

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
ИНСТИТУТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК И МАТЕМАТИКИ
Школа наук
Кафедра физики конденсированного состояния и наноразмерных систем

**Изменение формы коллоидных наночастиц,
созданных с помощью лазерной абляции цинка в воде**

Направление подготовки
28.04.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»
Профиль «Материалы микро- и наносистемной техники»

Допустить к защите
Директор школы наук
д.ф.-м.н. А. Н. Бабушкин

Магистерская диссертация

Рахматовой Регины Раильевны

Нормоконтролер
к.ф.-м.н. Я. Ю. Волкова

Научный руководитель:
к.ф.-м.н. В. И. Пряхина

Екатеринбург

2023

РЕФЕРАТ

Работа содержит 40 страниц, 15 рисунков, 1 таблицу, 6 формул и 57 библиографических ссылки.

Основной целью данной работы является исследование условий, необходимых для роста наноструктур на основе водного коллоидного раствора с наночастицами, созданными с помощью лазерной абляции мишени металлического цинка. Исследовались форма и состав синтезированных наночастиц.

В первой части работы содержится обзор литературных источников, посвященный механизму формирования наночастиц, принципиальной схеме синтеза наночастиц методом лазерной абляции в жидкости и основным характеристикам наночастиц оксида цинка. Вторая часть работы включает в себя цели и задачи, поставленные в данной работе. В третьей части описаны методики получения и исследования наночастиц. Четвертая часть посвящена данным, полученным в ходе синтеза, описанию характеристик и свойств наночастиц, а также сформулированным по результатам выводам.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного аттестованного оборудования, статистикой проведенных экспериментов, согласованностью с экспериментальными результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям.

МЕСТО ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Работа выполнена в Отделе оптоэлектроники и полупроводниковой техники Института естественных наук и математики Уральского Федерального Университета имени первого президента России Б. Н. Ельцина (УрФУ). При выполнении работы использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	2
МЕСТО ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ	3
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	8
1. Обзор литературы	8
1.1. Наночастицы: морфология, особенности применения и методы синтеза .	8
1.2. Метод лазерной абляции в жидкости.....	10
1.3. Цинк и наночастицы на его основе.....	12
1.4. Рост наноструктур различной морфологии	15
2. Постановка задачи	20
3. Методика эксперимента	21
3.1. Подготовка мишени	21
3.2. Подготовка и синтез наночастиц.....	21
3.3. Исследование наночастиц.....	22
4. Результаты и их обсуждение.....	24
4.1. Наночастицы после синтеза	24
4.2. Рост наночастиц в воде.....	25
4.3. Рост при высыхании капли раствора	29
4.4. Определение состава и механизма роста	31
ВЫВОДЫ.....	34
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	35

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей работе применяют следующие обозначения и сокращения:

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

УФ – ультрафиолет;

α – коэффициент поглощения;

h – постоянная Планка;

ν – частота фотона;

γ – константа, зависящая от характера электронного перехода;

E_g – энергия запрещенной зоны.

ВВЕДЕНИЕ

Нанотехнологии – это область науки, которая изучает создание, управление и применение организационных структур и устройств в масштабе нанометров (10^{-9} м). Эта область науки в настоящее время находится в процессе интенсивного развития и уже имеет множество применений в различных областях, таких как медицина, электроника, косметика, текстильная промышленность, и многое другое. Одной из наиболее перспективных областей является применение нанотехнологий в электронике, поскольку производители могут создавать более производительные и меньшие по размеру компоненты. Это позволяет увеличить количество транзисторов на кристалле и значительно улучшить таким образом производительность микрочипов. Другой важной областью промышленности, где используются нанотехнологии, является производство материалов с лучшими свойствами. Например, создание композитных материалов с экстремально высокой прочностью и жесткостью. Эти материалы могут быть использованы в авиации, космической индустрии, а также в производстве спортивного снаряжения и многих других областях. Нанотехнологии также могут применяться в атомной, газовой и нефтяной промышленности для повышения эффективности и безопасности различных процессов. Например, с их помощью можно создавать более точные и чувствительные сенсоры для обнаружения и контроля процессов, происходящих в трубопроводах и резервуарах.

Наночастицы – это миниатюрные частицы размером от 1 до 100 нм, которые имеют уникальные физические и химические свойства. Они могут быть изготовлены из различных материалов, таких как металлы, полимеры, керамика и многих других. Одной из главных особенностей наночастиц является их высокая поверхностная активность по сравнению с частицами большего размера. Кроме того, они имеют большую площадь поверхности по сравнению с их объемом, что делает их привлекательными и эффективными для использования в качестве катализаторов, сенсоров и других приложений.

Конечные свойства наночастиц зависят от множества факторов, одним из которых является форма частицы. Форма наночастиц влияет на их механические, оптические, электронные и каталитические свойства, важные для применений. Различают две основные категории: однородные и сложные формы наночастиц. Первые, соответственно, обладают высокой степенью однородности размеров и относительно просто синтезируются. Сложные структуры характеризуются нетривиальной геометрией, неоднородностью размеров и форм.

Лазерная абляция в жидкости – это процесс, при котором лазерное излучение позволяет испарять тонкие слои металла в жидкую среду. Импульсы лазерного излучения высвобождают атомы, молекулы или ионы из поверхностного слоя металла, что и приводит к образованию наночастиц. Одним из преимуществ метода является возможность получения высококачественных наночастиц с достаточно узким распределением размеров в неполярных средах, например воде, ацетоне, спиртах. При этом наночастицы не слипаются и образуется суспензия. Также, изменения условий синтеза позволяет влиять на создаваемый продукт.

Наночастицы оксида цинка обладают уникальными свойствами прозрачности и светоотражения, что дает дополнительные возможности для их использования в прозрачных материалах, таких как стекло и пластик. Кроме того, они обладают высокой способностью к абсорбции молекул газов и жидкостей на своей поверхности. Это позволяет использовать наночастицы оксида цинка в качестве эффективных очистителей воды и воздуха. Наночастицы оксида цинка также эффективно поглощают ультрафиолетовые лучи, что делает их ценными для использования в преобразователях солнечной энергии, а также в солнцезащитных кремах. Кроме того, они способны ускорять химические реакции, что делает их ценными для каталитических производств.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1. Обзор литературы

1.1. Наночастицы: морфология, особенности применения и методы синтеза

Наночастицы – широкий класс материалов, размер которых находится в диапазоне от 1 до 100 нм [1]. Основной особенностью, которая различает наноструктуры, является их размерность. Наночастицы могут иметь сложную структуру. Выделяют до трех составляющих: (1) ядро или основная, центральная часть наночастицы; (2) слой оболочка, который часто химически отличается от материала ядра; (3) дополнительный поверхностный слой, который, может быть, функционализирован множеством небольших молекул, ионов металлов, поверхностно-активных веществ и полимеров [2].

Одно из главных свойств наночастиц – это огромная поверхность в отношении объема и массы [3]. Это означает, что в объеме материала, содержащего наночастицы, гораздо больше поверхности, чем в материале традиционного размера.

Наночастицы также обладают уникальными свойствами в области механики и электроники. В зависимости от их размера, формы и структуры, они могут проявлять металлические, полупроводниковые и диэлектрические свойства. Это позволяет использовать наночастицы для создания новых материалов для электронных устройств, катализаторов, усиленных пластиков, и многого другого [3].

Форма наночастиц может существенно влиять на их физические, химические, механические, электронные и оптические свойства. Если классифицировать формы по широкому принципу, то можно выделить две основные категории – однородные и сложные формы наночастиц. К однородным формам можно отнести сферические, кубические, октаэдрические, треугольные и прочие однородные формы. Их преимуществом является то, что они как правило, более легко синтезируются. К сложным формам можно отнести полигональные пластинки, протяженные

стержни и т.п. Эти формы характеризуются более сложной геометрией, неоднородностью размеров и формы. Наконец, можно упомянуть еще одну категорию – это комбинированные формы, представляющие собой сочетание нескольких форм в одной наночастице. Например, короткие стержни с закругленными концами, или трехмерные структуры, состоящие из нескольких форм. Каждая форма наночастиц, как правило, имеет свои уникальные свойства и может использоваться в различных приложениях [3].

Выделяют четыре разновидности наноматериалов по химическому составу и распределению структурных особенностей: однофазные, многофазные с идентичными и неидентичными поверхностями раздела и матричные композиции, и три категории форм структуры: слоистая, волокнистая и равноосная. В качестве различных наночастиц могут выступать ферро- и ферромагнетики, металлы, полупроводники, диэлектрики и пр.

Для получения различных форм наночастиц разработано множество методов. При синтезе наночастиц необходимо учитывать ряд факторов [5]:

1. Неравновесность системы. Наносистемы термодинамически неустойчивы, и их получают в неравновесных условиях. Благодаря этому получается добиться спонтанного зародышеобразования и избежать роста и агрегации сформировавшихся наночастиц.

2. Высокая химическая однородность. Однородность наноматериала обеспечивается, если в процессе синтеза не происходит разделение компонентов как в пределах одной наночастицы, так и между частицами.

3. Монодисперсность. Необходимость синтезировать наночастицы с узким распределением по размерам объясняется тем, что свойства наночастиц зависят от их размера и формы.

Все методы синтеза наноматериалов можно разделить на 2 большие группы по типу формирования наноструктур: «сверху-вниз» и «снизу-вверх». Тип формирования «сверху-вниз» основан на дроблении крупных объектов в наноразмерный масштаб. При типе формирования «снизу-вверх» происходит сборка наночастиц из отдельных атомов.

