

**SVEUČILIŠTE U RIJECI**

**ODJEL ZA FIZIKU**

**Studijski program Fizika i znanost o okolišu**

**Rafaela Radičić**

**UV/VIS SPEKTROSKOPIJA I NJENA PRIMJENA U ANALIZI**

**FOTOKATALITIČKIH SVOJSTAVA TANKIH FILMOVA**

**CINKOVOG OKSIDA**

**Završna preddiplomska radnja**

**Mentor: doc. dr. sc. Gabriela Ambrožić**

**Rijeka, 2018.**

*Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2016-06-3568.*

### **Zahvale :**

*Zahvaljujem mentici doc.dr.sc. Gabrieli Ambrožić na zajedničkom timskom radu, pomoći , konstruktivnim savjetima i strpljenu prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela te izrade završnog rada.*

*Zahvaljujem dr.sc. Mariji Kolympadi Marković na podršci i pomoći tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela završnog rada.*

*Zahvaljujem kolegici Virni Kisiček na pomoći oko informatičkog problema koji mi je zadavao glavobolje.*

*Posebno zahvaljujem svojem ocu Antonu i majci Barbari na vječnom strpljenju, podršci i vjerovanju u mene te financijskoj pomoći zbog koje se mogu bezbrižno posvetiti fakultetskim obavezama.*

*Kao šećer na kraju, zahvaljujem svojoj sestri Miji koja me uvijek nasmijava i podupire.*

## SAŽETAK

Usporedno s ubrzanim industrijskim rastom javlja se potreba za pronalaženjem inovativnih načina pročišćavanja otpadnih voda od organskih polutanata. Jedna od metoda pročišćavanja temelji se na uporabi procesa fotokatalize zbog ekonomske isplativosti te netoksičnosti za okoliš. U ovom radu smo kao fotokatalizator upotrijebili cinkov oksid (ZnO) dobiven pomoću depozicije atomskih slojeva (ALD) na površini silicija. Ispitali smo razliku u brzini fotodegradacije otopine metil oranža (MO) pod UV svjetlom (snage 600 W i 8 W) u prisutnosti tankog filma ZnO dobivenog termičkim ALD putem i plazmom potpomognutim ALD (PEALD) putem. Fotodegradaciju MO-a smo pratili pomoću UV/Vis spektrofotometra s kojim smo mjerili promjenu UV apsorpcije otopine praćenu dekolorizacijom. Pod UV lampom snage 600 W, PEALD-ov ZnO je u 65 minuta 91,5 % MO-a fotodegradirao dok je termički ALD 55,6 %. Pod UV lampom snage 8 W, PEALD-ov ZnO je u 3 sata 88 % MO-a fotodegradirao dok je termički ALD 52 %. Iz dobivenih rezultata vidimo da PEALD-ovi tanki filmovi ZnO posjeduju veću fotokatalitičku sposobnost te ukazuju na mogućnost uporabe PEALD tehnike za povećanje fotokatalitičkih svojstava tankih filmova poluvodiča.

### **Ključne riječi :**

Fotokataliza, fotokatalizator, fotodegradacija, cinkov oksid (ZnO), metil oranž (MO), depozicija atomskih slojeva (ALD), plazmom potpomognuta depozicija atomskih slojeva (PEALD), tanki film, UV/Vis spektrofotometar.

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	2
2.1. Ultraljubičasta/vidljiva (UV/Vis) spektroskopija .....	2
2.2. Fotokataliza .....	6
2.2.1. Poluvodiči kao katalizatori .....	6
2.3. Cinkov oksid .....	7
2.4. Metil oranž .....	10
2.5. Depozicija atomskih slojeva .....	11
2.5.1. Tanki film cinkovog oksida (ZnO) .....	12
<b>3. EKSPERIMENTALNI POSTAV I MJERENJA</b> .....	13
3.1. Mjerenja izvedena pomoću UV peći .....	13
3.2. Mjerenja izvedena pomoću UV lampe .....	15
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA</b> .....	16
4.1. Rezultati mjerenja izvedenih s UV peći .....	16
4.2. Rezultati mjerenja izvedenih s UV lampom .....	20
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	24
POPIS LITERATURE .....	25
POPIS SLIKA .....	26

## 1. UVOD

Jedan od najvećih ekoloških problema je onečišćenje voda s organskim polutantima u industrijskim otpadnim vodama. Pozornost je usmjerena na razvoju tehnika pročišćavanja s primjenom fotokatalizatora na osnovi metalnih oksida koji mogu razgraditi organska onečišćenja. Metalni oksidi poput cinkovog oksida (ZnO) ili titanijevog dioksida (TiO<sub>2</sub>) su netoksični za okoliš, ekonomski isplativi te imaju snažnu fotokatalitičku aktivnost. Pod odgovarajućim zračenjem, ZnO i TiO<sub>2</sub> stvaraju fotoinducirane parove elektron-šupljina koji pokreću niz različitih kemijskih reakcija na svojoj površini te mogu razgraditi molekule polutanata koje su se adsorbirale na površini. Međutim, oni mogu apsorbirati samo mali dio Sunčevog zračenja, odnosno UV dio jer njegova energija odgovara širini njihove zabranjene zone (3,37 eV za ZnO, a za TiO<sub>2</sub> 3,2 eV) [1].

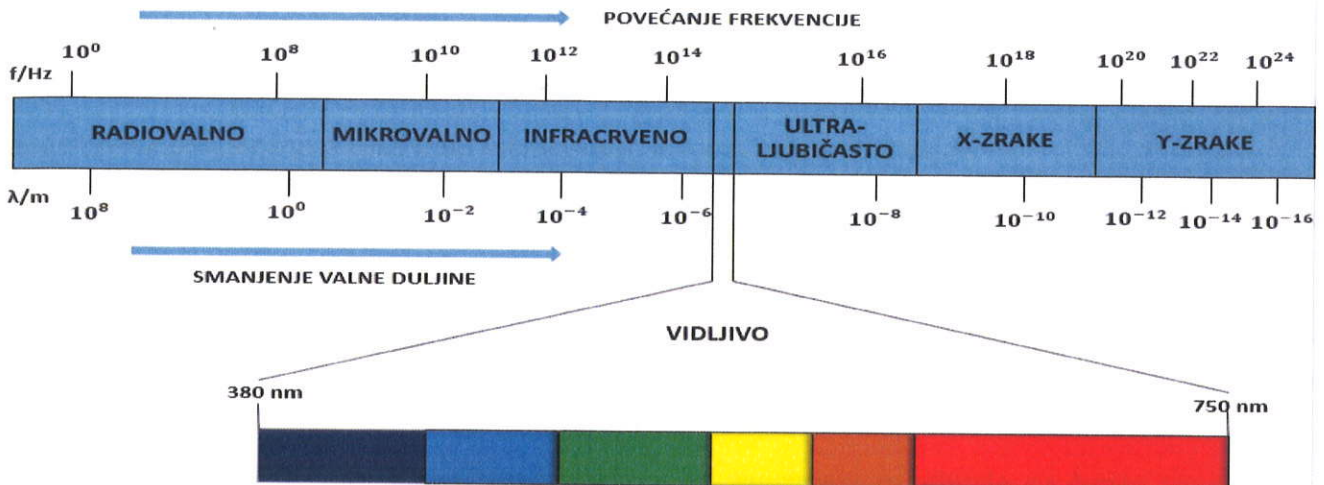
Svu veću pozornost dobiva tehnika depozicije atomskih slojeva (ALD) pomoću koje se narastaju tanki filmovi na različitim površinama. Time dobivamo fotokatalizatore nanometarskih debljina na malim dimenzijama podloge koji se relativno brzo i jeftino proizvode te pokazuju dobru fotokatalitičku aktivnost. Plazmom potpomognuta depozicija atomskih slojeva (PEALD) je metoda ALD koja dovodi dodatnu energiju u formi radikala na površinske procese.

Ovim radom smo ispitivali razliku u brzini fotodegradacije metil oranža (MO), glavnog polutanta tekstilne industrije, u prisutnosti fotokatalizatora ZnO koji su napravljeni putem termičkog ALD i PEALD postupka. Pomoću UV/Vis spektrofotometra mjerili smo smanjenje UV apsorbancije MO-a te smo iz dobivenih podataka izračunali postotak fotodegradacije MO-a. Rezultati pokazuju da fotokatalizatori ZnO napravljeni putem PEALD metode imaju znatno veću fotokatalitičku aktivnost te se možemo zapitati da li se ta metoda može koristiti za povećanje fotokatalitičkih svojstava tankih filmova poluvodiča.

