

Міністерство освіти і науки України  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет  
імені Василя Стефаника»  
Фізико-технічний факультет  
Кафедра фізики і методики викладання

## Дипломна робота

на здобуття освітнього рівня магістр на тему:

# **«Фізичні властивості квантових точок на основі вуглецю»**

Студента спеціальності

104 Фізика та астрономія

Жупника Романа Дмитровича

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук,

професор Яблонь Любов Степанівна

Рецензент: д. ф.-м. н., проф. Будзудяк І.М.

## АНОТАЦІЯ

Синтезовано квантові точки селеніду цинку на поверхні нанопористого вуглецевого матеріалу. Проведені оптичні дослідження синтезованого комплексу селенід цинку / вуглець вказують на те, що спектри фотолюмінісценції мають зміщені максимуми в сторону довгих хвиль («червоне зміщення»). Встановлено залежність глибинного випромінювання від навколишньої температури та інтенсивності збудження.

**ЗМІСТ**

ВСТУП .....	4
РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НАНОКРИСТАЛІВ .....	5
1.1. Квантові точки .....	5
1.2. Фізичні властивості напівпровідникових нанокристалів. .	17
РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ ДОСЛІДЖУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ. ....	22
2.1. Отримання квантових точок ZnSe. ....	22
2.2. Вимірювання спектрів фотолюмінесценції . . . . .	23
РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ КВАНТОВИХ ТОЧОК ZnSe .....	31
3.1. Методи реалізації квантових точок ZnSe .....	31
3.2. Оптичні властивості матеріалів .....	37
ВИСНОВКИ .....	46
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	47

## ВСТУП

Важливим науковим і практичним завданням є пошук методів синтезу для отримання наноматеріалів, які мають наперед задані властивості. Для вирішення цього завдання спрямовані зусилля багатьох дослідників. Конструкція наноматеріалів займає проміжне положення між макроструктурою та окремими атомами або молекулами. Властивості наноматеріалів (оптичні, хімічні, фізичні) є відмінними від масивного зразка, через свій розмір, структуру, форму, хімічні зв'язки. Для подальшого розвитку електроніки важливим є вивчення властивостей текстур малих розмірів. На сьогодні об'єктами досліджень науковців є напівпровідникові наногетероструктури, а особливо квантові точки.

Визначальну роль, при використанні наноматеріалів, які мають контрольовані розміри, відіграє розробка способів синтезу частинок. Наночастинки проявляють унікальні фізичні властивості, які мають важливі технологічні застосування.

Таким чином, актуальною проблемою, на вирішення якої спрямована дана робота: отримання напівпровідникових нанокристалів у карбонових матрицях та дослідження їх властивостей.

# РОЗДІЛ 1

## ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НАНОКРИСТАЛІВ

### 1.1. Квантові точки

Хімічні різновиди вуглецю не мають подібних собі, якщо взяти будь-який інший елемент з періодичної таблиці. Атомарний вуглець є неорганічним матеріалом, що може існує в множинних алотропних формах [1].

Основні структури макроскопічного вуглецевого матеріалу, засновані на різних ступенях. В останні десятиліття знайдено велику кількість алотропних вуглецевих нанорозмірних алотропів [2], таких як графен [3], вуглецеві нанотрубки [4], фулерени [5] та наночастинки вуглецю [6]. Вуглецеві наночастинки містять вуглецеві квантові точки (ВКТ) [7], полімерні точки [8], графенові квантові точки [9], хоча класифікація цих форм є складною [10-12].

Полімерні точки – аморфні агломерати поперечно зв'язаних полімерів, а також кон'югованих полімерів. Їхні властивості визначаються, зазвичай, відповідними мономерами [13, 14].

Графенові квантові точки можуть складаються з багатьох шарів або з одношарових графенових листів, які часто функціоналізовані функціональними групами або макромолекулами на поверхні [15].

ВКТ володіють набором унікальних оптичних властивостей у поєднанні з відповідними індивідуальними структурними ознаками, що визначаються специфічним методом синтезу. Структурні та оптичні властивості ВКТ пов'язані з ефектами домішки. Найбільшу гнучкість, при введенні гетероатомів і інших прекурсорів [16-19], зберігають колоїдні вуглецеві точки. Вони розроблені синтезом на основі розчину, шляхом

перспективних оптичних властивостей, такими як стійкість та високі квантові виходи флуоресценції [20], а також їх низької токсичності [21].

ВКТ також називаються вуглецевими точками (вуглецевими наноточками) [22]. Це – новий клас, який містить дискретні, квазісферичні вуглецеві наночастинки з розмірами менше ніж 100 Ангстрм вуглецевих наноматеріалів з явною флуоресценцією. Вуглецеві квантові точки інтегрують в унікальні оптичні властивості КТ, які мають особливі електричні властивості. Це робить їх відмінними від традиційних вуглецевих (вуглецеві нанотрубки, графени) або інших напівпровідникових наноматеріалів [23].

ВКТ часто складаються з нанокристалічного та аморфного ядра, відстані ґраток яких узгоджуються з турбостатичним або графітним вуглецем. Як правило, ВКТ закінчуються оксигенними фракціями (вмістом 5-50 мас.%) на їхній поверхні [24-26]. Ці фракції забезпечують потенціал для наступної функціоналізації, в порівнянні з інакшими вуглецевими наноматеріалами та забезпечують надвисоку розчинність в водних розчинах. ВКТ відкривають ряд властивостей, завдяки цій специфічній структурі: інвертоване перетворення фотолюмінесценції (ІПФЛ); перебудована фотолюмінесценція (ФЛ); ефективне поглинання сонячного світла, та унікальне фотоіндуковане електронне перенесення.

Поверхневі стани ВКТ можуть ставати модифікованими, якщо вибрати конкретний спосіб синтезу, для досягнення перебудованої світлової емісії. Саме це робить їх об'єктами інтенсивних теорії досліджень в сфері оптичної науки. Крім нормальної або заниженої ФЛ, ВКТ також відрізняються відмінною перебудованою ФЛ. Вона відома під назвою – оптичний феномен. За цим феноменом спостерігається коротша довжина хвилі випромінювання ФЛ, ніж довжина хвилі збудження, що використовується [27]. Це і є та унікальна особливість, яка дає змогу потенційно спроектувати для ефективного використання повного спектру сонячного світла продуктивні каталітичні системи з використанням ВКТ.

ФЛ ВКТ потрібно ефективно гасити молекулами електроноприймальних акцепторів або будь-яким електронним донором. Все це вказує на те, що ВКТ здатні продемонструвати відмінну властивість передачі електронів при фотозбудженні [28].

Квантова точка (КТ) – ізольований напівпровідниковий кристал, що обмежується всіма трьома просторовими координатами, розміри якої менші за характерний Борівський радіус екситону в даному напівпровіднику. Із можливістю контролю ефективної ширини забороненої зони, при зміні лінійних розмірів пов'язаний потенціал практичного застосування КТ [29]. Головну роль в оптоелектронних властивостях КТ відіграють квантово-розмірні ефекти. КТ ще називають «штучними атомами». Їхній енергетичний спектр суттєво відрізняється від спектра об'ємного напівпровідника. Існує два базових підходи для опису енергетичного спектра КТ – «знизу-вверх» та «зверху-вниз» [30].

У об'ємному напівпровіднику носій заряду може переміщуватись в усіх трьох напрямках простору. В КТ носій заряду просторово обмежений за всіма трьома координатами. Це зумовлено тим, що довжина хвилі коливання електрона є співрозмірною з розмірами КТ. Тому носії заряду у нанокристалі знаходяться у трьохмірній потенціальній ямі [31]. Це призводить до виродження неперервного енергетичного спектру об'ємного напівпровідника у дискретні рівні.

Головною характеристикою напівпровідникових наночастинок і напівпровідників є ширина забороненої зони ( $E_g$ ) між нижнім рівнем зони провідності (ЗП) та верхнім енергетичним рівнем, або зоною валентності (ВЗ). Коли напівпровідник вбирає фотон з енергією, яка перевищує ширину забороненої зони, то здійснюється перехід збудженого електрона із валентної зони кристала у зону провідності. Цей процес, являє собою утворення не більше двох квазічастинок – негативного заряду  $^{-e}$  у зоні провідності та електрона  $e^{-}$  із ефективною

масою  $m_e^*$ . Також це характеризує збудження дірки з ефективною масою  $m_h^*$  та позитивним зарядом  $+e$  та електронної підсистеми кристала. Зв'язний стан електрон-діркової пари створює воднеподібну квазічастинку – екситон, яка характеризується борівською схемою екситону  $a_B$  [32]:

$$a_B = a_0 \frac{\varepsilon' m_0}{\mu}, \quad a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_0 e^2} \quad (1.1.1)$$

де  $a_0$  - перший радіус Бора атома водню,  $\varepsilon_0$  - діелектрична стала,  $\varepsilon'$  - діелектрична проникність заданого напівпровідника,  $m_0$  - маса спокою електрона,  $\mu$  - ефективна маса екситона.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (1.1.2)$$

де  $m_e^*$  - маса електрона,  $m_h^*$  - маса дірки. Борівський радіус екситона набагато більший, ніж відповідний період ґратки кристала та радіус атома водню, через те, що ефективні маси дірки та електрона є меншими ніж маса спокою електрона, а  $\varepsilon' \gg 1$ . Для більшості напівпровідників  $a_B$  лежить в межах 1-15 нм і цезначно перевищує параметри кристалічної ґратки ( $a_L$ ) та дозволяє здобувати структури, розмір яких  $d_i$  за одним, двома або трьома напрямками наступні  $a_L < d_i < a_B$ . При просторовому обмеженні за всіма трьома координатами востанньому випадку здобутий об'єкт є квазі-нульвимірним і має назву – КТ.

Екситон відчуває просторове обмеження, при обсязі частки порядку  $a_B$  і менше. Електрон-діркова пара локалізована всередині нанокристалів. Екситон може розглядатися, як «частинка в ящику» (тривимірної потенціальної ями). Енергія «вільного» екситона в об'ємному матеріалі є більшою за енергію екситону всередині наночастинки. Це призводить до збільшення ширини забороненої зони [33].



У об'ємному напівпровідниковому кристалі цілковита енергія екситона утворюється з ширини забороненої зони  $E_g$ , зменшеної на кінетичну енергію центра мас екситона і енергію зв'язку електрона та дірки (енергію екситона)  $R_y^*$ . Для сферичної наночастинки радіусом  $r \sim a_B$  кінетична енергія відповідає енергії екситона у потенціальній ямі –  $n^2 \pi^2 \hbar^2 / 2\mu r^2$ . Якщо врахувати кулонівську взаємодію електрона та дірки, у нас буденаступний вираз енергії екситонного збудження сферичної напівпровідникової наночастинки:

$$E = E_{g \text{ bulk}} + \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2R^2 \mu} - 0,248R_y^* - \frac{1,78e^2}{\epsilon'R}$$

$$R_y^* = \frac{e^2}{2\epsilon'a_B}$$
(1.1.3)

Три останні доданки відповідають енергії локалізації екситону у наночастинці. За величини  $n > 1$  у нас відбудеться перехід екситона у вищі збуджені стани. Кулонівську взаємодію враховує останній член виразу. Ефективна ширина забороненої зони у нанокристалах:

$$E_{g \text{ qd}} = E_{g \text{ bulk}} + \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2R^2 \mu}$$
(1.1.4)

Від розміру кристала у напрямку, по якому буде обмежено рух носіїв заряду залежать електронно-оптичні властивості квантово-розмірних будов. Для анізотропних будов ефективні маси електрона та дірки залежать від напрямку руху:

$$E = E_{g \text{ bulk}} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2} \left( \frac{n_x^2}{\mu_x^2 L_x^2} + \frac{n_y^2}{\mu_y^2 L_y^2} + \frac{n_z^2}{\mu_z^2 L_z^2} \right) - 0,248R_y^* - \frac{1,78e^2}{\epsilon'R}$$
(1.1.5)

де  $\mu_i$  – ефективні маси екситона,  $L_i$  – геометричні розміри будови вздовж відповідних напрямків ( $i = x, y, z$ ),  $n_i$  – цілі числа [34].

