

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ

проф. Валерій Антонович Скришевський

Протокол № _____ засідання кафедри від

“ _____ ” _____ 20 ____ р.

**ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРІВ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КАРБОНОВИХ
НАНОЧАСТИНОК У ТВЕРДІЙ МАТРИЦІ**

Випускна кваліфікаційна робота
бакалавра студента спеціальності
105 Прикладна фізика та наноматеріали
ОП «Нанофізика та комп'ютерні
технології»

Козловської Катерини Сергіївни

Науковий керівник
доцент кафедри нанофізики
конденсованих середовищ
к.ф.-м.н.
Гаврильченко Ірина Валеріївна

Оцінка захисту роботи

Київ – 2024 р.

АНОТАЦІЯ

Козловська К. С. «Дослідження спектрів фотолюмінесценції карбонових наночастинок у твердій матриці» – Випускна кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали ОП «Нанофізика та комп'ютерні технології».

У роботі проведено розрахунок залежності максимуму спектру люмінесценції від хімічного складу твердої матриці. Встановлено, що є можливість створення світлодіоду на основі ультрафіолетового світлодіоду та твердого покриття (плівки з Мета-(3фторметил)-аніліну) із заданими спектральними характеристиками, зокрема із заданою довжиною спектру випромінювання. Отримані результати можуть бути використані для спектральної характеристики фотолюмінесценції карбонових наночастинок у твердій матриці.

Ключові слова: фотолюмінесценція, спектр, світлодіод, флюоресценція, спектрофлюориметр, карбонові наночастинок.

ЗМІСТ

Зміст

1.	Огляд літератури.....	5
1.1.	Що таке флюоресценція?	5
1.2.	Принципи процесу флюоресценції	6
1.3.	Три основних закони флюоресценції.....	7
1.4.	Переваги флюориметричного аналізу	8
1.5.	Флуоресцентний аналіз	9
1.6.	Вплив розсіяного світла	10
1.7.	Проби з високою концентрацією	11
2.	Експериментальна частина	12
2.1.	Установка по вимірам фотолюмінесценції	12
2.2.	Досліджувані зразки	13
2.3.	Результати вимірювань	14
	Висновки.....	19
	Список літератури	20

Вступ

Актуальність теми: Дослідження спектрів фотолюмінесценції карбонових наночастинок (КНЧ) у твердій матриці є актуальним завдяки їх унікальним оптичним властивостям, таким як високий квантовий вихід, широка збуджуваність і вузький спектр випромінювання. КНЧ відзначаються біосумісністю та низькою токсичністю, що робить їх ідеальними для біомедичних застосувань, включаючи маркери для зображення та носії ліків. Вивчення їхньої фотолюмінесценції в твердій матриці важливе для розуміння стабільності та поведінки в різних середовищах, що сприяє розробці нових матеріалів і пристроїв для оптоелектроніки, фотоніки та енергетики. Це також відкриває можливості створення нових композитних матеріалів з покращеними властивостями. Знання механізмів фотолюмінесценції КНЧ допомагає розвивати нові теорії та моделі для інших наноматеріалів. Крім того, КНЧ мають потенціал у технологіях енергозбереження та енергопостачання, таких як сонячні елементи та світлодіоди. Таким чином, дослідження КНЧ у твердій матриці є важливим для розвитку нанотехнологій, біомедичних досліджень та матеріалознавства, що може призвести до створення інноваційних продуктів і технологій.

Ідея полягає в тому, щоб отримати матеріал для фотодіоду із заданим спектром випромінювання. Для цього ми використовуємо тверду матрицю, яку беремо із спектрального діапазону. А спектральний діапазон з'являється у нас в дослідженні ультрафіолетового світлодіоду, який ми покриваємо твердою речовиною для того, щоб він світив в іншому спектральному діапазоні.

Мета полягає в тому, щоб підібрати такий матеріал для світлодіоду, який підходить заданому максимуму довжини хвилі випромінювання.

1. Огляд літератури

1.1. Що таке флюоресценція?

Явище, при якому певні речовини поглинають різноманітні форми енергії, а потім випромінюють світло без виділення тепла, відоме як люмінесценція. Люмінесценція, що відбувається при опроміненні ультрафіолетовими або видимими променями, називається фотолюмінесценцією. При флюоресценції та фосфоресценції, що є конкретними випадками люмінесценції, колір світла відрізняється від кольору, що спостерігається в поглинутому або відбитому світлі, та довжина хвилі випроміненого світла перевищує довжину хвилі поглиненого. Прикладами можуть бути зелене світло, що випромінюється красильним висівом еозином при денному світлі, або блідо-голубе світло, що випромінюється залишками люмінофору на сорочці, який входив до складу мийного порошку. Крім видимого світла, флюоресценція спостерігається у спектрі рентгенівських променів, радіоактивних променів та катодних променів, і відповідно називається "рентгенівською флюоресценцією", "радіолюмінесценцією" та "катодною люмінесценцією". Важливо зауважити, що світло, що випромінюють світлячки, виникає в результаті клітинної реакції між киснем та люциферином у присутності люциферази, і цей процес відомий як "хемілюмінесценція".

Механізм фотолюмінесценції включає два основних етапи: збудження та випромінювання. Коли вуглецеві наночастинки поглинають фотони, електрони збуджуються з основного стану в більш високий енергетичний стан. Коли ці електрони повертаються в основний стан, вони виділяють енергію у вигляді світла, що призводить до фотолюмінесценції. На характеристики випромінюваного світла впливають розмір наночастинок, стан поверхні та дефекти. Функціональні групи на поверхні наночастинок діють як емісійні центри, сприяючи їх унікальним властивостям фотолюмінесценції.

