Laserska sinteza nanočestica u tekućinama

Budimlija, Ognjen

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:576494

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Ognjen Budimlija

Laserska sinteza nanočestica u tekućinama

Diplomski rad

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: PROFESOR FIZIKE

Ognjen Budimlija

Diplomski rad

Laserska sinteza nanočestica u tekućinama

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Nikša Krstulović

Ocjena diplomskog rada _____

Povjerenstvo:
1. _____
2. _____
3. _____
4. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2015.

Zahvale

Nisam znao kako ću pa sam odlučio to učiniti kronološki. Hvala roditeljima i sestri na svemu što su mi pružili i čemu su me naučili tijekom odrastanja i školovanja. Hvala Tamari na onom što sam ja kad sam kraj nje. Hvala profesoru Planiniću na nevjerojatnoj motivaciji koju je izazvao svojim predavanjima na početku mog studija. Hvala Ivi i Karli na prijateljstvu i pomoći tijekom studiranja. Naposlijetku hvala mentoru Nikši na velikoj pomoći u izradi rada i dodatnoj motivaciji za znanstvenim radom koju sam stekao radeći s njim. Također hvala i profesorici Sušac na podršci i konstruktivnim kritikama, kako tijekom studiranja, tako i prilikom pisanja metodičkog dijela ovog rada.

Sažetak

Nanočestice su strukture koje su na neki način spona između atoma i molekula s jedne i čvrstog tijela s druge strane. Ono što ih čini drugačijima je omjer površine i volumena, koji je vrlo velik za razliku od čvrstih tijela. Iz tog razloga imaju vrlo zanimljiva svojstva te su predmet velikog broja istraživanja.

Laserska ablacija ima vrlo velik potencijal za sintezu nanočestica zbog mnogih prednosti u odnosu na druge komplementarne metode. Laserska ablacija nije invazivna te ne proizvodi okolišu nepovoljne nusprodukte. Također, količina materijala potrebnog za proizvodnju nanočestica znatno je manja nego prilikom korištenja kemijskih metoda te nisu potrebne nikakve pripremne radnje koje prethode sintezi. Nadalje, laserska ablacija omogućuje sintezu nanočestica širokog spektra materijala ili kombinacije materijala budući da je moguće ablatirati velik broj različitih materijala u također velikom broju različitih tekućina. Problem ove tehnike je što još nije dovoljno istražena te nije u potpunosti poznata cijela teorijska slika samog procesa. Stoga su potrebna još mnoga istraživanja kako bi se mogli dokučiti uvjeti za pripremu standardiziranih nanočestica.

U ovome smo se radu bavili sintezom nanočestica ZnO u destiliranoj vodi pomoću laserske ablacije. ZnO je poluvodič koji je zbog svojih svojstava vrlo zanimljiv u raznim primjenama, od prehrambene i kozmetičke industrije do primjena u energetici i medicini. U ovome smo radu analizirali vezu nekih uvjeta ablacije (valna duljina i energija lasera, te broj pulseva) s veličinom i strukturom dobivenih nanočestica.

Za neke parametre smo dobili dobro definirane sferne strukture promjera oko 115 nm čija je distribucija po veličinama najbolje odgovarala Gauss prilagodbi, dok smo za druge parametre dobili drugačije strukture, poput nanomreža i krhotina.

Abstract

Nanoparticles are structures which are in between molecules and bulk materials, so they show very interesting and unique properties which can't be found in bulk. Property which differs them the most is surface to volume ratio, which is very high, contrary to bulk. For that reason they have some interesting properties and are an object of large number of studeis.

Laser ablation has very high potential for nanoparticle synthesis due to it's advantages in comparison to other complementary methods. It's not invasive and doesn't produce materials which are hazardous for environment. Also, the amount of needed material is quite lower comparing to chemical methods and no preparation work is needed before synthesis. Laser ablation also enables production of very large spectrum of materials, as one can do it with a lot of different materials in a lot of different liquids. The problem of this technique is that it's not yet researched enough, so the whole theoretical background is yet somewhat unknown. That's why a lot of research is still needed to be done, so the conditions for preparation of standardized nanoparticles could be reached.

In this work we were working on synthesis of ZnO nanoparticles in distilled water. ZnO is semiconductor which due to it's properties has a great potential in various fields, from food and cosmetic industry to applications in energetics and medicine. We analyzed relationship between some of the parameters of ablation (laser wavelength, energy and number of pulses) with size and structure of produced nanoparticles.

For some parameters we got nicely defined spherical structures with diameter of approximately 115 nm with size distribution that fits best with Gaussian fit. For some other parameters we got different structures, like nanowires and debris.

Sadržaj

Sažetak i

Abstract ii

1 Uvod 1

1.1 Interakcija mete i laserske zrake 2

1.2 ZnO nanočestice 7

1.3 Interakcija svjetlosti i nanočestica 9

1.4 SEM mikroskopija 13

2 Eksperimentalni postav 16

2.1 Eksperimentalni postav za lasersku ablaciju u tekućinama 16

2.2 Eksperimentalni postav za mjerenje fotoapsorpcijskog spektra 17

3 Rezultati mjerenja 19

3.1 Fotoapsorpcija 19

3.2 SEM 25

4 Diskusija 31

5 Zaključak 33

6 Metodički dio – laseri 34

6.1 Uvodni dio sata 34

6.2 Središnji dio sata 35

6.3 Završni dio sata 38

7 Literatura 40

1 Uvod

Laserska ablacija je fizikalni proces odstranjivanja materijala s površine mete kad se meta ozrači laserskom zrakom. Laserska ablacija se može vršiti u tekućinama, plinovima ili vakuumu. Ovisno o vrsti mete, laserska ablacija se dijeli u dvije grupe: laserska ablacija tekućina u tekućinama ili plinovima, gdje je meta tekućina, i laserska ablacija čvrstih tijela u tekućinama ili plinovima, gdje je meta čvrsto tijelo [1]. U ovome radu bavili smo se ablacijom metalnih meta u tekućinama. Mete koje su bile podvrgnute ablaciji bili su čisti ZnO i ZnO dopiran s 2% Al_2O_3, a tekućina u kojoj se nalazila meta je bila destilirana voda.

Laserska ablacija je razvijena 1960-ih godina [2] i već se godinama koristi kao način proizvodnje nanomaterijala i nanostruktura. Prvi rad na temu laserske ablacije čvrstog tijela u tekućini su 1987. godine objavili Patil i suradnici [3]. Broj članaka objavljenih na ovu temu se tijekom 2000-tih godina povećao 15 puta [4]. Neka svojstva koja ovu metodu čine zanimljivom su jednostavnost korištenja, čistoća dobivenih nanomaterijala i povoljniji utjecaj na okoliš u odnosu na druge komplementarne tehnike. Za razliku od kemijskih metoda dobivanja nanomaterijala, laserska ablacija nije invazivna te ne proizvodi okolišu nepovoljne nusprodukte. Također, količina materijala potrebnog za proizvodnju nanočestica znatno je manja nego prilikom korištenja kemijskih metoda te nisu potrebne nikakve pripremne radnje koje prethode sintezi [5]. Nadalje, laserska ablacija omogućuje sintezu nanočestica širokog spektra materijala ili kombinacije materijala budući da je moguće ablatirati sve metale te brojna stakla, plastike, kompozite, itd. Konvencionalne tehnike često su ograničene na vrlo mali broj materijala ili su pak prilagođene sintezi nanočestica samo jednog materijala.

Nanočestice proizvedene uobičajenim procesima kondenzacije atoma i molekula u plinovitom stanju često aglomeriraju u mikropraške koji su potom teško redisperzibilni u tekućinama. Proizvodnja koloidnih otopina nanočestica je dobro razvijena korištenjem metoda kemijske sinteze, no problem bi mogle stvarati moguće nečistoće zbog korištenja kemikalija. Laserska ablacija u tekućinama doskače tim problemima, jer se pritom stvaraju nabijene nanočestice, čiji visok zeta potencijal (ζ) doprinosi visokoj stabilnosti otopine zbog međusobnog dugodosežnog Coulombskog odbijanja te ne zahtijeva korištenje kemikalija kao prekursora sinteze pa stoga nije potrebno dodatno pročišćavanje krajnje koloidne otopine nanočestica. Laserska ablacija može biti korištena u mnogim kombinacijama nanomaterijala i tekućina te stvara otopine koje se ne mogu udisati poput

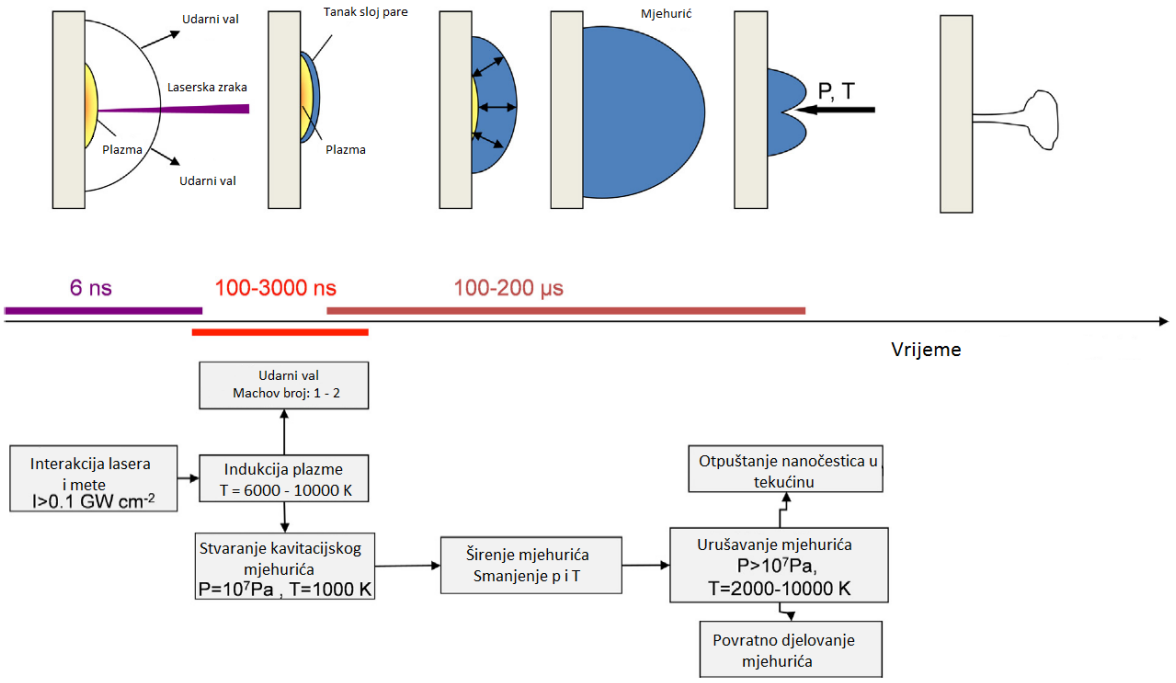
prašaka, što doprinosi sigurnosti radnika u laboratoriju [4]. Spomenuti zeta potencijal jest potencijal preko granice faza svih čvrstih tijela i tekućina. Osobito se odnosi na potencijal difuznog sloja iona koji okružuju nabijenu koloidnu česticu i koji je velikim dijelom odgovoran za stabilnost koloida. Također se naziva i elektrokinetički potencijal [6].

1.1 Interakcija mete i laserske zrake

Ablacija može biti karakterizirana termičkim ili ne-termičkim procesima, a ponekad i kombinacijom obaju, što ovisi o valnoj duljini λ_L i duljini laserskog pulsa τ_L [7] te energiji i toku laserskog pulsa (uvjetima fokusiranja). Kod termičke ablacije, elektroni mete apsorbiraju upadne fotone, što dovodi do stvaranja plina vrućih nosioca koji potom energiju prenose na ione rešetke emisijom fonona. Ioni i elektroni naposljetku postižu ravnotežu pri kojoj je temperatura elektrona (T_e) jednaka temperaturi rešetke (T). Proces se odvija u vremenu $\tau_E = 10^{-12} - 10^{-11} s$ [1, 8]. Fazne promjene mogu biti opisane termičkim mehanizmima. Kod kratkih pulseva ($\tau_L \leq 10^{12} s$), materijal se nalazi u vrlo neravnotežnom stanju i $T_e \gg T$. U tom slučaju vrijeme potrebno za strukturne promijene (τ_M) određuje jesu li termički mehanizmi uključeni ($\tau_M \gg \tau_E$) ili ne ($\tau_M < \tau_E$) [1, 9].

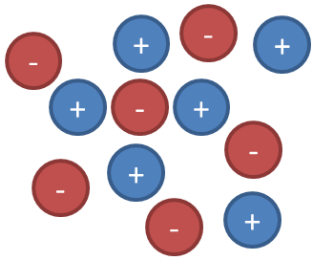
Laserska ablacija u tekućinama (engl. *Laser Ablation in Liquids*, LAL) je karakterizirana optičkom emisijom iz plazme te stvaranjem udarnog vala i kavitacijskog mjehurića. Nakon interakcije mete i lasera dolazi do razbijanja veza u meti i stvaranja plazme, nakon čega slijedi stvaranje udarnog vala, ekspanzija i hlađenje plazme te stvaranje, ekspanzija i urušavanje kavitacijskog mjehurića. Nakon urušavanja mjehurića, nanočestice stvorene prilikom hlađenja plazme difundiraju u tekućinu. Detaljnije o ovim procesima može se naći u [10].

Kad laserska zraka dođe do mete, elektroni bivaju izbačeni uslijed jedno ili višefotonske ionizacije te kao posljedica apsorpcije fotona zbog inverznog zakočnog zračenja (*inverznog Bremsstrahlunga*). Nakon elektrona metu napuštaju ioni, atomi i molekule tvoreći gusti oblak plazme čija se gustoća mijenja u prostoru i vremenu. Na početku nastaje vrlo gusta i vruća plazma koja adijabatski ekspandira supersoničnom brzinom noseći udarni val kroz okolnu tekućinu te potom usporava dok plazma ne nestane [10]. Udarni val koji pritom nastaje dodatno povećava tlak u plazmi, što dovodi do povećanja temperature. Stoga, udarni val, kreiran supersoničnom ekspanzijom, dovodi plazmu do stanja više temperature, tlaka i gustoće od onog prvotno nastalog u interakciji lasera i mete [11]. Vremenska evolucija plazme je prikazana na slici 1, koja je preuzeta iz [10].



Slika 1. Vremenska evolucija plazme. Preuzeto iz [10]

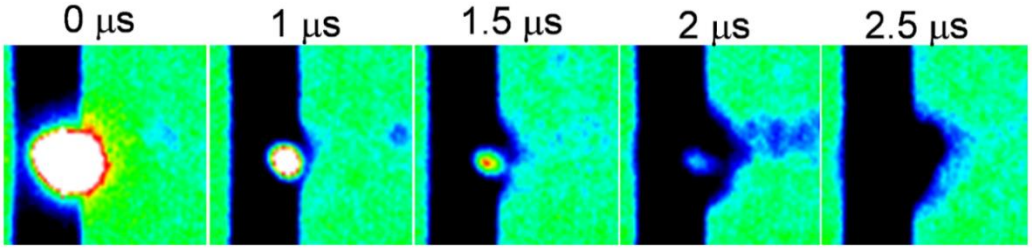
Glavni učinak prisutnosti tekuće okoline je zadržavanje vruće plazme u malom prostoru dulje vrijeme [1] u odnosu na ablaciju u vakuumu i plinovima. Brzina ablacije u tekućini je mnogo veća od one u vakuumu ili plinu. Razlog tomu je upravo ograničenje uzrokovano okolnom tekućinom koje omogućava postizanje viših vrijednosti sva tri bitna parametra: temperature, tlaka i gustoće [2]. Zbog niske kompresibilnosti tekućine, plazma se nalazi zatvorena tako da ima gustoću reda veličine 10^{20} cm^{-3} i stupanj ionizacije gotovo 1*. U takvim uvjetima ioni i atomi koji čine plazmu zadovoljavaju Debye – Hückelovu teoriju pa su stoga najviši nivoi pobuđenja zabranjeni i prevladavajući proces je radijativna rekombinacija [10]. Debye – Hückelova teorija o strukturi elektrolita bazira se na pretpostavci da su jaki elektroliti u potpunosti disocirani na ione. Pritom se oko pozitivnih čestica (kationa) formiraju negativne čestice (anioni), a oko aniona se formiraju kationi i tako se stvaraju elektronski oblaci [12]. Shematski prikaz je vidljiv na slici 2.



