

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І.МЕЧНИКОВА

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ВЕРГЕЛЕС КЛАРА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 535.37:535.343.2:544.77:620.3 (043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

«ОПТИЧНІ І ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОГЕННИХ
СИСТЕМ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК І
МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК»

104 «Фізика та астрономія»

10 «Природничі науки»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Вергелес К.О.

Науковий керівник – Сминтина Валентин Андрійович,
доктор фізико-математичних наук, професор

Одеса-2022

АНОТАЦІЯ

Вергелес К. О. Оптичні і люмінесцентні властивості гетерогенних систем на основі напівпровідникових квантових точок і металевих наночастинок. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» (10 «Природничі науки»). – Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, 2022.

Дисертацію присвячено вивченню впливу технологічних параметрів синтезу квантових точок сульфід кадмію на оптичні і люмінесцентні властивості, а також дослідженню гетеросистем, що включають квантові точки та люмінесцентні барвники, а також квантові точки та наночастинок срібла. Досліджувані зразки отримані методом колоїдної хімії.

Вивчення впливу технологічних параметрів синтезу на оптичні і люмінесцентні властивості квантових точок (КТ) сульфід кадмію, а також дослідження фотофізики гібридних асоціатів на основі колоїдних КТ, мають фундаментальний і прикладний характер.

На основі золь-гель техніки розроблені методи синтезу колоїдних КТ CdS в желатині з середніми діаметрами 4-10 нм розмірно - залежними оптичними властивостями, композитів на основі КТ CdS з наночастинами срібла і молекулами барвників.

Встановлено, що для розуміння механізму утворення дефектів в нанокристалах (НК) CdS при їх синтезі в водних розчинах солей потрібно враховувати результат протікання процесу гідролізу і залежність його продуктів від величини рН розчину. Визначено, що спектр люмінесценції вирощених колоїдних КТ CdS, є чутливим до параметрів процесу синтезу. Встановлено залежність спектрів випромінювання КТ CdS від величини рН розчину, стехіометрії. Показано, що за рахунок оптимального вибору параметрів синтезу можливо передбачити відповідний спектр люмінесценції.

Вперше встановлено залежність спектрів люмінесценції КТ CdS від додавання речовини з різним рН до виготовлених зразків колоїдного розчину КТ CdS. Цей факт свідчить про можливе практичне застосування колоїдних КТ CdS для створення рН-сенсорів на їх основі.

Виявлено трансформацію спектра фотолюмінесценції (ФЛ) КТ в результаті впливу барвників метиленового блакитного (МБ) і акридинового жовтого (АЖ) на фотолюмінесценцію КТ CdS. Показано, що спектр люмінесценції КТ CdS - барвник залежить від співвідношення між спектрами випромінювання КТ CdS та спектрами поглинання барвників. Механізм, що обумовлює трансформацію контура спектра ФЛ КТ CdS пов'язаний з процесами перенесення енергії від НК CdS до барвників.

При дослідженні впливу срібла на ФЛ КТ CdS виявлено підсилення фотолюмінесценції КТ та залежність коефіцієнта підсилення від концентрації наночастинок (НЧ) срібла, а саме, при малій кількості срібла спостерігається підсилення люмінесценції і гасіння люмінесценції – при збільшенні концентрації.

Механізм впливу НЧ срібла на інтенсивність люмінесценції КТ пояснюється з точки зору впливу концентрації срібла на співвідношення ефектів поглинання і розсіювання цими частинками. Наночастинки металу в стані плазмонного резонансу беруть участь в двох процесах - вони поглинають і розсіюють світло. При поглинанні посилення люмінесценції не буде спостерігатися. При зменшенні відстані між частинками поглинання переважає над розсіюванням. Зі збільшенням концентрації НЧ срібла їх густина збільшується і вони переважно поглинають енергію плазмонів, що веде до ослаблення ефекту посилення.

Ключові слова: квантова точка, наночастинки, наноструктуровані матеріали, оптичні та люмінесцентні властивості, барвник, діелектрична проникність, поляризація, полімер, вода, золь-гель технологія, розчини, рН, ядро-оболонка, біосенсиори, дефекти.

ABSTRACT

Verheles K.O. Optical and luminescent properties of heterogeneous systems based on semiconductors quantum dots and metal nanoparticles. – Qualification scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for philosophy doctor's degree by specialty 104 «Physics and astronomy» (10 «Natural Sciences») – Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, 2022.

The dissertation is devoted to the study of the influence of technological parameters of the synthesis of quantum dots of cadmium sulfide on the optical and luminescent properties, as well as the study of heterosystems, including quantum dots and luminescent dyes, as well as quantum dots and silver nanoparticles. The samples under study were obtained by colloid chemistry.

