Daina Damberga

Jaunu 1D ZnO/PDA kodola-čaulas nanostruktūru izveide ar uzlabotām uzbūves, elektroniskajām, optiskajām un jutības īpašībām

Development of novel 1D ZnO/Polydopamine core shell nanostructures with advanced structure, electronic, optical and sensitive properties

E-pasts: daina.damberga@lu.lv

Līdzautori: Viktorija Fedorenko (*Viktorija Fedorenko*), Romāns Viters (*Roman Viter*), Igors Jatsunskis (*Igor Iatsunskyi*), Radoslavs Mrovčinskis (*Radosław Mrówczyński*)

Abstract

The aim of this study is to develop one-dimensional (1D) composite Zinc oxide/ polydopamine (ZnO/PDA) nanomaterials with high surface-to-volume aspect ratio and advanced structural, electronic, optical and sensitive properties.

PDA is a biocompatible synthetic polymer with a strong affinity to a wide range of surfaces. PDA covering can be used as a layer for immobilization of biomolecules, fluorescence label for cell imaging, fluorescence quencher, and in solar cells. ZnO is well known and interesting due to its different architectures (nanoparticles, nanowires, etc.), electrochemical and optical properties. The combination of ZnO with PDA layers could improve optical, electronic and sensitive properties towards target molecules.

In the present work, 1D ZnO nanowires (ZnONWs) were coated with PDA film via chemical bath deposition. PDA is derived from self-polymerization of dopamine in alkaline aqueous solutions.

Structural, optical and electronic properties were analysed by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Raman and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, PL measurements, and diffuse reflectance spectroscopy. The TEM measurements confirmed the conformal coating of PDA with different layer thicknesses. PDA formation was confirmed by electron energy loss spectroscopy (EELS).

Correlation between structural and optical properties of 1D ZnO/PDA nanostructures was performed. Mechanisms of observed photoinduced effects are discussed.

Keywords: Polydopamine (PDA), chemical bath deposition, zinc oxide nanowires (ZnONWs)

1. Teorētiskā daļa

ZnO nanostruktūras ir plaši pazīstams kā materiāls ar labām uzbūves un optiskajām īpašībām [Shakti and Gupta 2010; Ton-That, Weston and Phillips 2012; Chaaya et al. 2013]. Pateicoties augstajam laušanas koeficientam, platai aizliegtajai zonai un istabas temperatūras fotoluminiscencei (PL), ZnO ir dažādi lietojumi: optiskie pārklājumi [Viter et al. 2015], fotokatalizatori [Xu and Wang 2011], optiskie sensori un biosensori [Tereshchenko et al. 2016; Viter et al. 2019]. Veidojot funkcionālu slāni uz ZnO virsmas, izmainās tā elektroniskās un optiskās īpašības [Viter et al. 2016]. ZnO nanokompozīti ir viens no iespējamajiem funkcionalizācijas veidiem [Viter et al. 2018]. Metāla nanodaļiņas un polimēru slāņus var uzklāt uz ZnO ar ķīmiskās nogulsnēšanās metodi [Xu and Wang 2011]. Uz ZnO-polimēru nanokompozītu virsmas ir funkcionālās grupas, kas ir perspektīva sensoru un biosensoru lietojumiem.

Funkcionālo polimēru (*polypyrrole, polyaniline etc.*) polarizēšanai uz ZnO virsmas nepieciešami speciāli apstākļi, piemēram, kā zems pH (2–3) [Chougule et al. 2013; Dhole et al. 2018]. Tā rezultātā polimērs izšķīst uz ZnO pamatnes. Iespējamais risinājums ir izmantot papildu reducētāju polimerizācijai neitrālā pH vai lai uzklātu polimērus, kas sintezēti augstākā pH (8–10).