По мірі зменшення розмірів КТ, відбувається зростання забороненої зони – енергетичної щілини між рівнями розмірного квантування дірки та

електрона. Від цього збільшується енергія оптичних порушень. В першому наближенні ефективна ширина забороненої зони квантової точки зростає при зменшенні величини частки. В цьому полягає головний прояв квантово-розмірного результату для напівпровідників – гіпсохромнезміщення положення піку люмінесценції та краю смуги поглинання, так званий «синій зсув».

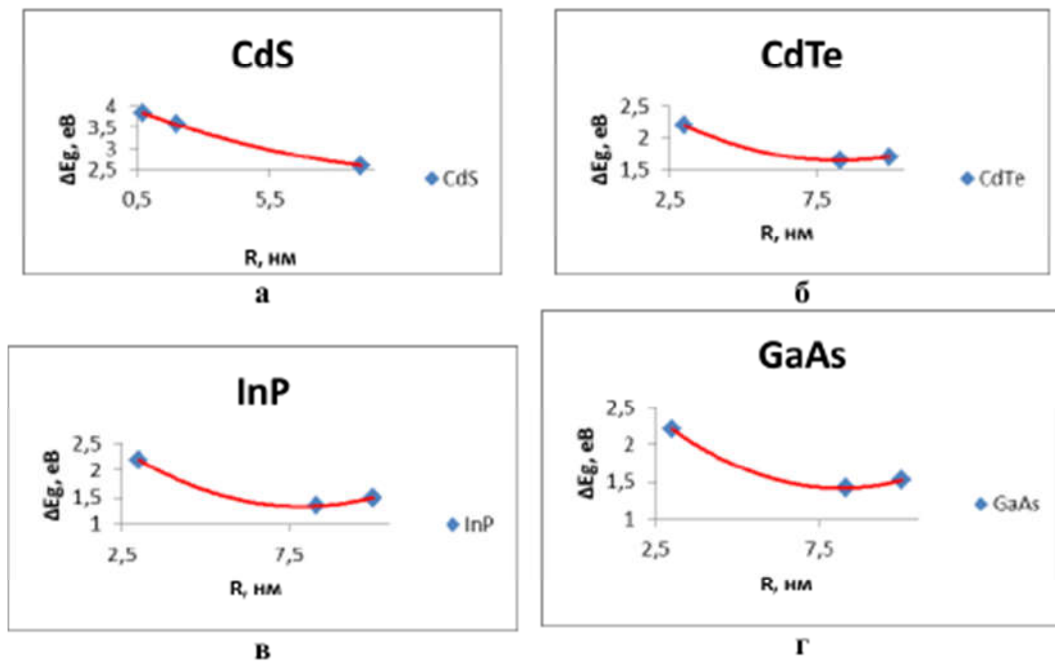


Рис. 1.1.1. Зміна ширини забороненої зони КТ: а – CdS, б – CdTe, в – InP, г – GaAs.

На рис. 1.1.1 та рис. 1.1.2 зображені залежності ширини забороненої зони від їхнього розміру для різних матеріалів.

$$D = (1,61 \cdot 10^{-9})\lambda^4 - (2,66 \cdot 10^{-6})\lambda^3 + (1,62 \cdot 10^{-3})\lambda^2 - (0,43)\lambda + 41 \quad (1.1.6)$$

де  $D$  – діаметр квантової точки,  $\lambda$  – положення першого екситонного піку вбирання.

Екситонні переходи – електронні переходи між рівнями розмірного квантування. У спектрах вбирання наночастинок поблизу довгохвильового краю вбирання нижній екситонний максимум (за енергією) ( $n = 1$ ) чітко

детектується. Цей максимум є джерелом інформації про розподіл часток за величиною і про електронну будову наночастинок (ширину забороненої зони квантової точки –  $E_g$ ) [34].

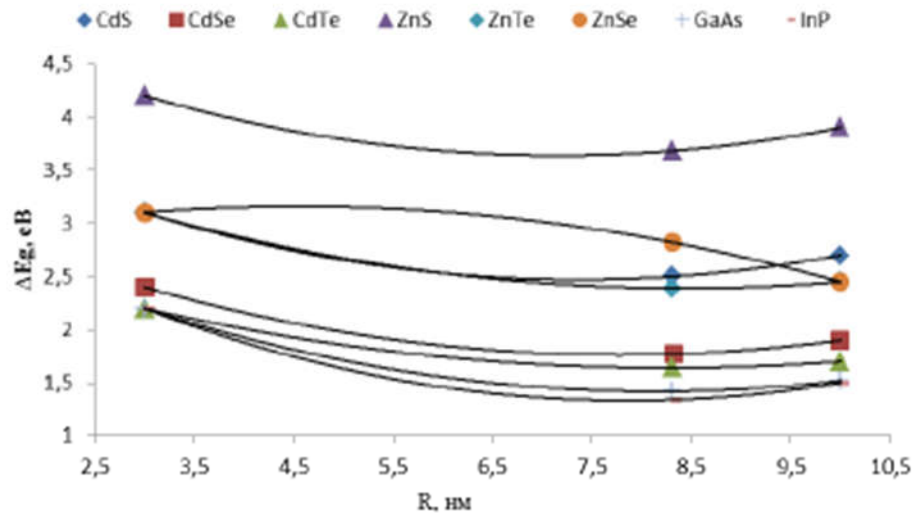


Рис. 1.1.2. Залежність ширини забороненої зони КТ від її розміру: CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnTe, ZnSe, GaAs, InP.

Енергія першого екситонного піку КТ обумовлюється розміром КТ і шириною забороненої зони  $E_g$  [35, 36, 37].

Змінюючи розміри частинок та застосовуючи різноманітні матеріали, можна вільно варіювати ширину забороненої зони одержуваних КТ у діапазоні  $\sim 4,0-0,5$  eV ( $\sim 300-1500$  нм). Таким чином закриваючи спектральний діапазон від ІЧ до УФ-області [38].

Напівпровідникові нанокристали мають деякі параметри (наприклад: склад наночастинок, розмір, форма), які дозволяють маніпулювати характеристиками забороненої зони (рис. 1.1.3) і спектрально-люмінесцентними особливостями.

При різних температурах одержали експериментальні дані: (◆) – 300 К [39]; (◊) –  $> 300$  К [40]; (●) – 77 К-300 К [41]. Суцільна лінія – в наближенні

сильного зв'язку [42], штрихова лінія – теоретичні значення розрахунків в наближенні ефективних мас.

Залежність люмінесценції КТ від її розміру знаходиться у дуже широкій місцевості спектру – від інфрачервоного до ближнього ультрафіолетового випромінювання. Практичне застосування КТ здобули у лазерах, сонячних батареях, світлодіодах [43, 44, 45].

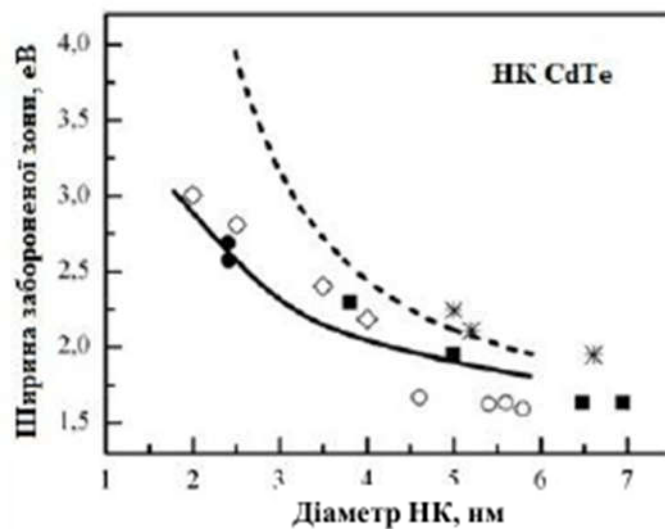


Рис. 1.1.3. Зміна ширини забороненої зони НК CdTe.

Колоїдні КТ є вільними наночастинками або нанокристаллами. Вони можуть бути синтезовані на наномасштабному рівні з використанням мокрих хімічних методів. В загальному синтезі КТ в розчині, кожний з видів атомів буде частиною нанокристалу і вводиться в реактор в структурі прекурсор. Прекурсор – це молекула або комплекс, що містить один або більше груп атомів, які необхідні для вирощування нанокристалів. Коли прекурсор вводить в реактивну камеру, вони розкладаються і формують нові реактивні одиниці (мономери). Ці мономери викликають ріст нанокристалів і нуклеацію. Потрібну енергію для розкладу прекурсорів, підтримують шляхом хімічної реакції між рідким середовищем і

прекурсорами або шляхом термічних зіткнень. Щеможлива комбінація цих двох механізмів [46].

Колоїдний спосіб дозволяє сильно варіювати концентрацію колоїдних частинок у розчині. Він відноситься до методів зернового підвищення. Такі колоїдні наносистеми відносять до ультрадисперсних систем. Розміри частинок – 1-100 нм [47]. У органічний розчинник вводять розчини елементів II-ї та IV-ї груп таблиці Менделєєва.

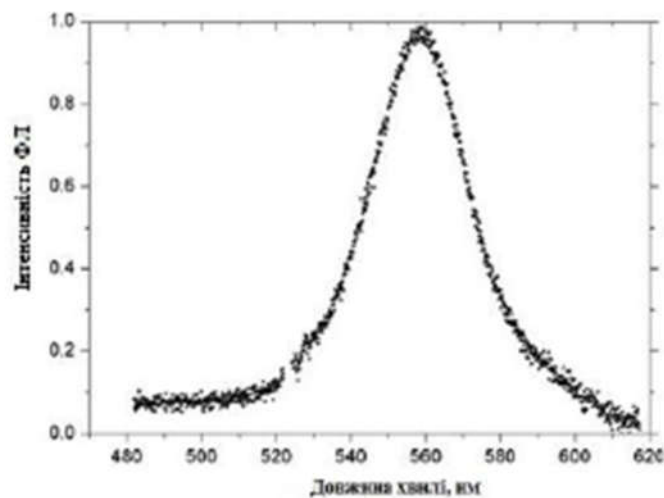


Рис. 1.1.4. Спектри фотолюмінесценції колоїдних КТ CdSe/ZnSe.

При проведенні таких реакцій потрібно дотримуватися таких параметрів, як концентрація органічних сполук у системі та рівень рН, тому що це істотно впливає на розміри частинок в колоїді.

Синтез колоїдних розчинів КТ CdSe відбувається в дві стадії [48]. Великі нанокристали CdSe (радіусом 2,5 нм) синтезують, при поміщенні розчину з активних сумішей, які мають Cd і Se, у колбу. Потім її нагрівають у вакуумі ( $T > 100^{\circ}\text{C}$ ).

При досягненні  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  нанокристали CdSe стають нерозчинними у реакційній суміші і у розчині створюється слабке пересичення. Нові зерна утворюються, а КТ збільшуються. Величину частинок контролюють за допомогою реєстрації ФЛ. Коли досягнуто певного

розмірчасток, розчинохолоджують і кілька разів промивають для видалення побічних продуктів. Синтезовані частинки CdSe нерозчинні в будь-якому застосовуваному розчиннику.

Коли синтезуються менші нанокристали CdSe (радіусом 1,0-1,5 нм), як тільки його температура досягає максимальної, розчин для росту частинок охолоджують. На рис. 1.1.4 представлені спектри ФЛ колоїдних КТ CdSe/ZnSe.

На початку 90-х років каталізатором у дослідженні даних об'єктів та їх властивостей послужило відкриття зручних методів хімічного синтезу золів монодисперсних нанокристалів халькогенідних напівпровідників. Варто звернути увагу на присутність дискретних енергетичних рівнів носіїв замість зон об'ємних напівпровідників. Через квантово-розмірні ефекти їхній стан надмірно залежить від розміру нанокристалів. Колоїдні КТ свою популярність завоювали за рахунок своїх практичних особливостей. Хороша пасивація поверхні, відсутність дефектів кристалічної будови, після фотозбудження, підвищують ймовірність випромінювальної рекомбінації носіїв. Це призводить до високих квантових виходів ФЛ. При одержанні нових поколінь сонячних батарей, лазерів, сенсорів тощо, такі властивості мають практичне застосування.