## 2. TEORIJSKI DIO

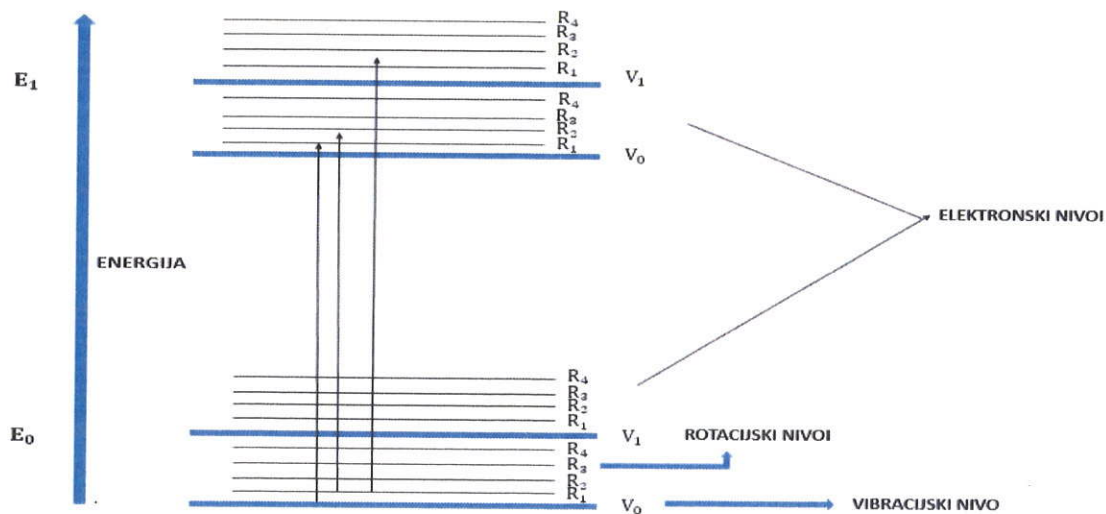
### 2.1. Ultraljubičasta / vidljiva ( UV/Vis ) spektroskopija

Ultraljubičasta / vidljiva ( UV/Vis ) spektroskopija je instrumentalna metoda analize koja proučava interakciju ultraljubičastog i vidljivog dijela elektromagnetnog zračenja s materijom. Vidljivo ( $\lambda = 800 - 400 \text{ nm}$ ) i ultraljubičasto ( $\lambda = 400 - 200 \text{ nm}$ ) zračenje nalazi se kod kraćih valnih duljina te viših frekvencija elektromagnetskog spektra [2].



Slika 2.1. Spektar elektromagnetskog zračenja.

UV/Vis zračenje ima dovoljnu energiju da uzrokuje pobuđivanja vanjskih (valentnih) elektrona u molekuli. Prijelaz između određenih rotacijskih i vibracijskih nivoa nižeg elektronskog stanja u određene rotacijske i vibracijske nivoe višeg elektronskog stanja zovemo elektronskim prijelazima.



Slika 2.2. Shematski prikaz elektronskih prijelaza.

Pod utjecajem elektromagnetskog zračenja molekula prelazi iz stanja niže energije (tzv. osnovno stanje,  $E_0$ ), u stanja više energije tj. pobuđena stanja. Opisan proces, u kojem molekula upija kvant energije zračenja (foton) naziva se apsorpcija. Budući da svako elektronsko stanje sadrži niz vibracijskih razina, tijekom elektronskih prijelaza dolazi i do promjene vibracijskih stanja. Najmanja energija je potrebna za  $0 \rightarrow 0$  prijelaz tj. prijelaz iz nultog vibracijskog stanja osnovnog elektronskog stanja ( $E_0$ ) u nulto vibracijsko stanje prvog pobuđenog elektronskog stanja ( $E_1$ ). Prilikom elektronskih prijelaza zadovoljava se Franck-Condonov princip koji kaže da su prijelazi elektrona toliko brzi ( $\sim 10^{-15}$  s) da za to vrijeme ne može doći do promjene u položaju teških jezgri. Zbog toga se molekula/atom u pobuđenom stanju nalazi u onoj geometriji u kojoj je bila prije pobuđivanja, odnosno pobuđena molekula se nalazi u onom vibracijskom nivou koji ima najveće preklapanje s osnovnim vibracijskim nivoom prije pobuđenja.

Elektronske prijelaze molekula možemo klasificirati prema tipu molekulskih orbitala čija se populacija mijenja prilikom apsorpcije zračenja, pa su tako mogući  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\sigma \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  i  $n \rightarrow \sigma^*$  prijelazi. Oznaka  $\pi \rightarrow \pi^*$  znači da je elektron prešao iz vezne  $\pi$  orbitale u protuveznu  $\pi$  orbitalu.

Elektroni jednostrukih veza koji u osnovnom stanju zauzimaju  $\sigma$  orbitale su čvrsto vezani. Posljedično, njihovo pobuđenje zahtijeva puno energije pa su prijelazi iz tih orbitala rijetki. Budući da se nevezni elektroni u n-orbitalama te elektroni koji sastavljaju dvostruke i trostruke veze u  $\pi$ -orbitalama relativno lako pobuđuju, u UV/Vis kvalitativnoj analizi organskih molekula su najzastupljeniji  $\pi \rightarrow \pi^*$  i  $n \rightarrow \pi^*$  prijelazi.

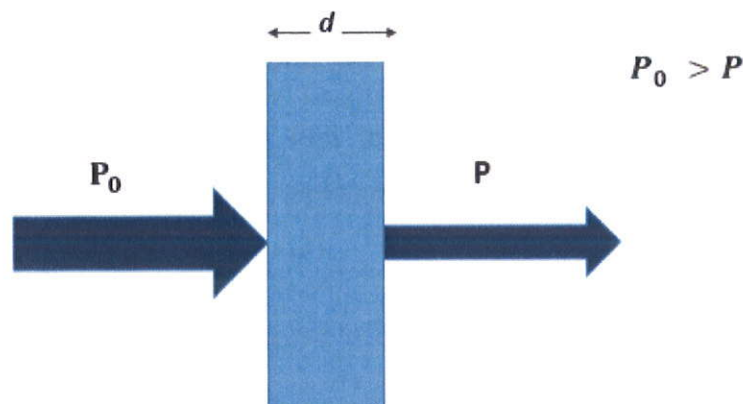
Organske funkcionalne skupine odgovorne za apsorpciju vidljive i ultraljubičaste svjetlosti molekule nazivaju se kromoforima [2].

Osim za identifikaciju i određivanje kromofora brojnih organskih i anorganskih vrsta tvari (kvalitativna analiza), UV/Vis spektroskopija se primjenjuje i za kvantitativnu analizu koja se temelji na Beer-Lambertovom zakonu.

Intenzitet apsorpcije, apsorbancija ( $A$ ) je logaritam omjera upadnog snopa zračenja ( $P_0$ ) i izlaznog snopa zračenja ( $P$ ) [2].

$$A = \log \frac{P_0}{P} \quad (2-1)$$

Izlazni snop zračenja je slabiji od upadnog snopa kao posljedica međudjelovanja fotona i čestica koje apsorbiraju.



Otopina koja apsorbira koncentracije  $c$

Slika 2.3. Promjena snage snopa zračenja kroz otopinu koncentracije  $c$ .

Beer-Lambertov zakon povezuje apsorbanciju ( $A$ ) i koncentraciju otopine ( $c$ ) preko molarnog apsorpcijskog koeficijenta ( $\epsilon$ ) i duljine optičkog puta ( $d$ ) [2]:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (2-2)$$

Molarni apsorpcijski koeficijent je konstanta svojstvena svakoj molekulskoj vrsti i ovisna o valnoj duljini svjetlosti.

Pošto je apsorbancija bezdimenzijska veličina onda iz pretpostavke da i desna strana jednadžbe mora biti bezdimenzijska veličina dobivamo da se molarni apsorpcijski koeficijent izražava u  $L/(\text{cm mol})$  ako smo pritom izrazili koncentraciju u molovima po litri, a duljinu optičkom puta u centimetrima [2].

Mjera količine neapsorbiranog zračenja je transmitancija koja se najčešće izražava u postocima [2]. Transmitanciju ( $T$ ) definiramo kao omjer izlaznog snopa zračenja ( $P$ ) i upadnog snopa ( $P_0$ ) zračenja [2].

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (2-3)$$

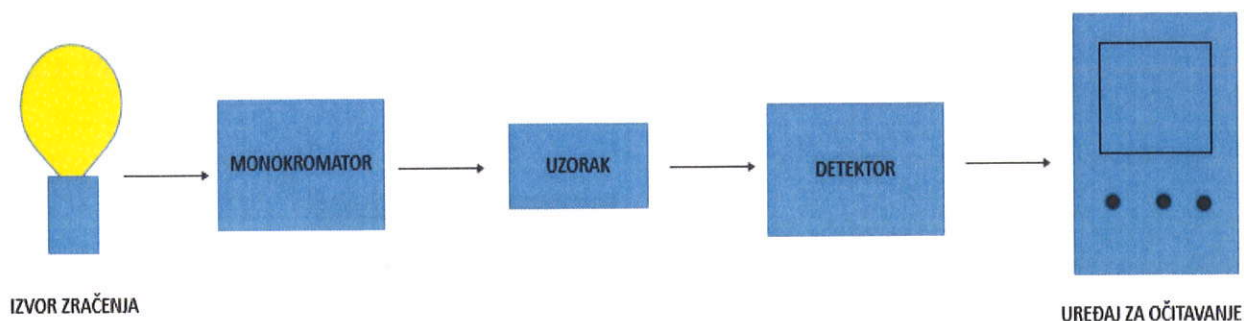


Iz (2-1) i (2-3) vidimo da je veza između apsorbancije i transmitancije dana sa :

$$A = -\log T \quad (2-4)$$

Dakle, iz snimljenog UV/Vis spektra možemo očitati na kojoj valnoj duljini ispitivana molekula najbolje apsorbira, dok uz pomoć Beer-Lambertova zakona možemo odrediti koncentraciju otopine ispitivane molekule poznatog apsorpcijskog koeficijenta iz izmjerene apsorbancije.

UV/Vis spektrofotometar je instrument koji mjeri količinu UV/Vis svjetla koju apsorbira određena vrsta molekula u otopini. Spektrofotometar se sastoji od izvora zračenja, monokromatora, držača uzorka i detektora [2].



Slika 2.4. Shema spektrofotometra.

