

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.

**ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КАРБОНОВИХ
НАНОЧАСТИНОК, ЩО МІСТЯТЬ O, Al, GD**

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

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

Оцінка захисту роботи

Київ – 2024 р.

АНОТАЦІЯ

Форостян Л. В. Люмінесцентні властивості карбонових наночастинок, що містять O, Al, Gd. – Випускна кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали ОП «Нанофізика та комп'ютерні технології». В роботі проведено огляд літератури з теми «Люмінісцентні властивості наночастинок». Розглянуто основні механізми люмінесценції та опис зразків, які досліджувалися. Поведено експериментальні вимірювання з визначення люмінесцентних властивостей карбонових наночастинок з додаванням O, N, Gd. Для виконання досліджень було використано спектральний флюориметр. У роботі проведено аналіз залежності інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі та від енергії випромінювання. Встановлено, що спостерігається гасіння люмінесценції зразків вуглецевих наночастинок з додаванням частинок O, Al, Gd. Отримані результати можуть бути використані для початкової розробки мініатюрних сенсорів на основі карбонових наночастинок модифікованих O, Al, Gd.

Ключові слова: люмінесценція, карбонові наночастиники, модифікація, спектр, зсув, гасіння

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ВСТУП | 4 |
| РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА | 5 |
| 1.1.Механізм люмінесценції наночастинок | 5 |
| 1.2.Люмінесценція в напівпровідникових наночастинок..... | 6 |
| 1.3.Люмінесценція за екситонної рекомбінації | 8 |
| 1.4.Люмінесценція за переходів між зоною та домішковим рівнем..... | 10 |
| 1.5.Люмінесценція карбонових наночастинок | 12 |
| РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА | 14 |
| 2.1. Опис зразків для експериментальних досліджень..... | 14 |
| 2.2. Експериментальна установка..... | 14 |
| 2.3. Результати досліджень | 18 |
| ВИСНОВКИ..... | 27 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 28 |
| ДОДАТКИ..... | 30 |

ВСТУП

Наноматеріали нині залишаються популярними та поширеними у науці та світі. Постійно відкривають нові властивості вже відомих наноматеріалів або виявляють нові. Особливої уваги заслуговують наночастинки, дослідження яких тривають безперервно. Значний інтерес викликають люмінесцентні наночастинки. У нашій роботі досліджуються карбонові наночастинки. Вуглецеві наночастинки визнані перспективними флуоресцентними наноматеріалами, які є відносно стабільними та мають чудову біосумісність, нетоксичність і низьку вартість виробництва. Ці переваги дозволяють використовувати їх у різних сферах, таких як світловипромінювальні діоди, біозображення, сонячні елементи, сенсорні зонди, фотокаталіз, фототерапія, шифрування інформації тощо.

Мета роботи: дослідити люмінесценцію вуглецевих наночастинок з додаванням O, Al, Gd.

Завдання роботи: провести огляд літератури по темі «Люмінесценція вуглецевих наночастинок»; проаналізувати спектри люмінесценції для зразків карбонових наночастинок, модифікованих O, Al, Gd.

РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

1.1. Механізм люмінесценції наночастинок

Відповідно до загальноприйнятої термінології до наночастинок відносять частинки розмірами від 1 до 100 нанометрів (10^{-9} м). Люмінесценція є процесом випромінювання світла, який перевищує теплове випромінювання[3]. Це випромінювання відрізняється тим, що має кінцевий час, значно більший за період коливання електромагнітного поля. Люмінесценція від матеріалу під фото (світловим) збудженням називають фотолюмінесценцією. Процес фотолюмінесценції включає збудження носіїв заряду поглиненням світлом з наступним випромінюванням за рахунок їх радіаційної рекомбінації[1].

Головною особливістю люмінесценції є тривалість післясвітлення. При люмінесценції акти поглинання та випромінювання світла розділені проміжними процесами, що призвели до тривалого світіння після припинення збудження. Коли проміжок часу між поглинанням і випромінюванням надзвичайно короткий ($\sim 10^{-8}$ с), процес називається флуоресценцією, а для довшої затримки – фосфоресценція[2].

Різні механізми перетворення фотонів у матеріалі можна віднести загалом до трьох типів процесів люмінесценції, які схематично зображені на рис. 1.1.

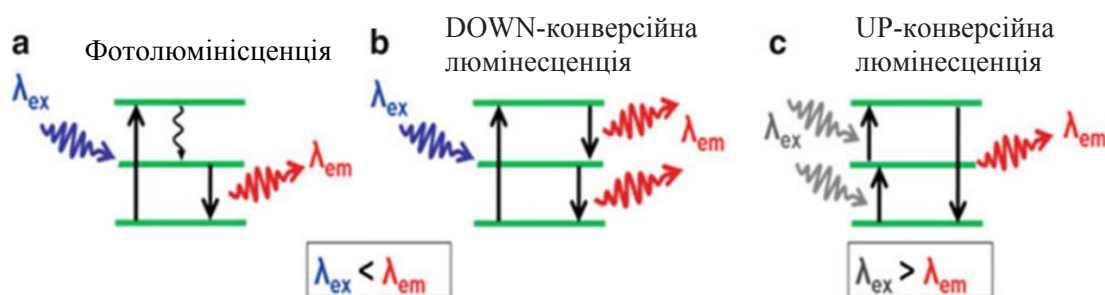


Рис. 1.1. Процеси перетворення фотонів у люмінофорному матеріалі, що призводять до виникнення люмінесценції

У фотолюмінесценції один фотон високої енергії поглинається частинкою, а потім повторно випромінюється на більшій довжині хвилі, і різниця в енергії між максимум збудження і випромінювання називається стоксів зсув. Для більшості напівпровідників та ізоляторів енергія збудження, що відповідає енергетичному проміжку між основним станом і збудженим станом потрапляє в УФ-синій діапазон. Протяжність стоксівського зсуву залежить від того, як люмінофорний матеріал втрачає надлишок енергії через фонони і переходить до стану випромінювання(рис. 1.1.a).

При down-конверсійній люмінесценції відбувається поглинання одного фотона високої енергії випромінювання двох або більше фотонів низької енергії на більшій довжині хвилі (рис. 1.1.b), що призводить до більш ніж 100% квантової ефективності.

Up-конверсійна люмінесценція — це багатифотонний процес, у якому одночасне поглинання двох або більше фотонів низької енергії (інфрачервоне) може призвести до випромінювання одного фотона вищої енергії (видимого)(рис. 1.1.c)[1].

1.2. Люмінесценція в напівпровідникових наночастинок

Напівпровідникові квантові точки утворюють особливий клас флуоресцентних матеріалів, де колір випромінювання можна регулювати шляхом налаштування розміру частинок як прояву ефекту квантового обмеження. Напівпровідникові наночастинок, леговані відповідними домішковими атомами, можуть бути багатифункціональними матеріалами з регульованим випромінюванням і бажаними електронними/магнітними властивостями. Для напівпровідникових частинок розміром у кілька нанометрів середня відстань між електроном і діркою, що утворюють екситон, може бути порівнянною з просторовими розмірами. Це обмежує носії заряду в просторі порядку борівського радіуса екситона, який для більшості напівпровідників лежить в діапазоні 1-10 нм. У цьому діапазоні розмірів стають важливими ефекти

квантового обмеження, і створена пара електрон-дірка може поміститися в наночастинку лише тоді, коли носії заряду перебувають у стані вищої енергії. Напівпровідникові наночастинки таких розмірів, де квантове обмеження відбувається у всіх трьох просторові розміри називаються квантовими точками[1].

Іншими квантовозамкненими структурами з двовимірним та одновимірним утриманням носіїв заряду є квантова дротина та квантові ями відповідно, де можливе вільне поширення електронів та дірок у необмеженому напрямку. Прямим наслідком такого режиму просторового обмеження носіїв заряду є те, що кінетична енергія стає квантованою, а енергетичні зони розщеплюються на дискретні рівні, що більше нагадують атоми, ніж квазінеперервні енергетичні зони об'ємного напівпровідника, через що КД також називають "штучними атомами". Розширення забороненої зони відбувається зі зменшенням розміру частинок [11], тобто різниця енергій між найвищою валентною зоною і найнижчим рівнем зони провідності збільшується.