Вирішальну роль в області нанотехнологій відіграє синтез наноматеріалів контрольованої форми та розміру. Напівпровідникові нанокристали або КТ показали багато характеристик, різноманітних властивостей та потенційних застосувань.

Мікромасштабні напівпровідникові кристали мають електронні і оптичні властивості, які залежать від їхніх об'ємних зонних будов. Вони по суті стають молекулою, коли розмір цих кристалів зводиться до нанорівня. Ця молекула яка призводить до унікальних здібностей, які відрізняють нанокристали від їхніх об'ємних аналогів. Певні властивості КТ не залежать від їх зонної структури, а тільки від розміру та форми.

Існує велика кількість способів синтезу КТ. Це так звані підходи – “знизу-вверх” (вирощуванні) та “зверху-вниз” (дроблення). Нижче ми розглянемо методи одержання колоїдних КТ-нанокристалів напівпровідника, які покриті молекулами стабілізатора. Для синтезу колоїдних КТ використовуються хімічні методи, що засновані на рості нанокристалів. Метод колоїдних КТ в неполярних середовищах має низку переваг:

1. вузький розподіл за розмірами (5-8%);
2. можливість подальшого очищення і виділення КТ;
3. можливість контролю процесу росту КТ;
4. хороша пасивація поверхневих станів КТ.

У колоїдному синтезі слід виділити три основні стадії:

1. нуклеація;
2. зростання зародків;
3. дозрівання Оствальда.

**Стадія нуклеації.** Нуклеація здійснюється спонтанно: у деяких нестабільних ділянках перенасичені розчину іони або молекули розчиненої речовини самі здатні кристалізуватися, утворюючи зародки. Через перенасичений розчин, нестабільний по енергії, гомогенна нуклеація обумовлена термодинамічно [49].

**Стадія зростання зародків.** Колоїдна теорія виходить із зв'язку між поверхневою енергією кожної грані кристала та його формою. Цей процес утворення кристалічної грані залежить від швидкості дифузії та протікає з великою швидкістю. Основним його параметром для регулювання є температура [50].

**Стадія дозрівання Оствальда.** Процес дозрівання Оствальда здійснюється тоді, коли через зростання частинок реагенти вичерпані. При цьому всі великі частки продовжують зростати за рахунок розчинення дрібніших і зменшують поверхневу енергію системи – відбувається дефокусування. При зменшенні ступеня перенасичення критичного

розміру зародки ростуть і частки менші за критичний розмір розчиняються. Частки будуть мати широкий розподіл за розмірами, якщо реакцію вчасно зупинити на цій стадії. Неможливо одержати монодисперсні частки на даній стадії. Нанокристали із хорошим розподілом за розмірами можна одержати тільки при вибуховій нуклеації та зупинці реакції швидко після її закінчення та до початку дозрівання Оствальда. Для вибухової нуклеації потрібно створити високу частоту перенасичення.

Стабілізації золю можна домогтися за рахунок зменшення енергії поверхневого натягу на межі поділу фаз, що веде до присутності у системі дисперсної фази, дисперсійного середовища та стабілізатора дисперсної системи. Він створює структурно-механічний бар'єр, адсорбуючись на межі поділу фаз, тобто перешкоджає агрегації.

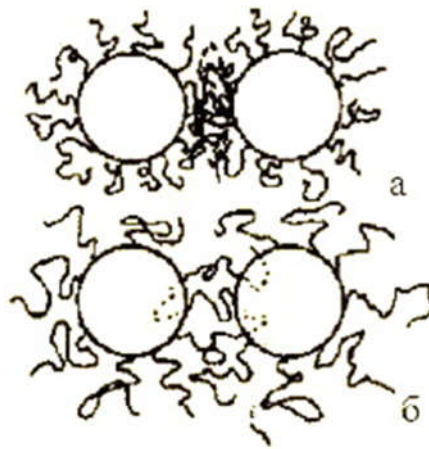


Рис. 1.1.5. Механізми, які протидіють зближенню колоїдних частинок за рахунок локального збільшення концентрації (а) і за рахунок механічного відштовхування (б).

Ставляться досить високі вимоги до стабілізатора:

- 1) молекули стабілізатора повинні бути міцно з нею пов'язані ковалентним зв'язком, тоді як вільний кінець молекули повинен



мати сильну спорідненість до розчинника – гарантуючи високу «розчинність» КТ (рис. 1.1.5);

- 2) молекули стабілізатора повинні пасивувати поверхню КТ і локалізувати всередині неї носії заряду.
- 3) повинен запобігати агрегації частинок дисперсної фази;
- 4) не повинен перешкоджати дифузному росту КТ;

Через те, що «розчинність» КТ різного розміру різна, на цьому заснований метод розмірно-селективного осадження. Більші частинки можна осадити і одержаний розчин практично однакових за розміром частинок. В даний період вдається відокремити квантові точки із діаметрами, які відрізняються на кілька відсотків [51]. В залежності від складу використовуваного напівпровідника, отримана дисперсія середнього розміру складає 5-10 %.

## **1.2. Фізичні властивості напівпровідникових нанокристалів**

Практичний інтерес КТ – люмінесцентні матеріали. Найважливішими вимогами напівпровідникових складових є мала ефективна маса носіїв заряду, наявність прямозонного характеру зонного спектра, що забезпечує ефективну люмінесценцію і прояв квантово-розмірних ефектів у широкому діапазоні розмірів.

Для отримання КТ використовуються напівпровідникові матеріали: вузькозонні напівпровідники (халькогеніди свинцю) – ближній ІЧ-діпазон, середньозонні напівпровідники (халькогеніди кадмію) – видимий діапазон і широкозонні напівпровідники (оксиди ZnO) – УФ-діпазон. На рис. 1.2.1 показано діапазони зміни ефективної ширини забороненої зони КТ при зміні розміру від 3 до 10 нм.

Спектр оптичного вбирання нанокристалічного напівпровідника, забезпечує прямолінійний та доступний метод оцінки квантово-розмірних ефектів.

Вбирання фотонів приводить до оптичного переходу. Енергія фотонів є близькою до енергії забороненої зони та виробляє електрон в ЗП напівпровідника разом із отвором в ВЗ. Ця енергія є більшою за ту, що призводить до збудження вище краю ЗП. Ці електрони можуть втратити надлишок енергії без радіації процесів.

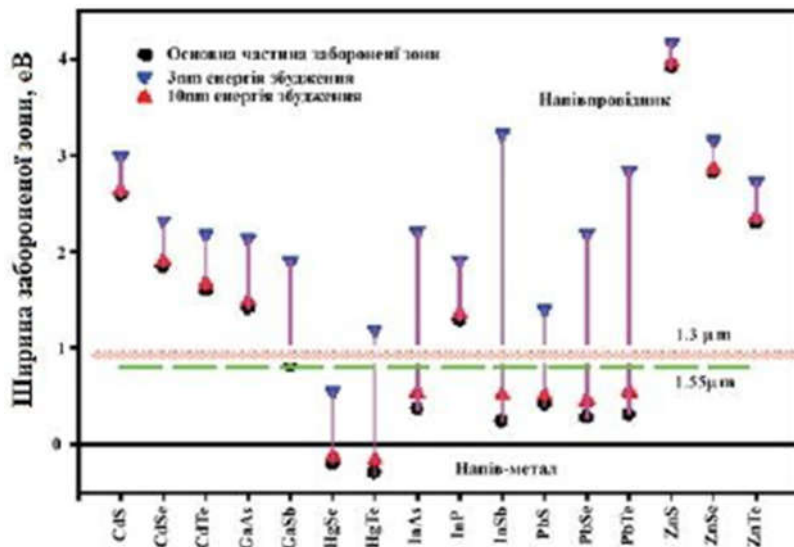


Рис. 1.2.1. Діапазони зміни ефективної ширини забороненої зони КТ при зміні розміру від 3 до 10 нм.

Поглинання світла  $A$  напівпровідниковим матеріалом товщиною  $l$  можна виразити:

$$A = \alpha l \quad (1.2.1)$$

Всі електронні переходи підпорядковані правилам відбору. Хвильовий вектор  $k$ , для напівпровідників повинен бути збережений.  $k_{\text{photon}}$  малий в порівнянні із хвильовими векторами електрона перед  $k_e$  та після збудження  $k'_e$ :

$$k_e + k_{\text{photon}} = k'_e$$

$$k_e = k'_e \quad (1.2.2)$$

Коефіцієнт вбирання для фотона заданої енергії пропорційний ймовірності  $P_{if}$ , щільності станів в початковому стані  $n_i$  та щільності отриманих кінцевих станів  $n_f$ . Такий процес потрібно підсумувати для всіх переходів між станами, розділеними різницею енергії, рівною енергії падаючого фотону

$$\alpha(h\nu) \propto \sum P_{if} n_i n_f \quad (1.2.3)$$

Напівпровідники, у яких відбувається збереження хвильового вектора для оптичних переходів, називаються напівпровідниками із прямокутною зоною. Вони мають великі коефіцієнти поглинання.

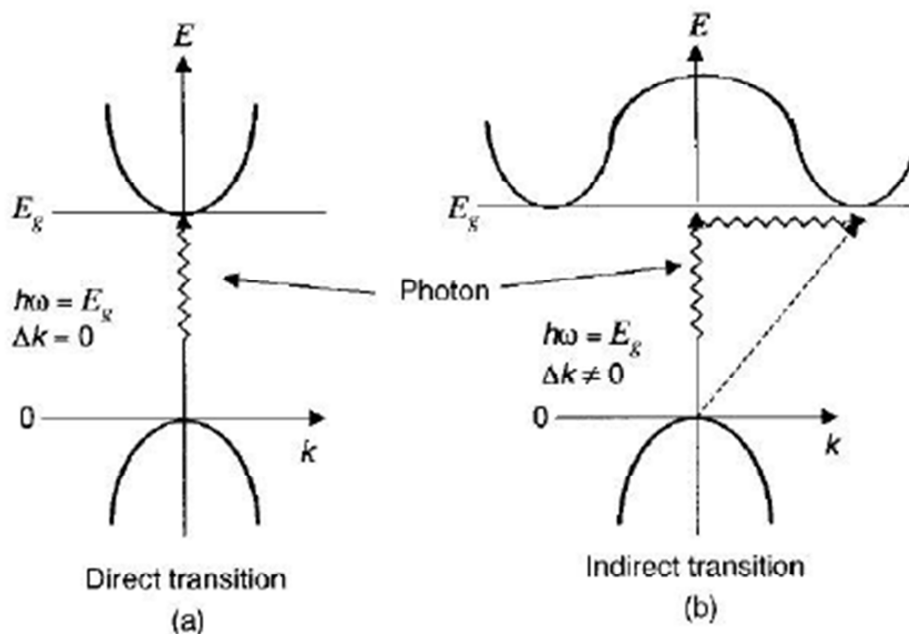


Рис. 1.2.2. Збудження через заборонену зону за допомогою фотонного поглинання: (а) – прямий процес; (б) – непрямий процес [52].

Напівпровідники, де забороняється найнижчий електронний перехід між ВЗ та ЗП, мають непряму заборонену зону (рис. 1.2.2), а також мають малі коефіцієнти поглинання:

$$\alpha(h\nu) \propto (E_g - h\nu)^{1/2} \quad (1.2.4)$$

Енергію забороненої зони нанокристалічного напівпровідника можна експериментально оцінити з його оптичного спектру. Квантово-розмірні ефекти спостерігаються, як перехід до вищих значень енергії для краю смуги (синій зсув). Ширина лінії відповідного піку є одним з важливих факторів, що допомагають ідентифікувати різні оптичні переходи. Зацікавлення полягає в тому, що коли наявні позитивно або негативно заряджені екситони, так звані триони, а також якщо щільність і інтенсивність збудження екситонів є достатньо високими, тоді деякі особливості спектрів ФЛ можуть бути обумовлені емісією біекситонів. Ці піки можуть бути близькими до піку екситону. Важко виявити різні особливості спектрів, якщо ширини екситонних ліній в області мікрвольт не будуть зменшуватися.