The study of the effect of technological parameters of synthesis on the optical and luminescent properties of quantum dots (QDs) of cadmium sulfide, as well as studies of the photophysics of hybrid associates based on colloidal QDs, are of fundamental and applied nature.

On the basis of the sol-gel technique, methods have been developed for the synthesis of colloidal CdS QDs in gelatin with an average diameter of 4-10 nm, size-dependent optical properties, composites based on CdS QDs with silver nanoparticles and dye molecules.

It was found that to understand the mechanism of the formation of defects in CdS nanocrystals (NC) during their synthesis in aqueous solutions of salts, it is necessary to take into account the result of the hydrolysis process and the dependence of its products on the pH of the solution. It was determined that the luminescence spectrum of grown colloidal CdS QDs is sensitive to the parameters of the synthesis process. The dependence of the emission spectra of CdS QDs on the pH value of the solution and stoichiometry has been established. It is shown that due to the optimal choice of the synthesis parameters, it is possible to provide for the corresponding luminescence spectrum.

The dependence of the luminescence spectra of CdS QDs on the addition of a substance with different pH to the prepared samples of a colloidal solution of CdS QDs has been established for the first time. This fact indicates the possible practical application of colloidal CdS QDs to create pH sensors based on them.

Transformation of the photoluminescence (PL) spectrum of QDs was revealed as a result of the action of methylene blue (MB) and acridine yellow (AY) dyes on the photoluminescence of CdS QDs. It is shown that the luminescence spectrum of CdS QDs - a dye depends on the ratio between the emission spectra of CdS QDs and the absorption spectra of dyes. The mechanism responsible for the transformation of the contour of the PL spectrum of CdS QDs is associated with the processes of energy transfer from NC CdS to dyes.

An investigation of the effect of silver on the PL of CdS QDs revealed an increase in the photoluminescence of QDs and a dependence of the gain on the concentration of silver nanoparticles (NPs), namely, with a small amount of silver, an increase in luminescence and quenching of luminescence are observed with increasing concentration.

The mechanism of the influence of silver NPs on the QD luminescence intensity is explained from the point of view of the influence of the silver concentration on the ratio of absorption and scattering effects by these particles. Metal nanoparticles in the state of plasmon resonance participate in two processes - they absorb and scatter light. No amplification of luminescence will be observed upon absorption. As the distance between particles decreases, absorption prevails over scattering. With an increase in the concentration of silver NPs, their density increases and they predominantly absorb the energy of plasmons, which leads to a weakening of the amplification effect.

Key words: quantum dot, nanoparticles, nanostructured materials, optical and luminescence properties, dye, dielectric permittivity, polarization, polymer, water, sol-gel technique, solutions, pH, core-shell, biosensors, defects.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковані основні наукові результати:

1. В.А. Сминтина, В.М. Скобеєва, К.О. Вергелес, М.В. Малущин. Вплив органічних молекул на люмінесцентні властивості // Фізика і хімія твердого тіла Т. 18, №4 (2017) С. 426-430. DOI: 10.15330/pcss.18.4.426-430
2. К.О.Вергелес, В.А. Сминтина, В.М. Скобеєва, М. В. Малущин. Залежність спектрів фотолюмінесценції КТ CdS від стехіометрії // ISSN 1024-588X. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 2019. Випуск 56. С. 3-10. DOI: <https://doi.org/10.30970/vph.56.2019.3>
3. V.A. Smyntyna, V.M. Skobeeva, K.A. Verheles, N.V. Malushin. Influence of technology on the formation of luminescence centers in QDs CdS //Journal of nano- and electronic physics. Sumy State University, 2019, Vol. 11 No 5, 05031(4pp) (2019) DOI: 10.21272/jnep.11(5).05031
4. V.A. Smyntyna, V.M. Skobeeva, K.A. Verheles. Influence of technological conditions of synthesis on the formation of photoluminescence spectra of CdS QDs//Photoelectronics № 30 (2021). - p. 75-81 <https://doi.org/10.18524/0235-2435.2021.30.262861>

Які засвідчують апробацію матеріалів:

1. К.А.Вергелес, В.М. Скобеева, В.А. Смынтына. Природа центрів люмінесценції в НК CdS// Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання» з міжнародною участю, Київ, 2017 р., Україна. –с.51
2. К.А.Вергелес, В.М. Скобеєва, В.А. Сминтина. Вплив органічних молекул на люмінесцентні властивості композитів на основі КТ CdS// Збірник тез міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика – 2017», Львів, 2017 р., Україна. –с.D9
3. К.А.Вергелес, В.М. Скобеева, В.А. Смынтына. Вплив умов процесу синтезу на дефектоутворення в КТ CdS // Збірник тез конференції

молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання» з міжнародною участю, Київ, 2018 р., Україна. –с.57

4. К.О.Вергелес, В.А. Сминтина, В.М. Скобєєва. Залежність спектрів фотолюмінесценції КТ CdS від стехіометрії // Збірник тез міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика – 2019», Львів, 2019 р., Україна. –с.D5

5. V.A. Smyntyna, V.M. Skobeeva, K.A. Verheles, N.V. Malushin. Influence of technology on the formation of luminescence centers in QDs CdS//Abstract book XVII International Freik Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, Ivano-Frankivsk, 2019., Ukraine. – p. 229

6. V.A. Smyntyna, V.M. Skobeeva, K.A. Verheles, N.V. Malushin. Technological features formation spectra of luminescence CdS QD// Collection of scientific papers X International scientific conference «Functional Basis of Nanoelectronics». September 16 - 21, 2019, Kharkiv - Odesa, Ukraine. – p.11

7. V.A. Smyntyna, V.M. Skobeeva, K.A. Verheles, N.V. Malushin. Effect of the acid-base composition of the medium on the photoluminescence spectrum of CdS QDs// Collection of scientific works XI International scientific conference «Functional Basis of Nanoelectronics». November 24 - 26, 2020, Kharkiv - Odesa, Ukraine. – p.80

8. V.A. Smyntyna, V.M. Skobeeva, K.A. Verheles. The effect of acid – alkaline medium on the photoluminescence spectrum grown CdS quantum dots//9th International Scientific and Technical Conference. “Sensor electronics and microsystem technologies (SEMST-9)”. September 20 - 24, 2021, Odesa, Ukraine. – p.68

9. Вергелес К. О., Сминтина В. А., Скобєєва В. М. Вплив технології синтезу на стабільність люмінесценції КТ CdS//VII Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка». 14-16 травня. 2022. Кременчук. Україна. – с.56

ЗМІСТ

ВСТУП.....	11
РОЗДІЛ 1. ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ЧАСТИНОК	
СПОЛУК A_2B_6 ТА НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА	19
1.1. Синтез напівпровідникових нанокристалів в матриці силікатного скла .	20
1.2. Синтез нанокристалів методами колоїдної хімії	22
1.3. Люмінесценція напівпровідникових кристалітів Cd (SSe) в склі	29
1.4. Люмінесценція нанокристалів, отриманих методами колоїдної хімії.....	32
1.5. Способи модифікації поверхні напівпровідникових квантових точок	37
1.6. Поверхневий плазмонний резонанс в металах	43
1.7 Синтез та оптичні властивості наночастинок срібла.....	44
Висновки до розділу 1.....	53
РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КВАНТОВИХ ТОЧОК CdS	55
2.1. Методика колоїдно-хімічного синтезу КТ CdS	55
2.1.1. Оптичні та люмінесцентні властивості КТ CdS.....	59
2.2. Вплив рН розчину на властивості КТ CdS	63
2.2.1. Вплив кислотно-лужного балансу вихідних компонентів хімічної реакції синтезу КТ CdS на оптичні властивості	63
2.2.2. Вплив кислотно-лужного балансу вихідних компонентів хімічної реакції синтезу КТ CdS на фотолюмінесценцію	67
2.2.3. Додаткова обробка виготовлених зразків КТ CdS.....	69
2.3. Вплив стехіометрії на оптичні та люмінесцентні властивості КТ CdS	73
2.3.1. Методика синтезу КТ CdS з різним співвідношенням вихідних компонентів реакції.....	73
2.3.2. Залежність спектрів оптичного поглинання КТ CdS від стехіометрії...	74

2.3.3. Вплив «старіння» нанокристалів сульфід кадмію на оптичні властивості.....	76
2.3.4. Залежність спектрів фотолюмінесценції КТ CdS від стехіометрії	79
2.3.5. Вплив «старіння» нанокристалів сульфід кадмію на люмінесцентні властивості.....	85
Висновки до розділу 2.....	90
РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМ КТ CdS/барвник.....	
3.1. Синтез гетерогенних систем КТ CdS/барвник.....	93
3.2. Вплив метиленового блакитного барвника на оптичні властивості КТ CdS	94
3.3. Вплив метиленового блакитного барвника на люмінесцентні властивості КТ CdS	97
3.4. Вплив акридинового жовтого барвника на оптичні властивості КТ CdS	102
3.5. Вплив акридинового жовтого барвника на люмінесцентні властивості КТ CdS	104
Висновки до розділу 3.....	107
РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОГЕННОЇ СИСТЕМИ КТ CdS /НЧ Ag	
4.1. Синтез гетерогенної системи КТ CdS /НЧ Ag	109
4.2. Оптичні властивості композиту КТ CdS /НЧ Ag.....	116
4.3. Люмінесцентні властивості композиту КТ CdS /НЧ Ag	119
4.4. Перспективи практичного використання КТ CdS та композитів на їх основі	127
Висновок до розділу 4.....	128

ВИСНОВКИ	129
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	132

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. У зв'язку з розвитком сучасної науки і техніки виникає необхідність пошуку шляхів зменшення розміру сучасних приладів і пристроїв. Тому є доцільним використання матеріалів з розмірами порядку нанометрів. Світ об'єктів, об'єднаних визначенням "нано", дуже широкий.