Polidopamīns (PDA) ir jauns bioloģiski saderīgs materiāls, kas ir izmantots kā universāls pārklājums un kā pamatne biomedicīniskiem lietojumiem, zāļu piegādes sistēmu sagatavei, sensoriem un biosensoriem, enerģiju glabātuvēm, baterijām un fotokatalizatoriem [Chen et al. 2018; Deng, Shang and Peng, 2018; Wang et al. 2018]. PDA priekšrocība ir tā spēcīgās lipšanas īpašības, kas atļauj pārklāt praktiski jebkuru virsmu gan hidrofilu, gan hidrofobu. Līdz šim ar PDA ir pārklāts alumīnijs, silikāts, magnetīts, koks, stikls, nanodimanti un citi oglekļa materiāli. Izšķirošā īpašība, kas pieļauj dažādos PDA lietojumus, ir tā biosaderība, kas ir pierādīta *in vitro* un *in vivo* apstākļos [Liu, Ai and Lu 2014; He et al. 2017].

PDA regulāri tiek iegūts ar oksidatīvu dopamīna polimerizāciju TRIS buferšķīdumā pie pH 8,5 (skat. 2. attēlu), kas varētu būt daudzsološa metode ZnO nanovadu (ZnONWs) pārklāšanai [Wang et al. 2018]. Lai vai kā, ir izveidots vēl viens PDA polimerizācijas protokols, kas raksturo ierosinātu dopamīna polarizāciju bāziskā vidē vai ar solvotermālo metodi [Yan et al. 2016]. Turklāt arī UV-Vis (ultravioletais — redzamās gaismas) starojums var tikt lietots, lai ierosinātu PDA formēšanos. PDA polimerizācijas process iekļauj radikāļu veidošanos, kas pēcāk var tikt izmantoti PDA virsmas funkcionalizēšanai vai EPR metodei. PDA esošās amino grupas un hidroksilgrupas nodrošina labās lipšanas īpašības.

Ir pierādīts, ka PDA un ZnO kompozītmateriāls veido jaunas īpašības, kuru lietojumi atrasti jaunu saules bateriju izveidei, antimikrobiālos materiālos un imūnsensoros [Yang et al. 2017].

Pēdējā laikā tiek ziņots, ka ZnO/PDA kompozītu materiāli uzrāda jaunas optiskās īpašības [Yan et al. 2016; He et al. 2017; Yang et al. 2017]. Tomēr nav zināma informācija par notiekošajiem mehānismiem ZnO/PDA saskares virsmā, kā arī vēl nav izpētītas optisko īpašību izmaiņas.

PL ir spēcīgs metāla oksīdu nanostruktūras analīzes instruments [Viter et al. 2016]. ZnO nanostrūktūrām ir divas emisijas joslas: UV (saistīta ar brīvajiem un saistītajiem eksitoniem) un Vis (vakanču un starpmezglu ietekme) [Bethke, Pan and Wessels 1988; Liao et al. 2008]. Pētnieki [Reshchikov et al. 2017] izvirzījuši teoriju par to, kā aprēķināt metodi defektu koncentrāciju noteikšanai nanomateriālos, izmantojot PL. Ar šo modeli skaidrojama defektu PL atkarība no ierosmes jaudas. Tika noskaidrots: lai novērstu termālo PL saplakšanu, ir nepieciešami zemu temperatūru mērījumi.

Galvenā darba hipotēze ir jaunu fotoinducētu efektu (piemēram, PL un fotostrāvas) novērošana starp ZnO un PDA nanoslāņiem. Tas attiecīgi iekļauj mērķus: noskaidrot ZnO un PDA uzbūves parametru ietekmi uz 1D ZnO/PDA nanokompozītu optiskajām un elektroniskajām īpašībām, kā arī nākotnē pārbaudīt šo nanokompozītu dažādu parametru jutību jeb izmaiņu uz (bio)molekulu — glikozes, ūdeņraža peroksīda, ēdiena patogēnu biofunkcionalizāciju un adsorbciju uz virsmas. Šajā darbā mēs ziņojam par pirmajiem datiem, modelējot procesus ZnO/PDA saskarsmes vietā. Pierādīta saites veidošanās starp materiāliem. Defektu koncentrācija cinka oksīdā pirms un pēc PDA uzklāšanas tika aprēķināta un analizēta. Saistība starp ZnO/PDA nanostruktūru uzbūves un optiskajām īpašībām tiek iztirzāta.