Slika 2. Raspodjela prema Debye - Huckel teoriji

* stupanj ionizacije je omjer četica koje su ionizirane u odnosu na ukupan broj čestica.

Kao posljedica toga što nisu svi nivoi pobuđenja dozvoljeni, ekscitacija i de-ekscitacija su zamijenjeni ionizacijom i rekombinacijom. Temperatura laserski proizvedene plazme u vodi je 4000 – 6000 K. Istraživanje u radu [10] je pokazalo kako se intenzitet emisijskog spektra plazme povećava vrlo brzo te potom eksponencijalno pada sve dok plazma ne nestane. S druge pak strane, temperatura plazme je otprilike stalna kroz cijeli period njenog postojanja, što je zaključeno analizom sjenograma sa slike 3. Primijećeno je također da se plazma hladi izvana prema unutra ljusku po ljusku. S obzirom na to da je temperatura središta plazme stalna, nanočestice koje se stvaraju su približno jednake veličine i oblika, koji pak ovise o eksperimentalnim uvjetima. S obzirom na to da voda ima visok toplinski kapacitet, izmjena topline između plazme i vode se odvija vrlo brzo. Stoga se ablatirani materijal hladi prvo rekombinacijom, a potom stvaranjem nanočestica, što se događa unutar prvih desetak nanosekundi nakon laserskog pulsa pa do potpunog nestanka plazme [10]. Pri interakciji lasera i mete može se primijetiti elektromagnetsko zračenje. Razlog tomu su ioni koji se prilikom nastanka nalaze u vrlo pobuđenom stanju te pri prijelazu u osnovna kvantna stanja emitiraju elektromagnetsko zračenje (optički emisijski spektar) [2].

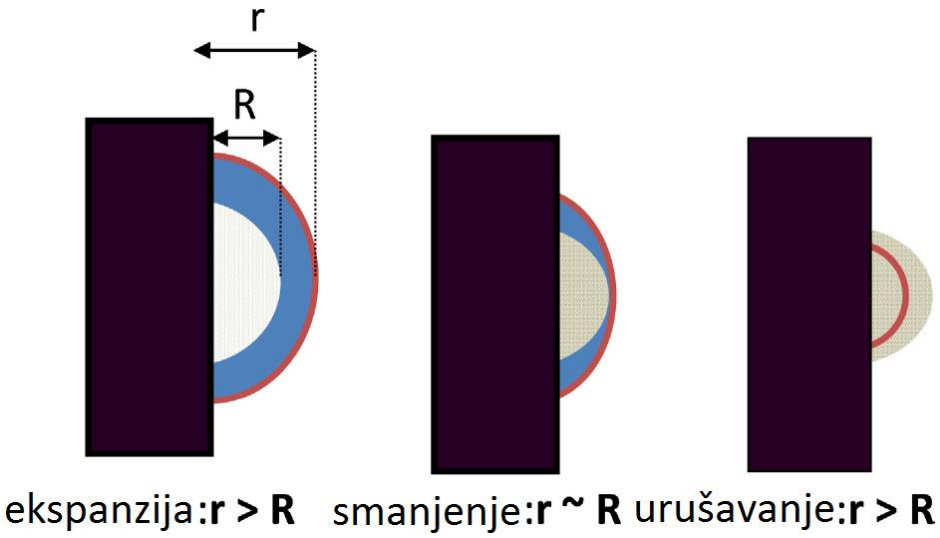


Slika 3. Vremenska evolucija plazme snimljena sjenografom. Preuzeto iz [10]

Zbog izmjene topline, tekućina koja je u kontaktu s plazmom isparava, te se oko plazme stvara tanak sloj pare. Taj se sloj širi u svim smjerovima pa tako širenjem u tekućinu stvara kavitacijski mjehurić, a istodobno zarobljuje plazmu. Mjehurić se obično raspada nakon nekoliko stotina mikrosekundi, što je dva reda veličine dulje od vremena života plazme i ovisi o eksperimentalnim uvjetima, poput valne duljine i energije lasera, duljine trajanja pulsa, vanjskog tlaka itd. [10].

Nakon što mjehurić nastane, ablatirani materijal biva uvučen u šupljinu prilikom ekspanzije mjehurića. Brzina ekspanzije mjehurića je veća od brzine ablacije pa se gotovo sav ablatirani materijal nalazi u šupljini unutar mjehurića. U maksimumu ekspanzije, mjehurić ima dvostruko veći volumen nego na početku (nakon hlađenja plazme). Nakon toga mjehurić se počinje smanjivati otprilike jednakom brzinom kojom se i povećavao.

Nastale nanočestice se ponašaju kao oblak plina, ali veće gustoće od pare koja ih okružuje te djelomično nabijene, što ih čini manje kompresibilnima od pare. Stoga u jednom trenutku prilikom smanjivanja mjehurića, čestice zauzimaju veći volumen od samog mjehurića te difundiraju u tekućinu [10]. Prikaz evolucije kavitacijskog mjehurića dan je na slici 4. Prilikom urušavanja kavitacijskog mjehurića kreira se još jedan udarni val, zbog nagle promjene tlaka. Taj drugi udarni val također može biti izvor stvaranja nanočestica (tzv. *hammer effect*).



Slika 4. Vremenska evolucija kavitacijskog mjehurića. Preuzeto iz [10]

Prilikom laserske ablacije u tekućini moguće su četiri vrste kemijskih reakcija. Prva se događa unutar plazme. S obzirom na to da je plazma u stanju vrlo visoke temperature i tlaka, to može dovesti do stvaranja visokotemperaturnih reakcija između ablatiranih čestica mete. Druga vrsta reakcije koja se također odvija u plazmi je reakcija između ablatiranih čestica mete i tekućine. Visoka temperatura i tlak kreirane plazme dovodi do pobuđenja i isparavanja tekućine na granici plazme i tekućine, što dovodi do stvaranja nove plazme koju čine čestice tekućine na spomenutoj granici. S obzirom na to da se ova plazma generira kasnije kao posljedica prvotne plazme inducirane laserom, ova se plazma zove "plazmom inducirana plazma". Ove dvije plazme vrlo lako interagiraju, što dovodi do interakcija između čestica mete i tekućine. Treća vrsta reakcija se događa izravno na granici laserom inducirane plazme i tekućine, jer visoka temperatura, tlak i gustoća plazme predstavljaju dobre preduvjete za visokotemperaturne kemijske reakcije između ablatiranog materijala i tekućine. Četvrta reakcija se događa u tekućini. Visok tlak na granici plazme i tekućine izbacuje neke čestice mete u tekućinu te se potom u tekućini događaju kemijske reakcije između ablatiranih čestica i tekućine. Činjenica da se 3 od 4

reakcije odvijaju između mete i tekućine otvara mogućnost razvoja novih vrsta materijala kombiniranjem različitih meta i tekućina [11].

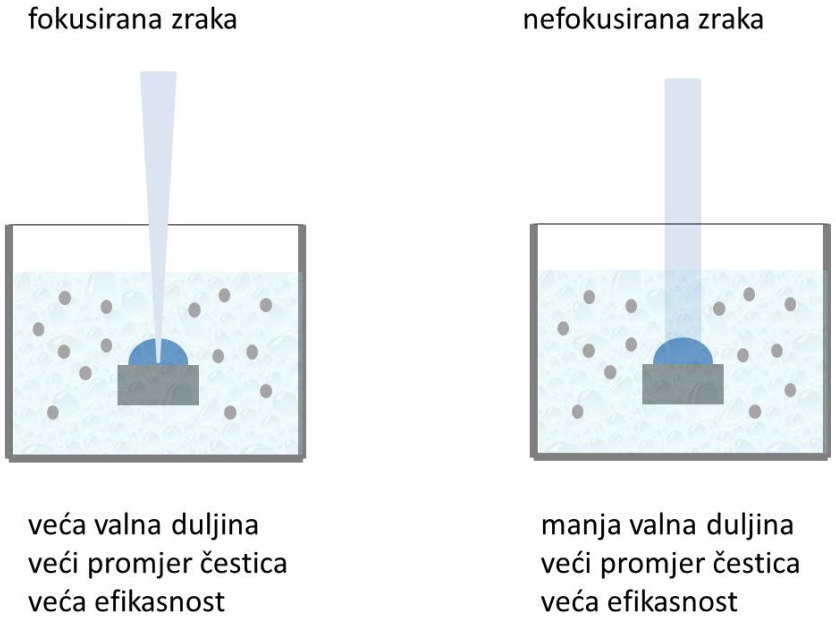
Posljednji stadij prije nestanka plazme je hlađenje i kondenzacija čestica. Općenito, moguća su dva događaja. Dio čestica se nakon kondenzacije taloži natrag na površinu mete. Ta se činjenica koristi u razvoju novih metoda laserske depozicije. Drugi dio čestica nakon kondenzacije disperzira u okolnu tekućinu, što je osnova sinteze nanočestica u tekućinama. [11].

Prilikom sinteze nanočestica vrlo je bitno kontrolirati njihovu veličinu, jer ona utječe na mnoga svojstva, poput optičkih i katalitičkih svojstava. Kako bi se optimizirala laserska proizvodnja nanočestica, potrebno je istražiti utjecaj pojedinih parametara na veličinu proizvedenih nanočestica. Neki od parametara su: valna duljina, energija, tok i duljina laserskog pulsa, broj pulseva, dubina vode iznad mete, itd. Upravo neki od tih parametara su bili proučavani u ovom radu.

Ovisnost veličine nanočestica o valnoj duljini lasera je prvi put istraživana od strane Jeona i Yeha [13] na primjeru srebrne mete. Njihovi su rezultati pokazali da su veličina i efikasnost proizvodnje nanočestica bili veći kada su koristili zraku manje valne duljine, što je u skladu s rezultatima laserske ablacije u zraku, jer fotoni manje valne duljine imaju veću energiju. Takeshi Tsuji je sa svojim timom [1] htio provjeriti navedeno te je došao do drugačijih rezultata. Oni su dobili suprotnu ovisnost - pri većim valnim duljinama dobili su veće nanočestice. Efikasnost je također bila veća s povećanjem valne duljine laserske zrake. No, za razliku od Jeona i Yeha koji su koristili nefokusiranu zraku, Tsuji je koristio fokusiranu zraku. Pri ponovljenom eksperimentu s nefokusiranom zrakom, Tsuji je dobio rezultate slične onima Jeona i Yeha. Zaključci ova dva rada su grafički sumirani na slici 5.

Nefokusirane zrake imaju manji tok na površini mete od fokusiranih. Zaključeno je da pri manjim tokovima efikasnost proizvodnje i veličina nanočestica rastu sa smanjenjem valne duljine, dok je pri višim tokovima suprotno. Očito je da postoji faktor vezan uz lasersku ablaciju u tekućinama koji čini razliku pri visokim tokovima, u odnosu na ablaciju u zraku. Jedno je objašnjene da dio nanočestica koje se nađu na putu sljedećoj laserskoj zraci apsorbira njenu energiju. Naime, u tekućini je, za razliku od zraka, brzina nastalih čestica manja te se dulje zadržavaju u blizini mete, što znači da će veći broj njih biti na putu nadolazeće laserske zrake. S obzirom na apsorpciju, energija laserske zrake koja dođe do mete je manja nego bi to bio slučaj u zraku. Također, postojeće nanočestice se prilikom apsorpcije energije mogu raspršiti na još manje konstituente, što znači da će veličina nastalih nanočestica biti manja. Pri manjim tokovima, količina ablatiranog materijala je

manja pa je efekt zanemariv no pri višim tokovima količina nastalih nanočestica je znatno veća pa je i apsorpcija veća. To objašnjava razliku u opažanjima pri niskim i visokim tokovima.



Slika 5. Razlika u ablaciji između fokusirane i nefokusirane zrake

Nanočestična apsorpcija laserske zrake se dijeli na dvije vrste: interpulsna i intrapulsna. Pri interpulsnoj apsorpciji čestice nastale prilikom prvog pulsa apsorbiraju energiju idućeg pulsa. Pri intrapulsnoj čestice nastale na početku pulsa apsorbiraju energiju tijekom trajanja tog istog pulsa. Doprinos svake od njih se razlikuje u tomu što je efikasnost interpulsne veća što je veći broj čestica u otopini, dok je efikasnost interpulsne stalna [1].

1.2 ZnO nanočestice

ZnO je poluvodič n-tipa zbog šupljina koje stvara kisik i intersticijskih Zn iona koji predstavljaju donore u ZnO rešetci. ZnO ima širok energetski procjep (3,37 eV) i visoke energije vezanja ekscitona (60 meV), što ga čini dobrim kandidatom za korištenje u ekscitonskim laserima. ZnO također posjeduje i nisku dielektričnu konstantu, visoku kemijsku stabilnost i dobra fotoelektrična i piezoelektrična svojstva.

Zbog navedenih svojstava upotreba ZnO-a je raznovrsna: UV laseri [14], LED [15], solarne ćelije [16], nanogeneratori [17], plinski senzori [18], fotodetektori [19], fotokatalizatori [20], proizvodnja gume, filtera za cigarete, kao dodatak prehrani. Zbog antibakterijskih svojstava ima mnoge primjene u medicini. Također se koristi i kao zaštita

od UV zračenja u kozmetici i izradi naočala, a ima i antikorozivna svojstva pa se stoga koristi i u raznim premazima za metale.

Općenito, nanomaterijali su vrlo zanimljivi, jer imaju drugačija optička i katalitička svojstva od čvrstih tijela. Za proizvodnju ZnO nanostruktura, poput nanocijevi, nanoigala, nanoremena, struktura oblika cvijeta, tornja itd., se i dalje pretežno koriste tehnike isparavanja pri visokim temperaturama ili tehnike kemijske sinteze. No, one imaju svoje nedostatke, poput vrlo ograničavajućih uvjeta koje moraju zadovoljiti supstrati koji se koriste u takvim metodama. Stoga je i dalje vrlo velik izazov izrada poluvodičkih nanočestica s kontroliranim parametrima za korištenje u optici, optoelektronici i spintronici. LAL je vrlo jednostavna metoda za dobivanje vrlo čistih nanočestica, stoga je mnogo radova izrađeno na tu temu. Kratak pregled dijela radova vezanih uz sintezu ZnO nanočestica putem LAL je dan u tablici 1.