Нанокристали напівпровідників мають ряд характерних особливостей, пов'язаних з їх розмірами. Оптичні та електронні властивості таких напівпровідників істотно відрізняються від таких для макрокристалічної речовини і залежать від розміру частинок, тобто спостерігається ефект розмірного квантування. Змінюючи розміри таких напівпровідників можна змінювати їх оптичні, електричні та структурні властивості.

З тих пір, як ефект розмірного квантування був вперше виявлений, наукові дослідження цього явища почали стрімко розвиватися. Були запропоновані можливі сфери застосування таких матеріалів: сонячні елементи, світлодіоди, точкові транзистори, світлофільтри, смугу поглинання яких можна змінювати тільки шляхом зміни розмірів частинок, а також, як новий клас - нелінійні оптичні матеріали. З найбільш перспективних областей нанотехнології металевих матеріалів і виробів виділяють мікро- і нанометалургію, лазерну обробку поверхонь матеріалів, у яких товщина шарів, які зазнали впливу, обмежена розмірами в декілька сотень і десятків нанометрів. У свою чергу перехід до таких високих технологій вимагає створення принципово нових конструктивних матеріалів, функціональні параметри яких визначаються властивостями формування мікрообластей, а також процесами, що протікають на атомному та молекулярному рівнях, в моношарах і нанооб'ємах.

У зв'язку з малими розмірами наноматеріалів, отже, з великим відношенням поверхні до їх об'єму, актуальними залишаються

дослідження, спрямовані на вивчення поверхневих явищ, на встановлення їх впливу на фізичні властивості нанокристалів, гетерогенних наносистем.

Дана робота присвячена дослідженню впливу технологічних параметрів синтезу, з залученням термодинамічного аналізу протікання хімічної реакції синтезу, на оптичні і люмінесцентні властивості, а також дослідженню гетеросистем, що включають композити з барвниками і плазмонними наночастинками срібла.

Щорічно зростає кількість досліджень фотофізичних процесів в гібридних наноструктурах, побудованих з напівпровідникових колоїдних квантових точок і органічних або металевих молекул [1-5]. Більшість з них орієнтовано на рішення науково-прикладних проблем оптоелектроніки, біомедицини, фотокаталізу та ін., об'єднаних в загальний напрямок «нанофотоніка» [1-11]. Актуальним завданням цього напрямку є розробка на основі напівпровідникових колоїдних КТ з розмірно-залежними оптичними властивостями нових малотоксичних, висококонтрастних люмінесцентних біомаркерів [12-18].

Гібридна асоціація фотостабільних і яскраво люмінесціюючих КТ і органічних молекул (пептиди, білки, антитіла та ін.) і (або) фотосенсибілізаторів синглетного кисню (фталоціанінові комплекси металів, металопорфіринів, тіазинових барвників та ін.), забезпечує поєднання їх властивостей, а також виникнення нових. Відкривається можливість обміну електронними збудженнями між компонентами гібридних асоціатів.

Фундаментальною проблемою в цій області виявляється узгодження спектральних властивостей КТ і молекул, що забезпечує максимальну ефективність обміну електронним збудженням між компонентами гібридних асоціатів і встановлення закономірностей фотофізичних процесів в них. Її успішне вирішення вимагає встановлення факту гібридної асоціації, будови конструкцій що виникають, стадій і механізмів процесів обміну електронними збудженнями між компонентами асоціатів.

Мало токсичним методом отримання розчину є технологія золь-гель синтезу при низьких температурах (20-90 °C) гідрофільних колоїдних розчинів яскраво люмінесціюючих квантових точок, які демонструють ефективну люмінесценцію [19-20]. Можливості золь-гель техніки синтезу КТ вигідні для біозастосувань. Для колоїдних квантових точок, синтезованих золь-гель методом, характерні: рекомбінаційна люмінесценція; процеси безвипромінювальної рекомбінації на структурно-домішкових дефектах, що формуються на стадії синтезу КТ; інжекції нерівноважних носіїв заряду з КТ, як в матрицю, так і в органічну компоненту асоціатів. Можливі також процеси резонансного безвипромінювального перенесення електронного збудження між компонентами гібридних асоціатів. Однак закономірності фотопроектів квантових точок, синтезованих золь-гель методом і володіючих рекомбінаційною люмінесценцією залишаються практично не з'ясованими, як і їх загальна схема.