1.2. Принципи процесу флюоресценції

У реальних системах необхідно враховувати такі чинники, як більша кількість енергетичних рівнів, перенесення енергії від інших молекул та фотохімічні реакції. Коли на молекулу в основному стані S_0 потрапляє світло, кінетична енергія її електронів змінюється, і молекула переходить у збуджений стан S_1 з вищим енергетичним рівнем, як показано на рисунку 1 нижче.

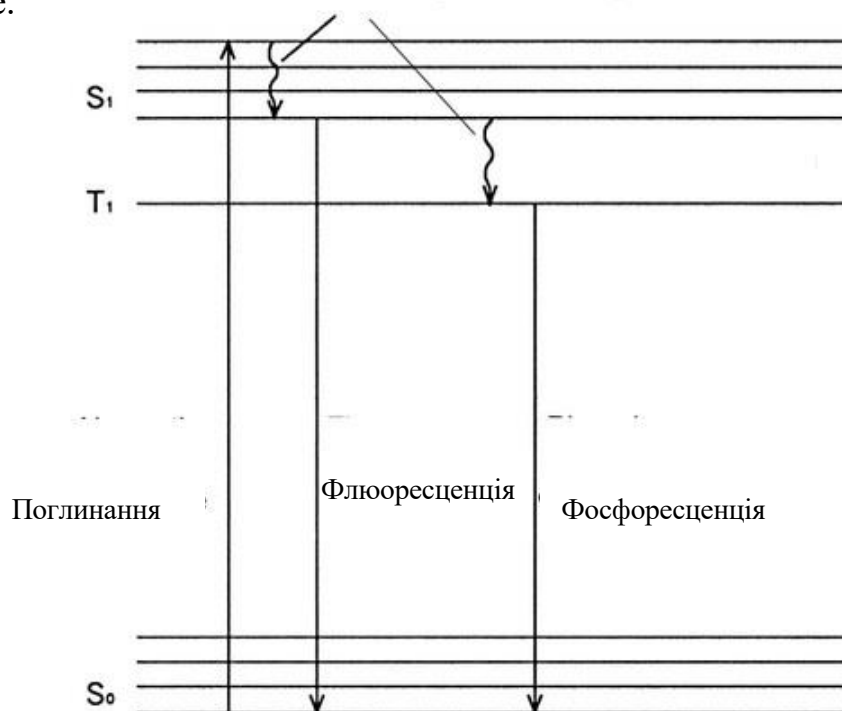


Рис. 1 Принципи флюоресценції

Проте збуджений стан може швидко знову перейти в основний, оскільки молекула дезактивується і випромінює енергію у вигляді тепла або світла. Як показано на рисунку 1, після цього молекула переходить у збуджений стан з трохи меншим енергетичним рівнем, ніж у початковому збудженому стані S_1 , не випромінюючи світла. Світло, що випромінюється молекулою при поверненні до основного стану S_0 , називається флюоресценцією. Оскільки частина енергії світла витрачається на коливання або тепло, світло має більшу довжину хвилі, ніж спочатку поглинуте (закон Стокса). Світло, що випромінюється молекулою при переході в триплетний стан T_1 зі збудженого стану S_1 , а потім при поверненні до основного стану S_0 ,

називається фосфоресценцією. У цьому випадку фосфоресценція може мати великий період існування, оскільки потрібний спіновий перехід (від 10^{-4} до 10^2 секунд).

На фотолюмінесцентні властивості вуглецевих наночастинок, вбудованих у тверді матриці, впливають декілька факторів. Тип твердої матриці, яка може включати полімери, кремнезем і скло, відіграє вирішальну роль у визначенні властивостей фотолюмінесценції через варіації взаємодії між матрицею і наночастинками. Крім того, концентрація вуглецевих наночастинок у матриці впливає на інтенсивність і довжину хвилі випромінюваного світла. Високі концентрації можуть призвести до агрегації, викликаючи ефекти гасіння та зміщення спектрів випромінювання. Пасивація поверхні, яка передбачає покриття наночастинок певними молекулами, може підвищити інтенсивність і стабільність фотолюмінесценції за рахунок зменшення поверхневих дефектів і запобігання агрегації. Фактори навколишнього середовища, такі як рН і температура, також можуть впливати на поведінку фотолюмінесценції, хоча тверді матриці часто забезпечують більш стабільне середовище, яке пом'якшує ці зовнішні впливи.

1.3. Три основних закони флюоресценції

Перший закон

Щоб речовина випускала флюоресценцію, спочатку вона має поглинути світло.

Другий закон

У загальному випадку довжина хвилі флюоресценції більша, ніж у збуджуючого світла.

Третій закон

Квантовий вихід флюоресценції (Q) визначається частотою безвипромінювального переходу поглиненої енергії в тепло тощо.

$$Q = n_e / (n_e + n_f + \sum n_0), \text{ де}$$

n_e : Частота випускного світла

ν_f : Частота безвипромінюваного переходу

ν_0 : Інші частоти (хімічної реакції і тощо)

З першого закону випливає, що під час вимірювання невідомої проби спочатку потрібно отримати спектр поглинання за відносно високої концентрації проби. Якщо поглинання не буде зовсім, можна зробити висновок, що проба не випромінює флуоресценцію. І навпаки, флуоресценція буде найінтенсивнішою, якщо проба збуджується при довжині хвилі піку поглинання. З другого закону випливає, що оскільки частина енергії поглиненого світла втрачається на тепло або коливання, як було згадано в "Принципах процесу флуоресценції", енергія залишкового випромінювання знижується. Отже, завдання вимірювання спектра флуоресценції зводиться до сканування тільки довгохвильової частини збудливого світла. З третього закону можна зробити висновок, чи буде інтенсивність флуоресценції, що випускається речовиною, високою або низькою. Квантовий вихід (Q) позначає ту частку від поглиненої енергії, яка випускається у вигляді флуоресценції. Чим вище значення Q, тим легше інтенсивна флуоресценція речовини.

