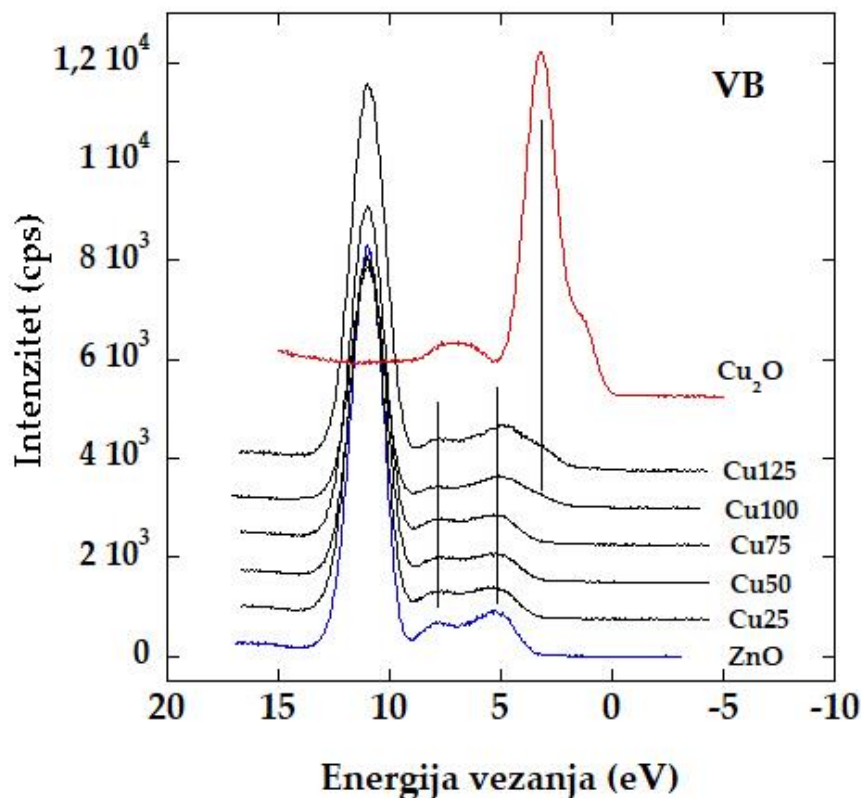
Slika 4.1. Fotoemisijnski spektri oko Zn 2p linije snimljeni na čistom uzorku ZnO i na uzorcima impregniranim s Cu.

Na slici 4.2. su prikazani fotoemisijnski spektri oko bakrovih 2p orbitala, snimljeni na uzorcima ZnO dopiranim s Cu. Kao i u slučaju spektara oko Zn 2p orbitala prikazanim na slici 4.1, Cu 2p spektri pokazuju karakterističan spin-orbitalni dublet. Oblik Cu 2p spektra, kao i energijski položaji spektralnih vrhova (vrh $2p_{3/2}$ je na energiji vezanja 933,2 eV, dok je vrh $2p_{1/2}$ na energiji 953,2 eV) su karakteristični za Cu (I) oksidacijsko stanje bakra (Cu^+ ion) [21]. Sa slike 4.2 je vidljivo da se s povećanjem broja ciklusa bakrovog prekursora, povećava i intenzitet Cu 2p spektralnih linija, odnosno povećava se koncentracija bakrovih atoma u uzorcima. Jedino kod uzorka ZnO-Cu25 nisu vidljive Cu 2p komponente u spektru, što ukazuje da je koncentracija Cu atoma u uzorku premala da bi se mogla detektirati s XPS tehnikom. Kod ostalih uzoraka, Cu 2p vrhovi su jasno vidljivi, pri čemu uzorak ZnO-Cu125 pokazuje i najveći intenzitet Cu 2p spektralnih linija.



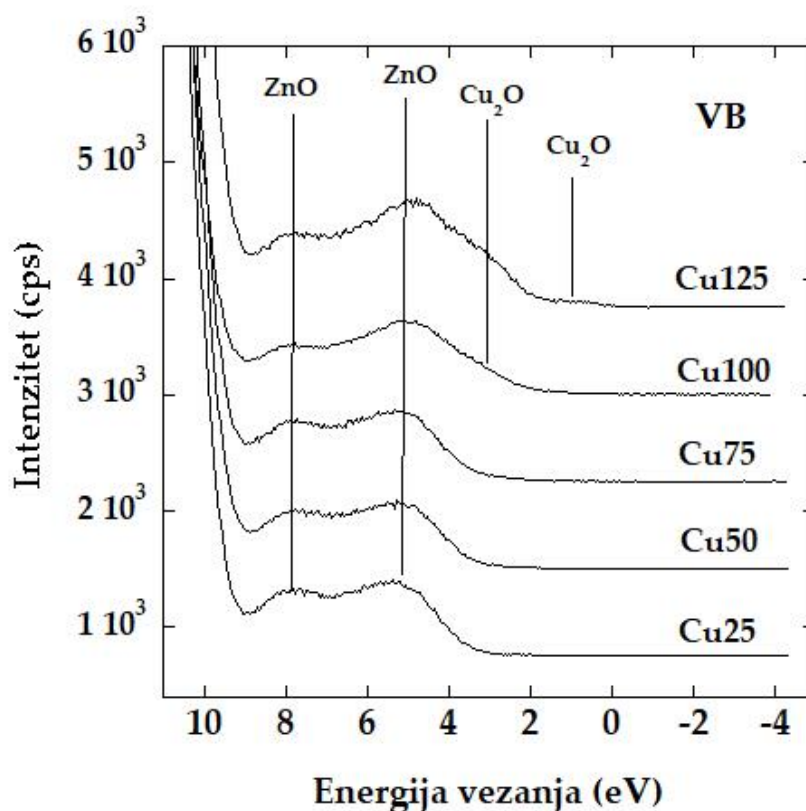
Slika 4.2. XPS spektri oko Cu 2p linije snimljeni na uzorcima ZnO impregniranim s Cu.