Квантово обмежені матеріали демонструють залежне від розміру поглинання та випромінювання флуоресценції. Через збільшення забороненої зони зі зменшенням розміру частинок потрібно більше енергії збудження КТ, і в результаті відбувається синій зсув оптичного збудження. Зображується схема залежних від розміру енергетичних рівнів КТ і відповідної регульованої флуоресценції на рис. 1.3., де колір випромінювання змінюється від синього до червоного відповідно до розміру КТ. Така залежність від розміру кольору була зареєстрована для CdS, CdSe, і квантової точки ZnO. Завдяки регулюванню кольору квантових точок, що залежить від розміру, вони можуть випромінювати світло будь-якого кольору що є перевагою перед світловипромінюючими діодами (LED), які зазвичай мають монохроматичне випромінювання[11].

Залежно від розміру ширина забороненої зони дає можливість оцінити розмір нанокристала із спектру поглинання УФ-видимої області за допомогою рівняння для зміни забороненої зони енергії зі зміною розміру частинок з наближенням ефективної маси, $E_g = E_{g\text{bulk}} + \frac{\hbar^2}{4r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} \right)$, де E_g — ширина забороненої зони, оцінена

за результатами вимірювання поглинання, $E_{g\text{bulk}}$ — значення ширини забороненої зони, r — радіус нанокристалала, m_e^* — ефективна маса електрона[1].



Рис. 1.2. Залежність від розміру флуоресценції квантових точок і їх відповідне розщеплення смуг

Наночастинки можуть бути серцевинними (однокомпонентні матеріали з однорідним внутрішнім складом, такі як CdS, CdSe, ZnS, ZnO тощо), серцевина/оболонка (оболонка з іншого матеріалу формується навколо частинки серцевини) або легованими (як гомогенні, так і градієнтні внутрішні структури більш ніж одного напівпровідника, що полегшує налаштування оптичних і електронних властивостей за рахунок зміни складу без зміни розміру кристалітів)[2]. Формування оболонки пасивує не випромінювальні шляхи, таким чином підвищуючи вихід флуоресценції. Оболонка може бути активною (з власною характерною флуоресценцією) або пасивною (інертний матеріал)[11].

1.3. Люмінесценція за екситонної рекомбінації

Люмінесценція часинок зазвичай характеризується енергією збудження та енергією випромінювання. Енергію збудження оцінюють за спектром збудження люмінесценції, який являє собою графік інтенсивності люмінесценції при фіксованій довжині хвилі випромінювання для діапазону довжин хвиль збудження. Енергія випромінювання оцінюється шляхом вимірювання спектра випромінювання люмінесценції, який представляє собою графік інтенсивності люмінесценції в діапазоні довжин хвиль випромінювання при фіксованій довжині хвилі збудження. Причиною емісії люмінесценції може бути екситонна рекомбінація у квантових точках(рис. 1.3.2.)[4]. При низьких температурах під

дією світла утворюються екситони з певною енергією зв'язку. Під час випромінювання світла, коли екситон переходить з одного збудженого стану в інший, можуть відбуватися процеси емісії фононів[3].

Залежно від розміру ширина забороненої зони дає можливість оцінити розмір нанокристала із спектру поглинання УФ-видимої області за допомогою рівняння

Випромінювання світла під час анігіляції екситону може супроводжуватися випусканням одного або кількох фононів. Однак зі збільшенням кількості частинок, що беруть участь у процесі, ймовірність реалізації цього процесу значно зменшується. Це призводить до того, що лінії, які відповідають багатофононним процесам, будуть слабкими. У спектроскопії такі лінії часто називають фононними повтореннями. Часто екситон виявляється локалізованим у певній потенціальній ямі поблизу дефекту, що свідчить про існування зв'язаного екситону. В результаті для екситону виникає самоузгоджена потенціальна яма, що знижує його енергію: нейтральні домішки захоплюють екситони, утворюючи зв'язані екситони. Спектр випромінювання зв'язаних екситонів містить вузькі лінії, які відповідають енергіям, меншим за ті, що спостерігаються під час анігіляції вільного екситону. Характерний вигляд спектру екситонної фотолюмінесценції представлено на рис. 1.3.1 для чистого фосфіду індію, де в короткохвильовій області видно характерні вузькі екситонні лінії.

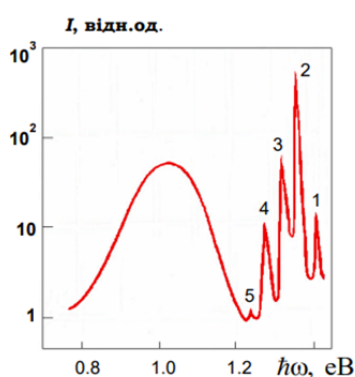


Рис. 1.3.1. Спектр люмінесценції InP при температурі $T = 6$ К.

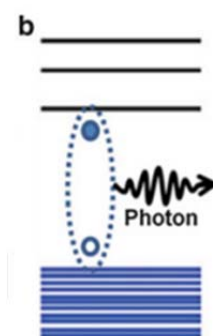


Рис. 1.3.2. Екситонне випромінювання в напівпровідниковій квантовій точці,

Найбільш короткохвильова лінія відповідає люмінесценції за рекомбінації вільного екситону. Набір яскраво виражених піків, зсунуті у довгохвильовий бік, відповідає анігіляції зв'язаного екситону з емісією повздовжніх оптичних фононів з енергією 43 меВ. Смуги 3, 4, 5 є фононними повтореннями, що відповідають емісії одного, двох та трьох фононів відповідно. Видно, що з зі збільшенням кількості емітованих фононів амплітуда піків зменшується[3].

1.4. Люмінесценція за переходів між зоною та домішковим рівнем

У напівпровідниках важливу роль у процесах люмінесценції відіграють різного роду дефекти, зокрема емісія на рівні дефектів у напівпровідникових наночастинок. Ці дефекти, незалежно від їхньої природи, зазвичай виконують роль центрів рекомбінації. В результаті, люмінесценція переважно відбувається через ці центри рекомбінації[3].

У напівпровідникових наночастинок можливі випромінювальні переходи електронів з донорного рівня до валентної зони або з зони провідності на акцепторний рівень. Наприклад, після переходу електрона з валентної зони до зони провідності, внаслідок зовнішнього випромінення (рис. 1.4.1.(а, процес 1)), у донорному напівпровіднику спочатку відбувається захоплення електрона із зони провідності на донорний рівень або рекомбінаційний центр, енергетичний рівень якого розташований на невеликій відстані від дна зони провідності (рис. 1.4.1.(а, процес 2)).

Наступним етапом є випромінювальна рекомбінація локалізованого на рівні електрона (рис. 1.4.1.(а, процес 3)). При цьому необхідною умовою є те, що захоплення дірки з валентної зони, хоча і менш ймовірне порівняно із захопленням електрона з зони провідності, все ж має місце. У випадку акцепторного напівпровідника або коли енергетичний рівень рекомбінаційного центру розташований неподалік від стелі валентної зони, після переходу електрона з валентної зони до зони провідності

люмінесценція виникає, коли рекомбінують електрон із зони провідності та дірка, що була попередньо захоплена на рекомбінаційний рівень (рис. 1.4.1.(б, процес 3)).

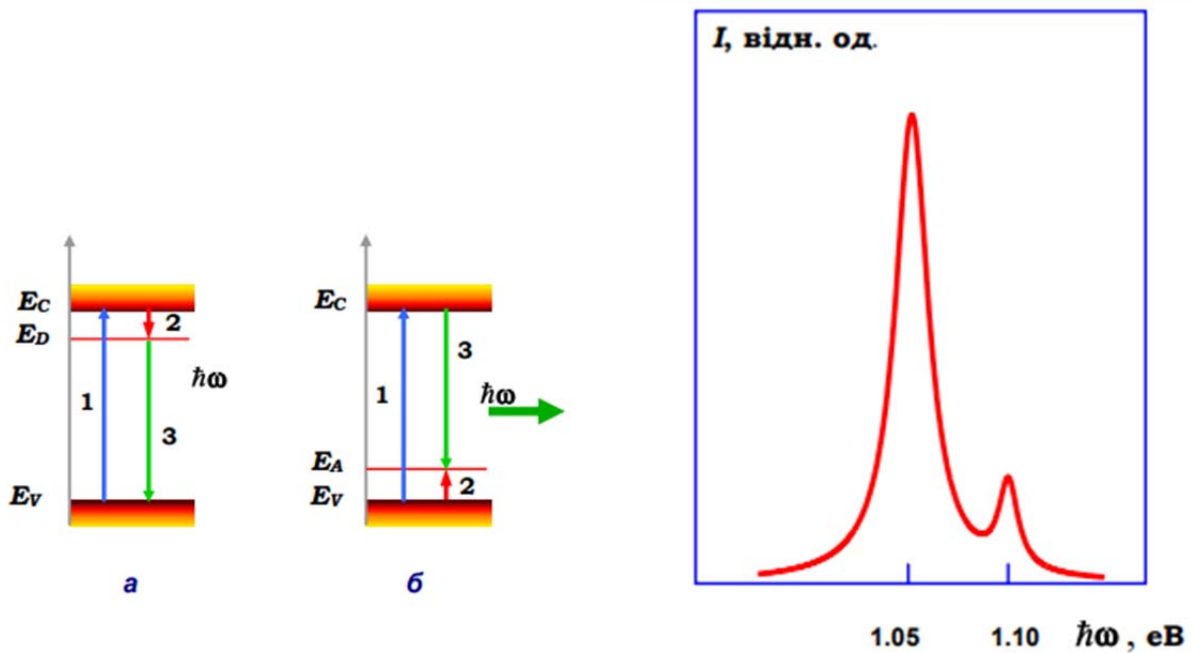


Рис. 1.4.1. Випромінювальні переходи між зоною та домішковими рівнями

Рис. 1.4.2. Спектр домішкової випромінювальної рекомбінації у кремнії, легованому бором при 20 К