1.4. Переваги флуориметричного аналізу

Висока селективність

Навіть якщо в одній пробі змішано безліч речовин, можливий селективний вимір флуоресценції окремої речовини без відокремлення його від інших, якщо вони не випускають флуоресценцію.

Більш того, навіть якщо одній пробі змішано безліч флуоресцеюючих речовин, при вимірі можна розрізнити їх, задаючи їх довжини хвиль, за умови, що довжини хвиль їх збудження або випромінювання різняться.

Висока чутливість

Флуоресцентний аналіз чутливості перевищує метод вимірювання поглинання в 100 - 1000 разів, що дозволяє проводити ультрамікрокількісний аналіз.

1.5. Флуоресцентний аналіз

Вплив температури проби

Для багатьох спроб зростання температури на 1 °С призводить до втрати 1 - 2% інтенсивності флуоресценції, хоча це залежить від типу проби. За наявними відомостями деякі біохімічні проби втрачають 10% інтенсивності флуоресценції при зміні температури на 1 °С. Залежні від температури проби слід вимірювати в термостатних кюветах.

Фотохімічні реакції у пробах

При опроміненні збуджуючим світлом у деяких пробах відбуваються фотохімічні реакції, що призводить до зміни інтенсивності флуоресценції. Якість вимірювання подібних проб можна підвищити шляхом регулювання заслінки, щоб збуджуючий світло падало тільки під час вимірювання. До інших методів також відносяться вибір найвищої швидкості сканування, допустимої при вимірі спектра, і вибір вузької смуги спектральної з боку збудження.

Флуоресценція, викликана домішками

Піки, викликані флуоресцентними компонентами, відмінними від цільового, називають флуоресценцією, викликаною домішками. Флуоресценція, викликана домішками, пов'язана з (1) розсіяним світлом та його світлом другого порядку, (2) Раманівським розсіюванням світла в розчиннику та (3) флуоресценцією розчинника та кювети. Випадки (1) та (2) розглядаються в наступному розділі. У випадку (3) реагенти відповідної кваліфікації, що є у продажу, часто мають флуоресценцію, викликану наявністю домішок у розчиннику. Майте на увазі, що високочутливий аналіз в ультрафіолетовому діапазоні особливо схильний до впливу флуоресценції розчинника. У продажу є нефлуоресціюючі розчинники для

флуоресцентного аналізу. Вам слід купувати подібні розчинники, або очищати доступні розчинники самотійно.

1.6. Вплив розсіяного світла

У ході флуоресцентного аналізу, крім флуоресценції цільових компонентів, можна помітити виникнення піків, що спричинені розсіянням світла та раманівським розсіюванням. Розсіяне світло виникає через розсіювання збуджуючого світла на молекулах розчинника (Релеєвське розсіювання), або на зважених твердих частинках чи повітряних бульбашках, що призводить до того, що розсіяне світло досягає монохроматора випромінювання. Цей ефект особливо помітний при аналізі твердих проб. Піки, що виникають, легко відрізняються, оскільки з'являються на хвилях збуджуючого світла.

Через властивості монохроматорів з дифракційними ґратами, розсіяне світло також може виникати в областях з довжинами хвиль, що є кратними двічі і тричі довжині хвилі збудження. Світло з такими довжинами хвиль відоме як світло другого та третього порядку. Наприклад, якщо довжина хвилі збудження становить 220 нм, світло другого порядку спостерігається у спектрі при 440 нм, а світло третього порядку при 660 нм. Для виділення цього світла використовують короткохвильовий фільтр, що встановлюється в тримач з боку випромінювання, і блокує передачу приблизно 220 нм. Якщо розсіяне світло стає проблемою, можна використати додатковий набір фільтрів.

Раманівське (комбінаційне) розсіювання виникає, якщо воно присутнє у розчиннику. Хоча пік, спричинений раманівським розсіюванням, також виникає при довжинах хвиль більших, ніж у збуджуючого світла, інтенсивність цього піку змінюється з концентрацією проби. Змінюючи довжину хвилі збудження, змінюється положення піку, викликаного раманівським розсіюванням, у той час як пік флуоресценції залишається

незмінним. Це дозволяє відрізнити пік флуоресценції від піку, що виникає внаслідок раманівського розсіювання.

1.7. Проби з високою концентрацією

У разі, коли концентрація вимірюваної проби належить до вищих значень, з'являється ряд обставин, які спричиняють похибки. Звичайні спектрофотометри виготовлені таким чином, щоб визначати флуоресценцію, що виходить із середини кювети. Це означає, що при надмірно високій концентрації проби збуджуюче світло може бути поглинене біля входу до кювети, що унеможлиблює йому досягнути центру кювети повністю, і внаслідок цього інтенсивність флуоресценції зменшується. Крім цього, світло флуоресценції з коротшою довжиною хвилі, яке випромінюється з центру кювети, може бути поглинене пробою всередині кювети, що призводить до зсуву форми спектру у бік довших хвиль.

Ці явища зазвичай виявляються, якщо поглинання проби становить 0.05 Abs (для кювет з оптичним шляхом 10 мм) або менше.

У випадку, коли вимірювання проб із високою концентрацією необхідно, рекомендується проводити вимірювання або за допомогою трикутної кювети, або шляхом приєднання тонкої кювети до додаткового тримача для твердих та порошкових проб.