2. Eksperimentālā daļa

2.1. Materiāli

Cinka acetāta dihidrāts, urotropīns, 2-propanols (IPA), etanolamīns, nātrija sulfāts, cinka nitrāta heksahidrāts tika iegādāti no "Sigma Aldrich" (Rīga, Latvija); dopamīna hidrohlorīds 99% (10174833) un Tris(hidroksmetil)aminometāns 99% (A18494) tika iegādāti no "Alfa Aesar" (Polija) un lietoti bez papildu attīrīšanas. Stikla pamatnes (10 mm × 10 mm) tika tīrītas ar secīgu ultraskaņas iedarbību, lietojot dejonizētu ūdeni un izopropilspirtu 10 minūtes un rūpīgi žāvējot pirms gala lietojuma, kā arī pakļautas 15 minūšu plazmas apstrādei, lai likvidētu organiskās daļiņas.

2.2. ZnO nanovadu izgatavošana

ZnO nanonūjiņas tika uzklātas ar hidrotermisko metodi (skat. 1. attēlu). Sākotnējais pamatslānis tiek sagatavots uz stikla ar pilienu uzklāšanas metodi, izmantojot 20 µL1 mg/ml cinka acetāta metanola šķīduma, kam seko rūdīšana 350 °C vienu stundu. Stikla paraugi ar ZnO pamatslāni uz 2 stundām un 90 °C tika ievietoti 50 mM cinka nitrāta un 50 mM urotropīna saturošos šķīdumos ūdenī. Pēc hidrotermiskās ZnONWs augšanas paraugi tika mazgāti ar dejonizētu ūdeni un žāvēti istabas temperatūrā.





2.3. Polidopamīna uzklāšana uz ZnO nanovadiem

ZnONWs tika pārklātas ar PDA kārtiņu ar ķīmiskās vanniņas nogulsnēšanās metodi. Stikla pamatne (izmērs $1 \times 1 \text{ cm}^2$) ar ZnONWs tika iemērkta dopamīna šķīdumā (10 mM TRIS buferšķīduma, pH 8,5 — 50 ml) pie dažādiem uzklāšanas parametriem (dopamīna koncentrācijām 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 un 1 mg/ml) istabas temperatūrā un dažādiem uzklāšanas laikiem (1, 1,5, 2 un 3 h). Pēc attiecīgā laika paraugi tiek izņemti no šķīduma un noskaloti ar *Milli-Q* ūdeni, un žāvēti ar slāpekļa (N₂) gāzi.



2. attēls. Dopamīna hidrohlorīda pašpolimerizācija sārmainā ūdens šķīdumā

2.4. Raksturošana

ZnO/PDA nanostruktūru uzbūves īpašības pētītas ar XRD, *PANAlyti-calXpert-PRO* difraktometru, kas aprīkots ar *X'celerator* detektoru, izmantojot Ni-filtrētu Cu Ko starojumu, SEM (*Zeiss Evo HD15 SEM*), TEM (*JEOL ARM 200F* augstas izšķirtspējas caurlaidības elektronu mikroskops (200 kV) ar EDX analizatoru), *Raman* spektrometru (*Renishaw micro-Raman*) un FTIR (FTIR-ATR *Frontier*) spektroskopiju. Optiskās īpašības tika pētītas ar difūzās refleksijas spektroskopiju, izmantojot *HR2000+* šķiedru spektrometru.

Zemu temperatūru PL īpašības pētītas ar pašdarinātu mērījumu iekārtu. Paraugi ievietoti vara turētājā vakuuma kambarī ar kvarca lodziņu. Šķidrais slāpeklis tika iepildīts vara turētāja dobumā. Paraugu turētājs tika aprīkots ar K-tipa termopāri, kas savienots ar parauga virsmu. Automātiska temperatūras kontrole tika veikta ar ± 1 K precizitāti. Mērījumi veikti ar 5 K soli. PL ierosināta ar Nd:YAG lāzeru (266 nm, izejas jauda 29 mW) un uztverta ar *Horiba iHR320* spektrometru. Mērījumi veikti temperatūrās 77–300 K.

3. Rezultāti un diskusija

3.1. ZnO/PDA nanonūjiņu uzbūves īpašības

ZnO un ZnO/PDA nanonūjiņu XRD aina parādīta 3.a attēlā. XRD pīķi, kas novietoti pie 20 leņķiem 31,7, 34,3, 36,5, 47,6, 56,5, 62,5 un 68,3° (3.a attēls, līkne 1), atbilst ZnO vurcīta fāzei [Chaaya et al. 2013, 2014]. ZnO XRD pīķu intensitāte mazinās, veidojoties PDA kārtiņai uz ZnO virsmas. Neliela XRD pīķu nobīde, iespējams, saistīta ar sprieguma efektiem uz virsmas [Chaaya et al. 2013; Fu et al. 2013].