Uzorak stavljamo u kivete koje su izrađene od silicija ili kvarca koji su prozirni za UV/Vis područje. Spektrofotometri mogu biti jednosnopni ili dvosnopni. Kod jednosnopnih, kao što sama riječ kaže, imamo jedan put svjetlosti te možemo istovremeno staviti samo jednu kivetu s uzorkom. Referentnu kivetu, koja sadrži otapalo, moramo posebno mjeriti. Zbog toga dobivene spektre naknadno obrađujemo. Dvosnopni spektrofotometar ima dva puta svjetlosti te možemo istovremeno staviti dvije kivete, odnosno referentnu kivetu i kivetu s mjerenim uzorkom. Dobivene spektre ne moramo naknadno obrađivati zato što se oni automatski oduzimaju jedan od drugoga. Zbog toga mnogi suvremeni spektrofotometri rade na principu dva snopa.

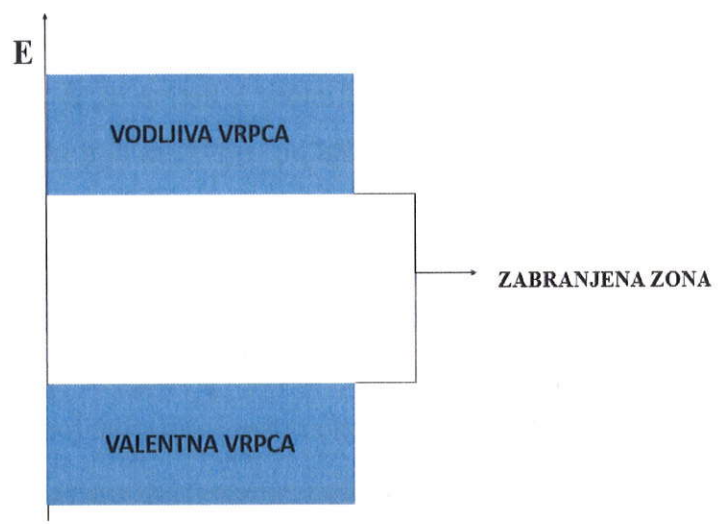
## 2.2. Fotokataliza

Fotokataliza je kemijska reakcija potaknuta elektromagnetskim zračenjem uz prisutnosti fotokatalizatora. Da bi kemijski djelovao, fotokatalizator se treba ekcitrirati u pobuđeno stanje preko kojeg zatim dolazi do aktivacije odnosno pobuđivanja reagensa (R) koji se zatim transformira u produkte fotokemijske reakcije (P).



Aktivacija reagensa se odvija preko prijenosa atoma ili elektrona pri čemu nastaju reaktivni radikali ili radikal-ioni iz kojih nastaju produkti fotokemijske reakcije.

### 2.2.1. Poluvodiči kao katalizatori



Slika 2.5. Elektronske vrpce poluvodiča.

Kada upadne zračenje određene energije na poluvodički fotokatalizator, elektroni iz valentne vrpce prelaze preko zabranjene zone u vodljivu vrpcu (Slika 2.5.). Zatim elektroni iz nižih popunjenih nivoa u valentnoj vrpci prelaze u ispražnjene više nivoe valentne vrpce čime se generiraju šupljine ( $h^+$ ) koje putuju u suprotnom pravcu od elektrona ( $e^-$ ). Pošto smo pomoću fotona prenijeli elektrone u vodljivu vrpcu govorimo o fotovodljivosti [3]. Na ovom procesu se temelji fotokatalitička aktivnost.

Morfologija površine fotokatalizatora igra jednu od ključnih uloga kod kemijske aktivnosti poluvodičkog katalizatora budući da se na površini odvija adsorpcija molekula reaktanata koje su u dinamičkoj ravnoteži s ostalim neadsorbiranim molekulama. Pri tome može nastati slaba

kemijska veza između katalizatora i adsorbiranih molekula pri čemu molekule dolaze u bolji kontakt te se brzina fotoreakcije jako povećava [3].

Kao poluvodički fotokatalizatori se najčešće koriste metalni oksidi, nitridi i sulfidi [1]. Cinkov oksid (ZnO) i titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) su tehnološki važni poluvodiči zbog njihove uporabe u naprednim sistemima i uređajima. Također, oni apsorbiraju u ultraljubičastom (UV) dijelu elektromagnetskog spektra, zbog svoje široke zabranjene zone koja zahtjeva veću energiju. Širina zabranjene zone za ZnO iznosi 3,37 eV, a za  $\text{TiO}_2$  iznosi 3,2 eV [1]. Pod UV svjetlom, ZnO i  $\text{TiO}_2$  stvaraju parove elektron – šupljina koje induciraju kemijske reakcije i razgrađuju adsorbirane molekule [1].

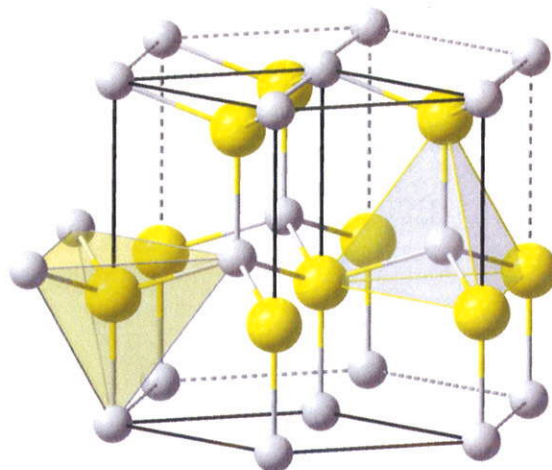
### 2.3. Cinkov oksid

Cinkov (II) oksid je anorganski amfoterni spoj kemijske formule ZnO. Slabo je topljiv u vodi ali zbog svoje amfoternosti će se otopiti u većini kiselina i baza. U prirodi ga najčešće nalazimo u obliku minerala cinkita koji je sastavljen od heksagonskih kristala dok je čisti uzorak ZnO bijeli prah. Cinkit često sadrži mangan, željezo i druge nečistoće koje mu daju crvenu ili žutu boju [4]. Bijeli prah cinkovog oksida je termokroman, odnosno pri zagrijavanju postaje žute boje dok se prilikom hlađenja ponovno vraća u bijelu boju [5]. Zbog foto-adsorbiranih i antimikrobnih odnosno fotokatalitičkih svojstava, ZnO ima primjenu u farmaceutskoj, prehrambenoj, keramičkoj, automobilskoj industriji i zaštiti okoliša.



Slika 2.6. Cinkov oksid u obliku (a) cinkita (b) bijelog praha [4], [5].

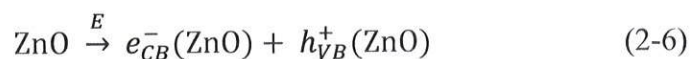
Cinkov oksid je jedan od najpogodnijih fotokatalizatora koji ima stabilnu heksagonsku *wurwitzovu* strukturu, zabranjenu zonu širine 3,37 eV i veliku vezajuću energiju od 60 meV pri sobnoj temperaturi [6].



Slika 2.7. *Wurwitzova* struktura [5].

Razlog njegovog korištenja kao fotokatalizatora je velika fotoaktivnost koja je uzrokovana UV svjetlošću, kemijski je inertan, netoksičan je za okoliš te je vrlo povoljan i lak za proizvodnju [5].

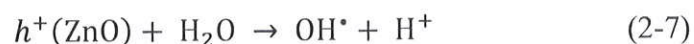
Kada cinkov oksid apsorbira fotone iz UV područja, elektroni su fotoinducirani iz valentne u vodljivu vrpcu čime nastaju parovi elektron – šupljina ( $e^- - h^+$ ). Fotokatalitički proces prikazujemo kao [3]:



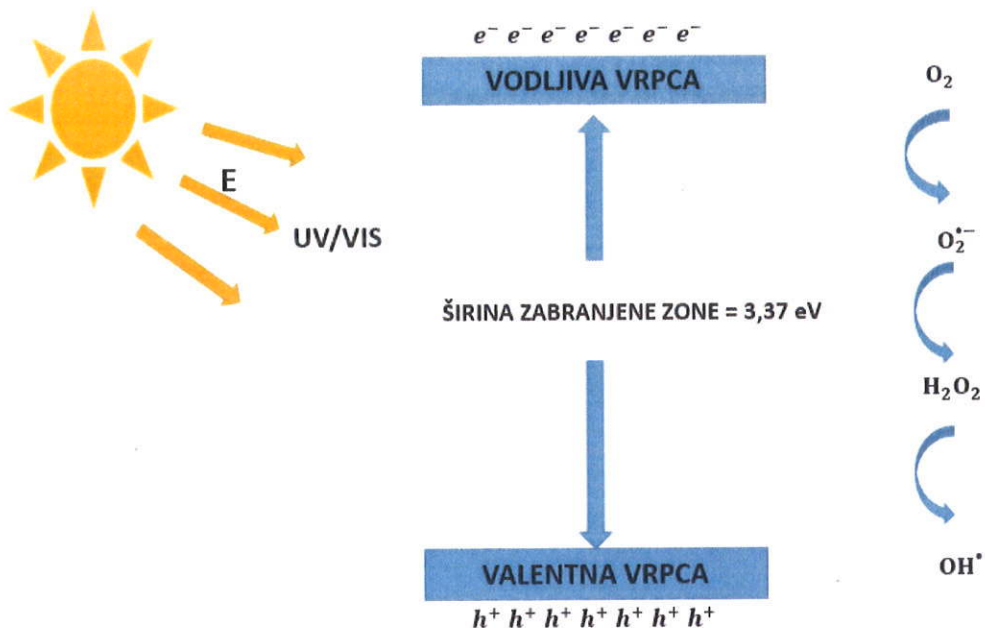
Oznaka CB (engl. conduction band) označava vodljivu vrpcu, a oznaka VB (engl. valence band) valentnu vrpcu.

