Министерство образования и науки Российской Федерации
(МИНОБРНАУКИ РОССИИ)
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (ТГУ)
Химический факультет
Кафедра аналитической химии

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГАК

Зав. каф. АХ
д-р химич. наук, профессор
_____ Г. М. Мокроусов
«_____»_____2014 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ОБЪЕМНЫХ МИШЕНЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИНКА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

по основной образовательной программе подготовки бакалавров
направление подготовки
020100 - Химия

Гончарова Дарья Алексеевна

Руководитель ВКР
доцент, канд. физ.-мат. наук
_____В. А. Светличный
подпись
«_____»_____2014 г.

Автор работы
студентка группы №__08012___
_____Д. А. Гончарова
подпись

Томск 2014

Отчет о проверке № 1

дата выгрузки: 24.03.2016 05:41:54
пользователь: nn_svet@rambler.ru / ID: 1394527
отчет предоставлен сервисом «Анти-Плагиат»
на сайте http://www.antiplagiat.ru

Информация о документе

№ документа: 10
Имя исходного файла: ДИПЛОМ_2_rev2-11.docx
Размер текста: 6207 кБ
Тип документа: Не указано
Символов в тексте: 96820
Слов в тексте: 12117
Число предложений: 489

Информация об отчете

Дата: Отчет от 24.03.2016 05:41:54 - Последний проверяемый отчет
Комментарии: не указано
Оценка оригинальности: 93.58%
Заимствования: 6.42%
Цитирование: 0%

Оригинальность: 93.58%
Заимствования: 6.42%
Цитирование: 0%

Источники

Доля в тексте	Источник	Ссылка	Дата	Найдено в
1.5%	[1] Описание задач спецпрактикума "Химические методы синтеза неорганических веществ и материалов" (часть 2) (4/8)	http://chem.msu.ru	18.10.2014	Модуль поиска Интернет
1.41%	[2] Описание задач спецпрактикума "Химические методы синтеза неорганических веществ и материалов" (часть 2) (5/8)	http://chem.msu.ru	18.10.2014	Модуль поиска Интернет
0.97%	[3] Электронные версии научных журналов	http://maikonline.com	20.10.2014	Модуль поиска Интернет
0.79%	[4] Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях	http://dslib.net	раньше 2011 года	Модуль поиска Интернет
0.53%	[5] Электронные версии научных журналов	http://maikonline.com	20.10.2014	Модуль поиска Интернет
0.48%	[6] Оптические свойства и строения оксидных стёкол окрашенных наноразмерными частицами. Диплом. Читать текст online -	http://cv.4i5.ru	раньше 2011 года	Модуль поиска Интернет
0.28%	[7] не указано	http://kcmf.vsu.ru	17.10.2014	Модуль поиска Интернет
0.26%	[8] ТВЕРДЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ:СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ - тема научной статьи по химии, читайте бесплатно текст научно-исследовательской работы в электронной библиотеке КиберЛенинка	http://cyberleninka.ru	01.12.2014	Модуль поиска Интернет
0.22%	[9] Квантовая точка	http://ru.wikipedia.org	раньше 2011 года	Модуль поиска Интернет
0.2%	[10] Лазерная абляция	http://ru.wikipedia.org	раньше 2011 года	Модуль поиска Интернет
0.18%	[11] не указано	http://kcmf.vsu.ru	17.10.2014	Модуль поиска Интернет
0.13%	[12] не указано	http://85.143.0.20	21.10.2014	Модуль поиска Интернет
0.13%	[13] ❖❖❖❖❖❖ ❖❖❖❖❖❖❖❖ ❖❖❖❖.	http://inethub.olvi.net.ua	22.04.2014	Модуль поиска Интернет
0.08%	[14] Text of paper (eng)	http://vestnik.tstu.ru	18.10.2014	Модуль поиска Интернет
0.08%	[15] Фундаментальное материаловедениеи наноматериалы	http://lomonosov-msu.ru	раньше 2011 года	Модуль поиска Интернет
0.08%	[16] Влияние физико-химических свойств жидкости на процессы лазерной абляции и фрагментации наночастиц Au в изолированном объеме	http://ssc.smr.ru	17.10.2014	Модуль поиска Интернет
0.08%	[17] http://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2012/C27/V1/C27_V1.pdf (8/14)	http://lib.tpu.ru	01.08.2014	Модуль поиска Интернет

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

При переходе вещества к нано- размерам, всего на один-два порядка больше молекулярных, изменяются его свойства. Происходит увеличение поверхностной энергии, изменяется его поверхностное натяжение, температуры плавления и структурных переходов, может измениться и сама структура – то есть весь спектр физико-химических свойств, чего не наблюдается для веществ в макросостоянии.

Полупроводниковые нанокристаллы, или квантовые точки, – яркий пример подобных объектов. В них наблюдается размерный эффект, выражающийся в зависимости электронных и оптических свойств, а точнее, в зависимости ширины запрещенной зоны и формы энергетического спектра от линейных размеров наночастиц. Квантовые точки из-за их уникальных параметров имеют большое значение. Например, уже сейчас их применяют как эффективные метки в биохимии, есть работы по созданию электролюминесцентных дисплеев и лазеров на их основе, их используют как источники одиночных фотонов и элементы квантовой логики, представляют интерес и фотокаталитические свойства полупроводниковых наночастиц.

Потребности наноиндустрии стимулируют развитие методов синтеза наноструктур. Одним из уникальных методов синтеза наноматериалов является лазерная абляция. Взаимодействие лазерного излучения с веществом интенсивно исследуется с момента появления лазеров. Это обусловлено как фундаментальным интересом, связанным с исследованием поведения вещества в условиях лазерного воздействия, так и прикладными проблемами, которые могли бы быть эффективно решены путем контролируемого лазерного воздействия на объект. В то же время в связи с возросшим интересом к свойствам объектов нанометрового масштаба, в настоящее время активно исследуются процессы, происходящие при лазерном воздействии на вещество на пространственных масштабах меньше длины волны. При взаимодействии лазерного излучения с поверхностью твердого тела возможно образование наночастиц. Так, при наносекундной длительности лазерного импульса в жидкости могут быть получены коллоидные растворы, содержащие наночастицы различных материалов – от металлов до керамики и полимеров. Благодаря уникальным фотохимическим и фотофизическим свойствам наночастиц, ожидается, что они будут использованы как новые функциональные материалы.

Цель настоящей работы заключается в определение структуры, состава, физико-химических и функциональных свойств наночастиц, полученных при абляции мишеней металлического цинка в различных растворителях, разработке методик целенаправленного синтеза наночастиц с контролируемым составом и характеристиками.

1 Литературный обзор

В последние годы возрос интерес к наночастицам, это связанно с тем, что при переходе частиц к наноразмерам изменяются физико-химические свойства: механические, каталитические, электропроводные, магнитные и др. [1]. Кроме того переход на микро уровень позволяет частицам вступать в прямой контакт с биологическими системами, токсинами, с различными химическими соединениями на молекулярном уровне [2]. В связи с этим все больше внимания уделяется разработке методов для получения наночастиц. Все методы синтеза наночастиц можно разделить на две большие группы: диспергационные методы («подход сверху вниз») получение путем измельчения макрообразца, обычно при этом подходе происходит нежелательная обратная кристаллизация, которую предотвращают введением поверхностно-активных веществ (ПАВ). Это химико-механическое дробление, получение наночастиц в паровой фазе, высокоэнергетическое дробление, электро-взрыв, распыление, лазерная абляция. Второй подход «выращивания» наночастиц это так называемые конденсационные методы («подход снизу вверх») получение путем объединения отдельных атомов. К ним относятся: кристаллизация, золь-гель метод, химическое осаждение из паров, самосборка и др. Оба подхода приводят к получению наночастиц в неравновесном метастабильном состоянии, поэтому требуется большое количества энергии от внешнего источника [3].

1.1 Лазерная абляция

Лазерная абляция – метод удаления вещества с поверхности лазерным импульсом. Под действием лазерного излучения вещество испаряется в виде свободных молекул, атомов и ионов, то есть над облучаемой поверхностью образуется слабая плазма. Механизм лазерной абляции, т. е. взаимодействие материала мишени с лазерным облучением, развитие плазмы с содержанием ионов и электронов высокой энергии является очень сложным для описания.

Лазерная абляция эффективно применяется в различных областях [4]:

- обработка материалов (пробивка отверстий, лазерная резка и гравировка),

- аналитическая химия и геохимия (прямой, локальный или послойный пробоотбор вещества с последующим анализом плазмы методами эмиссионной или масс-спектрометрии),

- в нанотехнологии для создания:

а) углеродных нанотрубок (образуются при обработке лазерным лучом графита (многостенные) или смеси графита (одностенные) с металлическими катализаторами (Co, Nb, Pt, Ni, Cu)), фулеренов;

б) для создания тонких пленок (лазерная абляция в вакууме или разряженном газе);

в) для создания наночастиц/коллоидов (лазерная абляция мишени в жидкой среде).

1.1.1 Лазерная абляция в жидкости, как метод синтеза наночастиц.

Как уже говорилось ранее, лазерная абляция твердых тел является альтернативным методом получения разнообразных наночастиц. При взаимодействии мощного лазерного импульса с сильно поглощающей мишенью происходит быстрый нагрев последней до температур значительно превышающих температуру плавления. В результате этого происходит взрывное испарение с поверхности мишени и образование газо/паро плазменного облака. Если это происходит в вакууме или разряженном газе, то наночастицы образуются вследствие столкновения молекул вещества мишени друг с другом в процессе адиабатического расширения и рекомбинации плазменного факела в разреженном газе. Образовавшиеся наночастицы, адсорбируются либо на подложке, размещаемой на выбранном расстоянии от мишени, либо на стенках камеры. Процесс используют для создания тонких пленок. Также существует процесс образования наночастиц при абляции твердых тел в жидкости, при этом испаренный материал мишени испытывает столкновения с парами растворителя. Что существенно оказывает влияние на размер получаемых наночастиц, за счет конвективного движения коллоидный раствор в процессе абляции так же облучается, и размеры частиц могут значительно уменьшиться.

Преимущества лазерной абляции в жидкости по сравнению с абляцией в газе заключаются в том, что образуется устойчивый коллоидный раствор. Образованные наночастицы могут взаимодействовать с лазерными импульсами значительно большее время за счет нахождения их в растворе. Абляция в жидкости решает проблематичный процесс сбора наночастиц они остаются в объеме жидкости, а не на стенках камеры.

В отличие от химических методов при синтезе методом лазерной абляции наночастицы не содержат ни стабилизирующих ионов, ни поверхностно-активных веществ, хотя абляция в присутствии ПАВ является возможной. Химические методы синтеза наночастиц, образующихся в результате реакций восстановления или ионного обмена, жидкость всегда содержит другие ионы и продукты реакции, которые невозможно от нее отделить, то есть, чистота наночастиц зависит от чистоты исходного материала и чистоты окружающей среды. Кроме того возможность контролировать процесс абляции изменяя параметры излучения и среду. К недостаткам лазерной абляции относиться малая скорость наработки наночастиц, а так же не эффективное использование энергии излучения вследствие его частичного отражения от поверхности мишени, но по мере нагревания эффективность отражения уменьшается [5].

1.1.2 Химические превращения при синтезе

При синтезе наночастиц необходимо различать реакционную и не реакционную лазерную абляцию. К не реакционной относят получение наночастиц благородных и редкоземельных металлов, таких как Au [6], Ag [7], Pt [8], Pd [9]. Реакционная абляция происходит, когда окружающая среда способна вступать в реакцию с испаренным материалом, за счет большой химической активности наночастиц вследствие их высокой удельной поверхности и высокой температуры. Типичный пример – это образование наночастиц оксидов и гидроксидов металлов, показано в [10], при лазерной абляции в кислородсодержащих жидкостях происходит окисление поверхности наночастиц, тем самым формируются наноматериалы на основе оксида титана, олова, цинка, кобальта. Там же представлена возможность получения органических/неорганических нанокомпозитов. При абляции металлической мишени цинка в воде с $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (додецилсульфат натрия), неорганический слой представлен в виде β-Zn $(OH)_2$, а в качестве органического слоя – додецилсульфат натрия (SDS). Подобные композиты очень трудно приготовить химически, но методом лазерной абляции они могут быть легко получены из металлических мишеней с помощью простых одноступенчатых процедур.

В работе [11] приведена абляция кобальта и его оксидов (CoO, Co_2O_3) в воде и гексане с использованием неодимового лазера. Установлено, что в воде из всех трех исходных материалов получаться наночастицы сесквиоксида кобальта (Co_2O_3), в гексане при абляции кобальта и Co_2O_3 – наночастицы кобальта, а при абляции CoO в основном наночастицы CoO. При лазерной абляции магния в различных растворителях: в ацетоне и изопропиловом спирте образовывались нанокристаллы MgO и Mg, а в деионизованной воде и водном растворе додецилсульфата натрия – нанокристаллы $Mg(OH)_2$, однако их морфологии кардинально различаются [12]. Например β-Ti можно получить лазерной абляцией в этиловом спирте, а в дихлорэтане получается карбид титана TiC, в воде TiO_x [5]. При абляции меди в воде и в водном растворе перекиси [13] в отсутствие H_2O_2 присутствуют фазы металлической Cu и Cu_2O, при добавлении 1% H_2O_2 фаза Cu_2O исчезает и появляется CuO причем с увеличением концентрации перекиси в воде от 1% до 5% фаза CuO увеличивается, а количество металлической фазы Zn уменьшается.

За счет абляции комбинированной мишени, составленной из двух пластинок медь – серебро или серебро – золото, в жидкости (ацетон, толуол), при этом лазерный пучок фокусировался на границу раздела двух металлов, в [14] были получены наноразмерные композитные Ag –Cu- и Ag–Au-частиц. Спектры оптического поглощения показали, что частицы являются не простой смесью монометаллических частиц, а имеют смешанный состав. Там же сообщается, что при использовании мишени сложного состава, например

халькопирита ($CuFeS_2$) в воде или CdSe в этаноле приводит к образованию стехиометрических наночастиц.

Таким образом, метод лазерной абляции в жидкости является эффективным и универсальным методом синтеза наночастиц различного состава. Лазерную абляцию можно использовать для проведения химических реакций. Варьируя условиями протекания эксперимента можно контролировать свойства полученных наночастиц, можно добиться того, что она будет сопровождаться как частичным, так и полным окислением продуктов с образованием оксидов. Более того можно получать наночастицы сложного состава типа ядро/оболочка, слоистые нанокомпозиты, а так же наночастицы с контролируемой стехиометрией.

1.1.3 Особенности абляции металлического цинка

Имеется значительное число литературных данных об абляции металлического цинка, в различных водных растворах [15-27] при этом образуется оксид, пероксид, гидроксид цинка. Изменяя параметры эксперимента: длину волны лазерного излучения, мощность лазерного импульса и реакционную среду, возможно, получить частицы различного состава, размеров и формы наночастиц. Данные экспериментальных исследований показывают возможность образования наноструктур от нанокластеров цинка размером в единицы нанометров до фрактальных агрегатов размером в сотни нанометров.

Можно проанализировать изменения формы, структуры и состава, размера наночастиц и распределения по размерам в зависимости от:

- параметров излучения (длина и мощность);

Так лазерной абляции металлической мишени цинка в воде при разных длинах волн возможно получение частиц различной формы. В [16] при облучении на 1064 и 532 нм полученные наночастицы имеют сферическую форму, а при облучении третей гармоникой (на 355 нм) – стержневидную форму. При облучении второй гармоникой (532 нм) в [19] получили листовую структуру. Авторы объясняют это тем, что большой диаметра пятна лазерного луча, высокая температура окружающей среды и процесс охлаждения дают рост кристаллических наностержней напоминающих лепесток. Изменяя плотность мощности лазерного излучения, возможно, контролировать размер наночастиц – чем больше плотность мощности, тем крупнее частицы образуются в [17] и [19]. Длинной волны облучения так же можно изменять размеры частиц с увеличение от 532 нм до 1064 нм НЧ укрупняются [18].

- среды (водные, водные с добавлением ПАВ, окислителей, различные pH).

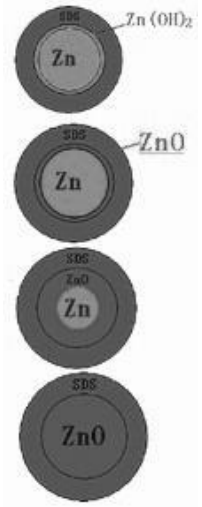
Использование различных ПАВ приводит к уменьшению размера наночастиц и сужению распределения по размерам [23]. При увеличении концентрации ПАВ размер частиц уменьшается [21]. В присутствии окислителя H_2O_2, в [25] и [26] авторы получили пероксид цинка ZnO_2. ПАВ так же влияет на химический состав полученных частиц, в водных растворах с SDS получены и оксиды и гидроксиды цинка. В [27] показано, что pH тоже влияет на размер частиц, в более кислой или щелочной среде получены наночастицы менее крупные, чем в деионизованной воде и в водном растворе NaCl.

В таблице 1.1. структурированы литературные данные об особенностях синтеза и характеристиках наночастиц, получаемых при абляции мишеней металлического цинка.