ZnO/PDA TEM attēls parādīts 3.c, d attēlā. Skaidri redzams, ka PDA veido vienveidīgu kārtiņu ap ZnO nanonūjiņām. Savukārt SEM attēlā (skat. 3.b attēlu) redzami iegūtie ZnONWs, kuru diametri ir nanometru skalā.



3. attēls. XRD aina ZnONRs (līkne 1) un ZnONRs/PDA (līkne 2); b — SEM attēls ZnONWs (diametrs: 40–60 nm, garums: 500–600 nm); c, d — ZnONRs/PDA TEM attēli

ZnO un ZnO/PDA nanovadu Ramana spektrs parādīts 4. attēlā. Sagatavotajiem ZnO nanovadiem ZnONWs atbilst pīķi pie 333, 376, 435 un 586 cm⁻¹, kas tuvināti sakrīt ar Mihailovas un kolēģu [Mihailova et al. 2013] pētījumā iegūtajām vērtībām. ZnO/PDA nanostruktūras novēro pie 466, 587, 954, 1214, 1386, 1596 cm⁻¹.

Plati pīķi pie 466 cm⁻¹ un 1596 cm⁻¹ dekonvulēti uz divām galvenajām komponentēm ar Lorenca aproksimāciju, dodot pīķus pie 457, 482, 1525 un 1596 cm⁻¹. Pīķu analīze parādīja labu saistību ar raksturīgo PDA Ramana spektru (skat. pielikuma 1. tabulu).



4. attēls. Ramana spektrs ar ZnONWs, stikls/PDA un ZnONWs/PDA (0,5 mg/ml PDA koncentrācija pie dažādiem uzklāšanas laikiem)

Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija (FTIR) lietota, lai noteiktu PDA čaulas virsmas ķīmiskās grupas. ZnO un ZnO/PDA nanovadiem FTIR spektrs redzams 5. attēlā. Apgabali pie 400 cm⁻¹ un 560 cm⁻¹ pīķiem atbilst ZnO vibrācijas svārstībām. PDA pīķi pie 1288, 1492, 1607, 3362 cm⁻¹ ir apzīmēti kā P1-P4 un secīgi atbilst C-O, C=N vai/un C=C, C=O, -OH, vai/un N-H vibrāciju svārstībām. PDA-balstītu kompozītu veidošanās rezultātā rodas nobīde FTIR pīķos. Salīdzinot ar tīra PDA FTIR spektru (skat. pielikuma 2. tabulu), ZnO/PDA FTIR pīķi nobīdīti uz zemākiem viļņa skaitļiem par 12–20 cm⁻¹.



5. attēls. ZnO un ZnO/PDA FTIR spektrs

3.2. Istabas temperatūras PL

ZnO zemas temperatūras PL atkarība no ierosmes jaudas attēlota 7. attēlā, kur P1-P4 ir attiecīgi 2,88, 1,59, 0,8, 0,4 un 0,2 mW. ZnO pīķu dekonvolūcija 8. attēlā parādīja četrus pīķus, kas novietoti 2,08, 3,28, 3,34, 3,367 eV, savukārt no ZnO/PDA PL spektra dekonvolūcijas (skat. 7. attēlu): 2,05, 3,27, 3,348, 3,368 eV. Apgabala 3,27-3,368 eV pīķi saistīti ar eksitonu emisiju, bet Vis diapazona pīķi — ar defektu emisiju. Jaudas atkarība no integrētās intensitātes parādīja starplineāru atkarību Vis pīķiem un superlineāru atkarību UV pīķiem.