Зі збільшенням концентрації домішок у спектрах люмінесценції відбуваються специфічні зміни. Спочатку через зміни в щільності станів домішкових рівнів смуги люмінесценції розширюються. При зменшенні відстані між домішками, коли їх концентрація досить висока, хвильові функції домішкових рівнів починають перекриватися. Взаємодія між цими станами та принцип Паулі призводять до розмиття енергетичних рівнів у домішкові зони[3]. Коли домішкова зона стає настільки широкою, що починає перекриватися з валентною зоною, електрони (якщо домішка донорного типу) або дірки (якщо домішка акцепторна) перестають бути локалізованими на домішках і починають поводитися як вільні квазічастинки.

1.5. Люмінесценція карбонових наночастинок

Карбонові наночастинок (або С-точки), вперше зареєстровані в 2006 році, вважаються скупченнями атомів вуглецю із діаметром зазвичай від 2 до 8 нм[7]. Вони помітно не набухають у водному розчині, але інколи спостерігалася агрегація. Інтерес до карбонових наночастинок викликаний багатьма факторами: малий розмір частинок, відсутність потреби в модифікація поверхні, відсутність трудомістких і дорогих етапів синтезу, відсутність токсичних компонентів та інше. Ще однією важливою перевагою С-точок є можливість їх широкомасштабного синтезу з різноманітної сировини через широкий спектр процесів, часто з використанням одноетапного метода синтезу та з біологічних відходів[8].

Одними з найцікавіших властивостей карбонових наночастинок є їхня люмінесценція (широкий діапазон та відносно сильні смуги випромінювання). С-точки можна зробити сильно флуоресцентними[6]. Їх колір випромінювання можна певною мірою регулювати, змінюючи експериментальні умови синтезу. І спектр збудження, і спектр випромінювання дуже широкі і зазвичай простягаються від УФ до червоного (650 нм).

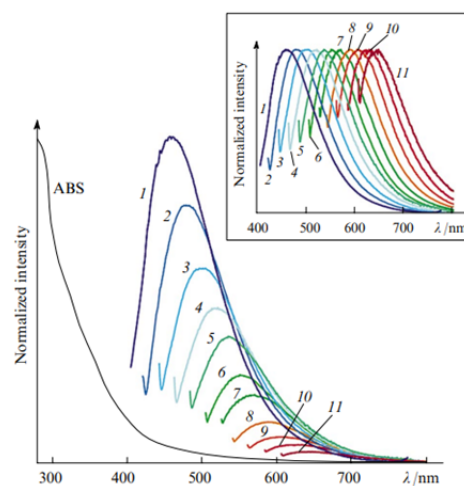


Рис. 2. Залежність від збудження спектра люмінесценції CNPs[9]. Довжина хвилі збудження від 400 (крива 1) до 600 нм (крива 11) з кроком 20 нм

Вуглецеві частинки, отримані різними методами, в основному демонструють ФЛ, залежну від збудження, зі смугою випромінювання, що лежить у синьо-зеленій області спектру[5]. Крім того, важливою характеристикою С-частинок є квантовий вихід. Доступні синтетичні процедури дозволяють отримати карбонові частинки різних розмірів; однак залежність від збудження випромінювання (див. рис. 1), ймовірно, пов'язане з появою нових енергетичних станів наночастинок, що виникають внаслідок наявності поверхневих дефектів С-точок. Зі зменшенням кількості дефектів, особливо на поверхні карбонових наночастинок, імовірно можна зменшити залежність спектра ФЛ від довжини хвилі збудження[11].

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Опис зразків для експериментальних досліджень

Зразки, досліджувані в нашій роботі, являють собою спряжену вуглецеву систему, окислену гетероатомами N, Al, O та Gd. Фотофізичні дані, дані фотоемісійної спектроскопії та мікроскопії дають припущення, що при синтезу зразків, утворюється структура з чітко вираженим вуглецевим ядром і сильно окисленою електроноакцепторною оболонкою[4].

Дисперсії вуглецевих наночастинок, що містять гетероатоми N, Al, O та Gd були синтезовані за допомогою сольвотермічного методу, детально описаного в наступних джерелах[9-10]. Коротко кажучи, суміш сечовини, лимонної кислоти і метоксі-трифторметил анілін автоклаували при 135 °С протягом 2 годин, робоча температура досягається приблизно через 15 хвилин. В результаті термічної обробки утворювався темно-жовтий продукт, який при ультрафіолетовому освітленні мав блідо-блакитне випромінювання. Після охолодження реактора до 90 °С цикл нагрівання повторювали при 165 °С протягом 2 годин з досягненням робочої температури приблизно через 10 хвилин. Після перших 30 хвилин нагрівання суміш збільшилася в щільності і почала виділяти дим. Ще через 90 хвилин суміш помітно обвуглилася. В кінці процесу суміш стала коричнево-чорною. Отриманий продукт охолоджували, розчиняли в суміші етанол–вода і фільтрували через нейлоновий акродиск 0,45 мкм.

2.2. Експериментальна установка

В нашій роботі експериментальні вимірювання проводилися на спектрофлуориметрі фірми Shimadzu RF-6000. Для проведення якісного та кількісного аналізу спектрофлуориметр освітлює зразок збуджуючим світлом та вимірює флуоресценцію, що випромінюється освітленим зразком.

Вимірювання проводили при кімнатній температурі в умовах навколишнього середовища. Спектрофлуориметр компанії Shimadzu призначений для високоефективного та багатофункціонального аналізу. Вага приладу становить 38 кг. Для керування приладом потрібен окремий персональний комп'ютер. Температурний режим приміщення має бути від 15 до 35 °С. Прилад придатний для вимірювання флуоресценції у діапазоні довжин хвиль від 200 до 900 нм. Для вимірювання флуоресценції використовується фотопомножувач R928. У RF-6000 встановлена ксенонова дугова лампа[13].

Розглянемо з яких частин складається прилад. На рисунку 2.2.1. зображена схема, на якій показано складові компоненти флуориметра. Під номером 1 зображено монохроматор збудження. Збуджуюче світло отримується шляхом виділення спектральної смуги на певній довжині хвилі зі світла ксенонової лампи. Оскільки яскравіше збуджуюче світло підвищує чутливість спектрофлуориметра, до складу монохроматора збудження входить дифракційна решітка з великою апертурою для збору максимально можливої кількості світла. 2 - тримач кювет. Сюди вставляється кювета із зразком для вимірювання. 3 – це монохроматор випромінювання. Дифракційна решітка цього монохроматора має такий же розмір, як і у монохроматора збудження, для збору максимально можливої кількості світла. 4 - кремнієвий фотодіодний детектор, який використовується для відстеження інтенсивності збуджуючого світла, що освітлює зразок. Зазвичай використовується в спектрофлуориметрах ксенонова дугова лампа випромінює світло дуже високої інтенсивності і має ту перевагу, що її спектр містить лінії в ультрафіолетовому та видимому діапазонах. Проте, через нестабільність випромінювання світла, зареєстрована монохроматором 3 флуоресценція може містити флуктуації від ксенонової дугової лампи, які записуються як шум. Щоб мінімізувати цю проблему, виміряні значення завжди визначаються шляхом порівняння між вимірним значенням

флуоресценції, зареєстрованим 3, та вимірним значенням, яке записав пристрій відстеження інтенсивності освітлення.