Таблица 1.1 Параметры эксперимента и характеристики дисперсий наночастиц, получаемых при лазерной абляции объемных мишеней металлического цинка в жидкости

Мишень	Растворитель	Лазер	Характеристики дисперсий	Заметки	Ссылка
Пластина Zn 99.99%, (d=25 мм, l=4 мм)	Деионизаванная вода	Nd: YAG лазер, λ=1064 нм, 10 Гц, фокусное расстояние (l) = 300 мм, Ø 2 мм	XRD: ZnO гексагональная структура вюрцита, пики 33,5 и 59,5 2θ принадлежат ZnOOH Поглощение: плечо на 350 нм ПЭМ: средний диаметр частиц 38,7 нм После облучения на 266 нм: средний диаметр частиц 17,5 нм	$Zn + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + H_2$ $Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O$	[15]
Zn 99.99%	Деионизаванная вода	Nd: YAG лазер, λ=1064 нм, 10 Гц, Ø 0,5 мм, 100 мДж/импульс	Расчет по спектрам поглощения: ΔE=3,35 эВ ФЛ: пик 384 нм (кислородные вакансии) ПЭМ: средний диаметр частиц 20 нм (широкое распределение по размерам) Получение: При различной плотности импульса (100-50 мДж/импульс) спектры поглощения и ФЛ идентичны При различной длине волны (1064, 532, 355 нм) $\Delta E_{355} > \Delta E_{1064,532}$, ФЛ - синие смещение ($\lambda_{фл}$=355 нм), ПЭМ 355 нм форма провода (d=4 нм), 1064, 532 нм сферическая форма НЧ (d=20 нм)	Старение растворов без ПАВ приводит к увеличению размера частиц путем коагуляции и коалесценции, ZnO заряжены положительно	[16]
Стержень ZnO	Деионизаванная вода	Nd: YAG лазер, λ=532 нм, 10 Гц, τ=5 нс, 20-150 мДж/импульс, t=10 мин	XPS: присутствие Zn ($2p_{3/2}$) и O (1s) XRD: структура ZnO, при уменьшении энергии лазерного импульса от 150 до 20 мДж/импульс увеличивается интенсивность пиков ПЭМ: от 150 до 20 мДж/импульс наблюдается увеличение размеров агломератов Поглощение: синие смешение края полосы поглощения ФЛ: 350 – 400 нм фиолетово-синее смещение выбросов, 450-600 нм зеленная эмиссия	Пик ФЛ 450-600 нм объясняется наличием дефектов: синтез при недостатке O_2, формируются вакансии кислорода, создают дополнительный уровень	[17]

Мишень	Растворитель	Лазер	Характеристики дисперсий	Заметки	Ссылка
Zn 99,9%	Деионизаванная вода	Nd: YAG лазер, 10 Гц, τ=5 нс, λ=1064 нм, Ø 2,5 мм, 0,75-1,5 Дж/импульс, λ=532 нм, Ø 2 мм, 0,47-0,63 Дж/импульс l=85 мм t=7 мин	XRD: гексагональная структура ZnO ПЭМ: сферическая структура, с увеличением энергии размеры частиц уменьшаются СЭМ: при 532 нм НЧ сферические и прилипают друг к другу. При 1064 нм НЧ имеют листовую и сферическую наноструктуры Поглощение: пик на 292-323 нм край полосы поглощения смещается (синий сдвиг) с уменьшением размера частиц Спектр коэффициента экстинкции: при 532 нм максимум около 4,3 эВ, а при 1064 нм максимум на уровне 3,9 эВ энергии фотонов.	Спектр коэффициента экстинкции можно объяснить, что пик коэффициента экстинкции связан с резонансным поглощением в наночастицах ZnO.	[18]
Zn фольга (0,38 мм), 99,999%	Дистиллированная вода	Nd: YAG лазер, λ=532 нм, Ø=800 мкм, 10 Гц, 2.5, 4, 6.1 и 8.4 мДж	Поглощение: оптическая ширина запрещенной зоны изменяется от 3,53 до 3,34 эВ при увеличении энергии лазерного импульса от 2,5 до 8,4 мДж XRD: гексагональная структура ZnO ПЭМ: форма лепестка с диаметрами 20-30 нм и 50-80 нм При увеличении энергии лазерного импульса от 2,5 до 8,4 мДж увеличиваться размер НЧ от 3,9 до 11,5 нм, ZnO показал отрицательную нелинейность и хорошее нелинейное поведение поглощения на длине волны 532 нм	Форма лепестка: большой диаметра пятна лазерного луча, высокая температура окружающей среды и процесс охлаждения дает рост кристаллических наностержней напоминающих лепесток.	[19]
Пластина Zn 99,5%	Дистиллированная вода, этиловый спирт	Nd: YAG лазер, λ=1064 нм 15 Гц, τ=7 нс, до 200 мДж, t=3-60 мин	ФЛ: перегиб на 350 нм (пик экситонного поглощения), 375 нм (прямой межзонный переход), $\lambda_{фл}$=620 нм (H2O), $\lambda_{фл}$=550 до 620 нм (C2H5OH) при хранении до 30 суток сдвиг, ПЭМ: средний размер частиц 16 нм (спирт) 10 нм (вода), широкое распределение XRD: из воды 85 % – $Zn(CO_3)_2(OH)_6$ (13 нм), 15% – вюрцит ZnO (80нм)	XRD: из спирта около 99 % – фаза ZnO вюрцит размером около 18 нм	[20]

Мишень	Растворитель	Лазер	Характеристики дисперсий	Заметки	Ссылка
Zn 99,99%	H_2O + SDS (0,0001 – 0,1 М) H_2O без ПАВ	Nd: YAG лазер, λ=1064 нм, 10 Гц, τ=10 нс, 70 мДж, l = 150 мм, Ø 2 мм, t=30 мин	XRD: с увеличением концентрации SDS растет доля Zn и $Zn(OH)_2$, ниже ККМ (0,008М) ZnO имеет структуру вюрцита ПЭМ: сферическая форма НЧ, с увеличением концентрации SDS ширина распределения по размерам сужается, $d_{ср}$ =44,5-18,1 нм Структура: Zn/ZnO ядро/оболочка SDS Поглощение: SDS (0-0,001 М) $\lambda_{погл}$=350 нм, SDS (0,02-0,1 М) $\lambda_{погл}$=242 нм. ФЛ: SDS, М / $\lambda_{фл}$, нм 0 / 443 0,0001 / 450 0,001 / 452 0,005 / 460 ИК: 460 $см^{-1}$ Zn-O, 3445 $см^{-1}$ OH, 1061, 1468, 2849, 2920, 2952 $см^{-1}$ C-H, 1228 $см^{-1}$ SO_4^{2-} (SDS)	 Увеличение концентрации SDS→	[21]
Стержень Zn 99,99%	H_2O + SDS В притоке O_2	Nd: YAG лазер, λ=532 нм, 10 Гц, 60 мДж l = 100 мм, t=60 мин	Поглощение: λ_1=365,5 нм (ZnO), λ_2=487,7 нм (ZnOOH), XRD: гексагональная структура вюрцита ZnO, на 33,5 и 59,5 2θ возможно от ZnOOH ПЭМ: сферическая форма, $d_{ср}$ = 13,7 нм pH до абляции 7, после 6,4 что указывает на потребление гидроксильных ионов из раствора и предоставляет доказательства образования наночастиц оксигидроксидов цинка	Zn (кл-ер)+O^{2-}→ $Zn^{\delta+}$ – O –$O^{\delta-}$ ZnO_2 (неуст.)+OH^-→ OH^- – $Zn^{\delta+}$ ← O – O^-→ ZnOOH + O^- Zn+(кл-ер)+O^-→ZnO. (II) Zn (кл-ер) + $2H_2O$ →Zn $(OH)_2$ $Zn(OH)_2$→ZnO+H_2O	[22]
Пластина Zn 99,99%	ПАВ: ЦТАБ (катион.) SDS (анион.) LDA (амфотер.) ОГМ (не ионн.)	Nd: YAG лазер, λ=355 нм, 10 Гц, τ=5 – 7 нс, l = 250мм, $S_Ø$ 1,5 $мм^2$, t=60 мин	XRD: пики характерные для ZnO (гексагональная структура) кроме SDS(в дальнейшем его не учитывают) Поглощение (пропускание) 360 нм, ΔE=3,36 эВ ПЭМ: ЦТАБ d=33нм, LDA=17нм, ОГМ=25нм	Нет квантово-размерного эффекта, d >7нм ZnO «+» заряд, LDA и ОГМ «-» заряд	[23]

Мишень	Растворитель	Лазер	Характеристики дисперсий	Заметки	Ссылка
Пластина Zn 99.9%, полированная наждачной бумагой (зернистость 600)	H_2O+ЦТАБ ($9{,}8\times10^{-4}$М)	Nd: YAG лазер, λ=355 нм, 10 Гц, τ=7 нс, 100 мДж, линза на 250 нм, Ø 1 мм, t=20 мин	XRD: гексагональная структура вюрцита ПЭМ: $d_{ср}$ = 10-25 нм, сферическая форма НЧ, при ЦТАБ (1×10^{-3}М) удлинение НЧ ФЛ: $\lambda_{воз}$= 365 нм: Пик при 3,25 эВ (382 нм) - растворителя, на 0,40 эВ (3240 $см^{-1}$) - ОН-колебания, $\lambda_{воз}$ =340 нм: широкий пик 2,30 эВ (540 нм) – дефекты. ς-потенциал коллоидного раствора ZnO – «-»	Старение: в течение 3 дней увеличивается длинна 2,2 до 2,5 мм ширина 0,3 до 0,4 мм за 7 дней: длинна до 2,8 мм, ширина до 0,5 мм, после 14 дней перестает расти	[24]
Zn 99,99%	3% H_2O_2 + SDS, ЦТАБ, ОГМ, без ПАВ	Nd: YAG лазер, λ=355 нм, 10 Гц, τ=8 нс, 130 мДж, l = 250 мм, Ø 2 мм, t=60 мин	XRD: пики ZnO_2 d, нм край погл., нм ФЛ: SDS 4,7 314 красное смещение 0 3,7 292 ЦТАБ 3,3 276 синие смещение ОГМ 2,8 259 синие смещение	ИК и КР показывают пики характерные для ZnO_2	[25]
Zn фольга (1 мм), 99,99%	H_2O + 3% H_2O_2	Nd: YAG лазер, λ=532 нм, 10 Гц, τ=5 нс, 20-150 мДж, t=10 мин	T,℃ 200 300 400 500 600 d, нм 5 6 9 15 19 ФЛ: $\lambda_{фл}$=374 нм (200→600℃) красный сдвиг, (нет дефектов) Поглощение: (200→600℃) от 348-373 нм	$ZnO_2\rightarrow ZnO + ½\ O_2$ Обжиг при температурах: 200, 300, 400, 500, 600℃	[26]
Пластина Zn 99.9%	деионизованная вода (pH 7,51) водные раст-ы: . HCl (pH 5,36) NaOH (pH 11,98) NaCl (pH 7,15)	Nd: YAG лазер, λ=355 нм, 10 Гц, τ=7 нс, Ø=1 мм, 100 мДж, линза 250 нм, t=60 мин	XRD: гексагональная стуктура вюрцита ПЭМ: NaOH 20 ± 8 нм, HCl 15 ± 6 нм, H2O 23 ± 11 нм, NaCl 26 ± 15 нм ФЛ: пик при 3,25 эВ (382 нм) можно отнести к ОН-вибрации, интенсивная широкая эмиссия с центром в 2,30 эВ (540 нм) в зеленой области. Излучение в УФ-области приписывается рекомбинации между электронами в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Зеленое излучение связано с дефектами в ZnO и пиков от 2.13 до 2.51 эВ	Зеленое излучение: ZnO полученные при pH 5,36 вызвано поверхностными дефектами, а при pH 11,98 возник из-за кристаллических дефектов, а не от самой поверхности	[27]

1.2 Функциональные свойства наночастиц на основе цинка (ZnO, ZnS)

Полупроводниковые наночастицы оксида цинка и сульфида цинка обладают рядом уникальных свойств, рассмотрим некоторые из них.

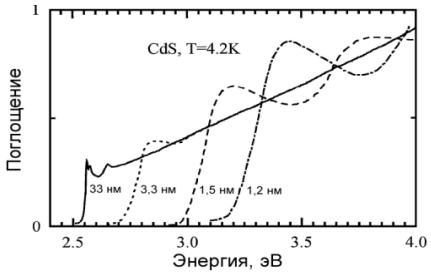
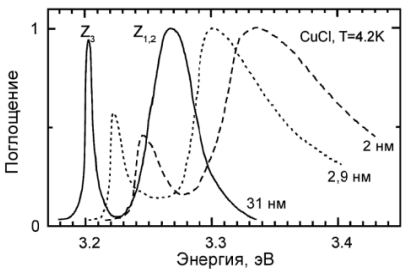
1.2.1 Оптические свойства

Наночастицы полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$ их еще называют квантовыми точками – полупроводниковые нанокристаллы у которых, носители заряда (электроны или дырки) ограничены в пространстве по всем трём измерениям. Они обладают фотостабильностью и высокой яркостью флуоресценции, яркость свечения обусловлена тем, что на большой поверхности адсорбируется значительно больше активаторов, чем при распаде твердых растворов при отжиге крупных частиц. Квантовые точки могут найти применения в электролюминесцентных источниках света (ЭЛИС), в новых типах светодиодов на квантовых точках (QD-LED), в оптоэлектрических системах, таких как светоизлучающие диоды и плоские светоизлучающие панели, лазеры, ячейки солнечных батарей и фотоэлектрических преобразователей, в биологии и медицине, как биологические маркеры и в фотокатализе. Коллоидные квантовые точки являются хорошей заменой традиционных люминофоров, как органических, так и неорганических [28].

Необычные оптические характеристики полупроводников, которые зависят не только от природы вещества, но и от размеров наночастиц и их концентрации. Описать процессы поглощения электромагнитного излучения не всегда удается. Основная причина этого – наличие эффектов размерного квантования, заключающихся в ограничении длины свободного пробега электрона и в появлении дискретных энергетических полос в валентной зоне и зоне проводимости. У полупроводников уровень Ферми лежит между энергетическими зонами, и именно края зон определяют оптические и электрические свойства. Оптические переходы между зонами очень сильно зависят от размеров частиц полупроводника вплоть до 20-30 нм, после чего зоны имеют уже полностью непрерывный энергетический спектр. Кулоновское взаимодействие между парой электрон-дырка (экситоном), возникшей в результате оптического перехода, довольно сильно влияет на оптический спектр наночастиц.

Теоретический анализ показал, что оптические свойства нанокристаллов сильно зависят от отношения их радиуса к Боровскому радиусу экситона объемного материала $a_B = \hbar^2 k/\mu e^2$, где μ - приведенная масса экситона, k – диэлектрическая константа. При анализе экспериментальных данных необходимо рассматривать три случая: $a >> a_B$, $a \sim a_B$, $a << a_B$.

Таблица 1.2 Свойства наночастиц и Боровский радиус

Критерий сравнения	$a<<a_B$	$a>>a_B$
Формулировка	При увеличение ширины запрещенной зоны (уменьшении размеров частиц) происходит смещение края полосы поглощения *в сторону больших длин волн*	При увеличение ширины запрещенной зоны (уменьшении размера частиц) происходит “синий сдвиг”, смещение края полосы поглощения и пика *люминесценции в коротковолновую область*
Формула	Энергия основного состояния экситона:	
	$E = E_g + \frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu a^2} - 1{,}8\frac{e^2}{ka}$	$E = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2Ma^2}$
	E_g- ширина запрещенной зоны для объемного кристалла, E_{ex} – экситонная энергия объемного кристалла, $M = m_e + m_h$ – масса экситона, μ- приведенная масса электрона и дырки.	
Рисунок		
Примеры соединений	Соединения с низкой эффективной массой и большим Боровским радиусом: CdS, CdSe, PbS	Крупные частицы с небольшим Боровским радиусом: CuCl

Для случая: $a \sim a_B$ дырка перемещается в потенциале более быстрых электронов и локализуется в центре нанокристалла. Так как область движения дырки вокруг центра наночастицы гораздо меньше ее радиуса, то размерная зависимость энергии основного состояния экситона может быть описана поведением локализованной донорной частицы в центре нанокристалла. Экситонный спектр в этом случае может быть описан как осцилляция дырки около центра кристалла. Такой спектр со значительным смещением края полосы поглощения наблюдается при исследовании наночастиц CuBr различного размера (рисунок 1.1) [29].

Как уже было сказано ранее квантовые точки являются люминесцентными частицами, то есть они способны давать не тепловое свечение, происходящее после поглощения им

энергии возбуждения. Для объяснения процессов, связанных с излучением света в полупроводниках, чаще всего используется зонная теория. Полупроводник имеет валентную зону, зону проводимости и запрещенную зону, в которой располагаться локальные уровни (обусловленные примесями или собственными дефектами решетки), которые могут вести себя как центры свечения. Центрами свечения называют такие центры, находясь в которых дырка (электрон) обладает большей вероятностью прорекомбинировать с носителем противоположного знака, чем быть термически возбужденной в валентную зону (зону проводимости). Для полупроводников различаются краевая и длинноволновая люминесценции. При возбуждении люминесценции светом из области собственного поглощения полупроводника возникают свободные носители тока, которые спустя время могут излучательно прорекомбинировать, совершая при этом переходы зона-зона.

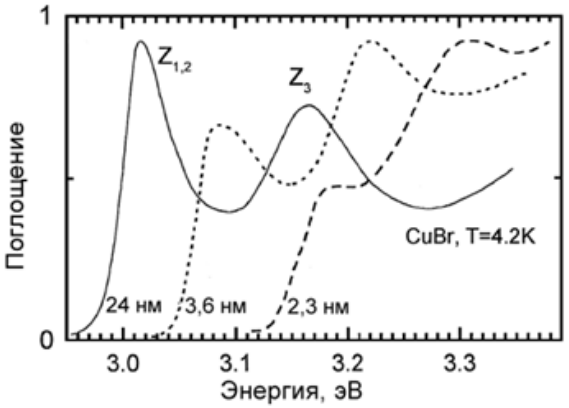


Рисунок 1.2 – Спектры поглощения наночастиц CuBr [29].

Краевая люминесценция – это когда при поглощении света полупроводником, возможно, такое возбуждение электрона валентной зоны, при котором он не переходит в зону проводимости, а образует с дыркой экситон. Экситон обладает конечным временем жизни, способен перемещаться в пространстве, это движение отображается на спектрах, причем уширение экситонных линий связано с кинетической энергией экситонов. Если энергетические уровни экситона располагаются вблизи зоны проводимости (не значительно превышает величину kT), то спектр экситонной люминесценции представляет собой серию узких линий, расположенных у края полосы поглощения.

Длинноволновая люминесценция обусловлена существованием центров свечения, которым соответствуют глубокие уровни в запрещенной зоне полупроводника. Под глубокими уровнями понимается такое энергетическое расстояние, которых от края ближайшей зоны значительно превышает величину kT. В зависимости от природы центров свечения, длинноволновую люминесценцию разделяют на самоактивированную и

активаторную. Самоактиваторным называют излучение, связанное с существованием в кристаллах собственных дефектов либо примесей донорного типа, а также комплексов на их основе. У полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$ центрами свечения являются ассоциативные донорно-акцепторные пары, для самоактиваторной люминесценции в качестве акцепторов выступают заряженные катионные вакансии (V_{Zn}^{-2}), в качестве доноров – однозарядные примеси элементов III и VII групп. Активаторным называют свечение, связанное с введением в полупроводник чужеродных примесей акцепторного типа, а так же с образованием ассоциативных комплексов на их основе. Центрами активаторного свечения являются как ассоциативные пары двухзарядных акцептов с однозарядными соактиваторами – элементы III и VII, так и заряженные точеные дефекты, находящиеся в зарядовом состоянии –1 и –2. В спектрах длинноволновой люминесценции наблюдаются широкие полосы свечения, локализованные в длинноволновой области от края полосы фундаментального поглощения полупроводника. Причем, как и в случае рекомбинации, излучение в длинноволновой области спектра так же будет характеризоваться рядом полос излучения, каждая из которых связана с наличием ассоциативных пар. Однако ширина составлявших спектр полос люминесценции относительно большая, происходит перекрытие полос излучения, таким образом, наблюдаемый спектр представляет собой широкую интегральную полосу свечения, образованную в результате перекрытия ряда элементарных компонентов, каждому из которых соответствует ассоциативный центр свечения определенного типа [30].

В литературе представлено множество данных по оптическим свойствам наночастиц ZnO, в таблице 2.2 приведены некоторые из них. Для наночастиц оксида цинка на спектрах поглощения характерен перегиб в области 350 нм [20, 32, 34]. В спектрах флуоресценции, в большинстве случаев, происходит образование двух пиков первый, так называемый экситон, связан с рекомбинацией экситонов в области 370 нм, а в видимом диапазоне, в области 500 нм, появляется полоса люминесценции, которую связывают с переходами между донорными и акцепторными уровнями в запрещенной зоне, которые образуются за счет дефектов поверхности (кислородные вакансии). Эти два процесса релаксации конкурируют друг с другом. Скорость поверхности захвата связана с размером частиц: скорость захвата и, следовательно, интенсивность видимого снижения выбросов с увеличением размера.