Таким чином, **актуальні** дослідження впливу технологічних параметрів синтезу на оптичні і люмінесцентні властивості КТ, а також дослідження в області фотофізики гібридних асоціатів, побудованих на основі колоїдних КТ, що володіють рекомбінаційною люмінесценцією.

Метою дисертаційної роботи є встановлення критеріїв і оптимальних технологічних умов синтезу, як окремих компонентів наносистеми, так і складної гетеросистеми, що сприяють поліпшенню їх випромінюючих характеристик, і отримання властивостей, які матимуть практичне використання.

Досягнення поставленої мети передбачає вирішення наступних **завдань**:

1. Розробити низьковитратну, екологічну методику золь-гель синтезу колоїдних КТ CdS з розмірно-залежними оптичними властивостями та композитів на їх основі.
2. Провести термодинамічний аналіз продуктів гідролізу вихідних компонентів синтезу та визначити вплив кислотно-лужного балансу в

водному розчині з КТ CdS на оптичні і люмінесцентні властивості квантових точок сульфід кадмію.

3. Дослідити вплив відносної концентрації вихідних компонентів на фотолюмінесценцію КТ CdS.

4. Створення композитів КТ CdS з барвниками та встановлення механізмів їх взаємодії.

5. Створення композитів КТ CdS з НЧ срібла та встановлення механізмів їх взаємодії

Об'єктами досліджень служили синтезовані золь-гель методом колоїдні КТ CdS в желатині з середніми діаметрами 4-10 нм. На їх основі створювали гібридні композити з наночастинками срібла та барвниками: метиленовим блакитним (МБ) і акридиновим жовтим (АЖ).

Наукова новизна роботи полягає в тому, що:

1. На основі золь-гель техніки розроблені методи синтезу колоїдних КТ CdS в желатині з середніми діаметрами 4-10 нм з розмірно - залежними оптичними властивостями, а також композитів на основі КТ CdS з наночастинками срібла і молекулами барвників.

2. Встановлено, що для розуміння механізму утворення дефектів в НК CdS при їх синтезі в водних розчинах солей потрібно враховувати результат протікання процесу гідролізу і залежність його продуктів від величини рН розчину. Визначено, що спектр люмінесценції вирощених колоїдних КТ CdS, є чутливим до параметрів процесу синтезу. Встановлено залежність спектрів випромінювання КТ CdS від величини рН розчину, стехіометрії. Показано, що за рахунок оптимального вибору параметрів синтезу можливо передбачити відповідний спектр люмінесценції.

Вперше встановлено залежність спектрів люмінесценції КТ CdS від додавання речовини з різним рН до виготовлених зразків колоїдного розчину КТ CdS. Цей факт свідчить про можливе практичне застосування колоїдних КТ CdS для створення рН-сенсорів на їх основі.

3. Виявлено трансформацію спектра фотолюмінесценції КТ в результаті впливу барвників МБ і АЖ на фотолюмінесценцію КТ CdS. Показано, що спектр люмінесценції КТ CdS - барвник залежить від співвідношення між спектрами випромінювання КТ CdS та спектрами поглинання барвників. Механізм, що обумовлює трансформацію контура спектра ФЛ КТ CdS пов'язаний з процесами перенесення енергії від НК CdS до барвників.

4. При дослідженні впливу срібла на ФЛ КТ CdS виявлено підсилення фотолюмінесценції КТ та залежність коефіцієнта підсилення від концентрації наночастинок (НЧ) срібла, а саме, при малій кількості срібла спостерігається підсилення люмінесценції і гасіння люмінесценції – при збільшенні концентрації.

Механізм впливу НЧ срібла на інтенсивність люмінесценції КТ пояснюється з точки зору впливу концентрації срібла на співвідношення ефектів поглинання і розсіювання цими частинками. Наночастинки металу в стані плазмонного резонансу беруть участь в двох процесах - вони поглинають і розсіюють світло. При зменшенні відстані між частинками поглинання переважає над розсіюванням. Зі збільшенням концентрації НЧ срібла їх густина збільшується і вони переважно поглинають енергію плазмонів, що веде до гасіння люмінесценції.

Практична цінність роботи. Результати досліджень фотофізичних процесів в гібридних композитах на основі колоїдних КТ CdS відкривають можливості розробки нових сенсорних систем і вимірювальних інструментів на основі використання ефекту безвипромінювального резонансного переносу енергії електронного збудження (ДНК, пептидні, білкові рецептори, рН-сенсори, сенсори металевих іонів і т.п.).