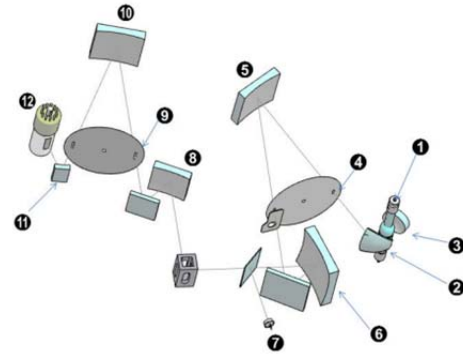
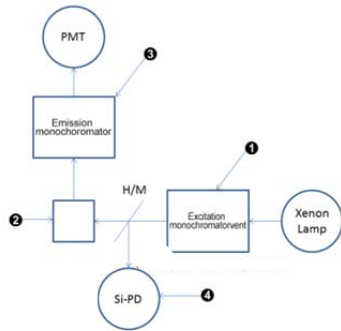


Рис. 2.2.1. Схема приладу RF-6000 Рис. 2.2.2. Оптична система RF-6000

На рисунку 2.2.2. представлена оптична схема RF-6000. Як джерело світла використовується ксенонова дугова лампа потужністю 150 Вт (1). У відсіку для лампи встановлена система деозонування, яка вловлює озон і відводить тепло. Світлова пляма від ксенонової дугової лампи збільшується еліптичним дзеркалом (2) і зворотнім дзеркалом (3) та конденсується через вхідну щілину з боку збудження (4). Світло, дисперговане увігнутою дифракційною решіткою з боку збудження (5), проходить через вихідну щілину та концентрується сферичним дзеркалом (6) для вимірювання в центрі тримача кювет. У монохроматорі використовується високоефективна рельєфна голографічна увігнута дифракційна решітка. На стороні випромінювання використовується дифракційна решітка такої ж форми. Між сферичним дзеркалом (6) та тримачем кювет у відсіку для кювет встановлена кварцова пластина (7) для спрямування збуджуючого світла на детектор з метою компенсації джерела збудження. Випромінене з кювети світло флуоресценції конденсується сферичним дзеркалом на вхідну щілину з боку випромінювання (8). Потім світло флуоресценції диспергується на увігнутій дифракційній решітці з боку випромінювання (9) і збирається увігнутим дзеркалом на приймальній поверхні фотоумножувача для вимірювання флуоресценції (10).

В RF-6000 в оптичних системах монохроматорів збудження та випромінювання не використовується жодної лінзи, що дозволяє знизити хроматичну аберацію та отримати оптичну систему, яка ефективно вимірює флуоресценцію у всьому діапазоні довжин хвиль[13].

Нижче наведена таблиця 1 з технічними характеристиками флуориметра.

Таблиця 1. Технічні характеристики спектрофлуориметра RF-6000

| | |
|--|--|
| Монохроматори | Рельєфна голографічна увігнута дифракційна ґратка, 1300 ліній на мм, F/2.5 <u>Сторона збудження:</u> Неплоска оптична система <u>Довжина хвилі</u> 350 нм <u>Сторона випромінювання:</u> Плоска оптична система <u>Довжина хвилі:</u> 400 нм |
| Шкала довжин хвиль | Від 200 до 900 нм, порядок світла 0 |
| Діапазон вимірюваних довжин хвиль | Від 200 до 900 нм |
| Спектральна ширина смуги | Сторона збудження: 1.5, 3, 5, 10, 15, 20 нм Сторона випромінювання: 1.0, 3, 5, 10, 15, 20 нм |
| Точність встановлення довжини хвилі | ±1.0 нм |
| Відтворюваність за шкалою довжин хвиль | ±0.2 нм |
| Швидкість сканування довжин хвиль | Приблизно від 60 000 до 20 нм/хв, 9-кроковий вибір |

2.3. Результати досліджень

За результатами вимірювання спектрів на флуориметрі, ми отримали тривимірні графіки залежності інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі збудження та випромінення відповідно. Горизонтальна шкала на графіках відповідає довжині хвилі випромінення зразка, вертикальна шкала – довжині хвилі збудження. Кольором позначається інтенсивність люмінесценції(відповідна шкала знаходиться біля вертикальної шкали зліва). Проте варто зазначити, що максимальні та мінімальні значення довжин хвиль збудження та випромінення задаються в налаштуваннях, а шкала інтенсивності підбирається автоматично і відповідно шкала інтенсивності може відрізнятись на графіках залежностей для різних зразків(навіть якщо шкали довжин хвиль задані однаково). Це треба враховувати при аналізі та порівнянні отриманих результатів. З тривимірних графіків ми знаходимо графік залежності інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі. Для цього визначається пляма з найбільшою інтенсивністю люмінесценції та досліджується люмінесценція на довжині хвилі збудження, що відповідає середині цієї плями.

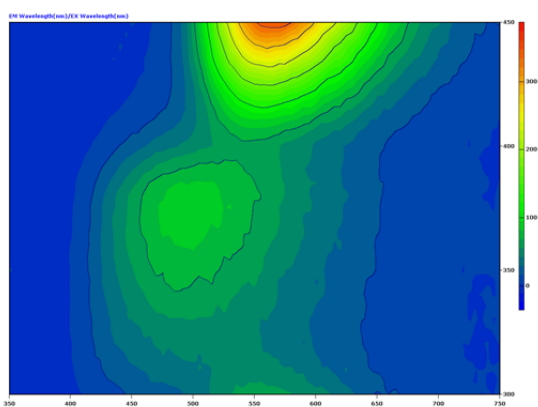


Рис. 2.3.1. 3D графік залежності інтенсивності люмінесценції від довжин хвиль зразка LGN311-H₂O 0,6g/l(max ex 450 nm)

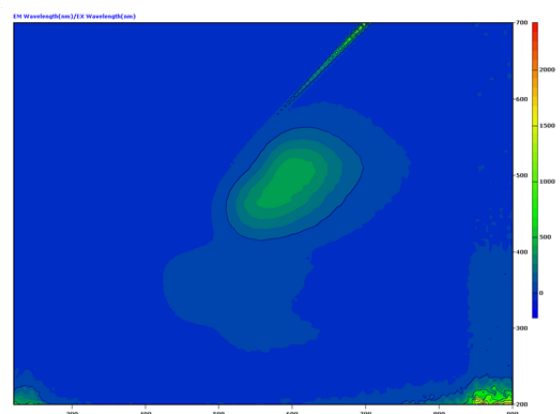


Рис. 2.3.2. 3D графік залежності інтенсивності люмінесценції від довжин хвиль зразка LGN311-H₂O 0,6g/l(max ex 700 nm)

Рис. 2.3.3 2D графік залежності інтенсивності люмінесценції від довжини випромінювання зразка LGN311-H₂O 0,6g/l(ex 480 nm)

Спочатку досліджувався зразок LGN311- H₂O 0,6g/l. Цей зразок - карбонові наночастинки(нічим не модифіковані) розчинені у дистильованій воді з густиною 0,6 г/л. На рисунках 2.3.1 та 2.3.2 наведені тривимірні графіки для цього зразка. Відрізняються ці графіки лише шкалою довжини хвилі збудження. На рис. 2.3.1 шкала довжини хвилі збудження складає від 300 до 450 нм, рис. 2.3.2 – від 300 до 700 нм. При довжині хвилі збудження 480 нм, що відповідає середині плями(яку добре видно на рис.2.3.2), будуюмо графік залежності інтенсивності від довжини хвилі(рис. 2.3.3). Довжина хвилі, що відповідає максимуму для цього спектру, дорівнює 594 нм. Напівширина спектру 0,37 еВ.

