

В.А. Воронкин, Е.М. Баян, В.В. Петров

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ,
НА ИХ МОРФОЛОГИЮ**

Наноструктурированные материалы, особенно оксид цинка (ZnO), привлекают значительное внимание благодаря широкому спектру применений, включающих в себя, пьезоэлектрические устройства, газовые сенсоры и фотокатализ. В частности, наностержни ZnO, благодаря своей одномерной структуре, обладают высокой площадью поверхности и настраиваемой морфологией. В данной работе исследовано влияние различных условий синтеза на морфологию наностержней ZnO, сформированных методом химического осаждения. Изучено воздействие концентрации прекурсора оксида цинка и вспомогательных веществ в затравочном растворе, времени термической обработки и толщины затравочного слоя, диаметра затравочных центров, и типа подложки на морфологию наностержней ZnO. Установлено, что изменение концентрации гексаметилентетрамина (ГМТА) незначительно влияет на размеры наностержней, в то время как уменьшение концентрации затравочного раствора приводит к уменьшению их длины от 380 ± 28 нм до 247 ± 41 нм. Увеличение толщины затравочного слоя способствует увеличению размеров наноструктур и приводит к росту среднего диаметра стержней от 86 ± 12 нм до 102 ± 13 нм и длин от 356 ± 29 нм до 391 ± 46 нм. Уменьшение концентрации затравочного раствора приводит к уменьшению диаметров затравочных центров от 9 ± 1 нм до 7 ± 1 нм, а уменьшение времени термической обработки затравочного слоя, напротив, к их увеличению, что связано с неполным термическим разложением прекурсора. Горизонтальное расположение подложки подавляет вертикальный рост наностержней из-за активной нуклеации в объеме реакционного раствора и последующего осаждения наностержней на подложку. Вертикальное положение подложки способствует увеличению длины кристаллов. Полученные результаты предоставляют ценную информацию для направленного синтеза наностержней ZnO с заданными характеристиками для различных применений.

Оксид цинка; ZnO; метод химического осаждения; наноструктуры; наностержни; затравочный слой; золь-гель метод.

V.A. Voronkin, V.V. Petrov, E.M. Bayan

**THE INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE MORPHOLOGY OF ZnO
NANORODS, OBTAINED BY CHEMICAL BATH DEPOSITION METHOD**

Nanostructured materials, particularly zinc oxide (ZnO), have attracted significant attention due to their wide range of applications, including piezoelectric devices, gas sensors, and photocatalysis. In particular, ZnO nanorods with their one-dimensional structure possess a high surface area and tunable morphology. This study investigates the effect of various synthesis conditions on the morphology of ZnO nanorods formed by chemical deposition. The impact of zinc oxide precursor concentration and auxiliary substances in the seeding solution, thermal treatment time, seed layer thickness, seed center diameter, and substrate type on the morphology of ZnO nanorods is examined. It is found that changing the concentration of hexamethylenetetramine (HMTA) has a minor effect on nanorod dimensions, while reducing the seeding solution concentration results in decreasing their length from 380 ± 28 nm to 247 ± 41 nm. Increasing the seed layer thickness promotes larger nanostructures and leads to an increase in average rod diameter from 86 ± 12 nm to 102 ± 13 nm and length from 356 ± 29 nm to 391 ± 46 nm. Reducing the seeding solution concentration decreases seed center diameters from 9 ± 1 nm to 7 ± 1 nm; conversely, reducing thermal treatment time increases them due to incomplete thermal decomposition of precursors. Horizontal positioning of substrates suppresses vertical growth due to active nucleation in bulk reaction solutions followed by deposition onto substrates; vertical positioning enhances crystal length instead. The obtained results provide valuable insights for directed synthesis of ZnO nanorods with specified characteristics for various applications.

Zinc Oxide; ZnO; chemical bath deposition method; CBD; nanostructures; nanorods; seed layer; sol-gel method.

1. Введение. Сегодня наноразмерные материалы привлекают к себе значительное внимание из-за их уникальных физических и химических свойств по сравнению с их объемными аналогами. Среди множества наноматериалов оксид цинка (ZnO) используется в

широком спектре приборов электронной техники, таких как солнечные элементы [1], пьезоэлектрические устройства [2], сенсоры газов [3], и фотокаталитические устройства [4]. Уникальность ZnO связана с его широкой шириной запрещенной зоны 3,37 эВ при комнатной температуре [5], большой энергией связи экситона (60 эВ) [6], биосовместимостью, химической стабильностью, возможностью получения в виде различных структур [7]. В частности, наностержни ZnO с их одномерной структурой предлагают превосходные свойства, связанные с высокой площадью поверхности, эффективным транспортом электронов и регулируемой морфологией.

ZnO наностержни могут быть получены различными методами, включая гидротермальный синтез [8], микро-эмульсионный метод [9], осаждение из газовой фазы [10], спрей-пиролиз [11] и метод химического осаждения (ХО) [12, 13]. Среди перечисленных методов ХО выделяется как простой, экономичный и универсальный подход, позволяющий контролировать размер, форму и направление роста наностержней ZnO. Суть данного метода заключается в растворении прекурсоров в жидкой фазе, обычно водном растворе и последующей их реакции при низких температурах, что приводит к образованию наностержней ZnO на заданной поверхности.