Laser	Meta	Tekućina	Veličina i oblik nanočestica	Fotoapsorpcijski spektar	Referenca
Nd:YAG, 1064 nm 10 Hz, 10 ns, 70 mJ/puls, 30 min	Zn	Čista voda, Natrijev dodecil-sulfat (SDS)	Ovisno o koncentraciji SDS-a veličina i širina distribucije se mijenjaju: veća koncentracija SDSa, uža distribucija i manja veličina čestica (44,5 nm → 18,1 nm)	2 apsorpcijska maksimuma ovisno o koncentraciji SDS-a. 350 nm (čista voda) 242 nm (visok udio SDS-a)	[21]
Nd:YAG, 1064 nm 10 Hz, 6 ns, 100 mJ/puls	Zn	Dvostruko destilirana voda	Oblik čestica ovalan Veličina (21,9 ±10,6) nm - dulja os Široka distribucija veličina	Nema maksimum, već rame koje naglo pada na 330 nm	[22]
Nd:YAG, 1064 nm 10 Hz, 10 ns, 1,5 mJ/puls, 20 min	Zn	Destilirana voda	Oblik nepravilan, struktura amorfna Prilikom tretiranja ultrazvukom nastale nanočestice su imale sferni oblik	Slaba apsorpcija. Bolja apsorpcija je primijećena prilikom tretiranja otopine ultrazvukom	[23]
Nd:YAG, 1064 nm, 532 nm, 10 Hz, 6 ns, 470 - 1500 mJ/puls	Zn	Deionizirana voda	532 nm oblik sferni 1064 nm sferni i oblik lista, veličina 30 – 120 nm. Povećanjem energije smanjila se veličina i suzila distribucija	Apsorpcija u pojasu od 292 – 323 nm	[24]
Nd:YAG, 355 nm, 10 Hz, 5 ns, 5 mJ/puls, 2h	Zn i sinterirani ZnO	SDS	Zn meta: veličina 39 nm (XRD + Scherrer) ZnO meta: veličina 64nm (XRD + Scherrer) TEM: veličina 30 – 60 nm za obje mete	Rame na 350 nm. Od 350 – 600 nm je rep → veće čestice i aglomerati (μm)	[25]

Nd:YAG, 355 nm, 10 Hz, 7 ns, 100 mJ/puls	Zn	Deionizirana voda HCl NaOH NaCl	Veličine Voda: (23 ± 11) nm HCl: (15 ± 6) nm NaOH: (20 ± 8) nm NaCl: (26 ± 15) nm	HCl i NaOH: veća apsorpcija u UV → manje veličine nanočestica NaCl manja i šira krivulja → veće čestice i aglomerati	[26]
Nd:YAG, 532 nm, 355 nm, 10 Hz, 8 ns, 5 ns 60-100mJ/puls (532) 25-70 mJ/puls (355)	Zn	SDS	532: oblik: sfera, veličina: 13 nm – 18 nm 355: oblik: sjeme (25x40 nm), bodež (12x60 nm), sfera (10 nm). Distribucija: Gauss. Veličina ovisna o energiji – veća energija, manja veličina	2 maksimuma: 365 nm (ZnO) i 490 nm (ZnOOH) Veća energija, više ZnOOH, a manje ZnO.	[27]
Nd:YAG, 532 nm, 10 Hz, 5 ns, 0,5 – 6 J/cm^2	Zn	Voda	Oblik: sfera Veličina: 5 – 10 nm	Rame na 350 nm	[28]
Nd:YAG, 1064 nm, 10 Hz, 10 ns	Zn	Destilirana voda	Oblik: sfera Veličina se smanjuje s trajanjem ablacije: 26,4 nm (10 min) → 12,6 nm (50 min).	10 i 20 min maksimum na 263 nm (SPR) Rame na 344 – 354 nm (eksciton)	[29]
Nd:YAG, 1064 nm, 10 Hz, 5-7 ns 1 W	Zn	Deionizirana voda 4 surfaktanta	Oblik: sferni Distribucija veličina vrlo široka, srednje vrijednosti 12 nm – 40 nm	Transmitancija pokazuje rame na 360 nm	[30]

Nd:YAG, 1064 nm, 15 Hz, 7 ns 0,25 – 1 GW/cm^2 3 – 60 min	Zn	Destilirana voda Etanol	Veličina 10 nm (voda) i 16 nm (etanol) Oblik: Sfera	Apsorpcija na 350 nm (eksciton)	[31]
Nd:YAG, 355 nm, 10 Hz, 5 ns 50 mJ / puls	Zn	Deionizirana voda Izopropanol Aceton	Voda i izopropanol: sfera (14 nm – 20 nm) Aceton: Sfera (100 nm) i oblik trobocita (40nm x 1μm)	Voda: apsorpcijski maksimum na 355 nm Izopropanol: 346 nm i 274 nm	[32]
Copper vapor laser 510 nm, 578 nm, 10-15 Hz, 20 ns, 20 W	Zn	SDS AOT	Oblik sferni, veličina 40-50 nm i veliki kompleksi nedefiniranog oblika 100-400 nm	Voda i određene otopine ADA-a i AOT-a daju rame na 280 – 380 nm (ekscitoni)	[33]
Nd:YAG, 532 nm, 10 Hz, 5 ns 20 - 150 J / puls, 10 min	Zn	Deionizirana voda	Veličina ovisna o energiji: manja energija → 40 - 55 nm veća energija → 15 nm	Apsorpcija nakon 3,3 eV Veća energija uzrokuje pomak prema nižim valnim duljinama → manje čestice	[34]
Nd:YAG, 1064, 532, 355 nm, 10 Hz 50 - 130 J / puls, 10 – 40 min	Zn	Deionizirana voda	Sfera veličine 20 nm (1064 i 532 nm) Nanožice dijametra 4 nm (355 nm)	Rame na 330 – 370 nm Dulje vrijeme – veća apsorpcija 355 nm ima širi procjep i pomak prema plavom dijelu → manje nanočestice	[35]

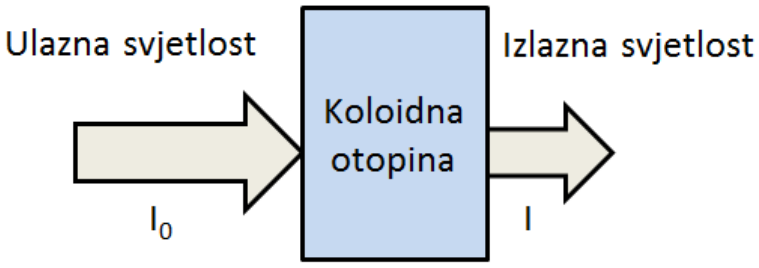
Tablica 1. Pregled literature

1.3 Interakcija svjetlosti i nanočestica

Mie teorija predstavlja rješenje Maxwellovih jednadžbi za raspršenje svjetlosti na homogenim sfernim česticama čija je veličina usporediva ili veća od valne duljine svjetlosti. Kad je veličina čestica mnogo manja od valne duljine svjetlosti, dominantan proces je Rayleighevo raspršenje. Prilikom Rayleighevog raspršenja dolazi do polarizacije čestice zbog upadnog elektromagnetskog vala, tj. nastaje električni dipol. Oscilirajuće električno polje izaziva oscilacije naboja u čestici, koja postaje novim izvorom zračenja. To zračenje nazivamo raspršenim zračenjem. Rayleigh je pokazao kako je intenzitet raspršene svjetlosti obrnuto proporcionalan četvrtoj potenciji valne duljine ($I \sim 1/\lambda^4$) i proporcionalan šestoj potenciji promjera čestice ($I \sim a^6$). S obzirom na to da se prilikom ovih raspršenja ne mijenja valna duljina čestica, takva se raspršenja nazivaju elastičnim raspršenjima.

Označimo intenzitet svjetlosti koji dolazi do detektora s I_0. Postavimo sada između izvora svjetlosti i detektora koloidnu otopinu. Intenzitet koji dolazi do detektora označimo s I, koji je manji od I_0. Shema je prikazana na slici 6. Smanjenje intenziteta zovemo ekstinkcijom upadne zrake. Ona može biti rezultat apsorpcije ili raspršenja upadne zrake na česticama otopine. Ekstinkcija ovisi o kemijskim svojstvima čestica, njihovoj veličini, obliku, orijentaciji, mediju u kojem se nalaze, broju te polarizaciji i frekvenciji upadne zrake. Veličina kojom opisujemo smanjenje energije pri prolasku kroz koloidnu otopinu je ekstinkcijski udarni presjek, C_{ext}. To je omjer brzine smanjenja energije upadne zrake W_{ext} i intenziteta upadne zrake I_0. Ekstinkcijski udarni presjek je zbroj apsorpcijskog i udarnog presjeka raspršenja [36].

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} \tag{1.1}$$



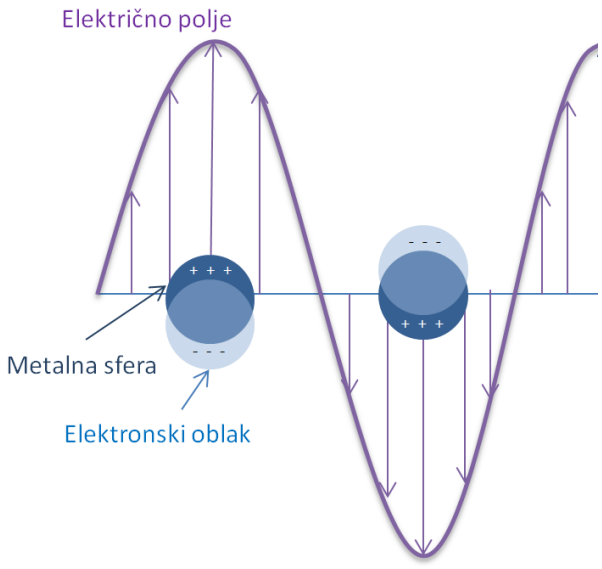
Slika 6. Shema ekstinkcije svjetlosti prolaskom kroz otopinu

1.4 SEM mikroskopija

SEM (engl. *Scanning Electron Microscope*) je vrsta elektronskog mikroskopa koji stvara sliku promatranog objekta skenirajući ga pomoću fokusirane zrake elektrona. Elektroni se uglavnom proizvode termičkom emisijom iz metala. Materijal koji se najčešće koristi je volfram, jer ima vrlo visoku temperaturu taljenja pa se mogu postići visoke temperature i velik broj emitiranih elektrona. Dio uređaja u kojem se stvaraju elektroni naziva se *elektronski top*. Ti se elektroni potom ubrzavaju visokim električnim poljem, prelazeći razliku potencijala od nekoliko V do nekoliko kV, ovisno o postavkama mikroskopa. Tako ubrzani elektroni prolaze kroz optički sustav koji uključuje i magnetske leće te fokusirana zraka upada na promatrani uzorak. Pri interakciji elektrona s uzorkom moguća su tri događaja. Upadni elektroni se mogu elastično odbiti od uzorka. Takvi se elektroni nazivaju elektroni povratnog raspršenja (engl. *Back Scattered Electrons*, BSE). Upadni elektroni također mogu dovesti do izbijanja elektrona iz uzorka. Takvi izbijeni elektroni se nazivaju sekundarni elektroni (SE). Ukoliko je elektron izbijen iz neke od unutarnjih ljusaka, tada drugi elektron iz vanjske ljuske prelazi na upražnjeno mjesto niže energije pritom emitirajući X-zračenje. Za detekciju sva tri događaja postoje detektori iz kojih se prikupljaju informacije te se gradi slika uzorka koja se potom prikazuje na ekranu. Današnji SEM-ovi mogu postići povećanje do 1 000 000 puta te je moguće promatrati uzorke manje od 1 nm.

Plazmoni su kvanti titranja plazme, kao što su fotoni kvanti titranja elektromagnetskog zračenja ili fononi mehanički kvanti titranja kristalne rešetke. Zamislimo vanjsko električno polje koje pomiče sve elektrone u plazmi za određen iznos u odnosu na pozitivnu pozadinu i tako formira makroskopski dipol. Ako sad isključimo to polje, povratna (električna) sila će vratiti elektrone u prvobitni položaj. Tako nastaje kolektivno titranje cijelog kondenzata elektronskog plina, poput titranja plazme. Kvanti takvog titranja zovu se plazmoni.

Površinski plazmoni su koherentne oscilacije elektrona koje postoje na granici dvaju materijala u kojima realni dio dielektrične funkcije mijenja predznak, npr. granica između metala i dielektrika. Kad je frekvencija upadne svjetlosti jednaka vlastitoj frekvenciji titranja površinskih plazmona dolazi do površinske plazmonske rezonancije (engl. *Surface Plasmon Resonance*, SPR). Prikaz oscilacije površinskih plazmona pri interakciji s električnim poljem upadnog elektromagnetskog vala je dan na slici 7.



Slika 7. Oscilacije površinskih plazmona

Ukratko, ako upadno zračenje ima frekvenciju jednaku rezonantnoj frekvenciji površinskih plazmona, dolazi do SPR koje je izvor Rayleighevom raspršenju te zbog toga dolazi do pada intenziteta upadne svjetlosti. Valja napomenuti kako slika procesa koji se događaju prilikom interakcije svjetlosti i čestica nije tako jednostavna i to iz nekoliko razloga. Osim raspršenja moguća je i apsorpcija energije te prijenos dijela energije u materijal, putem primjerice elektron – fonon interakcije, što potom dovodi do neelastičnog raspršenja. Nadalje, veličina čestica nije stalna te postoji mogućnost aglomeracije čestica

što može postati uzrokom drugih vrsta raspršenja, poput Mie raspršenja. Fotoapsorpcija ovisi i o gustoći same koloidne otopine, jer se pri većim gustoćama efektivni udarni presjek detektiran spektrofotometrom čini većim nego što je veličina jedne nanočestice.

Potpuna fizikalna slika i model fotoapsorpcije svjetlosti na nanočesticama ZnO-a još nije u potpunosti razjašnjen. U ovom je radu pretpostavka da je dominantan proces ipak Rayleighevo raspršenje pa ćemo stoga pad intenziteta pripisati raspršenju svjetlosti na površinskim plazmonima zbog SPR-a.

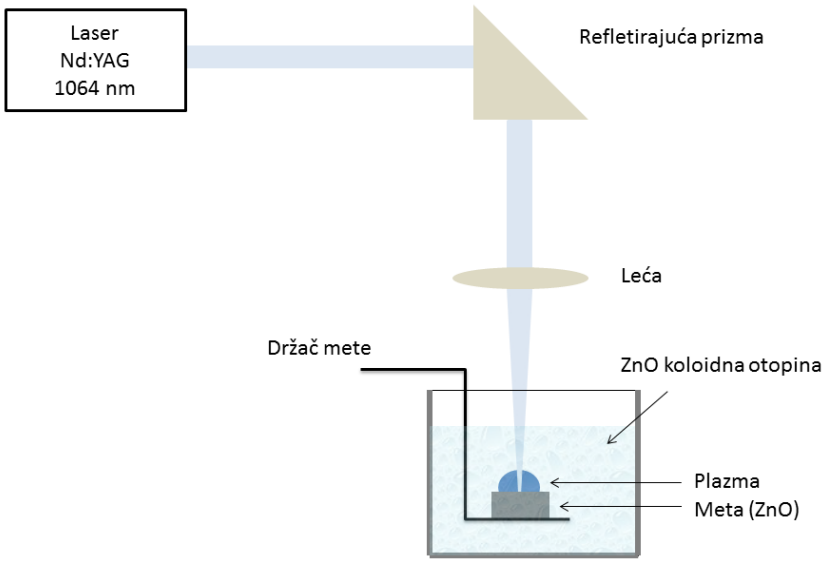
2 Eksperimentalni postav

U ovom smo radu istraživali ovisnost veličine nanočestica o sljedećim parametrima: valna duljina lasera, energija lasera i broj pulseva. Mete čistog ZnO-a i ZnO-a dopiranog s 2% Al_2O_3 su bile podvrgnute laserskoj ablaciji u deioniziranoj vodi te je potom izmjeren fotoapsorpcijski spektar za oba slučaja i dana usporedba.