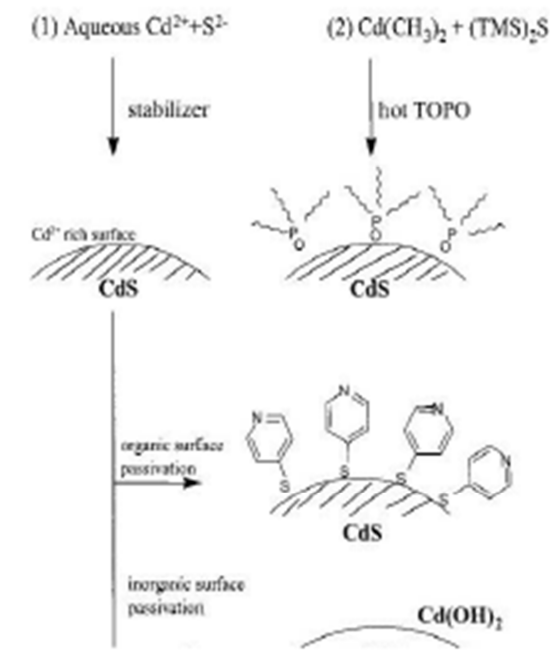


Рис. 1.2.3. Два основні шляхи пасивування поверхневої хімії нанокристалів [53].

Корисно розробити оцінку поведінки люмінесценції основної сполуки CdS. Сульфід кадмію містить дефіцит сірки, вакансії сірки роблять матеріал n-типу. Пари зарядної дірки добре розділені, при цьому електрони локалізуються високо. Все це призводить до збуджених станів тривалим життям, які або взагалі не перетинаються або мало перетинаються між їхніми хвильовими функціями.

Для поверхневої дериватизації наночастинок застосовують два підходи:

- 1) використання лігандів (тіолати) або етап активації, що включає в себе пост-обробку CdS з гідроксидними групами (рис. 1.2.3) [53];
- 2) використовуючи оксид трин-октилфосфіну, як розчинник, який можна замінити на альтернативні ліганди (піридин).

## РОЗДІЛ 2

### СИНТЕЗ ДОСЛІДЖУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

#### 2.1.Отримання квантових точок ZnSe

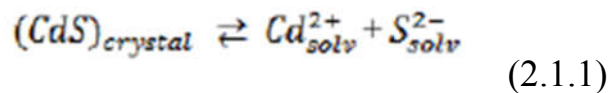
Для отримання селенсульфату натрію розчиняли 5 мл порошкоподібного селену і 30 мл натрій сульфату в 0,1 л дистильованої води. Даною технологією отримували селенсульфат натрію. На наступній стадії отриману суспензію перемішували впродовж 8 год та витримували протягом 12 годин, після чого фільтрували та отримували прозорий розчин селенсульфату натрію для проведення подальших реакцій.

Наночастки ZnSe синтезували наступним чином: до 100 мл дистильованої води додавали 0,15 грам цинк хлориду, а потім додавали по краплях 1 мілілітр гідразингідрату у якості стабілізатора разом з розчином селен сульфату натрію. Кілька крапель розчину аміаку додавали для отримання прозорої суміші. Для досягнення осаду дисперсних частинок селеніду цинку і, щоб відрегулювати рН додатково додавали 1 мілілітр водного розчину натрій гідроксиду. Суміш яка отримувалась центрифугували, щоб зробити її поділ, а також промивали дейонізованою водою кілька разів, також використовували етанолом.

В печі при температурі 50-100°C з продувом повітря, наночастинки висушували, протягом доби, в результаті таких операцій отримували порошкоподібний матеріал.

Існує багато способів отримання дисперсного матеріалу. Одні включають контроль швидкості осадження нанокристалів, інші включають колоїдну хімію. Кожним методом можна отримати зразки кристалічних наночастинок з високою чистотою, та вузьким розподілом розмірів, що поверхнево дериватизовані. Відповідні частинки є корисними для виготовлення пристрої напівпровідникової електроніки.

В процесі отримання дисперсних частинок сульфїду кадмію нанометрового діапазону, потрібно контролювати зародкоутворення CdS при змішуванні слабких водних розчинів сульфату кадмію (CdSO<sub>4</sub>) та (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. На динамічну рівновагу впливає те чи є стабільними утворені маленькі кристаліти, рівняння реакції представлено нижче:



Малі кристаліти досить добре розчиняються у відповідних йонах і є дещо менш стабільними за великі кристали. Пізніше йони, що розчинилися можуть перекристалізуватися на більші кристали за розміром, що є більш термодинамічно вигідним і значно стійкішим, даний процес носить назву Оствальдовське дозрівання. Для синтезу матеріалів використано нанопористі вуглецеві матеріали різних сортів C<sub>A</sub> і C<sub>B</sub>. Отримані серії квантових точок позначали відповідно до методу отримання (QD-1, 2, 3, 4, 5, 6). Площа поверхні нанопористого вуглецевого матеріалу є важливою характеристикою для вибору матриці, щоб синтезувати квантові точки сульфату кадмію. Питома площа поверхні матеріалу дає можливість оцінити ступінь осадження нанокристалів сульфату кадмію в порах нанопористого вуглецевого матеріалу. Всі синтези проведені в однакових умовах, але різним вмістом нанопористого вуглецевого матеріалу та кадмій ацетату. Всі зразки крім третьої і п'ятої серії висушували в ексикаторі з насиченим сульфатом натрію. Третя і п'ята серії при отриманні пробулькувалися через апарат Кіппа.

## 2.2. Вимірювання спектрів фотолюмінесценції

Вуглецеві квантові точки зазвичай демонструють оптичне поглинання в УФ-області з хвостом, що простягається до видимого

діапазону. Можуть виникати  $\pi$ -  $\pi^*$  переходи що виникають у зв'язках  $C=C$ , або  $n$ -  $\pi^*$  переходи у  $C=O$  сполуках та/або інші.

Флуоресценція. Одна з найбільш захоплюючих особливостей квантових точок, як від фундаментальних, так і від прикладних перспектив, це їх фотолюмінісценсія. У більшості випадків раннього вивчення є однією унікальною особливістю фотолюмінісценсії квантових точок - це чітка залежність довжини хвилі випромінювання та інтенсивності. Чи відбувається це через оптичний відбір наночастинок різного розміру (квантовий ефект) та / або різних емісійних пасток на поверхні квантових точок або інший механізм наразі не розв'яснений. Більше того, вимога до пасивації поверхні зрозуміла лише частково, але, схоже, пов'язана із синтетичним методом. Властивості фотолюмінісценсії квантових точок можна налаштувати за допомогою модифікації поверхні за допомогою передачі електрону енергії.

Властивості фосфоресценції квантових точок були виявлені нещодавно. Із органічних прекурсорів був отриманий фосфоресцентний матеріал на основі водорозчинних квантових точок та його тривалості фосфоресценції було подовжено до двох секунди (380 мс). Диспергування квантових точок у матрицю з полівінілового спирту (ПВА), призводить до прозорої фосфоресценції, яку можна спостерігати при кімнатній температурі, коли збуджується ультрафіолетовим світлом. Попередні дослідження припускали, що фосфоресценція виникла з триплетних збуджених станів ароматичних карбонілів на поверхні квантових точок. Матриця молекули полівінілакрилу можуть ефективно захищати триплетний збуджений стан енергії від обертальних або вібраційних втрат шляхом їх затвердіння групи з водневим зв'язком.

Хемілюмінесцентні властивості квантових точок були виявлені в першу чергу, коли квантові точки співіснували з деякими окислювачами, такими як перманганат калію ( $KMnO_4$ ) та Церій (IV). Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) виявляє, що окислювачі, такі як  $KMnO_4$  та



церій (IV), можуть утворювати отвори в квантових точках. Цей процес збільшує заселеність дірок в каркасі квантових точок і прискорює електрон-анігіляцію дірок, в результаті чого виділяється енергія у вигляді хемілюмінесцентної емісії. Більше того, інтенсивність хемілюмінесценції залежала від концентрації квантових точок в певному діапазоні. Також було встановлено, що підвищення температури позитивно вплинуло на хемілюмінесценцію внаслідок теплової рівноваги розподілу електронів в квантових точках. Властивості хемілюмінесценції можуть бути спроектовані шляхом зміни поверхневих груп.

Також було виявлено нове явище хемілюмінесценції для синтезованих квантових точок у сильному лужному розчині (NaOH або KOH). Квантові точки демонстрували чудову здатність донорів електронів до розчиненого кисню, утворюючи аніонний радикал супероксиду в розчин NaOH. Ці результати безпосередньо забезпечили докази відмінної здатності донорів електронів квантовими точками. Випромінювальна рекомбінація інжектованих електронів шляхом “хімічного відновлення” квантових точок і термічно збуджених генерованих дірок була запропонована враховувати поведінку хемілюмінесценції в сильному лужному середовищі розчинів.

Хемілюмінесценція квантових точок відкриває нові можливості для їх потенціалу у визначенні відновних речовин. Подвійна роль квантових точок як донора та акцептора електрона пропонує великий потенціал в оптиці та каталізі.

Електрохімічна люмінесценція дає змогу зрозуміти як склад, морфологія та структура поверхні квантових точок впливає на фотолюмінісценсію та електрохімічну люмінесценцію у вибраних застосуваннях. Вуглецеві квантові точки з низьким і високим рівнем окиснення, що позначаються як r-КТ і o-КТ, були синтезовані за допомогою методу карбонізації-екстракції і процесу карбонізації-

окиснення. Результати синтезу показали, що електрохімічна реакція контролюється дифузією о-КТ на поверхні електрода.

Хвиля електрохімічної люмінесценції стартувала при 1,10 В і досягла свого пікового значення при 1,30 В, що узгоджується з піком окислення на циклічних вольтамперограмах; таким чином, викид електрохімічної люмінесценції був пов'язаний з прямим окисленням о-КТ. Електрохімічна люмінесценція проявляється при безперервному циклічному скануванні з високою відтворюваністю. Катодна електрохімічна люмінесценція системи о-КТ /  $K_2S_2O_8$  з кисневмісними групами о-КТ сприяє електрогенеруванню радикалів о-КТ. Відновлення  $S_2O_8$  виділяє сильний окислювач,  $SO_4$  радикал, який приймає електрон з аніонного о-КТ для формування випромінювачів для викидів електрохімічної люмінесценції. Низька електрохімічна люмінесценція притаманна r-КТ також показано, що електрохімічна люмінесценція пов'язана з ступенем окислення поверхні.

Властивості фотолюмінесценції з перетворенням квантових точок можна віднести до мультифотона процес активзації, при якому одночасне поглинання двох або більше фотонів призводить до короткого випромінювання світла з довжиною хвилі, більшою ніж довжина хвилі збудження. Фотолюмінесценція з перетворенням в квантових точках відкриває нові можливості для візуалізації клітин за допомогою двофотонної люмінесцентної мікроскопії як високоефективна конструкція каталізатора для застосування в біології та енергетичні технології. Після збудження в низькочастотній області фотолюмінесцентні спектри показали фіксований пік випромінювання при 540 нм, який не зміщувався з варіацією довжини хвилі збудження, яка відрізнялася від попереднього. Положення піків показало, що переходи виникають з найнижчого одиничного стану незалежно від режиму збудження. Фотолюмінесценція з перетворенням квантових точок - це унікальна особливість, однак, нещодавно проведено дослідження, присвячене різному синтезуванню вуглецевих квантових точок та продемонстрували, що дані матеріали не

демонструють фотолюмінесценції з перетворенням. За експериментальних умов, про які повідомляється в попередніх роботах, так звані квантові точки в яких відбувається фотолюмінесценція з перетворенням і по різному синтезовані в комерційному спектрофотометрі для флуоресценції спектри спостерігалися. Однак фотолюмінесценція з перетворенням насправді походить від нормальної люоресценції, збуджена витікаючим компонентом з другої дифракції в монохроматорі флуоресценції спектрофотометра. Витік і компонента, таким чином фотолюмінесценції з перетворенням можна усунути, додавши відповідний фільтр довгого проходу шляху збудження флуоресцентного спектрофотометра.