Na slici 4.3 su prikazani fotoemisijjski spektri snimljeni oko valentnih vrpca na čistom uzorku ZnO (plava linija), uzorku Cu₂O (crvena linija) i uzorcima ZnO impregniranim s Cu (spektri prikazani crnom linijom). XPS spektar tankog filma ZnO pokazuje karakteristične vrhove koji potječu od atomske Zn 3d orbitale (izražena linija na energiji vezanja 11,0 eV) ili su posljedica hibridizacije Zn 4s i O 2p orbitala (vrhovi na 7,9 eV i 5,2 eV) [21]. S druge strane, valentnu vrpcu Cu₂O uzorka karakterizira izražena spektralna linija na energiji vezanja 3,2 eV, koja potječe od fotoemisije s Cu 3d atomske orbitale i vrha manjeg intenziteta na energiji 1,1 eV (posljedica hibridizacije Cu 4s i O 2p orbitala). Kod svih uzoraka ZnO dopiranih s bakrom prisutni su vrhovi karakteristični za valentnu vrpcu ZnO, što ukazuje na to da kod ovih uzoraka ZnO struktura ostaje očuvana. To je u skladu s XPS spektrima oko Zn 2p orbitala prikazanim na slici 4.1. S druge strane, kod uzoraka sintetiziranih s najviše ALD ciklusa bakrovog prekursora (ZnO-Cu100 i ZnO-Cu125), vidljiva je mala linija na energiji vezanja 3,2 eV, karakteristična za Cu₂O [22].



Slika 4.3. XPS spektri snimljeni oko valentnih vrpca na čistom uzorku ZnO (plava linija), uzorku Cu₂O (crvena linija) i uzorcima ZnO impregniranim s Cu (spektri prikazani crnom linijom).

Nastanak vrhova karakterističnih za Cu_2O kod uzoraka impregniranih s bakrom je pobliže prikazan na slici 4.4, koja pokazuje fotoemisijiske spektre ZnO filmova dopiranih s Cu oko vrha valentne vrpce (područje s energijom vezanja manjom od 10 eV). Spektri uzoraka s najmanje udjela bakra (ZnO-Cu25, ZnO-Cu50 i ZnO-Cu75) imaju tipičnu ZnO strukturu – dvije jasno izražene linije na energijama vezanja 7,9 eV i 5,2 eV [21]. S druge strane, kod uzorka ZnO-Cu100 se, uz ove dvije linije, pojavljuje i vrh malog intenziteta na energiji vezanja 3,2 eV. Ova linija, karakteristična za Cu_2O [22], je jasno izražena na spektru uzorka ZnO-Cu125. Također, isti spektar pokazuje i liniju malog intenziteta na energiji vezanja 1,1 eV, koja se pojavljuje u spektru valentne vrpce uzorka Cu_2O (vidi sliku 4.3). Prema tome, XPS spektri snimljeni oko valentnih vrpce prikazani na slikama 4.3 i 4.4 ukazuju na moguću prisutnost Cu_2O faze u uzorcima ZnO impregniranim s bakrom.



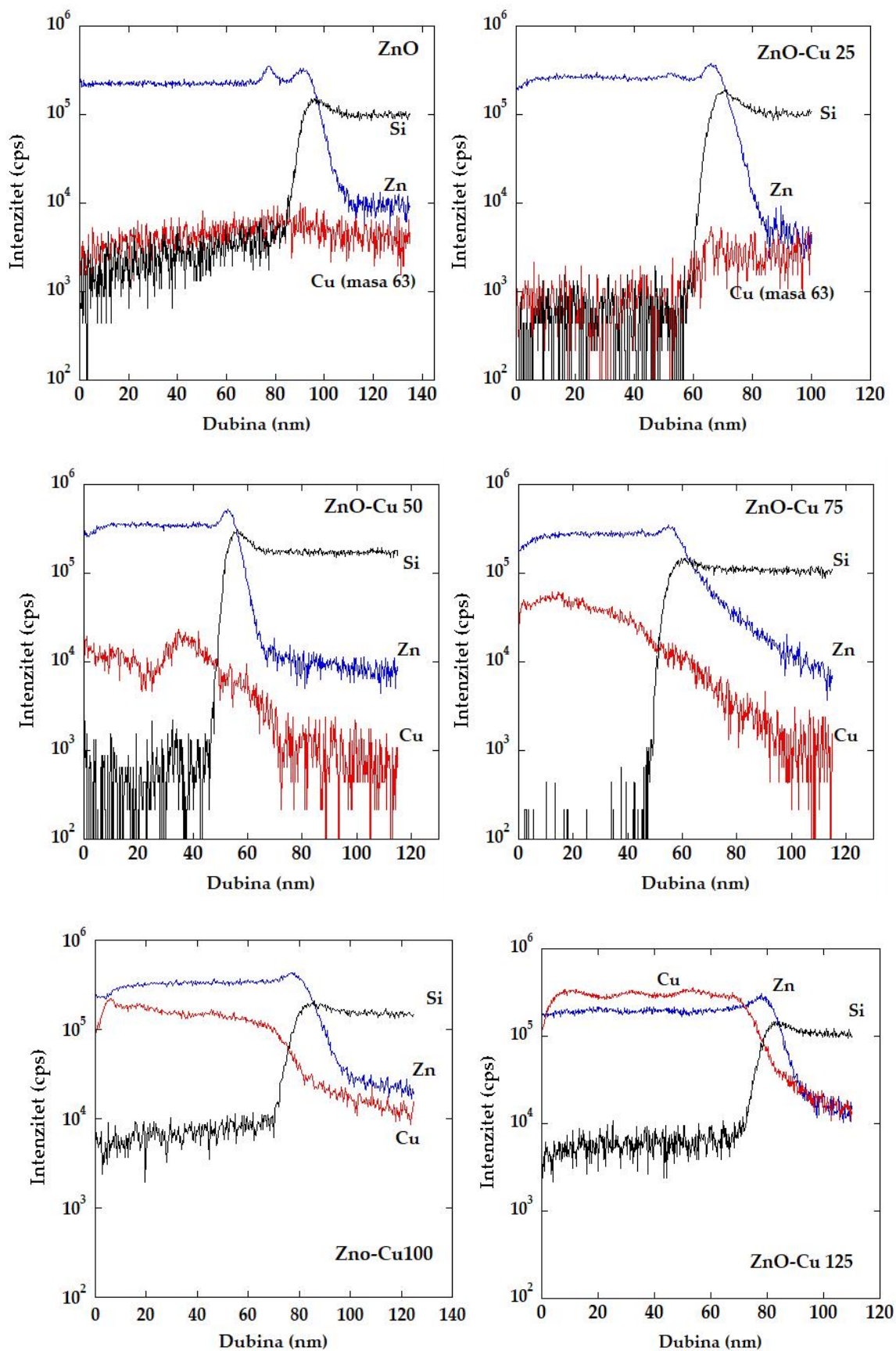
Slika 4.4. Fotoemisijiski spektri oko valentne vrpce uzoraka ZnO dopiranih s Cu.