2. Експериментальна частина

2.1. Установа по вимірам фотолюмінесценції

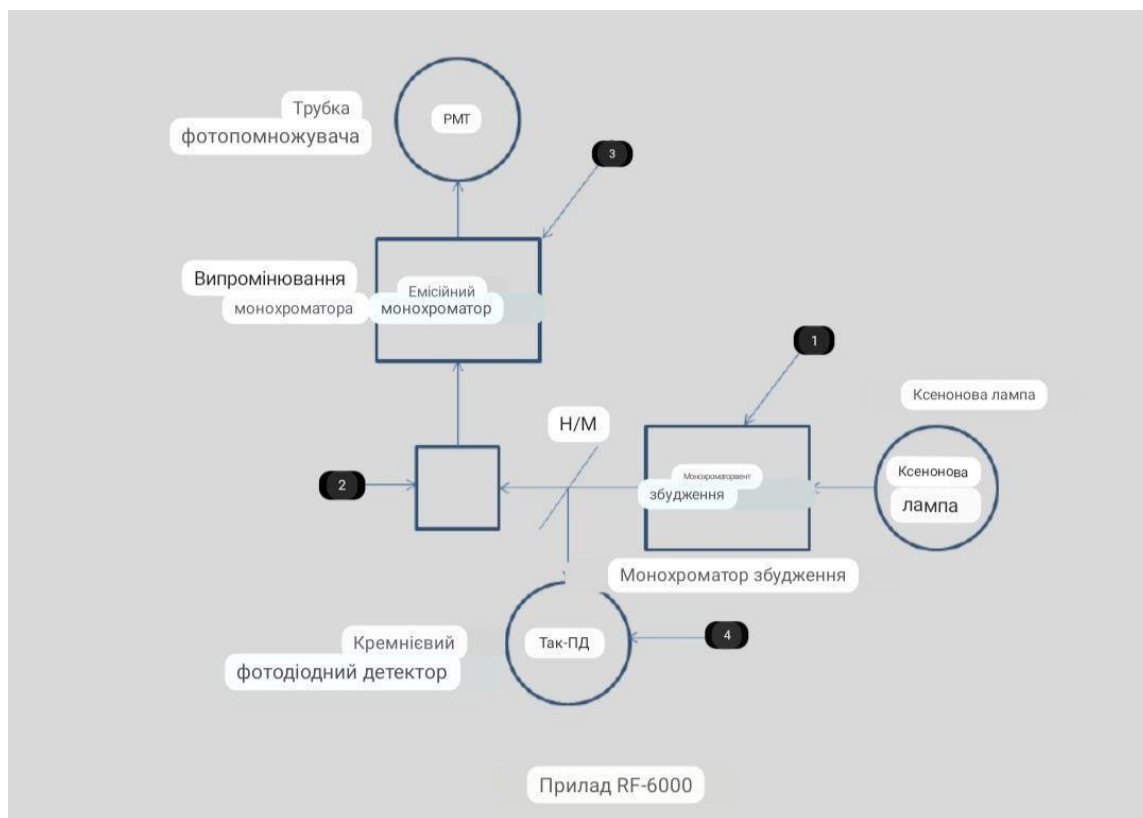


Рис. 2 Схема установки спектрофлуориметра

Щоб виконати якісний та кількісний аналіз, спектрофлуориметр опромінює пробу збуджуючим світлом та вимірює флуоресценцію, що випромінюється від цієї проби. У цьому розділі представлено огляд пристрою спектрофлуориметра, зображеного на ілюстрації нижче. Як приклад використовується конфігурація моделі RF-6000.