Експерименти, що залежать від інтенсивності, чітко підтвердили, що так звана фотолюмінесценція з перетворенням насправді є нормальною флуоресценцією з лінійною відповіддю, а не багаторазовий фонний процес.

Проведені експерименти дозволили припустити, що у більшості вуглецевих квантових точок можна і не виявити фотолюмінесценції з перетворенням. Зауважте, що для виявлення необхідно усунути нормальну люосценцію і виміряти залежність збудження інтенсивності флуоресценції при спостереженні фотолюмінесценції з перетворенням в квантових точках.

Властивість фотоіндукованого переносу електронів для сполук фотолюмінісценсії при перетворенні світлової енергії та суміжних областях, були проведені великі дослідження щодо їх фото чутливості, фотоіндукованого поділу заряду та процесів передачі електронів. Встановлено, що фотолюмінісценсія від спектру квантових точок може ефективно гаситься в присутності будь-яких акцепторів електронів так і як 4-нітротолуол та 2,4-динітротолуол або електрон донори, такі як N, N-діетиланілін. А самі, фото збуджені вуглецеві квантові точки є чудовими донори електронів, так і акцепторами. Вони також виявили ефективне гасіння фотолюмінісценсії в квантових точках за допомогою поверхнево

легованих металів через порушення окислювально-відновного стану та збудженого стану.

Систему, яка перебуває у твердому стані можна висести із термодинамічно рівноважного стану наступними факторами: електричним полем з високою напруженістю, освітленням різних частот, а також опроміненням частинками з високими кінетичними енергіями. Всі ці фактори призведуть до утворення нерівноважних носіїв заряду. В результаті повернення до рівноважного термодинамічного стану буде спостерігатися випромінювання.

Спектри фотолюмінесценції вимірюються на приладі, що складається з системи оптичного фокусування, пристрою який приймає і підсилює сигнал та пристрою для запису інформації про отримані спектри (рис. 2.2.1).

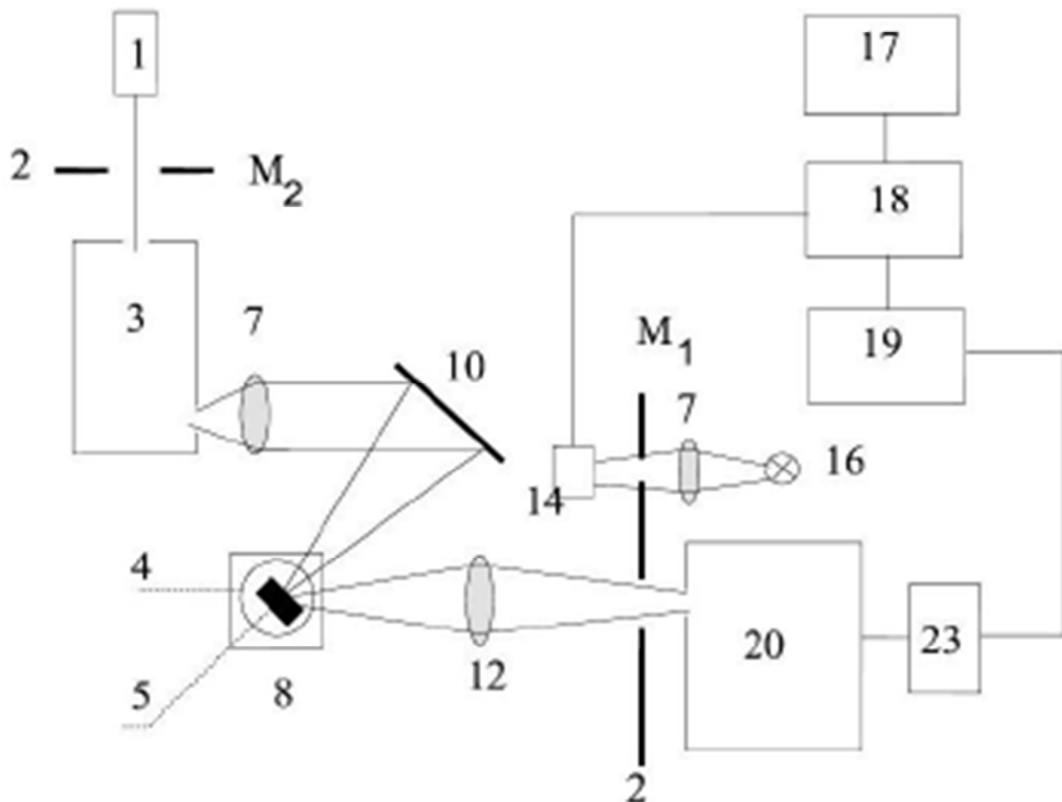


Рис. 2.2.1. Схема приладу для визначення спектрів фотолюмінесценції:

1 – монохроматичний лазер; 2 – набір модуляторів; 3 – монохроматор; 4 – посудина Дюара; 5 – місце розташування досліджуваного зразка; 7 конденсатор, 8 – столик координатний; 10 – рухоме дзеркало; 14 – фотодіод, 12 – конденсатор; 16 – лампа видимого світла; 17 – потенціометр, 18 – детектор синхронізації; 19 – підсилювач вибіркового; 20 – спектральний прилад; 23 – приймач сигналу.

Сфокусувавши випромінювання на вхідну щілину монохроматора, тим самим забезпечуємо освітлення досліджуваного матеріалу у вибраній області спектра, і тим самим виключаємо із збудженого потоку люмінесцентне випромінювання в усьому спектральному випромінювальному інтервалі.

За допомогою рухомого дзеркала і конденсатора збуджене випромінювання можна точно сфокусувати на досліджуваному матеріалі, який поміщений у кварцову чи скляну посудину Дюара, що прикріплено до координатного столика, який є рухомих з трьома ступенями вільності. Три ступені вільності дозволяють вивчати розподіл спектрів фотолюмінесценції по поверхні досліджуваного матеріалу. Сфокусоване конденсатором на вхідну щілину реєструється спектральним приладом. Виходячи із досліджуваного спектрального інтервалу потрібно вибрати приймач випромінювання. В даному приймачі спостерігається люмінесценція. Модуляторами високої стабільністю частоти модулюються випромінювання. Сигнал, що випромінюється фотоприймачем подається на вхід вибіркового підсилювача, і після чого попадає на синхронний детектор і потенціометр електронний. Опорний сигнал завжди подається на синхродетектор, що містить фотодіод, який освітлюється лампою розжарювання.

Напівпровідникові квантові точки і квантові точки у вуглецевій матриці є визначним оптичним підсилюючим матеріалом. Їхня люмінесцентна довжина хвилі залежать від форми і розміру квантових точок. Унікальна властивість дає можливість підібрати довжину хвилі

люмінесценції квантових точок до розміщення забороненої зони фотонного кристала. За рахунок цього можна організувати лазерний резонатор який буде працювати з зворотнім зв'язком тривимірно розподіленим.

Всі спектри люмінісценції для досліджуваних серії вуглецевих зразків їхнього збудження, а також кінетику загасання люмінесценції, спектри фотолюмінісценції були досліджені в неполяризованому світлі, за температури в межах 15-25 °С. Опрацювавши отримані спектри збудження було виявлено, що для всіх матеріалів вони представлені єдиною смугою з наявним вузьким максимумом при довжині хвилі із видимого діапазону спектру 351 нм (для вуглецевих квантових точок першої серії) та довжиною хвилі 355 нм (для вуглецевих квантових точок другої першої серії).

## РОЗДІЛ 3

### КВАНТОВІ ТОЧКИ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ, СИНТЕЗОВАНІ У ВУГЛЕЦЕВІЙ МАТРИЦІ

#### 3.1. Методи реалізації квантових точок ZnSe

За останні десятиліття запропоновано багато методів синтезу вуглецевих квантових точок, властивості отриманих матеріалів в значній мірі залежать від методу синтезу. Основними проблемами, з якими стикаються при отриманні квантових точок є: агрегація вуглецевих речовин під час карбонізації, чого можна уникнути, використовуючи електрохімічний синтез, сумісний піроліз або розчинні хімічні методи; контроль розміру та однорідності квантових точок, що має важливе значення для однорідних властивостей і механістичного вивчення, і можуть бути оптимізовані за допомогою доочищення, таких як гель-електрофорез, центрифугування та діаліз, а також однією із ключових проблем є властивості поверхні отриманих матеріалів, які є критичними для розчинності та вибраних застосувань, які можна налаштувати під час підготовки або після обробки. Основними методами синтезу вуглецевих квантових точок з контрольованими розмірами є піроліз карбонвмісної сировини та подальша модифікація отриманого матеріалу в кислотних середовищах. Сильні окислювальні кислоти карбонізують дрібні органічні молекули до вуглецевих матеріалів, які в подальшому розщеплюються на невеликі листи з контрольованим ступенем окислення. Однак даний метод використовує агресивні середовища і швидкоплинні процеси. Простішим методом синтезу люмінесцентних квантових точок у водному розчині є зневоднення вуглеводів концентрованою сірчаною кислотою з подальшим розбиття вуглецевих матеріалів на окремі квантові точки під впливом азотної кислоти і на останній стадії обробка отриманого матеріалу сполуками із аміном. Пасивація поверхні відіграє важливе значення для

фотолюмінесценції (ФЛ) отриманих квантових точок. Довжина хвилі випромінювання квантових точок може бути налаштована різницею вихідного матеріалу та тривалості обробки азотною кислотою. Можливості багатобарвної емісії та нетоксичний характер отриманих квантових точок дозволяє застосовувати їх у побутовому використанні та наукових дослідженнях.

Фотолюмінесцентні квантові точки синтезували в реакторі з використанням поліетиленімін, катіонний розгалужений поліелектроліт, як джерело вуглецю, і пасивуючий агент через окислення азотною кислотою. На відміну від синтезованих квантових точок які є чутливиими до рН середовища, фотолюмініценсія отриманих квантових точок є високочутливою до рН, тобто інтенсивність фотолюмініценсії зменшувалася зі збільшенням рН від 2 до 12. Крім того, рН-реакція поведінки фотолюмініценсії була оборотною. Отримані властивості дають перспективи для використання отриманих матеріалів в якості датчика при моніторингу процесів метаболізації клітин за допомогою вивільнення протона. При інкубації з клітинами HeLa, вуглецеві квантові точки можуть легко проникати через клітинну мембрану і виявляти низький рівень цитотоксичності та мати сприятливу біосумісність, що є важливим для візуалізації клітин HeLa.

Іншим методом отримання вуглецевих квантових точок є електрохімічна карбонізація. Електрохімічна карбонізація є потужним методом отримання вуглецевих квантових точок з використанням різних сипучих вуглецевих матеріалів як прекурсорів. В даному методі карбонізуються мікрочастинки і яких отримують квантову точки. Отримання хімічних квантових точок шляхом електрохімічної карбонізації низькомолекулярних спиртів використано платинові пластини, як робочі і допоміжний електроди, а також каломельний електрод встановлений на вільно регульованому капілярі в якості електрода порівняння. Спирти



перетворювались на вуглецеві квантові точки шляхом електрохімічної карбонізації при нормальних умовах.

Розміри та ступінь графітизації отриманих квантових точок збільшуються зі збільшенням прикладеного потенціалу. Отримані квантові точки з аморфним ядром мають відмінні фотолюмінісцентні властивості, що залежать від збудження та розміру, без ускладненого очищення та процедури пасивації. Зауважимо, що квантові виходи отриманих квантових точок можуть досягати 15,9%. Квантові точки можна підготувати використовуючи різні малі молекулярні спирти, що мають низьку токсичність для людини.

Однією із основних властивостей вуглецевих КТ є формування екситонів Ван'є, що є відмінним від звичайних молекул або складових атомів. Дана властивість забезпечує експериментальний доступ до обмінної кулонівської та електронно-діркової взаємодії в просторових замкнених твердотільних системах. Напівпровідникові вуглецеві КТ можна вивчати, як модельну систему для опису впливу обмінної та кулонівської взаємодії на фізичні та оптичні властивості нульвимірних екситонів та комплексів які вони утворюють [54, 55].