Морфология наностержней ZnO, полученных ХО, в значительной степени зависит от условий формирования, таких как концентрация прекурсора, температура раствора [14], pH [15], время осаждения [16, 17], природа подложки и наличие или отсутствие затравочного слоя [18, 19]. Определение степени влияния указанных факторов позволит нам направленно получать наноструктуры с требуемыми для реальных применений свойствами.

Несмотря на прогресс в синтезе наностержней ZnO с помощью химического осаждения, полное понимание взаимосвязи между технологическими режимами получения и морфологией наностержней всё ещё не достигнуто и требует к себе дальнейшего внимания.

Целью данной работы является исследование влияния технологических режимов получения на морфологию ZnO наностержней, полученных с помощью химического осаждения. В работе исследуется влияние концентрации прекурсора оксида цинка и вспомогательных веществ в затравочном растворе, толщины и времени термической обработки затравочного слоя, размера зародышевых центров, типа используемой подложки и её расположение во время формирования на размер, форму и направленность наностержней ZnO. Кроме этого, обсуждаются механизмы роста и факторы, определяющие морфологию наностержней ZnO. Полученные данные являются подспорьем для продолжения исследования возможности получения наностержней ZnO с заданными свойствами.

2. Экспериментальная часть. Наностержни оксида цинка получали на кремниевых (10x12x0,38 мм, КЭФ-4) и поликорковых (10x12x1 мм, ВК-1) подложках с помощью метода химического осаждения. В случае кремниевой подложки предварительно её поверхность очищали дистиллированной водой, этиловым спиртом и после погружали в разбавленный водный раствор 1:10 HF, после этого вновь промывали дистиллированной водой, в случае поликорковой – аналогично, но без использования раствора HF. Затем на подготовленную подложку наносили затравочный слой с помощью золь-гель метода. Для этого навески ацетата цинка двухводного ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Zn}(\text{Ac})_2$) растворяли в этиловом спирте для получения затравочных растворов различной концентрации (0,005 М, 0,0025 М и 0,001 М), далее помещали на ультразвуковую баню на 30 минут при комнатной температуре. После чего наносили на поверхность подложки 30 мкл затравочного раствора и с помощью центрифугирования (1000 об/мин, 60 с) добивались равномерного распределения слоя. Затравочный слой наносили один или два раза, далее полученные подложки помещали в муфельную печь и после нагревания до 240 °С выдерживали 10 или 20 мин.

Для формирования наностержней методом химического осаждения подготавливали растворы 0,05 М нитрата цинка шестиводного ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и гексаметиленetetрамина (ГМТА) различной концентрации в дистиллированной воде в двух отдельных химических стаканах, после этого их помещали на водяную баню до достижения температуры 85 °С при помешивании. Затем приливали раствор ГМТА к $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (конечная концентрация после смешивания 25 ммоль $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 25 или 50 ммоль ГМТА).

Известно, что концентрации реагирующих веществ изменяются со временем и реакционный раствор может «стареть», снижая тем самым соотношение $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$ в растворе [20]. К тому же, температура оказывает сильное влияние на кинетику процесса химического осаждения [21]. В связи со всем сказанным, после смешивания двух растворов, подложки сразу же помещали в реакционный раствор, закрепляя их вертикально или горизонтально. Условия формирования: 60 мин при 85 °С, температура поддерживалась постоянной с помощью термостатирования. По окончании формирования затравочного слоя подложки доставали, промывали дистиллированной водой и высушивали при 100 °С в сушильном шкафу.

Сформированные структуры ZnO исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе (Nova Nanolab 600, 10 кэВ), а их параметры были проанализированы методами статистической обработки, в том числе и с помощью нейросети «DLgram01», обученной распознаванию массивов объектов сферической формы [22], которая применялась для идентификации ЗЦ, поскольку те имели сферическую форму.

3. Результаты и обсуждение. Предполагаемые химические реакции [23], происходящие в случае образования затравочного слоя с помощью золь-гель метода:



На рис. 1,а-е показаны во вставках СЭМ-изображения затравочного слоя на кремниевой подложке, при различной концентрации $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,005 М, 0,0025 М и 0,001 М) и времени термической обработки (20 или 10 мин) при температуре 240 °С. Затравочный слой наносился один раз. Как видно, на поверхности подложки образуются затравочные центры (ЗЦ) сферической формы, которые впоследствии играют роль центров нуклеации для роста кристаллов ZnO.

На рис. 1,а-е показан результат статистической обработки СЭМ-изображений во вставках в виде гистограмм распределения диаметров затравочных центров. На рис. 2,а-в при уменьшении концентрации затравочного раствора наблюдается постепенное уменьшение среднего диаметра частиц, а именно: 9 ± 1 ; $8,5 \pm 0,8$; и 7 ± 1 нм, соответственно. Тогда как при уменьшении времени термической обработки с 20 до 10 мин в случае с (г-е), наоборот, наблюдается некоторое увеличение среднего диаметров частиц по сравнению с режимом формирования с большим временем, а именно: 20 ± 2 ; 16 ± 2 ; 15 ± 1 нм, соответственно. Это можно объяснить на основании вышеприведённого механизма реакции (1-3), поскольку известно, что ацетат цинка термически разлагается при $T = 237$ °С, то уменьшение времени термической обработки приводит к неполному разложению и к укрупнению образующихся частиц.