ZnO defekti darbojas kā lādiņnesēji un arī kā PL centri. Pēc Reščikova un kolēģu piedāvātā mehānisma ir iespējams novērtēt ZnO nanostruktūru defektu skaitu ar PL jaudas atkarību zemās temperatūrās. Vienkāršoti var pieņemt, ka ZnO aizliegtajā zonā ir viens emisijas centrs, taču nav elektronu un caurumu slazdu (skat. 6. attēlu). Šādā gadījumā satverto un brīvo elektronu koncentrāciju dinamiskie vienādojumi aprakstāmi ar [Reshchikov 2006]:

$$\frac{dn_t}{dt} = n \cdot (N_d - n_t) \cdot C_n - n_t \cdot C_p \cdot p$$
$$\frac{dn}{dt} = G - n \cdot (N_d - n_t) \cdot C_n - \frac{n}{t}$$

Izrēķinot vienādojumus, iegūstama šāda emisijas intensitātes izteiksme:

$$I = \frac{N_d}{\alpha \cdot \tau_r} \ln \left(1 + \frac{N_d \cdot \eta}{\alpha \cdot \tau_r} \cdot P \right)$$



6. attēls. PL shēma vienam defekta līmenim

G — ierosme (cm⁻³), n — brīvo elektronu koncentrācija, p — caurumu koncentrācija, N_d — defektu koncentrācija, n_t — elektronu koncentrācija defektos, t — elektronu relaksācijas laiks, C_n — elektronu satveršanas koeficients defektu centros, C_p — caurumu satveršanas koeficients, α — absorbcijas koeficients, τ_r — rekombinācijas laiks.

ZnO un ZnO/PDA no jaudas atkarīgās integrētās intensitātes parādītas 7. attēlā. Līkņu aprakstīšana ar taisnēm deva šādas defektu koncentrācijas un kvantu efektivitāti:

 $1,5\cdot10^{15}$ cm⁻³ un 0,28, $1,2\cdot10^{14}$ cm⁻³ un 0,12 attiecīgi ZnO un ZnO/PDA nanovadiem (skat. pielikuma 3. tabulu).



7. attēls. Pa kreisi — ZnO 77 K PL jaudas atkarība. Pa labi — ZnO/PDA 77 K PL jaudas atkarība



8. attēls. ZnO PL pīķu dekonvolūcija 77 K, ierosmes jauda 2,88 mW

PL temperatūras atkarības ZnO un ZnO/PDA nanovadiem parādītas 9. attēlā. Lai aprēķinātu aktivācijas enerģijas (E_):

$$I = \frac{1}{1 + A \cdot exp^{-\left(\frac{E_a}{k_B T\right)}}}$$

legūtās E_a vērtības, kas parādītas 4. tabulā un kas aprēķinātas UV pīķiem, atbilst brīvajiem eksitoniem (0,056 eV) un Vis pīķiem — ar ZnO defektiem saistītiem eksitoniem (0,024 eV un 0,18 eV). PDA kārtiņas izveidošanās pār ZnO rezultātā E_a samazinās.



9. attēls. Pa kreisi — ZnO PL atkarība no temperatūras. Pa labi — ZnO/PDA PL atkarība no temperatūras

Secinājumi

Balstoties uz FTIR un Ramana datiem, tiek uzskatīts, ka PDA ir savienojies ar ZnO caur —OH grupām, veidojot kompozītu materiālu. Jaunu virsmas stāvokļu dēļ lokālais lauks veido pieaugošu iztukšošanās slāni, un rezultātā samazinās aktivācijas enerģijas un novērojama PL pīķu nobīde. Pamatojoties uz PL rezultātiem, pīķu intensitātes UV un redzamās gaismas apgabalā, kā arī defektu koncentrācijas samazinās. ZnO/PDA starpslāņa veidošanās iekļauj ZnO defektus, it sevišķi divkārši jonizētās skābekļa vakances vai skābekļa starpmezglus. Novērota samazināta brīvo eksitonu saites enerģija, kā arī UV emisijas pīķu pilnais platums intensitātes pusmaksimumā.

Šajā darbā izmantotās metodes ļauj analizēt saistību starp 1D ZnO/ PDA uzbūves, optiskajām un elektroniskajām īpašībām.