4.3. Dubinsko profiliranje (SIMS rezultati)

SIMS metodom su izmjereni dubinski profili tankih filmova ZnO dopiranih s različitim koncentracijama Cu, čime se ispitala promjena u koncentraciji Zn i Cu atoma u filmovima i odredila debljina uzoraka. SIMS mjerenja su načinjena s O_2^+ primarnim ionima energije 3 keV, pri čemu su se sakupljali pozitivni sekundarni ioni Zn, Cu i Si. Veličina SIMS kratera je iznosila $500 \times 500 \text{ } (\mu\text{m})^2$, uz tipičnu struju primarnih iona od 150 nA. Pripadni dubinski profili su prikazani na slici 4.5.

U svim filmovima koncentracija Zn atoma je približno konstantna, što upućuje na homogenost narastanih filmova ZnO. Nagli pad u intenzitetu Zn signala nastaje na granici između ZnO filmova i supstrata (Si signal). U uzorcima impregniranim s Cu, vidljivo je i prisustvo Cu atoma u filmovima, pri čemu se intenzitet Cu signala povećava s povećanjem broja ciklusa bakrovog prekursora. Signal povezan s Cu atomima (mjereni su pozitivni ioni mase 63 atomskih jedinica mase) jedino nije prisutan u dubinskom profilu uzorka ZnO-Cu25 (povećanje signala u Si supstratu je vjerojatno povezano s atomskim klasterima mase 63 koje sadrže Si ione). Prema tome, slično kao i kod XPS mjerenja oko Cu 2p orbitale prikazanim na slici 4.2, koncentracija Cu atoma u uzorku je premala da bi se Cu signal mogao detektirati. Bakrov signal je jasno izražen u dubinskim profilima uzoraka ZnO-Cu 50 i ZnO-Cu100, međutim promjene intenziteta Cu signala u tim spektrima ukazuju da koncentracija Cu atoma nije homogena kroz cijeli film. Koncentracija Cu atoma je znatno povećana u uzorcima ZnO-Cu100 i ZnO-Cu125, gdje su i varijacije u intenzitetu Cu signala puno manje nego u filmovima narastanim s manjim brojem ciklusa $Cu(OAc)_2$. Međutim, i kod tih uzoraka, Cu signal nije konstantan kroz cijeli film, odnosno koncentracija Cu atoma se mijenja unutar ZnO filmova.

Iz mjerenja SIMS kratera je određena i debljina narastanih filmova. Čisti ZnO film je debljine oko 100 nm, dok je debljina filmova impregiranih s Cu nešto manja i iznosi između 65 nm i 85 nm. Prema tome, iako su filmovi dopirani s Cu narastani s ukupno većim brojem ciklusa DEZ-a (pri sintezi tih filmova korišteno je ukupno 750 ciklusa pulsiranja DEZ-a i H_2O) nego čisti ZnO (koji je narastan s 450 ciklusa pulsiranja DEZ-a i H_2O), debljina tih filmova je manja u odnosu na čisti ZnO film. To ukazuje na činjenicu da pulsiranje $Cu(OAc)_2$ i vode, između ciklusa DEZ-a i H_2O , ima za posljedicu sporije narastanje ZnO uzoraka.

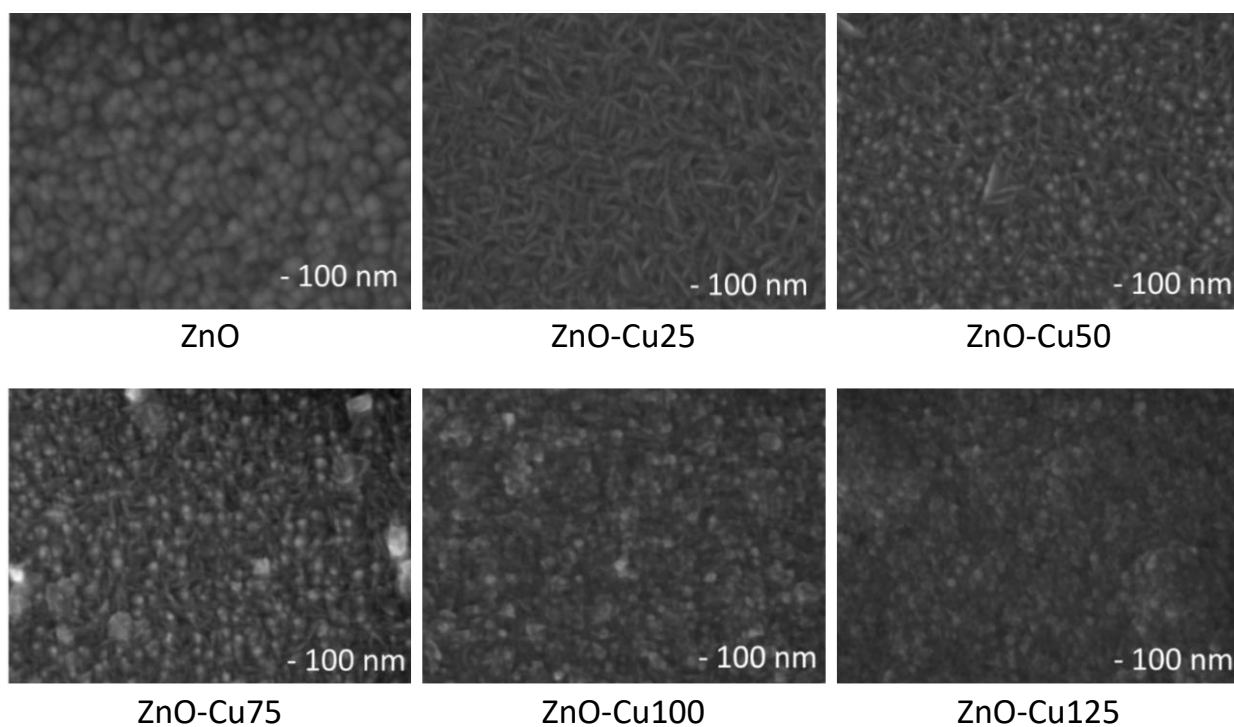


Slika 4.5. SIMS dubinski profili čistog ZnO filma i ZnO uzoraka dopiranih s bakrom.

4.4. Površinska morfologija (SEM rezultati)

Površinska morfologija uzoraka je snimljena pomoću elektronskog mikroskopa Jeol JSM-7800F. Analiza površine čistog filma ZnO i filmova ZnO impregniranih s bakrom provedena je detektorom sekundarnih elektrona pri povećanju od 200.000 puta uz radnu udaljenost 3 mm i ubrzavajući napon 10 kV. Na slici 4.6 prikazane su površine čistog filma ZnO i filmova ZnO impregniranih s bakrom.