Рис. 1,ж показывает во вставке СЭМ-изображение затравочных центров на кремниевой подложке полученного из раствора 0,005 М $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при времени термической обработки 20 мин и 240 °С при условии повторного нанесения затравочного слоя и гистограмму распределения диаметров затравочных центров. Образуются затравочные центры сферической формы, имеющие средний диаметр 12 ± 1 нм. По сравнению с рис. 1,а наблюдается увеличение среднего размера частиц 12 ± 1 нм против 9 ± 1 нм.

Рис. 2 показывает СЭМ-изображения наностержней ZnO, сформированных методом химического осаждения на кремниевой (рис. 2,а,б) и поликоровой (рис. 2,в,г) подложке при $t = 60$ мин, $T = 85$ °С и различных концентрациях прекурсора. Затравочный слой на подложках был получен при условиях термической обработки 20 мин 240 °С и концентрации затравочного раствора 0,005 М $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при различной толщине нанесённого слоя. Подложки были погружены в реакционный раствор горизонтально. Во всех случаях образовывались кристаллы ZnO, имеющие форму «наностержней», видно, что рост кристаллов происходил как на поверхности подложки (отдельные смотрящие «вверх» стержни), так и в объёме раствора, что приводило к выпадению наностержней на подложку. На всех СЭМ видны процессы вторичной нуклеации, когда на поверхности уже образо-

вавшегося наностержня, начинает происходить рост новой структуры. Результатом этого стало образование ZnO стержней похожих на «эскимо». Из основания одного ZnO стержня начинает происходить рост более мелкого стержня или же двух отдельных стержней, растущих из одного зародышевого центра, но в противоположных направлениях, такой тип роста, например, может приводить к образованию структур ZnO типа наноцветка [24].

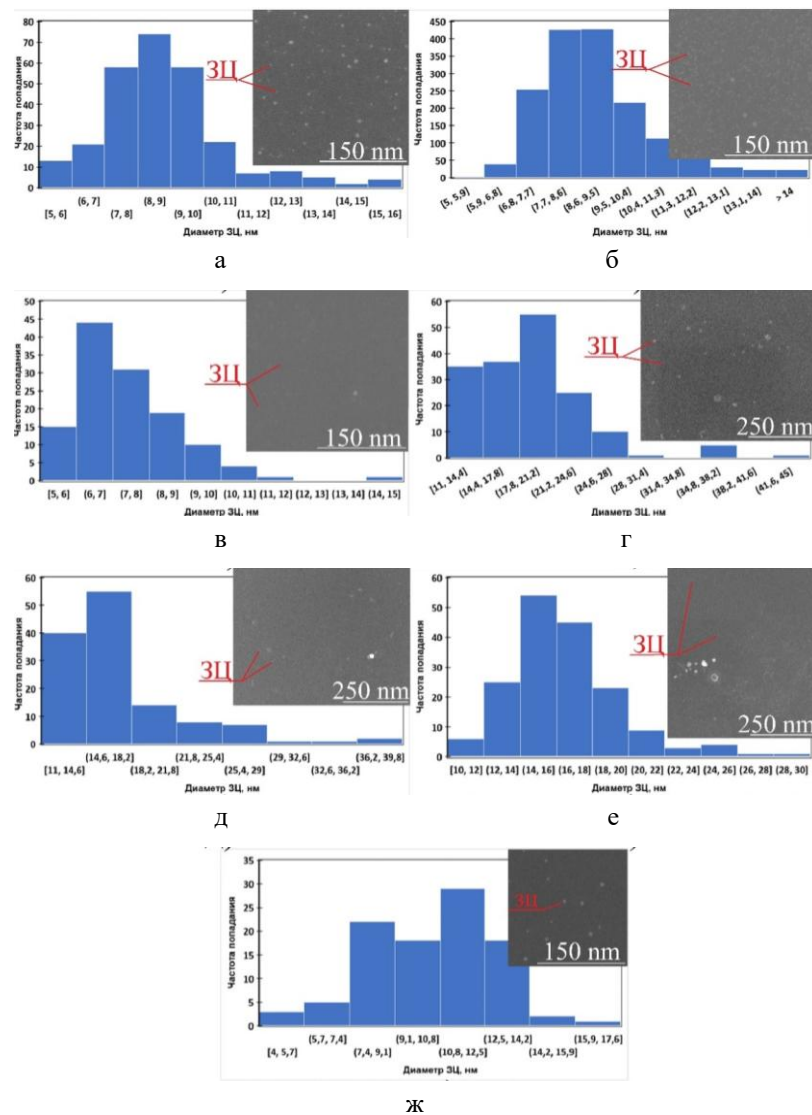
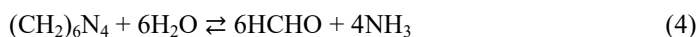


Рис. 1. СЭМ-изображения ЗЦ во вставках и гистограммы распределения размеров.