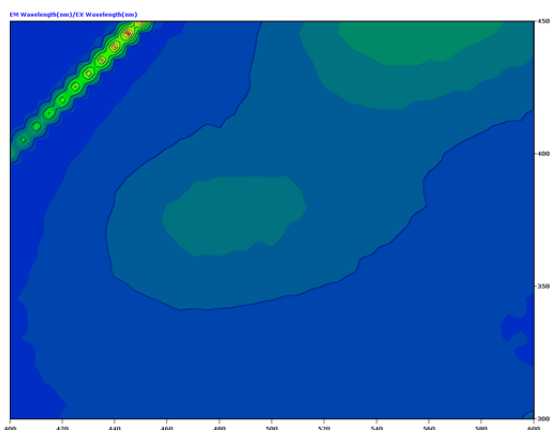


Рис. 2.3.4. 3D графік залежності інтенсивності люмінесценції від довжин хвиль зразка LGN311-O(0,6g/l)+Al(0,9mg/ml), (max ex 450 nm)

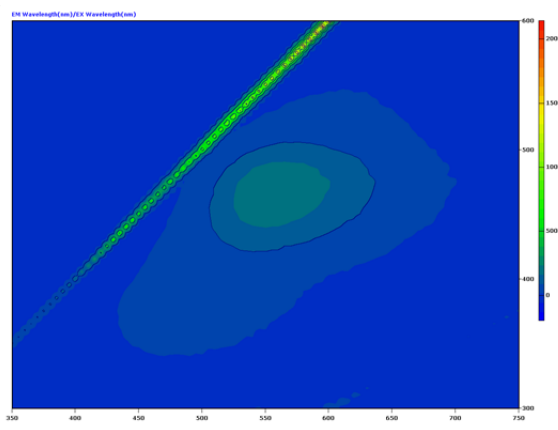


Рис. 2.3.5. 3D графік залежності інтенсивності люмінесценції від довжин хвиль зразка LGN311-O(0,6g/l)+Al(0,9mg/ml), (max ex 600 nm)

Рис. 2.3.6. 2D графік залежності інтенсивності люмінесценції від довжини випромінювання зразка LGN311-O(0,6g/l)+Al(0,9mg/ml) (ex 480 nm)

Зразок LGN311-O(0,6g/l)+Al(0,9mg/ml) – це розчин вуглецевих наночастинок з додаванням частинок кисню та алюмінію. На рисунках 2.3.4. та 2.3.5. наведені тривимірні графіки для даного зразка з різними налаштуваннями для довжини хвилі збудження: від 300 до 450 нм та від 300 до 600 нм відповідно. На рис. 2.3.6 показано спектр залежності інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі випромінювання при довжині хвилі збудження 480 нм. Довжина хвилі, що відповідає максимуму спектра дорівнює 556 нм. Напівширина спектра – 0,4358 еВ.

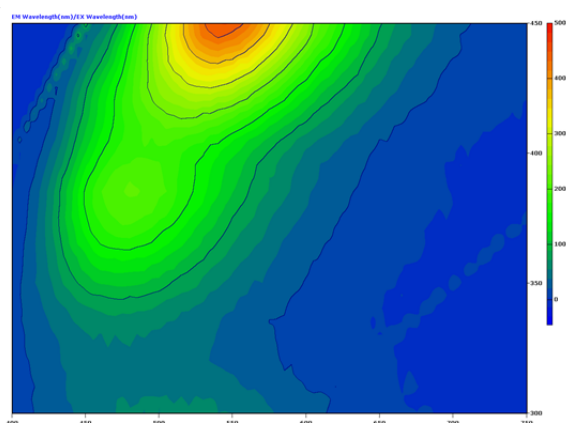


Рис. 2.3.7. 3D графік залежності інтенсивності люмінесценції від довжин хвиль зразка LGN311-O(0,6g/l; PH 7,7), (max ex 450 nm)

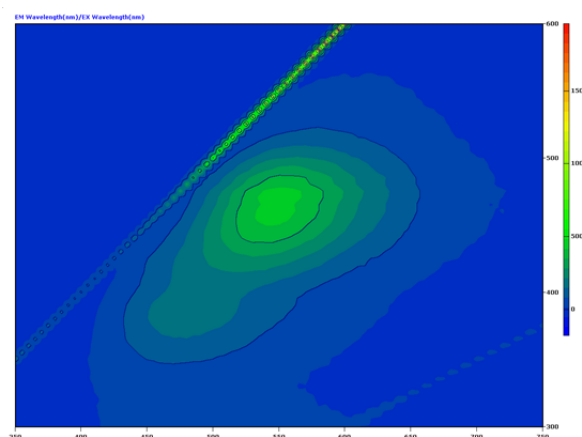


Рис. 2.3.8. 3D графік залежності інтенсивності люмінесценції від довжин хвиль зразка LGN311-O(0,6g/l; PH 7,7), (max ex 600 nm)

Рис. 2.3.9. 2D графік залежності інтенсивності люмінесценції від довжини випромінювання зразка LGN311-O(0,6g/l; PH 7,7), (ex 480 nm)

Зразок LGN311-O(0,6g/l; PH 7,7) – це розчин карбонових наночастинок з додаванням частинок кисню. На рисунках 2.3.7. та 2.3.8. наведені тривимірні графіки для даного зразка з різними налаштуваннями для довжини хвилі збудження: від 300 до 450 нм та від 300 до 600 нм відповідно. На рис. 2.3.6 наведений спектр залежності інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі випромінювання при довжині хвилі збудження 480 нм. Довжина хвилі, що відповідає максимуму спектра дорівнює 550 нм. Напівширина спектра – 0,4315 eV.

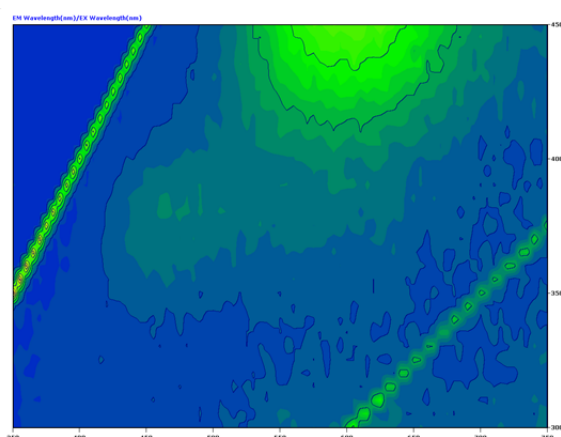


Рис. 2.3.10. 3D графік залежності інтенсивності люмінесценції від довжин хвиль зразку LGN311-Gd(conc.; post filtr.; 09/x1/2021), (max ex 450 nm)

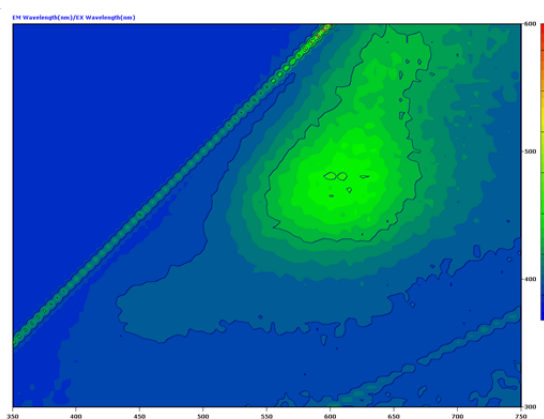


Рис. 2.3.11. 3D графік залежності інтенсивності люмінесценції від довжин хвиль зразку LGN311-Gd(conc.; post filtr.; 09/x1/2021), (max ex 600 nm)

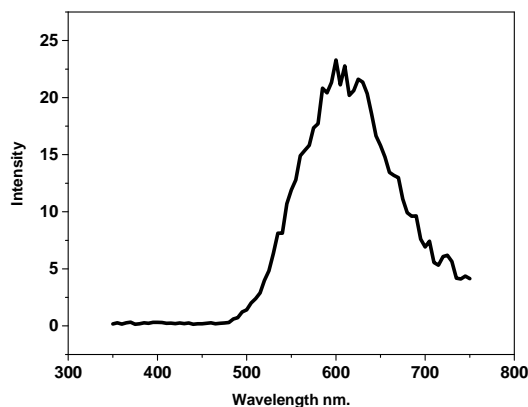


Рис. 2.3.12. 2D графік залежності інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі зразку LGN311-Gd(conc.; post filtr.; 09/x1/2021), (ex 480 nm)

Наступним досліджуваним зразком був LGN311-Gd(conc.; post filtr.; 09/x1/2021) – розчин карбонових наночастинок з додаванням гадолінію. Рисунки 2.3.10 та 2.3.11 відповідають тривимірних графікам з різними шкалами довжин збудження: 300-450 нм та 300-600 нм відповідно. Довжина хвилі, що відповідає максимуму інтенсивності дорівнює 610 нм, напівширина спектру – 0,4139 еВ.

В таблиці 2 зведена інформація аналізу графіків залежностей інтенсивності від довжини хвилі випромінення для різних зразків, а саме довжина хвилі, яка відповідає максимуму інтенсивності та напівширина спектра.