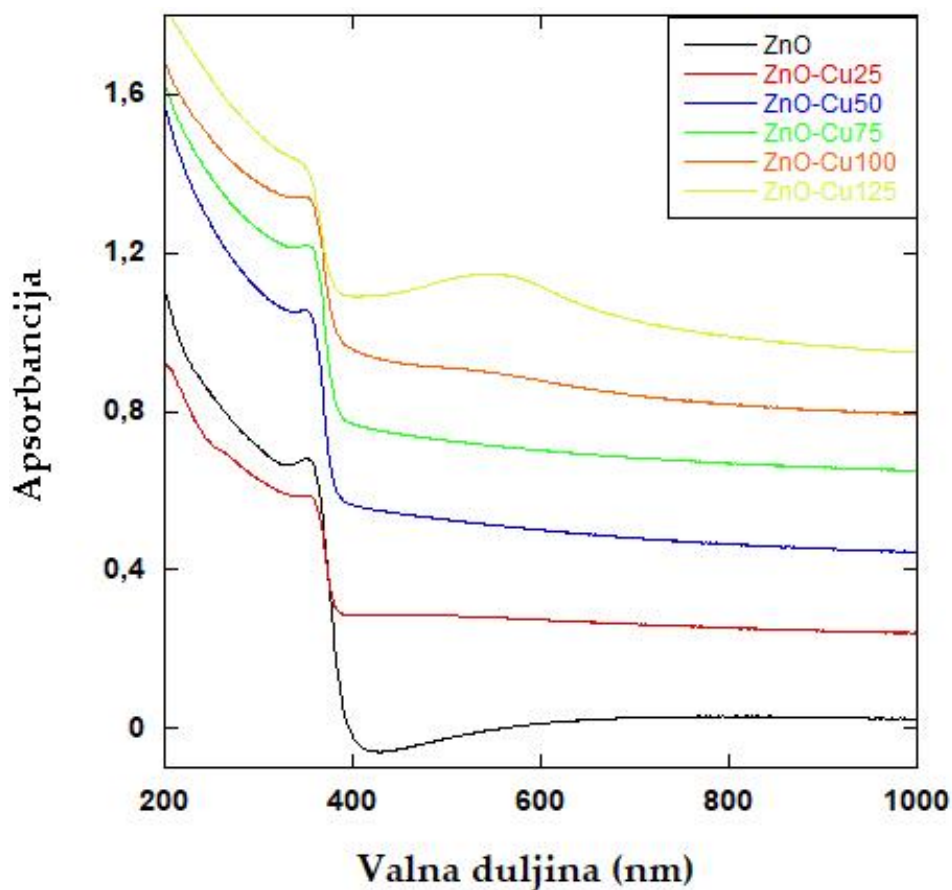
Prema slici 4.6 je vidljivo da se čisti ZnO sastoji od kristalita cilindričnog oblika, što ukazuje na polikristaliničnu strukturu uzorka [23]. To je u skladu s XPS spektrom valentne vrpce uzorka ZnO prikazanim na slici 4.3. S uvođenjem bakra u ZnO filmove, morfologija uzoraka se znatno promijeni. Tako uzorak ZnO-Cu25 pokazuje zrnatu strukturu, s izduženim kristalitima klinastog oblika. Kod uzorka sintetiziranih s većim brojem ALD ciklusa bakrovog prekursora (ZnO-Cu50 i ZnO-Cu75), se počinju javljati kristaliti kružnog oblika, smješteni između klinastih zrnaca. S daljnjim povećanjem udjela bakra u uzorcima (filmovi ZnO-Cu100 i ZnO-Cu125), granica između susjednih zrnaca više nije jasno određena i gubi se karakteristična polikristalinična struktura ZnO filma narastanog s ALD-om.



Slika 4.6. SEM slike čistog filma ZnO i filmova ZnO impregniranih s bakrom.

4.5. UV-Vis rezultati

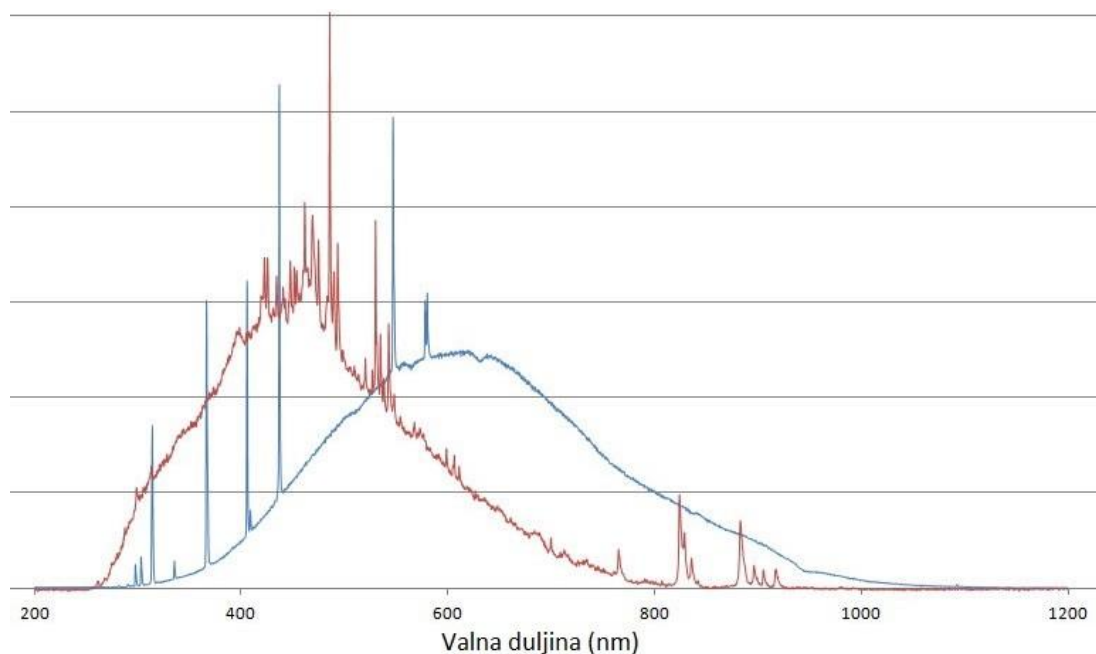
Optička apsorpcija uzoraka u ultraljubičastom (UV) i vidljivom području se mjerila korištenjem UV-Vis spektrofotometra tvrtke Agilent Technologies (Cary 60 UV-Vis), u rasponu valnih duljina od 200 nm do 1000 nm. Kod ovih mjerenja, koristili su se tanki filmovi narastani na SiO₂ podlogama. Sa slike 4.7 se može vidjeti da čisti ZnO ima snažnu apsorpciju u UV području (kod valnih duljina manjih od 400 nm), dok je za vidljivu svjetlost transparentan. S druge strane, kod uzoraka sintetiziranih s većim brojem ciklusa bakrovog prekursora (ZnO-Cu100 i ZnO-Cu125), može se primijetiti i apsorpcija u vidljivom području (vrh na valnoj duljini 550 nm), koja je osobito izražena kod uzorka ZnO-Cu125. Uzorci koji sadrže manju koncentraciju bakra (ZnO-Cu25, ZnO-Cu50 i ZnO-Cu75), zadržavaju optička svojstva slična čistom ZnO: snažna apsorpcija svjetlosti u UV području, dok u vidljivom području ne pokazuju značajnu apsorpciju.