Другая классификация является условной и предполагает деление методов синтеза по способу получения и стабилизации наночастиц. Согласно этой классификации методы синтеза подразделяют на химические и физические. К чисто химической группе методов можно отнести такие способы получения, в которых наночастицы образуются из прекурсоров, не подвергающихся сильным воздействиям, например испарению. Примерами химических методов являются золь-гель синтез, синтез в мицеллах, химическое осаждение. При химическом синтезе в растворе могут оставаться продукты химической реакции, ионы, входящие в состав растворенных соединений. Остаточные продукты реакции могут адсорбироваться на поверхности наночастиц, придавая им электрический заряд, а также при химических методах для стабилизации используются поверхностно-активные вещества, они фиксируются на поверхности полученных наночастиц в силу электростатического взаимодействия или Ван-дер-Ваальсового притяжения [4]. Помимо вышесказанного все методы химического синтеза трудны в исполнении, дорогостоящи и длительны по времени.

К чисто физической группе методов можно отнести молекулярно-лучевую эпитаксию и различные способы испарения с последующим контролем роста в инертной атмосфере и стабилизацией наночастиц. На рост наночастиц влияют такие параметры как: давление, температура, время синтеза, скорость осаждения, длительность воздействия на материал, среда осаждения/синтеза, добавление химических реактивов и так далее [5]. Поскольку в целом методы синтеза наноструктур сочетают в себе различные факторы, появилась физико-химическая группа методов синтеза. В эту группу включают механохимический синтез, сольвотермический синтез и синтез в сверхкритических растворителях.

1.2. Метод лазерной абляции в жидкости

Метод лазерной абляции прост и универсален. Интерес к лазерной абляции во многом определяется хорошей производительностью и технологической стабильностью этого метода, в сочетании с его способностью

производить стабильные и чистые от загрязнений коллоидные растворы наночастиц, подходящие для применения в различных областях, включая биомедицину, химический катализ и другие [6].

Суть метода заключается в том, что в процессе лазерной абляции происходит быстрый значительный нагрев с удалением материала мишени с поверхности в виде плазменно-парового облака, за счет этого и образуются наночастицы [7]. Сам по себе механизм образования наночастиц довольно сложен и включает в себя несколько быстрых стадий, которые перекрываются и конкурируют между собой, и зависит от параметров лазерного импульса и состава жидкой среды. Основными стадиями являются: поглощение излучения, образование кластеров первичных наночастиц, а также вторичное облучение образовавшихся наночастиц лазерным лучом. На основе вышесказанного можно сделать вывод, что лазерная абляция в жидкой фазе относится к подходу «сверху-вниз» – поскольку мишень разбивается на мелкие частицы [7].

Характеристики наночастиц, полученных с помощью лазерной абляции, зависят как от параметров лазера (длины волны, частоты, энергии импульса, плотности энергии и длительности импульса), так и от мишени и среды абляции (вакуум, газ или жидкость). Влияние жидкости на физико-химические свойства генерируемых наночастиц достаточно широко изучено [8].

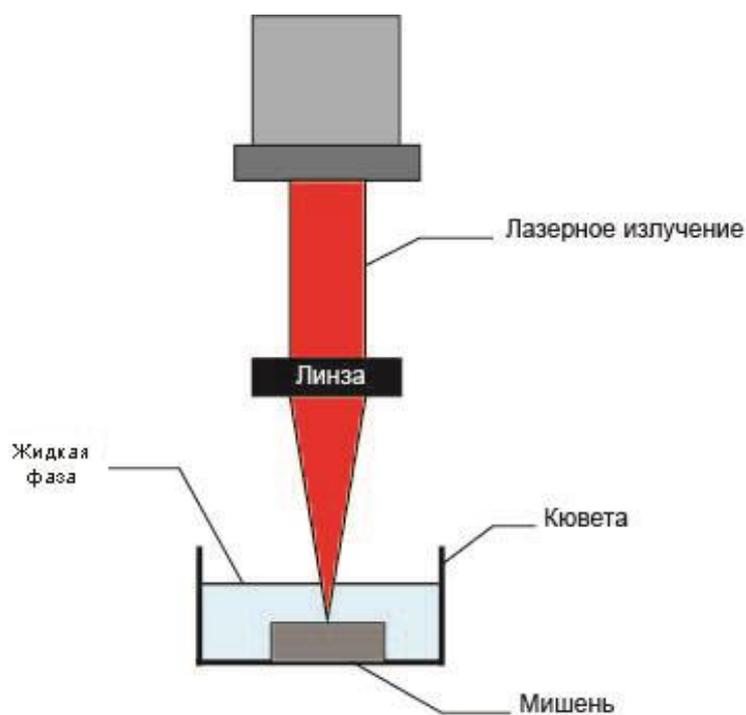


Рисунок 1.1 – Схема лазерной абляции в жидкой фазе [7].

Также, сообщалось, что наночастицы, генерируемые методом лазерной абляции, демонстрируют высокую реакционную способность и уникальные оптические, каталитические и антибактериальные свойства, что объясняется их структурными и поверхностными дефектами [8].

1.3. Цинк и наночастицы на его основе

Оксид цинка относится к классу полупроводниковых оксидов металлов II-VI групп. Оксиды, относящиеся к данному типу, обладают замечательными структурными и оптическими свойствами, такими как, фотолюминесценция, коэффициент пропускания, дифракция, магнитные свойства и др.

ZnO широкозонный полупроводник с запрещенной зоной 3,4 эВ с высокой механической и температурной стабильностью при комнатной температуре [9, 10] и один из самых востребованных фотонных материалов в синем УФ-диапазоне [11]. Многие характеристики ZnO подтверждаются тем фактом, что энергия ионизации кислорода является высокой, что указывает на сильнейшую связь между Zn и O.

Структурными формами ZnO являются гексагональная форма вюрцита, кубическая цинковая обманка, кубическая каменная соль (Рисунок 1.2). При

параметрах температуры и давления близких к нормальным условиям ZnO формируется в стабильную структуру вюрцита. Гексагональная решетка ZnO принадлежит к пространственной группе $R\bar{6}3mc$ или C_{6v}^4 с двумя постоянными решетками: $a = b = 0,32539$ нм и $c = 0,52098$ нм [12]. В условиях высоких давлений формируется кубическая структура ZnO, которая является непрямозонным полупроводником (2,7 эВ).

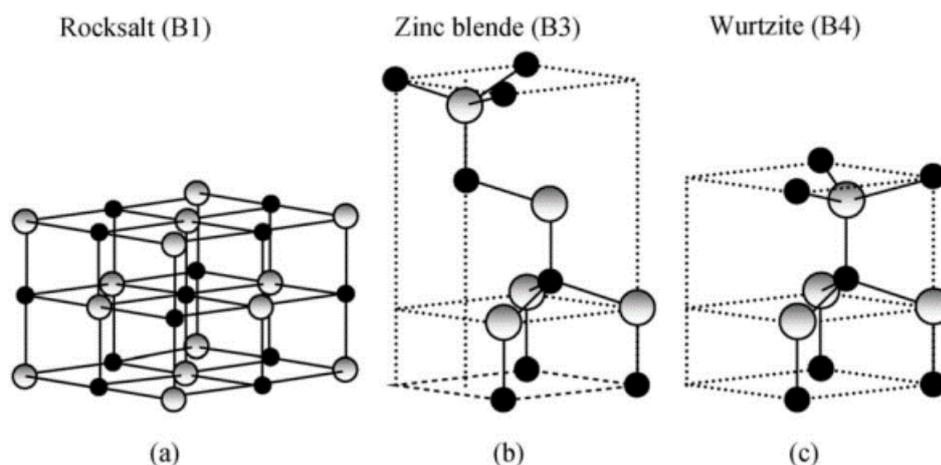


Рисунок 1.2 – Кристаллическая решетка оксида цинка а) кубическая каменная соль, б) кубическая цинковая обманка, в) гексагональный вюрцит. Серые сферы – атомы Zn, белые – атомы O [13].

ZnO – многоцелевой материал, который используется в таких областях как поглощение УФ излучения, антибактериальные средства, солнцезащитные лосьоны [14], катализаторы и фотокатализ [15]. Наноструктуры ZnO интересны и для использования в солнечных элементах [16] и в жидкокристаллических дисплеях [17]. Благодаря недостатку центра симметрии структуры вюрцита ZnO в сочетании с большими эффектами электрохимической связи, ZnO может применяться в пьезоэлектрических датчиках и механических приводах [18, 19]. Разнообразные наносистемы ZnO, такие как наноленты, наностержни и нанопроволоки, используются для обнаружения газов. Наноструктуры ZnO широко используются в качестве газочувствительного слоя в кондуктометрических [20] и полевых газовых сенсорах [12]. Среди полупроводников ZnO – лучший полупроводник для использования в преобразовании солнечной энергии с помощью

сенсibilизированных красителями солнечных элементов. Его можно удобно и экономично подготовить различными способами, при этом он может иметь разные формы и размеры [21]. ZnO обладает высокими люминесцентными свойствами, благодаря этому свойству был изготовлен фотодетектор с гибкой тканью из ZnO, собранной из наночастиц [22].

Благодаря хорошей биосовместимости и дешевизне наночастицы ZnO продемонстрировали перспективное применение в доставке лекарств и биоимиджинге [23]. В настоящее время наночастицы оксида цинка используют в виде мазей и кремов, иногда в виде порошков и жидких присыпок. Оксид цинка обладает свойствами, ускоряющими заживление ран, поэтому он используется в дерматологических средствах против воспалений и зуда, в более высоких концентрациях оказывает отшелушивающее действие. Благодаря своей способности поглощать УФ излучение нанокompозитный оксид цинка совместно с оксидом титана используются в производстве кремов для загара [24]. Также он используется в производстве зубных паст, а также для изготовления временных пломб. ZnO также используется в различных типах пищевых продуктов и диетических добавок, где он служит для обеспечения необходимого пищевого цинка [25].

Нанокompозиты представляют интерес для текстильной промышленности. Водоотталкивающие, самоочищающиеся и защищающие от УФ излучения ткани могут быть получены с использованием наночастиц [26, 27]. Для текстильных применений оксид цинка не только биологически совместим, но и наноструктурированные покрытия ZnO более воздухопроницаемы и эффективны в качестве УФ – блокаторов по сравнению с их объемными аналогами [28]. Нанопроволоки оксида цинка выращенные гидротермальным методом на хлопковой ткани продемонстрировали краевой угол смачивания воды 150° , что показывает их супергидрофобную природу, которая стабильна до четырех стирок. Также, было обнаружено, что полученная хлопчатобумажная ткань, покрытая нанопроволокой ZnO, меньше пропускала УФ излучение и проявляла самоочищающуюся активность. Эти

результаты показывают, что нанопроволоки ZnO могут служить идеальным многофункциональным покрытием для текстиля [29].