Fotokatalitičko djelovanje ZnO se temelji na stvaranju reaktivnih hidroksi radikala ( $\text{OH}^*$ ) koji degradiraju organske molekule u produkte oksidacije.

Hidroksi radikali nastaju direktno preko reakcija šupljina valentne vrpce s vodom :



ili posredno preko superperoksidnog iona ( $\text{O}_2^{\bullet -}$ ) nastalog s redukcijom kisika ( $\text{O}_2$ ) s elektronima vodljive vrpce ZnO (Slika 2.8).

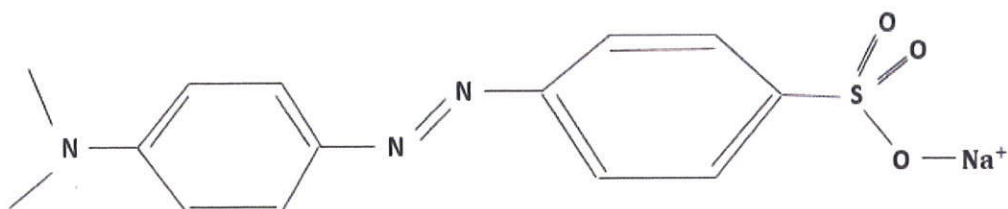


Slika 2.8. Shematski prikaz ZnO fotokatalizatora pod UV zračenjem.

Prilikom fotokatalitičkog djelovanja ZnO može doći i do pojave fotokorozije, odnosno razgradnje ili deformacije površine ZnO uzrokovane UV svjetlom ili otopinom u kojoj se nalazi. Ako je pH otopine veći od 10 onda neće doći do fotokorozije, a ako je manji od 4 onda će doći do potpune fotokorozije [7].

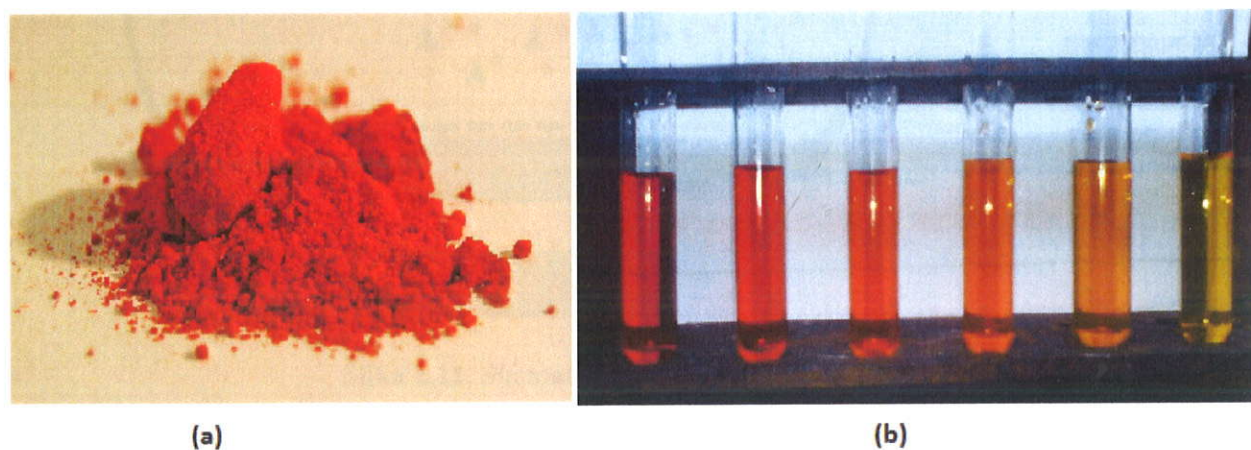
## 2.4. Metil oranž

Metil oranž (MO) je sintetička boja punog naziva 4-dimetilaminoazobenzen-4'-sulfonska kiselina s molekulskom formulom  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  [8].



Slika 2.9. Strukturna formula metil oranža.

Koristi se u titracijama kao indikator kiselog tipa te zbog jasne promjene boje pri promjeni pH vrijednosti otopine. MO je crveni prah koji se sa smanjenjem kiselosti otopine kreće s crvene boje preko narančaste sve do žute boje [8].



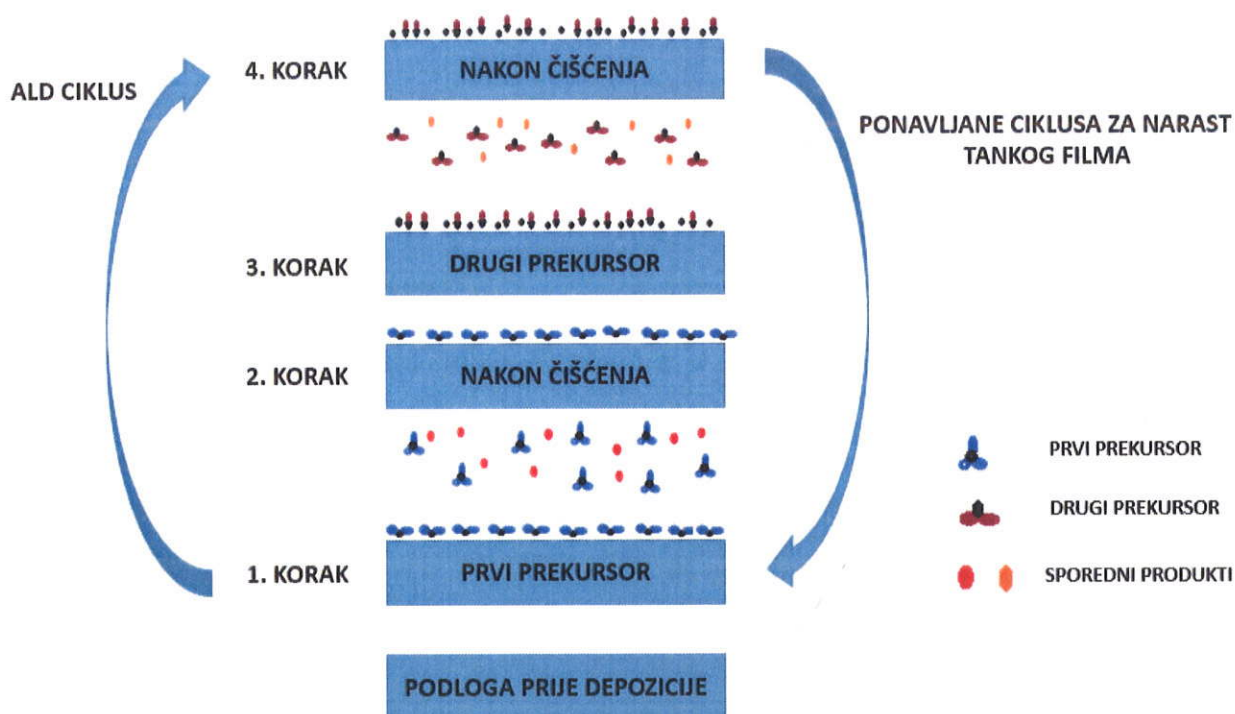
Slika 2.10. Metil oranž (a) u prahu (b) u različito kiselom mediju [8].

MO se koristi u različitim granama tekstilne industrije, prilikom printanja papira, prehrambenoj industriji itd. Pošto je toksičan za okoliš i mutagen za živi organizam važno je pronaći efektivna rješenja za ovaj problem. Koriste se mnoge tehnike koje uključuju adsorpciju, redoks reakcije te, u novije vrijeme, fotokatalitičke razgradnje [6].

## 2.5. Depozicija atomskih slojeva

Depozicija atomskih slojeva ( ALD, engl. atomic layer deposition ) je kemijska tehnika depozicije pare pomoću koje se mogu narastati tanki filmovi na različitim tipovima površina materijala [9]. ALD proces se oslanja na reakciji najmanje dva plinovita prekursora s površinom podloge koji se ciklički ponavlja do željene debljine tankog filma [9]. ALD je samokontrolirajući proces što ga čini idealnom metodom za depoziciju homogenih filmova na planarnim, poroznim i kompleksnim 3D površinama te stvaranju ultra tankih filmova.

Jedan ALD ciklus se tipično sastoji od četiri koraka prikazanih na slici 2.11 [9].



Slika 2.11. Shematski prikaz ALD ciklusa.

Iz slike 2.7. vidimo da u prvom koraku dolazi do kemisorpcijske reakcije prvog prekursora (organo-metalni reaktant) s površinom podloge. U drugom koraku se očiste prekursori koji nisu reagirali i nastali sporedni produkti. Zatim, u trećem koraku, dolazi do kemisorpcijske reakcije drugog prekursora ( koji je tipično nemetalni reaktant, npr. voda ) s površinom podloge. Nakon toga opet očistimo prekursora koji nisu reagirali i sporedne produkte [9]. Ponavljanjem ciklusa povećavamo debljinu tankog filma na površini podloge.