Опис змісту роботи:

У першому розділі дисертації представлено літературний огляд оптичних та люмінесцентних властивостей напівпровідникових частинок сполук A_2B_6 . Розглянуто синтез нанокристалів методами колоїдної хімії та

синтез напівпровідникових нанокристалів в матриці силікатного скла. Представлені основні досягнення, як в області розробки принципів побудови квантових точок, так і дослідження їх оптичних та люмінесцентних властивостей. Розглянуто метод отримання наночастинок срібла. Фундаментальними завданнями було встановлення характеру взаємодії наночастинок срібла з середовищем, вивчення стану поверхні і її впливу на стійкість наночастинок. А також, вивчення процесу відновлення срібла у водних розчинах, визначення оптимальних умов синтезу наночастинок (НЧ) срібла.

В другому розділі представлені результати дослідження про вплив процесу синтезу квантових точок сульфід кадмію колоїдно-хімічним методом у водному розчині желатини на їх оптичні і люмінесцентні властивості. Показано, що для розуміння механізму утворення дефектів в КТ CdS при їх синтезі в водних розчинах солей потрібно враховувати результат протікання процесу гідролізу і залежність його продуктів від величини рН розчину та від концентрації іонів кадмію та сірки в розчині. Також проілюстровано вплив «старіння» нанокристалів сульфід кадмію на їх оптичні та люмінесцентні властивості.

Показано, що контур смуги люмінесценції залежить від співвідношення вхідних компонентів реакції синтезу, що проявляється у стехіометричному складі власних дефектів поверхні КТ. На підставі розрахунку молярної концентрації компонентів гідролізу солі кадмію $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, зроблено висновок про тип власних дефектів, які обумовлюють спостережуваний спектр фотолюмінесценції КТ CdS. Та встановлено вплив концентрацій кадмію і сірки на розмір та дисперсію розміру КТ CdS.

У третьому розділі досліджено вплив барвників метиленового блакитного (МБ) і акридинового жовтого (АЖ) на спектри оптичного поглинання та люмінесценції композитів барвників з квантовими точками (КТ) CdS. Показано, що спектр люмінесценції гетеросистеми нанокристалів (НК) CdS - барвник залежить від області поглинання барвника. При введенні

в колоїдний розчин МБ барвника спектр люмінесценції квантових точок зміщується в червону область, а при введенні АЖ - в блакитну.

В четвертому розділі представлені дослідження оптичних та фотофізичних процесів, що протікають в гібридних структурах, побудованих з колоїдних КТ CdS і молекул металу включали в себе цілий ряд експериментів з використанням методик видимої фотолюмінесцентної спектроскопії. Цьому етапу передуює процес розробки методик золь-гель синтезу колоїдних розчинів КТ CdS в желатині та приготування гібридних асоціатів з сріблом.

Особистий внесок здобувача

Здобувачем виконана комплексна робота з вивчення оптичних і люмінесцентних властивостей КТ CdS та гетерогенних систем: КТ CdS - барвник; КТ CdS - НЧ Ag, з подальшою обробкою і аналізом експериментальних результатів на основі наявних відомих даних за темою дисертації. Дисертант безпосередньо брала участь в написанні наукових статей та підготовці тез конференцій, а також виконання усних доповідей конференцій (в т.ч. міжнародних).

Спільно з науковим керівником був проведений аналіз процесів фотолюмінесценції, поглинання та структурних характеристик досліджуваних зразків.

Всі включені в дисертацію дані отримані особисто автором, або при його безпосередній участі. Автором здійснено обґрунтування вибору методу дослідження і проведені експериментальні дослідження, аналіз та інтерпретація отриманих результатів. Сформульовано основні висновки і наукові положення, що виносяться на захист.

Апробація матеріалів дисертації. Результати наукових досліджень, що представлені у дисертації, доповідалися та обговорювалися на 9-ти конференціях Міжнародного та Всеукраїнського рівнів: Київ - Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкар'євські читання" з міжнародною участю 5-7 квітня 2017 р. Тема: «Природа центрів

люмінесценції в НК CdS», та 4-6 квітня 2018 р. тема: «Вплив умов процесу синтезу на дефектоутворення в КТ CdS»; Львів - Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика» 16-18 травня 2017 року тема: «Вплив органічних молекул на люмінесцентні властивості композитів на основі КТ CdS», та 14-16 травня 2019 року тема: «Залежність спектрів фотолюмінесценції КТ CdS від стехіометрії»; Івано-Франківськ -XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем (МКФТТПН -XVII) 20-25 травня 2019 року. Тема: «Influence of technology on the formation of luminescence centers in QDs CdS»; Харків-Одеса - X Міжнародна наукова конференція "Функціональна база наноелектроніки" 16 - 21 вересня 2019 року тема: «Технологічні особливості формування спектрів люмінесценції КТ CdS», та 24-26 листопада 2020 року тема: «Effect of the acid-base composition of the medium on the photoluminescence spectrum of CdS QDs»; Одеса «СЕМСТ-9» 20-24 вересня 2021 року тема:» The effect of acid – alkaline medium on the photoluminescence spectrum grown CdS quantum dots//9th International Scientific and Technical Conference»; Кременчук VII Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» 14-16 травня 2022 року тема: «Вплив технології синтезу на стабільність люмінесценції КТ CdS».