ЗЦ сформированы при различных условиях, затравочный слой нанесён один раз:

- а – 0,005 M Zn(Ac)₂, 20 мин; б – 0,0025 M Zn(Ac)₂, 20 мин; в – 0,001 M Zn(Ac)₂, 20 мин;
 г – 0,005 M Zn(Ac)₂, 10 мин; д – 0,0025 M Zn(Ac)₂, 10 мин; е – 0,001 M Zn(Ac)₂, 10 мин;
 затравочный слой нанесён два раза; ж – 0,005 M Zn(Ac)₂, 20 мин

Предполагаемые химические реакции [25], происходящие во время формирования кристаллов ZnO с помощью метода химического осаждения:



В соответствии с уравнениями реакций (4-6), можно предположить, что избыток ГМТА в растворе должен способствовать протеканию реакции и направленному росту образующихся структур ZnO.

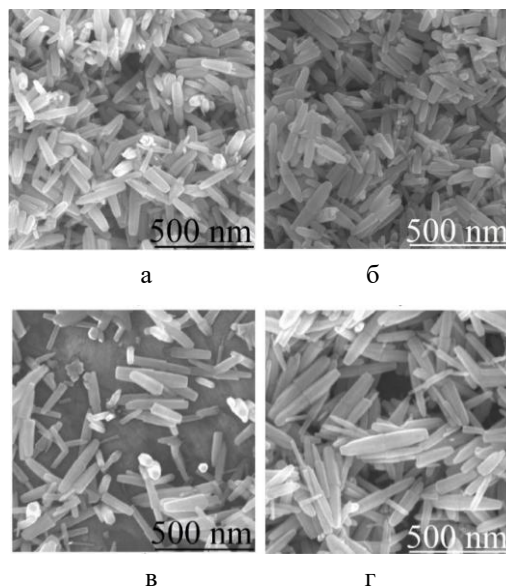


Рис. 2. СЭМ-изображения наностержней ZnO, сформированных методом химического осаждения, подложки расположены горизонтально, при следующих условиях:
а – Кремний; затравочный слой наносили один раз; 0,025M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,05M ГМТА;
б – Кремний; затравочный слой наносили два раза; 0,025M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,05M ГМТА;
в – Поликор; затравочный слой наносили один раз; 0,025M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,025M ГМТА;
г – Поликор; затравочный слой наносили два раза; 0,025M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,025M ГМТА

Рис. 3 показывает гистограммы, полученные на основании анализа СЭМ-изображений (рис. 2). Исходя из представленных данных видно, что повторное нанесение затравочного слоя приводит к среднему увеличению диаметра (d) и длины (l) формирующихся наностержней. Для сравнения: $d = 85 \pm 8$ нм, $l = 288 \pm 25$ нм для покрытий, полученных при нанесении затравочного слоя однократно (рис. 3,а,б), при двукратном нанесении затравочного слоя $d = 97 \pm 8$ нм, $l = 295 \pm 21$ нм (рис. 3,в-г). Так же было показано, что увеличение концентрации ГМТА не приводит к заметному увеличению параметров наностержней: $d = 86 \pm 12$ нм, $l = 356 \pm 29$ нм (рис. 3,д,е), против $d = 85 \pm 8$ нм, $l = 288 \pm 25$ нм (рис. 3,а,б) и $d = 103 \pm 13$ нм, $l = 391 \pm 46$ нм (рис. 3,ж,з), против $d = 97 \pm 8$ нм, $l = 295 \pm 21$ нм (рис. 3, в,г) и даже наоборот, при меньшей концентрации средние размеры получающихся наностержней были больше. Значительного влияния материала подложки на получаемые структуры обнаружено не было. Касательно полученных результатов о роли ГМТА, то они согласуются с имеющимися литературными данными, которые указывают на роль ГМТА в первую очередь как pH-буфера [20] или же хелатного агента [26], более современные исследования показывают, что ГМТА выполняет обе роли [27, 28]. Контроль pH и способствование началу роста по оси-с, однако при увеличении концентрации выше порогового значения, при котором начинает происходить образование ZnO наноструктур, скачкообразного роста размеров (диаметр, длина) не происходит, скорость роста остаётся примерно одинаковой. Тем не менее, согласно уже приведённому выше исследованию [27] при достаточно большой концентрации ГМТА начинает уменьшаться диаметр получаемых наноструктур оксида цинка, тогда как длина структур должна увеличиваться, за счёт подавления бокового роста, однако, в нашей работе этого эффекта не наблюдается. Скорее всего это вызвано горизонтальным расположением подложки в реакционном растворе, что препятствует вертикальному росту стержней.