Квантове фіксування електрона і дірки у всіх трьох просторових вимірах призводить до зростання ефективної забороненої зони твердофазного матеріалу при цьому зменшується розмір кристалу. Оптичне випромінювання та поглинання вуглецевих квантових точок зсуваються в область більших енергій (“синій зсув”), через те, що розмір квантових точок зменшується. Володіючи унікальними властивостями, синтезовані хімічними методами наноструктури мають фундаментальне значення. Фундаментальні властивості залежать від розмірів вуглецевих квантових точок, і звідси вибирають сфери їх потенційних застосувань.

Розроблено кілька методів для реалізації КТ ZnSe з високою квантовою ефективністю. Дані методи включають хімічно підготовлені КТ вбудовані в матрицю [56]. Властивості КТ залежать від розмірів і форми

матеріалів. Це потребує керованого синтезу цих функціональних матеріалів. Тому, в якості матриці наноточок напівпровідника, нами використовувався нанопористий вуглець з сировини рослинного походження. Він є хімічно інертним для більшості лугів і кислот. Тому для впровадження КТ, можна контролювано отримувати необхідні розміри пор.

Квантові точки отримували шляхом лазерної абляції вуглецевої мішені у присутності водяної пари з аргоном як газом-носієм при 900 С і тиску 75 кПа. Обробка азотною кислотою протягом 12 год і пасивування поверхні обробкою простими органічними сполуками, такими як поліетиленгліколь із молекулами амінів та пропіонілетиленімін-коетиленімін оброблені кислотою вуглецеві квантові точки дають яскраве випромінювання люмінесценції. Синтез люмінесцентних квантових точок при лазерному опроміненні суспензії вуглецю в органічному розчиннику. Підбравши органічний розчинник, поверхневі стани квантових точок можуть бути змінені досягати регульованого випромінювання світла. На основі контрольних експериментів, походження люмінесценції приписували поверхні станів, пов'язаних з лігандами на поверхні вуглецевих квантових точок. При використанні лазерної абляції для підготовки квантових точок використавши нановуглецеві матеріали як вихідну сировину простий розчинник як рідке середовище. В даному методі 0,02 г нановуглецевого матеріалу диспергували в 50 мл розчинника (наприклад, етанол, ацетон або вода). Після ультразвукової обробки 4 мл суспензії поміщали у скляну колбу для опромінення лазером. Використано імпульсний лазер Nd: YAG із довжиною хвилі опромінення 532 нм. Після опромінення лазером розчин центрифугували і отримували суспензію, що містить вуглецеві квантові точки.

Мікрохвильове опромінення органічних сполук є швидким і недорогим методом синтезу вуглецевих квантових точок. Використовуючи сахарозу як джерело вуглецю і діетиленгліколь як реакційне середовище,

зелені люмінесцентні квантові точки отримано протягом однієї хвилини за рахунок мікрохвильового опромінення. Стабілізовані діетиленгліколем квантові точки можуть бути добре розподілені у воді і бути повністю прозорими на зовнішній вигляд. Зі збільшенням довжини хвилі збудження, інтенсивність першої фотолюмінісценсії збільшилась до максимуму при довжині хвилі 360 нм а потім зменшилася. Однак жодного відчутного зсуву піку фотолюмінісценсії в діапазоні збудження від 320 до 380 нм не спостерігали. Більше того стабілізовані діетиленгліколем квантові точки можуть бути ефективними при поглинанні клітинами гліоми C6 і виявляти низьку цитотоксичність, припускаючи їх потенціал у біозображенні. Іншим мікрохвильовим методом синтезу є піроліз лимонної кислоти з різними амінами молекул для синтезу високолюмінесцентних вуглецевих квантових точок. Молекули аміну, особливо молекули первинного аміну, відіграють подвійну роль, оскільки функціонують як попередники азотного легування та пасивують поверхню для вуглецевих квантових точок, що покращило продуктивність фотолюмінісценсії. Квантові властивості значно зросли зі збільшенням вмісту азоту при отриманні квантових точок, виготовлених з лимонної кислоти та 1,2-етилендіаміну, показник зріс до 30%. Отримані квантові точки є біосумісними та мають великий біомедичний потенціал.

КТ на основі ZnSe мають багато застосування в різних областях (діоди Шотткі, сонячні елементи, сцинтилятори та ін). КТ ZnSe синтезували наступним чином: розчин етиленгліколю та гідрозину гідрату розділяли на 80 мл і 20 мл у деіонізованій воді у співвідношенні 6:3:1. Синтезовано три серії зразків, які мають різне співвідношення між вмістом селену і ацетатом цинку. 80 мл розчину змішували з безводним ацетатом цинку 0,6 г, а у 20 мл розчину додавали 0,4 г селену. Розчини змішували і кип'ятили зі зворотним холодильником, при температурі 95°C протягом 8 год. Після закінчення реакції осаджового відтінку збирали центрифугою і кілька разів промивали деіонізованою водою та етанолом.

Гідротермальна карбонізація або сольвотермічна карбонізація є низько економічний, екологічний та нетоксичний шлях виробництва нових матеріалів на основі вуглецю з різних попередників. Як правило, розчин органічного попередника герметично закривають і реагують у гідротермальному реакторі при високій температурі. Квантові точки були підготовлені за допомогою гідротермальної карбонізації з багатьох попередників, таких як глюкоза, лимонна кислота, хітозан, бананові соки, та білок. Отримані високофлуоресцентні квантові точки з квантовим виходом 26% за один процес гідротермічної обробки апельсинового соку з наступним центрифугуванням. Отримані квантові точки розмірами 1,5–4,5 нм застосовувались у біовізуалізації завдяки їх високій фотостійкості та низькій токсичності. Одностадійний синтез амінофункціоналізованих флуоресцентних квантових точок гідротермальною карбонізацією хітозану при 180 С протягом 12 годин. Амінофункціоналізовані флуоресцентні квантові точки можуть бути використані безпосередньо як нові біоізоображувальні агенти. Сольвотермічна карбонізація з наступною екстракцією органічного розчинника є популярним підходом для приготування квантових точок. Зазвичай вуглецеві сполуки піддавали нагріванню та обробці в органічних розчинниках з високою температурою кипіння та подальшим осадженням та центрифугуванням. Синтезовано два типи вуглецевих квантових точок які були гідрофобні та гідрофільні з діаметром менше 10 нм в залежності від карбонізації використовуваних вуглеводів.

Гідрофобні одержували змішуванням різної кількості вуглеводів з октадециламіном та октадеценом перед нагріванням до 70–300 С протягом 10–30 хвилин. Гідрофільні можуть бути синтезовані нагріванням водного розчину вуглеводів у широких діапазонах рН. Також можуть бути синтезовані гідрофільні квантові точки з жовтими та червоними викидами змішуванням водного розчину вуглеводів з концентрованою фосфорною кислотою з наступним нагріванням при 80–90 С протягом 60 хв.

### 3.2. Оптичні властивості матеріалів

Оптичні властивості КТ селеніду цинку від розмірів та форми КТ і характеризуються поглинанням УФ-випромінювання.

На рис. 3.2.1 представлені спектри ФЛ та ФЛ-збудження КТ селеніду цинку, які були виміряні, за різних довжин хвиль збудження при низьких щільностях збудження та кімнатних температурах ( $T = 300 \text{ K}$ ). При збудженні довжиною хвилі 488 нм спостерігається одинична інтенсивна смуга фотолюмінісценсії, центрована при довжині хвилі 643 нм (відповідає енергії 1,928 еВ), що має форму лінії близької до гаусівської. Щільність енергетичної зони селеніду цинку при кімнатних температурах становить 2,7 еВ (відповідає довжині хвилі 459 нм). Емісія фотолюмінісценсії спектрально зміщена в сторону зниження енергії (“червоне зміщення”) на 0,772 еВ. Значне “червоне зміщення” дає нам можливість віднести цю ФЛ до глибоких центрів.

Таке глибинне випромінювання сильно залежить від температури та інтенсивності збудження. Форма лінії перетворюється на багатогранну структуру. Вона виникає через насичення стану від глибшого до меншого енергетичного рівня селеніду цинку. Більше інформації про походження випромінювання  $\lambda = 643 \text{ нм}$  можна отримати, якщо спектр збудження ФЛ записати при  $\lambda = 643 \text{ нм}$  при кімнатній температурі. Має місце сильний резонанс, при  $\lambda = 466 \text{ нм}$  (рис. 3.2.1). Проте, енергія зв'язування екситону в селеніду цинку  $\sim 14 \text{ меВ}$ . При кімнатній температурі екситони будуть дисоційовані, проте ми не бачимо будь-якої зонної емісії.

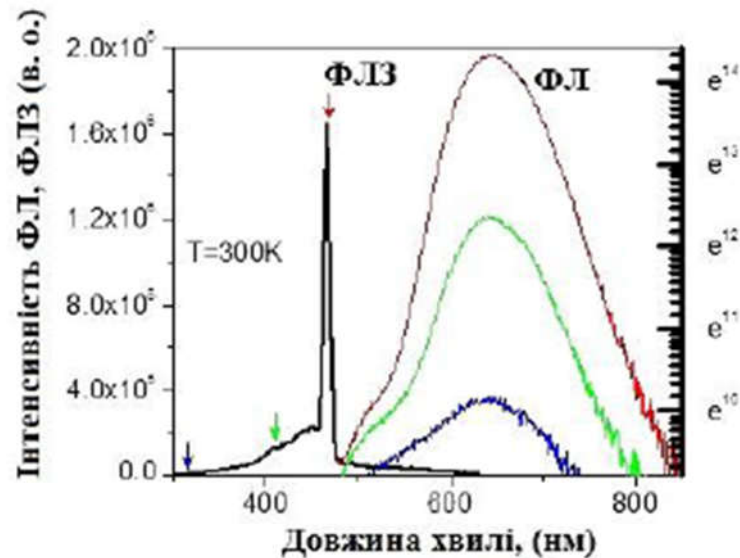


Рис. 3.2.1. Спектри ФЛ та ФЛ-збудження КТ селеніду цинку у НВМ серії СА.

Для найбільшої ефективності передачі фотогенерованих носіїв у глибині центральних станів у корельованих ділянках піддіпазону ( $\sim 34$  меВ нижче ЗП селеніду цинку) може бути призначений пік біля краю смуги в спектрі збудження. Зміна довжини хвилі збудження майже не зміщує положення максимуму фотолюмінісценсії. Тільки ця коротка довжина хвилі у зоні ФЛ слабо реагує на цю зміну. Отримані при кімнатній температурі спектри комбінаційного розсіювання світла для зразків селеніду цинку / вуглець виміряні, при довжині хвилі 488 нм. З рис. 3.2.2 видно, що вони дозволяють розглянути окремо всі складові зразків селенід цинку - вуглець (1 – селеніду цинку; 2,3 – селеніду цинку / вуглець; 4 – вуглецева матриця), а також оцінити їх вигляд для КТ селеніду цинку у вуглецевій матриці.

Важливо враховувати відносну поляризацію кожного компонента (1 – селеніду цинку; 2,3 – селеніду цинку / вуглець; 4 – вуглецева матриця), при вивченні за допомогою комбінаційної спектроскопії трьохкомпонентного зразка (комплекс селеніду цинку - вуглець). *P*-зв'язки, є більш поляризуєчими, ніж  $\sigma$ -зв'язок і тому мають більш великий

поперечний перетин Рамана.  $P$ -стани резонансно посилюються, при використанні видимих азерів, для збудження.  $\sigma$ -стани – не посилюються. Кількість зв'язків істотно впливає на фізичні властивості КТ, тому визначення вмісту зв'язків у досліджуваних зразках відіграє ключову роль.