Оптические свойства ZnO могут быть улучшены за счет включения различных ионов в кристаллическую решетку. Часто применяемые «допинг» материалы включают ионы магния в [36] приводят к увеличению ширины запрещенной зоны на 0,25 В, а при легировании ионами марганца так же происходит уменьшение ширины запрещенной

зоны, при увеличение концентрации Mn^{2+} [41]. Фотолюминесцентные свойства оксида цинка легированного ионами индия исследовались в [40]. При возбуждении 300 нм на спектре флуоресценции наблюдалось три пика: около 370 нм экситонный, видимой области спектра около 510 нм и новой полосы излучения с центром в 465 нм связанный с легированием In^{3+}, причем при увеличении концентрации индия пик на 465 нм растет, а на 370 и 510 нм исчезают. Введение ионов кобальта в структуру оксида цинка [37] приводит к появлению широкого пика, который смещается в сторону высоких длин волн, когда концентрация ионов кобальта в ZnO увеличивается. Это красное смещение края связано с обменными взаимодействиями между зонных электронов и локализованных электронов Co^{2+} ионов, замещающих ионы Zn.

Не меньший интерес представляют оптические свойства частиц сульфида цинка. У ZnS в спектрах поглощения характерен перегиб в области 320 нм [45-47]. В [43] происходит формирование пика на 292 нм, что характерно для частиц с небольшим распределением по размерам и смещение пика в коротковолновую область обусловлено квантоворазмерным эффектом (средний размер наночастиц около 2,2 нм). В [44] химическим методом были синтезированы наночастицы размером от 2 до 100 нм, изучены спектры поглощения наночастиц ZnS с размером 5 нм, наблюдается пик в области 320 нм. Что касается люминесцентных свойств наночастиц сульфида цинка, то в процессе флуоресценции электрон из валентной зоны ZnS переходит в зону проводимости и фотовозбужденным процессом электронного распада в результате рекомбинации дефектных состояний. В работе [46] при возбуждении на 280 нм эффективная полоса излучения флуоресценции с несколькими пиками максимумов (463, 465, 470, 475, 479) указывает на вовлечение различных центров люминесценции в процессе облучения. А в работе [47] при той же длине волны возбуждения в видимой области спектра на 466 нм пик излучения, авторы полагают, что он связан с экситонной фотолюминесценцией.

Для не легированных наночастиц ZnS [48] край поглощения наблюдается в области 320 нм, при введении и увеличении концентрации Cr^{3+} происходит смещение края поглощения до 305 нм. Расчетные значения ширины запрещенной зоны лежат в диапазоне 3.85-4.05 эВ. Увеличение ширины запрещенной зоны с увеличением концентрации Cr^{3+} обусловлено квантоворазмерным эффектом (размер полученных наночастиц 2-6 нм). При легировании наночастиц ZnS Mn^{2+} в работе [50] на спектрах поглощения формируется пик в области 280 нм, размер наночастиц около 2 нм, при увеличении концентрации марганца край полосы поглощения смещается в сторону более коротких длин волн (увеличение ширины заперещенной зоны). При возбуждении 280 нм спектр флуоресценции имет два

пика: с фиолетовым излучением на 400 нм (отнесены к деффектам, связанных с эмиссией ZnS) и на 585 нм (авторы относят к $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ переходу ионов Mn^{2+}).

Оптические свойства наночастиц ZnO и ZnS сведены в таблицу 1.3.

Таблица 1.3 Оптические свойства наночастиц ZnO и ZnS

Состав	Способ получения	Структура,	Поглощение	Флуоресценция	Дополнительно	Ссылка
ZnO	Химический, низкотемпературный, «мокрый» синтез	Структура вюрцита, гексагональная (54 нм)	Широкий пик 298,8 нм (4,16 эВ) ΔE=3,63 эВ	Нет данных	ПЭМ: частицы гладкие, сферические, средний размер 6,5 нм	[31]
	Химический	Структура вюрцита, гексагональная	Край поглощения 375-390 нм	$\lambda_{фл}$= 370 нм (прямая рекомбинация экситонов) $\lambda_{фл}$= 420 нм (поверхностные дефекты)	ПЭМ: 5-30 нм	[32]
	Лазерная абляция	Структура вюрцита, гексагональная	Перегиб 350 нм	$\lambda_{фл}$= 375 нм (прямой межзонный переход) $\lambda_{фл}$= 550 нм	Пик ФЛ при хранении сдвигается 550→620 нм	[20]
	Химический при различных pH: 7 9 11	Структура вюрцита, гексагональная 49 37 33	ΔE 5,57 5,68 5,79	$\lambda_{фл}$= 426 нм $\lambda_{фл}$= 486 нм (рекомбинация вакансий кислорода) $\lambda_{фл}$= 511 нм (кислородные вакансии)	ПЭМ 63 37 23	[33]
	Химический с различными ПАВ	 ZnO (без ПАВ) ZnO + гексамин ZnO + CTAB ZnO + ТОАБ ZnO + TEAB	Перегиб (нм) 355 336 323 355 334	$\lambda_{фл}$= 361 нм без ПАВ: $\lambda_{фл}$= 542 нм с ПАВ: $\lambda_{фл}$= 495 нм (кислородные вакансии)	Диаметр (нм) 4,2 2,9 2,4 2,9 2,8	[34]
ZnO: Cu^{2+}	Химический	Структура вюрцита	3,34 – 3,38 эВ Рост с увел. Cu^{2+}	Нет данных	Размер частиц в диапазоне 31 – 84 нм	[35]
ZnO: Mg^{2+}	Химический	Структура вюрцита, гексагональная $Zn_{1-x}Mg_xO$ (x = 0, 0.01,	ΔE=3,50 – 3,61 эВ Рост с увеличением концентрации	$\lambda_{фл}$= 360 нм (прямая рекомбинация экситонов) $\lambda_{фл}$= 530 нм	ПЭМ: сферические агрегаты диаметром 50 – 100 нм	[36]

Состав	Способ получения	Структура,	Поглощение	Флуоресценция	Дополнительно	Ссылка
		0.02, 0.03, 0.04, 0.05)	Mg	(влияние Mg)		
ZnO: Co^{2+}	Золь-гель метод	Структура вюрцита (27,1-21,3) с увеличением концентрации Co^{2+}	ΔE=3,22-3,30 с увеличением концентрации Co^{2+}, край поглощения 380-389 нм	Нет данных	ИК: 630 $см^{-1}$ (Co-O), 430 $см^{-1}$ (Zn-O)	[37]
ZnO: Al^{3+}	Метод осаждения	Структура вюрцита, гексагональная $Zn_{1-x}Al_xO_4$	Нелегированного ZnO 3,16 эВ, 3,18 эВ и 3,20 эВ с увеличением концентрации	Нет данных	При более высоких концентрациях Al наименьший размер зерен 25 – 30 нм	[38]
ZnO: V	Золь-гель метод	После легирования V XRD появляться пики VO_2 (1 2 0), V_2O_3 (0 1 2), V_2O_5 (1 0 1)	Пик 385 нм	$\lambda_{фл(экспер)}$=610нм $\lambda_{фл}$= 580 нм (кислородная вакансия Zn) $\lambda_{фл}$= 660 нм (кислородная вакансия просто 0) $\lambda_{фл}$= 720 нм	PLE: При 550 нм обнаружен острый и сильный пик 371 нм (соответствует ΔE ZnO)	[39]
ZnO: In^{3+}	Химический в диметилсульфоксиде	In^{3+}/Zn^{2+}= 0,01 гексагональная In^{3+}/Zn^{2+}= 0,05 и 0,01 гексагональная и кубическая структуры НЕ формируются	В спектрах поглощения голубой сдвиг относительно не легированного ZnO	$\lambda_{фл}$= 370 нм $\lambda_{фл}$= 510 нм $\lambda_{фл}$= 465 нм при увеличении концентрации In пик на 465 нм растет, а 370 и 510 нм исчезают	Размер первичных частиц уменьшается с увеличением в In^{3+}/Zn^{2+} молярном соотношении	[40]
ZnO: Mn^{2+}	Золь-гель метод	Структура вюрцита, гексагональная (34-19 нм)	ΔE=3,34-3,22 (увеличение концентрации Mn)	Нет данных	Кривая намагниченности показывает парамагнитное, ферромагнитное поведения	[41]
ZnO: Mn^{2+}	Solvothermal метод	Структура вюрцита, гексагональная	Сдвиг края погл. в длинноволновую область (обменное взаимодействие м/у d-e Mn и s- и p-e ZnO)	ZnO: $\lambda_{фл}$= 370,8 нм, $\lambda_{фл}$= 480, 524, 549нм $ZnO:Mn^{2+}$: $\lambda_{фл}$= 370,8 нм $\lambda_{фл}$= 525 нм (слабый пик)	Наностержни $Mn_{0,046}Zn_{0,954}O$ диаметр 20-80нм	[42]
ZnS	Химический	Кубическая структура (2,2 нм)	Пик $\lambda_{погл}$=292 нм	Нет данных	НЧ покрыты тиогликолевой кислотой	[43]

Состав	Способ получения	Структура,	Поглощение	Флуоресценция	Дополнительно	Ссылка
ZnS	Химический в водном растворе	Кубическая структура (3 нм)	Пик $\lambda_{погл}$=323 нм (ΔE=3,84 эВ) для НЧ 5 нм	Нет данных	Сферическая форма, размер частиц 2–100 нм	[44]
	Fusarium oxysporum	Кубическая структура (38 нм)	Прогиб на 280-320 нм	$\lambda_{фл}$= 350, 560 нм	ПЭМ показал сферическую форму, средний размер частиц 42нм	[45]
	Механохимический	Кубическая структура (7-9 нм)	Перегиб на 250-350 нм	$\lambda_{фл}^{max}$= 470 нм (463, 465, 475,479 нм)	Фиолетовое смещение ΔE	[46]
	В шаровой мельнице	Кубическая структура (2,5 – 2,1 нм)	Перегиб на 220-340 нм	$\lambda_{фл}^{max}$= 466 нм $\lambda_{фл}^{min}$= 455 нм	ПЭМ показал средний размер частиц 2-4 нм	[47]
ZnS: Cr^{3+}	Химическое соосаждение	Структура сфалерита, кубическая (3 – 6 нм) $Zn_{1-x}Cr_xS$ (x=0-0,04)	Край поглощения 305-320 нм, ΔE растет с увеличением x 3,85-4,05 эВ	Нет данных	Стабилизатор: 2-меркаптоэтанола Сокращение решетки с увеличением x	[48]
ZnS: Mn^{2+}	Химическое соосаждение	Структура сфалерита, кубическая (2,2 нм)	Перегиб на 250-285 нм	$\lambda_{фл}^{max}$= 592 нм $\lambda_{фл}$= 424 нм (ZnS)	Стабилизаторы: триполифосфат натрия и натрийгексаметафосфат	[49]
ZnS: Mn^{2+}	Химический со слабым растворителем 2-пропанол	Структура сфалерита, кубическая (1,9 нм)	Пик $\lambda_{погл}$=280 нм	$\lambda_{фл}^{max}$= 585 нм $\lambda_{фл}$= 400 нм (ZnS)	ИК показывает 1-тиоглицерин адсорбируется на ZnS	[50]
ZnS: Cu^{2+}	Химический «мокрый»	Структура сфалерита, кубическая (1,9 нм)	Перегиб на 316 нм (ΔE =3,92 эВ)	$\lambda_{фл}$= 410 нм (рекомбинация вакансий серы) λфл= 455 нм (рекомбинация вакансий цинка) $\lambda_{фл}$= 512 нм (влияние меди)	Средний размер частиц 3,8 нм	[51]
ZnS: Co^{2+}	Термическое разложение	Структура вюрцита, гексагональная (5 нм) $Co_xZn_{1-x}S$ (x=0,05, 0,1)	Перегиб на 315 нм	$\lambda_{фл}$= 389нм (вакансии цинка) $\lambda_{фл}$= 425 нм (вакансии серы) $\lambda_{фл}$= 549 нм (влияние Co)		[52]

1.2.2 Каталитические свойства

Как уже говорилось ранее, уменьшение размеров полупроводниковых наночастиц приводит к увеличению запрещенной зоны (к сдвигу зоны проводимости в сторону более отрицательных потенциалов, а валентной зоны – в сторону более положительных потенциалов). Этот эффект предоставляет возможность использования полупроводниковых наночастиц в качестве фотокатализаторов для разложения воды, синтеза и распада органических соединений. Кроме того, важным для осуществления фотокаталитических процессов на поверхности полупроводников является большая удельная поверхность наночастиц, и малый размер может обеспечить большую эффективность выхода генерированных светом электронов и дырок на поверхности наночастиц, повышая тем самым вероятность фотокаталитического процесса на поверхности полупроводника. Следует отметить, что зачастую размер полупроводниковых наночастиц достаточно велик и поэтому для них не наблюдается квантово-размерных эффектов, а высокой эффективности фотокаталитических процессов достигают особым конструированием (организаций) наночастиц. Примером такой организации может служить одна из последних работ китайских исследователей, в работе [53] показана фотокаталитическая активность композита ZnS / CdS. Высокая способность к дегидратации метиленового синего, родамина 6В и метиленового оранжевого, лучше, чем у TiO_2 (анатазной модификации). Наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны композита ZnS / CdS по сравнению с наночастицами на ZnS 0,18 эВ. Авторы полагают, что высокая фотокаталитическая деятельность для различных красителей связана с модификацией наночастиц ZnS, а именно образованием шипов CdS на поверхности частицы, которые способствуют эффективному разделению электронов и дырок, снизить вероятность рекомбинации и увеличить срок службы носителей заряда. Не легированные наночастицы сульфида цинка использовали для фотокаталитического восстановления диоксида углерода, растворенного в водных растворах с различными pH. Основными продуктами реакции в газовой фазе были водород и метан, который образуется путем восстановления диоксида углерода и частичного разложения ЦТАБ. Наиболее высокие выходы водорода были получены в подкисленной дисперсии HCl [54]. Так же наночастицы сульфида цинка (синтезированные методом химического осаждения) разлагают красители: бромфеноловый синий и кристаллический фиолетовый в работе [55]. Из исследований флуоресценции определено, что ZnS имеет дефекты на поверхности, которые играют роль электронных ловушек. На поверхности ZnS происходит образование супероксидных радикалов, что приводит к образованию перекиси

водорода, которая при расщеплении образует гидроксильные радикалы, которые непосредственно окисляют красители.

Наночастицы оксида цинка так же обладают фотокаталитической активностью при облучении наночастиц УФ-светом. К примеру, при легировании оксида цинка ионами магния пик поглощения смещается в коротковолновую область на 11 нм, а значит, происходит увеличение ширины запрещенной зоны, такой фотокатализатор приводит к эффективному обесцвечиванию метиленового синего [56]. Так же наночастицы ZnO улучшают свою фотокаталитическую активность в присутствие ионов серебра [57]. В процессе облучения солнечным светом Ag-ZnO композита наблюдаеться около 80%-ное снижение концентрации родамина Б в течение 8 ч ZnO и 85% для Ag-ZnO в течение 5 ч. Это усовершенствование в фотокаталитической активности связано с поглощением максимальной видимого света и более быстрой генерации пар электрон-дырочных. Серебро также помогает для разделения зарядов и повышает фотокаталитическую активность, потому, что увеличивается поглощение в видимой области. В работе [58] предложено построение гибридных наноструктур ZnO/Au, наночастицы Au выращены на массивах наночастиц ZnO без добавления каких-либо связывающих молекулы. Этот гибридный материал использован в качестве фотокатализатора для фотодеградации красителя метилового синего за 60 мин. Причина лучшей производительности заключается в том, что наночастицы Au действуют в качестве электронных ловушек и предотвращают быструю рекомбинацию электронов и дырок, в результате наблюдается улучшение фотокаталитической активности. Полые наночастицы оксида цинка в качестве катализатора используют для реакций Фриделя-Крафтса в работе [59]. Наночастицы оксида цинка легированного палладием используют в качестве гетерогенного катализатора для реакций кросс-сочетания (образование C-C - связи) [60]. Не всегда легирование приводит к улучшению фотокаталитический активности, например в работе [61] наблюдается более низкая фото-дегратация красителя – метиленового синего, если в качестве катализатора использовать ZnO легированного Co^{2+}, по сравнению с ZnO, предположительно это может быть, из-за более быстрой рекомбинации электронно-дырочной пары.

1.2.3 Антибактериальные свойства

С увеличением проблем бактериальных инфекций, растет потребность в разработке новых и мощных антибактериальных средств. В частности для этого были применены наночастицы, так как они обладают высокой антибактериальной активностью на некоторые бактерии. При этом бактерицидный эффект наночастиц зависит от их размера, формы, распределение по размерам, морфологии, функционализации поверхности, и их

стабильности. Кроме того, использование неорганических наночастиц в качестве антимикробных агентов имеет ряд преимуществ, таких как улучшение стабильности и безопасности по сравнению с органическими антимикробными агентами. На рисунке 1.2 приведена схема, из каких компонентов могут состоять наночастицы [62].

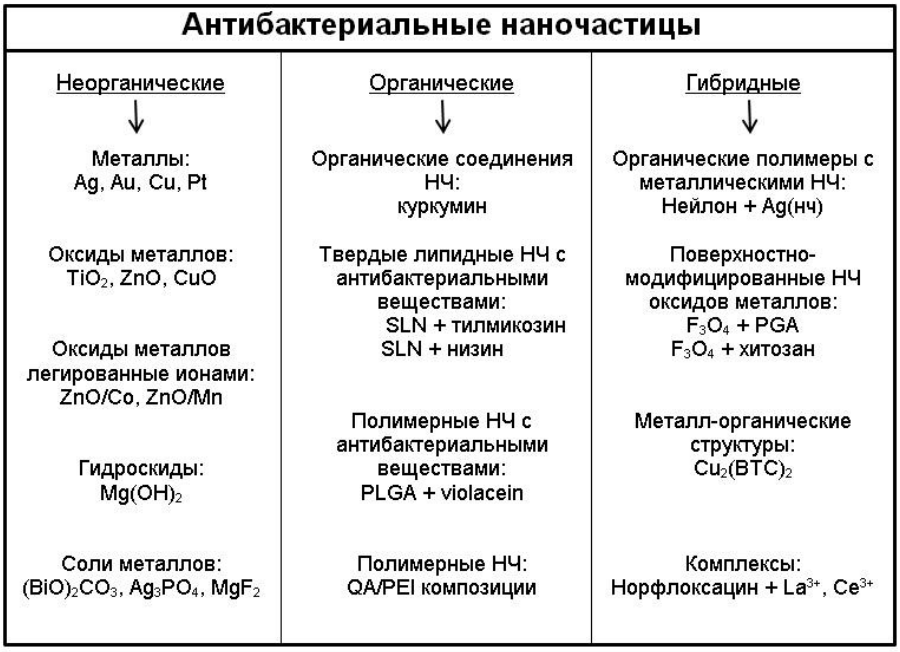


Рисунок 1.2 – Состав антибактериальных наночастиц.

Противомикробные механизмы наноматериалов включают в себя:

1) фотокаталитический продукцию активных форм кислорода (АФК), которые повреждают клеточные и вирусные компоненты,

2) ущерба клеточной стенки бактерий / мембрану,

3) прерывание энергии трансдукции,

4) ингибирование активности фермента и ДНК синтез.