2.2. Досліджувані зразки

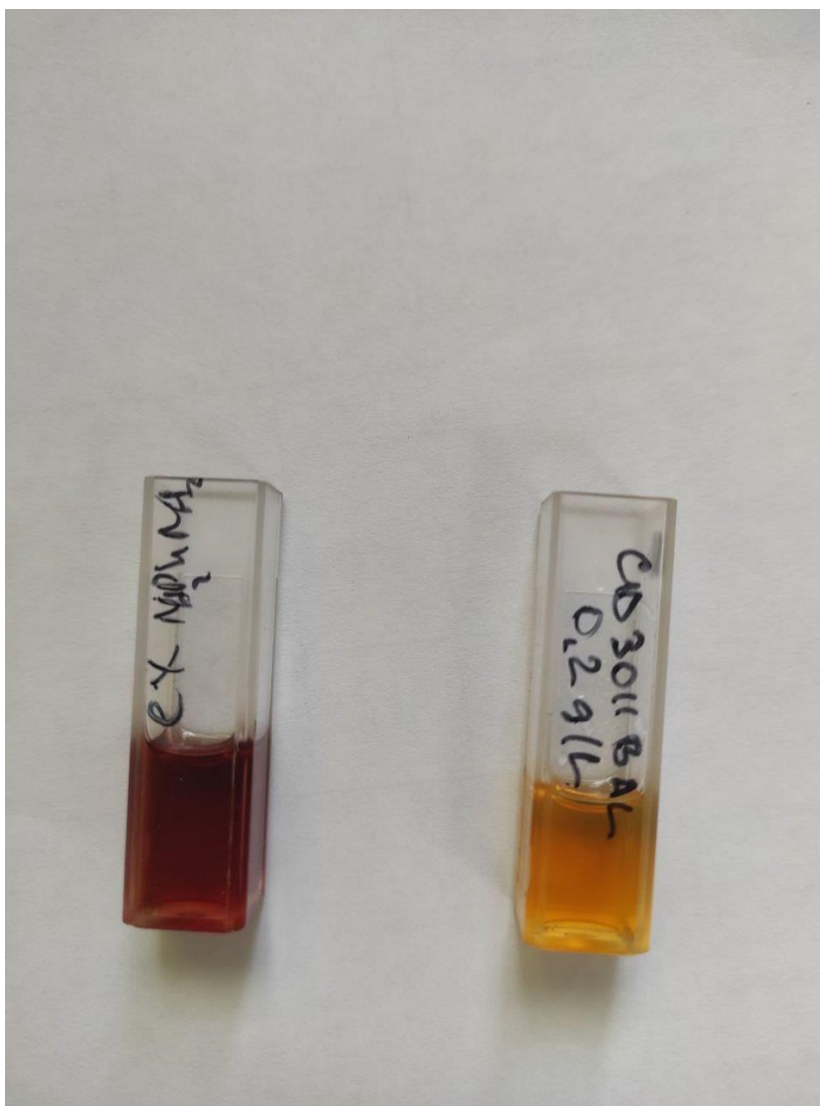


Рис. 3 Приклад досліджуваних зразків

Нашими досліджуваними зразками є тверді розчини червоного та жовтого кольорів, які складаються з вуглецевих наночастинок розчинених в суміші сечовини та лимонної кислоти + епоксидна смола + Мета-(3фторметил)-анілін. Для дослідження спектральних властивостей зразків було використано спектрофлюориметр (RF-6000).

У червоному зразку спектр випромінювання має інтенсивні піки в червоній області спектру. Це свідчить про ефективне збудження і випромінювання карбонових наночастинок у цій матриці. Основний пік знаходиться в діапазоні 600-650 нм.

У жовтому зразку CD 3011 BAL (концентрація 0,2 г/л) спектр випромінювання має максимум в жовто-зеленій області спектру. Основний пік може знаходитися в діапазоні 550-600 нм, що вказує на дещо меншу енергію випромінювання порівняно з червоною плівкою.

2.3. Результати вимірювань

Результати дослідження спектрів фотолюмінесценції карбонових наночастинок у червоних та жовтих плівках з Мета-(3фторметил)-аніліну показують значний вплив матриці на фотолюмінесцентні властивості наночастинок. Спектри поглинання та випромінювання демонструють різні енергетичні переходи для кожного зразка.

Таким чином, червона плівка з Мета-(3фторметил)-аніліну виявляється більш підходящою для застосувань, де необхідна висока інтенсивність фотолюмінесценції, тоді як жовта плівка може бути кращою для задач, де важливіші процеси релаксації енергії.

Випромінювання джерела знаходиться в діапазоні довжин хвиль 90 – 2200 нм з якого, монохроматором виділяється робоча довжина хвилі, що відповідає максимуму поглинання отриманих вуглецевих наночастинок (405 нм).

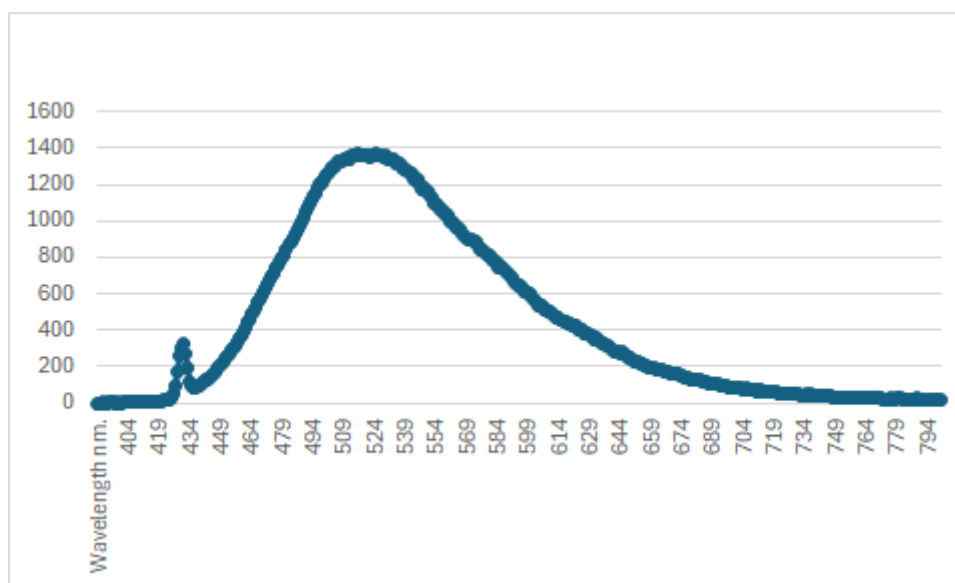


Рис. 4 ex_430_yellow_auto (жовтий, довжина хвилі 430 нм)

Таблиця 1 Розрахунок напівширини жовтого зразка 430 нм

Wavelength half nm.	Intensity half	FWHM (напівширина)	Intensity max	Wavelength max	Частота	Intensity half real
474	695,875	116	1375,329	525	2,361904	687,6645
590	695,574					



Рис. 5 Усереднення ex_300_red (червоний, довжина хвилі 300 нм)

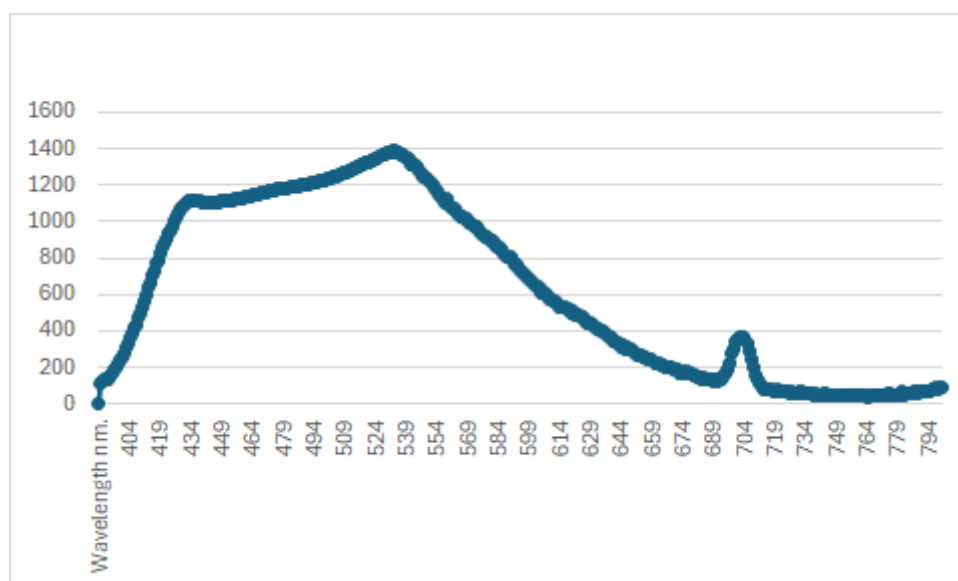


Рис. 6 ex_350_yellow (жовтий, довжина хвилі 350 нм)