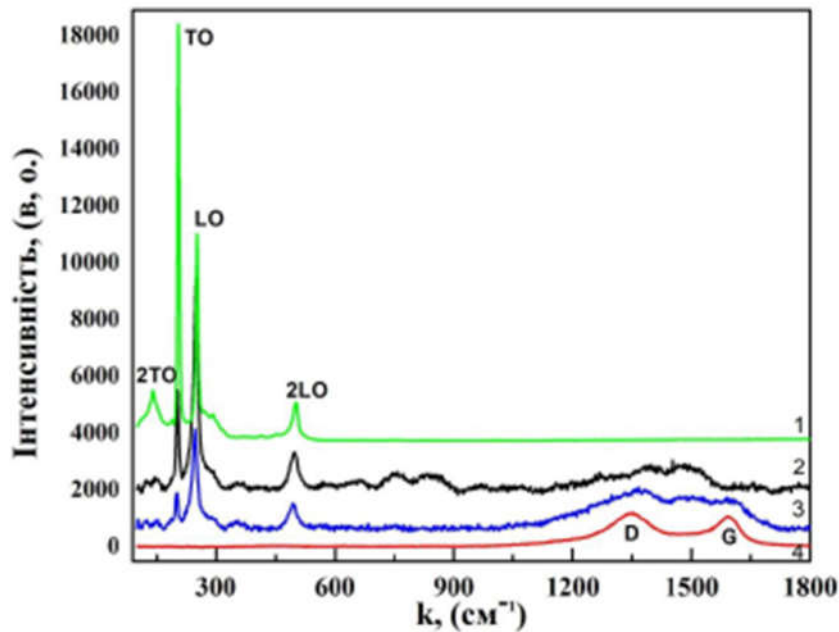


Рис. 3.2.2. Спектри комбінаційного розсіювання світла КТ селеніду цинку у НВМ серії СА: 1 – селеніду цинку; 2,3 – селеніду цинку / вуглець; 4 – вуглецева матриця

Щоб встановити велечину відношення зв'язків використовується комбінаційне розсіювання з різними довжинами хвиль збудження ( $\lambda = 514$  нм – видимими,  $\lambda = 266$  нм – УФ). Спектроскопія Рамана більш чутлива до зв'язків у видимому діапазоні довжин хвиль збудження (514 нм), через те, що фотони у видимому діапазоні резонансно посилюють  $\pi$ -стан [57].

Спектр комбінаційного розсіяння світла у видимому діапазоні довжин хвиль характеризується двома спектральними сигналами: G-піком, що відповідає симетрії  $E_{2g}$  і D-піком, який є дихальним режимом симетрії  $A_{1g}$  [58]. У комбінаційній спектроскопії з вищими енергіями фотонів і з

УФ-діапазоном хвиль збудження (266 нм)  $\pi$ -стани та  $\sigma$ -стани ефективно збуджуються. Отримані при видимому діапазоні збудження спектри для вуглецевої матриці містять смугу, розташовану на  $1350 \text{ cm}^{-1}$  (D-пік) і смугу з центром навколо  $1650 \text{ cm}^{-1}$  (G-пік). Метод КРС дає нам можливість отримати більш розгорнуту інформацію про внутрішню структуру вуглецевих кульок. Наші КТ, синтезовані у вуглецевій матриці, мають високий вміст зв'язків. Про це свідчать великі значення G-піку, отримані для довжини хвилі  $\lambda = 514 \text{ nm}$ .

Досліджено вимірювання розсіювання Рамана КТ селеніду цинку / вуглець для вивчення фононних мод. У спектрах ZnSe чітко спостерігаються чотири піки при  $150 \text{ cm}^{-1}$ ,  $170 \text{ cm}^{-1}$ ,  $280 \text{ cm}^{-1}$  і  $470 \text{ cm}^{-1}$ . При цьому спостерігаються поперечні оптичні (TO) і поздовжні оптичні (LO) фонони поряд з поверхневими модами в полярних нанокристалах спектрами КРС. TO та LO режими спостерігаються одночасно тільки у випадково орієнтованих наночастинках.

Поперечний оптичний (TO) фонон спостерігається при  $170 \text{ cm}^{-1}$  та 2TO – при  $150 \text{ cm}^{-1}$  і оскільки крива дисперсії для фононної гілки TO майже плоска, то його положення інваріантне до зменшення розміру частинок.

Резонансні спектри Рамана наночастинок селеніду цинку дають смугу за рахунок поздовжніх оптичних (LO) фононів при  $280 \text{ cm}^{-1}$  (LO),  $470 \text{ cm}^{-1}$  (2LO). Частота мод зміщується внаслідок квантово-розмірного ефекту.

Спектр комбінаційного розсіювання КТ селеніду цинку (синього кольору) показує два чітко визначених піки при  $170 \text{ cm}^{-1}$  і  $280 \text{ cm}^{-1}$ . Ці піки можуть бути віднесені до фононних режимів TO і LO ZnSe. Дефекти в кристалічній структурі селеніду цинку можуть призводити до збурень в системі. Це призводить до збільшення щільності фононних станів. Внаслідок високої щільності станів, при цих енергіях на краю зони Бріллюена, в селеніді цинку спостерігаються фононні процеси  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$



[59]. На фононні енергії також впливають форма, розмір та міжфазні деформації КТ.

Дефектну підсистему кристалів телуриду цинку в умовах двотемпературного відпалу у парі компонентів досліджено методом термодинамічних потенціалів.

В залежності від температури відпалу  $T$  та парціального тиску пари компонентів  $P_{Zn}$  і  $P_{Te}$ , розраховано концентрації вільних носіїв заряду та точкових дефектів.

Дослідження показали, що максимуми спектрів ФЛ зміщені в бік довгих хвиль (“червоне зміщення”). Це зміщення дає змогу віднести цю ФЛ до глибоких центрів. Показано, що глибинне випромінювання сильно залежить від температури та інтенсивності збудження.

Для конкретних застосувань та механістичних досліджень важливо контролювати розміри квантових точок, щоб отримати однакові властивості. Було запропоновано багато підходів для отримання однакових квантових точок під час синтезу або після модифікації. У більшості робіт, синтезовані фрагменти квантових точок очищали за допомогою наступних обробок, таких як фільтрація, діаліз, центрифугування, колонна хроматографія та гель-електрофорез. Велике значення має контроль за розміром під час підготовчого процесу.

Можуть бути підготовлені дискретні квантові точки з регульованими та рівномірними розмірами через конфігурований піроліз органічного попередника в нанореакторах.

При синтезі використано наступні етапи:

- поглинання органічного прекурсора у пористі нанореактори за допомогою капілярної сили;
- піроліз органічного прекурсора, що міститься в нанореакторах у вуглецеву речовину;
- вивільнення синтезованих квантових точок шляхом видалення нанореакторів.

Розмір і розподіл за розміром квантових точок, вироблених цим методом, залежить від параметрів текстури нанопор.

Пористі кремнеземи є найбільш широко використовуваними нанореакторами для синтезі. Їх різноманітні, регульовані і легко отримувані текстури, термічна стабільність та легке видалення роблять їх матрицею для синтезу квантових точок. Синтезовані гідрофільні квантові точки з мезопористими наносферами кремнезему в якості нанореакторів шляхом просочення попередника лимонної кислоти при піролізі при 300 ° С протягом 2 годин на повітрі, а потім кремнезем видалили та отримали квантові точки з рівномірним розміром 1,5–2,5 нм, отримані матеріали показали хорошу фотостабільність, низьку токсичність, відмінну люмінесценцію та властивості перетворення.

Полімерні наночастинки ядро-оболонка також є ефективними нанореакторами з термозшиваним ядром і змінною оболонкою. Отримані квантові точки за допомогою піролізу наночастинок PAN @ PMMA ядро-оболонка, приготовані за допомогою однопоточного процесу мікроемульсійної полімеризації. Ядро домен PAN був зшитий та відколотий при температурі 270 ° С на повітрі із захистом від оболонки домену PMMA. Крім того, підвищення температури викликало карбонізацію PAN. Фрагменти та декомпозиція доменів PMMA для звільнення азотолегованих квантових точок показали подвійний спектр приблизно при 410 нм і 450 нм і стабільний фотолюмінісцентний спектр при помірному рН розчину, що є важливим для біовізуалізації.

Термічно нестійкі полімери також використовуються в якості блокуючих речовин, щоб уникати агрегації вуглецевих речовин під час термічної обробки, особливо, коли домен, що продукує вуглець, є зшиваним полімером однакових розмірів з одноланцюгових полімерних наночастинок, які були сформовані за допомогою ланцюга, проміжного циклізацією лінійних полімерів, що містять ендієнінові одиниці. Полімерні наночастинки, що містять полінафтилен, трансформувались в квантові

точки бієктивним способом (особисте листування). Розміри остаточних квантових точок можуть бути легко налаштовані шляхом зміни довжини полімерних ланцюгів або градієнтні ступені ендієну в кожному ланцюжку.

Отримані квантові точки показали люмінесцентні властивості, що залежать від розміру, а пік фотолюмінісценсії посинюється зі збільшенням розміру.

Модифікація поверхні - це потужний метод функціоналізації поверхні для зміни властивостей матеріалів для обраних застосувань. Існує багато підходів до функціоналізації поверхні квантових точок через поверхневу хімію або взаємодії, такі як ковалентні зв'язки, координації,  $\pi$ - $\pi$  взаємодії, та золь – гель технологію.

Більшість квантових точок багаті на кисневмісні групи, що наділяє їх доцільністю у ковалентному зв'язку. Пасивація поверхні шляхом ковалентного зв'язку амінвмісних агентів є загальноприйнятим методом поліпшення фотолюмінісценсії квантових точок, яка показує важливий вплив на властивості квантових точок.

Флуоресцентні квантові точки з діаметром близько 3 нм, що випромінюють синьозелене світло, були синтезовані з використанням гідротермальної карбонізації  $2\text{Na EDTA}$ . Потім квантові точки були функціоналізовані спіропіраном для отримання поверхнево функціоналізованих квантових точок. Випромінювання функціоналізованих квантових точок з піком на 510 нм може бути утворене при опроміненні світлом з довжиною хвилі 650 нм за допомогою енергії перенесення між квантовими точками та спіропіранами при опроміненні з ультрафіолетовим світлом. Процес може бути зворотнім за допомогою опромінення видимим світлом. Функціоналізовані квантові точки демонструють чудову фотообертальність і високу стабільність. На додаток до ковалентного зв'язку квантові точки координуються. Простий спосіб отримання фосфату і його виявлення було встановлено шляхом розробки зонду для переорєстації з використанням регульованих європієм

квантових точок, які були успішно застосовані для виявлення Р в ускладненій матриці, такі як система штучних водно-болотних угідь. Коли поверхневі карбоксильні групи на квантових точках були узгоджені з  $\text{Eu}^{3+}$ , флуоресценція квантових точок була зупинена.

Метод золь-гель також є перспективним підходом оздоблення поверхні квантових точок функціональними молекулами. Методи синтезу сильно люмінесцентних аморфних квантових точок за одну хвилину з використанням органо-силану в якості координаційного розчинника. Квантові точки, отримані з поверхні метоксисилильні групи, мають діаметр 0,9 нм і можуть легко бути виготовленими в чисті квантові точки, «люмінесцентні плівки» або моноліти за допомогою просто нагрівання при 80 С протягом 24 годин. Більш того, нерозчинні у воді квантові точки можна додатково перетворити на водорозчинні квантові точки / частинки кремнезему з хорошою біосумісністю та низькою токсичністю.

Були синтезовані квантові точки та полімер з молекулярним відбитком шляхом одноконтурної полімеризації при кімнатній температурі, золь-гель метод був застосований як датчик люосценції для виявлення дофаміну у водному розчині. Широко застосовуваний підхід для налаштування властивостей фотолюмінесцентних матеріалів. Різні методи допінгу з десятки елементів, таких як N, S, P повідомлялося, що він налаштовує властивості квантових точок.

Допування азотом є найбільш вивченим способом посилення спектрів квантових точок, викликаючи зсув вгору на рівні Фермі та електронів в зоні провідності. Було продемонстровано, що лише зв'язок азоту з вуглецем може реально посилити фотолюмінісцентні спектри квантових точок. Азот доповані квантові точки демонструють залежність інтенсивності фотолюмінісценсії від вмісту азоту з властивостями багатобарвної та двофотонної конверсії. А Mg / N стратегія спільного допінгу для виготовлення високолюмінесцентних квантових точок з квантовим виходом 83% отримано гідротермальним синтезом.

Гідротермічна обробка однорідного розчину, що містить лимонну кислоту та  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  при  $200^\circ\text{C}$  протягом 3 год сировину обробляли фільтруванням, діалізом та ліофілізація для отримання квантових точок, позначених як Mg-квантові точки. Для введення використовували хелат Mg цитринової кислоти у джерелі вуглецю. Mg і зберігають більшість карбоксильних груп, які разом з N-пасивацією сприяли покращенню фотолюмінісцентних властивостей квантових точок.