Izmantotā literatūra

- 1. Bethke, S., Pan, H. and Wessels, B. W. (1988). Luminescence of Heteroepitaxial Zinc Oxide. *Applied Physics Letters*, 52(2), p. 138–140. Doi: 10.1063/1.99030
- Chaaya, A. A. et al. (2013). Evolution of Microstructure and Related Optical Properties of ZnO Grown by Atomic Layer Deposition. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 4(1), p. 690–698. Doi: 10.3762/bjnano.4.78
- Chaaya, A. A. et al. (2014). Tuning Optical Properties of Al2O3/ZnO Nanolaminates Synthesized by Atomic Layer Deposition. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(7), p. 3811–3819. Doi: 10.1021/jp411970w
- Chen, D. et al. (2018). Electrochemically Enhanced Antibody Immobilization on Polydopamine Thin Film for Sensitive Surface Plasmon Resonance Immunoassay. *Talanta*. Elsevier B. V., 182, p. 470–475. Doi: 10.1016/j.talanta.2018.02.038
- Chougule, M. A. et al. (2013). Polypyrrole–ZnO Nanohybrids: Effect of CSA Doping on Structure, Morphology and Optoelectronic Properties. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 3(5), p. 423–429. Doi: 10.1007/s13204-012-0149-x
- Deng, Z., Shang, B. and Peng, B. (2018). Polydopamine Based Colloidal Materials: Synthesis and Applications. *Chemical Record*, 18(4), p. 410–432. Doi: 10.1002/tcr.201700051
- Dhole, S. G. et al. (2018). Effect of ZnO Filler on Structural and Optical Properties of Polyaniline-ZnO Nanocomposites. *Procedia Manufacturing*. Elsevier B. V., 20, p. 127–134. Doi: 10.1016/j.promfg.2018.02.018

- Fu, X. W. et al. (2013). Modifying Optical Properties of ZnO Nanowires Via Strain-gradient. *Frontiers of Physics*, 8(5), p. 509–515. Doi: 10.1007/s11467-013-0386-9
- He, D. et al. (2017). A Smart ZnO@polydopamine-nucleic Acid Nanosystem for Ultrasensitive Live Cell mRNA Imaging by the Target-triggered Intracellular Self-assembly of Active DNAzyme Nanostructures. *Chemical Science*, 8(4), p. 2832–2840. Doi: 10.1039/c6sc04633a
- Liao, Z. M. et al. (2008). Surface Effects on Photoluminescence of Single ZnO Nanowires. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 372(24), p. 4505–4509. Doi: 10.1016/j.physleta.2008.04.013
- Liu, Y., Ai, K. and Lu, L. (2014). Polydopamine and Its Derivative Materials: Synthesis and Promising Applications in Energy, Environmental, and Biomedical Fields. *Chemical Reviews*, 114(9), p. 5057–5115. Doi: 10.1021/ cr400407a
- Luo, H. et al. (2015). Facile Synthesis of Novel Size-controlled Antibacterial Hybrid Spheres Using Silver Nanoparticles Loaded with Poly-dopamine Spheres. *RSC Advances. Royal Society of Chemistry*, 5(18), p. 13470–13477. Doi: 10.1039/c4ra16469e
- Mihailova, I. et al. (2013). Synthesis of ZnO Nanoneedles by Thermal Oxidation of Zn Thin Films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Elsevier B. V., 377, p. 212–216. Doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.003
- Reshchikov, M. A. (2006). Determination of Acceptor Concentration in GaN from Photoluminescence. *Applied Physics Letters*, 88(20), p. 1–4. Doi: 10.1063/1.2204835
- Reshchikov, M. A. et al. (2017). Evaluation of the Concentration of Point Defects in GaN. *Scientific Reports.* Springer US, 7(1), p. 1–11. Doi: 10.1038/ s41598-017-08570-1
- Shakti, N. and Gupta, P. S. (2010). Structural and Optical Properties of Solgel Prepared ZnO Thin Film. *Applied Physics Research*, 2(1). Doi: 10.5539/ apr.v2n1p19
- 17. Tamashevski, A. V. et al. (2012). *Research of Zinc Oxide Nanorods Applications* as a *Platform for Immune Biosensors Development*, 7, p. 1–25.
- Tereshchenko, A. et al. (2016). Optical Biosensors Based on ZnO Nanostructures: Advantages and Perspectives. A Review. Sensors and Actuators, B: Chemical. Elsevier B. V., 229, p. 664–677. Doi: 10.1016/j.snb.2016.01.099