Таблиця 2 Розрахунок напівширини жовтого зразка 350 нм

Intensity	Wavelength half nm.	FWHM (напівшир)	Intensity max	Wavelength max	Частота	Intensity half real
701,909	415	183	1388,689	533	2,326454	694,3445
695,192	598					

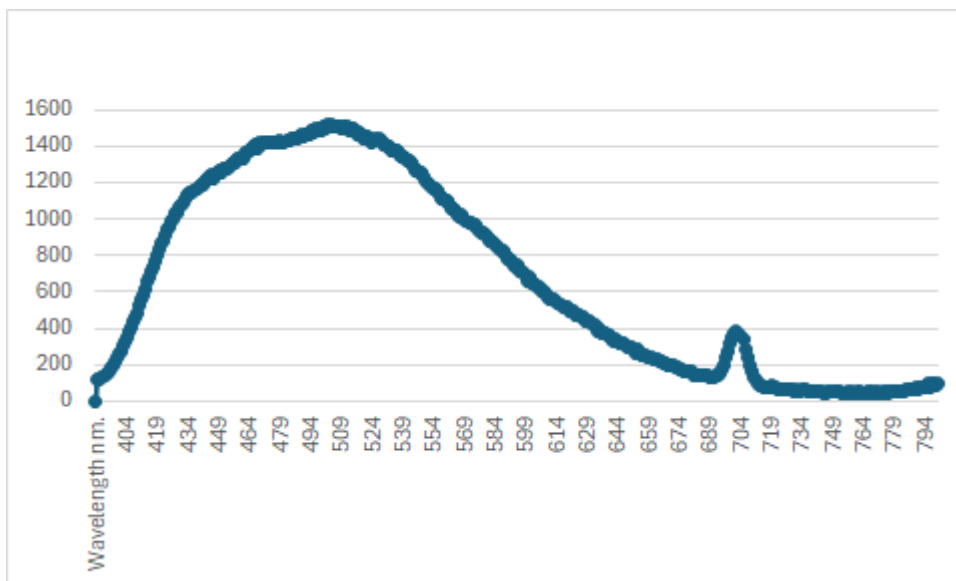


Рис. 7 ex_350_yellow_auto (жовтий, довжина хвилі 350 нм)

Таблиця 3 Розрахунок напівширини жовтого зразка 350 нм

Wavelength half nm.	Intensity	FWHM (напівшири)	Intensity	Wavelength max	Частота	Intensity half real
418	773,23	174	1518,437	504	2,460317	759,2185
592	771,132					

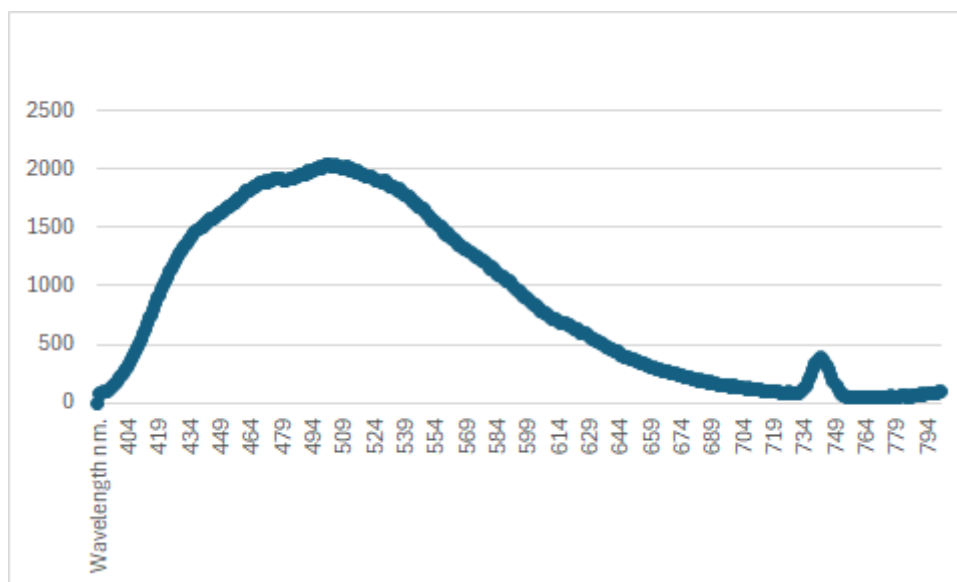


Рис. 8 ex_370_yellow_auto (жовтий, довжина хвилі 370 нм)

Таблиця 4 Розрахунок напівширини жовтого зразка 370 нм

Intensity	Wavelength r	FWHM (напівшири)	Intensity max	Wavelength max	Частота	Intensity half real
591	1006,669	170	2039,523	505	2,455445	1019,761
421	1008,099					