Помимо упомянутых выше применений, оксид цинка может также использоваться в других отраслях промышленности, например, при производстве бетона. Добавление наночастиц оксида цинка увеличивает время обработки и увеличивает устойчивость бетона к воздействию воды, также замедляет твердение и закалку и улучшает белизну и конечную прочность цемента. ZnO также используется для производства типографских и офсетных красок. Придает хорошие печатные свойства. Добавление наночастиц ZnO означает, что краски имеют чистый цвет, высокую стойкость, а также предотвращают потемнение. Также ZnO используется в пигментах для придания блеска [30].

1.4. Рост наноструктур различной морфологии

Синтез наночастиц ZnO с повторяемыми свойствами является достаточно сложной задачей, поскольку некоторые нанопорошки ZnO могут характеризоваться недостаточной степенью кристалличности, изменчивой морфологией, широким гранулометрическим составом, наличием примесей.

Основная проблема при получении наночастиц ZnO – тенденция к образованию значительных агломераций, что побуждает поиск оптимальных методов модификации поверхности наночастиц без ухудшения их физико-химических свойств. Также, модификации нужны для того, чтобы улучшить эксплуатационные свойства: высокая или низкая (в зависимости от применения) фотокаталитическая активность.

При модификации ZnO с использованием диоксида кремния и три-метил-оксана была решена проблема с агломерацией наночастиц [31]. Функционализация поверхности ZnO неорганическим соединением (диоксидом кремния) снижает фотокаталитическое действие оксида, в то время как органическое соединение (гекса-метил-дис-илазана) увеличивает совместимость ZnO с органической матрицей. Было обнаружено, что высокопрозрачная поверхность из модифицированного ZnO обеспечивает

отличную защиту от УФ излучения, что является значительным преимуществом при использовании этих модифицирующих агентов [31].

Изменение состояния поверхности нанопроволок оксида цинка путем плазменной обработки является одним из наиболее перспективных методов модификации ZnO. Эксперименты, проведенные с помощью полевого транзистора, были проведены с целью определения влияния реактивной химической обработки с использованием кислорода на электронный транспорт, газовую селективность и внутренний фотоэлектрический эффект нанопроволок ZnO диаметром до 80 нм. Наблюдалось значительное увеличение концентрации кислорода в виде активных кислородных центров на поверхности нанопроволоки. Было обнаружено, что модификация поверхности ZnO с помощью плазменной обработки открывает новые возможности для производства электронных устройств, катализаторов и высокопроизводительных сенсоров [32].

Благодаря высокой химической активности ZnO можно модифицировать различными химическими добавками. Например, при прививании аминопропил-3-экто-ксилана на поверхность наночастиц ZnO с последующей обработкой карбонил-диимизадолом были получены наночастицы с гидрофобной поверхностью и с меньшей способностью к агрегации [33].

Форма, размеры и концентрация наночастиц зависит от методов получения наночастиц ZnO. Структура наночастиц довольно разнообразна, а методов для получения оксида цинка в наноразмерном масштабе очень много.

Например, механохимический синтез является довольно простым методом, но в то же время сложно контролировать размеры и однородность наночастиц. В результате синтеза этим методом наночастицы имеют форму пластинок (Рисунок 1.3). Исходными материалами, использованными в этом эксперименте, были безводный $ZnCl_2$ сорта AR, безводный Na_2CO_3 и NaCl. NaCl использовали в качестве разбавителя и добавляли к исходному порошку. Исходные материалы тщательно сушили в вакууме при 180 °C в течение 14 ч для удаления остаточной или абсорбированной воды. Измельченный порошок

подвергали термообработке при температуре от 400 до 800 °С в атмосфере воздуха в течение 2 часов для получения нанокристаллического ZnO, после удаления побочного продукта NaCl и окончательной сушкой в вакууме [34]. Было обнаружено, что наночастицы имеют диаметр менее 100 нм и присутствуют умеренно агрегированные частицы.

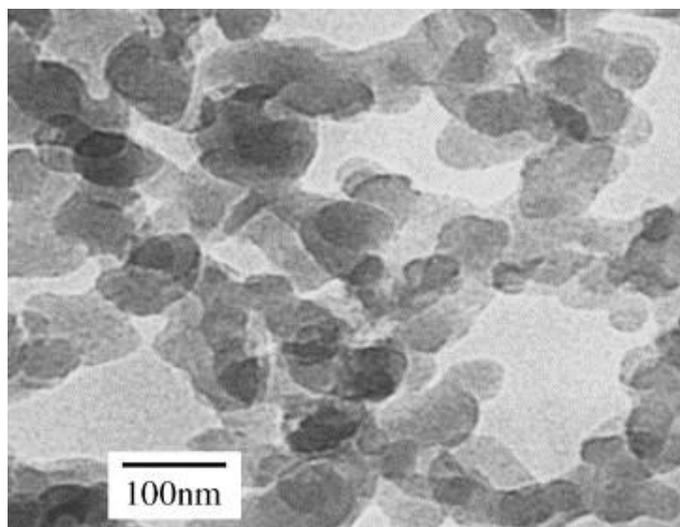


Рисунок 1.3 – Наночастицы ZnO, полученные при помощи механохимического синтеза [34].

При использовании методов электроосаждения форма наночастиц – стержни (Рисунок 1.4). Для достижения такой формы авторы [35] использовали ванную с особым покрытием, в которую помещался коллоидный раствор, содержащий оксид цинка, легированный титаном. До синтеза был нанесен затравочный слой для вертикального выравнивания наноструктур. Электрохимическое осаждение проводили с использованием гальваностата с автоматическим сбором данных. Авторы обнаружили, что без перемешивания раствора происходит формирование массивов ориентированных наностержней.

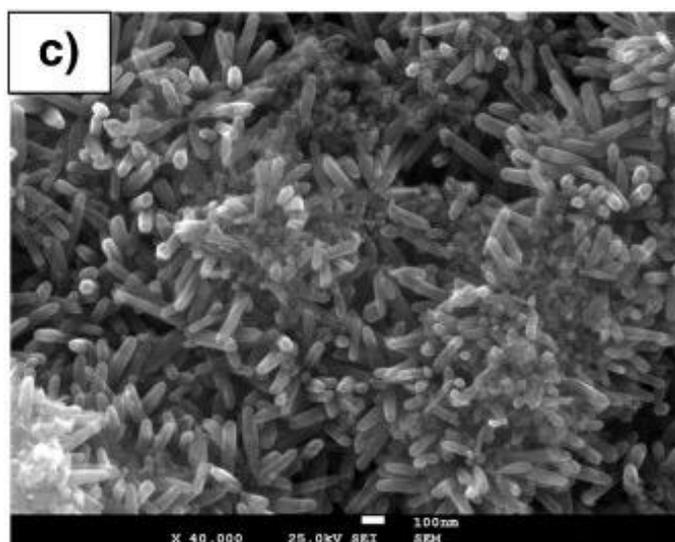


Рисунок 1.4 – Наностержни ZnO [35].

При химических методах синтеза наночастицы имеют форму игл (Рисунок 1.5а), цветков (Рисунок 1.5б) и нанотрубок (Рисунок 1.5в). В качестве прекурсоров используются растворы, содержащие ZnO с добавками (TiO_2 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, N_2 , O_2 , CH_4 и др.). Прекурсоры нагревают до определенной температуры при фиксированных параметрах – высокое давление, плотность тока, уровень pH и время проведения реакции.

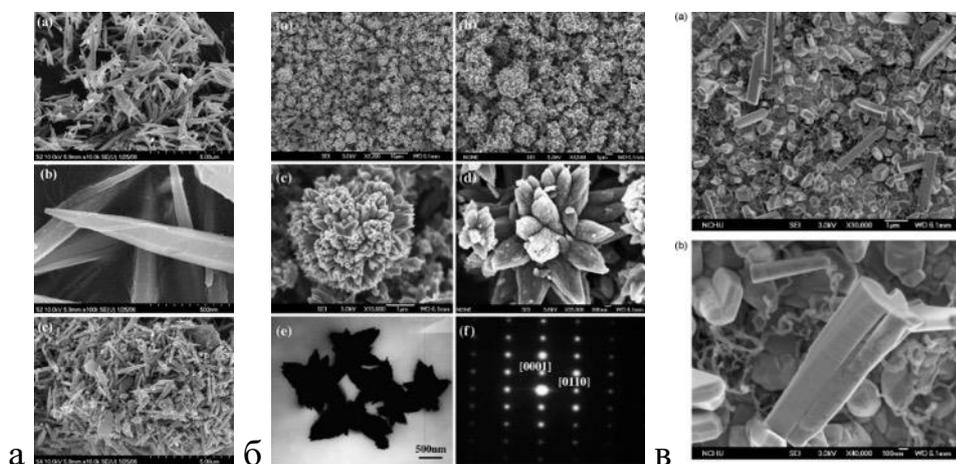


Рисунок 1.5 – Формы наночастиц ZnO, полученные химическим методом:

(а) наноиголки [36], (б) цветы [37], (в) нанотрубки [38].

Монокристаллические нанокольца ZnO были выращены с использованием метода твердотельного испарения.

В зависимости от условий процесса в методе прямого осаждения с использованием ацетата цинка и NaOH в качестве прекурсоров можно получать различные формы: сферические, звездообразные наночастицы,

нанопроволоки и наночастицы неправильной формы. Сообщалось [39] о получении наночастиц не гомогенной структуры, а агломератами, что объясняется накоплением наноразмерных строительных блоков восстановителя или из-за отсутствия покрывающего слоя (Рисунок 1.6). Авторы считают, что наночастицы оксида цинка синтезируются по двум уравнениям:



По реакциям понятно, что будет остаточная натриевая соль, которую удаляли многократным центрифугированием образца и последующим прокаливанием осадка.