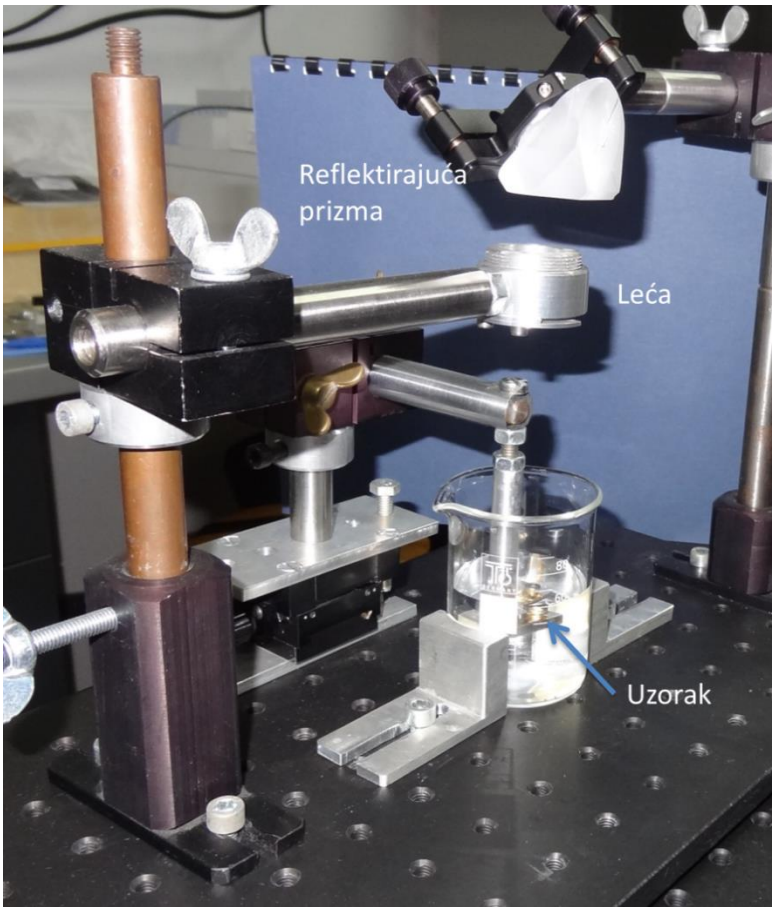
2.1 Eksperimentalni postav za lasersku ablaciju u tekućinama

Prilikom ablacije je korišten Nd:YAG laser tvrtke Quantell, serije Brio sljedećih specifikacija: trajanje pulsa 5 ns, valna duljina 1064 nm, izlazna energija 100 mJ, repeticijski korak 5 Hz. Zraka je fokusirana na metu pomoću leće žarišne daljine f = 10 cm s anti-reflektivnim premazom za zračenje valne duljine 1064 nm. Također je korišten i sličan Nd:YAG laser serije Brilliant s promjenjivom energijom pulsa i valnom duljinom. Energije koje su bile korištene su 50, 100 i 300 mJ, a valne duljine 1064 i 532 nm. U eksperimentu smo još testirali i ovisnost o broju pulseva, pri čemu smo koristili 500, 1000 i 3000 pulseva.

ZnO meta je bila učvršćena i uronjena u kivetu u kojoj se nalazila destilirana voda. Laserska zraka je pomoću reflektirajuće prizme bila usmjerena prema meti te pomoću leće fokusirana na površinu mete, kao što je prikazano na slici 8. Slika 9 prikazuje sam eksperimentalni postav. Mijenjajući parametre dobili smo različite uzorke koloidne otopine (slika 11).



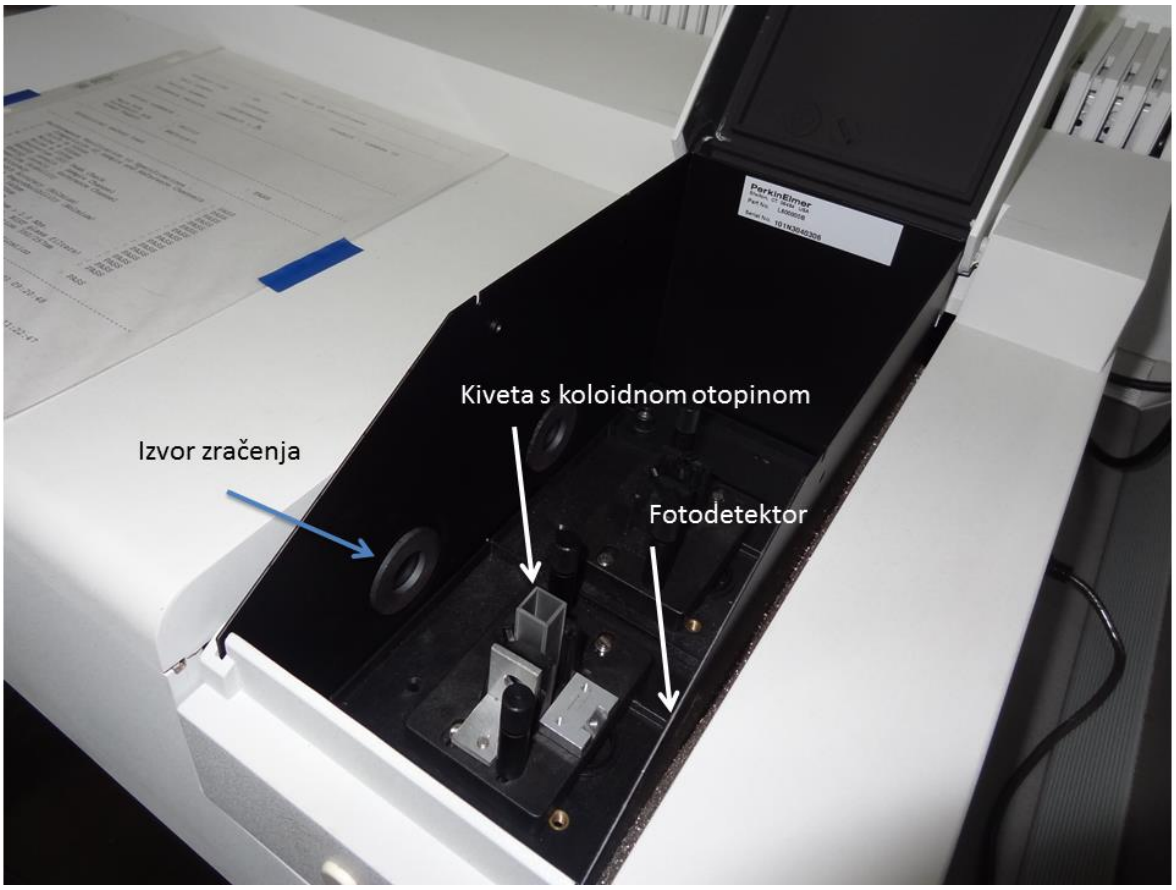
Slika 8. Eksperimentalni postav za lasersku ablaciju ZnO u vodi



Slika 9. Eksperimentalni postav

2.2 Eksperimentalni postav za mjerenje fotoapsorpcijskog spektra

Fotoapsorpcijska mjerenja su rađena pomoću spektrofotometra Perkin Elmer, Lambda 25 (slika 10), pomoću kojeg je istraživana ovisnost ekstinkcije zračenja o valnoj duljini upadne svjetlosti. Spektrofotometar je baždaren spektrom vode te je potom spektar koloidne otopine bio dobiven s obzirom na normirani spektar vode te je tako dobivena krivulja apsorbancije. Valja napomenuti kako apsorbacija nije isto što i apsorpcija, već se apsorbancija može sastojati od apsorpcije, ali i od raspršenja i nekih drugih učinaka koji smanjuju intenzitet upadne svjetlosti. To je ništa drugo nego ekstinkcija. Ovisno o literaturi, koriste se oba termina. Spektrofotometar je baždaren spektrom vode te je potom spektar koloidne otopine bio dobiven s obzirom na normirani spektar vode. Analiza je rađena u rasponu od 200 nm do 800 nm s korakom od 1 nm te je dobivena krivulja ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini upadne svjetlosti.



Slika 10. Spektrofotometar

3 Rezultati mjerenja

Dobivene nanočestice smo analizirali pomoću dvije tehnike. Prvo smo za dobivene koloidne otopine mjerili fotoapsorpcijski spektar – ovisnost apsorbancije o valnoj duljini. Druga analiza se odnosila na SEM mikroskopiju. Nekoliko kapi otopine je bilo stavljeno na podložak od silicija te je nakon što je voda isparila preostali dio uzorka bio promatran pod SEM-om. Iz dobivenih slika su dobivene raspodjele sfernih čestica po veličinama te su uočene i neke druge strukture. Primjer dvije različite otopine je prikazan na slici 11.



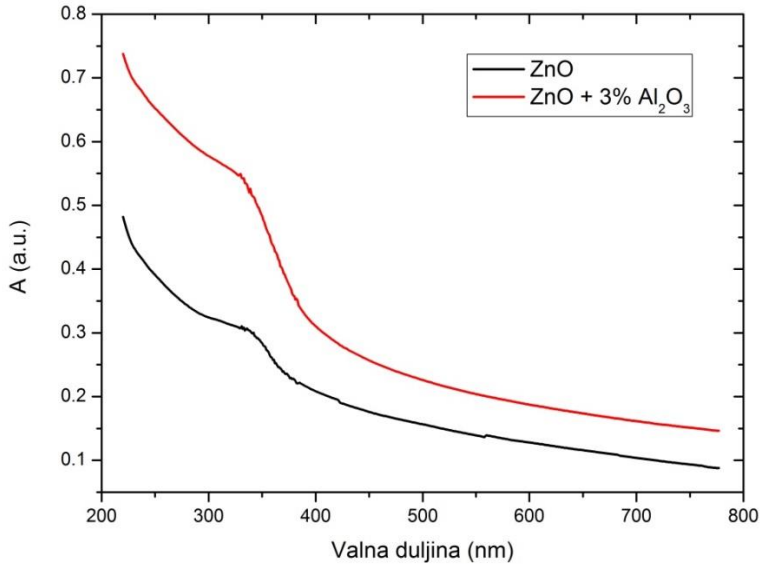
Slika 11. Dva uzorka koloidnih otopina ZnO

3.1 Fotoapsorpcija

Kao što je već bilo rečeno, ZnO ima poznati energetski procjep na 3,37 eV, tj. ~ 370 nm. No, prema rezultatima iz drugih radova vidljivo je da se apsorbancijski maksimum nalazi na nešto manjim valnim duljinama (320 – 350 nm, a ovisno o veličini nanočestica i manje). Razlog tomu je već spominjani SPR kojeg nema kada je riječ o materijalu u krutom stanju već je prisutan tek kod nanočestica. Apsorbancija na većim valnim duljinama (tzv. „crveno krilo“) je posljedica većih nanočestica, aglomerata i drugih nepravilnih struktura, poput krhotina.

Na slici 12 je prikazano fotoapsorpcijsko mjerenje za dvije različite mete dobivene ablacijom laserom energije 100 mJ, valne duljine 1064 nm nakon 6000 pulseva. Iz krivulje je vidljivo da je dopirana ZnO meta dala više ablatiranog materijala, jer krivulja pokazuje veću apsorbanciju u cijelom mjernom području od one za čistu ZnO metu. Vjerojatan razlog tomu jest činjenica da taj materijal ima veću vodljivost od čistog ZnO-a pa je stoga

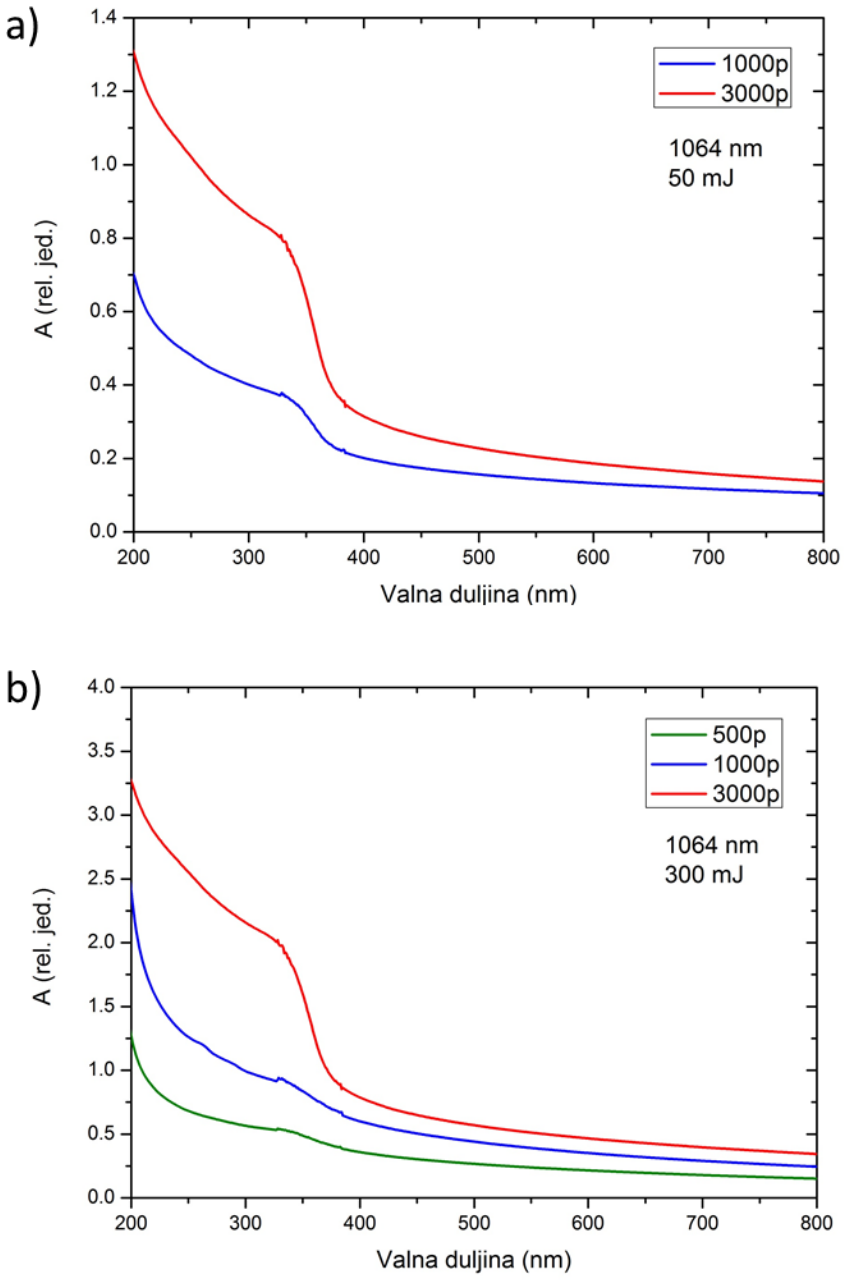
energija laserskog pulsa deponirana u većem volumenu mete. Također, zbog znatnijeg povećanja apsorbancije u UV području možemo zaključiti kako ta koloidna otopina sadrži više nanočestica manjih veličina.



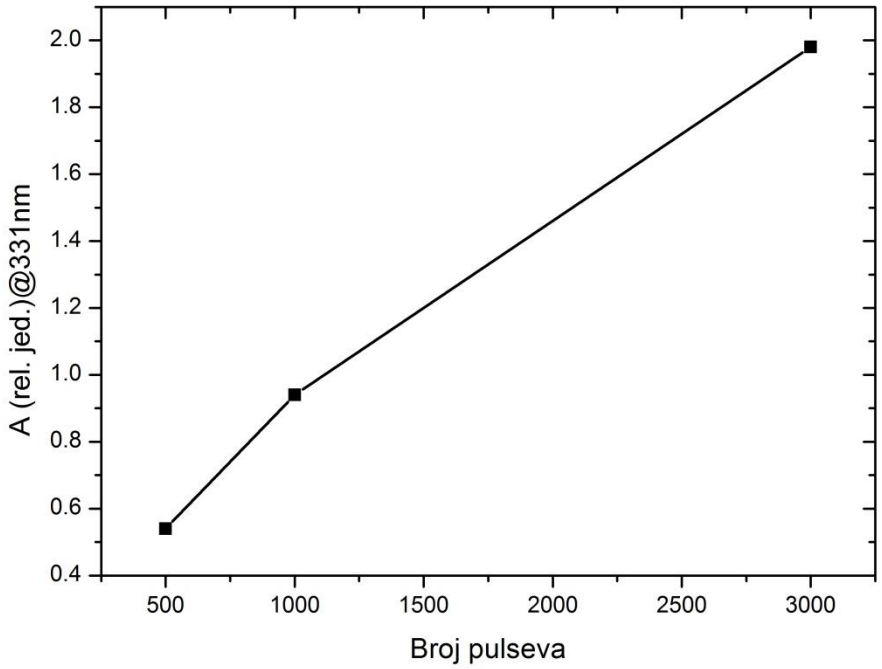
Slika 12. Fotoapsorpcijsko mjerenje za dvije različite mete dobivene ablacijom laserom energije 100 mJ, valne duljine 1064 nm nakon 6000 pulseva

Na slici 13a je prikazana ovisnost apsorbancije o broju pulseva uz stalnu energiju (50 mJ) i valnu duljinu (1064 nm). Iz grafa je vidljivo da je krivulja za 3000 pulseva pomaknuta prema gore što pokazuje da se pri većem broju pulseva ablatira veća količina čestica, što dovodi do zaključka da je koncentracija nanočestica proporcionalna s brojem pulseva. No, valja primijetiti da je efektivno, s obzirom na broj pulseva, više materijala ablatirano u slučaju 1000 pulseva. Maksimum apsorbancije u odnosu na broj pulseva za 1000 pulseva je ~ $4 \cdot 10^{-4}$, dok je za 3000 pulseva to ~ $2{,}7 \cdot 10^{-4}$. Ono što se također može vidjeti jest da je apsorbancija u UV području znatno izraženija za 3000 pulseva, nego za 1000. Objašnjenje za oba opažanja bi moglo ležati u činjenici da dio već nastalih nanočestica apsorbira nadolazeće zrake. Pritom dolazi do deaglomeracije, preoblikovanja i/ili dijeljenja čestica na dvije ili više manjih. U konačnici dobivamo nanočestice manje veličine. S obzirom na to pojačan je utjecaj Rayleighevog raspršenja što se očituje kao pojačanje apsorbancije na nižim valnim duljinama. Navedena apsorpcija također smanjuje količinu energije koja dolazi do mete, što je izraženije kod 3000 pulseva te je stoga za taj slučaj ablacija s obzirom na broj pulseva manje efikasna.