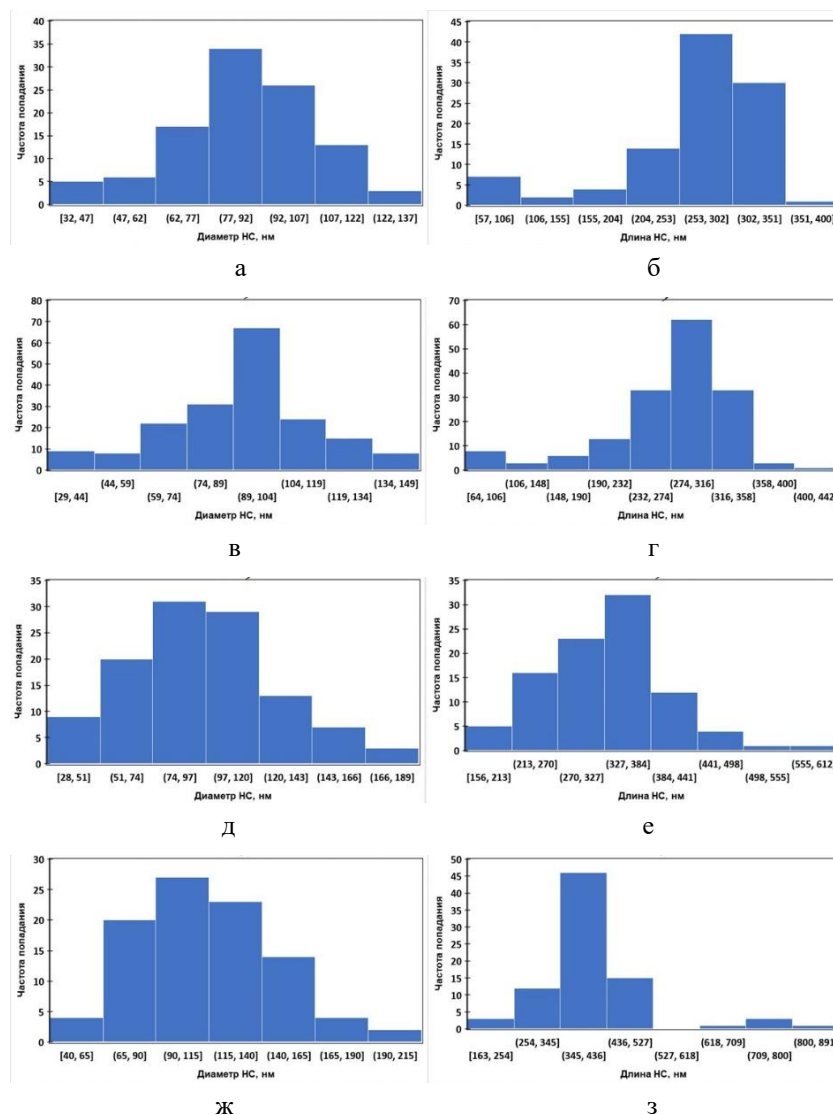


Рис. 3. Гистограммы распределения размеров наностержней ZnO, сформированных методом химического осаждения, подложки расположены горизонтально

Рис. 4 показывает СЭМ-изображения наностержней на кремниевых подложках, полученных методом химического осаждения при $t = 60$ мин, $T = 85$ °C и концентрациях прекурсоров $0,025M Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $0,025M$ ГМТА. Затравочный слой на подложках был получен при условиях термической обработки 20 мин 240 °C при одинаковой толщине затравочного слоя и различной концентрации затравочного раствора. Подложки расположены вертикально, что препятствует оседанию наностержней из объема раствора на поверхность подложки. Во всех случаях образовались структуры типа наностержней. Как и в случае с рис. 4 видны признаки вторичной нуклеации, однако заметно больше стержней, растущих вертикально.

Рис. 5 показывает гистограмму распределения диаметров и длин образцов из рис. 4. Глядя на результаты анализа, можно сказать, что уменьшение концентрации затравочного раствора приводит к заметному уменьшению длин наностержней $l = 380 \pm 28$ нм (рис. 5,а), $l = 363 \pm 38$ нм (рис. 5,б), $l = 247 \pm 41$ нм (рис. 5,в), тогда как диаметры остаются примерно в схожих диапазонах. Стоит заметить, что в данном случае наблюдается эффект увеличения длины наноструктуры, вызываемый присутствием ГМТА, чего не происходило в случае горизонтального расположения подложек.

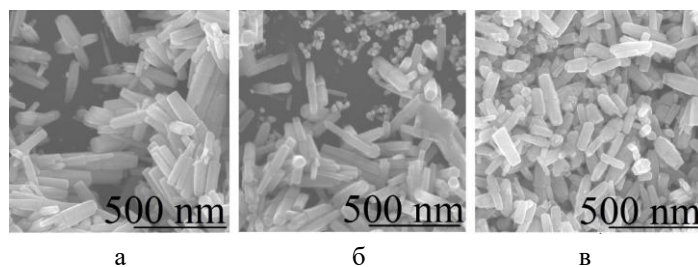


Рис. 4. СЭМ-изображения наностержней полученных методом химического осаждения, кремниевые подложки расположены вертикально, при следующих условиях:

а – $0,005M Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; б – $0,0025M Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$;
в – $0,001M Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$