Публікації. Основні положення дисертаційної роботи висвітлено у 13 наукових працях, серед яких у реферованих наукових міжнародних виданнях опубліковано 4 статі, 1 з них – у виданні, яке індексується наукометричною базою Scopus.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 143 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, 4 розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. Обсяг основного тексту дисертації складає 124 сторінки. Робота ілюстрована 9 таблицями, 77 рисунками. Список використаних джерел містить 101 найменування.

РОЗДІЛ 1. ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ЧАСТИНОК СПОЛУК A_2B_6 ТА НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

Квантові точки (КТ) це нанокристали розміром від 2 до 10 нм в діаметрі, синтезовані з напівпровідникових матеріалів. Напівпровідникові КТ CdS викликали значний інтерес через свої унікальні властивості, які відсутні в об'ємних матеріалах через ефект квантового утримання (збільшення оптичної ширини забороненої зони квантових точок при збільшенні розміру квантової точки) носіїв заряду. Останнім часом цікавість з приводу вивчення і отримання нанорозмірних частинок істотно зросла. Для цілого ряду областей науки і техніки перспективним матеріалом є колоїдні квантові точки. Вони представляють особливий інтерес в якості елементної бази в оптоелектроніці, для медицини при створення біомедичних маркерів і сенсорів, антимікробних засобів. Відкрилися нові перспективні можливості використання наноматеріалів в багатьох областях науки і техніки, зокрема, для отримання ефективних і виборчих каталізаторів, для створення елементів мікроелектронних і оптичних пристроїв, для синтезу нових матеріалів. Розчини золів металів, переважно золота, срібла і металів платинової групи інтенсивно вивчалися в минулому столітті. Серед варіантів їх отримання переважають методи, засновані на відновленні іонів металів в розчинах в присутності високомолекулярних сполук і прийоми випаровування і конденсації металів.

У цьому розділі розглянуто основні досягнення як в області розробки принципів утворення колоїдних квантових точок, так і дослідження їх оптичних властивостей. Розглянуто методи отримання наночастинок срібла. Фундаментальними завданнями було встановлення характеру взаємодії наночастинок срібла з середовищем, вивчення стану поверхні і її впливу на стійкість наночастинок. А також, вивчення процесу відновлення срібла у водних розчинах, визначення оптимальних умов синтезу наночастинок (НЧ) срібла.

1.1. Синтез напівпровідникових нанокристалів в матриці силікатного скла

Метод формування в матриці силікатного скла напівпровідникових кристалітів, описаний в роботі [21]. Експериментальні зразки були виготовлені авторами цієї роботи з багатокомпонентних силікатних стекол з домішками Cd, S і Se. Після короткочасного високотемпературного сплаву інгредієнтів для формування в силікатній матриці напівпровідникових кристалітів Cd (SSe) проводився відпал матеріалів на повітрі в наступних режимах: а) при 470°C протягом 45 годин; б) при 500°C протягом 20 годин (рис. 1.1); с) при 550°C протягом 8 годин.

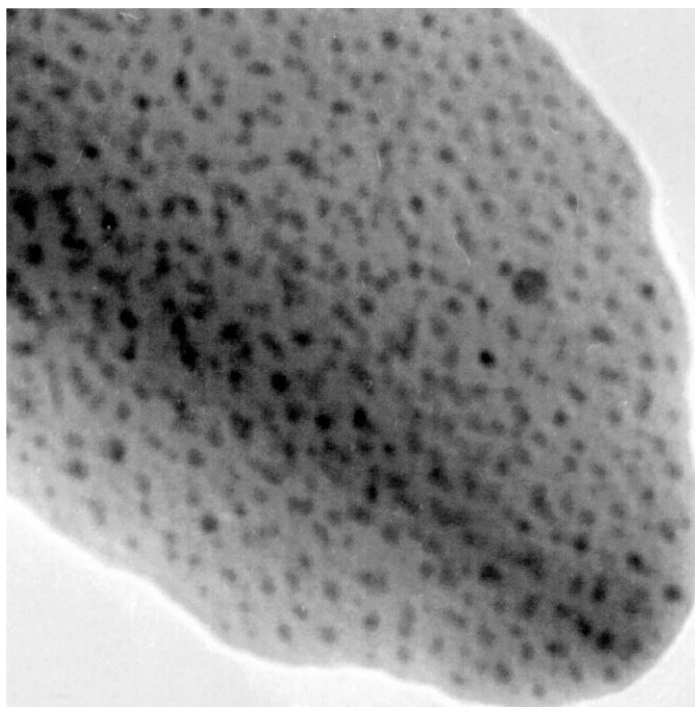


Рис. 1.1. Просвічуюча електронна мікроскопія зразка кристаліту Cd (SSe) після формуючого відпалу при 500°C протягом 20 годин [21]