Квантові точки, леговані P- та N-групами, синтезували за допомогою мікрохвильового опромінення у присутності фосфорної кислоти. Отримані квантові точки демонстрували відмінні фотолюмінісцентні характеристики з високою електрокаталітичною активністю і хорошою переносимістю ефекти перехрещення метанолу в реакції відновлення кисню у лужному середовищі завдяки функціоналізації гетероатома. Сімейства, доміровані сіркою та азотом, були дозованими (S-N-квантовими точками), що широко синтезується із застосуванням сірчаної кислоти для карбонізації та активації. Встановлено, що S і N можуть утворювати різні конфігурації в рамках S- N-квантових точок, такі як C-S ковалентний зв'язок тіофен-S та  $-\text{C}-\text{SO}_x-$  ( $x = 1, 2, 3, 4$ , сульфат або сульфонат) для легованого S, піридинового N та піролінового N для N-легованого відповідно. Більш того, більш висока температура реакції призводить до утворення S- N-квантових точок з меншими розмірами, та більшим вмістом S і довша довжина хвилі фотолюмінісцентного спектру. Отримані S-N-квантові точки також демонстрували хорошу стійкість до люмінесценції, низьку токсичність, чудову біосумісність та високу розчинність.

## ВИСНОВКИ

1. Зроблено детальний аналіз сучасних методик синтезу нанодисперсних вуглецевих та напівпровідникових квантових точок. Вивчено їх оптичні властивості.
2. Синтезовано квантові точки селеніду цинку на поверхні нанопористого вуглецевого матеріалу. Проведені оптичні дослідження синтезованого комплексу селенід цинку / вуглець вказують на те, що спектри фотолюмінісценсії мають зміщені максимуми в сторону довгих хвиль (“червоне зміщення”).
3. Встановлено залежність глибинного випромінювання від навколишньої температури та інтенсивності збудження.
4. Аналіз опрацьованих літературних джерел вказує на те, що для квантових точок на поверхні нанопористого вуглецевого матеріалу крім звичайного фотолюмінесцентного випромінювання, також виявлено функцію спектрів інвертованого перетворення фотолюмінісценсії.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:**

1. Hirsch. A. The era of carbon allotropes. *Nat. Mater.* 2010 V. 9, № 11. P.868–871.
- 2 Georgakilas V., A. Perman J., Tucek J., and Zboril R. Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chem. Rev.* 2015. V.115, № 11. P. 4744–4822.
- 3 Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., and Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science.* 2004. 306(5696). P. 666 – 669.
- 4 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991. V. 354(6348). P. 56–58.
- 5 Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., and Smalley R. E. C-60 Buckminster fullerene. *Nature.* 1985. 318(6042), P. 162–163.
- 6 Xu X., Ray R., Gu Y., Ploehn H. J., Gearheart L., Raker K., and Scrivens W. A. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V.126, № 40. P. 12736– 12737.
- 7 Zhu S., Meng Q., Wang L., Zhang J., Song Y., Jin H., Zhang K., Sun H., Wang H., and Yang B. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2013. V.52, № 14. P. 3953–3957.
- 8 Wu C., Bull B., Szymanski C., Christensen K., and McNeill J. Multicolor conjugated polymer dots for biological fluorescence imaging. *ACS Nano.* 2008. V. 2, № 11. P. 2415–2423.
- 9 Li L., Yan X. Colloidal graphene quantum dots. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 1, № 17. P. 2572–2576.
- 10 Liu V, Tian J., Wang L., Zhang Y., Qin X., Luo Y., Asiri A. M., Al-Youbi A. O., and Sun V. Hydrothermal treatment of grass: a low-cost, green route to nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an

effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu (II) ions. *Adv. Mater.* 2012. V. 24, № 15. P. 2037–2041.

11 Qiao Z. A., Huo Q., M. Chi, Veith G. M., Binder A. J., and Dai S. A “ship-in-a-bottle” approach to synthesis of polymer dots@silica or polymer dots@carbon core-shell nanospheres. *Adv. Mater.* 2012. V. 24, № 45. P. 6017–6021.

12 Qu D., Zheng M., Zhang L., Zhao H., Xie Z., Jing X., Haddad R. E., Fan H., and Sun Z. Formation mechanism and optimization of highly luminescent Ndoped graphene quantum dots. *Sci. Rep.* 2014. V.4. P. 5294.

13 Chang K., Liu Z., Chen H., Sheng L., Zhang S. X., Chiu D. T., Yin S., Wu C., and Qin W. Conjugated polymer dots for ultra-stable full-color fluorescence patterning. *Small.* 2014. V.10, № 21. P. 4270–4275.

14 Sun C., Zhang Y., Sun K., Reckmeier C., Zhang T., Zhang X., Zhao J., Wu C., Yu W. W., and Rogach A. L. Combination of carbon dot and polymer dot phosphors for white light-emitting diodes. *Nanoscale.* 2015. V.7, № 28. P. 12045–12050.

15 Wang L., Zhu S.-J., Wang H.-Y., Qu S.-N., Zhang Y.-L., Zhang J.-H., Chen Q.-D., Xu H.-L., Han W., Yang B., and Sun H.-B. Common origin of green luminescence in carbon nanodots and graphene quantum dots. *ACS Nano.* 2014. V.8, № 3. P. 2541–2547.

16 Baker S. N. and Baker G. A. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2010. V.49, № 38. P. 6726–6744.

17 Li H., Kang Z., Liu Y., and Lee S.-T. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22, № 46. P. 24230–24253.

18 Wang Y. and Hu A., “Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices.* 2014. V. 2, № 34. P. 6921–6939.

19 Kargbo O., Jin Y., and Ding S.-N. Recent advances in luminescent carbon dots. *Curr. Anal. Chem.* 2014. V.11, № 1. P. 4–21.



20 Wang X., Qu K., Xu B., Ren J., and Qu X. Microwave assisted one-step green synthesis of cell-permeable multicolor photoluminescent carbon dots without surface passivation reagents. *J. Mater. Chem.* 2011. V.21, № 8. P. 2445–2450.

21 Zhao Q. L., Zhang Z. L., Huang B. H., Peng J., Zhang M., and Pang D. W. Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite. *Chem. Commun. (Camb.)*. 2008. V. 41. P. 5116 – 5118.

22 Liu W., Li C., Ren Y., Sun X., Pan W., Li Y., Wang J. and Wang W. J. *Mater. Chem. B.* 2016. V.4. P. 5772.

23 Yu H., Shi R., Zhao Y., Waterhouse G. I. N., Wu L.-Z., Tung C.-H. and Zhang T. *Adv. Mater.* 2016. DOI: 10.1002/adma. 20160258.

24 Baker S. N. and Baker G. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 6726.

25 Yang G. A., Wang X., Wang H., Lu F., Luo P. G., Cao L., Meziani M. J., Liu J.-H., Liu Y., Chen M., Huang Y. and Sun Y.-P. *J. Phys. Chem. C.* 2009. V.113. P. 18110.

26 Yang S.-T., Cao L., Luo P.G., Lu F., Wang X., Wang H., Meziani M. J., Liu Y., Qi G. and Sun Y.-P. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V.131. P.11308.

27 Yuan C., Liu B., Liu F., Han M.-Y. and Zhang Z. *Anal. Chem.* 2014. V. 86. P.1123.

28 Wang M., Cao L., Lu F., Meziani M. J., Li H., Qi G., Zhou B., Harruff B. A., Kermarrec F. and Sun Y.-P. *Chem. Commun.* 2009. P. 3774.

29 John F. Callan, Francisco M.Raymo. Technology and Commercial Applications Quantum Dot Sensors. International Standard Book Number-13. 2013.

30 ВасильевР., ДиринД. Квантовые точки: синтез, свойства, применение ФНМ. Москва. 2007.

31 Klimov V. Semiconductor and metal nanocrystals. Marcel Dekker Inc. New York. 2004.

32 Gaponenko S.V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystal University Press Cambridge. 1998.

33 Klimov V.I., Ivanov S.A., Nanda J., Achermann M., Bezel I., McGuire J.A., Piryatinski A., Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals. *Nature*. 2007. V. 447. P. 441-446

34 Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Монография. Екатеринбург: УрОРАН. 1998.

35 Majumder M., Karan S., Mallik B. Study of steady state and time resolved photoluminescence of thiol capped CdS nanocrystalline powders dispersed in N, N-dimethyl formamide. *Journal of Luminescence*. 2011. V.131. P. 2792.

36 Unni C., Philip D., Smitha S.L., Nissamudeen K.M., Gopchandran K.G. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2009. V.72. P. 827.

37. Бардашевська С.Д., Будзуляк І.М., Будзуляк С.І. Напівпровідникові квантові точки, як матеріали для лазерів на їх основі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2017. Т.19, №2. С.113-129.

38 Васильев Р.Б., Дирин Д.Н., Гаськова А.М. *Успехи химии*. 2011. V. 80, № 12. P. 1190.

39 Mastai Y. and Hodes G. *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. P. 2685.

40 Masumoto Y., Sonobe K. *Phys. Rev.* 1997. V. 56. P. 9734.

41 Kapitonov A.M., Stupak A.P., Gaponenko S.V. et al. *J. Phys. Chem.* 1999. V. 103. P. 10109.

42 Ekimov A.I. and Onushchenko A.A. *Sov. Phys.-Semiconductors*. 1982. V. 16. P. 775.

43 Xuan T., Liu J., Xie R., Li V, Sun Z. *Chemistry of Materials*. 2015. V. 27, № 4. P. 1187.

44 Uddin A., Teo C.C. Fabrication of high efficient organic/CdSe quantum dots hybrid OLEDs by spin-coating method, *SPIE Proceedings. Organic Photonic Materials and Devices XV*. 2013. 8622, 86220X.

45 Витухновский А.Г., Ващенко А.А., Бычковский Д.Н., Дирин Д.Н., Тананаев П.Н, Вакштейн М.С., Коржонов Д.А. *Физика и техника полупроводников*. 2013. V. 47, № 12. P. 1591.

46 Сторонський О.В., Міца В.М. Фізика і технологія нанооб'єктів. Курс лекцій. Частина 1. Ужгородський національний університет. Ужгород. 148 2009.

47 Сумм Б.Д., Иванова Н.И. *Успехи химии*. 2000. Т. 69, №11. С. 995.

48 Ivanov S.A., Piryatinski A., Nanda J., Tretiak S., Zavadil K.R., Wallace W.O., Werder D., Klimov V.I. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129, № 38. P. 11708.

49 Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Издательство СО РАН. 2002.

50 Bullen C.R., Mulvaney P.V. *Nanoletters*. 2004. V. 4, № 12. P. 2303.

51 Mekis I., Talapin D.V., Kornowski A., Haase M., Weller H. *J. Phys. Chem.* 2003. V 107. P. 7454 –7462.

52 O'Brien Paul, and Pickett Nigel L. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives. *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 3843-3858.

53 Peng X., Wilson T. E., Alivisatos A. P., Schultz P. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997. V. 36. P. 145.

54 Nirmal M. et al. *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. P. 3728.

55 Gammon D. et al. *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 76. P. 3005.

56 Woggon U. et al. *Phys. Status Solidi (a)*. 1997. V. 164. P. 505.

57 Praver S., Nugent K.W., Lifshitz Y., Lempert G.D., Grossman E., Kulik J., Avigal I., Kalish M. Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of sp<sup>2</sup>:sp<sup>3</sup> composition. *Diam. Relat. Mater.* 1996. V. 5, № 3-5. P. 433-438.

58 Neuville S. Carbon Structure Analysis with Differentiated Raman Spectroscopy: Refined Raman Spectroscopy Fundamentals For Improved Carbon Material Engineering. *LAP Lambert Academic Publishing*. 2014.

59 Hou H.-J., Kong, F.-J. Theoretical Investigation on the Structural, Dynamical, and Thermodynamic Properties of the Zinc Blende InX (X = P, As, Sb). *Phys. Status Solidi B*. 2011. V. 248. P. 1399– 1404.