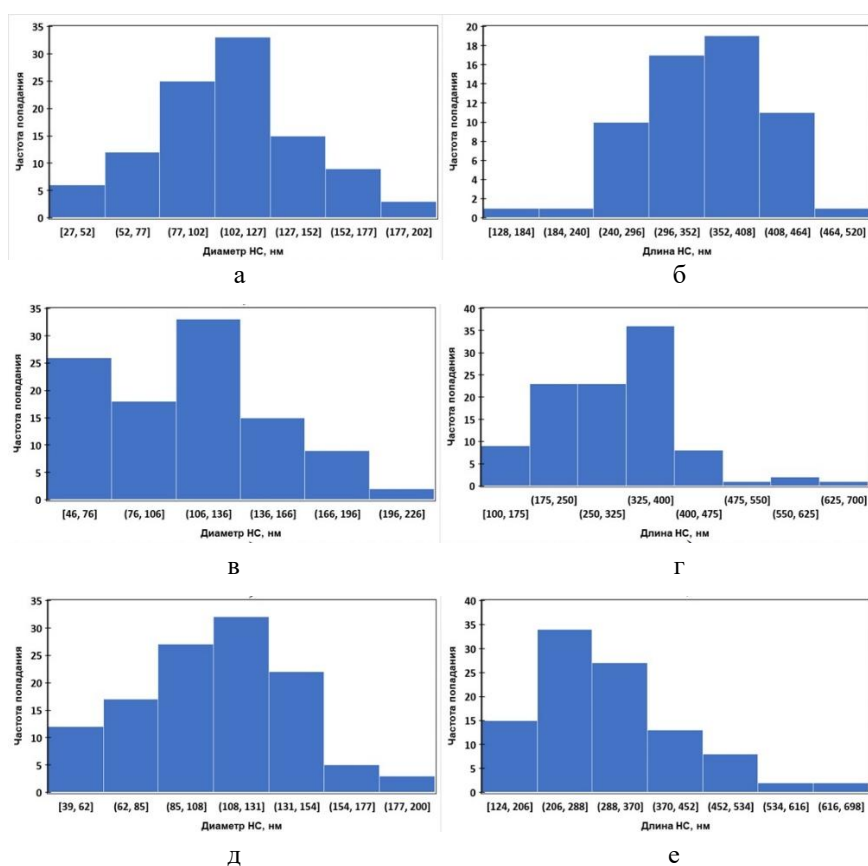


Рис. 5. Гистограммы распределения диаметров и длин наностержней полученных методом химического осаждения, кремниевые подложки расположены вертикально

Выводы. Были рассмотрены факторы, влияющие на размеры зародышевых центров. Уменьшение концентрации затравочного раствора с $0,005 M$ до $0,001 M$ приводит к уменьшению диаметров на 25 % от 9 ± 1 нм до 7 ± 1 нм. Уменьшение же времени термической обработки с 20 мин до 10 мин приводит, наоборот, к увеличению на 123 % диаметра затравочных центров от 9 ± 1 нм до 20 ± 2 нм, что объясняется неполным термическим разложением прекурсора.

Были установлены факторы, влияющие на морфологию наностержней, получаемых с помощью метода химического осаждения. Так, увеличение концентрации ГМТА не приводило к заметному изменению размеров наностержней, но изменение концентрации

затравочного раствора с 0,005 М до 0,001 М приводило к уменьшению на 42 % длины получаемых наностержней от 380 ± 28 нм до 247 ± 41 нм. Показано, что увеличение количества слоёв наносимого затравочного слоя (при этом на 39 % увеличивается размер ЗЦ от 9 ± 1 нм до 10 ± 3 нм) приводит к увеличению на 22 % диаметров наноструктур от 86 ± 12 нм до 103 ± 13 нм и на 14 % длин от 356 ± 29 нм до 391 ± 46 нм, тогда как значительного влияния типа используемой для синтеза подложки обнаружено не было. При горизонтальном расположении подложки длина наностержней составляла 356 ± 29 нм. Однако такое расположение препятствует вертикальному росту наностержней, поскольку в объёме реакционного раствора так же происходит активная нуклеация, в связи с чем происходит выпадение наностержней из раствора на подложку. При вертикальном положении длина кристаллов повышалась на 16 % до 380 ± 28 нм. Таким образом, были рассмотрены факторы, оказывающие влияние на характеристики наностержней ZnO. Полученная информация может послужить опорой для дальнейшего развития формирования наностержней ZnO с необходимыми характеристиками.