Plazmom potpomognut ALD (PEALD) je niskotemperaturna ALD metoda u kojoj se s plazmom stvaraju radikali na površini supstrata. Ovisno o konfiguraciji plazme, proces se odvija preko

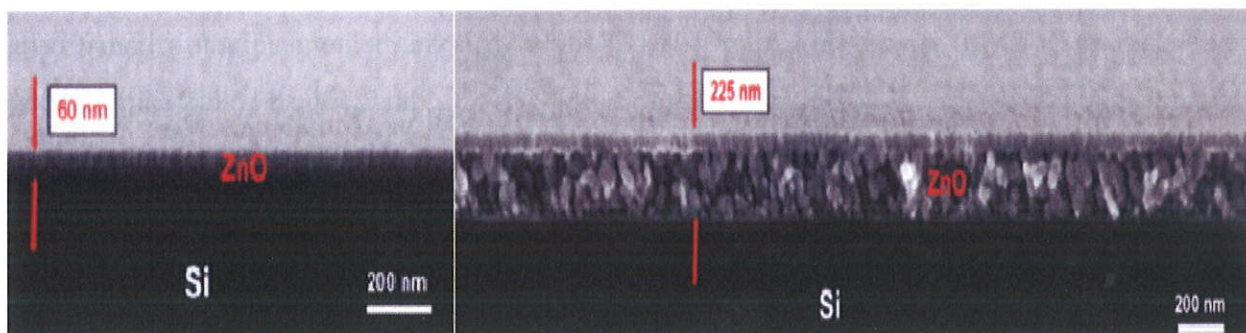
elektrona, iona ili fotona generiranih u plazmi. PEALD se koristi umjesto klasičnog termalnog ALD uglavnom radi toga što omogućava nove procese koji ne bi bili mogući s ALD tehnikom, smanjuje temperaturu depozicije te tanki filmovi napravljeni na relativno nižim temperaturama sadrže manje nečistoća nego da se napravilo pomoću ALD [9].

### 2.5.1 Tanki film cinkovog oksida ( ZnO )

Cinkov oksid je vrlo upotrebljiv materijal zbog svojih kemijskih i fizičkih svojstava (vidjeti potpoglavlje 2.3.). Kako bismo dobili tanke filmove ZnO pomoću ALD tehnike najčešće se koristi kombinacija prekurseva dietil cink-voda gdje temperatura depozicije varira između 100 i 350 °C [9].



Kombinacija prekurseva koja se koristi za PEALD metodu dobivanja tankih filmova ZnO su dietil cink- kisikova ( $\text{O}_2$ ) plazma [9].



Slika 2.12. Prikaz tankih filmova ZnO različitih debljina dobivenih pomoću ALD tehnike [10].



### 3. EKSPERIMENTALNI POSTAV I MJERENJA

Koristimo tanke filmove cinkovog oksida (ZnO) obrađene termičkim ALD postupkom i PEALD postupkom opisanim u potpoglavlju 2.5.

ALD sinteze tankih filmova :

1. Termički ALD ZnO – temperatura depozicije 100°C , 634 ciklusa, debljina tankog filma je 100 nm, dimenzija pločice silicija na kojoj se tanki film nalazi je 0,7 cm × 0,7 cm, datum izrade tankog filma 4.6.2018.
2. PEALD ZnO – temperatura depozicije 100 °C, 415 ciklusa, debljina tankog filma je 100 nm, dimenzija pločice silicija na kojoj se tanki film nalazi je 0,7 cm × 0,7 cm, datum izrade tankog filma 29.5.2018.

#### 3.1. Mjerenja izvedena pomoću UV peći

Pomoću analitičke vage, izvagali smo 0,97 miligrama metil oranža koji smo zatim otopili u 100 mililitra super čiste vode ( $c_1 = 9,7 \cdot 10^{-3}$  g/L). Zatim provodimo postupak razrjeđenja tako što uzmemo 25 mililitra dobivene otopine koju stavimo u tikvicu te dodajemo super čistu vodu do 100 mililitra kako bismo dobili četiri puta manju koncentraciju ( $c_2 = 2,425 \cdot 10^{-3}$  g/L). Pomoću UV/Vis spektrofotometra (Agilent Technologies Cary 60 UV/Vis) izmjerili smo početnu apsorbanciju otopine metil oranža ( $c_2 = 2,425 \cdot 10^{-3}$  g/L) koja iznosi 0,142 te se maksimum glavnog pika nalazi na 461,5 nm.

Koristimo dvije kivete ( High Precision Cell made of Quartz SUPRASIL, Light Path 10 mm, Hellma Analytics) u koje ćemo staviti navedene tanke filmove ZnO. U svaku kivetu dodamo 2,5 mililitra otopine metil oranža koncentracije  $c_2 = 2,425 \cdot 10^{-3}$  g/L. Na strani kiveta kroz koje neće prolaziti snop zrake iz UV/Vis spektrofotometra označimo volumen otopine radi mogućnosti ishlapljivanja vode zbog visoke temperature UV peći koju ćemo koristiti. Pošto imamo male količine otopine metil oranža, gubitak vode bi mogao značajno utjecati na dobivene rezultate jer bi se povećala koncentracija metil oranža. S mililitarskom pipetom ćemo dodati ishlapljenu količinu vode do oznake na kivetu. Zatim pustimo kivete u mraku 30 minuta kako bi došlo do adsorpcijske-desorpcijske ravnoteže. Nakon toga ih stavljamo u UV peć ( Intelli – Ray 600 ) snage 600 W te intenzitet zračenja namjestimo na 100 % . Nakon određenog vremenskog intervala ih izvadimo van, dodajemo ishlapljenu vodu te mjerimo pomoću UV/Vis spektrofotometra apsorbanciju otopine metil oranža. Postupak ponavljamo sve dok nam se ne razgradi metil oranž.



Slika 3.1. UV peč ( Intelli- Ray 600 ).



Slika 3.2. UV/Vis spektrofotometar ( Agilent Technologies Cary 60 UV/Vis ) [11].

### 3.2. Mjerenja izvedena pomoću UV lampe

Iz otopine metil oranža koncentracije  $c_2 = 2,425 \cdot 10^{-3} \text{g/L}$  uzmemo 12,5 mililitra te stavljamo u tikvicu u koju dodajemo super čistu vodu do 100 mililitra. Time dobivamo duplo manju koncentraciju otopine metil oranža ( $c_3 = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{g/L}$ ). Pomoću UV/Vis spektrofotometra (Agilent Technologies Cary 60 UV/Vis) izmjerili smo početnu apsorbanciju otopine metil oranža koja iznosi 0,075 te se maksimum glavnog pika nalazi na 464,5 nm.

Zatim stavljamo tanke filmove ZnO (dimenzije filmova 0,7 cm x 0,7 cm) u kivete (High Precision Cell made of Quartz SUPRASIL, Light Path 10 mm, Hellma Analytics) te dodajemo 2,5 mililitra otopine metil oranža ( $c_3 = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{g/L}$ ). Kivete puštamo 30 minuta u mraku kako bi došlo do adsorpcijske-desorpcijske ravnoteže. Nakon toga kivete stavljamo u tamnu komoru koja je pod UV lampom (CAMAG UV Lamp 4) snage 8 W te namjestimo valnu duljinu zračenja od 254 nm. Kivete su udaljene 1 cm od UV lampe. Nakon određenih vremenskih intervala kivete vadimo van te mjerimo apsorbanciju otopine pomoću koje pratimo razgradnju metil oranža.

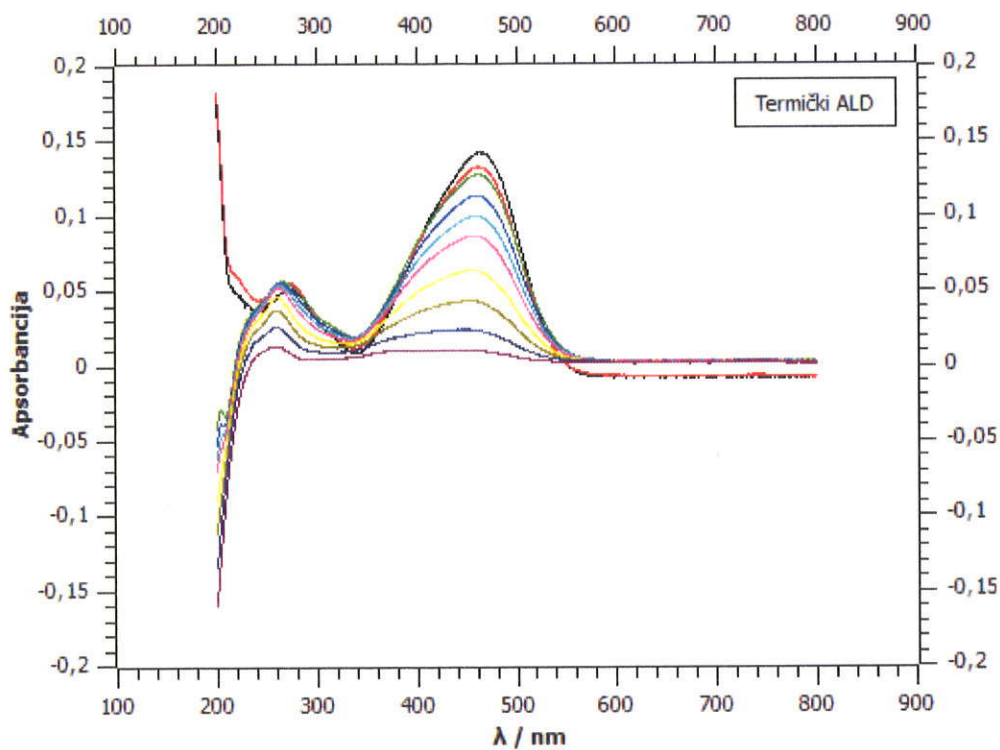


Slika 3.3. UV lampa ( CAMAG UV Lamp 4 ).