Slika 4.7. UV-Vis apsorpcijski spektri čistog uzorka ZnO i uzorka ZnO impregniranih s Cu.

4.6. Fotokatalitička mjerenja

Fotokatalitička mjerenja su provedena na čistom uzorku ZnO i uzorcima ZnO impregniranim s različitim koncentracijama bakra. Fotokatalitička svojstva su ispitana pod utjecajem vidljive svjetlosti, korištenjem lampe koja simulira sunčevu svjetlost (lampa Osram Vitalux, snage 300 W). Emisijski spektar lampe je prikazan na slici 4.8. Mjerenje se provodilo na način da su uzorci iste veličine (1 cm × 3 cm), narastani na Si podlogama, bili uronjeni u otvorenu posudu s 15 mL vodene otopine metilenskog modrila (MB) početne koncentracije 2×10^{-5} M uz konstantno magnetsko miješanje [24]. Prvih sat vremena uzorci su bili stavljeni u vodenu otopinu MB bez izlaganja svjetlosti, dok su nakon toga bili 7h osvjetljeni lampom koja simulira sunčevu svjetlost. Svakih sat vremena mjeren je apsorpcijski spektar otopine MB, UV-Vis spektrofotometrom. Promjena koncentracije MB otopine određena je iz promjene intenziteta apsorpcijskog spektra MB otopine na valnoj duljini od 650 nm. Apsorpcijski spektri otopina MB nakon izlaganja vidljivoj svjetlosti za različite uzorke su prikazani na slici 4.9.



Slika 4.8. Emisijski spektar lampe Osram Vitalux (plava linija). Za usporedbu je prikazan emisijski spektar Xe lampe (crvena linija).

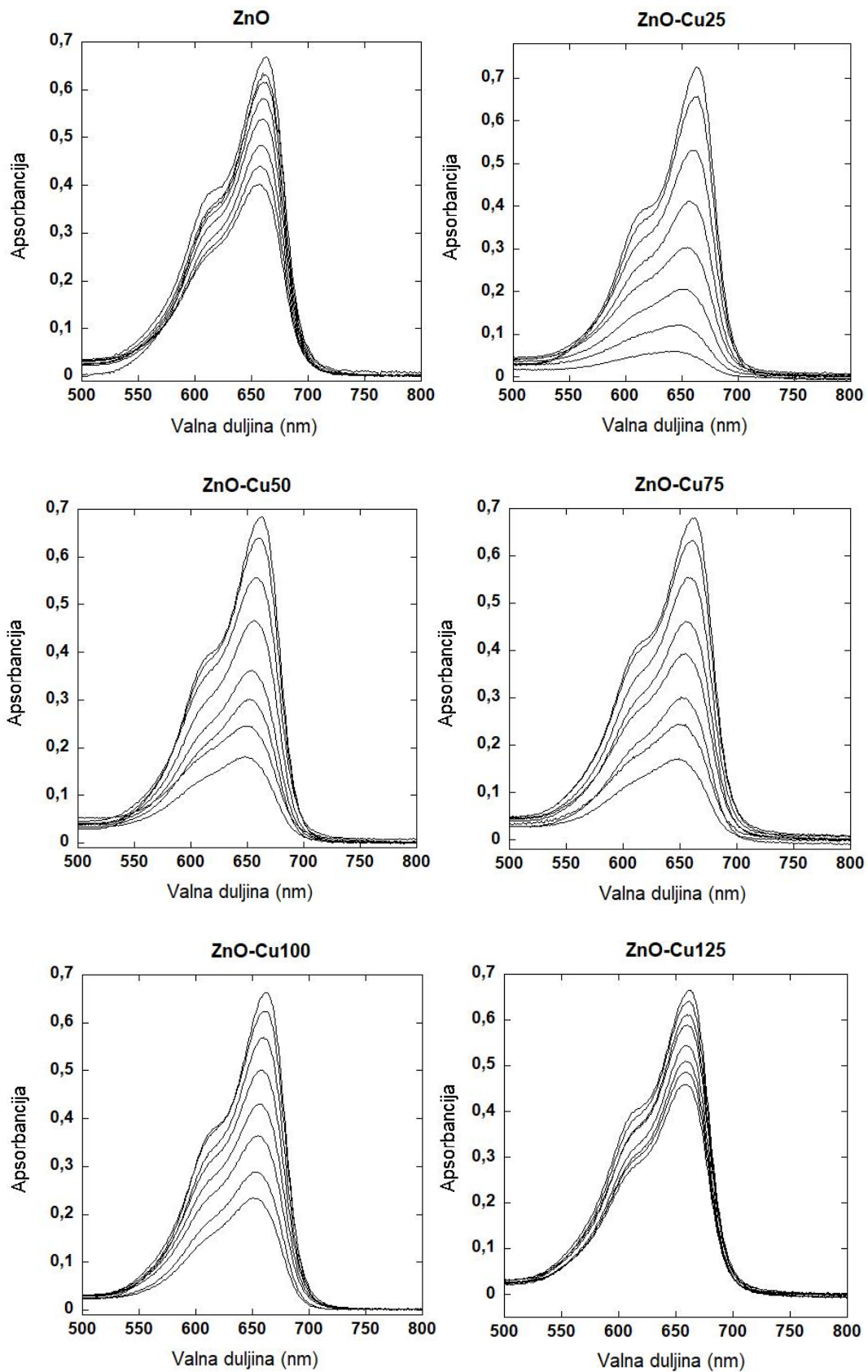
Razgradnju MB možemo odrediti prema sljedećem izrazu:

$$DMB(\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100\% \quad (13)$$

gdje je $DMB(\%)$ postotak razgradnje MB nakon 7h ozračivanja, A_0 početna apsorbancija otopine MB prije ozračivanja (odnosno nakon što je uzorak bio 1h uronjen u otopinu bez paljenja lampe) i A apsorbancija otopine MB nakon 7h izlaganja svjetlosti. Vrijednost apsorbance A je uzeta za valnu duljinu pri kojoj je intenzitet apsorpcijskog spektra MB maksimalan (650 nm). Postotak razgradnje otopine MB za svaki uzorak je dan u tablici 2.