Na slici 13b je također prikazana ovisnost apsorbancije o broju pulseva, no ovaj put za veću energiju lasera (300 mJ). Iz krivulje je vidljiva slična ovisnost kao i za 50 mJ: veći broj pulseva – veća apsorbancija. Također, ako se usporede apsolutne vrijednosti apsorbancije u ta dva slučaja, vidljivo je kako je apsorbancija pri energiji 300 mJ veća od one na 50 mJ, što ukazuje na to da je broj nastalih nanočestica veći, što je i logično, jer zrake veće energije mogu ablatirati veću količinu materijala mete. Kao i u slučaju gdje je energija bila 50 mJ, vidljiva je značajna razlika u apsorbanciji u UV području za 3000 pulseva u odnosu na 500 i 1000 pulseva. Objašnjenje je jednaku kao i za 50 mJ.



Slika 13. Ovisnost apsorbancije o broju pulseva za valnu duljinu 1064 nm i energije a) 50 mJ i b) 300 mJ



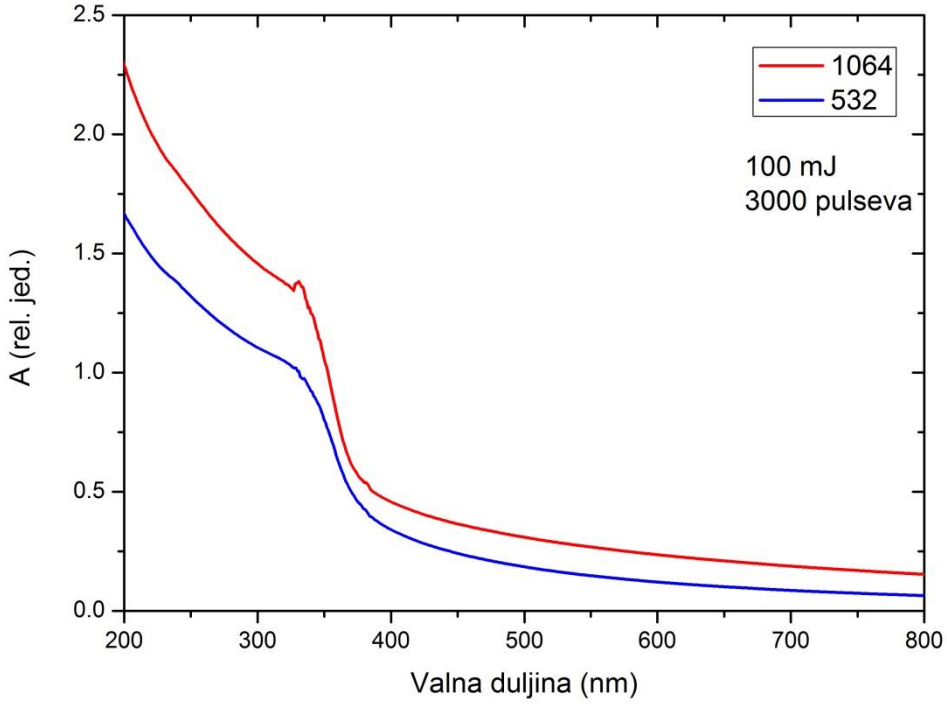
Slika 14. Ovisnost maksimalne vrijednosti apsorbancije o broju pulseva

Analizirajmo sad trend promjene apsorbancije u odnosu na broj poulseva. Usporedbom apsolutne vrijednost apsorbancije s obzirom na broj pulseva dolazimo do gotovo linearnog trenda, što je vidljivo na slici 14. No, za veći broj pulseva relativna apsorbancija s obzirom na broj pulseva ipak pada, što je vjerojatno rezultat zasjenjenja pa je količina ablatiranog materijala sve manja, jer se dio energija laserske zrake troši na fraktalizaciju postojećih nanočestica zbog čega je količina energije koja dolazi do mete manja.

Na slici 15 je prikazana ovisnost apsorbancije o valnoj duljini upadne zrake. Iz grafa je vidljivo kako je apsorbancija veća za veću valnu duljinu (1064 nm) duž cijelog spektra, što sugerira da je prilikom ablacije većom valnom duljinom jednostavno nastao veći broj čestica. Taj je rezultat u skladu s rezultatom koji je objavio Tsuji sa suradnicima [37] za Cu i Ag mete. Objašnjenje koje je ponuđeno u tom radu jest da je ablacija za 1064 nm efikasnija zato što više energije dolazi do mete. Naime, energija zrake valne duljine 532 nm je efikasnije apsorbirana od strane već nastalih nanočestica pa je energija koja dopire do mete manja nego u slučaju zrake valne duljine 1064 nm.

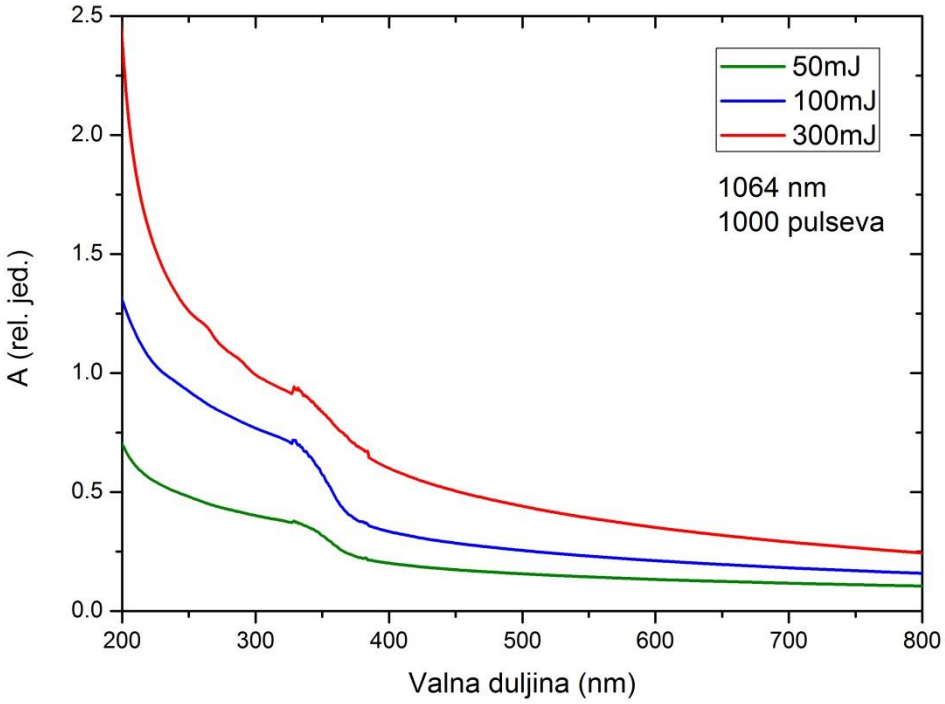
Kao što smo već spominjali, apsorpcija upadne zrake može biti interpulsna i/ili intrapulsna. Kada je riječ o nanosekundnim laserima, oba tipa su prisutna, jer se

izbacivanje čestica iz mete odvija na pikosekundnoj vremenskoj skali. S obzirom na to da je valna duljina 532 nm bliža valnoj duljini SPR za ZnO (~370 nm), apsorpcija tih zraka od strane postojećih nanočestica je efikasnija od apsorpcije zraka valne duljine 1064 nm.

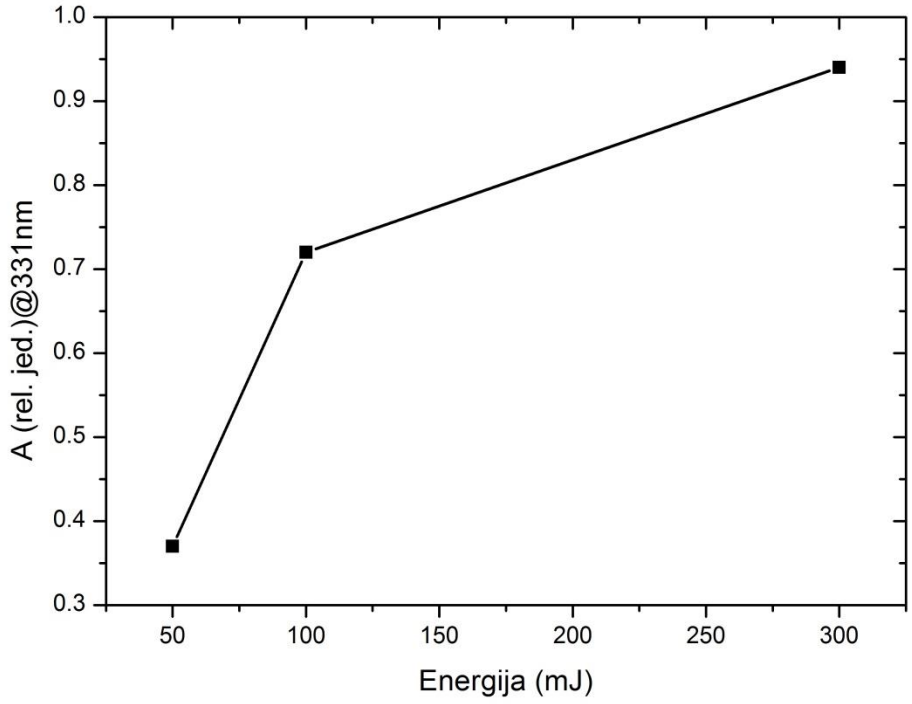


Slika 15. Ovisnost apsorbancije o valnoj duljini upadne laserske zrake

Na slici 16 je prikazana ovisnost apsorbancije o energiji upadne zrake. Vidljivo je kako za zraku energije 300 mJ krivulja nema gotovo nikakav strmi pad, što vodi na zaključak da u toj otopini ima većih čestica ili aglomeracija veličine nekoliko stotina nanometara pa do mikrometara. To je ponašanje u suprotnosti sa zaključcima u nekoliko prethodnih radova [24, 27, 34]. Veličina o kojoj zapravo ovisi efikasnost ablacije jest gustoća snage, o kojoj nemamo točnu informaciju te je stoga teško donijeti zaključak. Pretpostavka je da se efikasnost povećava s povećanjem energije do neke granice nakon koje počinje stvaranje većih čestice, aglomeracija ili stvaranje drugačijih struktura što dovodi do proširenja krivulje i povećanja crvenog krila. Kao što je već bilo rečeno za krivulju na slici 13b, povećanjem broja pulseva se smanjila veličina čestica zbog apsorpcije od strane već postojećih čestica.



Slika 16. Ovisnost apsorbancije o energiji upadne zrake



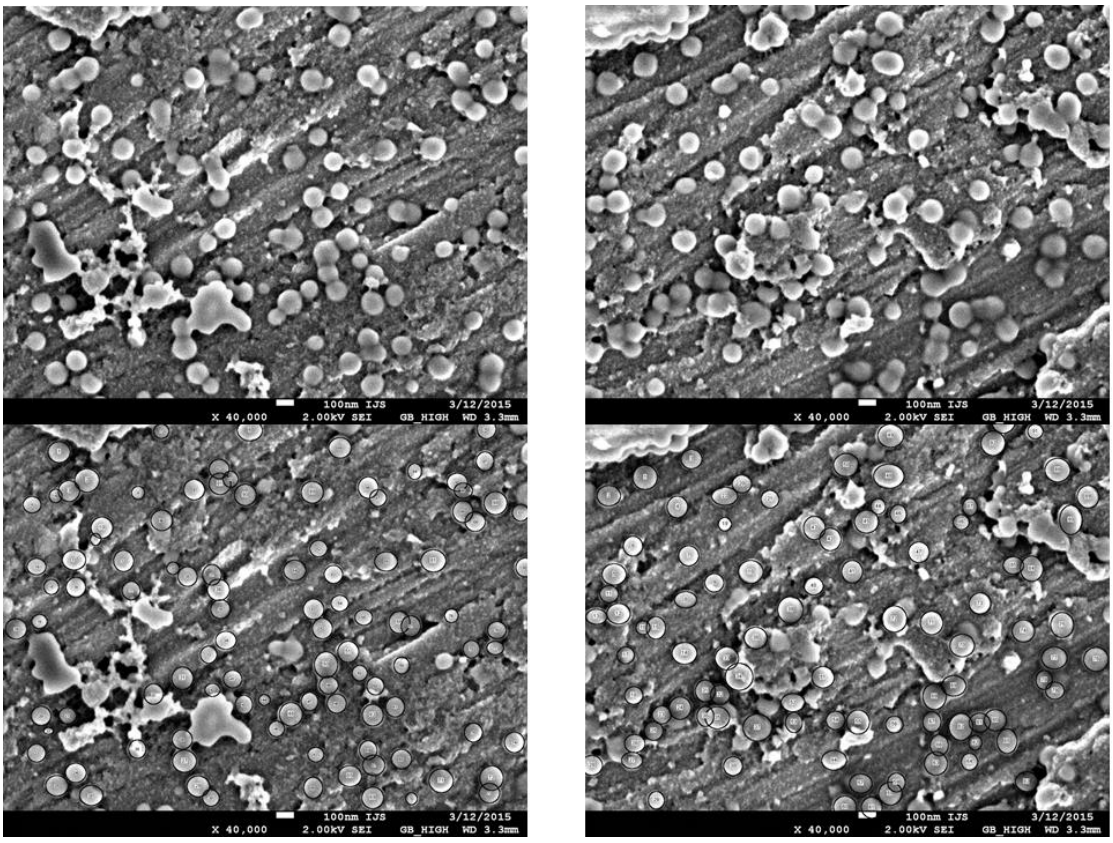
Slika 17. Ovisnost maksimalne apsorbancije o energiji upadne zrake

Uspoređujući ovisnost maksimalne apsorbancije o broju pulseva (slika 14) i o energiji lasera (slika 17) može se primijetiti kako je mnogo veći relativan pad apsorbancije zabilježen u slučaju većih energija lasera. Očito je da energija lasera mnogo više utječe na količinu ablatiranog materijala od broja pulseva. Objašnjenje za smanjenje apsorbancije zbog zasjenjenja laserske zrake uslijed novonastalih nanočestica vrijedi i ovdje.