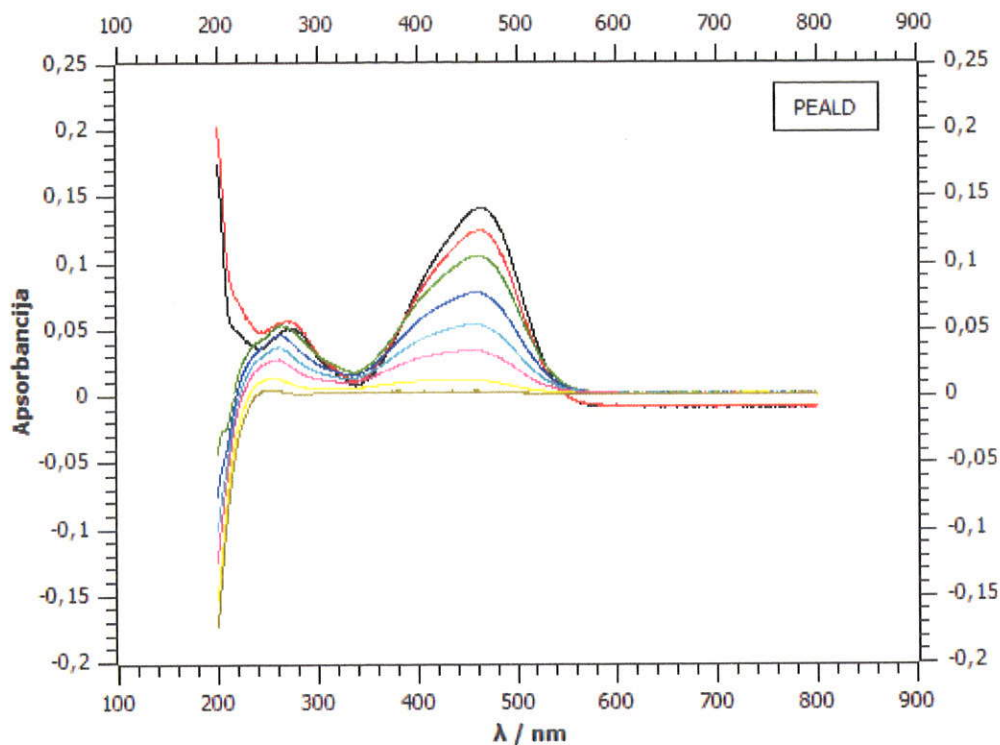
## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Rezultati mjerenja izvedenih s UV peći

Za određivanje fotodegradacije metil oranža (MO) bilo je potrebno izmjeriti početnu asorbanciju MO i apsorbancije nakon UV zračenja pomoću UV/Vis spektrofotometra. Na slikama 4.1. i 4.2. su prikazani apsorbancijski spektri otopine MO-a u prisutnosti fotokatalizatora ZnO napravljenog pomoću termičkog ALD i PEALD postupka.



Slika 4.1. Apsorbancijski spektar otopine MO u prisutnosti fotokatalizatora ZnO (termički ALD).



**Slika 4.2. Apsorbancijski spektar otopine MO u prisutnosti fotokatalizatora ZnO (PEALD).**

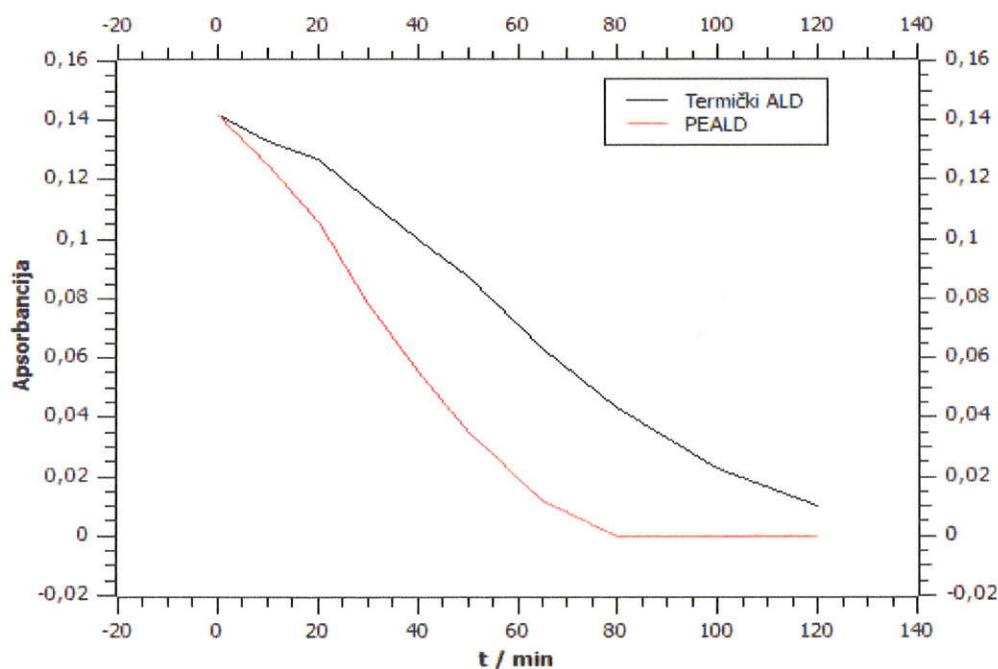
Iz apsorbancijskih spektara možemo vidjeti da se apsorbancija smanjuje pod djelovanjem UV zračenja što potvrđuje fotoreaktivnost tankih filmova ZnO. UV zrake dolaze do fotokatalizatora ZnO te dolazi do fotokatalize molekula metil oranža koje su se vezale na njegovu aktivnu površinu. Prilikom fotokatalize, primjetili smo dekolorizaciju otopine metil oranža pošto se smanjivao broj prisutnih molekula. Možemo primjetiti da se maksimum glavnog pika (prije fotokatalize je maksimum pika iznosio 461,5 nm) lagano pomiče prema kraćim valnim duljinama, odnosno pokazuje blagi plavi pomak. Sličan slučaj se javio u znanstvenom radu [4] gdje su ispitivali fotodegradaciju otopine MO u prisutnosti nanokatalizatora ZnO. Zatim, možemo primjetiti da intenzitet i oblik sekundarnog pika lagano varira što je također primijećeno u znanstvenom članku [4].

Rezultati mjerenja promjene apsorbancije u vremenu su prikazani u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Rezultati mjerenja apsorbancije ( $A$ ) nakon određenog perioda UV zračenja ( $t$ ).

Termički ALD		PEALD	
t/min	A	t/min	A
0	0,142	0	0,142
10	0,133	10	0,125
20	0,127	20	0,106
30	0,113	30	0,078
40	0,100	40	0,055
50	0,087	50	0,035
65	0,063	65	0,012
80	0,043	80	/
100	0,023	100	/
120	0,010	120	/

Na slici 4.3. je prikazan grafički prikaz rezultata iz tablice 4.1.



Slika 4.3. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o vremenu UV zračenja ( $t$ ) za termički ALD ZnO i PEALD ZnO.

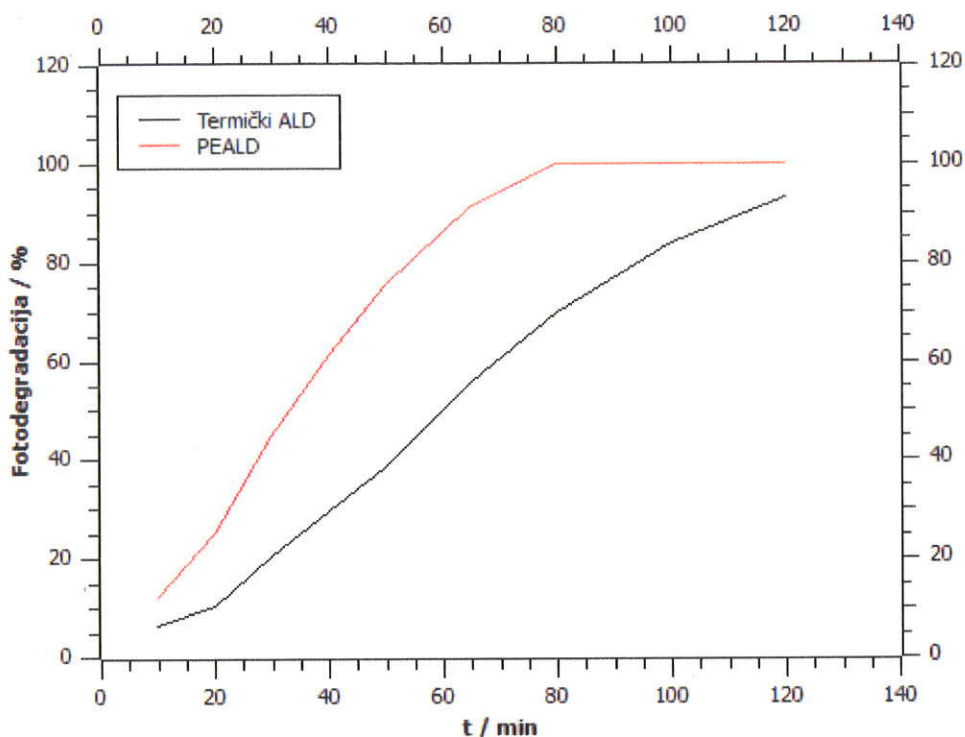
Iz grafičkog prikaza na slici 4.3. vidimo da PEALD-ov ZnO znatno brže fotodegradira molekule MO-a od termičkog ALD. Mogući razlog dobivenih rezultata je dodatna energija u formi radikala koja se dovodi na površinske procese ZnO pomoću PEALD-a te omogućava bržu fotokatalizu

adsorbiranih molekula na površini. Na pitanje koji to proces omogućava i na koji način još nije nađen adekvatan odgovor.