Tablica 2. Postotci razgradnje otopine MB nakon 7h izlaganja vidljivoj svjetlosti.

Uzorak	A_0	A	$DMB(\%)$
ZnO	0,666	0,402	39,7%
ZnO – Cu25	0,725	0,060	91,7%
ZnO – Cu50	0,684	0,180	73,6%
ZnO – Cu75	0,681	0,171	74,8%
ZnO – Cu100	0,663	0,235	64,6%
ZnO – Cu125	0,666	0,459	31,1%



Slika 4.9. Apsorpcijski spektri otopina metilenskog modrila tijekom 7h izlaganja uzoraka (čistog ZnO i filmova dopiranih s Cu) lampi koja simulira sunčevu svjetlost.

Sa slike 4.9 je vidljivo da koncentracija otopine MB opada u vremenu mnogo brže kod uzoraka ZnO impregniranih s Cu, u odnosu na čisti ZnO. Također, iz tablice 2 se može uočiti da je kod svih filmova dopiranih s bakrom (osim uzorka ZnO-Cu125) postotak razgradnje otopine MB nakon 7h osvjetljavanja veći nego kod čistog ZnO. Drugim riječima, uzorci impregnirani s Cu, osim uzorka ZnO-Cu125, pokazuju bolju fotokatalitičku aktivnost nego čisti ZnO film.

Na slici 4.10 prikazana je relativna promjena koncentracije otopine MB u vremenu za sve ispitivane uzorke, odnosno prikazana je vremenska ovisnost veličine C_t/C_0 , gdje je C_t koncentracija otopine MB u trenutku t , a C_0 je početna koncentracija otopine MB [25]. Vidljivo je da za sve uzorke točke na grafu C_t/C_0 leže na pravcu. Drugim riječima, relativna promjena koncentracije otopine MB u vremenu se može opisati s relacijom:

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - kt \quad (14)$$

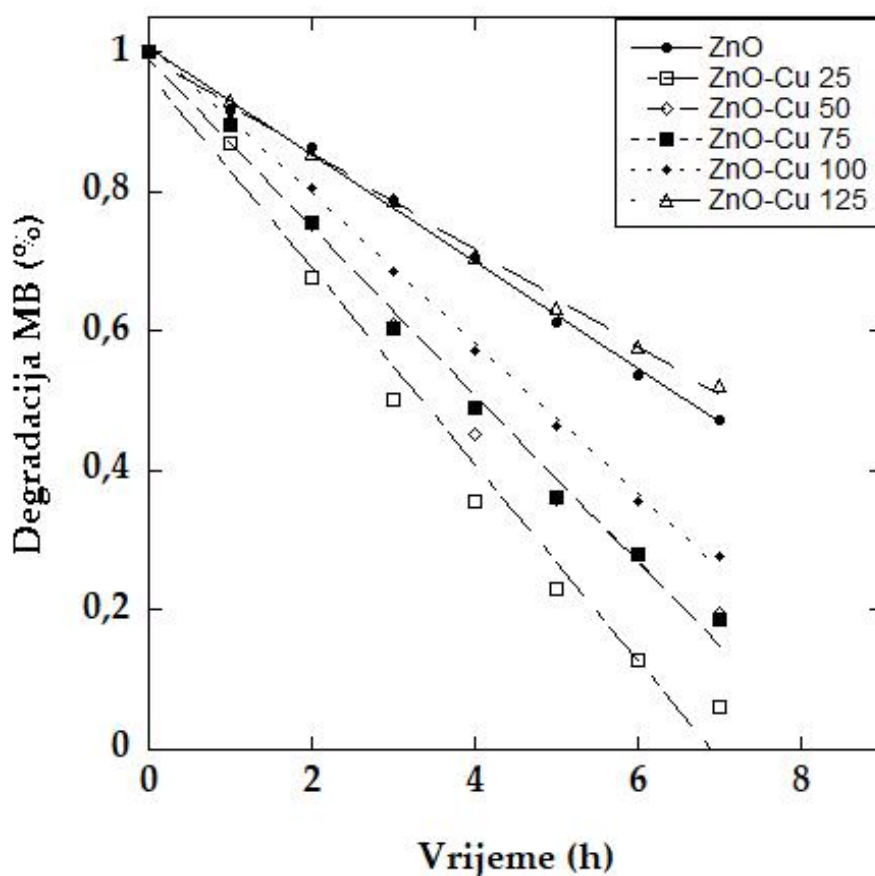
gdje je k koeficijent koji opisuje brzinu razgradnje otopine MB (eng. „rate constant“). Prema tome, koeficijent smjera pravca C_t/C_0 jednak je k , odnosno iz linearne prilagodbe grafova C_t/C_0 moguće je odrediti koeficijent koji opisuje brzinu razgradnje otopine MB za pojedine uzorke [26]. Vrijednosti koeficijenata k za pojedine uzorke, dobivene linearnom prilagodbom grafova na slici 4.10, su dane u tablici 3.

Tablica 3. Vrijednosti koeficijenta brzine razgradnje otopine MB za pojedine uzorke.

Uzorci	k/h^{-1}
ZnO	0,0768
ZnO-Cu25	0,1400
ZnO-Cu50	0,1198
ZnO-Cu75	0,1196
ZnO-Cu100	0,1069
ZnO-Cu125	0,0696

Iz određenih vrijednosti koeficijenta brzine razgradnje otopine MB prikazanih u tablici 3, vidljivo je da uzorak ZnO-Cu25 ima najbolju fotokatalitičku aktivnost. Uzorci ZnO-Cu50 i

ZnO-Cu75 imaju nešto niže vrijednosti koeficijenta k , dok je fotokatalitička aktivnost uzorka ZnO-Cu100 manja u odnosu na uzorke s manjom koncentracijom bakra, ali je i film ZnO-Cu100 još uvijek aktivniji od čistog ZnO. Od svih uzoraka impregniranih s Cu, jedino ZnO-Cu125 posjeduje lošiju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na čisti film ZnO.