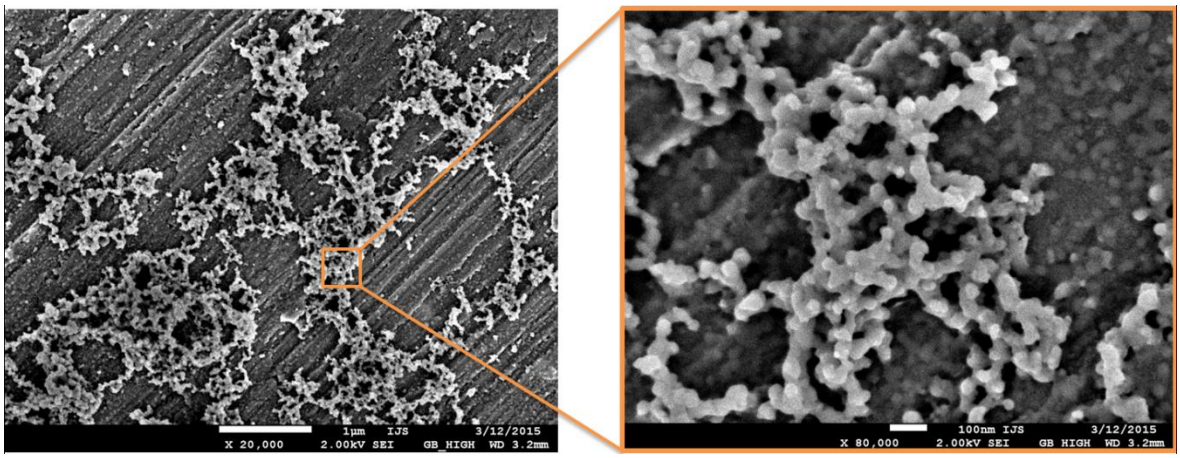
3.2 SEM

Neke od uzoraka u kojima je meta bila ZnO dopiran s 2% Al_2O_3 smo promatrali pod SEM mikroskopom te smo na temelju dobivenih slika analizirali oblik čestica te njihovu distribuciju po veličinama. Za određivanje veličine sfernih nanočestica korišten je računalni program ImageJ. Površine nanočestica su označene ručno te su aproksimirane krugom koji predstavlja površinu odsječka točno na sredini sfere. Izračunata je površina odsječka u pikselima, a iz površine je izračunat i promjer odsječka u pikselima te potom preračunat u nanometre. Taj promjer ujedno predstavlja i promjer nanočestice.

Na slici 18 prikazan je uzorak dobiven laserom valne duljine 1064 nm, energije 100 mJ nakon 6000 pulseva. Vrlo su jasno vidljive nanočestice pravilnog sfernog oblika, što čini našu aproksimaciju za izračun promjera ispravnom. Meta je bila dopirani ZnO.

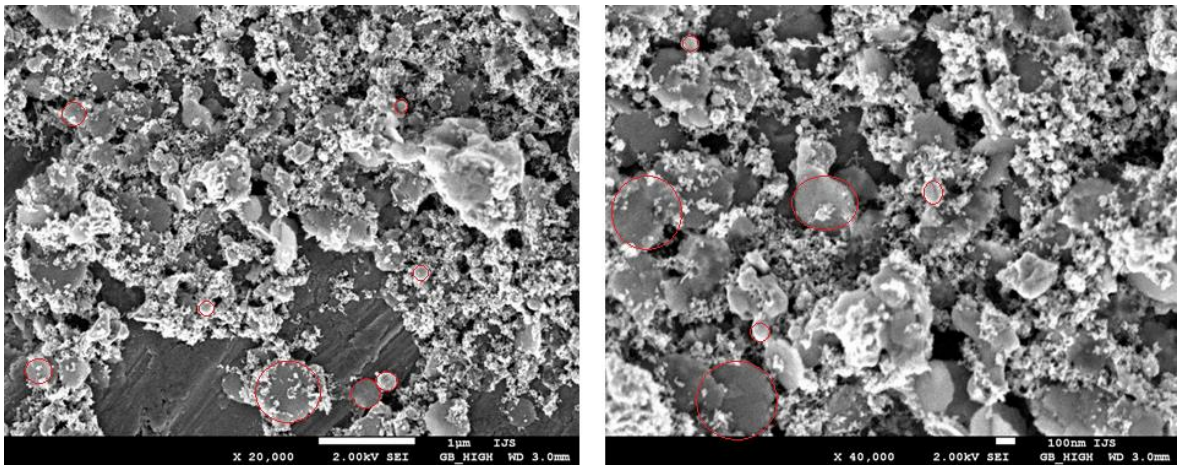


Slika 18. SEM slike uzorka dobivenog laserom sljedećih parametara: 1064 nm, 100 mJ i 6000 pulseva. Meta: dopirani ZnO



Slika 19. SEM slike uzorka dobivenog laserom sljedećih parametara: 1064 nm, 100 mJ i 6000 pulseva. Meta: čisti ZnO

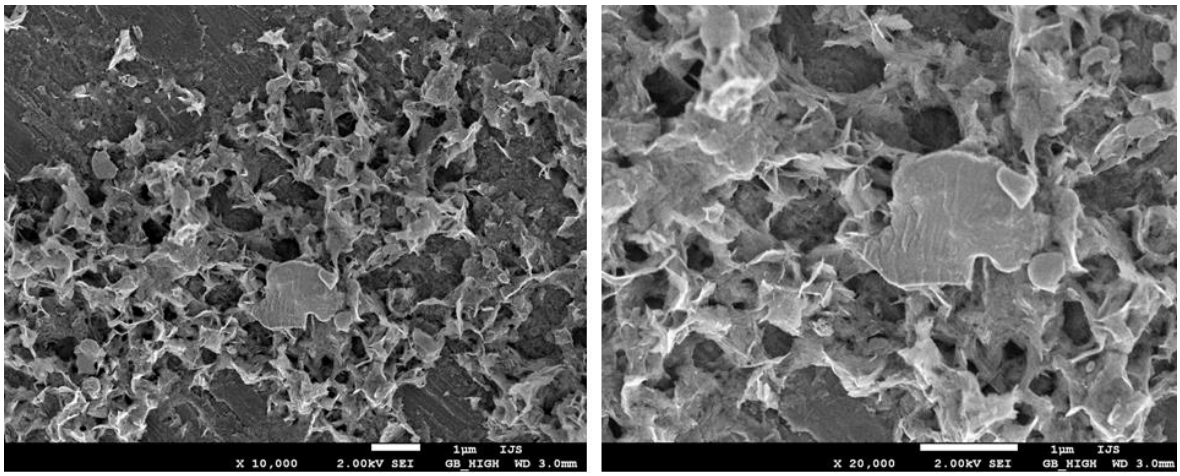
Na slici 19 nisu vidljive nanočestice, već strukture nalik 3D mrežama. Meta koja je bila korištena je čisti ZnO. Iako nanočestice nisu formirane, vidljivi su kuglasti vrhovi. Veličina tih vrhova je 20 – 30 nm, a oni su spojeni u strukture veličine 100-tinjak nm.



Slika 20. SEM slike uzorka dobivenog laserom sljedećih parametara: 532 nm, 100 mJ i 3000 pulseva. Meta: dopirani ZnO

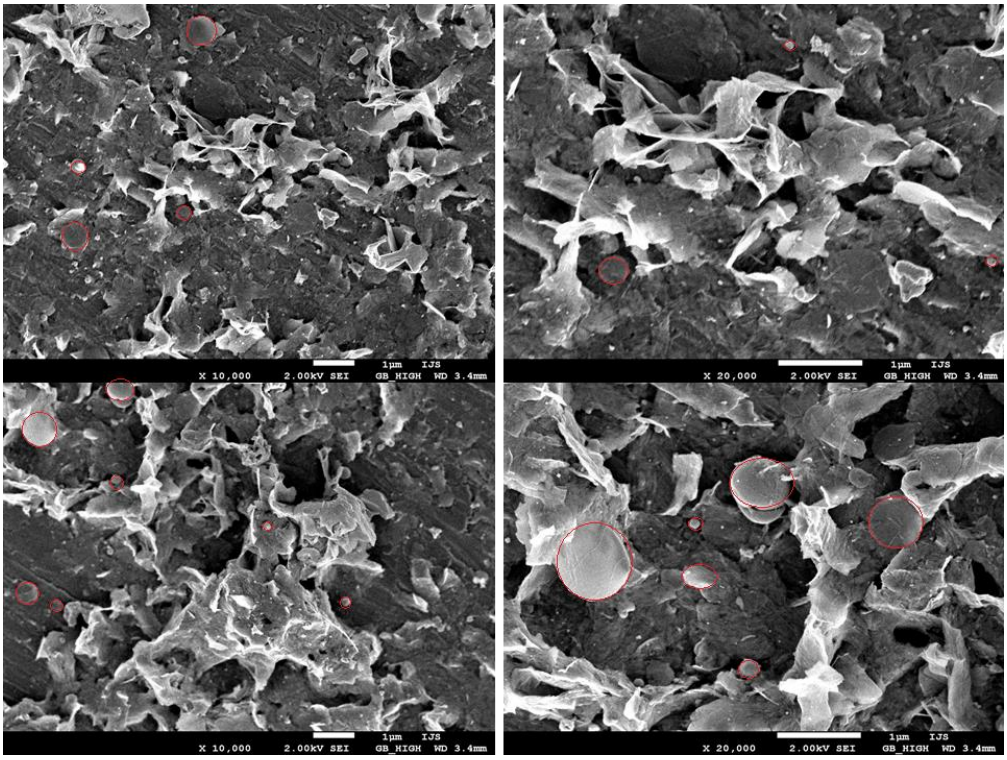
Na slici 20 je prikazan uzorak dobiven ablacijom dopirane ZnO mete laserom valne duljine 532 nm, energije 100 mJ nakon 3000 pulseva. Vidljive su nanočestice (nekoliko ih je označeno crvenim kružićem), ali i mnogo krhotina materijala (debrisa).

Na slici 21 nisu vidljive nanočestice, već samo nanomreža. Uzrok tomu nije poznat, no s obzirom na to da je riječ o zraci veće snage moguće je da je pri sekundarnoj apsorpciji došlo do taljenja postojećih čestica i spajanja u strukture prikazane na slici. Meta je bila dopirani ZnO.



Slika 21. SEM slike uzorka dobivenog laserom sljedećih parametara: 1064 nm, 300 mJ i 3000 pulseva. Meta: dopirani ZnO

Na slici 22 je prikazana SEM slika struktura nastalih ablacijom dopirane ZnO mete laserom valne duljine 1064 nm, energije 50 mJ uz 3000 pulseva. Tu su vidljive 3D strukture, ali ima i nanočestica. Uz to vidljiv je i debris.



Slika 22. SEM slike uzorka dobivenog laserom sljedećih parametara: 1064 nm, 50 mJ i 3000 pulseva. Meta: dopirani ZnO

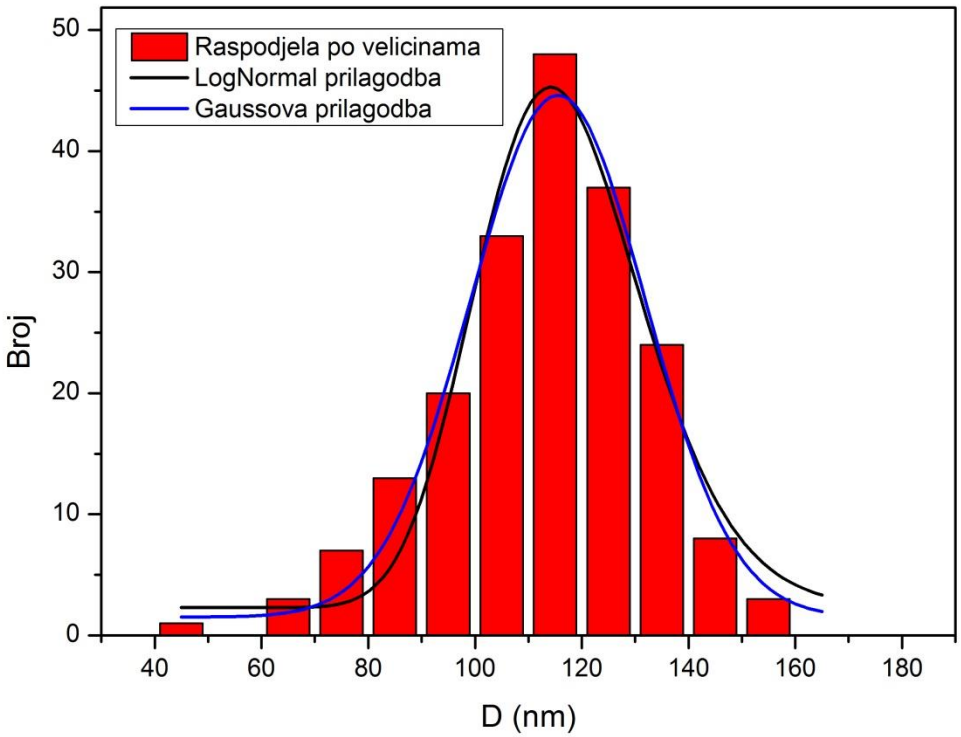
Za uzorke u kojima su detektirane nanočestice učinjena je distribucija po veličinama. Od navedenih slučajeva, onaj prikazan na slici 18 je pokazao najbolje rezultate, što je vidljivo i na temelju SEM slika.

Distribucija veličina je rađena u računalnom programu Origin te su načinjene dvije prilagodbe, Gauss i LogNormal kako bi se vidjelo koja bolje odgovara. Raspodjela po veličinama zajedno s obje prilagodbe je prikazana na slici 23. S obzirom na dobivene parametre pokazalo se da je Gauss prilagodba dala precizniji rezultat.

	Prosječni promjer (nm)	R^2
LogNormal	115,5 ± 0,9	0,97024
Gauss	116,3 ± 1,2	0.94106

Tablica 2 Parametri distribucije

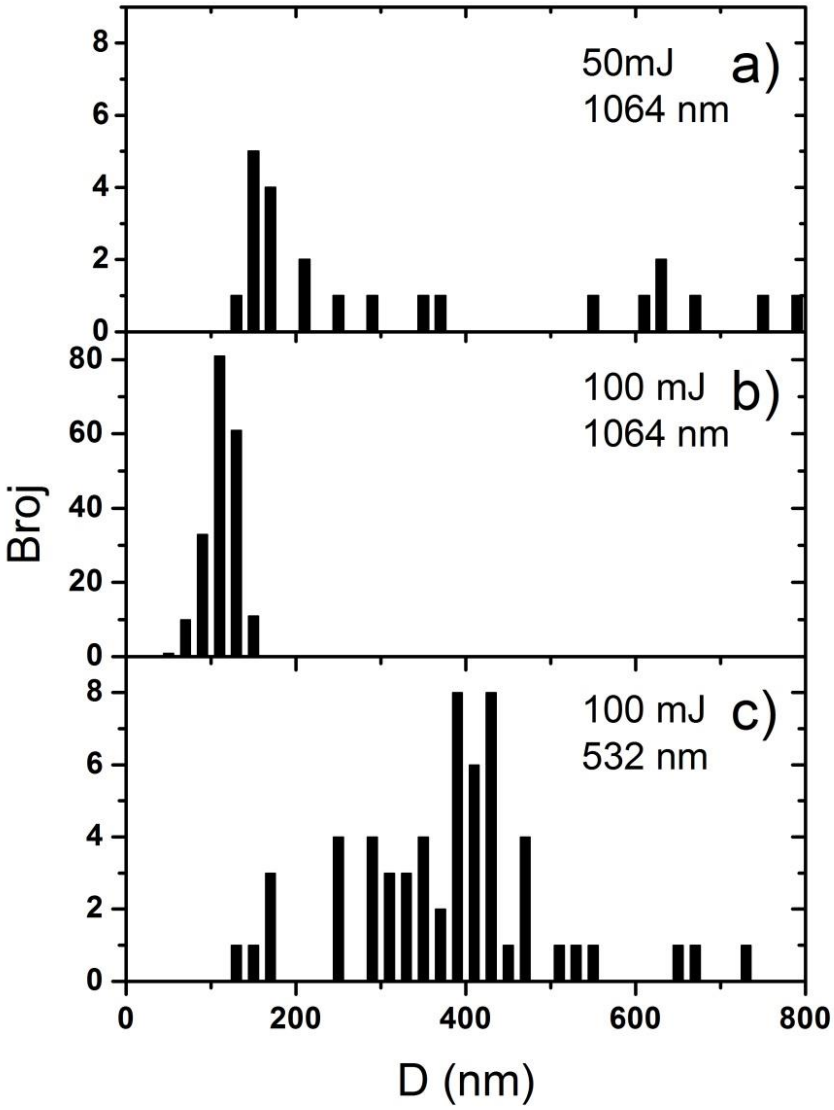
Valja napomenuti kako je dobivena LogNormal prilagodba obrnuta od standardne LogNormal prilagodbe, jer je dulji „rep“ s lijeve, a ne desne strane od maksimuma distribucije.