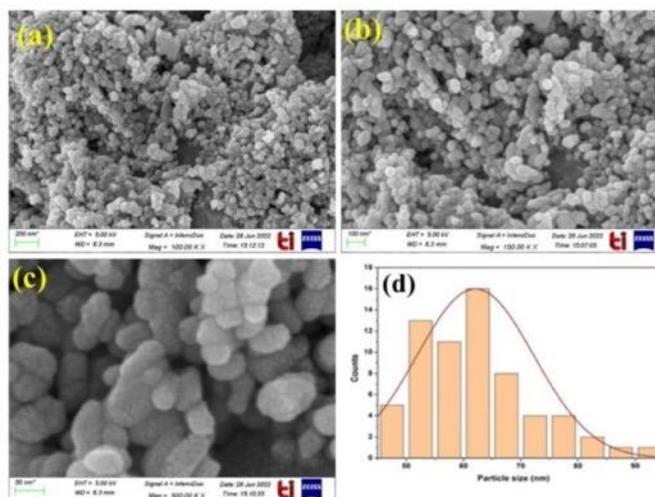


Рисунок 1.6 – Наночастицы оксида цинка, полученные методом прямого осаждения.

2. Постановка задачи

Целью данной работы было исследование условий, необходимых для роста наноструктур на основе водного коллоидного раствора с наночастицами, созданными с помощью лазерной абляции мишени металлического цинка.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Синтезировать методом лазерной абляции в жидкости коллоидные растворы на водной и спиртовой основе;
2. Исследовать изменение формы наночастиц и спектров оптического поглощения созданных коллоидных растворов и при нагреве водного раствора;
3. Исследовать рост наноструктур вблизи границы раздела жидкость-газ в зависимости от атмосферы и изучить состав созданных наноструктур.

3. Методика эксперимента

3.1. Подготовка мишени

Мишень Zn (99,99 %) подвергалась предварительной очистке. Первый шаг очистки – мишень помещалась в тару, наполненную ацетоном (99,9 %). Тара с мишенью располагалась в ультразвуковой ванне на 5 минут. По окончании ультразвуковой очистки, использованный ацетон аккуратно сливался в специальную тару для сбора и дальнейшей утилизации экологически безопасным методом. Второй шаг очистки – в тару, где находилась мишень, наливался изопропиловый спирт (99,9 %), затем тара помещалась в ультразвуковую ванну на 5 минут. Третий шаг очистки – мишень, находящаяся в таре, заливалась деионизованной водой и помещалась в ультразвуковую ванну на 5 минут. Четвертый шаг очистки – с помощью пинцета цинковая мишень извлекалась из тары и ополаскивалась деионизованной водой. После ополаскивания мишень подвергалась сушке сжатым воздухом до состояния сухой поверхности.

Также, очистке подвергалась емкость, в которой проводится синтез. В емкость наливался ацетон (99,9 %), затем насухо протирался бумажным полотенцем. Те же действия повторялись с изопропиловым спиртом (99,9 %). Затем, емкость ополаскивалась деионизованной водой и подвергалась сушке сжатым воздухом.

3.2. Подготовка и синтез наночастиц

В предварительно очищенную емкость для синтеза помещалась очищенная цинковая мишень диаметром 50 мм. Емкость с мишенью заполнялась 70 мл деионизованной воды. В качестве средств защиты использовал лабораторный халат, перчатки и средства защиты дыхательных путей.

Для синтеза использовался наносекундный лазер MiniMarker2 (длина волны излучения 1064 нм, длительность импульса 110 нс, максимальная мощность 19,6 Вт). Управление лазером производилось при помощи специализированного программного обеспечения. Лазер фокусировался на

поверхности мишени (фокусное расстояние лазера 255 мм). Лазер расположен в защитном коробе с встроенной вытяжкой и защитным стеклом для контролирования процесса синтеза.

В программном обеспечении устанавливались следующие параметры: частота 21 кГц, скорость 274 мм/с, максимальная энергия импульса излучения 1,0 мДж, мощность 19,6 Вт, 1 проход. За 1 проход считали сканирование лазером всей площади мишени 1 раз. После настройки лазера запускали очистной проход. После завершения очистного прохода мишень и емкость освобождались от жидкости и прополаскивались деионизованной водой.

В емкость с мишенью с помощью стерильного шприца наливали 70 мл деионизованной воды или спирта (этиловый или изопропиловый). Синтез наночастиц проводился с теми же параметрами, что и очистной проход, менялось только количество проходов от 1 до 3. По окончании синтеза свежесинтезированный коллоидный раствор собирался в чистую емкость.

3.3. Исследование наночастиц

Для исследования полученных наночастиц использовалась токопроводящая химически-нейтральная и гладкая подложка из кремния (99,9 %) или специальная медная сеточка (для ПЭМ). На чистую подложку с помощью пипетки с одноразовым пластиковым наконечником помещалась капля коллоидного раствора, содержащего наночастицы цинка.

Высушивание капли проводилось 2 способами:

1. Подложка с каплей высыхала в окружающей среде (температура около 26 °С, влажность около 20 %); после полного высыхания капли подложка помещалась в лиофильную машину для окончательного высыхания на 30 минут.

2. Подложка с каплей помещалась в газовую кювету, затем объем камеры заполнялся газом (CO₂, O₂, или N₂); периодически производилось обновление объема камеры газом.

Размер наночастиц определялся из изображений, полученных на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) Carl Zeiss Evo LS10 или Carl

Zeiss Auriga Crossbeam Workstation. Для характеристики структуры материала, как в объеме образца, так и в его приповерхностной области, а также для определения симметрии кристаллической решетки и дефектов структуры исследуемых наночастиц, применялся просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) Jeol JEM 2100.

Для определения элементного состава и химического состояния поверхности полученных наночастиц использовался рентгеновский фотоэлектронный спектрометр ThermoFisher Scientific k-Alpha+. Снимались обзорный спектр, спектры регионов Zn 2p, Zn LMM, а также O 1s, C 1s. В результате анализа спектров был построен график химических состояний (график Вагнера).

Оптические характеристики полученных коллоидных растворов, содержащих наночастицы цинка, измерялись с использованием двухлучевого спектрофотометра Agilent Cary 5000 в спектральном диапазоне от 200 нм до 800 нм. Измеренные спектры поглощения анализировались посредством построения графика Тауца. Метод Тауца для определения ширины запрещенной зоны [40] основан на предположении [41, 42], что зависящий от энергии коэффициент поглощения α может быть выражен следующим уравнением:

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g), \quad (3)$$

где α – коэффициент поглощения, h – постоянная Планка, ν – частота фотона, γ – константа, зависящая от характера электронного перехода (для цинка – $1/2$), E_g – энергия запрещенной зоны. При построении графика Тауца для полупроводниковых материалов на графике присутствует область, показывающая крутой линейный рост поглощения света с увеличением энергии. Значение, где линейная аппроксимация графика Тауца пересекает ось абсцисс, дает оценку энергии запрещенной зоны [40].

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Наночастицы после синтеза

В результате проведения лазерной абляции мишени цинка в деионизованной воде были получены наночастицы ограниченной формы (Рисунок 1а), что не является характерной формой для наночастиц металлов, полученных данным методом [43]. Состав и кристаллическая структура отдельных наночастиц были охарактеризованы с помощью ПЭМ в сочетании с электронной дифракцией на выбранной площади (Рисунок). Изображения высокого разрешения показали, что наночастицы имеют кристаллическую структуру (Рисунок 4.2в). При этом наблюдалось их удлинение в направлении [0001]. Длина полученных наночастиц составляла – 25 ± 5 нм (Рисунок 4.1б).

На дифракционной картине отчетливо видна концентрическая кольцевая структура, представляющая плоскости 1010, 0002, 1012 и 1013 гексагонального цинка (Рисунок 4.2б) [44]. Результат расчета индексов Миллера сопоставим с литературными данными (Таблица 4.1), которые говорят, что наночастицы являются оксидом цинка в форме вюрцита [45].

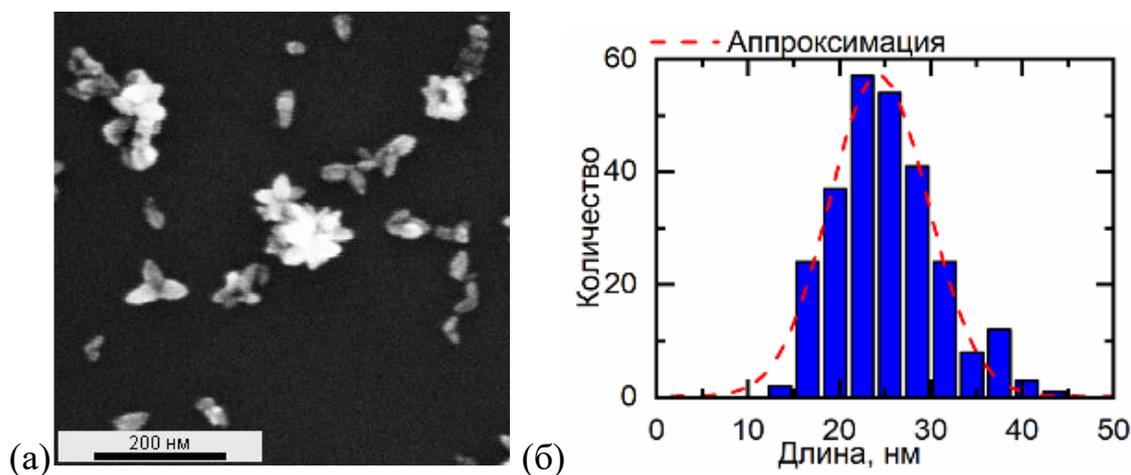


Рисунок 4.1 – (а) Изображение наночастиц, полученное с помощью СЭМ; (б) распределение размеров наночастиц.