Выражаем благодарность сотрудникам Научно-исследовательской лаборатории технологии функциональных наноматериалов ИНЭП ЮФУ за помощь в анализе образцов методом СЭМ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Chen W. et al.* A new photoanode architecture of dye sensitized solar cell based on ZnO nanotetrapods with no need for calcinations // *Electrochemistry Communications*. – 2009. – Vol. 11, No. 5. – P. 1057-1060.
2. *Choi M.Y. et al.* Mechanically powered transparent flexible charge-generating nanodevices with piezoelectric ZnO nanorods // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 21, No. 21. – P. 2185-2189.
3. *Guo J. et al.* High-performance gas sensor based on ZnO nanowires functionalized by Au nanoparticles // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2014. – Vol. 199. – P. 339-345.
4. *Zhang X. et al.* Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods // *Scientific reports*. – 2014. – Vol. 4, No. 1. – P. 4596.
5. *Mang A. et al.* Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure // *Solid state communications*. – 1995. – Vol. 94, No. 4. – P. 251-254.
6. *Thomas D.G.* The exciton spectrum of zinc oxide // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1960. – Vol. 15, No. 1-2. – P. 86-96.
7. *Beermann N., Vayssieres L., Lindquist S.-E., Hagfeldt A.J.* Photoelectrochemical studies of oriented nanorod thin films of hematite // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – 147. – P. 2456-2461.
8. *Jiao M. et al.* On-chip hydrothermal growth of ZnO nanorods at low temperature for highly selective NO₂ gas sensor // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 169. – P. 231-235.
9. *Lim S.K. et al.* Preparation of ZnO nanorods by microemulsion synthesis and their application as a CO gas sensor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – Vol. 160, No. 1. – P. 94-98.
10. *Kumar S., Sahare P.D., Kumar S.* Optimization of the CVD parameters for ZnO nanorods growth: Its photoluminescence and field emission properties // *Materials Research Bulletin*. – 2018. – Vol. 105. – P. 237-245.
11. *Shinde S.D. et al.* Synthesis of ZnO nanorods by spray pyrolysis for H₂S gas sensor // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 528. – P. 109-114.
12. *Cao B., Cai W.* From ZnO nanorods to nanoplates: chemical bath deposition growth and surface-related emissions // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112, No. 3. – P. 680-685.
13. *Yi S.H. et al.* Low-temperature growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition // *Journal of colloid and interface science*. – 2007. – Vol. 313, No. 2. – P. 705-710.
14. *Abdulrahman A.F. et al.* Effect of growth temperature on morphological, structural, and optical properties of ZnO nanorods using modified chemical bath deposition method // *Journal of Electronic Materials*. – 2021. – Vol. 50, No. 3. – P. 1482-1495.
15. *Gawali S.A. et al.* Synthesis of zinc oxide nanorods from chemical bath deposition at different pH solutions and impact on their surface properties // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 704. – P. 788-794.
16. *Rosli N., Halim M.M., Hashim M.R.* Effect of CBD growth times on the ZnO microrods prepared on macroporous silicon // *Applied Physics A*. – 2021. – Vol. 127, No. 9. – P. 712.
17. *Yulianto B. et al.* Enhancement of SO₂ gas sensing performance using ZnO nanorod thin films: The role of deposition time // *Journal of Materials Science*. – 2017. – Vol. 52. – P. 4543-4554.

18. Poornajar M. et al. Synthesis of ZnO nanorods via chemical bath deposition method: The effects of physicochemical factors // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42, No. 1. – P. 173-184.
19. Yoon Y.C., Park K.S., Kim S.D. Effects of low preheating temperature for ZnO seed layer deposited by sol-gel spin coating on the structural properties of hydrothermal ZnO nanorods // *Thin Solid Films*. – 2015. – Vol. 597. – P. 125-130.
20. Ashfold M.N.R. et al. The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures // *Thin Solid Films*. – 2007. – Vol. 515, No. 24. – P. 8679-8683.
21. Govender K. et al. Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution // *Journal of Materials Chemistry*. – 2004. – Vol. 14, No. 16. – P. 2575-2591.
22. Матвеев А.В., Маиуков М.Ю., Нартова А.В., Санькова Н.Н., Окунев А.Г. Автоматический анализ изображений микроскопии с применением облачного сервиса DLgram01 // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 300-311.
23. Andrade E. et al. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis // *Thin solid films*. – 1999. – Vol. 350, No. 1-2. – P. 192-202.
24. Wang Y. et al. Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities // *Separation and Purification Technology*. – 2008. – Vol. 62, No. 3. – P. 727-732.
25. Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J.L. ZnO-nanostructures, defects, and devices // *Materials today*. – 2007. – Vol. 10, No. 5. – P. 40-48.
26. Sugunan A. et al. Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: role of hexamine // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2006. – Vol. 39. – P. 49-56.
27. Parize R. et al. Effects of hexamethylenetetramine on the nucleation and radial growth of ZnO nanowires by chemical bath deposition // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120, No. 9. – P. 5242-5250.
28. Strano V. et al. Double role of HMTA in ZnO nanorods grown by chemical bath deposition // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118, No. 48. – P. 28189-28195.