Антибактериальное свойство серебра была отмечена еще с древних времен. Наночастицы серебра оказались наиболее эффективными против бактерий, вирусов и других эукариотических микроорганизмов. Они способны атаковывать цепь дыхания и деление клеток, что приводит к гибели клеток, в то время как одновременно вышедшие ионы серебра повышают бактерицидную активность. Однако длительное воздействие растворимых соединений, содержащих серебро, может привести к необратимой пигментации коже и глаз, в дополнение к другим токсическим эффектам, в том числе раздражение кожи, глаз, органов дыхания, и кишечного тракта, а также изменения в кровяных тельцах. Применение наночастиц Ag в качестве перспективных антимикробных наноматериалов, следовательно, требует четких и полных разъяснения их потенциальной

токсичности. Наночастицы TiO_2 обладают антимикробной фотокаталитической активностью, а это значит, что они проявляют свои антибактериальные свойства только под действием света. При облучении УФ светом TiO 2 образуются свободные мощные окислители: гидроксильные радикалы и перекиси, которые повреждают мембранную структуру микроба, и ухудшает функции дыхания и реакции фосфорилирования. TiO_2 особенно подходит для обработки воды. Как известно наночастицы оксида алюминия тормозят рост микробов через нарушение клеточной стенки, но только при очень высоких концентрациях. Медь является структурным компонентом многих ферментов во многих живых микроорганизмах. Тем не менее, свободный ион Cu^{2+} при высокой концентрации может генерировать токсичные гидроксильные радикалы и перекиси которые нарушают синтез аминокислот и ДНК [63].

Наночастицы оксида цинка являются нетоксичными и биологически совместимым, они используются в качестве носителей лекарственных средств, косметических ингредиентов, и в медицинских пломбировочных материалах. Недавно, была обнаружена антибактериальная активность наночастиц ZnO против важных пищевых патогенов, таких как E палочка O157:H7 и энтеротоксигенная E палочка. Эти исследования показали, что применение ZnO наночастиц может быть эффективным для сохранения сельскохозяйственной продукции и продуктов питания. ZnO наночастицы имеют преимущества перед Ag наночастиц, например, низкой себестоимостью производства, белый внешний вид, и УФ-блокирующие свойства. При осаждение наночастиц оксида цинка на хлопчатобумажные ткани, они показывают высокую антибактериальную активность в отношении S. стафилококка. Как полагают, они разрушают липиды и белки клеточной мембраны бактерий, что приводит к утечке внутриклеточного содержимого и в конечном итоге приводит к гибели бактериальных клеток. Обычно предпочитают водные суспензии наночастиц ZnO, так как значительное ингибирование роста бактерий происходит путем катализа активных форм кислорода (ROS) из воды и кислорода, а так же для включения наночастиц в различные коммерческие продукты. Тем не менее, наночастицы оксида цинка в водной среде имеют тенденцию к агломерации и чаще всего образуют белый осадок, таким образом, не взаимодействуя с микроорганизмами эффективно. В работе [64] коллоидная стильность, а вместе с тем и антибактериальная активность водного раствора наночастиц ZnO улучшена за счет сочетания оксида цинка с оксидом железа. Антибактериальная активность этих композитных наночастиц была исследована в отношении к золотистому стафилококку и кишечной палочки, было установлено, что чем выше массовое соотношение [Zn]/[Fe], тем выше антибактериальная активность. Кроме того, активность в отношении золотистого стафилококка была значительно выше, чем против кишечной палочки.

2. Эксперимент

2.1 Методики получения наноматериалов

2.1.1 Методика синтеза наночастиц методом лазерной абляции в жидкости

Синтез наночастиц методом лазерной абляции проводился на установке, схема которой приведена на рисунке 2.1. Металлическая мишень (3) погружалась на подвижном креплении (5) в стеклянный цилиндрический сосуд (4) диаметром 35 мм с 20 мл жидкости (чистый растворитель или растворитель с прекурсорами). Для возбуждения использовался твердотельный лазер, с активной средой – алюмо-иттриевым гранатом легированным ионами индия (Nd:YAG-лазер) со следующими характеристиками: длинна волны излучения 1064 нм, энергия в импульсе до 200 мДж, длительность импульса 7 нс, частота повторения импульсов 15 Гц. Излучение лазера (1) фокусировалось кварцевой линзой (2) F = 50 мм через боковую стенку сосуда на поверхность мишени. Время облучения составляло 15 мин. Массовая концентрация цинка в получаемых коллоидных растворах, определяемая по убыли массы мишени составляла 0,13 – 0,16 г/л для исследования характеристик в дисперсиях и до 0,8 г/л для последующего получения нанопорошков и композитов ткань/наночастицы.

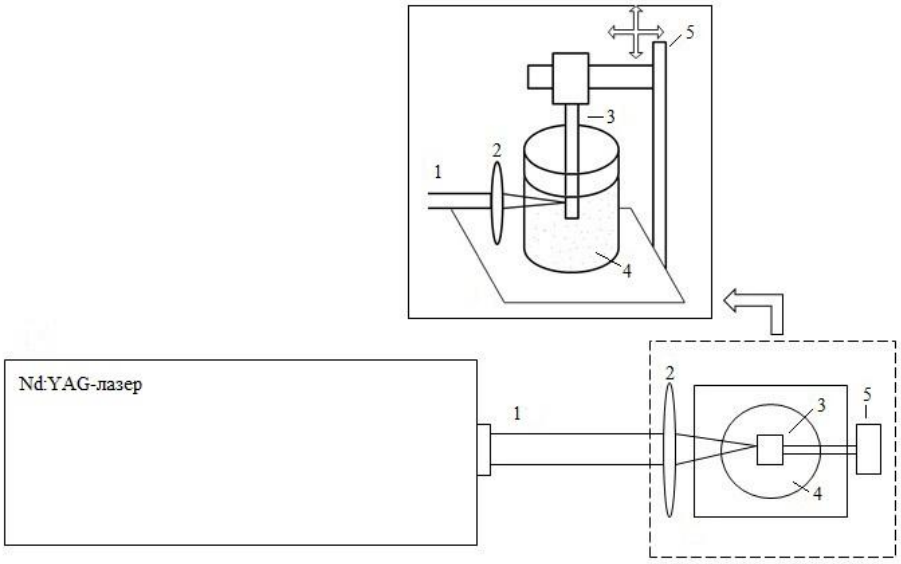


Рисунок 2.1 – Схема установки для лазерной абляции: 1 – излучение лазера; 2 – фокусирующая линза; 3 – мишень; 4 – сосуд с раствором; 5 – устройство для перемещения мишени.

2.1.2 Методики приготовления растворителей с различными прекурсорами

В работе использовались два растворителя: дистиллированная вода и этиловый спирт. В качестве прекурсоров были взяты: газообразный сероводород (H_2S), твердый тиоацетамид ($CH_3C(S)NH_2$), жидкий сульфид натрия ($Na_2S{\times}12H_2O$). Для насыщения растворителей сероводородом использовалась установка, представленная на рисунке 2.2.

Брались два плотно закрытых сообщающихся трубкой стакана. В один стакан помещалось 25 мл растворителя, во второй стакан добавлялся сульфид натрия разбавленный водой. Затем по каплям приливалась разбавленная соляная кислота. Уравнение реакции: $Na_2S + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S\uparrow$.

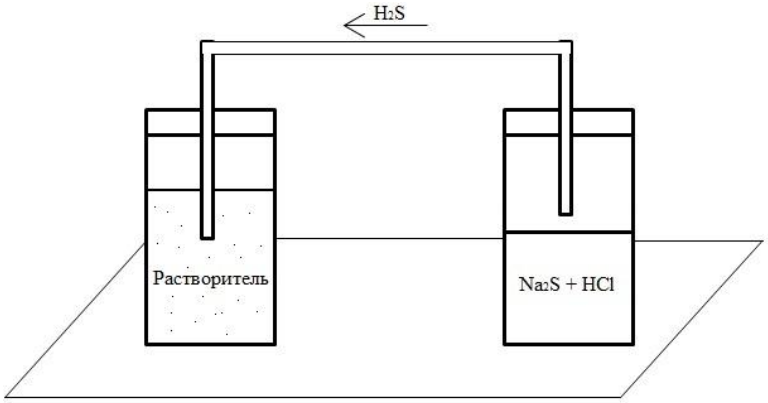


Рисунок 2.2 – Схема установки насыщения растворителей сероводородом

В случае с тиоацетамидом (ТАМ) бралась навеска m=0,0375 г реактива и растворялась в 25 мл жидкости, в случаи воды образование сероводорода происходит по реакции: $CH_3C(S)NH_2 + H_2O \rightarrow CH_3C(O)NH_2 + H_2S$. Для сульфида натрия образование сероводорода происходит по реакции: $Na_2S + H_2O \rightarrow NaOH + H_2S$.

Таблица 2.1 – Массовые и концентрационные характеристики, полученных дисперсий.

Прекурсор	$C_{прекурсора}$, моль/л	Растворитель	m(Zn), мг	C(Zn), г/л
H_2S	0,55	C_2H_5OH	3,7	0,15
		H_2O	3,8	0,15
ТАМ	0,02	C_2H_5OH	3,8	0,15
		H_2O	3,8	0,15
Na_2S	0,016	C_2H_5OH	3,2	0,13
		H_2O	4,9	0,20

2.1.3 Методика получения композита ткань/наночастицы

Приготовленный методом лазерной абляцией в жидкости водный коллоидный раствор наночастиц по методике, описанной в п. 2.1 с материалом мишени – металлический цинк в течение 15 минут продувался воздухом при помощи компрессора со скоростью 1-3 л/мин для ускоренного образования оксида. Коллоидные растворы на основе этилового спирта использовались без продувки, поскольку она оказалась не эффективна.

На первом этапе исследований образцы хлопчатобумажной ткани плотностью 110 г/м^2 размером 10×10 см помещались на стеклянную подложку. Затем, при помощи пипеточного дозатора, ткань увлажнялась коллоидными растворами с наночастицами так, чтобы не было избыточной жидкости и высушивалась с нагревом до температуры не более 50 °С. Затем процедура повторялась до достижения необходимой концентрации наночастиц на единицу площади образца. Однако данный метод оказался не очень эффективен. Несмотря на нагрев, сушка проходила достаточно медленно, а часть наночастиц оставалось на положке. Поэтому данный способ был усовершенствован. Образцы такни растягивались на игольчатых опорах. Затем осуществлялась ее пропитка так же, как описано выше. Для ускорения процесса сушки ткань равномерно обдувалась теплым воздухом при помощи калорифера с вентилятором. Для улучшения однородности пропитывания ткань периодически переворачивали. Полученные композиты ткань/наночастицы имели следующие концентрации: 0,05; 0,06; 0,08; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 1 мг/см^2.

2.2 Методы исследования состава, структуры и свойств наноматериалов.

2.2.1 Оптическая спектроскопия

Спектрально-люминесцентные свойства наноматериалов исследовались при помощи спектрофотометра Cary100 (Varian) и спектрофлуориметра с функцией спектрофотометра СМ 2203 (ЗАО СОЛАР, Минск). Поглощение изучалось в диапазоне 200-1100 нм, а флуоресценция в диапазоне 220-820 нм. Для спектров поглощения определялись максимумы полос поглощения и оптическая плотность в требуемом спектральном интервале. Для спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции определялись интенсивность полос и длины волн наблюдаемых максимумов.

Для измерения поглощения порошков и композитов использовался спектрофотометр Cary100 с приставкой диффузного отражения с фотометрической сферой. Измерения проводились относительно стандартного белого образца Spectralon (Labsphere).

Для измерения флуоресценции порошков и композитов использовался спектрофлуориметр СМ 2203 с приставкой для твердых образцов в геометрии «на отражение». При этом ткань непосредственно растягивалась в держателе прибора, а нанопорошки помещался в кварцевую кювету.

2.2.2 Рентгеновские методы

Исследование элементного состава и структуры синтезированных наноматериалов проводилось при помощи рентгеновских методов анализа. Кристаллическая структура

порошков и композитов исследовалась на дифрактометре XRD6000, CuKa излучение с длинной волны 1,54056 Å, диапазон углов сканирования 10÷70°, шаг сканирования 0,02°. Идентификация состава фаз производилась при использовании базы PDF4. Распределение процентного содержания кристаллических фаз в образцах проводился при помощи программного комплекса PowderCell 2.4. Средний размер кристаллитов для найденных кристаллических фаз в образце определялся по формуле Дебая-Шеррера:

$$l_c = \frac{k\lambda}{\cos\theta\sqrt{\beta^2 - \beta_r^2}},$$

где λ - длина волны падающего излучения, β – ширина рефлекса на половине высоты, β_r – аппаратное уширение рефлекса, θ – угол дифракции, k – безразмерный коэффициент равный 0,9.

Элементный состав образцов, наличие углерода и соотношение цинка к углероду в образцах определялось на последовательном рентгенофлуоресцентном спектрометре Lab Center XRF 1800, Shimadzu. Калибровка проводилась по предварительно приготовленным образцам на основе борной кислоты, содержащим микропорошок оксида цинка (Aldrich) и спектрально чистый графит.

2.2.3 Электронная микроскопия

Размерные характеристики наночастиц в полученных дисперсиях исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа CM 12 (Philips) при ускоряющем напряжении 120 кВ. Дисперсии наносились на медные сетки с аморфным углеродным покрытием и высушивались. Из полученных ПЭМ-фотографий оценивался диаметр частиц и строились гистограммы распределения их по размерам при выборке не менее 500 частиц с использованием программного обеспечения Image J 1.38.

Исследования морфологии поверхности композитов до и после осаждения наночастиц исследовались методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Quanta 3D 200 (FEI). Образцы приклеивались на проводящий скотч для уменьшения влияния заряда. Ускоряющее напряжение и ток пучка составляли до 20 кВ и 5 мкА, соответственно.

2.2.4 Методика исследования антибактериальной активности

Исследование антимикробной активности проводилось на образцах, приготовленных по методике, описанной в п.п. 2.1.3 по следующей методике:

1) Отрезки хлопчатобумажной ткани площадью 100 $см^2$ с нанесенными из дисперсий наночастицами оксида цинка в диапазоне концентраций наночастиц по цинку на материале – 0,05-1,00 $мг/см^2$ разрезались на квадраты площадью 1 $см^2$. В качестве контроля использовалась исходная х/б ткань, обработанная водой или спиртом соответственно.

2) Непосредственно оценку антимикробной активности проводили тест-методом AATCC 90-2011 (AAT.CC Test Method 90-2011 Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Agar Plate Method). В качестве организма-мишени выбрана грамотрицательная бактерия E. coli ВКМ-7935, предоставленная Всероссийской коллекцией микроорганизмов.

Культуру E.coli выращивали в пробирках на мясопептонном агаре (МПА) при 37°С в течении 24 ч. Для выращивания жидкой культуры 10 мл мясопептонного бульона помещали в пробирку с культурой и делали смыв. Получившуюся бактериальную суспензию переносили в колбу с мясопептонным бульоном (МПБ) и культивировали на шейкере при 200 об/мин и 37°С в течении 24 ч.

В пробирки с 15 мл стерильного МПА, остуженного до 45-50°С, вносили по 0,1 мл суспензии микроорганизма численностью 109 КОЕ/мл. Содержимое пробирки выливали в чашки Петри 90 мм в диаметре. До застывания агара в чашку помещали по 3 испытуемых образца. Чашки с застывшим агаром переворачивали и культивировали при 37°С 24 ч. В опыте использовали по 5 чашек с 3 образцами для каждого варианта.

Средняя ширина зоны ингибирования рассчитывали по формуле: $W = (T – D)/2$,

где W - ширина прозрачной зоны ингибирования, мм; T - общий диаметр зоны ингибирования, мм; D – размер образца, мм.

2.2.5 Методика исследования каталитической активности

Для исследования фотокаталитической активности использовались порошки наночастиц оксида цинка, полученные сушкой дисперсии наночастиц оксида цинка, синтезированных методом лазерной абляции в воде. Высушенные при 50 °С образцы дополнительно выдерживались в термошкафу при температуре 200℃ в течении 2 часов.

Исследовались следующие 2 процесса: фоторазложение органического красителя нильский синий в присутствии наночастиц оксида цинка и генерация водорода при облучении смеси вода-метанол.

1) Фотокаталитический распад красителя.

Рабочие растворы красителя нильский синий были приготовлены в концентрации 10^{-5} моль/л из водного матричного раствора 10^{-3} моль/л путем его разведения в воде и

этиловом спирте. В 10 мл красителя (10^{-5} моль/л) добавляли 8 мг наночастиц оксида цинка, выдерживали в течение двух часов, чтобы учесть процесс сорбции, и проводили облучение полученных дисперсий на люминесцентной лампе общей мощностью 4 Вт, излучающей в области 330-400 нм ($\lambda_{мах}$=365 нм). Схема установки для облучения приведена на рисунке 2.3. Фотораспад красителя определялся по спектрам поглощения образцов в сравнении с образцами красителя без катализатора, облученных в тех же условиях.

2) Генерация водорода при разложении смеси вода/метанол.

Генерация водорода определялась при разложении 10 % водно-метанольной смеси. Объем растворителя составлял 40 мл, масса порошка наночастиц 50 мг, время облучения 60 мин. Для облучения использовалась светодиодная лампа с длинной волны излучения 400 нм. Перед проведением фотореакции образцы продувались азотом в течение 5 минут. Процесс проводился в герметично закрытых стеклянных реакторах. После облучения проводился забор газовой среды над поверхностью реагирующей жидкости с последующим анализом концентарации выделившихся газов методом газовой хроматографии. Эффективность генерации водорода определялась в сравнении с образцами диоксида титана.

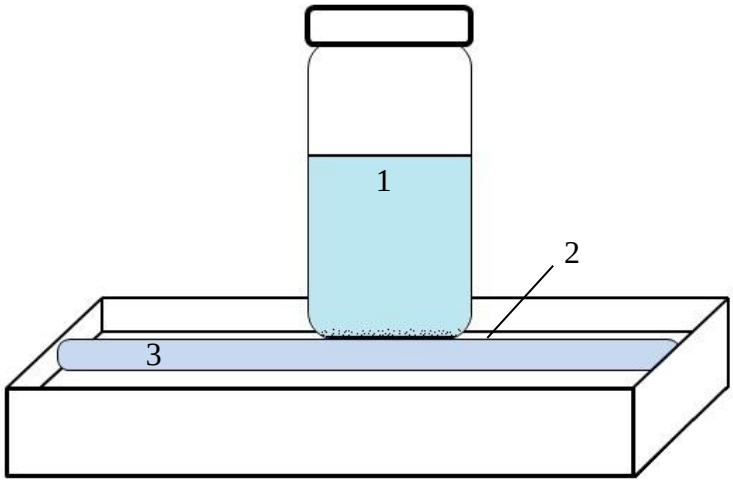


Рисунок 2.3 – Схема облучения красителя. 1 – краситель, 2 – слой наночастиц, 3 – УФ-лампа (λ_{max}=365 нм).

3. Результаты и обсуждение

3.1 Физико-химические свойства наночастиц при абляции цинка в различных средах:

3.1.1 Влияние pH на свойства наночастиц при синтезе в водных растворах

Влияние pH среды на особенности состава наночастиц при лазерной абляции металлических мишеней цинка в водных растворах исследовалось в диапазоне pH 1,65÷9,18. Исходный pH воды составлял 5,65. Для изменения pH применялись реагенты, рассмотренные ниже.