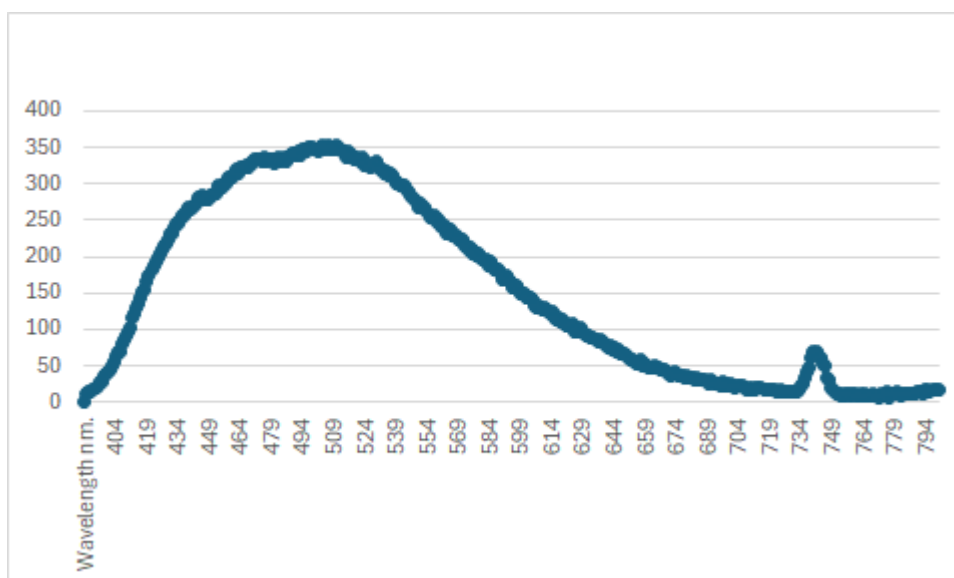


Рис. 9 ex_370_yellow_em_3nm (жовтий, довжина хвилі 370 нм)

Таблиця 5 Розрахунок напівширини жовтого зразка 370 нм

Wavelength	Intensity	FWHM (напівширина)	Intensity	Wavelength max	Частота	Intensity half real
420	175,197	169	353,199	510	2,431372	176,5995
589	175,961					

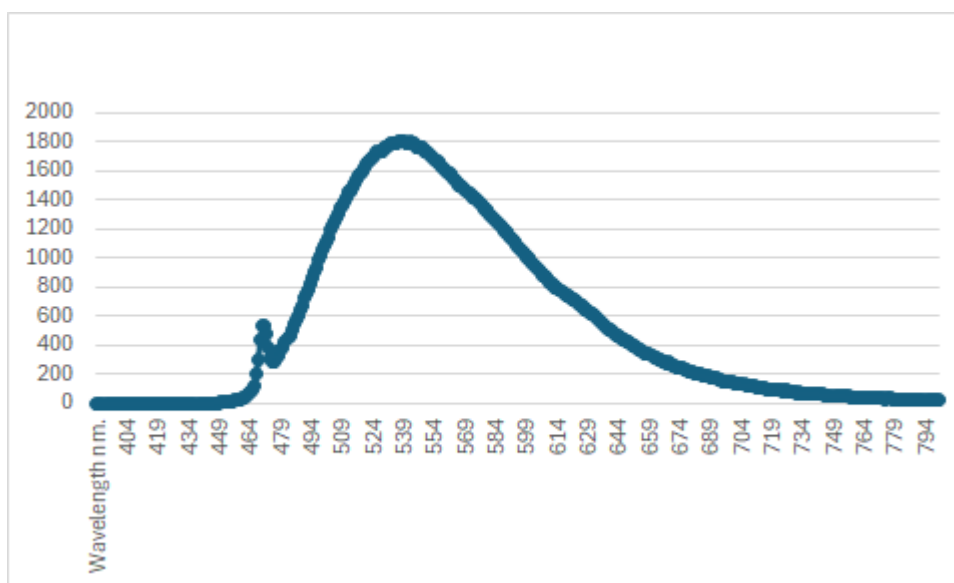


Рис. 10 ex_470_yellow_auto (жовтий, довжина хвилі 470 нм)

Таблиця 6 Розрахунок напівширини жовтого зразка 470 нм

Wavelength half nm.	Intensity half	FWHM (напівширина)	Wavelength max	Intensity max	Частота	Intensity half real
495	901,523	111	536	1808,405	2,313432	904,2025
606	903,308					

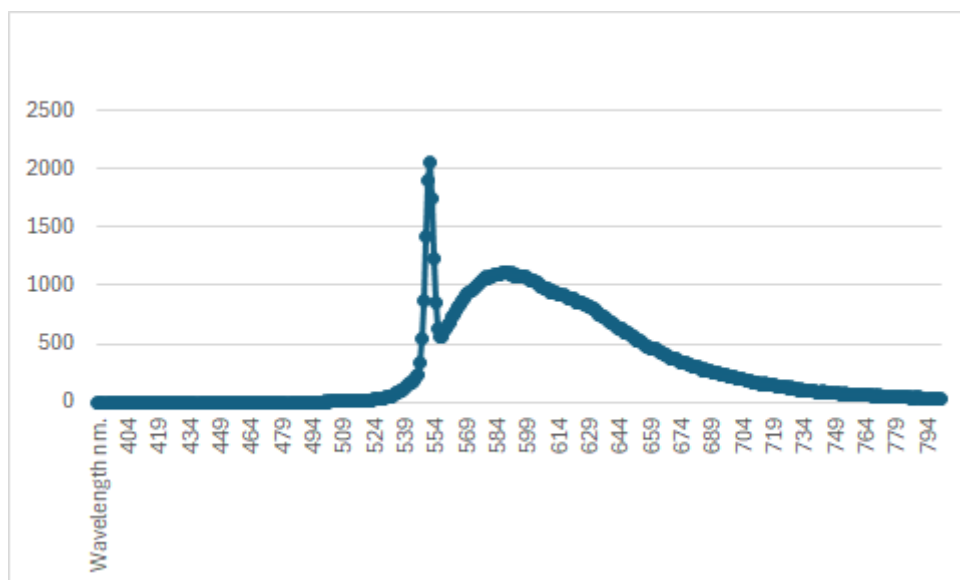


Рис. 11 Жовтий, довжина хвилі збудження 550 нм

Таблиця 7 Розрахунок напівширини жовтого зразка 550 нм

Wavelength half nm.	Intensity half	FWHM (напівширина)	Wavelength max	Intensity max (until 1100)	Частота	Intensity half real
547	549,789	103	591	1104	2,09813E	552
650	559,215					