Таблиця 2 Параметри отриманих спектрів

| Назва зразку | λ_{max} , нм | Напівширина спектра, еВ |
|--|----------------------|-------------------------|
| LGN311-H ₂ O 0,6g/l | 594 | 0,370 |
| LGN311-O(0,6g/l; PH 7,7) | 550 | 0,432 |
| LGN311-O(0,6g/l)+Al(0,9mg/ml) | 556 | 0,437 |
| LGN311-Gd(conc.; post filtr.; 09/x1/2021), | 610 | 0,414 |

Для того, щоб визначити як модифікація карбонових наночастинок O, Al, Gd вплинула на люмінесценцію, необхідно порівняти вище отримані результати. На рисунку 2.3.13 наведено графіки залежності інтенсивності від довжини хвилі для не модифікованих карбонових наночастинок, зразків з додаванням кисню, та з додаванням кисню та алюмінію. На рис. 2.3.14 наведені ті ж самі графіки, проте нормовані по осі ординат. З побудованих спектрів можна отримати наступну інформацію:

- Зміщення спектра зразку з O від спектра зразку з вуглецевими наночастинками складає 0,17 еВ у бік більших енергій
- Зміщення спектра зразку з O та Al від спектра зразку з наночастинками дорівнює 0,14 еВ у бік більших енергій
- Зміщення спектра зразку з O від спектра зразку з O та Al дорівнює 0,056 еВ у бік більших енергій
- Амплітуда піку зразку з O в 1.86 раз більше піку зразку з O та Al
- Амплітуда піку зразку з O в 1,05 раз більше піку зразку з вуглецевими наночастинками
- Амплітуда піку зразку з карбоновими наночастинками в 1,78 раз більше піку зразку з O та Al

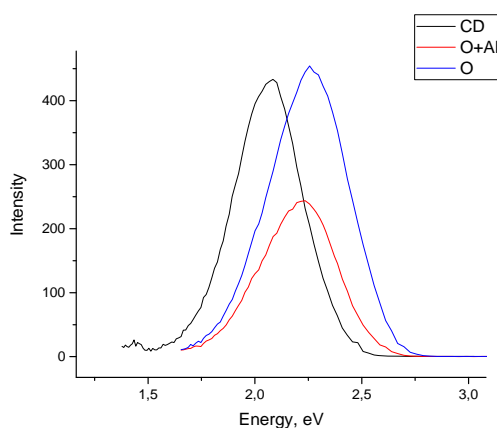


Рис. 2.3.13. Графіки залежності інтенсивності люмінесценції від енергії випромінювання зразків LGN311-H₂O, LGN311-O, LGN311-O+Al (ex 480 nm)

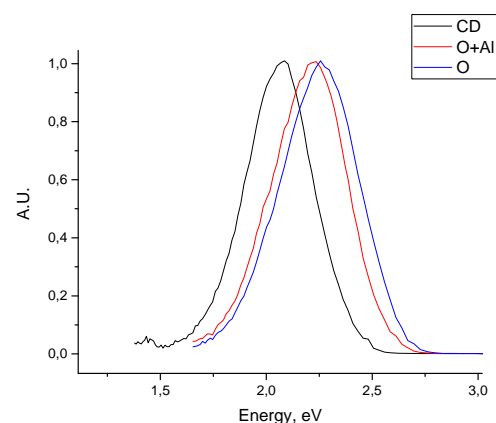


Рис. 2.3.14. Нормовані графіки залежності інтенсивності люмінесценції від енергії випромінювання зразків LGN311-H₂O, LGN311-O, LGN311-O+Al (ex 480 nm)

Також проаналізуємо вплив гадолінія на люмінесценцію карбонових наночастинок. Для цього були побудовані графіки на рис 2.3.15 та 2.3.16. З побудованих спектрів можна зробити наступні висновки:

- Зсув спектра зразка з Gd від спектра зразка з вуглецевими наночастинками складає 0,049 eV у бік менших енергій
- Амплітуда спектра зразка з Gd в 20,25 разів менша ніж амплітуда спектра зразка з карбоновими наночастинками

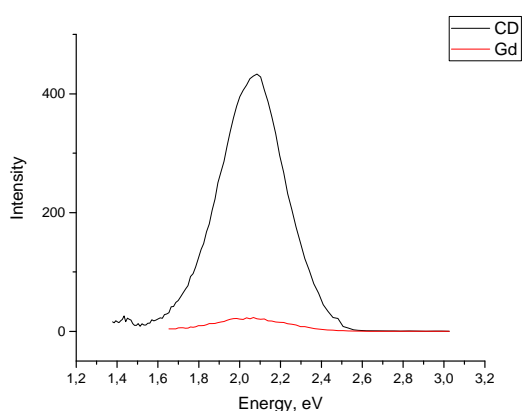


Рис. 2.3.15. Графіки залежності інтенсивності люмінесценції від енергії зразків LGN311-H₂O, LGN311-Gd (ex 480 nm)

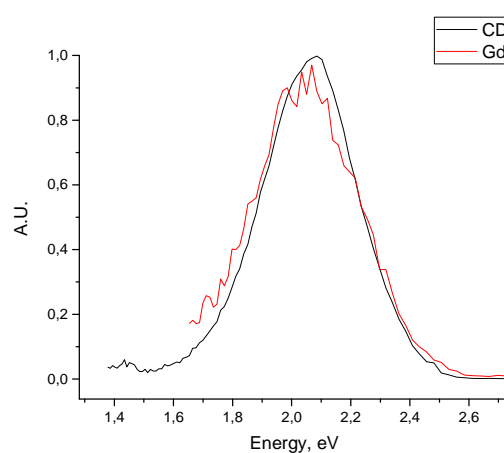


Рис. 2.3.16. Нормовані графіки залежності інтенсивності люмінесценції від енергії зразків LGN311-H₂O, LGN311-Gd (ex 480 nm)

Для більш детального аналізу в кожен досліджуваний спектр розкладається на гаусіани. Отримані графіки зображені на рис. 2.3.17-20. Кожен спектр розклався на два піки. Добре видно, що ці піки змінюються в залежності від того, що додали до вуглецевих наночастинок. Відповідно ми можемо зробити висновок про вплив доданих частинок до карбонових, знаючи положення, амплітуду та напівширину отриманих піків.

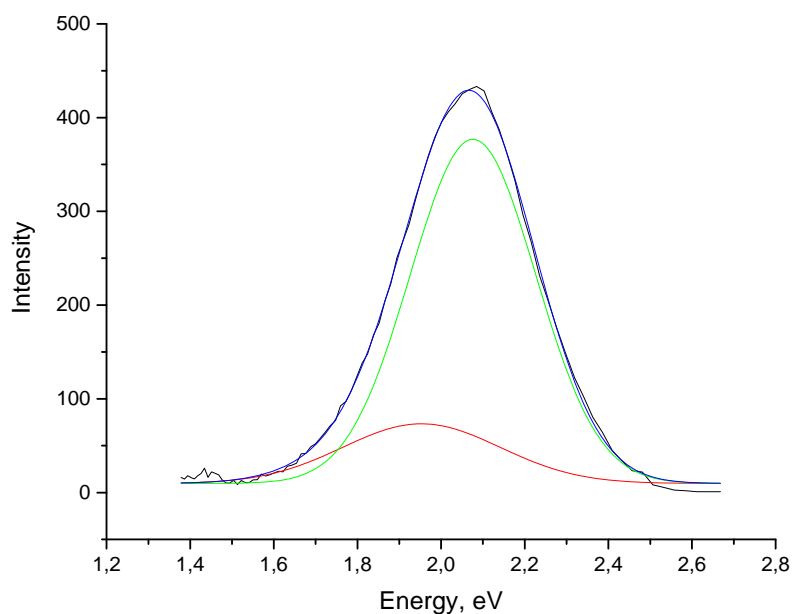


Рис. 2.3.17. Графік залежності інтенсивності люмінесценції від енергії випромінювання зразка LGN311- H_2O 0,6g/l(ex 480 nm)