При использовании в качестве кислых и щелочных агентов HCl, $KH_3(C_2O_4)_2\times2H_2O$ и $Na_2B_4O_7\times10H_2O$ в диапазоне pH 3,5-7,5 при абляции в среде формируется достаточно количество частиц оксида цинка, которые формируют выраженный пик экситонного поглощения (рисунок 3.1). В этом диапазоне pH среды не оказывает значимого влияния на размеры частиц их состав и стабильность растворов. Данные характеристики частиц больше зависят от параметров абляции, концентрации наработанных частиц и последующей обработки, например продувки воздухом.

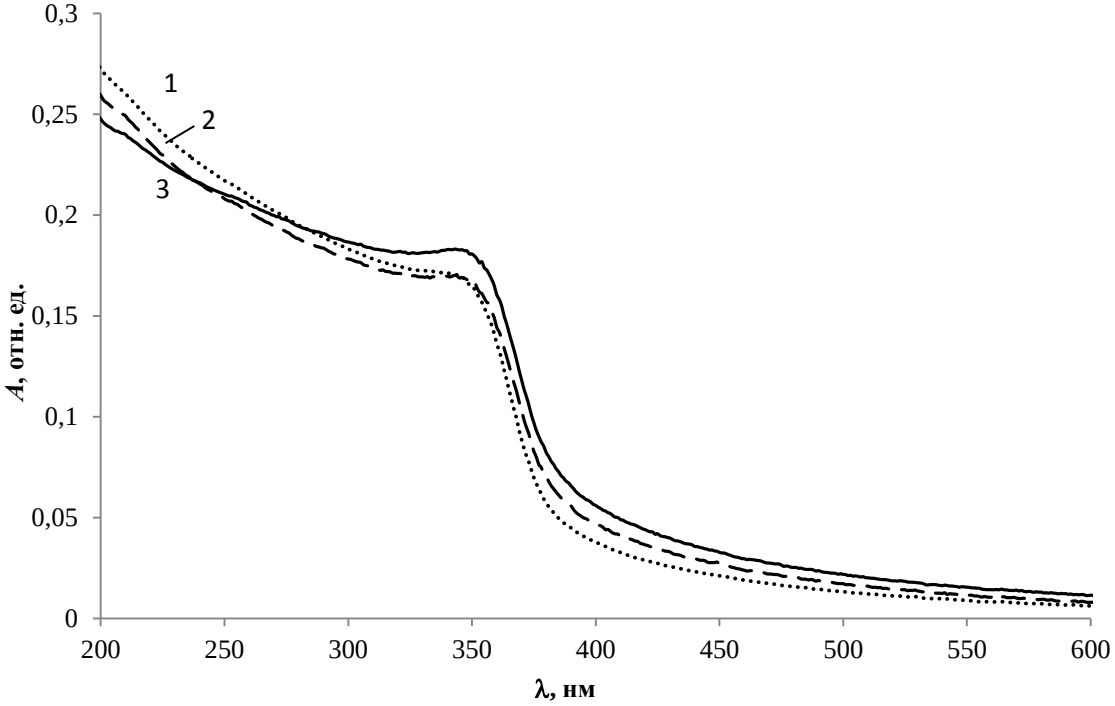


Рисунок 3.1 – Спектры поглощения дисперсий, полученных при абляции металлического цинка в водных растворах при pH 4,22 (HCl) кривая 1, pH 5,65 (без добавок H_2O) кривая 2 и pH 7,05 ($Na_2B_4O_7\times10H_2O$) кривая 3

При использовании в качестве окислителя перекиси водорода (H_2O_2) уже при pH 4÷4,5 формируется нерастворимый осадок сложного кристаллического состава

(гидрооксиды, гидрокарбонаты и т.д.), при увеличении концентрации H_2O_2 формирование осадка происходит быстрее.

Абляция в сильнокислой среде pH 1,65 с использованием реактива $KH_3(C_2O_4)2\times2H_2O$) и сильнощелочной pH 9,18 с использованием $Na_2B_4O_7\times10H_2O$, приводит к образованию кристаллического осадка (различных для кислой и щелочной среды) сложного состава. Дифрактограммы фазового состава порошка наночастиц для рассмотренных случаев pH среды приведены на рисунке 3.2. Отметим, что в случае кислой среды в осадке присутствует незначительное количество оксида цинка.

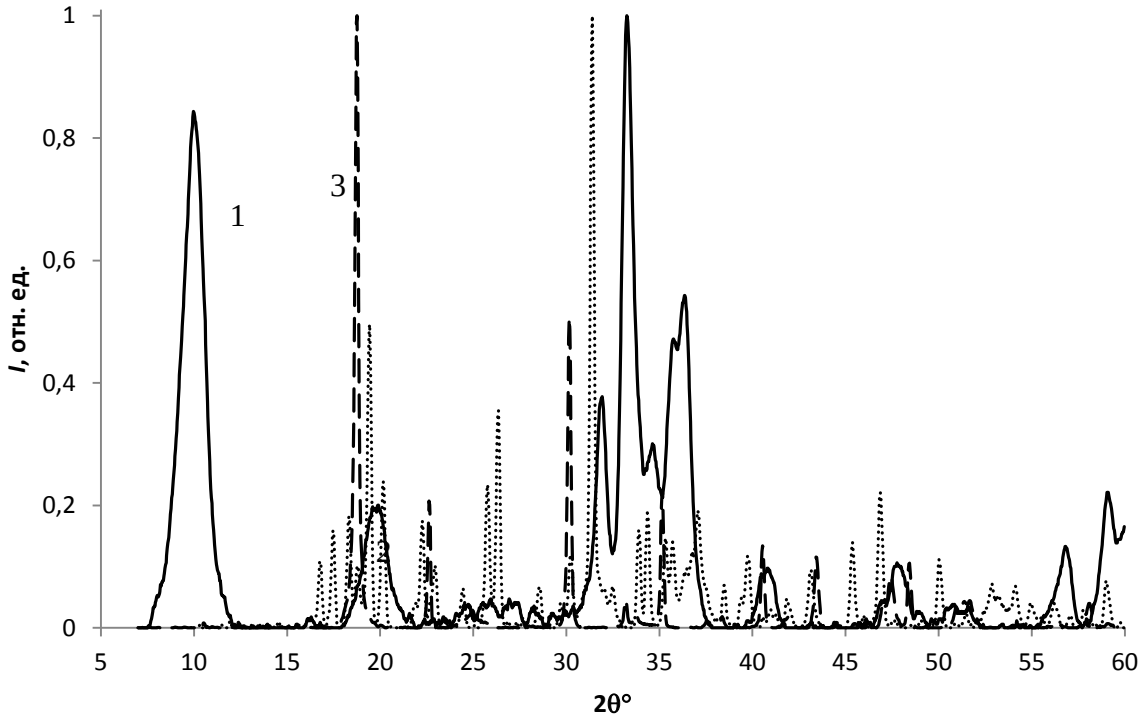
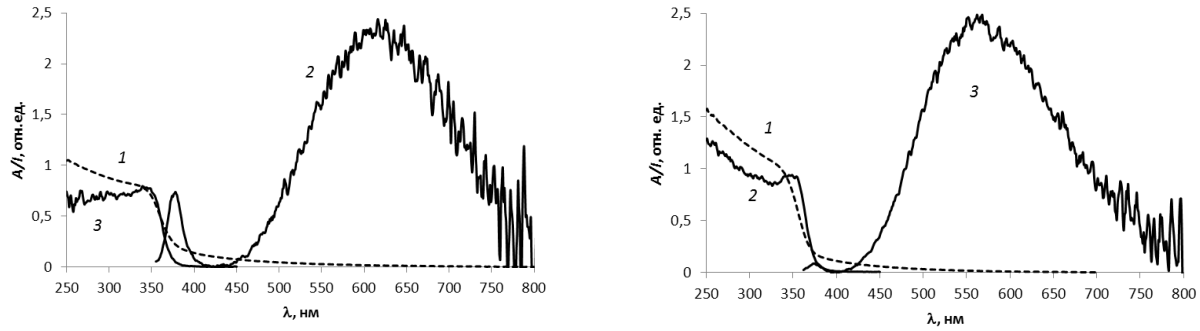


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы фазового состава частиц, полученных при лазерной абляции металлического цинка в водных растворах при pH 1,65 ($KH_3(C_2O_4)2\times2H_2O$)) кривая – 1, pH 1,81 (H2O2) кривая – 2, pH 9,18 ($Na_2B_4O_7\times10H_2O$) кривая – 3.

3.1.2 Влияние природы растворителя

Исследование влияния природы растворителя на состав и свойства формирующихся при абляции наночастиц проводилось при абляции в этиловом спирте и в воде.

На рисунке 3.3 представлены спектрально-люминесцентные свойства дисперсий наночастиц в соответствующих растворителях.



а б

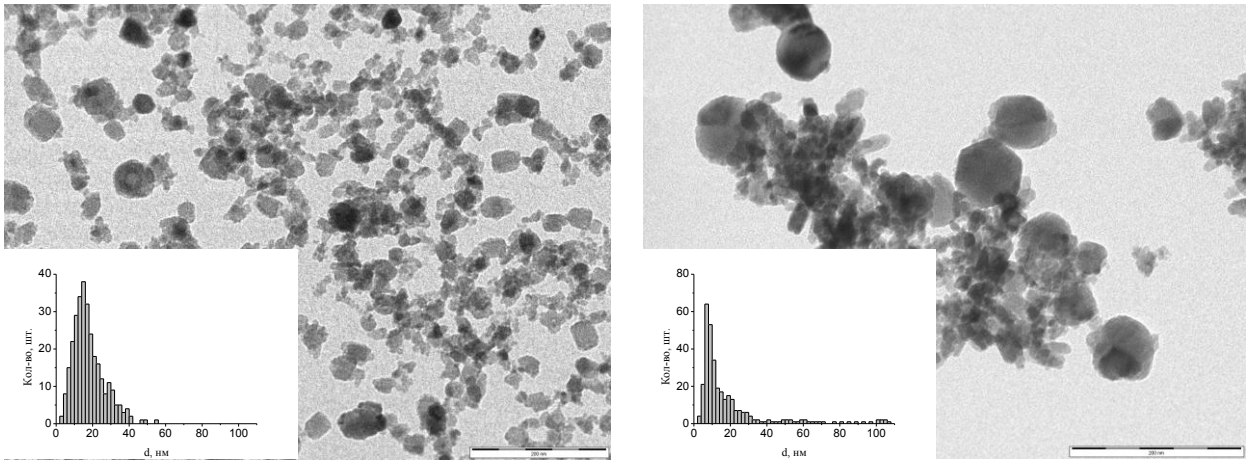
Рисунок 3.3 – Спектры поглощения – 1, флуоресценции – 2 и возбуждения флуоресценции ($\lambda_{возб}$ = 600 нм) – 3, водных (а) и этанольных (б) дисперсий, полученных методом лазерной абляции металлической мишени цинка.

В спектрах поглощения в обоих растворителях формируется перегиб характерный для полупроводниковых наночастиц. Он же более четко проявляется в виде максимума в спектрах возбуждения флуоресценции в области 350 нм (пик экситонного поглощения).

В спектрах флуоресценции наблюдается полоса в УФ области с максимумом на 375 нм (прямой межзонный переход, так называемая «объемная» люминесценция), которая более интенсивна для частиц, полученных абляцией в этаноле. Кроме этой полосы, дисперсии имеют широкую достаточно интенсивную полосу люминесценции в видимой области спектра. Для водных растворов максимум люминесценции лежит в области 620 нм, для этанольных максимум люминесценции находится в области 550 нм (при хранении до 30 суток сдвигается в красную область – 620 нм). Эта люминесценция называется «поверхностной» и связана с дефектами структуры. Таким образом, результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств показывают, что в обоих растворителях происходит формирование наночастиц оксида цинка.

Микрофотографии, полученные на ПЭМ (рисунок 3.4) и гистограмма распределения частиц по размерам (на вкладке) иллюстрируют размер и форму частиц синтезированных растворов. В образцах, полученных в этанольных растворах видно большое количество близких по размеру частиц с выраженными кристаллографическими гранями. Средний

размер частиц – 16 нм. В водных растворах средний размер частиц меньше и составляет около 10 нм, в то же время на гистограмме распределения частиц по размерам видно достаточное большое количество частиц больших размеров вплоть до 100 нм.



а б

Рисунок 3.4 – ПЭМ фотографии наночастиц, полученных при лазерной абляции мишеней металлического цинка в этаноле (а) и воде (б).

О структуре наночастиц можно судить из дифрактограмм порошков, полученных из водных и спиртовых растворов дисперсий наночастиц, которые представлены в таблице 3.1. Из таблицы видно, что в обоих растворителях формируются фаза оксида цинка (гексагональная сингония). Для наночастиц полученных в воде основная фаза представлена гидрокарбонатом цинка $Zn(CO_3)_2(OH)_6$, а для наночастиц сформированных в этаноле около 1 % составляет исходный металлический цинк.

Полученные результаты по составу и свойствам характерны для дисперсий при концентрации наночастиц около 50 мг/л по Zn. При хранении водных дисперсий происходит растворение частиц оксида с образованием гидрооксида Zn. При больших концентрациях частиц и при продувке воздухом основная часть их получается в виде оксида.

Таблица 3.1 – Фазовый состав и средний размер кристаллитов порошков наночастиц, полученных методом лазерной абляции металлического Zn в различных растворителях

H_2O			C_2H_5OH		
Состав	Содержание, %	Ср. размер кристаллитов, нм	Состав	Содержание, %	Ср. размер кристаллитов, нм
$Zn(CO_3)_2(OH)_6$	85	13	ZnO	99	18
ZnO	15	80	Zn	1	100

3.1.3 Синтез сульфида цинка

Синтез наночастиц сульфида цинка проводился при абляции мишени Zn в присутствии прекурсоров серы, образующих HS^- ионы в результате реакции: $H_2O + H_2S \leftrightarrow H_3O^+ + HS^-$.

На рисунке 3.5 приведены ПЭМ-фотографии синтезированных наночастиц.

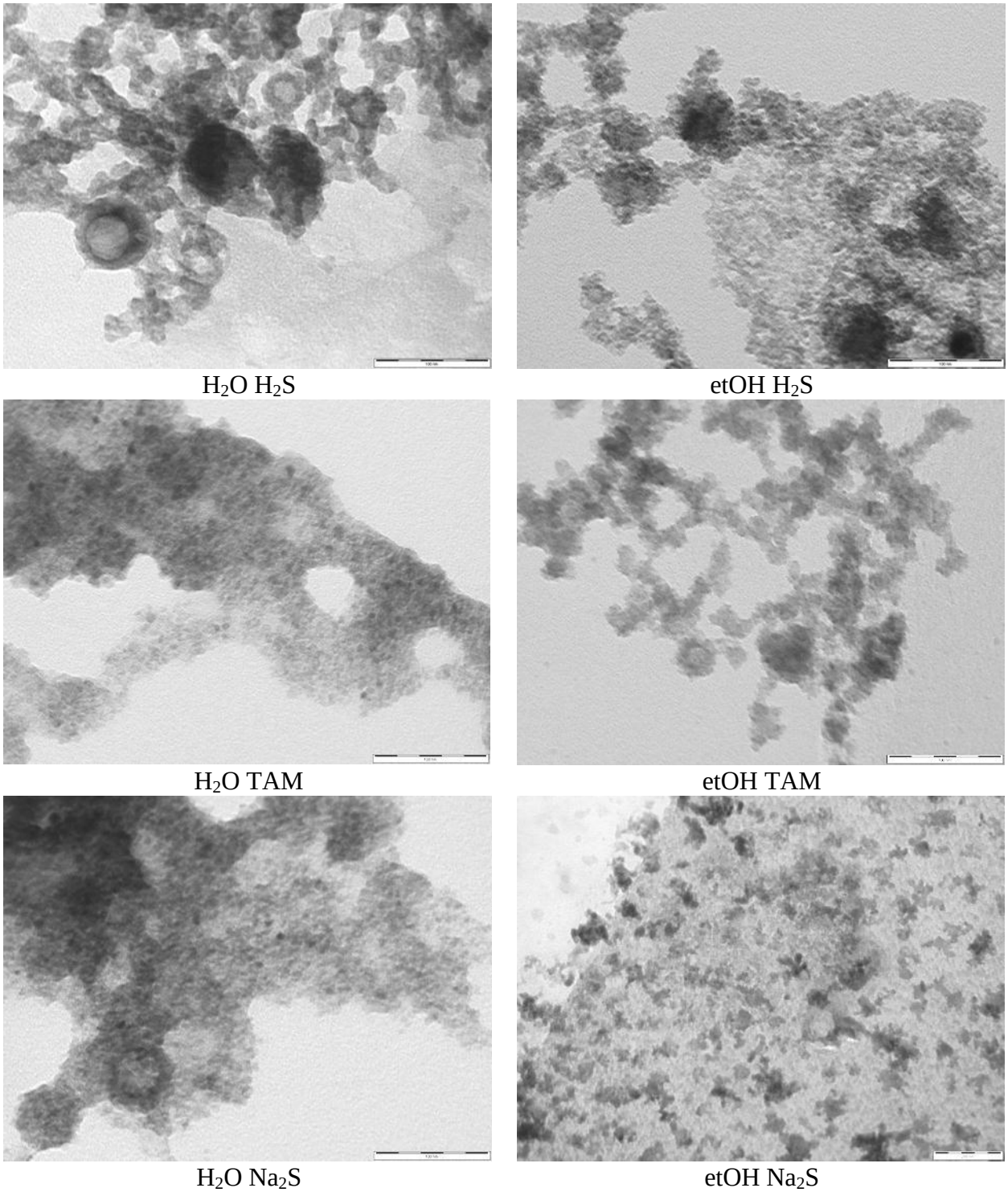


Рисунок 3.5 – ПЭМ фотографии наночастиц, полученных при абляции мишени Zn в разных растворителях с прекурсорами серы.

Из рисунка видно, что исследуемые объекты могут иметь сложный фазовый состав, а оценить их размер из фотографий затруднительно, поскольку частицы малоконтрастные и достаточно малы.

Из дифрактограмм порошков наночастиц, полученных при испарении растворителей из дисперсий, видно (рисунок 3.6), что в присутствии прекурсоров серы (сероводород, тиоацетамид, сульфид натрия) формируются наночастицы ZnS с кубической решеткой (структура сфалерита). При абляции Zn в воде с ТАМ, помимо наночастиц ZnS, образуется кристаллическая сера с ортогональной решеткой. Во всех образцах присутствует незначительное количество кубической фазы металлического цинка – оставшиеся металлические ядра крупных наночастиц. Обнаружено, что эффективность получения наночастиц ZnS в этиловом спирте гораздо ниже, чем в воде при использовании тех же прекурсоров.