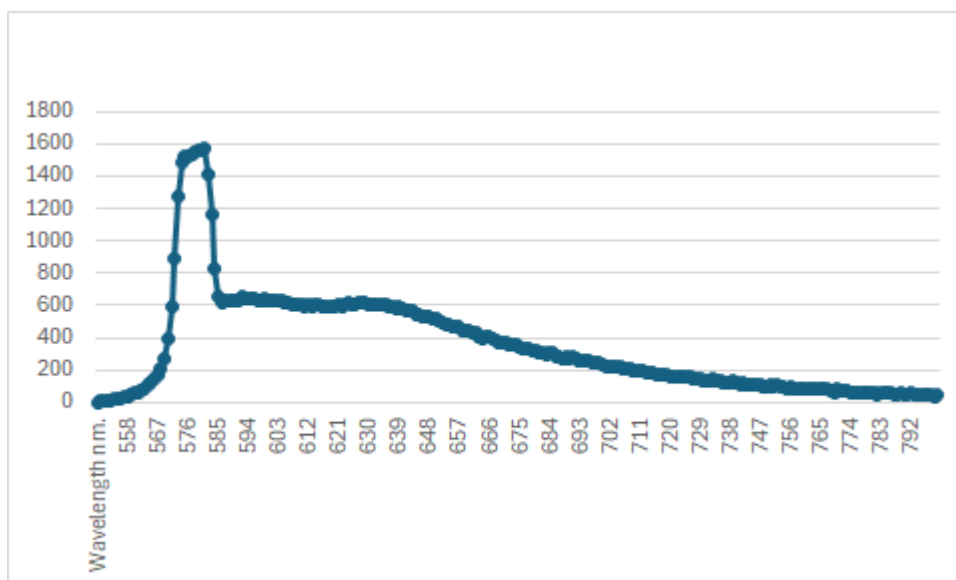


Рис. 12 ex_575_red (червоний, довжина хвилі 575 нм)

Таблиця 8 Розрахунок напівширини червоного зразка 575 нм

Wavelength half nm.	Intensity half	FWHM (напівширина)	Wavelength max	Intensity max	Частота	Intensity half real
572	894,737	12	581	1572,673	2,134251	786,3365
584	827,316					

Висновки

- 1) Були досліджені спектри фотолюмінесценції в твердій матриці в двох випадках (жовтий та червоний)
- 2) Спостерігалась різка залежність максимуму спектру люмінесценції від хімічного складу твердої матриці
- 3) Максимум спектру люмінесценції залежав від довжини хвилі збудження
- 4) проведені дослідження показали принципову можливість створення світлодіоду на основі ультрафіолетового світлодіоду та твердого покриття (плівки з Мета-(3-форметил)-аніліну) із заданими спектральними характеристиками, зокрема із заданою довжиною спектру випромінювання

Список літератури

1. Photoluminescence quantum yield of carbon dots: emission due to multiple centers versus excitonic emission / Dimitriev, O., Kysil, D., Zaderko, A., Fahlman, M., Nazarov, A.
2. Polyurethane-based thin-film composites with carbon micro- to nanoscale fillers and their microwave properties / Grishchenko, L.M., Diyuk, V.E., Trachevskiy, V.V., Boldyrieva, O.Y., Lisnyak, V.V.
3. Luminescent carbon nanoparticles immobilized in polymer hydrogels for pH sensing Diyuk, N.V., Keda, T.Y., Zaderko, A.N., Kutsevol, N.V., Lisnyak, V.V.
4. Venger Ye. F. Optics of small particles and dispersive media / Ye. F. Venger, A. V. Goncharenko, M. L. Dmitruk // Kyiv. – Naukova dumka. – 1999. – 347 p.
5. Knoll W. Emission of light from Ag metal gratings coated with dye monolayer assemblies / W. Knoll, M. R. Philpott, J. D. Swalen [et al.] // Journal of Chemical Physics. – 1981. – Vol. 75. – P. 4795–4799.
6. LabSolutions Insight Manual – 2022 - Shimadzu Corporation
7. Ivo Rendina, Ilaria Rea, Lucia Rotiroti, Luca De Stefano, Porous silicon-based optical biosensors and biochips, 2007. P — 188-192
8. D.Sun, R.Ban, P.-H.Zhang, G.-H.Wu, J.-R.Zhang, J.-J.Zhu. Carbon – p. 64, 424 – 2013.
9. Y.Fang, S.Guo, D.Li, C.Zhu, W.Ren, S.Dong, E.Wang. ACS Nano – p. 6, 400 – 2012.
10. P.Zuo, D.Xiao, M.Gao, J.Peng, R.Pan, Y.Xia, H.He. Microchim. Acta – p. 181, 1309 – 2014.
11. Чекман І. С. Нанокарбон: фармакологічні та токсикологічні властивості / І. С. Чекман, Н. О. Горчакова, К. Б. Раслін. // Вісник НАН України. – 2015. – С. 41–52.

12. Bottini M. Carbon materials: nanosynthesis by candlelight / M. Bottini, T. Mustelin // Nature nanotechnology. — 2007. — No. 2. — P. 599 – 600.