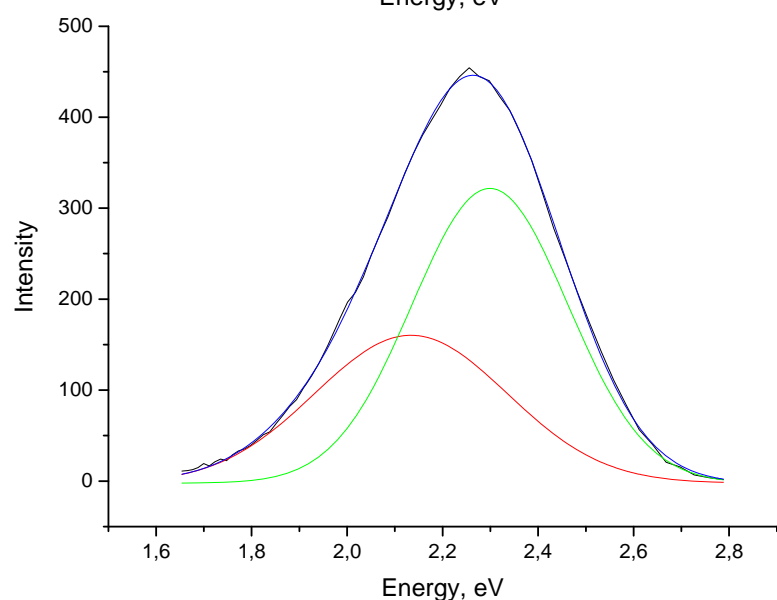


Рис. 2.3.18. Графік залежності інтенсивності люмінесценції від енергії випромінювання зразка LGN311-O(0,6g/l; PH 7,7), (ex 480 nm)

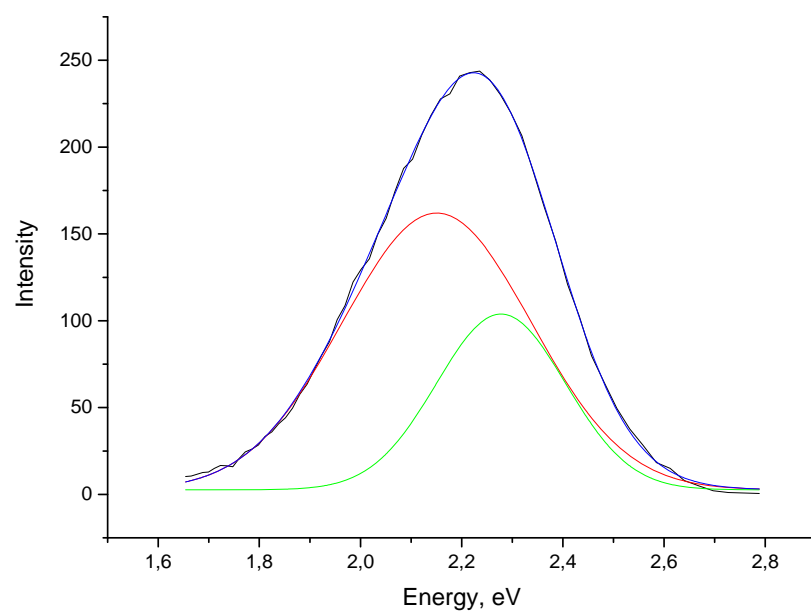


Рис. 2.3.19. Графік залежності інтенсивності люмінесценції від енергії випромінювання зразка LGN311-O(0,6g/l)+Al(0,9mg/ml) (ex 480 nm)

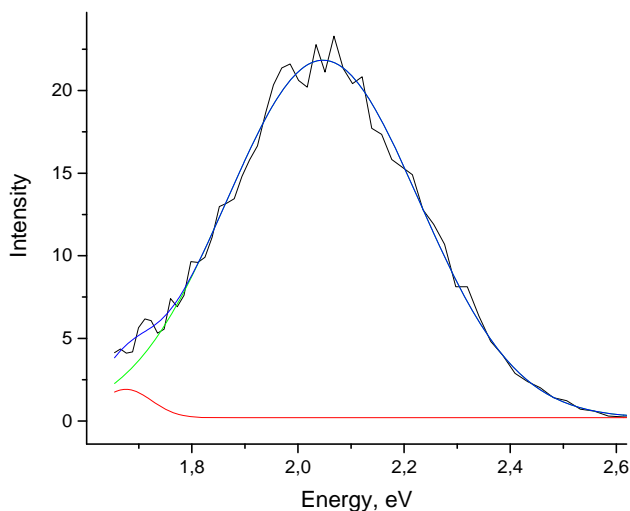


Рис. 2.3.20. Графік залежності інтенсивності люмінесценції від енергії випромінювання зразка LGN311-Gd(conc.; post filtr.; 09/x1/2021), (ex 480 nm)

У таблиці 3 наведені параметри піка 1 та піка 2 для кожного зразка. В даній таблиці x_c - значення енергії, що відповідає максимуму піку, w – напівширина піку, A – амплітуда піку.

Таблиця 3 Параметри піків

| | x_c | w | A |
|--|--------|-------|---------|
| LGN311-H2O 0,6g/l | | | |
| Пік 1(червоний) | 1,953 | 0,377 | 71,799 |
| Пік 2(зелений) | 2,0763 | 0,300 | 377,807 |
| LGN311-O(0,6g/l; PH 7,7) | | | |
| Пік 1(червоний) | 2,134 | 0,403 | 158,035 |
| Пік 2(зелений) | 2,299 | 0,326 | 323,898 |
| O(0,6g/l)+Al(0,9mg/ml) | | | |
| Пік 1(червоний) | 2,151 | 0,373 | 160,937 |
| Пік 2(зелений) | 2,278 | 0,255 | 104,539 |
| LGN311-Gd(conc.; post filtr.; 09/x1/2021) | | | |
| Пік 1(червоний) | 1,676 | 0,096 | 2,020 |
| Пік 2(зелений) | 2,047 | 0,363 | 21,441 |

ВИСНОВКИ

В даній дипломній роботі було досліджено спектри люмінесценції розчинів карбонових наночастинок, модифікованих O, Al, Gd.

Проведені дослідження показали, що:

- 1) Існує зсув спектра люмінесценції на 0,14 eV у бік більших енергій для зразків модифікованих алюмінієм
- 2) Інтенсивність в присутності алюмінію суттєво зменшується, тобто додавання алюмінію призводить до гасіння люмінесценції, амплітуда спектру зменшується в 1,78 рази.
- 3) Модифікація киснем приводить до зсуву піку на 0,17 eV у бік більших енергій.
- 4) Додавання до вуглецевих наночастинок частинок кисню не сприяє гасінню люмінесценції. Спостерігається маленьке підсилення люмінесценції, амплітуда піку зросла в 1,05 рази.
- 5) Додавання частинок гадолінію до карбонових наночастинок призводить до сильного гасіння люмінесценції. Амплітуда спектру зменшується в 20,25 разів
- 6) Зміщення спектру з додаванням частинок гадолінію невелике, складає 0,049 eV у бік менших енергій.

Отримані результати можуть використовуватися для подальшого дослідження. Дані висновки можна використовувати як початкові для розробки в майбутньому сенсорів на основі карбонових наночастинок.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Chawla S. Nanoparticles and Fluorescence. Handbook of Nanoparticles, 961–983. 2016. doi:10.1007/978-3-319-15338-4_43
2. Wolfbeis O. S. An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging. Chemical Society Reviews, 44(14), 4743–4768. 2015. doi:10.1039/c4cs00392f
3. Третяк О.В. Лозовський В.З. Основи фізики напівпровідників. Підручник у 2-х томах. Київ : ВПЦ"Київський університет", 2009-2010. 2 том. 339 с.
4. Dimitriev, O., Kysil, D., Zaderko, A. Photoluminescence quantum yield of carbon dots: emission due to multiple centers versus excitonic emission. Nanoscale Adv., 6, 2185-2197. 2024. doi: 10.1039/D4NA00033A
5. Grishchenko, L.M., Diyuk, V.E., Trachevskiy, V.V. Polyurethane-based thin-film composites with carbon micro- to nanoscale fillers and their microwave properties. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2024. doi: 10.1080/15421406.2024.2348299
6. Diyuk, N.V., Keda, T.Y., Zaderko, A.N. Luminescent carbon nanoparticles immobilized in polymer hydrogels for pH sensing. Appl Nanosci, 12, 2357–2365. 2022. doi: 10.1007/s13204-022-02536-0
7. Kokorina A., Ekaterina S., Prikhozhenko A. Luminescent carbon nanoparticles: synthesis, methods of investigation, applications. 86, 1157. 2017. doi: 10.1070/RCR4751