Slika 23. Distribucija po veličinama za uzorak dobiven laserom sljedećih parametara: 1064 nm, 100 mJ i 3000 pulseva

Distribucija po veličinama je učinjena i za uzorke na slikama 20 (slika 24a) i 22 (slika 24c), na kojima su mogle biti detektirane nanočestice. Distribucija po veličinama za te uzorke je prikazana na slici 24. Na sliku je, za usporedbu, stavljena i distribucija sa slike

23. Vidljivo je kako su spomenuti uzorci puno šire distribucije i sadrže čestice veće i od 0,5 μm.



Slika 24. Distribucija po veličinama za različite uzorke

Pregled struktura uočenih pod SEM-om je dan u tablici 3. Iz nje se vidi kako su najbolji uzorci dobiveni ablacijom dopirane ZnO mete laserom valne duljine 1064 nm, energije 100 mJ uz 6000 pulseva

	532 nm	1064 nm	Br.pulseva
ZnO + 2% Al_2O_3			
50 mJ	**-----**	**3D strukture + nanočestice + krhotine**	**3000**
100 mJ	**Nanočestice + krhotine**	**-----**	**3000**
	-----	**Nanočestice SD ~ 115 nm**	**6000**
300 mJ	**-----**	**3D nanostrukture + krhotine**	**3000**
ZnO			
100 mJ	**-----**	**3D mreža**	**6000**

Tablica 3. Pregled SEM slika dobivenih uzoraka

4 Diskusija

Iz fotoapsorpcijskih spektara možemo kvalitativno ocijeniti stanje nanočestica (oblik, količina, veličina, stupanj agregacije) dobivenih laserskom ablacijom u tekućinama. Maksimum apsorpcije nalazio se na oko 330 nm što je karakteristika za nanočestice sfernog oblika karakterističnih veličina od 30-150 nm.

Uspoređujući fotoapsorpcijski spektar koloidne otopine nastale djelovanjem lasera energije 300 mJ s pripadajućom SEM slikom (slika 21) postaje jasno zašto fotoapsorpcijska krivulja ne daje karakterističan na 330 nm, kao ostale krivulje. Strukture koje su nastale ne sadrže nanočestice, vrlo su nepravilnog oblika i neravnomjerne veličine te je stoga nemoguće naći SPR za takve strukture, odnosno, očito je da se, ako i postoji, ne nalazi u spektru koji je analiziran.

Za razliku od toga, fotoapsorpcijska krivulja za 50 mJ i 3000 pulseva (slika 13a) ima strmiji pad. Razlog tomu su nanočestice, koje se mogu vidjeti i na SEM slikama (slika 22). Distribucija nije baš uska, zapravo djeluje kao da imamo dvije grupe veličina, jedne manje između 100 i 400 nm te druge između 550 i 800 nm. Kako smo već naveli, u nekim je radovima primijećen trend u kojem laser veće energije daje nanočestice manje veličine. S obzirom na to da je ovdje riječ o laseru relativno male energije (najmanje od svih korištenih), stvaranje velikih nanočestica možemo pridijeliti tomu. No, kako je riječ o 3000 pulseva, dio nastalih nanočestica je fragmentiran, kako je već opisano ranije.

Kada je riječ o energijama, najbolji su rezultati dobiveni laserom energije 100 mJ. Laser manje energije nije toliko efikasan, jer ne može ablatirati toliku količinu materijala, dok laser veće energije vjerojatno dovodi do jake eksplozije u meti (engl. *breakdown*), što uzrokuje nastanak nepravilnih struktura i debrisa, te se sferne nanočestice teško formiraju.

Distribucija po veličinama, rađena analizom SEM slika, je pokazala kako najbolje rezultate pokazuje uzorak dobiven laserom valne duljine 1064 nm, energije 100 mJ s 6000 pulseva i gdje je meta bila dopirani ZnO, što se može vidjeti u pregledu u tablici 3. Kao što je već bilo komentirano, veća valna duljina je vjerojatno efikasnija zbog manjeg utjecaja sekundarne apsorpcije. Od sve tri energije, 100 mJ se čini optimalnom, dok veći broj pulseva doprinosi većoj količini ablatiranog materijala, kao i manjim veličinama nanočestica zbog fraktalizacije uslijed sekundarne apsorpcije.

Uzrok nastanka mreža na slici 19 nije poznat. Moguće je da su strukture nastale još u meti te su takve izbačene iz mete ili su nastale u vrlo kratkom vremenu nakon ablacije

dok je ablatirani materijal još uvijek bio rastaljen. Druga je mogućnost da su iz mete izbačeni manji komadići koji su se potom pri sekundarnoj apsorpciji rastalili i opet spojili.

5 Zaključak

U ovome radu bavili smo se sintezom nanočestica ZnO u destiliranoj vodi koristeći dvije mete: čisti ZnO i ZnO dopiran s 2% Al_2O_3. Cilj je bio analizirati povezanost eksperimentalnih parametara s veličinom i strukturom dobivenih nanočestica. Parametri koji su bili analizirani su: valna duljina i energija lasera te broj pulseva.

Iz rezultata mjerenja može se donijeti neki općeniti zaključci:

- Veća energija upadne zrake za isti broj pulseva i istu valnu duljinu daje veći broj nanočestica, što se očituje većom apsorbancijom koloidne otopine
- Veći broj pulseva za jednaku energiju i valnu duljinu daje veći broj nanočestica
- Veća valna duljina lasera za istu energiju i broj pulseva daje veću apsorbanciju.

Što se samih meta tiče, primijećeno je kako je meta dopiranog ZnO-a dala više nanočestica za iste eksperimentalne parametre od čistog ZnO-a. Vjerojatan razlog tomu je bolja vodljivost dopirane mete, što omogućuje ablaciju veće količine materijala te se ablatirani materijal formira u obliku pravilnih sfernih nanočestica.

Uz određene eksperimentalne parametre dobivene su sferne nanočestice vrlo uske distribucije po veličinama, dok su za ostale parametre dobivene kombinacije sfernih nanočestica i drugih struktura, poput krhotina ili mreža. U nekim slučajevima nisu uopće dobivene sferne nanočestice.

Laserska ablacija nanočestica u tekućinama ima velik potencijal zbog već navedenih prednosti, no potpuna teorijska pozadina svih procesa koji se događaju je još uvijek nedovoljno poznata te je stoga teško manipulirati veličinom i strukturama nastalih nanočestica.

6 Metodički dio – laseri

Nastavni sat na temu lasera bi se izvodio u četvrtom razredu gimnazija i strukovnih škola s četverogodišnjim programom fizike i to nakon što se savlada gradivo vezano uz atomsku fiziku i interakciju atoma s fotonima. Nakon ovog sata od učenika bismo trebali očekivati da mogu objasniti odakle naziv laser, opisati kako laser radi, objasniti što znači inverzija populacije i navesti neke od primjena lasera. Sat bi trebalo voditi interaktivno, pritom pazeći da učenici pokušaju samostalno primijeniti već stečeno znanje o interakciji fotona i atoma u konstrukciji lasera. Još jedna od značajki ovog sata je povezivanje teorijskog znanja čija primjena možda nije odmah vidljiva sa svakodnevnom uporabom koje učenici vjerojatno nisu svjesni. Prilikom svake rasprave važno je voditi računa o izražavanju i međusobnom uvažavanju kod učenika te poticati zanimanje za znanosti i razvijati znanstveni način razmišljanja.

6.1 Uvodni dio sata

Sat bi mogao započeti pitanjem: "Kakvih sve izvora svjetlosti imamo?". Time bi se potaknula komunikacija, a usput bi se učenici prisjetili podjele na prirodne i umjetne, te primarne i sekundarne izvore svjetlosti. U tom dijelu valja nastojati da se učenici sami sjete lasera kao jednog od izvora svjetlosti. Potom se mogu pokazati laseri koje nastavnik ima u školi. Uz uvođenje naslova nastavnog sata trebalo bi i objasniti da je naziv *laser* akronim engleskog naziva *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.* Također se može spomenuti i *maser* kao preteča lasera koji je radio s elektromagnetskim zračenjem u mikrovalnom području pa otuda i naziv *Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation.* Možda je zgodno dodati kako je postojala i šala prema kojoj se trebao uvesti naziv *eraser,* kojim bi u nazivu obuhvatili sve elektromagnetsko zračenje (*Electromagnetic Radiation Amplification* ...). Karikatura vezana uz navedenu šalu je prikazana na slici 25. Prvi maser su izgradili Charles H. Townes, James P. Gordon, i H. J. Zeiger 1953. godine na Sveučilištu Columbia, dok je prvi laser izgradio Theodore H. Maiman 1960 u Hughes Laboratories.

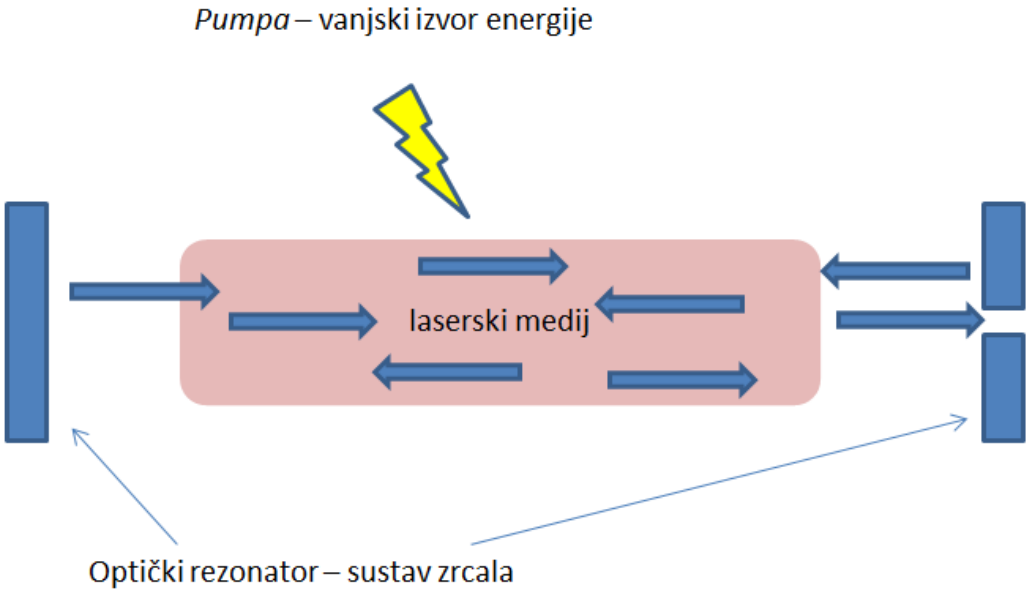


Slika 25. Ilustracija dodijele imena laseru. Preuzeto iz "The Instant Physicist". Autor: Richard A. Muller

6.2 Središnji dio sata

U središnjem dijelu sata cilj je objasniti kako laser radi. Za početak bi valjalo pitanjima učenike potaknuti da se podsjete interakcija između fotona i atoma – emisije i apsorpcije. Jedno od pitanja koja bi mogla tomu poslužiti su: „Koji su sve događaji mogući pri interakciji svjetlosti i materijala?“. Odgovori će vjerojatno varirati od ničeg pa do fotoelektričnog efekta. Svi navedeni odgovori se mogu i zapisati na ploču. Nakon rasprave valjalo bi se zadržati na apsorpciji i emisiji. Ukoliko tijekom rasprave, kao odgovor ne bude ponuđena emisija, dodatnim pitanjima, poput „Što se događa s elektronom u atomu prilikom apsorpcije?“ i „Što će se onda dogoditi nakon apsorpcije? Hoće li elektron ostati u pobuđenom stanju zauvijek?“ bi se trebalo doći do tog pojma. Tu je bitno prodiskutirati što se događa s elektronima u atomu pri apsorpciji fotona, a što pri emisiji. To bi znanje učenici već trebali posjedovati pa bi ovaj dio uglavnom trebalo voditi pitanjima, poput navedenih. Nakon rasprave treba objasniti da emisija fotona može biti spontana ili stimulirana. Kod spontane emisije, kada elektron prelazi iz višeg u niže energijsko stanje, foton se emitira u nasumičnom smjeru s proizvoljnom fazom. To znači da u materijalu u kojem imamo veći broj pobuđenih atoma, emitirani fotoni neće biti u fazi, te će emitirano zračenje biti nekoherentno. Ono što razlikuje laser od ostalih izvora svjetlosti jest upravo koherencija. Kako ju postići? Vrlo ćemo teško od učenika dobiti odgovor na to pitanje, no možda ga nije loše postaviti kako bi se opet aktivirali i kako bi se potaknula rasprava. No,

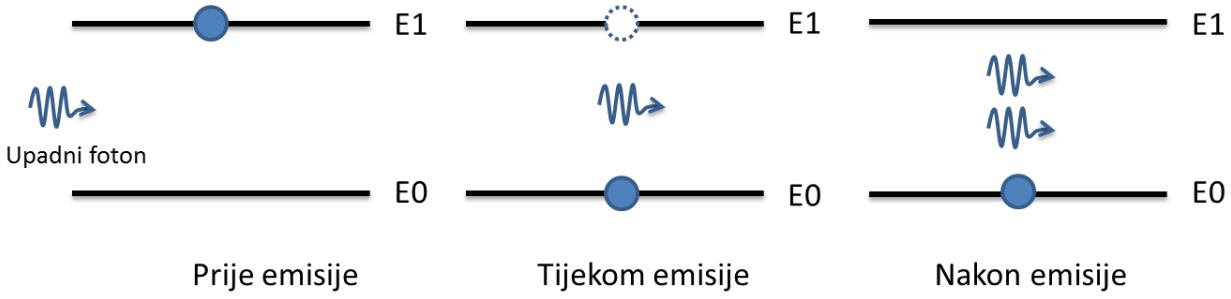
svakako bi se moglo zajednički zaključiti kako nam je potreban neki materijal čije atome treba pobuditi kako bi onda oni emitirali fotone pri prelasku u stanje niže energije. Taj materijal se naziva *laserski medij* ili *laserski materijal*. Taj materijal može biti različitih vrsta: čvrste tvari (stakla, poluvodiči,...), tekućine (bojila) ili plinovi (argon, helij-neon smjesa,...). Pobuđenje laserskog medija se naziva *pumpanje*. Laserska pumpa dovodi energiju laserskom mediju kako bi atomi mogli prijeći u više energijsko stanje. Ta energija može biti prenesena na nekoliko načina. Tu bi se moglo učenike pitati znaju li koji. Svakako bi se trebali sjetiti pobuđenja upadnim fotonima, a vjerojatno i električnog izboja. Valja još dodati i kemijske pa čak i nuklearne reakcije. Shema rada lasera prikazana je na slici 26.