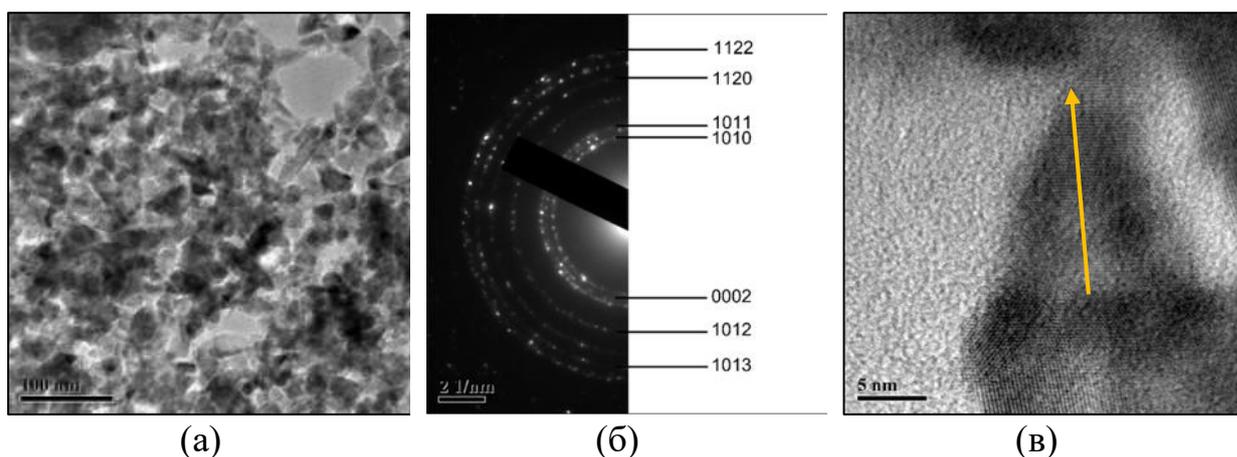


Рисунок 4.2 – (а) Изображение наночастиц, полученное с помощью ПЭМ и (б) соответствующая картина электронной дифракции с отмеченными плоскостями; (в) Изображение высокого разрешения, демонстрирующее кристаллическую структуру.

Таблица 4.1 – Результат расчета индексов Миллера

Экспериментальные данные, нм	JCPDS 36-1451 [45]	(hkl)
0,267	0,260	0002
0,239	0,248	1011
0,188	0,191	1012
0,160	0,162	1120
1,148	0,147	1013

Было обнаружено, что изменение таких параметров синтеза как мощность лазерного излучения, частота импульсов и скорость сканирования не приводило к изменению формы получаемых наночастиц. Однако увеличение количества проходов сканирования приводило к изменению концентрации раствора. Концентрация раствора, синтезированного при мощности 19 Вт, частоте импульсов 21 кГц, скорости 274 мм/с в результате одного прохода сканирования, усредненная по измерению разности массы мишени, составила $\sim 0,029$ г/л.

4.2. Рост наночастиц в воде

В результате нагрева коллоидного раствора содержащего ограниченные наночастицы оксида цинка при 90 °С в течение 1 часа наблюдалось

формирование стержней (Рисунок 4.3а). Их средний диаметр оценен как 10 ± 5 нм, что сопоставимо со средним (меньшим) размером исходных наночастиц. Длина стержней была оценена в диапазоне 100–200 нм, однако более точная оценка была затруднена из-за особенности распределения наночастиц по поверхности подложки, в большинстве случаев располагавшимися вертикально. На более ранних этапах нагрева наблюдается сосуществование растущих стержней и наночастиц исходных размеров (Рисунок 4.3б).

Отмечена шестиугольная форма сечения стержней, что соответствует оксиду цинка с гексагональной структурой вюрцита, обнаруженной при исследовании ПЭМ (раздел. 4.1). Структурно кристалл оксида цинка со структурой вюрцита (Рисунок 1.2 – Кристаллическая решетка оксида цинка а) кубическая каменная соль, б) кубическая цинковая обманка, в) гексагональный вюрцит. Серые сферы – атомы Zn, белые – атомы O [.] описывается как ряд чередующихся плоскостей, состоящих из четырехкратно скоординированных ионов O^{2-} и Zn^{2+} , расположенных попеременно вдоль оси [46]. Благодаря данной особой кристаллической структуре при нагреве коллоидного раствора происходит ориентированный рост вдоль направления [0001], как энергетически выгодного для кристалла оксида цинка [47].

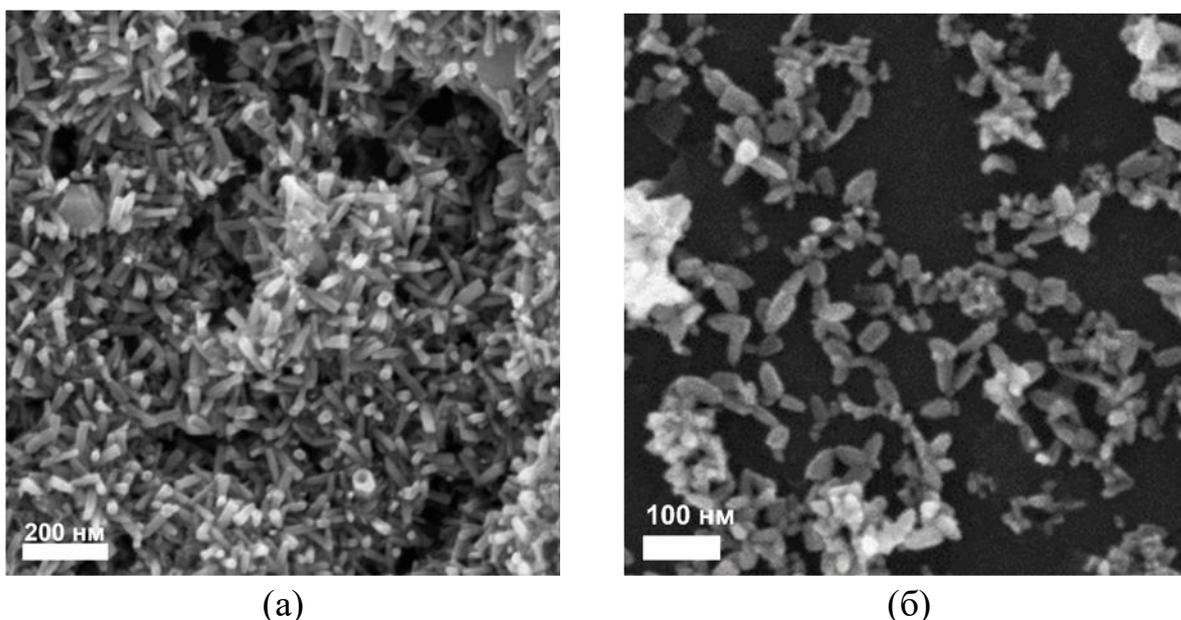
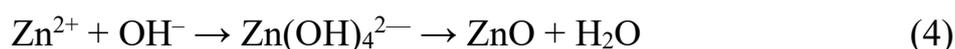


Рисунок 4.3 – а) Наночастицы цинка в виде стержней; б) Наночастицы цинка на этапе сосуществования стержней и исходных форм.

Чтобы показать, что рост наноструктур характерен для оксида цинка был проведен синтез в спирте (этанол или изопропанол). Сформированные частицы имели шарообразную форму (Рисунок 4.4), которая является характерной для наночастиц металлов, полученных методом лазерной абляции в жидкости. Изопропиловый и этиловый спирты относятся к одноатомным спиртам, имеют слабовыраженные кислотные свойства и не являются окислителями металлов. В процессе лазерной абляции в спиртах у большинства металлов, в том числе и цинка, образуется углеродная оболочка, препятствующая дальнейшим реакциям окисления [6].

Рост наночастиц ограненной формы в воде происходил за счет окисления цинка активными окислительными группами по схеме [48, 49]:



При синтезе в спирте окисления металла не происходило, и наночастицы сохраняли шарообразную форму, наиболее энергетически выгодную.

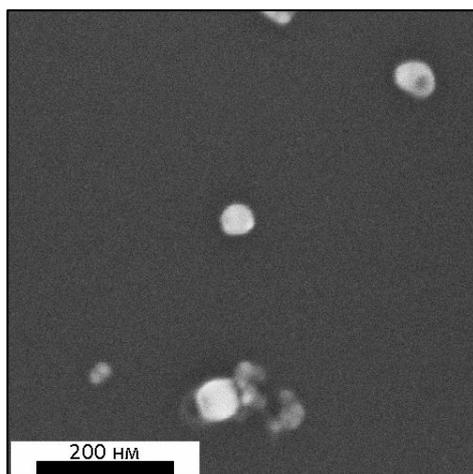


Рисунок 4.4 – Наночастицы цинка, полученные при синтезе в изопропиловом спирте.

Были измерены спектры оптического поглощения коллоидных растворов с наночастицами цинка в воде и в спирте (Рисунок 4.5а). При исследовании коллоидного раствора на основе деионизованной воды был обнаружен характерный край поглощения на длине волны около 350 нм. Данная особенность отсутствует для коллоидных растворов на основе спирта,

где наблюдается только характерное для металлов рассеяние [50], что подтверждает отсутствие окисления наночастиц цинка. На основе полученных спектров поглощения был построен график Тауца (Рисунок 4.5б) и определена энергия оптической запрещенной зоны для наночастиц, синтезированных в воде – 3,34 эВ, что соответствует значению для оксида цинка [51].