Slika 4.10. Relativna razgradnja otopine MB u ovisnosti o vremenu, za čisti ZnO i uzorke ZnO impregnirane s Cu.

5. Zaključak

U ovom radu se koristila metoda depozicije atomskih slojeva (ALD) za narastanje tankih filmova ZnO impregniranih s bakrom. Uzorci ZnO su narastani korištenjem dietilcinka (DEZ) i vode, dok je kao prekursor za Cu korišten bakrov(II) acetat ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$). Ukupno je sintetizirano šest uzoraka: čisti ZnO te ZnO filmovi dopirani s različitim brojem ciklusa bakrovog prekursora.

Kod svih uzoraka, fotoemisijski spektri oko Zn 2p orbitala su pokazali tipičnu strukturu ZnO (Zn atomi u oksidacijskom stanju +2), odnosno da kemijsko okruženje Zn atoma ostaje očuvano i nakon unošenja Cu atoma u materijal. S druge strane, fotoemisijski spektri oko bakrovih 2p orbitala, kod dopiranih uzoraka, pokazuju vrhove karakteristične za Cu_2O strukturu (Cu atomi u oksidacijskom stanju +1). Također, Cu 2p spektri pokazuju porast koncentracije bakrovih atoma s povećavanjem broja ciklusa Cu prekursora. U svim uzorcima, XPS spektri mjereni oko valentne vrpce imaju karakterističnu ZnO strukturu, dok se kod uzoraka s najvećim udjelom bakra (ZnO-Cu100 i ZnO-Cu125) pojavljuju i vrhovi tipični za Cu_2O .

Korištenjem SIMS analize pokazala se dobra homogenost Zn atoma u svim uzorcima, dok koncentracija Cu atoma pokazuje varijacije s dubinom, ovisno o broju ciklusa $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ prekursora. Tek kod uzoraka s najvećim udjelom bakra (ZnO-Cu100 i ZnO-Cu125) raspodjela Cu u filmu postaje djelomično homogena.

Površinska morfologija uzoraka načinjena pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) pokazuje promjenu strukture ZnO filmova nakon dopiranja s Cu. Čisti ZnO se sastoji od kristalita cilindričnog oblika, dok s uvođenjem bakra struktura postaje zrnata s izduženim kristalitim klinastog oblika (uzorak ZnO-Cu25). S povećanjem udjela bakra se počinju javljati kristaliti kružnog oblika smješteni između klinastih zrnaca (uzorci ZnO-Cu50 i ZnO-Cu75). Na kraju, kod uzoraka s najvećim udjelom bakrovih atoma (ZnO-Cu100 i ZnO-Cu125) se gubi karakteristična zrnata struktura ZnO filma.

Ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti uzoraka su se provodila mjerenjem razgradnje otopine metilenskog modrila pod lampom koja simulira sunčevu svjetlost. Rezultati su pokazali da je uzorak koji pokazuje najbolju fotokatalitičku aktivnost onaj s najmanjim udjelom Cu dopanta (ZnO-Cu25), koji je čak 82% djelotvorniji od čistog ZnO. S povećanjem udjela bakra, opada i fotokatalitička aktivnost uzoraka, međutim svi filmovi impregnirani s bakrom (osim

uzorka ZnO-Cu125) pokazuju bolju aktivnost u odnosu na čisti film ZnO. Jedino je aktivnost uzorka s najvećom koncentracijom Cu atoma za oko 9% slabija od čistog ZnO. Prema tome, naši rezultati pokazuju da uvođenje bakra u strukturu ZnO znatno poboljšava fotokatalitičku aktivnost materijala pod djelovanjem sunčeve svjetlosti. Dodatne analize su nužne kako bi se utvrdilo je li to poboljšanje posljedica apsorpcije vidljivog zračenja od strane uzoraka dopiranih s Cu ili nekog drugog procesa, npr. sporije rekombinacije parova elektron-šupljina.

Popis priloga

Popis slika

Slika 2.1. Shematski prikaz vurcitrne kristalne strukture ZnO. Lijeva slika prikazuje pogled sa strane, a desna slika pogled odozgo [2].	2
Slika 2.2. Shematski prikaz fotogeneracije nositelja naboja (e^- i h^+) i fotokatalitičke razgradnje zagađivača na površini ZnO [2].	4
Slika 2.3. Energetska struktura dopiranog ZnO i utjecaj na fotokatalitičku aktivnost [4].	6
Slika 3.1. Shematski prikaz jednog ciklusa ALD procesa za narastanje tankog filma ZnO, korištenjem dietilcinka (DEZ) i vode (H_2O) [8].	8
Slika 3.2. Shematski prikaz hemisferičnog analizatora energije elektrona [9].	11
Slika 3.3 Shematski prikaz SIMS-a.	12
Slika 3.4. Kvadrupolni maseni analizator [11].	14
Slika 3.5. Osnovna konstrukcija SEM-a [12].	15
Slika 3.6. a) Emisija različitih elektrona i elektromagnetskog zračenja iz uzorka. b) Obujam međudjelovanja [13].	16
Slika 3.7 Princip generiranja : a) sekundarnih, b) povratno raspršenih, c) Augerovih elektrona i karakterističnih rendgenskih zraka [14].	18
Slika 3.8. Shema UV-Vis spektrofotometra.	19
Slika 3.9. Promjena intenziteta upadnog zračenja zbog apsorpcije svjetlosti u uzorku [15].	20
Slika 3.10. Ilustracija dozvoljenih elektronskih prijelaza između energetske razina u molekuli [17].	21
Slika 4.1. Fotoemisijski spektri oko Zn 2p linije snimljeni na čistom uzorku ZnO i na uzorcima impregniranim s Cu.	24
Slika 4.2. XPS spektri oko Cu 2p linije snimljeni na uzorcima ZnO impregniranim s Cu.	25
Slika 4.3. XPS spektri snimljeni oko valentnih vrpci na čistom uzorku ZnO (plava linija), uzorku Cu_2O (crvena linija) i uzorcima ZnO impregniranim s Cu (spektri prikazani crnom linijom).	26