8. Sun Y-P., Zhou B., Lin Y., W Wang, K A S Fernando. Visible-Light-Activated Bactericidal Functions of Carbon “Quantum” Dots. *Am. Chem. Soc.*, 128, 7756. 2006. doi: 10.1021/acsami.6b01765
9. Zaderko A. The Process for Obtaining of Fluoralkylated Carbon Quantum Dots. WO 2020121119 A1, June 18, 2020.
10. Lin Ai, Yisen Yang, Boyang Wang. Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspectives. *Science Bulletin*, 66(8), 2095-9273. 2021. doi: 10.1016/j.scib.2020.12.015
11. Buhro W.E., Colvin V.L., Semiconductor nanocrystals – shape matters. *Nat. Mater.* 2, 138. 2003. doi: 10.1038/nmat844
12. Reed M.A., Randall J.N., Aggarwal R.J. et al. Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure. *Phys. Rev. Lett.* 60(6), 535–537. 1988. doi: 10.1103/PhysRevLett.60.535
13. Інструкція користувача спектрофлуориметра фірми Shimadzu RF-6000. 206-97851, 2015

ДОДАТКИ

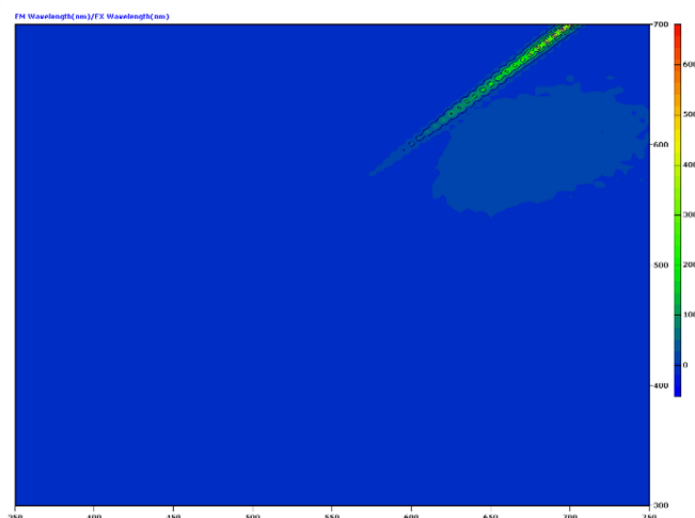


Рис. 3D графік люмінесценції зразку LGN311-NGd(conc.; post filtr.; 09/x1/2021), (max ex 700)

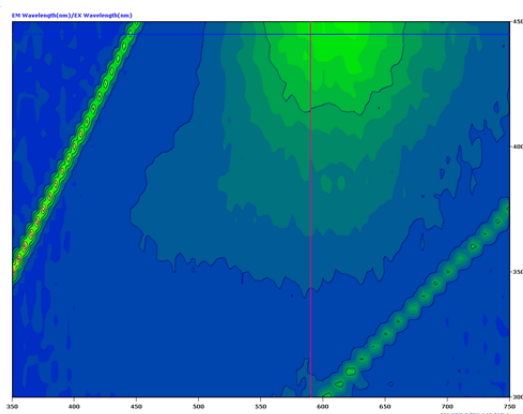


Рис. 3D графік люмінесценції зразку LGN311-NGd(conc.; post filtr.; 09/x1/2021), (max ex 600)

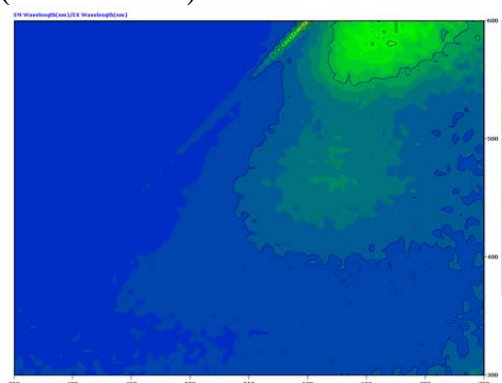


Рис. 2D графік люмінесценції(ex 440 nm) зразку LGN311-NGd(conc.; post filtr.; 09/x1/2021), (max ex 450)

Рис. 2D графік люмінесценції зразку LGN311-NGd(conc.; post filtr.; 09/x1/2021), (ex 440 nm)

Рис. 2D графік люмінесценції зразку LGN311-NGd(conc.; post filtr.; 09/x1/2021), (ex 480 nm)

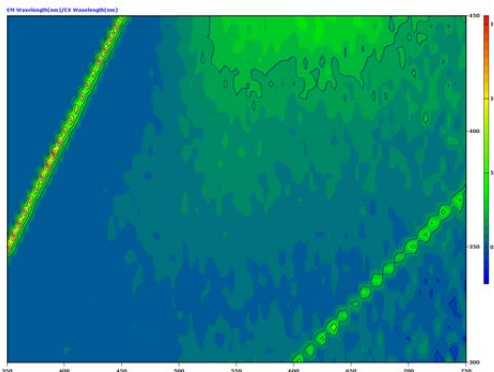


Рис. 3D графік люмінесценції зразку LGN311-N(conc.; post filtr.; 12/x1/2021) , (max ex 450)

Рис. 2D графік люмінесценції зразку LGN311-N(conc.; post filtr.; 12/x1/2021), (ex 440 nm)

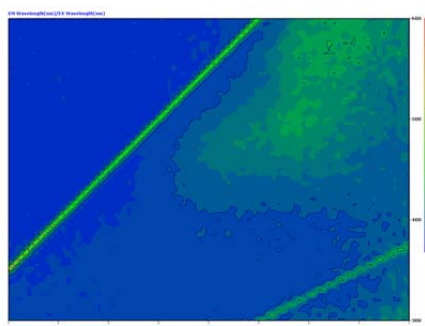


Рис. 3D графік люмінесценції зразку LGN311-N(conc.; post filtr.; 12/x1/2021) , (max ex 600)

Рис. 2D графік люмінесценції зразку LGN311-N(conc.; post filtr.; 12/x1/2021), (ex 480 nm)

Рис. Графіки залежності інтенсивності люмінесценції від енергії випромінювання зразків LGN311-H₂O, LGN311-Gd, LGN311-N, LGN311-NGd

Рис. Нормовані графіки залежності інтенсивності люмінесценції від енергії випромінювання зразків LGN311-H₂O, LGN311-Gd, LGN311-N, LGN311-NGd

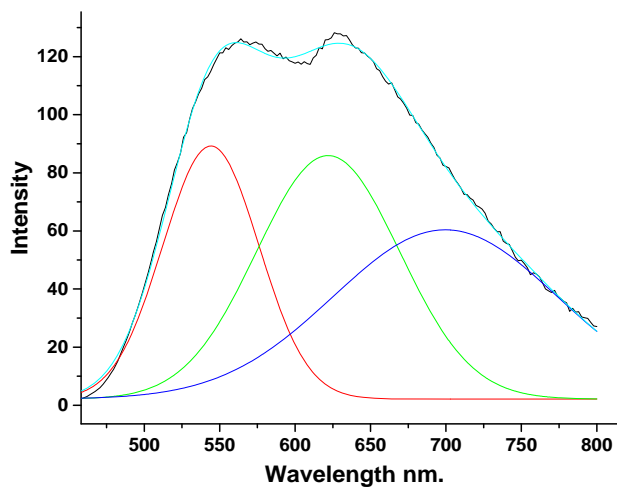


Рис. (ex 440 nm) зразку LGN311-N (conc.; post filtr.; 12/x1/2021)

xc 544,14083
w 63,79221
A 88.95

xc 621,87452
w 94,82666
A 86.43

xc 699,53021
w 148,47402
A 60.31

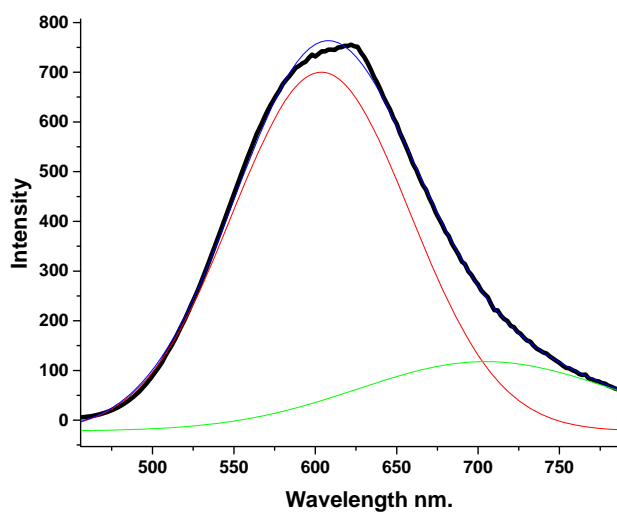


Рис. (ex 440 nm) зразку LGN311-NGd (conc.; post filtr.; 09/x1/2021)

xc 603,77177
w 109,17769
A 700.05

xc 704,57615
w 156,99308
A 120.58