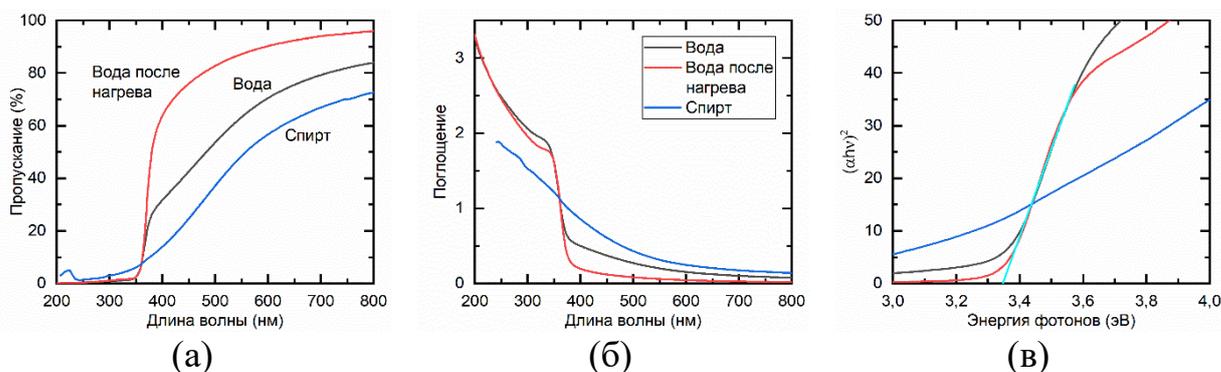


Рисунок 4.5 – Спектры оптического (а) пропускания и (б) поглощения растворов с наночастицами цинка в воде и спирте; (в) соответствующий график Тауца с линейной аппроксимацией для определения энергии ширины запрещенной зоны.

Также, проводилось измерение спектров оптического поглощения коллоидных растворов с наночастицами цинка в воде при нагреве, который приводил к их росту. Из рисунка 4.5 видно изменение спектра, измеренного в водном растворе сразу после синтеза (черная линия) и после нагрева раствора (красная линия), показывающее уменьшение вклада рассеяния. Такое изменение можно охарактеризовать как полное окисление всех наночастиц в растворе в результате нагрева. Можно заключить, что рост наностержней происходил в воде за счет ориентированного присоединения к уже сформировавшимся ограниченными наночастицам ZnO имеющихся ионов Zn^{2+} , созданных абляцией, при продолжающемся окислении.

По результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод, что на формирование ограниченных наночастиц цинка влияет окисление аблируемого материала, что подтверждается отсутствием видоизменения наночастиц цинка, полученных при синтезе в спирте. Изменение наночастиц с ограниченной формы на стержни объясняется тепловым воздействием и ускорением процессов окисления, необходимыми для ориентированного роста

[52]. При этом формирование ограниченных наночастиц сразу после лазерной абляции можно объяснить сильным локальным нагревом в месте облучения мишени [50]. Показано, что полученные наночастицы являются оксидом цинка, что продемонстрировано с помощью электронной дифракции и величины ширины запрещенной зоны, определенной с помощью оптического пропускания коллоидных растворов содержащих наночастицы.

4.3. Рост при высыхании капли раствора

Изменение формы наночастиц было обнаружено при длительном высушивании капли коллоидного раствора на инертной подложке. Изменение состава атмосферы позволяло влиять на форму образующихся структур.

При длительном высыхании (больше одного часа) в атмосфере окружающей среды кроме исходных ограниченных наночастиц были обнаружены наноструктуры в виде волокон (Рисунок 4.6а). Влияние атмосферы и/или длительного высыхания показано в сравнении с коротким высушиванием, осуществлявшимся на нагретой подложке (40 °С), которое завершалось не позднее чем через 3 минуты и не приводило к появлению дополнительной формы, кроме ранее показанной ограниченной (Рисунок 4.1).

При высушивании в атмосфере азота (N_2) также были получены наночастицы в виде волокон (Рисунок 4.6б), аналогично атмосфере окружающей среды. В связи с тем, что атмосфера состоит на 70 % из азота [53]. При высушивании капли коллоидного раствора с наночастицами цинка в атмосфере кислорода (O_2) наночастицы сохраняли исходную характерную ограниченную форму.

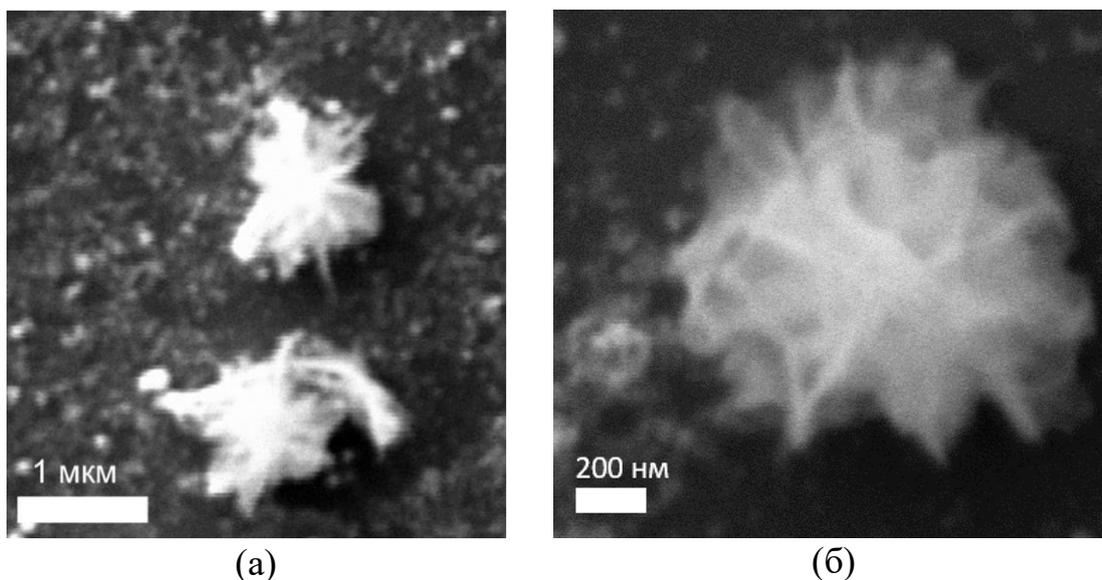


Рисунок 4.6 – Наночастицы после длительного высыхания капли коллоидного раствора: (а) в окружающей атмосфере и (б) в атмосфере азота.

При использовании атмосферы углекислого газа (CO_2) были получены наночастицы в виде тонких стержней (толщина – 150 нм), которые могли расти из общего центра и формировать игольчатый шар (диаметр – около 6 мкм) (Рисунок 4.7 а, б).

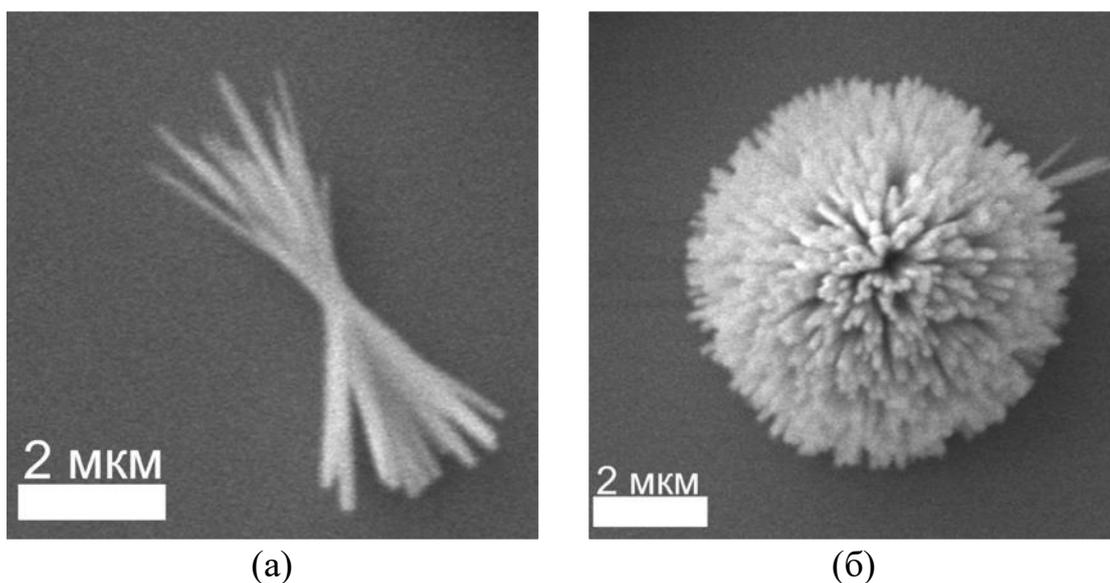


Рисунок 4.7 – Наночастицы после длительного высыхания капли коллоидного раствора.

Формирование наноструктур в форме игл происходило вблизи границы раздела жидкость-газ. На Рисунок 4.8 показан фрагмент с наноструктурами после высыхания капли коллоидного раствора можно увидеть, что область с характерными игольчатыми структурами расположена на границе высыхания

капли шириной 80 ± 5 мкм (Рисунок 4.8а). Диаметр игольчатых шаров уменьшался по удалении от края высыхания капли. В центре капли наблюдались наноструктуры трех видов: крупные сферические диаметром $3,1 \pm 0,5$ мкм, мелкие сферические диаметром $1 \pm 0,4$ мкм и вытянутые агрегаты шириной $3 \pm 0,2$ мкм (Рисунок 4.8б).