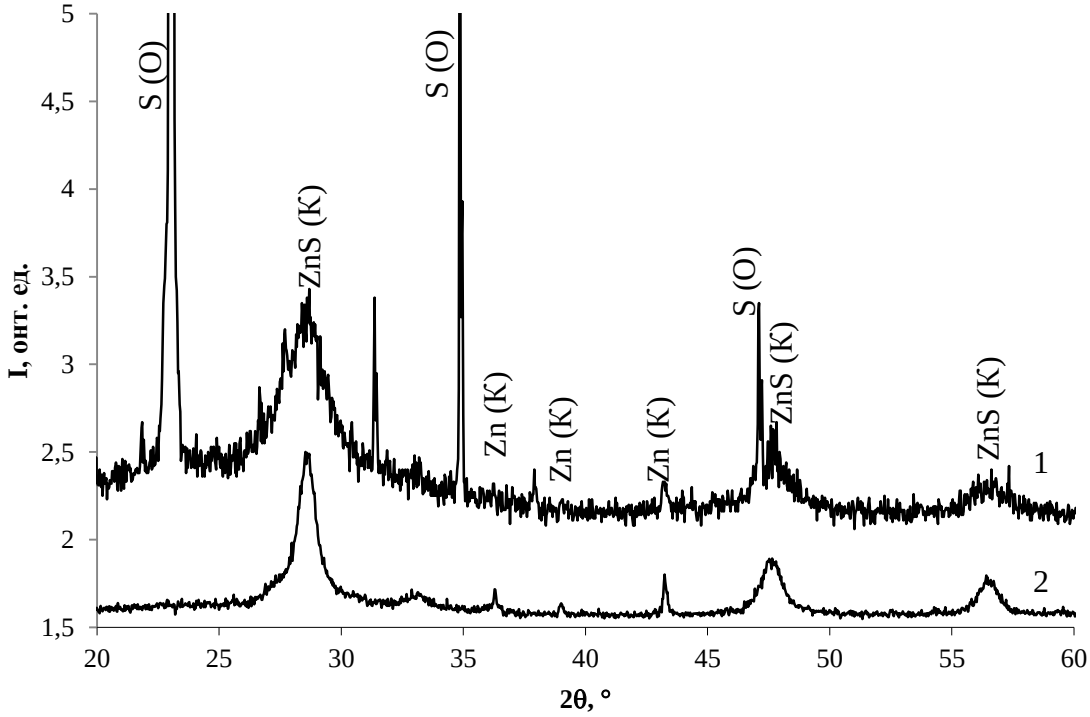


Рисунок 3.6 – Дифрактограммы порошков наночастиц, полученных методом лазерной абляции металлического цинка в воде с прекурсором ТАМ кривая – 1, в воде с прекурсором H_2S кривая – 2.

Данные рентгеновской дифракции были подтверждены результатами исследования спектрально-люминесцентных свойств. В спектрах поглощения (рисунок 3.7) формируются характерная для сульфида цинка полоса в области 330 нм. В отличие от оксида цинка спектры флуоресценции имеют только одну полосу излучения максимум которой находится для дисперсий с прекурсорами ТАМ и Na_2S в области 410 нм и в области 450 нм для H_2S.

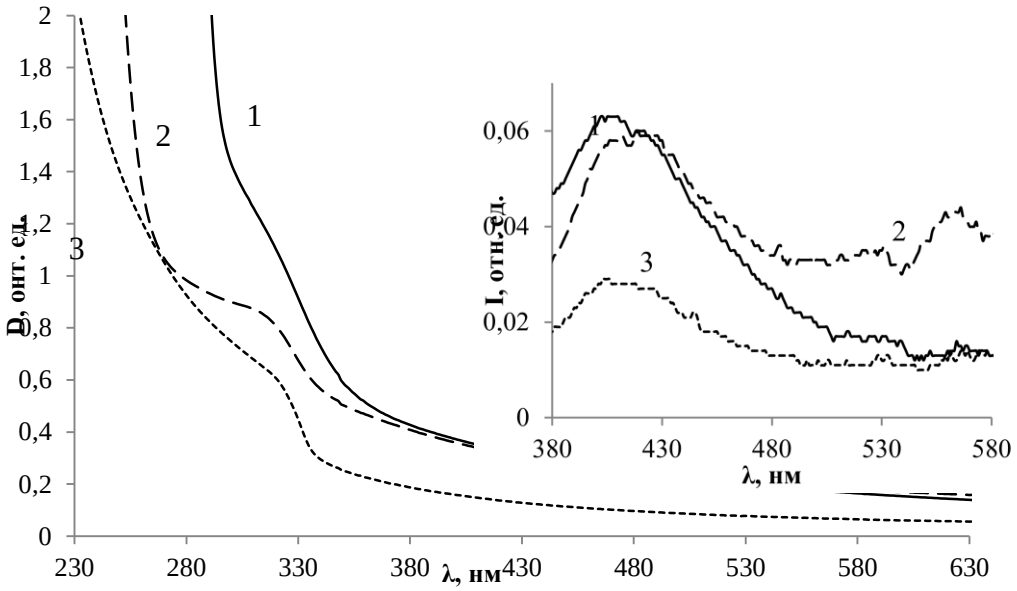


Рисунок 3.7 – Графики спектров поглощения и флуоресценции наночастиц полученных лазерной абляцией металлического цинка в воде в присутствии различных прекурсоров. ТАМ (10^{-2} моль/л) кривая – 1, Na_2S кривая – 2, H_2S кривая – 3.

Полученные результаты показали, что наночастицы ZnS эффективно образуются при использовании сероводорода и ТАМ. Однако при использовании ТАМ в значительном избытке по отношению к Zn в воде наблюдается формирование кристаллической серы, образующейся после гидролиза ТАМ и не реагирующей с частицами.

Кроме того, после гидролиза ТАМ в растворе остаются его органические остатки, которые мешают при исследовании спектрально-люминесцентных свойств. Таким образом, несмотря на некоторые неудобства в работе, наиболее эффективных прекурсором для синтеза ZnS из металлического цинка является сероводород.

3.2 Характеризация композитов ткань/наночастицы

Внешний вид композитов ткань/наночастицы представлен на рисунке, из которого видно, что ткань состоит из отдельных волокон простого переплетения двух взаимно перпендикулярных систем нитей, в месте их перекрещивания образуются жгуты, диаметр жгута примерно составляет 250 мкм (0,25 мм).

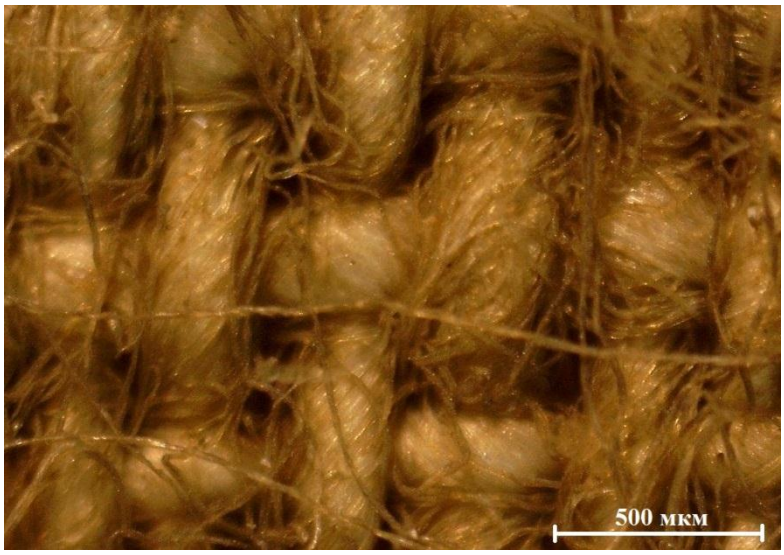
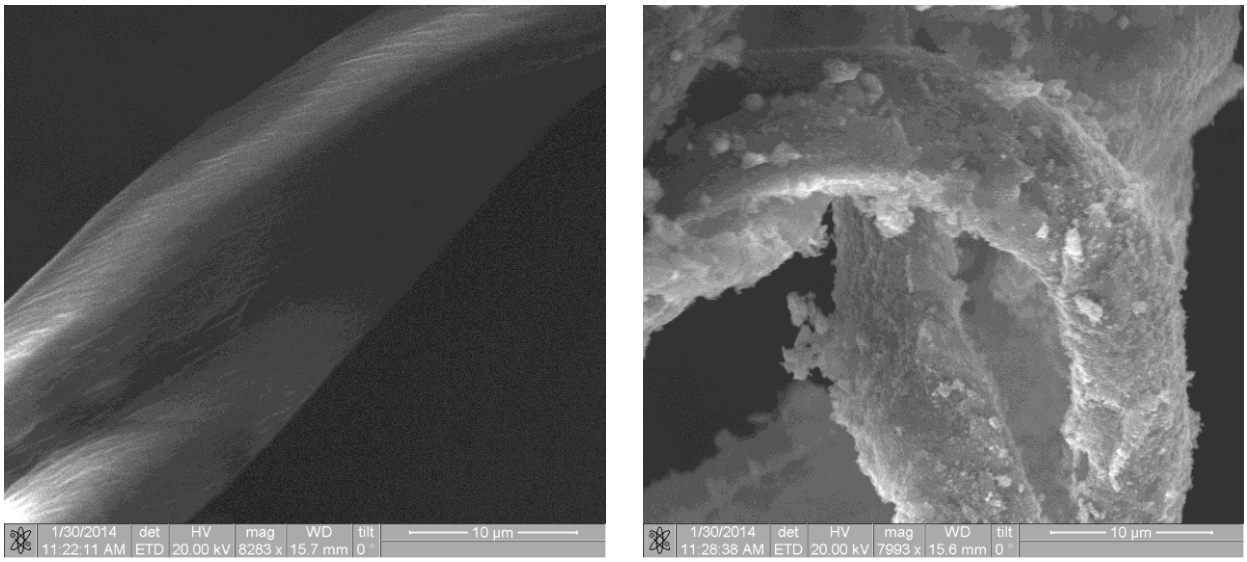


Рисунок 3.8 – Изображение композита ткань/наночастицы в X кратном увеличении

Для того чтобы подтвердить наличие на ткани наночастиц оксида цинка была проведены исследования ее поверхности методом сканирующей электронной микроскопии. Из рисунка 3.9б видно, что на волокнах присутствуют слой агломерированных наночастицы ZnO.



а б

Рисунок 3.9 – SEM фотографии ткани до (а) и после (б) обработки водной дисперсией оксида цинка (1 мг/см^2 по Zn).

Методом рентгеновской дифракции (рисунок 3.10, таблица 3.2) был определен фазовый состав наночастиц нанесенных на ткани и средний размер кристаллитов. Из полученных данных видно, что в композитных образцах наночастицы/ткань преимущественно присутствует кристаллическая фаза оксида цинка, при пропитке ткани дисперсией наночастиц, полученных в этиловом спирте так же присутствует фаза остаточного металлического цинка, вероятнее всего это ядра крупных частиц, у которых не до конца прошло окисление.

Таблица 3.2 - Фазовый состав, содержание и средний размер кристаллитов, полученные из дифрактограмм композитов х/б ткань/наночастицы

Растворитель	Фаза 1 ZnO (Гексагональная решетка), %	Ср.размер кристаллитов, нм	Фаза 2 Zn (Гексагональная решетка), %	Ср. размер кристаллитов, нм
Вода	100	15,19	–	–
Этиловый спирт	94,1	13,41	5,9	23,7

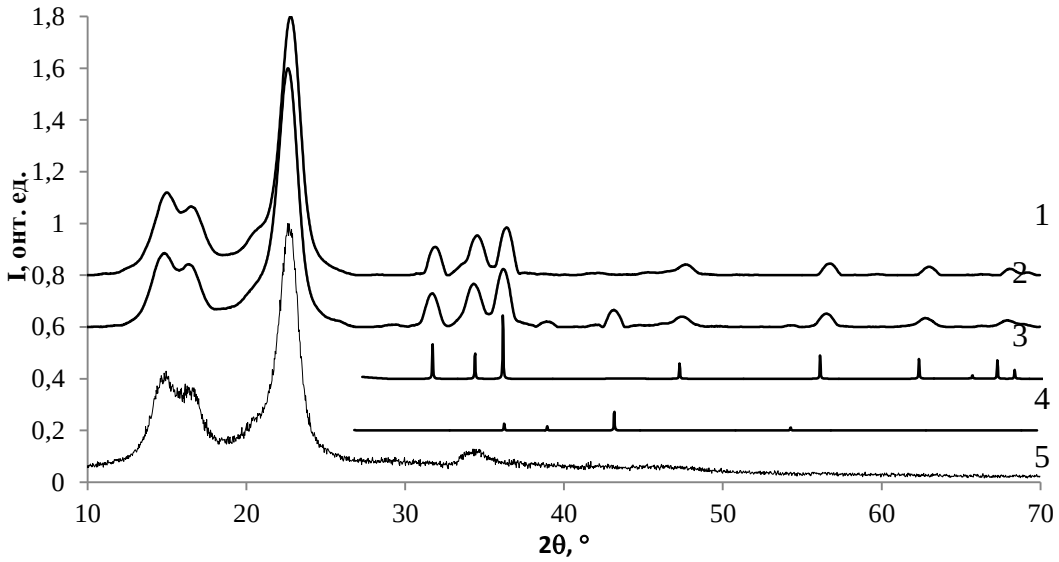


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы для композитов ткань/наночастицы при нанесении наночастиц из дисперсий в воде, кривая – 1; в спирте, кривая – 2; дифрактограммы из базы данных The International Centre for Diffraction Data для Zn, 194 кристаллографическая группа (№ 00-001-1244), кривая – 3; ZnO, вюрцит, 186 кристаллографическая группа (№ 00-036-1451) кривая – 4; исходная ткань без обработки, кривая – 5.

Необходимо отметить, что, в отличие от состава водных растворов наночастиц, полученных при абляции Zn и рассмотренных в п.п. 3.1.2, здесь отсутствует фаза

гидрооксида, что связано, как с большой исходной концентрацией частиц, так и с дополнительной продувкой среды воздухом после синтеза.

Помимо кристаллических фаз, рентгенофлуоресцентным методом анализа (XRF) для отдельно высушенных порошков было определено содержание в частицах аморфного углерода, который не определяется XRD методом, но который формируется при взаимодействии частиц с диоксидом углерода воздуха, а так же в процессе разложения спирта при проведении лазерной абляции. Для наночастиц полученных в водных дисперсиях содержание аморфного углерода составило 8-10 масс. %, для этанольных – 12-15 масс %.

Наличие полупроводниковых наночастиц ZnO так же было подтверждено спектрально-люминесцентными свойствами полученных нанокомпозитов. В спектрах поглощения образцов наблюдается характерная для наночастиц ZnO полоса в УФ области (рисунок 3.11).

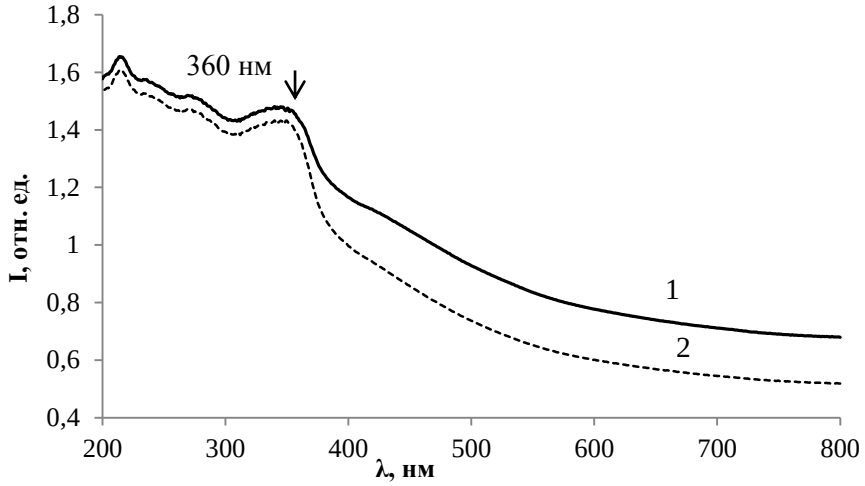


Рисунок 3.11 – Спектры поглощения композита ткань/наночастицы ZnO в воде кривая – 1, в спирте кривая – 2.

Люминесцентные свойства композита ткань/наночастицы ZnO представлены на рисунке 3.12. Для исходной ткани в спектрах наблюдается пик в области 430 нм ($\lambda_{возб.}$= 310 нм), при возбуждении флуоресценции на ($\lambda_{рег.}$= 450 нм) наблюдается максимум на 380 нм. Эти пики характеризуют производственный отбеливатель, нанесенный на ткань. При нанесении на ткань наночастиц в спектрах флуоресценции композита появляется полоса в видимой области 640 нм («поверхностная» люминесценция ZnO), причем в спирте его интенсивность больше, чем в воде, а в спектре возбуждения флуоресценции появляется дополнительный пик в области 350 нм. Дополнительные полосы соответствуют соответствующим полосам в спектрах для порошка наночастиц ZnO (рисунок 3.12 г),

однако в спектре излучения порошка имеется дополнительный узкий в области 370 нм (межзонным переход в ZnO), который не проявляется в композитах на фоне люминесценции отбеливателя.