Postotak fotodegradacije dobivamo pomoću jednadžbe (4-1) :

$$\text{Postotak fotodegradacije} = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100 \% \quad (4-1)$$

gdje je  $A_0$  početna apsorbancija MO-a, a  $A$  je apsorbancija MO-a nakon UV zračenja.

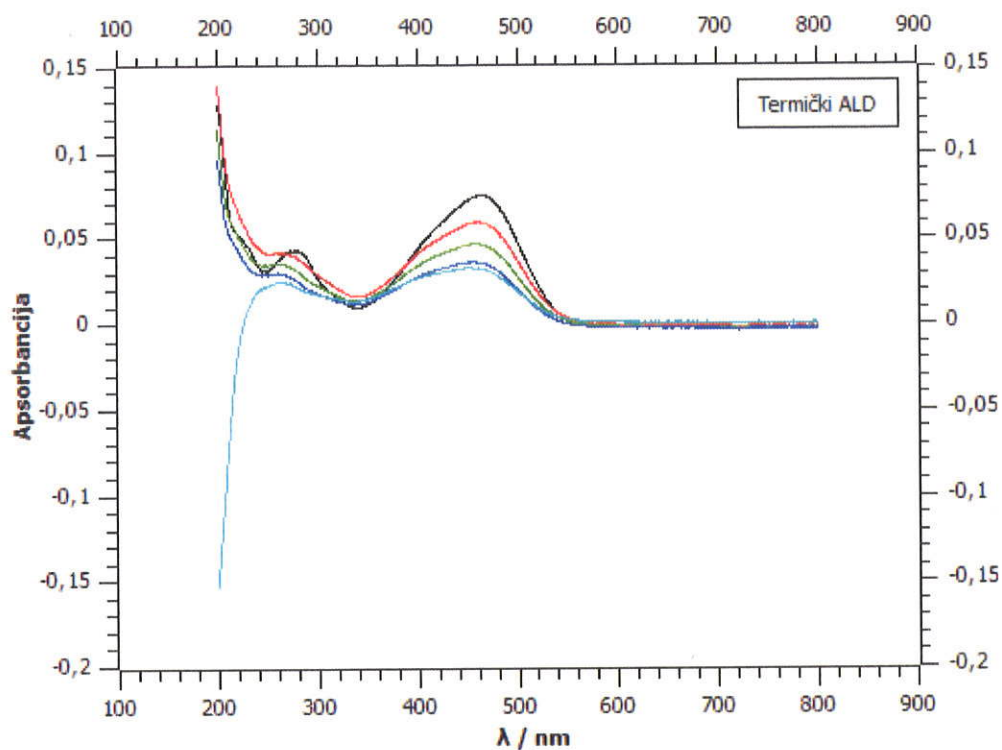


Slika 4.4. Grafički prikaz ovisnosti fotodegradacije o vremenu UV zračenja.

Iz grafičkog prikaza možemo vidjeti da je postupak PEALD-a znatno povećao fotokatalitičku aktivnost tankog filma ZnO i to gotovo za dvostruko od termičkog ALD postupka. U 65 minuta, PEALD ZnO je 91,5 % metil oranža fotodegradirao dok je termički ALD ZnO 55,6 %. Unutar 80 minuta je došlo do potpune fotodegradacije metil oranža putem PEALD postupka dok je termički ALD 69,7 % MO-a fotodegradirao. U 120 minuta, termički ZnO je 93 % metil oranža fotodegradirao što je gotovo za duplo sporije od PEALD ZnO. Oba tanka filma ZnO pokazuju znatnu fotokatalitičku aktivnost te važnost njihove uporabe u pročišćavanju otpadnih voda. Ovim eksperimentom smo pokazali važnost PEALD postupka u dobivanju tankih filmova ZnO kao mogućnost poboljšanja fotokatalitičkih aktivnosti tankih filmova poluvodiča.

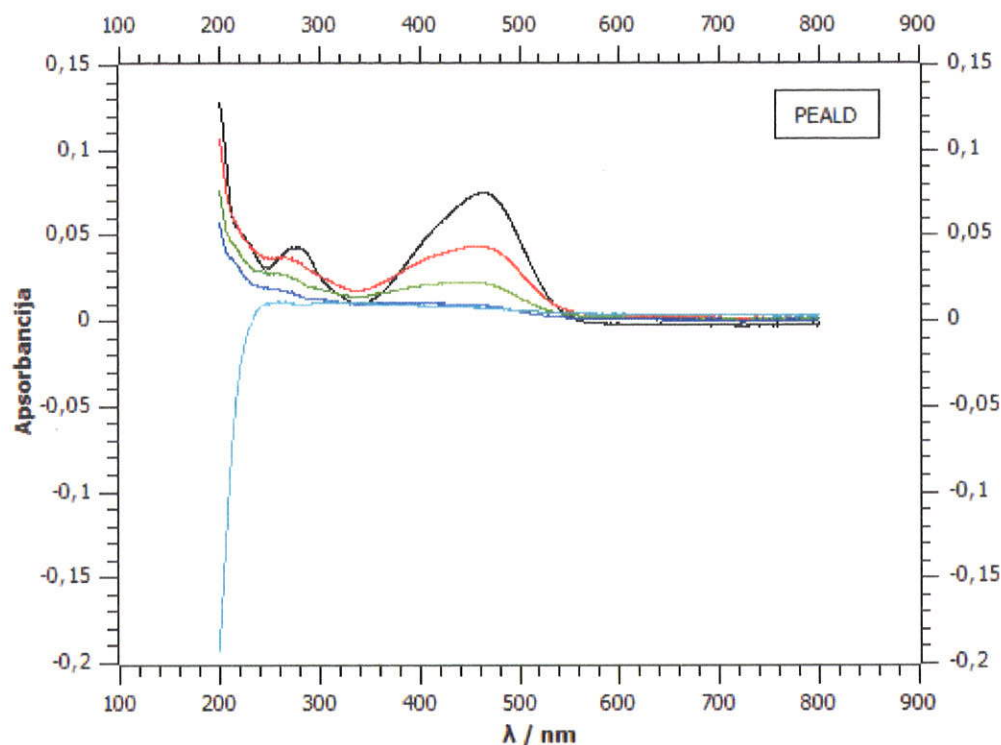
## 4.2. Rezultati mjerenja izvedenih s UV lampom

Za određivanje fotodegradacije metil oranža (MO) bilo je potrebno izmjeriti početnu apsorbanciju MO i apsorbancije nakon UV zračenja pomoću UV/Vis spektrofotometra. Na slikama 4.5. i 4.6. su prikazani apsorbancijski spektri otopine MO-a u prisutnosti fotokatalizatora ZnO napravljenog pomoću termičkog ALD i PEALD postupka.



Slika 4.5. Apsorbancijski spektar otopine MO u prisutnosti fotokatalizatora ZnO (termički ALD).





Slika 4.6. Apsorbancijski spektar otopine MO u prisutnosti fotokatalizatora ZnO (PEALD).

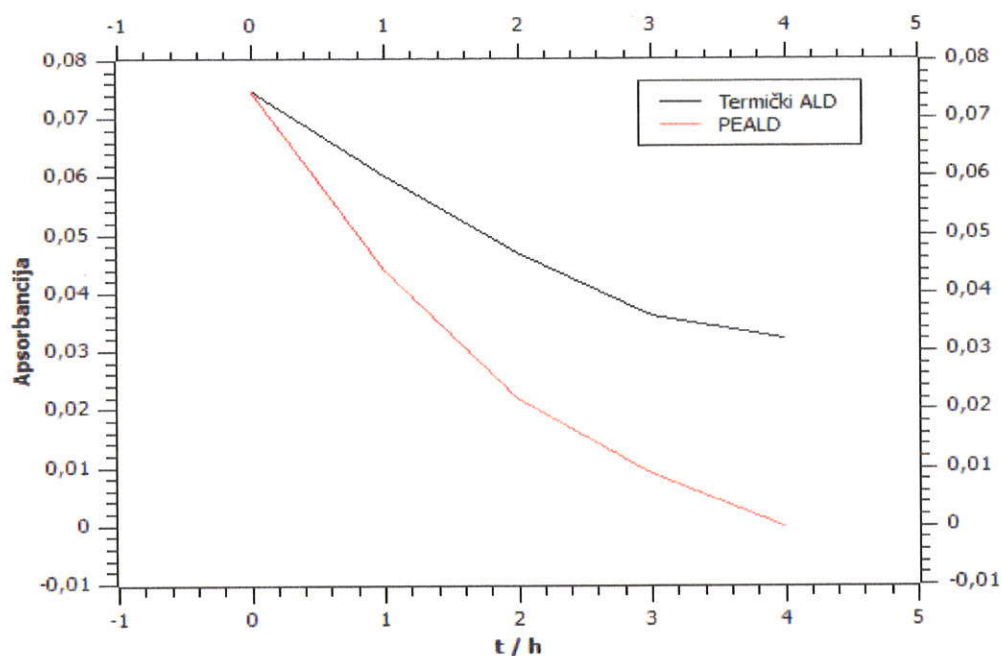
Iz apsorbancijskih spektara možemo vidjeti da se apsorbancija smanjuje pod djelovanjem UV zračenja što potvrđuje fotoreaktivnost tankih filmova ZnO. Kao u potpoglavlju 4.1., primjećujemo blagi plavi pomak glavnog pika (prije fotokatalize je maksimum pika iznosio 464,5 nm) te promjenu u intenzitetu i obliku sporednog pika.

Rezultati mjerenja promjene apsorbancije u vremenu su prikazani u tablici 4.2.

Tablica 4.2. Rezultati mjerenja apsorbancije ( $A$ ) nakon određenog perioda UV zračenja ( $t$ ).