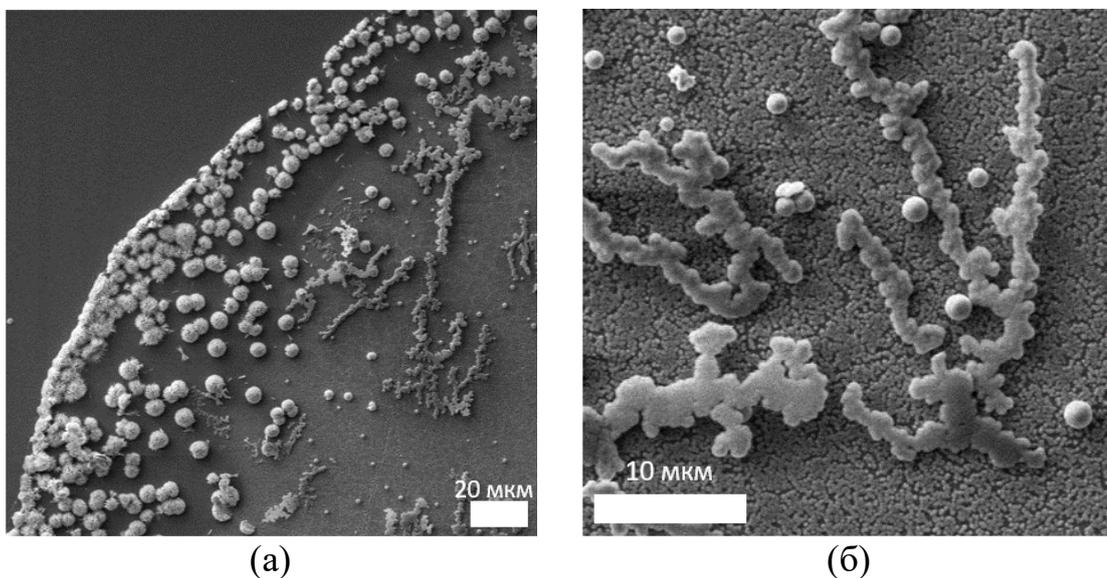


Рисунок 4.8 – СЭМ изображения наночастиц полученных при высыхании в атмосфере CO_2 : а) на границе высыхания капли, б) вдали от границы.

4.4. Определение состава и механизма роста

Был исследован состав полученных наноструктур методом РФЭС. Были проанализированы спектры энергетических регионов Zn 2p, Zn LMM, а также O 1s, C 1s (других элементов в исследуемых образцах обнаружено не было). На рисунке (Рисунок 4.9а, б) показаны характерные спектры регионов Zn 2p, Zn LMM, в результате анализа которых был построен график химических состояний цинка (Рисунок 4.9в). График химических состояний (также называемый график Вагнера) используется для определения соединений цинка поскольку энергия связи Zn 2p различается незначительно [54]. Сравнение энергий проводилось по открытой базе NIST XPS [55].

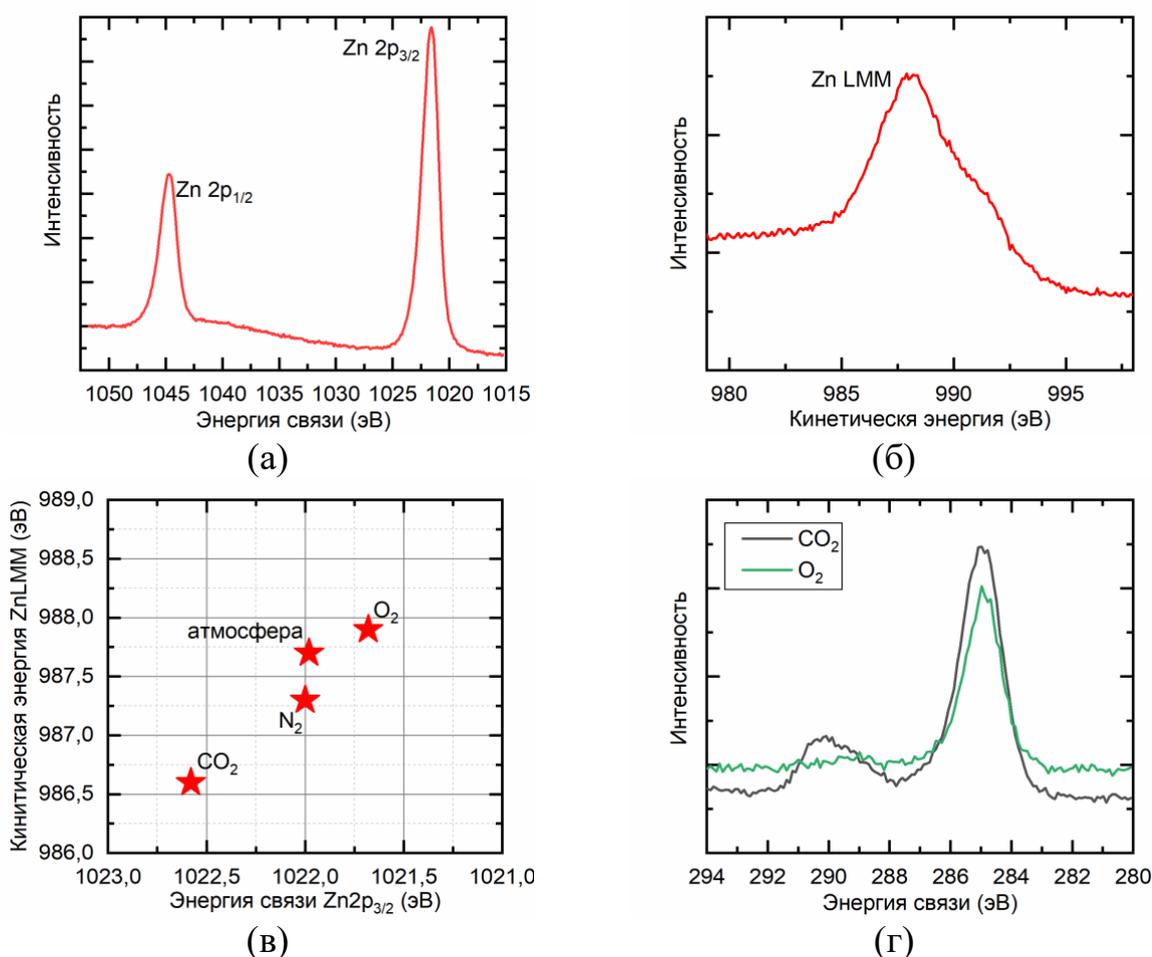


Рисунок 4.9 – Характерные фотоэлектронные спектры энергетических регионов а) Zn 2p, б) Zn LMM, г) Zn C 1s наночастиц цинка; в) График химических состояний Zn.

Сравнение с литературными данными позволило сказать, что при быстром высыхании и высыхании в атмосфере кислорода наночастицы являются оксидом цинка (что согласуется с данными электронной микроскопии и оптического поглощения). Тогда как в результате длительного высыхания в окружающей атмосфере и в атмосферах азота и углекислого газа наночастицы являлись $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ – гидроксид карбонат цинка. Наличие карбоната также подтверждалось наличием характерного пика C 1s с энергией связи ~ 290 эВ (Рисунок 4.9 г).

Наличие игольчатых структур только на границе высыхания капли обусловлено ограниченной диффузией углекислого газа в воду [56] и повышением концентрации раствора при высыхании капли. Наночастицы игольчатой структуры растут из общего центра. По мере высыхания капли

расходуются мономеры, способствующие образованию игл. Рост игл происходит за счет растворения углекислого газа в поверхностных слоях воды при следующем взаимодействии [57]:



Можно предположить, что гидроксокарбонат является внешней оболочкой структуры с оксидным центром и рост игольчатых структур происходил в результате абсорбции на поверхности оксидных частиц карбоксильных групп и их взаимодействия со свободными ионами Zn^{2+} , наличие которых было установлено с помощью спектров оптического поглощения.

Образование структур в виде волокон при высыхании капли в окружающей атмосфере или атмосфере азота, при которых в составе также обнаружен гидроксид карбонат цинка, может объясняться наличием растворенного углекислого газа в воде (растворимость углекислого газа в воде – 1,48 кг/м³).

ВЫВОДЫ

В результате проведения исследования показано, что импульсная лазерная абляция цинка в воде позволяет создавать наночастицы оксида цинка способные к ориентированному росту:

1. Исходные синтезированные в воде наночастицы представляли собой оксид цинка со структурой вюрцита и имели ограниченную форму, удлиненную в направлении [0001];

2. Продолжительный нагрев водного раствора (90 °С в течение 1) с наночастицами оксида цинка приводил к формированию стержней, рост структур происходил за счет продолжающегося окисления свободных ионов Zn^{2+} ;

3. Исходная ограниченная форма и форма стержней наночастиц оксида цинка обусловлены ориентированным ростом, активирующимся при повышенных температурах;

4. Длительное взаимодействие (2 часа) раствора с атмосферой, содержащей углекислый газ приводило к росту иглообразных структур вблизи границы раздела жидкость-газ за счет формирования гидроксид карбоната цинка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 ГОСТ ISO/TS 80004-1-2017 МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ. Нанотехнологии. Часть 1. Основные термины и определения: подготовлен ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации и сертификации в машиностроении». Утвержден: Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 441 «Нанотехнологии» от 14.07.2017 г. N 101 – П: дата введения: 2018-01-01. - URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200146934>. Дата обращения: 17.05.2023.
- 2 Shin W.-K., Cho J., Kannan A.G., Lee Y.-S., Kim D.-W. Cross – linked composite gel polymer electrolyte using mesoporous methacrylate - functionalized SiO₂ nanoparticles for lithium-ion polymer batteries // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6. – P. 26332.
- 3 Nasrollahzadeh M., Sajadi S.M., Sajjadi M., Issaabadi Z. An introduction to nanotechnology // *Interface Sci. Technol.* – 2019, – V. 28. – P. 1–27.
- 4 Мыслицкая Н. А., Брюханов В. В. Разработка методики получения наночастиц ZnO методом лазерной абляции в различных растворителях : материалы конференций. – Караганда, 2015.
- 5 Лукашин В.А., Елисеев А.А. Физические методы синтеза наноматериалов : методические материалы / МГУ. – Москва, 2007. – 32 с.
- 6 Zhang D., Gökçe B., Barcikowski S. Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications // *Chem. Rev.* – 2017. – V. 117 – P. 3990–4103.
- 7 Gavrilenko E. A., Goncharova D. A, Lapin I. N, Nemoykina A. L., Svetlichnyi V. A., Aljulaih A. A., Mintcheva N., Kulinich S. A. comparative study of physicochemical and antibacterial properties of ZnO nanoparticles prepared by laser ablation of Zn target in water and air // *Materials.* – 2019. – V. 12 – P. 186.
- 9 Bacaksiz E., Parlak. M., Tomakin. M., Özcelik A., Karakiz M., Altunbas M. The effect of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation