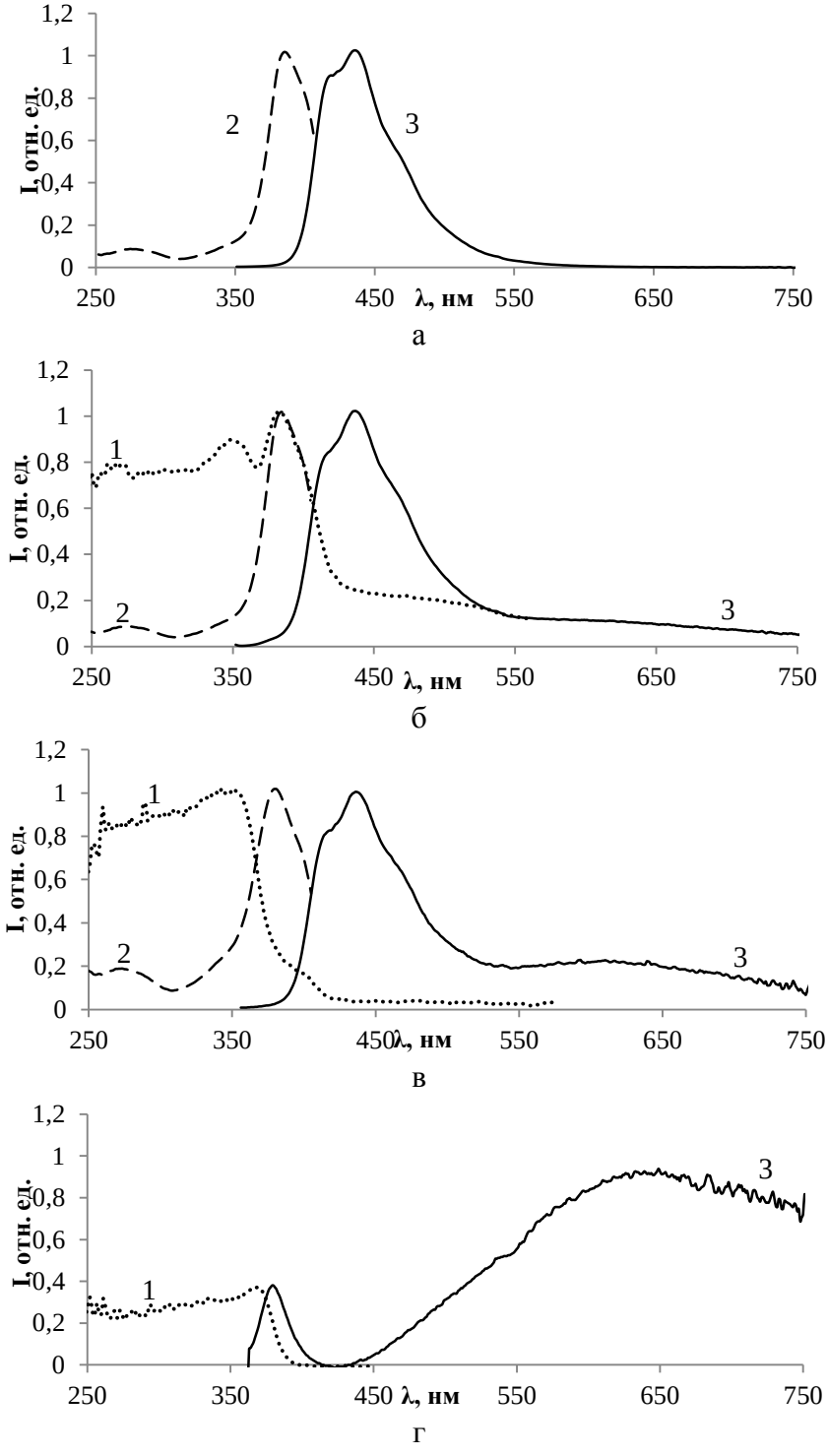
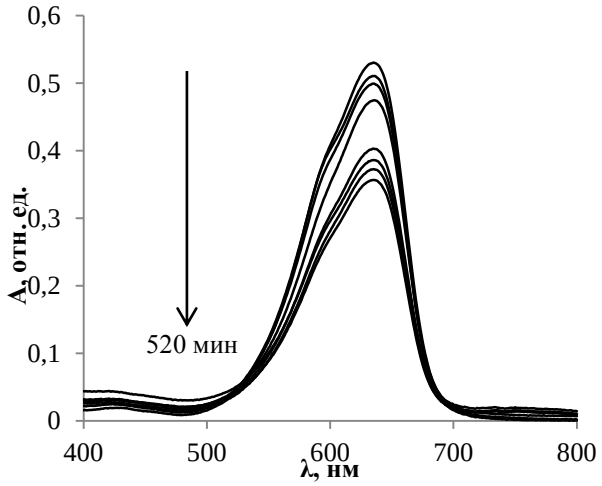


Рисунок 3.12 – Спектры возбуждения ($\lambda_{возб.}$= 630 нм) – кривая 1, ($\lambda_{возб.}$= 450 нм) – кривая 2, и испускания флуоресценции ($\lambda_{возб.}$= 310 нм) – кривая 3 для образцов исходной ткани (а), композитов ткань/наночастицы полученных осаждением частиц из воды (б) и этилового спирта (в), порошка наночастиц из водной дисперсии (г).

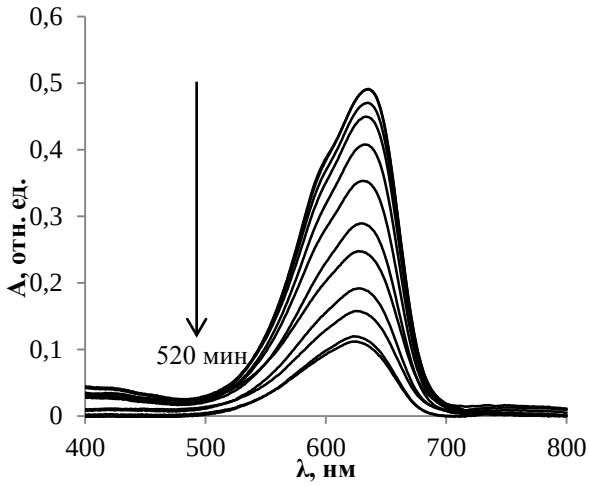
4 Функциональные свойства наночастиц оксида цинка

4.1 Фоторазложение красителя нильский синий в присутствии наночастиц ZnO

Процесс фоторазложения красителя в присутствии наночастиц и без них контролировался по спектрам поглощения, которые приведены на рисунке 4.1. Из спектров поглощения видно, что в присутствии наночастиц ZnO разложение происходит более эффективно в обоих растворителях. Увеличение эффективности разложения наглядно демонстрирует рисунок 4.2 и таблица 4.1.

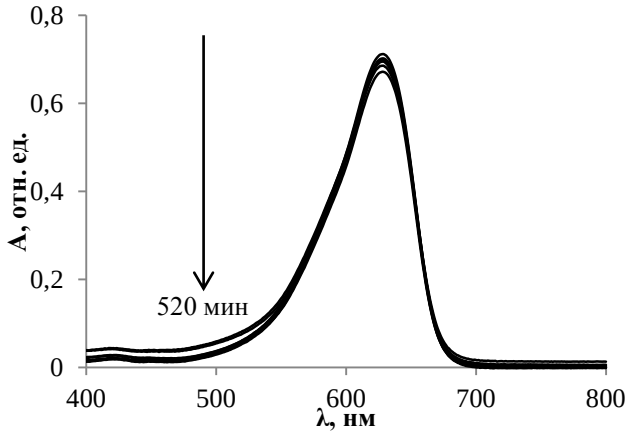


Время облучения 0, 40, 90, 150, 270, 340, 400, 520 мин (без ZnO).

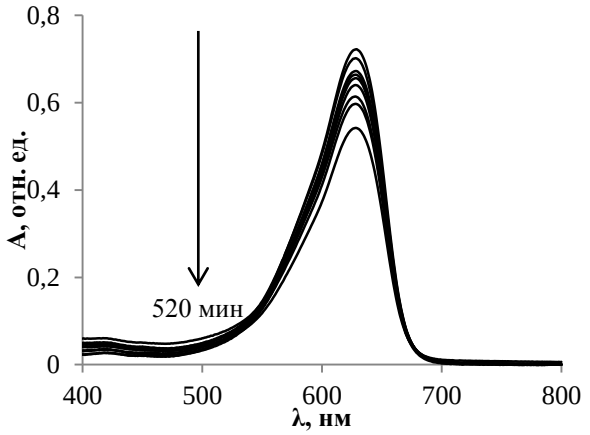


Время облучения 0, 10, 20, 40, 60, 90, 150, 270, 340, 400, 460, 520 (ZnO)

а



Время облучения 0, 30, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 520 мин (без ZnO)

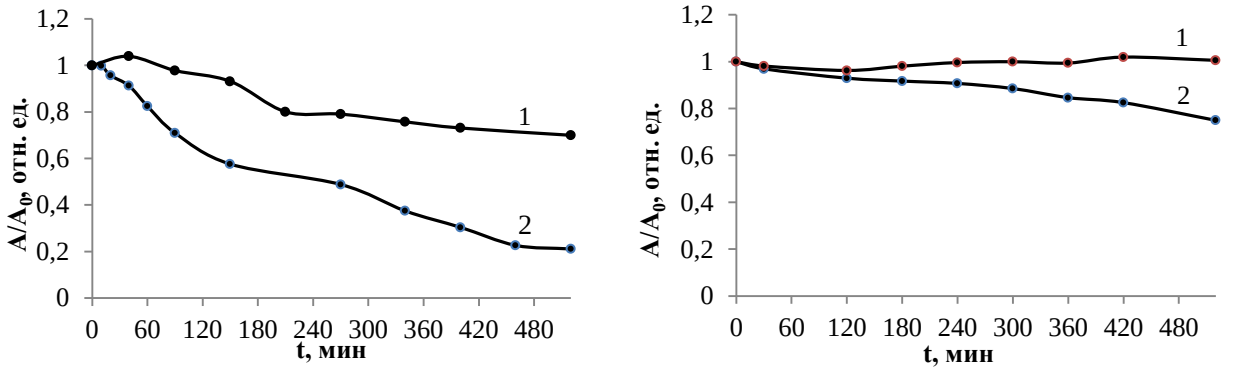


Время облучения 0, 30, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 520 мин (ZnO)

б

Рисунок 4.1 – Спектры поглощения красителя нильский синий в воде (а) и спирте (б) до и после облучения

Так же экспериментально установлено, что в этиловом спирте краситель нильский синий более устойчив к УФ излучению, чем в воде (как с фотокатализатором, так и в его отсутствии).



а б

Рисунок 4.2 – Кривые разложения 1- красителя, 2 – красителя с наночастицами ZnO в воде (а) и в этиловом спирте (б)

Таблица 4.1 – Данные по фотораспаду красителя нильский синий при облучении излучением с длиной волны 365 нм в различных растворителях

	A/A_0, %			
Образец \ t, мин	30	150	360	520
Краситель в H_2O	100	93,2	74,4	69,9
Краситель в H_2O с ZnO	93,5	57,6	33,9	21,1
Краситель в C_2H_5OH	100	100	100	100
Краситель в C_2H_5OH с ZnO	96,9	90,7	84,6	74,9

При фотогенерируемом катализе фотокаталитическая активность зависит от способности катализатора создавать пары электрон-дырка, которые генерируют свободные радикалы, способные вступать во вторичные реакции. Какие конкретные механизмы разложения нильского синего реализуются при его облучении в присутствии наночастиц оксида цинка будут исследованы в дальнейшем.

4.2 Генерация водорода при фотооблучении водно-метанольной смеси в присутствии наночастиц ZnO

Результаты исследования процесса генерации водорода при фотокаталитическом разложении водно-метанольной смеси приведены в таблице 4.1. Механизм генерации водорода при облучении водно-метанольной смеси в присутствии наночастиц ZnO, как и в случае разложения нильского синего, связан с образованием электронно-дырочных пар в полупроводниковых частицах ZnO с последующим образованием радикалов различного типа и их взаимодействием с молекулами раствора, приводящим к разложению последних с выделением водорода [65].

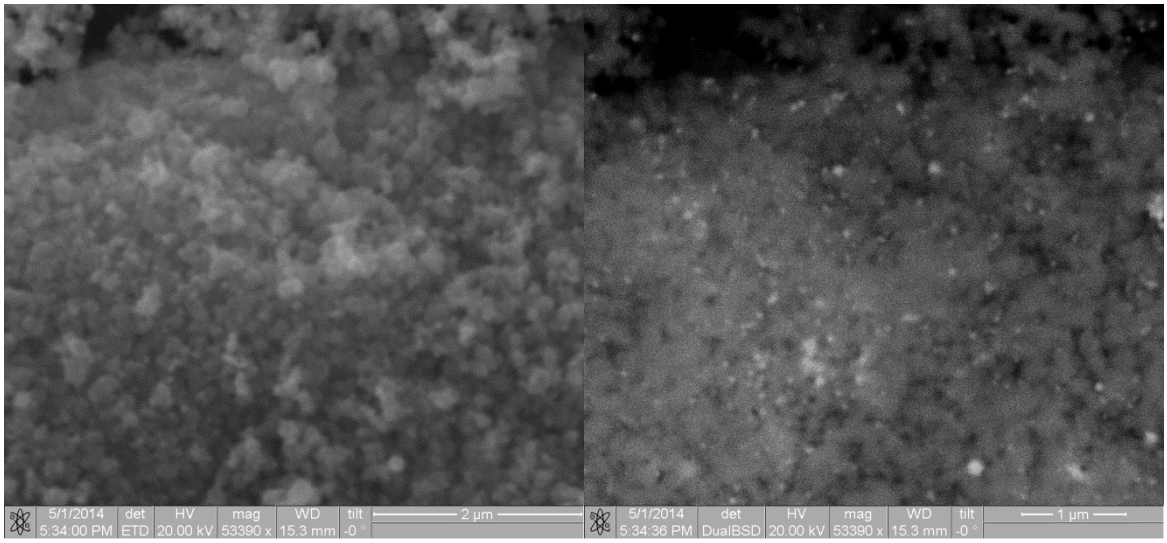
Из таблицы видно, что эффективность генерации водорода для образцов нанопорошка ZnO, полученных методом лазерной абляции, при облучении излучением с длиной волны 400 нм сравнима с эффективностью этого процесса для образцов нанопорошков TiO_2 (К 400), синтезированного золь-гель методом.

Таблица 4.2 Генерация водорода в водно-этанольной смеси 10/1 в присутствии различных катализаторов

катализатор	C_{H_2}, W%	C_{H_2} μM	C_{H_2} μM/г	$C_{H_2}^{ср}$ μM/г
$\lambda_{обл}$=400 нм, 1 час, 250 мВт				
ZnO	3,376	7,536	150,71	150
	3,836	8,563	171,25	
	3,219	7,185	143,71	
	2,987	6,667	133,35	
TiO_2 (К400)	3,142	7,013	140,27	142
	3,263	7,283	145,67	
	3,463	7,730	154,60	
	2,877	6,422	128,44	
TiO2 (Degussa P25)	-	-	-	165
Без катализатора	-	-	-	96
$\lambda_{обл}$=532 нм, 2 часа, 70 мВт				
ZnO/Au	3,177	7,091517857	141,83	140
	3,093	6,904017857	138,08	
TiO_2(К400)/Cu/F	2,686	5,995535714	119,91	115

	2,46	5,491071429	109,82	

Для использования в процессе фотокаталитической генерации водорода более длинноволнового излучения облучению полученный оксид цинка был модифицирован наночастицами золота, так же полученными методом лазерной абляции. Это позволило получить эффективное поглощение в видимой области спектра (пик плазмонного поглощения наночастиц золота находится в области 530 нм. На рисунке 4.3 приведены СЭМ фотографии полученного композитного материала ZnO/Au. Из рисунка 4.3 (б), полученного методом обратно отраженных электронов видно, что на фоне низкоконтрастного оксида цинка наблюдаются агломерированные контрастные частицы золота.



а б

Рисунок 4.3 СЭМ-фотографии нанокомпозита Zn/Au.

Исследования проводились в сравнении с образцами диоксида титана, модифицированными медью. Образцы ZnO/Au показали хороший выход водорода, как по сравнению с модифицированным диоксидом титана при таком же облучении, так и в сравнении с немодифицированным ZnO при облучении 400 нм. При этом доза падающей радиации была ~ в 1,7 раза меньше по энергии и ~ в 1,3 раза меньше при пересчете на фотоны.

Полученные результаты свидетельствуют, что наночастицы ZnO, полученного методом лазерной абляции, могут эффективно использоваться в фотокатализе для широкого спектра приложений. При этом они могут выступать, как в роли фотокатализатора, так и в роли модификаторов для коротковолновых носителей (SiO2) и

катализаторов (TiO_2), улучшая их каталитические свойства, расширяя спектральный диапазон используемых источников света.

4.3 Антибактериальные свойства

Основные исследования антибактериальных свойств наночастиц оксида цинка проводились тест-методом AATCC 90-2011 на бактерии *E-coli* по методике, описанной в п. 2.2.4.

Антибактериальные свойства частиц, нанесенных на х/б ткань, начинают проявляться при их концентрации 0,1 мг/см^2, как для образцов с частицами, полученными при абляции в воде, так и для образцов, полученных при абляции в спирте. На рисунке 4.4 приведены зависимости изменения зоны ингибирования роста бактерий в зависимости от концентрации наночастиц, нанесенных на ткань из водных и этанольных дисперсий, полученных методом лазерной абляции мишени металлического цинка, а на рисунке 4.5 соответствующие фотографии для концентрации 1 мг/см^2.

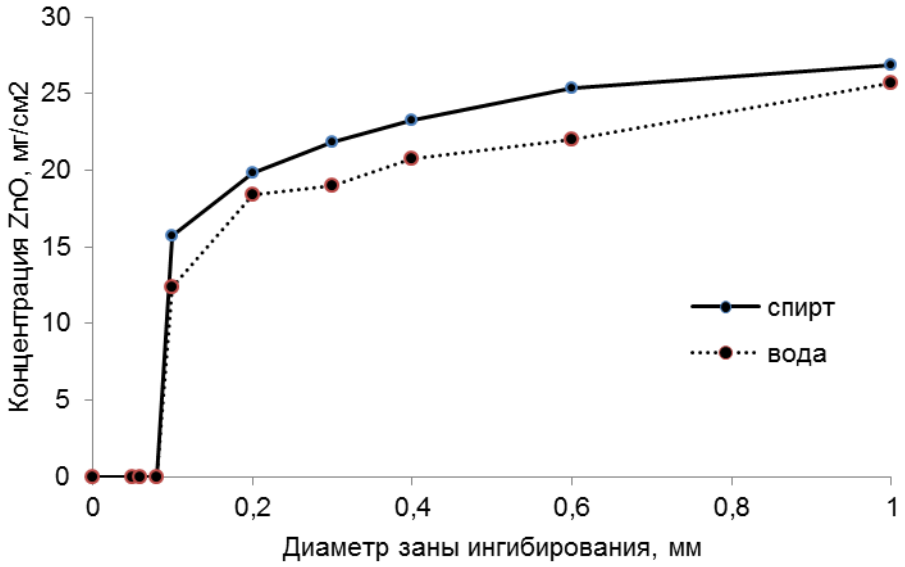


Рисунок 4.4 Диаметр зоны ингибирования роста бактерии *E-coli* в зависимости от концентрации наночастиц на ткани.

В композитных материалах, полученных при абляции цинка в этаноле диаметр зон ингибирования роста бактерий выше. Состав наночастиц в обоих случаях близок (в этаноле несколько больше концентрация углерода и присутствуют остатки металлической фазы, однако металлическая фаза находится в середине частицы и не взаимодействует с бактериями). Поэтому, помимо состава и структуры, одной из наиболее вероятных причин большей активности частиц может являться их подвижность, связанная с размером агломератов и прочностью закрепления частиц на поверхности ткани.

В настоящее время нет единого мнения о механизмах антимикробной активности частиц цинка. Считается, что с разной вероятностью приводить к гибели бактерий могут

не только ионы цинка, появляющиеся в процессе растворения частиц, но и исходные частицы оксида и промежуточные гидрооксиды.

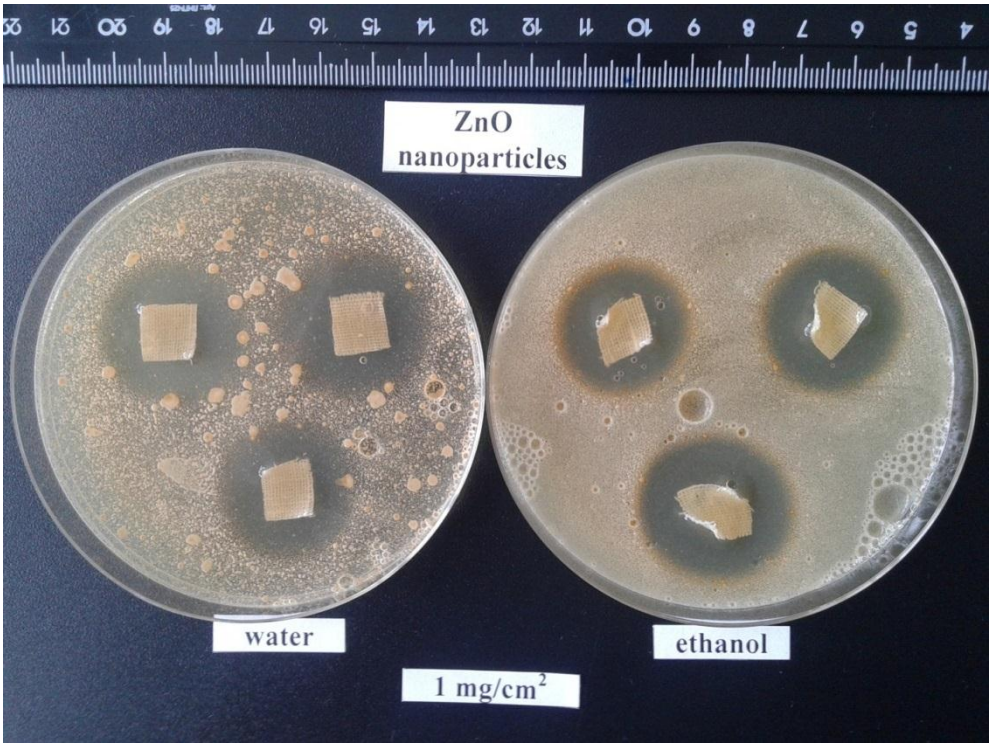


Рисунок 4.5 – Фотография зон ингибирования роста бактерий *E-coli*.