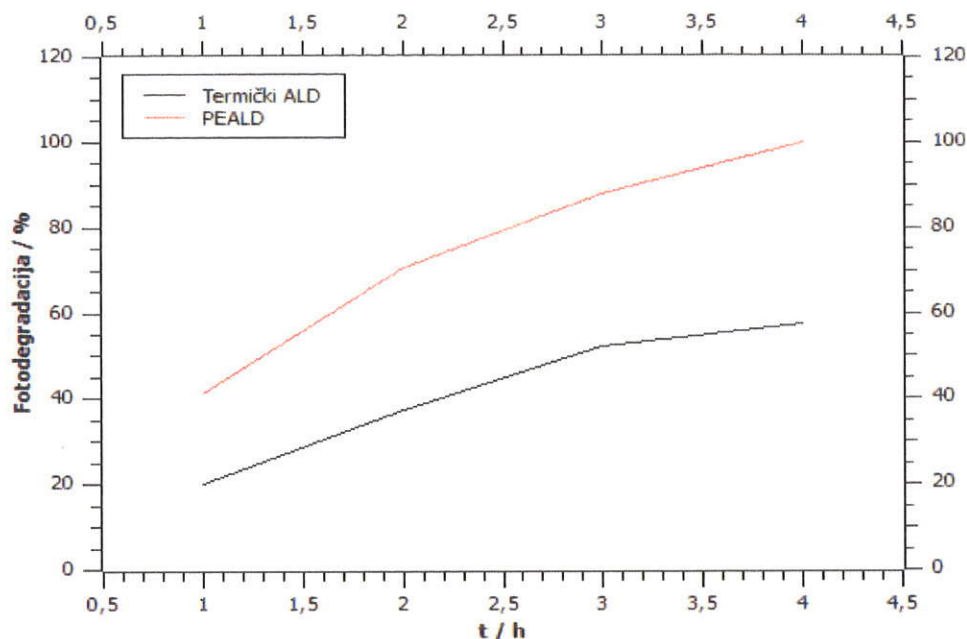
Termički ALD		PEALD	
t/h	A	t/h	A
0	0,075	0	0,075
1	0,060	1	0,044
2	0,047	2	0,022
3	0,036	3	0,009
4	0,032	4	/

Na slici 4.7. je prikazan grafički prikaz rezultata iz tablice 4.2.



Slika 4.7. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o vremenu UV zračenja ( $t$ ) za termički ALD ZnO i PEALD ZnO.

Iz grafičkog prikaza na slici 4.7. možemo vidjeti da smo dobili očekivane rezultate, odnosno PEALD ZnO je puno učinkovitije fotodegradirao molekule MO-a od termičkog ALD ZnO. U ovom slučaju, vrijeme potrebno za fotodegradaciju je duže jer smo koristili slabiju UV lampu u odnosu na mjerenja izvedenih pomoću UV peći (potpoglavlje 3.1.). Rezultati pokazuju veliku fotokatalitičku aktivnost korištenih tankih filmova ZnO te znatnu bržu fotodegradaciju molekule MO-a pomoću PEALD-a što se podudara s rezultatima dobivenima u potpoglavlju 4.1. Postotak fotodegradacije računamo iz jednadžbe (4-1).



Slika 4.8. Grafički prikaz ovisnosti fotodegradacije o vremenu UV zračenja.

U 3 sata, PEALD ZnO je 88 % metil oranža fotodegradirao dok je termički ALD ZnO 52 %. Unutar 4 sata je došlo do potpune fotodegradacije metil oranža putem PEALD postupka dok je termički ALD 57,3 % MO-a fotodegradirao. Iz dobivenih podataka možemo zaključiti da PEALD ZnO pokazuje znatno bolju fotokatalitičku aktivnost od termičkog ALD te kako dobiveni tanki filmovi ZnO čine dobre fotokatalizatore.

## 5. ZAKLJUČAK

Tanki filmovi ZnO dobiveni su pomoću depozicije atomskih slojeva na površini silicija. Ispitali smo razliku u fotokatalitičkoj aktivnosti između tankih filmova ZnO dobivenih termičkim ALD i PEALD postupkom. Mjerenja smo provodili s dvije UV lampe različitih snaga (8 W i 600 W). Pod UV lampom snage 600 W, PEALD-ov ZnO je u 65 minuta 91,5 % MO-a fotodegradirao dok je termički ALD 55,6 %. Unutar 80 minuta, PEALD-ov ZnO je potpuno fotodegradirao MO dok je termički ALD svega 69,7 % . Zatim pod UV lampom snage 8 W, PEALD-ov ZnO je u 3 sata 88 % MO-a fotodegradirao dok je termički ALD 52 %. Unutar 4 sata, PEALD-ov ZnO je potpuno razgradio MO dok je termički ALD 57,3 %. Iz dobivenih rezultata zaključujemo da tanki filmovi ZnO imaju snažnu fotoreaktivnost te da PEALD-ovi tanki filmovi fotodegradiraju MO znatno brže. Razlog ubrzane fotokatalitičke aktivnosti može ležati u dodatnoj energiji dovedenoj na površinske procese u obliku radikala ali još nije nađeno koji to proces i na koji način djeluje. Ovim radom smo pokazali lak i ekonomski isplativ način pročišćenja otpadnih voda od metil oranža, glavnog polutanta tekstilne industrije, pomoću tankih filmova ZnO te mogućnost uporabe PEALD metode za povećanje fotokatalitičkih svojstava poluvodiča.

## POPIS LITERATURE

- [1] R.Zha, R.Nadimicherla, X.Guo, Ultraviolet photocatalytic degradation of methyl orange by nanostructured TiO<sub>2</sub>/ZnO heterojunctions, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 6565.
- [2] D.A.Skoog, D.M.West, F.J.Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [3] I.Filipović, S.Lipanić, Opća i anorganska kemija, 1.dio, Školska knjiga, Zagreb, 1987.
- [4] <https://en.wikipedia.org/wiki/Zincite>
- [5] [https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide)
- [6] S.Bhatia, N.Verma, Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles with optimization of defects, *Materials Research Bulletin*<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.019>.
- [7] A.Tašić, Fotokatalitička razgradnja azo bojila uz poli(3,4-etilendioksitiofen)/ZnO nanokompozitni fotokatalizator, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [8] [https://hr.wikipedia.org/wiki/Metil\\_oran%C5%BE](https://hr.wikipedia.org/wiki/Metil_oran%C5%BE)
- [9] V.Miikkulainen, M.Leskelä, M.Ritala, R.L.Puurunen, Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends, *Journal of Applied Physics* **113**, 021301 (2013).
- [10] [https://www.researchgate.net/figure/Cross-sectional-electron-micrograph-of-300-cycle-ALD-ZnO-thin-film-deposited-on-a-bare-Si\\_fig7\\_291354992](https://www.researchgate.net/figure/Cross-sectional-electron-micrograph-of-300-cycle-ALD-ZnO-thin-film-deposited-on-a-bare-Si_fig7_291354992)
- [11] <https://www.agilent.com/en/products/uv-vis-uv-vis-nir/uv-vis-uv-vis-nir-systems/cary-60-uv-vis>

## POPIS SLIKA

Slika 2.1. Spektar elektromagnetskog zračenja. ....	2
Slika 2.2. Shematski prikaz elektronskih prijelaza. ....	2
Slika 2.3. Promjena snage snopa zračenja kroz otopinu koncentracije c. ....	4
Slika 2.4. Shema spektrofotometra. ....	5
Slika 2.5. Elektronske vrpce poluvodiča. ....	6
Slika 2.6. Cinkov oksid u obliku (a) cinkita (b) bijelog praha [4], [5]. ....	7
Slika 2.7. <i>Wurwitzova</i> struktura [5]. ....	8
Slika 2.8. Shematski prikaz ZnO fotokatalizatora pod UV zračenjem. ....	9
Slika 2.9. Strukturna formula metil oranža. ....	10
Slika 2.10. Metil oranž (a) u prahu (b) u različito kiselom mediju [8]. ....	10
Slika 2.11. Shematski prikaz ALD ciklusa. ....	11
Slika 2.12. Prikaz tankih filmova ZnO različitih debljina dobivenih pomoću ALD tehnike [10]. ....	12
Slika 3.1. UV peć (Intelli-Ray 600). ....	14
Slika 3.2. UV/Vis spektrofotometar (Agilent Technologies Cary 60 UV/Vis) [11]. ....	14
Slika 3.3. UV lampa (CAMAG UV Lamp 4). ....	15
Slika 4.1. Apsorbancijski spektar otopine MO u prisutnosti fotokatalizatora ZnO (termički ALD).....	16
Slika 4.2. Apsorbancijski spektar otopine MO u prisutnosti fotokatalizatora ZnO (PEALD). ....	17
Slika 4.3. Grafički prikaz ovisnosti apsorbanacije o vremenu UV zračenja ( <i>t</i> ) za termički ALD ZnO i PEALD ZnO. ....	18
Slika 4.4. Grafički prikaz ovisnosti fotodegradacije o vremenu UV zračenja. ....	19
Slika 4.5. Apsorbancijski spektar otopine MO u prisutnosti fotokatalizatora ZnO (termički ALD).....	20
Slika 4.6. Apsorbancijski spektar otopine MO u prisutnosti fotokatalizatora ZnO (PEALD). ....	21
Slika 4.7. Grafički prikaz ovisnosti apsorbanacije o vremenu UV zračenja ( <i>t</i> ) za termički ALD ZnO i PEALD ZnO. ....	22
Slika 4.8. Grafički prikaz ovisnosti fotodegradacije o vremenu UV zračenja. ....	23