- of structural and optical properties of ZnO thin films // *J. Alloy. Compd.* – 2008. – V. 8 – P. 447-450.
- 10 Wang J., Cao J., Fang B., Lu P., Deng, S., Wang H. Synthesis, and characterization of multipod, flower-like, and shuttle-like ZnO frameworks in ionic liquids // *Mater. Lett.* – 2005. – V. 59. – P. 1405-1408.
- 11 Janotti A., Van C.G., Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide a semiconductor // *Rep. Prog. Phys.* – 2009. – V. 72. – P.126501-126529.
- 12 Morko H., Ozgur U. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. – Wiley-VCH, 2009. – 488 p.
- 13 Monka I., Wiechula D. Importance of zinc for the human body in the aspect of zinc supplementation // *Ann. Acad. Med. Siles.* – 2017. – V. 71. – P. 314-325.
- 14 Zhang L., Jiang Y., Ding Y., Povey M., York D. Investigation into the antibacterial behavior of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids) // *J. Nanopart. Res.* – 2007. – V. 9. – P. 479–489.
- 15 Strunk J., Kahler K., Xia X., Muhler M. The surface chemistry of ZnO nanoparticles applied as heterogeneous catalysts in methanol synthesis // *Surf. Sci.* – 2009. – V. 603. – P. 1776–1783.
- 16 Nuruddin A., Abelson J.R. Improved transparent conductive oxide /p+ /i junction in amorphous silicon solar cells by tailored hydrogen flux during growth // *Thin Solid Films.* – 2001. – V. 394. – P. 48-62.
- 17 Sharma D., Shukla S., Sharma K. A review on ZnO: Fundamental properties and applications // *Mater. Today: Proc.* – 2022. – V. 49. – P. 3028-3035.
- 18 Wang Z.L. Nanopiezotronics // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 889–892.
- 19 Song J.H., Wang X.D., Liu J., Liu H.B., Li Y.L., Wang Z.L. Piezoelectric potential output from ZnO nanowire functionalized with p-type oligomer // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – P. 203–207.
- 20 Li Q.H., Liang Y. X., Wan Q., Wang T.H. Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 85. – P. 6389–6391.

- 21 Xu J., Chen Y., Li Y., Shen J. Gas sensing properties of ZnO nanorods prepared by hydrothermal method // *J. Mater. Sci.* – 2005. – V. 40. – P. 2919–2921.
- 22 Liu B., Wang Z., Dong Y., Zhu Y., Gong Y., Ran S., Liu Z., Xu J., Xie Z., Chen D., Shen G. ZnO – nanoparticle – assembled cloth for flexible photodetectors and recyclable photocatalysts // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 9379–9384.
- 23 Xiong H.-M. ZnO nanoparticles applied to bioimaging and drug delivery // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – P. 5329–5335.
- 24 Newman M.D., Stotland M., Ellis J.I. The safety of nanosized particles in titanium dioxide and zinc oxide – based sunscreens. // *J. Am. Acad. Dermatol.* – 2009. – V. 61. – P. 685–692.
- 25 Mason P., Physiological and medicinal zinc. // *Pharm. J.* – 2006. – V. 276. – P. 271–274.
- 26 Gao Q., Zhu Q., Guo Y. Formation of Highly hydrophobic surfaces on cotton and polyester fabrics using silica sol nanoparticles and nonfluorinated alkylsilane. // *Ind. End. Chem. Res.* – 2009. – V. 48. – P. 9797–9803.
- 27 Vigneshwaran N., Kumar S., Kathe A.A., Varadarajan P.V., Prasad V. Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide – soluble starch nanocomposites // *Nanotechnology.* – 2006. – V. 17. – P. 5087–5095.
- 28 Yadav A., Prasad V., Kathe A.A., Raj S., Yadav D., Sundaramoorthy. C., Vigneshwaran N. Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles // *Bull. Mater. Sci.* – 2006. – V. 29. – P. 641–645.
- 29 Ates E.S., Unalan H.E. Zinc oxide nanowire enhanced multifunctional coating for cotton fabrics // *Thin Solid Films.* – 2012. – V. 520. – P. 4658–4661.
- 30 Kolodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc oxide – from synthesis to application: a review // *Materials.* – 2014. – V. 7. – P. 2833-2881.
- 31 Cao Z., Zhang Z., Wang F., Wang G. Synthesis and UV shielding properties of zinc oxide ultrafine particles modified with silica and trimethyl siloxane // *Colloid. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* – 2009. – V. 340. – P. 161-167.

- 32 Ra H.W., Khan R., Kim J.T., Kang B.R., Bai K.H., Im Y.H. Effects of surface modification of the individual ZnO nanowire with oxygen plasma treatment // Mater. Lett. – 2009. – V. 63. – P. 2516–2519.
- 33 Chen H, Guo Z., Jia L. Preparation and surface modification of highly dispersed nano-ZnO with stearic acid activated by N,N'-carbonyldiimidazole // Mater. Lett. – 2012. – V. 82. – P. 167–170.
- 34 Ao W., Li J., Yang H., Zeng X., Ma X. Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline // Powder Technol. – 2006. – V. 168. – P. 128-151.
- 35 Frade T., Melo Jorge M.E., Gomes A. One-dimensional ZnO nanostructured films: Effect of oxide nanoparticles // Mater. Lett. – 2012. – V. 83. – P. 13-15.
- 36 Wahab R., Ansari S. G., Kim Y. S., Seo H. K., Shin H. S. Room temperature synthesis of needle-shaped ZnO nanorods via sonochemical method // Appl. Surf. Sci. – 2007. – V. 253. – P. 7622-7626.
- 37 Liu J., Huang X., Duan J., Ai H., Tu P. A low-temperature synthesis of multiwhisker-based zinc oxide micron crystals // Mater. Lett. – 2005. – V. 59. – P. 3710-3714.
- 38 Chen W.J., Liu W.L., Hsieh S.H., Tsai T.K. Preparation of nanosized ZnO using α brass // Appl. Surf. Sci. – 2007. – V. 253. – P. 6749-6753.
- 39 Sharma V., Sharma J. K., Kansay V., Sharma V. D., Sharma A., Kumar S., Sharma A. K., Bera M. K. The effect of calcination temperatures on the structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles and their influence on the photocatalytic degradation of leather dye // Chem. Phys. Imp. – 2013. – V. 6. – P. 100196.
- 40 Masyk W. How to Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra // J. Phys. Chem. Lett. – 2018. – V. 9. – P. 6814-6817.
- 41 Davis, E., Mott N. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors // Philos. Mag. – 1970. – V. 22 – P. 0903–0922.

- 42 Mott, N. F., Davis E. A. Electronic processes in non-crystalline materials. – Oxford University Press, 2012. – 608 p.
- 43 Zeng H., Du X-W, Singh S. C., Kulinich S. A., Yang S., He J., Cai W. Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – V. 12. – P.1333-1353.
- 44 Ajumsha R.S., Anoop G., Aravind A., Jayaraj M.K. Luminescence from surfactant-free ZnO quantum dots prepared by laser ablation in liquid // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2008. – V. 11. – P.14–17.
- 45 Lin B.C, Shen P., Cheh S.Y. ZnO and ϵ -Zn(OH)₂ Composite Nanoparticles by PLA on Zn in water // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – P. 5003-5010.
- 46 Zhang X. Y., Dai J. Y., Ong H. C. Hydrothermal synthesis and properties of diluted magnetic semiconductor Zn_{1-x}Mn_xO nanowires // *Open J. Phys. Chem.* – 2011. – V. 1. – P. 6-10.
- 47 Lin Y., Jiang Q. Effect of substrates and anions of zinc salts on the morphology of ZnO nanostructures // *App. Sur. Sci.* – 2011. – V. 257. – P. 8728-8731.
- 48 Guillén G. G. Structure and morphologies of ZnO nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquid: Effects of temperature and energy fluence // *Mater. Chem. Phys.* – 2015. – V. 162. – P. 561–570.
- 49 Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review // *Materials.* – 2014. – V. 7. – P. 2833–2881.
- 50 Barcikowski S., Amendola V., Marzun G., Rehbock C., Reichenberger S., Zhang D., Goekce B. Handbook of laser synthesis of colloids. – DuEPublico, 2016. – 154 p.
- 51 He C., Sasaki T., Usui H., Shimizu Y., Koshizaki N. Fabrication of ZnO nanoparticles by pulsed laser ablation in aqueous media an pH-dependent particle size: An approach to study the mechanism of enhanced green photoluminescence // *J. Photochem. Photobiolog. A. Chem.* – 2007. – V. 191. – P. 66-73.
- 52 Zhu P., Zhang J., Wu Z., Zhang Z. Microwave-assisted synthesis of various ZnO hierarchical nanostructures: Effects of heating parameters of microwave oven // *Cryst. Grow. Des.* – 2008. – V. 8. – P. 3148-3153.

- 53 Вшикова О. В. Физика Земли и атмосферы. – М : МГУ, 2017.
- 54 Biesinger M. C., 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: Sc, Ti, V, Cu and Zn // Appl. Surf. Sci. – 2010. – V. 257. – P. 887–898.
- 55 NIST X-ray photoelectron spectroscopy database, <https://srdata.nist.gov/xps/> – дата обращения 10.05.2023.
- 56 Knoche W., Bauer C., Gros G., Bartels H. Chemical reactions of CO₂ in water in // Biophysics and Physiology of Carbon Dioxide / Eds. C. Bauer et al., Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1980. – P. 3–11.
- 57 Chang S., Strunk J., Chong M. N., Poh P. E., Ocon J. D. Multi-dimensional zinc oxide (ZnO) nanoarchitectures as efficient photocatalysts: What is the fundamental factor that determines photoactivity in ZnO? // J. Hazard. Mater. – 2020. – V. 381. – P. 120958.