Slika 26. Shema rada lasera

Zadržimo se zasad na pumpanju pomoću drugih fotona. Nastavno na uvodnu raspravu, s učenicima možemo pitanjem poput „Što je potrebno da se elektron pobudi u određeno stanje?“ doći do razlike energija između nivoa i njezine veze s energijom fotona. Potom možemo raspraviti što će se dogoditi s elektronom nakon apsorpcije? Želimo doći do zaključka da će se elektron neko vrijeme zadržati u pobuđenom stanju, a potom se vratiti u osnovno stanje. To vrijeme se naziva *vrijeme života* pobuđenog stanja. Foton emitiran pri povratku u osnovno stanje jednak je upadnom fotonu. Najbolje što se može postići ovakvom tehnikom jest da svi upadni fotoni budu apsorbirani te potom opet emitirani. Jasno je kako na taj način nije moguće postići pojačanje (engl. *amplification*) niti koherenciju tih fotona. Koherenciju je moguće postići dodatnim upadnim fotonom koji nije apsorbiran, već prolazi pokraj pobuđenog atoma, ukoliko je energija tog fotona jednaka

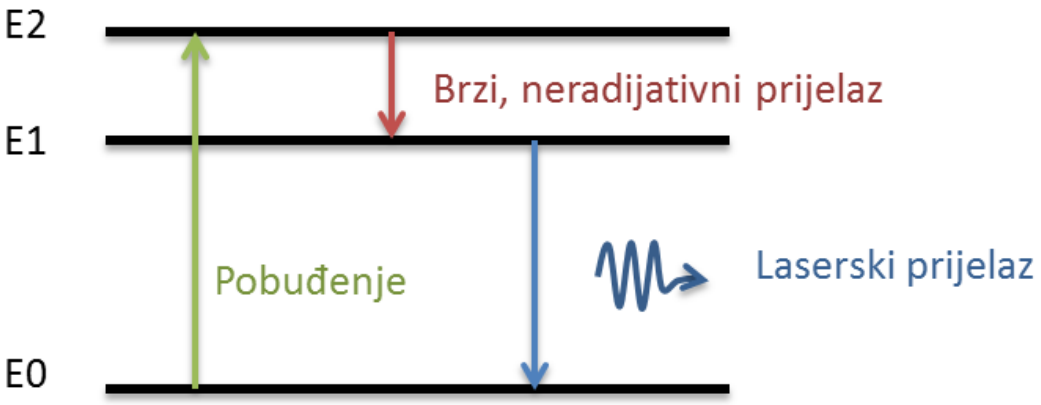
energiji prijelaza. Pri prelasku iz višeg u niže energijsko stanje, elektron se nalazi pod utjecajem električnog polja dodatnog fotona te emitirani foton poprima iste karakteristike kao i prolazeći foton, tj. ta dva fotona postaju koherentni (imaju istu fazu). Skica navedenog opisa prikazana je na slici 27.



Slika 27. Shema stimulirane emisije

Ono što je još potrebno postići jest pojačanje. To se postiže korištenjem lasera s tri ili četiri stupnja. Možda je najjednostavnije objasniti na primjeru trostupanjskog lasera, čija je shema rada prikazana na slici 28. Zamislimo da atom pobudimo u neko stanje energije veće od energije fotona koje želimo emitirati. Nazovimo to stanje E2. „Što bi se moglo dogoditi s elektronom ako izgubi samo dio energije, ali ne i svu energiju?“. Ovo pitanje možemo iskoristiti za uvođenje pojma metastabilnog stanja. Ako elektron izgubi samo dio energije nekim drugim putem, može se naći u novom pobuđenom stanju malo niže energije, E1. Emisija fotona se potom može dogoditi pri prelasku elektrona iz E1 u osnovno stanje, E0. Stanje E1 se ponekad naziva i metastabilnim stanjem, jer se elektroni u njemu nalaze relativno dugo. Vrijeme života elektrona u metastabilnom stanju ovisi o korištenom materijalu te može varirati od nekoliko pikosekundi do nekoliko milisekundi. Možda bismo s učenicima željeli prodiskutirati i odnos upadnog i emitiranog fotona. Tomu nam može poslužiti pitanje „Kakva je energija, a onda i frekvencija tog fotona u odnosu na foton koji je bio korišten pri prvotnom pobuđenju?“. Učenici bi sad već vrlo jednostavno trebali zaključiti da je upadni fotom morao imati veću energiju, a time i frekvenciju od emitiranog fotona. „Što mislite koji je uvjet potrebno zadovoljiti da bi laser radio?“ je pitanje kojim bismo učenike htjeli potaknuti da samostalno logički zaključe kako je potrebno imati više atoma u pobuđenom, nego u osnovnom stanju, tj. da je potrebno da vrijeme života metastabilnog stanja bude dovoljno dugo da se većina atoma u osnovnom stanju stigne pobuditi prije nego dođe do stimulirane emisije. Raspodjela u kojoj se više atoma nađe u metastabilnom (E1), nego u osnovnom (E0) stanju naziva se *inverzija populacije*, jer je inače u normalnim okolnostima većina atoma u osnovnom stanju. Kad se

postigne inverzija populacije, tada imamo više atoma koji emitiraju, nego onih koji apsorbiraju zračenje te je moguće pojačanje zračenja.



Slika 28. Shema rada trostupanjskog lasera

Kako bi cijeli proces bio što efikasniji cijeli se sustav nalazi između dva ili više zrcala, koja su prikazana na slici 26. Ona služe tomu da se fotoni reflektiraju od njih te stvaraju dodatne koherentne fotone prilikom prolaska kroz laserski medij. Jedan mali dio jednog zrcala ostaje otvoren kako bi svjetlost mogla izaći. Navedeni se sustav zrcala naziva *optički rezonator*. S obzirom na to da svjetlost u laseru zapravo oscilira, postojala je još jedna šala u vezi imena samog uređaja prema kojoj se uređaj mogao zvati *loser* (engl. *Light Oscillation by Stimulated Emission of Radiation*).

6.3 Završni dio sata

U završnom dijelu sata bismo zajedno s učenicima diskutirali o raznim primjenama lasera. Primjene lasera su mnogobrojne. Tu bi trebalo dati učenicima da sami smisle ili se sjete gdje se sve može primjenjivati laser. Neki od primjera su: čitači bar koda u dućanima, CD i DVD čitači, laserski pisači, u raznim laboratorijskim tehnikama poput spektroskopije, laserske ablacije, laserskog raspršenja, itd., u medicini (npr. laserska operacija oka), u industriji za rezanje materijala, u vojsci za označavanje mete, u forenzici za detektiranje otisaka prstiju, u zabavnoj industriji za lasersko osvjetljavanje, u kozmetici i brojnim drugim djelatnostima.

Nekoliko primjera bi valjalo i detaljnije pojasniti. Prije svega, bitno je još jednom naglasiti kako je laser izvor elektromagnetskog zračenja te da je moguće dobiti vrlo uzak snop koherentnog zračenja. Laser koji se koristi u medicinske svrhe radi na način da

energija električnog polja zrake biva fokusirana na vrlo malenu površinu, što dovodi do visokog toka energije te je stoga moguće isparavanje mekog tkiva s visokom koncentracijom vode. Slično se događa i prilikom laserske ablacije, gdje laser upada na metu te uklanja dijelove materijala isparavanjem ili eksplozijom.

Možda bi učenike mogli pitati zašto se na Blu-Ray memorijski disk može pohraniti više podataka nego na CD ili DVD. Ako ne bi znali odgovor, valjalo bi ih kroz pitanja prisjetiti optičke rešetke i uvjeta za razlučivanje, tj. veze između položaja maksimuma i valne duljine. Za potpuno razumijevanje trebao bi napomenuti kako DVD-i koriste laser u crvenom dijelu spektra, dok Blu-Ray koristi laser u plavo-ljubičastom dijelu, zbog čega je dobio i ime (engl. *blue* = plavo).

Inače, samu stimuliranu emisiju je prvi teorijski pretpostavio Albert Einstein još 1917. godine u svom radu *Zur Quantentheorie der Strahlung* (O kvantnoj teoriji zračenja). 1964. godine Charles H. Townes, Nikolay Basov i Aleksandr Prokhorov su podijelili Nobelovu nagradu za rad u području interakcije tvari i zračenja, prvenstveno zbog rada s maserima i laserima.

7 Literatura

[1] Yang, G. Laser ablation in liquids: Principles and applications in the preparation of nanomaterials. Singapore. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. 2012.

[2] Messina, E. Metal Nanoparticles Produced by Pulsed Laser Ablation in Liquid Environment. Doktorski rad. Universita degli Studi di Catania, 2010.

[3] Patil, P. P.; Phase, D. M.; Kulkarni, S. A.; Ghaisas S. V.; Kulkarni S. K., Kanetkar, S. M.; Ogale, S. B. Pulsed-Laser-Induced Reactive Quenching at a Liquid-Solid Interface: Aqueous Oxidation of Iron // Physical Review Letters. Vol. 58, 3 (1987), str. 238 – 241

[4] Barcikowski, S.; Devesa, F.; Moldenhauer, K. Impact and structure of literature on nanoparticle generation by laser ablation in liquids. // Journal of Nanoparticle Research. Vol. 11, 8 (2009), str. 1883-1893.

[5] Russo, R. E.; Mao, X.; Liu, H.; Gonzalez, J.; Mao, S.S. Laser ablation in analytical chemistry – a review. // Talanta Vol. 57 (2002), str. 425 – 451.

[6] Kemijski riječnik. http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=zeta+potencijal

[7] Naes, B. E. Elemental Analysis of Glass and Ink by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) and Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Doktorski rad. Florida International University, 2009.

[8] Siegal Y.; Glezer E. N.; Huang L.; Mazur E. // Annual Review of Materials Science 25 (1995), str. 223.

[9] von der Linde D.; Sokolowski-Tinten K.; Bialkowski J. Laser – solid interaction in the femtosecond time regime // Applied Surface Science 1, (1997) str. 109–110.

[10] Dell'Aglio, M.; Gaudiuso, R.; De Pascale, O.; De Giacomo, A. Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production // Applied Surface Science 348 (2015), str. 4-9.

[11] Yang, G.W. Laser ablation in liquids: Applications in synthesis of nanocrystals // Progress in Materials Science 52 (2007), str. 648 – 698.

[12] Malina, J.; Begić Hadžipašić, A. Fizikalna kemija: Zbirka riješenih zadataka, drugi dio. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak 2012.

[13] Jeon, J. S.; Yeh, C. S. Studies of Silver Nanoparticles by Laser Ablation Method // Journal of Chinese Chemical Society 45 (1998), str. 721 – 726.

[14] Chu, S.; Wang, G.; Zhou, W.; Lin, Y.; Chernyak, L.; Zhao, J.; Kong, J.; Li, L.; Ren, J.; Liu, J. Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires // Nature nanotechnology Vol.6 (2011), str. 506 – 510

[15] Na, J. H.; Kitamura, M.; Arita, M.; Arakawa, Y. Hybrid p-n junction light-emitting diodes based on sputtered ZnO and organic semiconductors // Applied Physics Letters Vol. 95 (2009)

[16] Sudhagar, P.; Saravana Kumar, R.; Jung, J. H.; Cho, W.; Sathyamoorthy, R.; Won, J.; Kang, Y. S. Facile synthesis of highly branched jacks-like ZnO nanorods and their applications in dye-sensitized solar cells // Materials Research Bulletin Vol. 46 (2011), str. 1473 – 1479

[17] Wang, Z.L.; Yang, R.; Zhou, J.; Qin, Y.; Xu, C.; Hu, C.; Xu, S. Lateral nanowire/nanobelt based nanogenerators, piezotronics and piezo-phototronics // Materials Science and Engineering Vol. 70 (2010), str. 320 – 329

[18] Xu, J.; Han, J.; Zhang, Y.; Sun, Y.; Xie, B. Studies on alcohol sensing mechanism of ZnO based gas sensors // Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 132 (2008), str. 334 – 339

[19] Lu, C.Y.; Chang, S. j.; Chang, S. P.; Lee, C. T.; Kuo, C. F.; Chang, H. M. Ultraviolet photodetectors with ZnO nanowires prepared on ZnO:Ga/glass templates // Applied Physics Letters, Vol. 89 (2006)

[20] Cho, S.; Kim, S.; Jang, J. W.; Jung, S. H.; Oh, E.; Lee, B. R.; Lee, K. H. Large-scale fabrication of sub-20-nm-diameter ZnO nanorod arrays at room temperature and their photocatalytic activity // The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 113 (2009), str. 10452 – 10458

[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 // The Journal of Physical Chemistry B Vol. 109, 39 (2005), str 18260 – 18266

[22] Jeong, M.; Park, J. M.; Lee, E. J.; Cho, Y. S.; Lee, C.; Kim, J. M.; Hah, S. S. Cytotoxicity of Ultra-pure TiO2 and ZnO Nanoparticles Generated by Laser Ablation // Bulletin of Korean Chemical Society Vol. 34, 11 (2013), str. 3301 – 3306

[23] Takada, N.; Fujikawa, A.; Koshizaki, N.; Sasaki, K. Effect of ultrasonic wave on the syntheses of Au and ZnO nanoparticles by laser ablation in water // Applied Physics A: Materials Science and Processing Vol. 110 (2013), str. 835 – 839.

[24] Solati, E.; Dejam, L.; Dorranian, D. Effect of laser pulse energy and wavelength on the structure, morphology and optical properties of ZnO nanoparticles // Optics and Laser Technology 58 (2014), str. 26 – 32.

[25] Kawabata, K.; Nanai, Y.; Kimura, S.; Okuno, T. Fabrication of ZnO nanoparticles by laser ablation of sintered ZnO in aqueous solution // Applied Physics A: Materials Science and Processing Vol. 107 (2012), str. 213 – 220.

[26] 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 mechanisms of enhanced green photoluminescence // Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry 191 (2007), str. 66 – 73.

[27] Singh, S., C.; Gopal, R. Laser Irradiance and Wavelength-Dependent Compositional Evolution of Inorganic ZnO and ZnOOH/Organic SDS Nanocomposite Material // Journal of Physical Chemistry C, Vol. 112 (2008), str. 2812 – 2819.

[28] Fazio, E.; Cacciola, A.; Mezzasalma, A. M.; Mondio, G.; Neri, F.; Saija, R. Modelling of the optical apsorption spectra of PLAL prepared ZnO colloids // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol 124 (2013), str. 86 – 93.

[29] Desarkar, H. S.; Kumbhakar P.; Mitra, A. K. One-step synthesis of ZnZnO hollow nanoparticles by the laser ablation in liquid technique // Laser Physics Letters, Vol. 10 (2013)

[30] Usui, H.; Shimizu, Y.; Sasaki, T.; Koshizaki, N. Photoluminescence of ZnO nanoparticles Prepared by Laser Ablation in Different Surfactant Solutions // Journal od Physical Chemistry B, Vol. 109 (2005), str. 120 – 124

[31] Svetlichnyi, V. A.; Lapin, I. N. Structure and properties of nanoparticles fabricated by laser ablation og Zn metal targets in water and ethanol // Russian Physical Journal Vol. 56, 5 (2013), str. 581 – 587

[32] Thareja, R. K.; Shukla, S. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles by laser ablation of zinc in liquid // Applied Surface Science Vol. 253 (2007),
str. 8889 – 8895

[33] Karapukhin, V. T.; Malikov, M. M.; Borodina, T. I., Val'yano, G. E.; Gololobova, O. A. The Features of the Synthesis of ZnO Nanostructures by Laser Ablation of Zinc in Water–Surfactant Solutions // High Temperature, Vol. 50, 3 (2012), str. 366 – 373

[34] 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 Vol. 272 (2013), str. 30 – 35

[35] Kim, K. K.; Kim, D.; Kim, S. K.; Park, S. M.; Song, J. K. Formation of ZnO nanoparticles by laser ablation in neat water // Chemical Physics Letters Vol. 511 (2011), str. 116 – 120.

[36] Bohren, C. F.; Huffman, D. R. Apsorption and Scattering of Light by Small Particles. John Wiley and Sons, Inc. 1983.
[37] Tsuji, T.; Iryo, K.; Nishimura, Y.; Tsuji, M. Preparation of metal colloids by laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency (II) // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Vol. 145 (2001), str. 201-207.