REFERENCES

1. Chen W. et al. A new photoanode architecture of dye sensitized solar cell based on ZnO nanotetrapods with no need for calcinations, *Electrochemistry Communications*, 2009, Vol. 11, No. 5, pp. 1057-1060.
2. Choi M.Y. et al. Mechanically powered transparent flexible charge-generating nanodevices with piezoelectric ZnO nanorods, *Advanced Materials*, 2009, Vol. 21, No. 21, pp. 2185-2189.
3. Guo J. et al. High-performance gas sensor based on ZnO nanowires functionalized by Au nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, Vol. 199, pp. 339-345.
4. Zhang X. et al. Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods, *Scientific reports*, 2014, Vol. 4, No. 1, pp. 4596.
5. Mang A. et al. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure, *Solid state communications*, 1995, Vol. 94, No. 4, pp. 251-254.
6. Thomas D.G. The exciton spectrum of zinc oxide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1960, Vol. 15, No. 1-2, pp. 86-96.
7. Beermann N., Vayssieres L., Lindquist S.-E., Hagfeldt A.J. Photoelectrochemical studies of oriented nanorod thin films of hematite, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147, pp. 2456-2461.
8. Jiao M. et al. On-chip hydrothermal growth of ZnO nanorods at low temperature for highly selective NO₂ gas sensor, *Materials Letters*, 2016, Vol. 169, pp. 231-235.
9. Lim S.K. et al. Preparation of ZnO nanorods by microemulsion synthesis and their application as a CO gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, Vol. 160, No. 1, pp. 94-98.
10. Kumar S., Sahare P.D., Kumar S. Optimization of the CVD parameters for ZnO nanorods growth: Its photoluminescence and field emission properties, *Materials Research Bulletin*, 2018, Vol. 105, pp. 237-245.
11. Shinde S.D. et al. Synthesis of ZnO nanorods by spray pyrolysis for H₂S gas sensor, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, Vol. 528, pp. 109-114.
12. Cao B., Cai W. From ZnO nanorods to nanoplates: chemical bath deposition growth and surface-related emissions, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, Vol. 112, No. 3, pp. 680-685.
13. Yi S.H. et al. Low-temperature growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition, *Journal of colloid and interface science*, 2007, Vol. 313, No. 2, pp. 705-710.
14. Abdulrahman A.F. et al. Effect of growth temperature on morphological, structural, and optical properties of ZnO nanorods using modified chemical bath deposition method, *Journal of Electronic Materials*, 2021, Vol. 50, No. 3, pp. 1482-1495.

15. Gawali S.A. et al. Synthesis of zinc oxide nanorods from chemical bath deposition at different pH solutions and impact on their surface properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, Vol. 704, pp. 788-794.
16. Rosli N., Halim M.M., Hashim M.R. Effect of CBD growth times on the ZnO microrods prepared on macroporous silicon, *Applied Physics A*, 2021, Vol. 127, No. 9, pp. 712.
17. Yuliarto B. et al. Enhancement of SO₂ gas sensing performance using ZnO nanorod thin films: The role of deposition time, *Journal of Materials Science*, 2017, Vol. 52, pp. 4543-4554.
18. Poornajar M. et al. Synthesis of ZnO nanorods via chemical bath deposition method: The effects of physicochemical factors, *Ceramics International*, 2016, Vol. 42, No. 1, pp. 173-184.
19. Yoon Y.C., Park K.S., Kim S.D. Effects of low preheating temperature for ZnO seed layer deposited by sol-gel spin coating on the structural properties of hydrothermal ZnO nanorods, *Thin Solid Films*, 2015, Vol. 597, pp. 125-130.
20. Ashfold M.N.R. et al. The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures, *Thin Solid Films*, 2007, Vol. 515, No. 24, pp. 8679-8683.
21. Govender K. et al. Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution, *Journal of Materials Chemistry*, 2004, Vol. 14, No. 16, pp. 2575-2591.
22. Matveev A.V., Mashukov M.Yu., Nartova A.V., San'kova N.N., Okunev A.G. Avtomaticheskii analiz izobrazheniy mikroskopii s primeneniem oblachnogo servisa DLgram01 [Automatic analysis of microscopy images using the DLgram01 cloud service], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physicochemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, Issue 13, pp. 300-311.
23. Andrade E. et al. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin solid films*, 1999, Vol. 350, No. 1-2, pp. 192-202.
24. Wang Y. et al. Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities, *Separation and Purification Technology*, 2008, Vol. 62, No. 3, pp. 727-732.
25. Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J.L. ZnO-nanostructures, defects, and devices, *Materials today*, 2007, Vol. 10, No. 5, pp. 40-48.
26. Sugunan A. et al. Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: role of hexamine, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2006, Vol. 39, pp. 49-56.
27. Parize R. et al. Effects of hexamethylenetetramine on the nucleation and radial growth of ZnO nanowires by chemical bath deposition, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, Vol. 120, No. 9, pp. 5242-5250.
28. Strano V. et al. Double role of HMTA in ZnO nanorods grown by chemical bath deposition, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, Vol. 118, No. 48, pp. 28189-28195.

Воронкин Владислав Алексеевич – Южный федеральный университет; e-mail: vlad_voronkin@mail.ru; г. Таганрог, Россия; тел.: +78634361635; кафедра техносферной безопасности и химии; аспирант.

Баян Екатерина Михайловна – Южный федеральный университет; e-mail: ekbayan@sfedu.ru; г. Таганрог, Россия; тел.: +78632184000, доб. 11488; кафедра общей и неорганической химии; доцент.

Петров Виктор Владимирович – Южный федеральный университет; e-mail: vvpetrov@sfedu.ru; г. Таганрог, Россия; тел.: +78634361635; кафедра техносферной безопасности и химии; профессор.

Voronkin Vladislav Alekseevich – Southern Federal University; e-mail: vlad_voronkin@mail.ru; Taganrog, Russia; phone: +78634361635; the Department of Technosphere Safety and Chemistry; postgraduate student.

Bayan Ekaterina Mikhailovna – Southern Federal University; e-mail: ekbayan@sfedu.ru; Taganrog, Russia; phone: +78632184000, ext. 11488; the Department of General and Inorganic Chemistry; associate professor.

Petrov Victor Vladimirovich – Southern Federal University; e-mail: vvpetrov@sfedu.ru; Taganrog, Russia; phone: +78634361635; the Department of Technosphere Safety and Chemistry; professor.