Slika 4.4. Fotoemisijski spektri oko valentne vrpce uzoraka ZnO dopiranih s Cu.	27
Slika 4.5. SIMS dubinski profili čistog ZnO filma i ZnO uzoraka dopiranih s bakrom.	29
Slika 4.6. SEM slike čistog filma ZnO i filmova ZnO impregniranih s bakrom.	30
Slika 4.7. UV-Vis apsorpcijski spektri čistog uzorka ZnO i uzoraka ZnO impregniranih s Cu.	31
Slika 4.8. Emisijski spektar lampe Osram Vitalux (plava linija). Za usporedbu je prikazan emisijski spektar Xe lampe (crvena linija).	32
Slika 4.9. Apсорpcijski spektri otopina metilenskog modrila tijekom 7h izlaganja uzoraka (čistog ZnO i filmova dopiranih s Cu) lampi koja simulira sunčevu svjetlost.	34
Slika 4.10. Relativna razgradnja otopine MB u ovisnosti o vremenu, za čisti ZnO i uzorke ZnO impregnirane s Cu.	36

Popis tablica

Tablica 1. Sažetak ALD receptata za narastanje uzoraka.	23
Tablica 2. Postoci razgradnje otopine MB nakon 7h izlaganja vidljivoj svjetlosti.	33
Tablica 3. Vrijednosti koeficijenta brzine razgradnje otopine MB za pojedine uzorke.	35

Literatura

- [1] Lee, K.M., Lai C.W., Ngai K.S., Juan, J.C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*. **2016**, 88, 424-448.
- [2] Samadi, M., Zirak M., Naseri, A., Khorashadizade, E., Moshfeqh, A.Z. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films*. **2016**, 605, 2-19.
- [3] Sharma, D.K., Skuhla, S., Sharma, K.K., Kumar, V., A review on ZnO: Fundamental properties and applications. *Materials Today: Proceedings*. **2020**.
- [4] Kumari, V., Mittal, A., Jindal, J., Yadav, S., Kumar, N., S-, N- and C-doped ZnO as semiconductor photocatalysts: A review. *Frontiers of Materials Science*. **2019**.
- [5] Jongnavakit, P., Amornoutoksuk, P., Suwanboon, S., Ndiege, N., Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped ZnO thin films prepared by the sol-gel method. *Applied Surface Science*. **2012**, 258, 8192-8198.
- [6] Manzoor, M.F., Ahmed, E., Ahmad, M., Ahmad, I., Manzoor Rana, A., Ali, A., Ghouri., M.R., Manzoor, M.S., Aziz, M.T., Enhanced photocatalytic activity of hydrogen evolution through Cu incorporated ZnO nano composites. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **2020**, 120, 105278.
- [7] Puuren R.L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of Applied Physics*. **2005**, 97(12), 121301.
- [8] Oviroh, P.O., Akbarzadeh R., Pan D., Coetzee R.A.M., Jen T.C. New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications. Science and Technology of Advanced Materials. *Science and Tehnology of Advanced Materials*. **2019**, 20(1), 465-496.
- [9] Watts, J.F. & Wolstenholme J., An introduction to surface analysis by XPS and AES. *Wiley*. **2003**.
- [10] Y. Leng: MATERIALS CHARACTERIZATION Introduction to Microscopic and Spectroscopic, Methods. *Wiley-VCH*. **2013**.
- [11] https://www.researchgate.net/figure/Schematic-arrangement-of-a-quadrupole-mass-spectrometer-lens-system-Tissue-2000_fig4_273134301[Zadnji pristup 25.9.2022.]
- [12] SEM, Scanning Electron Microscope A To Z, *JEOL*.

- [13] SEM Q&A, JEOL DATUM Ltd., Akishima Tokyo, 196-8558 Japan.
- [14] http://www.cityu.edu.hk/phy/appkchu/ap5301/AP5301_lecture3_SEM.pdf[Zadnji pristup 25.9.2022.]
- [15] Cosimo, A. C., Haller, C., UV/VIS Spectrophotometry–Fundamentals and Applications. *Mettler-Toledo*. **2015**, 30256131.
- [16] <https://edu.rsc.org/download?ac=12904>[Zadnji pristup 25.9.2022.]
- [17]<https://www.quora.com/What-is-the-use-of-a-UV-spectrometer>[Zadnji pristup 25.9.2022.]
- [18] Vallejos, S.; Pizúrová, N.; Gràcia, I.; Sotelo-Vazquez, C.; Čechal, J.; Blackman, C.; Parkin, I.; Cané, C. ZnO Rods with Exposed {100} Facets Grown via a Self-Catalyzed Vapor-Solid Mechanism and Their Photocatalytic and Gas Sensing Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2016**, *8*, 33335–33342.
- [19] Khan, S.B.; Rahman, M.M.; Marwani, H.M.; Asiri, A.M.; Alamry, K.A. An assessment of zinc oxide nanosheets as a selective adsorbent for cadmium. *Nanoscale Research Letters*. **2013**, *8*, 1–8.
- [20] Biesinger, M.C.; Payne, B.P.; Grosvenor, A.P.; Lau, L.W.M.; Gerson, A.R.; Smart, R.S.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*. **2011**, *257*, 2717–2730.
- [21] Claros, M., Setka, M., Jimenez, Y.P., Vallejos S. AACVD Synthesis and Characterization of Iron and Copper Oxides Modified ZnO Structured Films. *Nanomaterials*. **2020**, *10*(3), 471.
- [22] Ghijsen, J., Tjeng, L.H., Eskes, H., Sawatzky, G.A. Resonant photoemission study of the electronic structure of CuO and Cu₂O. *Physical Review B*. **1990**, *38*(16), 11322-11330.
- [23] Nowak, E., Szybowicz, M., Stachowiak, A., Koczorowski, W., Schulz, D., Paprocki, K., Fabisiak, K., Los, S., A comprehensive study of structural and optical properties of ZnO bulk crystals and polycrystalline films grown by sol-gel method. *Applied Physics A*. **2020**, *126*, 552.
- [24] Jelovica Badovinac, I., Peter, R., Omerzu, A., Salamon, K., Šarić, I., Samaržija A., Perčić M., Kavre Piltaver, I., Ambrožić, G., Petravić, M., Grain size effect on photocatalytic activity of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition, *Thin Solid Films*. **2020**, 138215, 30424-7.

[25] Peter, R., Salamon, K., Omerzu, A., Grenzer, J., Jelovica Badovinac, I., Šarić, I., Petravić, M. Role of Hydrogen-Related Defects in Photocatalytic Activity of ZnO Films Grown by Atomic Layer Deposition. *Journal physical chemistry*. **2020**, 124, 8861-8868.

[26] Fang, J., Surface defects control for ZnO nanorods synthesized by quenching and their anti-recombination in photocatalysis. *Applied Surface Science*. **2015**, 332, 47-54.