- Ton-That, C., Weston, L. and Phillips, M. R. (2012). Characteristics of Point Defects in the Green Luminescence from Zn- and O-rich ZnO. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*, 86(11), p. 1–5. Doi: 10.1103/PhysRevB.86.115205
- 20. Viter, R. et al. (2015) Tuning of ZnO 1D Nanostructures by Atomic Layer Deposition and Electrospinning for Optical Gas Sensor Applications. *Nanotechnology*, 26(10). Doi: 10.1088/0957-4484/26/10/105501
- Viter, R. et al. (2016). Bioanalytical System for Detection of Cancer Cells with Photoluminescent ZnO Nanorods. *Nanotechnology. IOP Publishing*, 27(46), p. 1–11. Doi: 10.1088/0957-4484/27/46/465101
- 22. Viter, Roman et al. (2016). Enhancement of Electronic and Optical Properties of ZnO/Al 2 O 3 Nanolaminate Coated Electrospun Nanofibers. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(9), p. 5124–5132. Doi: 10.1021/acs.jpcc.5b12263
- Viter, R. et al. (2018). Analytical, Thermodynamical and Kinetic Characteristics of Photoluminescence Immunosensor for the Determination of Ochratoxin A. *Biosensors and Bioelectronics*. Elsevier B. V., 99, p. 237–243. Doi: 10.1016/j. bios.2017.07.056
- Viter, R. et al. (2019). Photoluminescence Immunosensor Based on Bovine Leukemia Virus Proteins Immobilized on the ZnO Nanorods. *Sensors* and Actuators, B: Chemical. Elsevier, 285 (December 2018), p. 601–606. Doi: 10.1016/j.snb.2019.01.054
- 25. Wang, Y. et al. (2018). Hollow Polydopamine Colloidal Composite Particles: Structure Tuning, Functionalization and Applications. *Journal of Colloid and Interface Science.* Elsevier Inc., 513, p. 43–52. Doi: 10.1016/j.jcis.2017.10.102
- Xu, S. and Wang, Z. L. (2011). One-dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties. *Nano Research*, 4(11), p. 1013–1098. Doi: 10.1007/s12274-011-0160-7
- Yan, D. et al. (2016). Polydopamine Nanotubes: Bio-inspired Synthesis, Formaldehyde Sensing Properties and Thermodynamic Investigation. *Journal* of Materials Chemistry A, 4(9), p. 3487–3493. Doi: 10.1039/c6ta00396f
- Yang, C. et al. (2017). Polydopamine-coated Nano-ZnO for High-performance Rechargeable Zn-Ni Battery. *Materials Letters*, 197, p. 163–166. Doi: 10.1016/ j.matlet.2017.03.088

Pielikums

	P1	P2	P3	P4
Saites	C-OH C-O	C=C	C-N	C=0
PDA [Chen <i>et al.</i> 2018]	1215 1250	1543 1581 1607	1337 1516	1656
ZnO/PDA	1206	1525 1596	1386	-

1. tabula. Saistība starp ZnO/PDA iegūtajiem Ramana rezultātiem un citu pētījumu rezultātiem, kur P1,P2,P3,P4 — dažādi pīķi

2. tabula. Tīra PDA, PDA uz Ag pamatnes FTIR dati un eksperimentā nomērītie ZnO/PDA FTIR pīķi

	P1	P2	P3	P4
Saites	C-0	C=N	C=0	-OH
		C=C		N-H
PDA [Luo <i>et al.</i> 2015]	1292	1512	1627	3379
Ag/PDA [Luo <i>et al</i> . 2015]	1268	1512	1608	3359
ZnO/PDA	1288	1492	1607	3362

3. tabula. Defektu koncentrācijas un kvantu efektivitāte ZnO un ZnO/PDA paraugos

	N _d	η
ZnO	1,5·10 ¹⁵ cm⁻³	0,28
ZnO/PDA	1,2·10 ¹⁴ cm ⁻³	0,12

4. tabula. Vis un UV apgabalos ZnO un ZnO/PDA paraugu E_a (eV)

	2.14-2.09 eV	3.28-3.27 eV	3.34-3.33 eV	3.367 eV
ZnO	0,074	0,018	0,024	0,053
ZnO/PDA	0,064	0,010	0,013	0,044