Для установления влияния подвижности частиц на зоны ингибирования был дополнительно проведен эксперимент, в котором композитная ткань предварительно увлажнялась. Эксперимент показал. Что увлажнение приводит к увеличению диаметра зон обеззараживания на 10-20 %. Эксперимент так же показал, что для наночастиц требуются иные условия, отличные от стандартных, разработанных для молекулярных лекарственных препаратов (тест AATCC 90-2011), чтобы они показали наибольшую эффективность работы.

Таблица 4.3 – Влияние увлажнения композита ткань/НЧ ZnO на величину зоны ингибирования

Концентрация ZnO, мг/см^2	Диаметр зоны ингибирования, мм			
	Спирт		Вода	
	мокрый	сухой	мокрый	сухой
0,2	22,50±0,7	20,00±1,5 19,09±1,40	18,00±0,8	15,33±1,5 15,62±1,07

С другой стороны большая локальность эффекта может быть преимуществом, например, для обеззараживания ран, когда эффект затрагивает только место взаимодействия с повязкой и не распространяется на находящиеся рядом здоровые ткани.

Помимо *E. coli* были проведены исследования антимикробной активности на некоторых других патогенных бактериях, которые значительно отличаются по своим биофизическим свойствам (таблица 4.4). Исследования показали, что ZnO обладает антимикробным действием к широкому кругу патогенных микроорганизмов, что является важным преимуществом.

Таблица 4.4 – Антимикробная активность наночастиц оксида цинка, полученных при абляции в воде в концентрации 1 мг/см^2 по отношению к различным патогенным микроорганизмам

Микроорганизм	Диаметр зоны ингибирования сухого образца, мм
Staphylococcus aureus грамположительная бактерия	17,90±0,60
Bacillus subtilis грамположительная, спорообразующая бактерия	19,10±0,49
Escherichia coli грамотрицательная бактерия	26,83±1,52

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении работы приведены основные результаты проделанной работы и сделаны выводы.

1. Методом лазерной абляции металлического цинка в жидкости получены наночастицы оксида цинка. Показано, что оксид цинка формируется, как в водных, так и в этанольных растворах. В водных растворах при малых концентрациях (50 мг/л по цинку и меньше) значительная часть оксида переходит в гидрооксид. При больших концентрациях основная фаза – оксид цинка. В этанольных растворах процесс окисления проходит медленнее, поэтому у крупных частиц может оставаться металлическое ядро.

2. Методом лазерной абляции металлического цинка в жидкости с использованием различных прекурсоров серы получены наночастицы сульфида цинка. Полученные частицы имеют гексагональную структуру. Показано, что методом лазерной абляции, варьируя растворитель и прекурсоры, можно эффективно управлять структурой получаемых частиц. Установлено, что наиболее эффективное формирование наночастиц сульфида цинка происходит в водных растворах насыщенных сероводородом.

3. Изучены фотокаталитические свойства наночастиц оксида цинка, полученных методом лазерной абляции на примере разложения нильского синего показано, что полученный методом лазерной абляции оксид цинка обладает фотокаталитической активностью и может использоваться для разложения органических загрязнителей.

4. Установлено, что оксид цинка при облучении излучением с длиной волны 400 нм разлагает водно-метанольную смесь с выделением водорода. Эффективность процесса соответствует эффективности диоксида титана. Продемонстрирована возможность эффективной генерации водорода при облучении при облучении видимым светом (532 нм), путем модификации оксида цинка наночастицами золота, так же полученными методом лазерной абляции.

5. Получены композитные материалы ткань/наночастицы оксида цинка, обладающие антимикробной активностью к различным видам патогенных микроорганизмов. Обнаружено увеличение зон ингибирования при предварительном смачивании ткани перед тестом. Полученные композиты перспективны для использования в раневых повязках, как материалы с «наноантибиотиками».

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов Лапину И.Н. (рентгеноструктурный и рентгенофлуоресцентный анализ), Шабалиной А.В. (электронная микроскопия), Фахрутдиновой Е.Д. (фотокаталитическая генерация водорода), Немойкиной А.Л. (антибактериальные свойства), а так же Бирюкову А.А. за ряд полезных замечаний при проведении исследований и обсуждении результатов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРТУРЫ

1 Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

2 Willner I., Willner B. Functional nanoparticle architectures for sensoric, optoelectronic, and bioelectronic applications // Pure Appl. Chem. – 2002. – Vol. 74, № 9. – P. 1773–1783.

3 Nanostructure control of materials. / Edited by R. H. J. Hannink and A. J. Hill. – CRC Press. – 1 edition 2006. – 344 p.

4 Нанотехнологии. Азбука для всех. / Под ред. Ю. Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 368 с.

5 Симакин А. В., Воронов В. В, Шафеев Г.А. // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. – 2004. – Т. 60. – С. 83–107.

6 Mafune F., Kohno J., Takeda Y., Kondow T. Formation of gold nanonetworks and small gold nanoparticles by irradiation of intense pulse laser onto gold nanoparticles // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107. – P. 12589–12596.

7 Prochazka M., Mojzes P., Stepanek J., Vlckova B., Turpin P.Y. Probing Applications of Laser-Ablated Ag Colloids in SERS Spectroscopy: Improvement of Ablation Procedure and SERS Spectral Testing // Anal. Chem. – 1997. – Vol. 69 № 24. – P. 5103–5108.

8 Mafune F., Kohno J.Y., Takeda Y., Kondow T. Formation of stable platinum nanoparticles by laser ablation in water // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107. – P. 4218–4223.

9 Nishi T., Takeichi A., Azuma H., Suzuki N., Hioki T., Motohiro T. Fabrication of palladium nanoparticles by Laser Ablation in Liquid // J. Laser Micro/Nanoeng. – 2010. – Vol 5. – P. 192–196.

10 Sasaki T., Shimizu Y., Koshizaki N. Preparation of metal oxide-based nanomaterials using nanosecond pulsed laser ablation in liquids // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2006. – Vol. 182 № 3. – P. 335–341.

11 Tsujia T., Hamagami T., Kawamura T., Yamaki J., Tsuji M. Laser ablation of cobalt and cobalt oxides in liquids: influence of solvent on composition of prepared nanoparticles // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 243 № 1–4. – P. 214–219.

12 Phuoc T. X., Howard B. H., Martello D. V., Soong Y., Chyu M. K. Synthesis of Mg(OH)2, MgO, and Mg nanoparticles using laser ablation of magnesium in water and solvents // Optics and Lasers in Engineering. – 2008. – Vol. 46. – P. 829– 834.

13 Gondal M. A., Qahtan T. F., Dastageer M. A., Saleh T. A., Maganda Y. W., Anjum D. H. Effects of oxidizing medium on the composition, morphology and optical properties of

copper oxide nanoparticles produced by pulsed laser ablation // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 286. – P. 149–155.

14 Тарасенко Н.В., Буцень А.В. Лазерный синтез и модификация композитных наночастиц в жидкостях // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – №11. – С. 986 – 1003.

15 Cho J. M., Song J. K., Park S. M. Characterization of ZnO Nanoparticles Grown by Laser Ablation of a Zn Target in Neat Water // Bull. Korean Chem. – 2009. – Vol. 30 № 7. – P. 1616-1618.

16 Kim K. K., Kim D., Kim S. K. Formation of ZnO nanoparticles by laser ablation in neat water // Chemical Physics Letters. – 2011. – Vol. 511. – P. 116–120.

17 Fazio E., Mezzasalma A.M., Mondio G., Neri F., Saija R. ZnO nanostructures produced by laser ablation in water: Optical and structural properties // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 272. – P. 30– 35.

18 Solati E., Dejam L., Dorranian D. Effect of laser pulse energy and wavelength on the structure, morphology and optical properties of ZnO nanoparticles // Optics & Laser Technology. – 2014. – Vol. 58. – P. 26–32.

19 Jafarkhani P., Chehrghani A., Torkamany M. J. Optical properties of petal-like aggregated nanocrystalline zinc oxide synthesized by laser ablation // Materials Research Bulletin. – 2012. – Vol. 47 № 3. – P. 608–613.

20 В. А. Светличный, И.Н. Лапин Структура и свойства наночастиц, полученных методом лазерной абляции объемных мишеней металлического Zn в воде и этаноле // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56 №5 Физика, С. 86-91.

21 Zeng H., Cai W., Li Y., Hu J., Liu P. Composition/Structural Evolution and Optical Properties of ZnO/Zn Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid Media // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 18260-18266.

22 Singh S.C., Gopal R. Synthesis of colloidal zinc oxide nanoparticles by pulsed laser ablation in aqueous media // Physica E. – 2008. – Vol. 40. – P. 724–730.

23 Usui H., Shimizu Y., Sasaki T., Koshizaki N. Photoluminescence of ZnO Nanoparticles Prepared by Laser Ablation in Different Surfactant Solutions // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 120-124.

24 He C., Sasaki T., Shimizu Y., Koshizaki N. Synthesis of ZnO nanoparticles using nanosecond pulsed laser ablation in aqueous media and their self-assembly towards spindle-like ZnO aggregates // Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 254. – P. 2196–2202.

25 Drmosh Q.A., Gondal M.A., Yamani Z.H., Saleh T.A. Spectroscopic characterization approach to study surfactants effect on ZnO2 nanoparticles synthesis by laser ablation process // Applied Surface Science. – 2010. – Vol. 256. – P. 4661–4666.

26 Gondal M.A., Drmosh Q.A., Yamani Z.H., Saleh T.A. Synthesis of ZnO2 nanoparticles by laser ablation in liquid and their annealing transformation into ZnO nanoparticles // Applied Surface Science. – 2009. – Vol. 256. – P. 298–304.

27 He C., Sasaki T., Usui H., Shimizu Y., Koshizaki N. Fabrication of ZnO nanoparticles by pulsed laser ablation in aqueous media and pH-dependent particle size: An approach to study the mechanism of enhanced green photoluminescence // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2007. – Vol. 191. – P. 66–73.

28 Квантовые точки: синтез, свойства, применение : [методические материалы] / Р. Б. Васильев, Д. Н. Дирин. – Москва: ФНМ, 2007. – 34 с.

29 Физические свойства веществ в нанокристаллическом состоянии : [методические материалы] / Елисеев А. А., Лукашин А. В. – Москва: ФНМ, 2007. – 61 с.

30 Люминисценция полупроводников : [учеб. пособие для физ. спец. вузов] / В. В.Сердюк, Ю. Ф. Ваксман. – Киев-Одесса: Выща шк., 1988. — 200 с.

31 Debanath M. K., Karmakar S. Study of blueshift of optical band gap in zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by low-temperature wet chemical method // Materials Letters. – 20013. – Vol. 111. – P. 116–119.

32 Ramani M., Ponnusamy S., Muthamizhchelvan C. Zinc oxide nanoparticles: A study of defect level blue–green emission // Optical Materials. – 2012. – Vol. 34 № 5. – P. 817–820.

33 Chand P., Gaur A., Kumar A. Structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized at different pH values // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 539. – P. 174–178.

34 Singla M.L., Shafeeq M, Kumar M. Optical characterization of ZnO nanoparticles capped with various surfactants // Journal of Luminescence. – 2009. – Vol. 129 № 5. – P. 434–438.

35 Vidyasagar C.C., Arthoba Naik Y., Venkatesh T.G., Viswanatha R. Solid-state synthesis and effect of temperature on optical properties of Cu–ZnO, Cu–CdO and CuO nanoparticles // Powder Technology. – 2011. – Vol. 214 № 3. – P. 337–343.

36 Sharma S., Vyas R., Sharma N., Singh V., Singh A., Kataria V., Kumar Gupta B., Vijay Y.K. Highly efficient green light harvesting from Mg doped ZnO nanoparticles: Structural and optical studies // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 552. – P. 208–212.

37 Arshad M., Azam A., Arham S. A., Mollahc S., Naqvi A. H. Effect of Co substitution on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel route // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509 № 33. – P. 8378–8381.

38 Suwanboon S., Amornpitoksuk P., Haidoux A., Tedenac J. C. Structural and optical properties of undoped and aluminium doped zinc oxide nanoparticles via precipitation method at low temperature // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 462 № 1–2. – P. 335–339.

39 Ghoula J. E., Barthoub C., Mir L. E. Synthesis by sol–gel process, structural and optical properties of nanoparticles of zinc oxide doped vanadium // Superlattices and Microstructures. – 2012. – Vol. 51 № 6. – P. 942–951.

40 Pala E., Dekanya I. Structural, optical and photoelectric properties of indium-doped zinc oxide nanoparticles prepared in dimethyl sulphoxide // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008. – Vol. 318 № 1–3. – P. 141–150.

41 Omri K., Ghoul J. E., Lemine O. M., M. Bououdina, Zhang B., Mir L. E. Magnetic and optical properties of manganese doped ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel technique // Superlattices and Microstructures. – 2013. – Vol. 60. – P. 139–147.

42 Lia J., Fana H., Chenb X., Caoc Z. Structural and photoluminescence of Mn-doped ZnO single-crystalline nanorods grown via solvothermal method // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2009. – Vol. 349 № 1–3. – P. 202–206.

43 Bochev B., Yordanov G. Room temperature synthesis of thioglycolate-coated zinc sulfide (ZnS) nanoparticles in aqueous medium and their physicochemical characterization // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2014. – Vol. 441. – P. 84–90.

44 Moussaoui M., Saoudi R., Lesnichiy I. V., Tishchenko A. V. Optical measurements of ZnS nanoparticles aqueous solution // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2011. – Vol. 112 № 11. – P. 1792–1795.

45 Mirzadeh S., Darezereshki E., Bakhtiari F., Fazaelipoor M. H.,. Hosseini M. R Characterization of zinc sulfide (ZnS) nanoparticles Biosynthesized by Fusarium oxysporum // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2013. – Vol. 16 № 2. – P. 374–378.

46 Pathak C. S., Mishra D. D., Agarwala V., Mandal M. K. Optical properties of ZnS nanoparticles produced by mechanochemical method // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38 № 8. – P. 6191–6195.

47 Pathak C. S., Mishra D. D., Agarwala V., Mandal M. K. Optical properties of ZnS nanoparticles prepared by high energy ball milling // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2013. – Vol. 16 № 2. – P. 525–529.

48 Reddy D. A., Divya A., Murali G., Vijayalakshmi R.P., Reddy B.K. Synthesis and optical properties of Cr doped ZnS nanoparticles capped by 2-mercaptoethanol // Physica B: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 406 № 10. – P. 1944–1949.

49 Warada H. C., Ghosha S. C., Hemtanona B., Thanachayanontb C., Duttaa J. Luminescent nanoparticles of Mn doped ZnS passivated with sodium hexametaphosphate // Science and Technology of Advanced Materials. – 2005. – Vol. 6 № 3–4. – P. 296–301.

50 Komada S., Kobayashi T., Arao Y., Tsuchiya K., Mori Y. Optical properties of manganese-doped zinc sulfide nanoparticles classified by size using poor solvent // Advanced Powder Technology. – 2012. – Vol. 23 № 6. – P. 872–87**6**.

51 Peng W. Q., Cong G. W., Qu S. C., Wang Z. G. Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles // Optical Materials. – 2006. – Vol. 29 № 2–3. – P. 313–317.

52 Bia C., Pana L., Xua M., Yina J., Qina L., Liub J., Zhuc H., Xiaoc J. Q. Synthesis and characterization of Co-doped wurtzite ZnS nanocrystals // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – Vol. 116 № 2–3. – P. 363–367.

53 [Liu S., Li H., Yan L. Synthesis and photocatalytic activity of three-dimensional ZnS/CdS composites // Materials Research Bulletin. – 2013. – Vol. 48 № 9. – P. 3328–3334.]

54 Praus P., Reli M., Koci K., Obalova L. Photocatalytic reactions of nanocomposite of ZnS nanoparticles and montmorillonite // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 275. – P. 369–373.

55 Sharma M., Jain T., Singh S., Pandey O. P. Photocatalytic degradation of organic dyes under UV–Visible light using capped ZnS nanoparticles // Solar Energy. – 2012. – Vol. 86 № 1. – P. 626–633.

56 Lu X., Liu Z., Zhu Y., Jiang L. Sonochemical synthesis and photocatalytic property of zinc oxide nanoparticles doped with magnesium(II) // Materials Research Bulletin. – 2011. – Vol. 46. – P. 1638–1641.

57 Patila R. S., Kokate M. R., Shinde D. V., Kolekar S. S., Han S. H. Synthesis and enhancement of photocatalytic activities of ZnO by silver nanoparticles // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2014. – Vol. 122. – P. 113–117.

58 Sun L., Zhao D., Song Z., Shan C., Zhang Z., Li B., Shen D. Gold nanoparticles modified ZnO nanorods with improved photocatalytic activity // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 363 № 1. – P. 175–181.

59 Ashoka S., Chithaiah P., Thipperudraiah K. V., Chandrappa G. T. Nanostructural zinc oxide hollow spheres: A facile synthesis and catalytic properties // Inorganica Chimica Acta. – 2010. – Vol. 363. – P. 3442–3447.

60 Hosseini-Sarvari M., Razmi Z., Doroodmand M. M. Palladium supported on zinc oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, and application as heterogeneous catalyst for Mizoroki–Heck and Sonogashira reactions under ligand-free and airatmosphere conditions // Applied Catalysis A: General. – 2014. – Vol. 475. – P. 477–486.

61 Nair M. G., Nirmala M., Rekha K., Anukaliani A. Structural, optical, photo catalytic and antibacterial activity of ZnO and Co doped ZnO nanoparticles // Materials Letters. – 2011. – Vol. 65 № 12. – P. 1797–1800.

62 Moritz M., Geszke-Moritz M. The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles // Chemical Engineering Journal. – 2013. – Vol. 228. – P. 596–613.

63 Huh A. J., Kwon Y. J. "Nanoantibiotics": A new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era // Journal of Controlled Release. – 2011. – Vol. 156 № 2. – P. 128–145.

64 Gordon T., Perlstein B., Houbara O., Felner I., Banin E., Margel S. Synthesis and characterization of zinc/iron oxide composite nanoparticles and their antibacterial properties // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2011. – Vol. 374. – P. 1–8.

65 Bamwenda G.R., Tsubota S., Nakamura T., Haruta M. Photo assisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au/TiO_2 and Pt/TiO_2 // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1995. – Vol. 89. –P. 177–189.