Характеризація отриманих зразків була виконана методами просвічуючої електронної спектроскопії, комбінаційного розсіювання світла, оптичного поглинання і люмінесценції.

Спектри оптичного поглинання досліджених зразків (рис. 1.2) мали характерні риси спектрів композитних систем з нанорозмірними напівпровідниковими кристалітами. Край поглинання припадав на енергії, що перевищують за значенням ширину забороненої зони для об'ємного матеріалу відповідного складу (в даному випадку 2,12 еВ), і в міру збільшення температури відпалу (збільшення розмірів нанокристалів) зсувається в довгохвильову сторону. Крім того, на експериментальних кривих спостерігалася деяка структура, відповідна, можливо, електронним переходам між рівнями розмірного квантування.

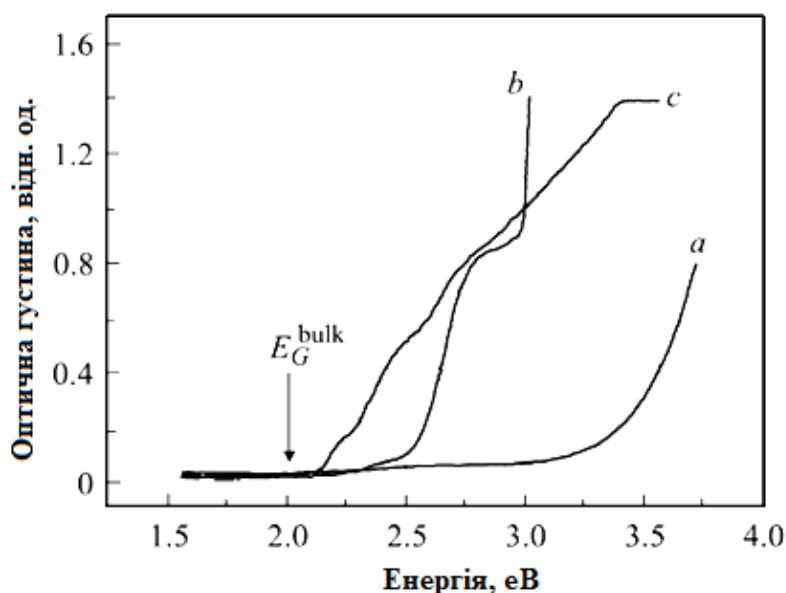


Рис. 1.2. Оптичне поглинання зразків кристалітів Cd (SSe) після різних режимів формуючого відпалу. а - 470°C, 45 годин; б - 500°C, 20 годин; с - 550°C, 8 годин (вказана ширина забороненої зони об'ємного матеріалу E_G^{bulk}) [22]

Подібні матеріали використовувалися в якості світлофільтрів для оптичних вимірювань.

1.2. Синтез нанокристалів методами колоїдної хімії

Найбільш часто використовуваним методом отримання наночастинок різних матеріалів є хімічний метод. До таких належать і методи колоїдної хімії.

Методи колоїдної хімії отримання напівпровідникових наночастинок сполук A_2B_6 ґрунтуються на протіканні хімічних реакцій за участі з'єднань металів і халькогенів в присутності речовин, які запобігають коагуляції утворених наночастинок.

Розглянемо результати робіт деяких авторів, в яких представлені різні методи модифікації отримання напівпровідникових наночастинок сполук A_2B_6 .

Автори роботи [23] синтезували золі стабілізованих нанокристалів CdSe, легованих міддю, в неполярному висококиплячому розчиннику. В якості вихідних сполук використовували олеат кадмію, стеарат міді і тріоктилфосфінселенід.

А в роботі [24] автори синтезували наночастинок сульфід кадмію розміром від 3,2 до 5,6 нм з використанням R-фікоеритрину в якості білкової матриці. Досліджували залежність розмірів частинок CdS від співвідношення реагентів та pH середовища.

Автори роботи [25] досліджували оптичні властивості нанокристалів сульфід кадмію, отриманих золь-гель методом. За допомогою двоканального насоса вони вливали водні розчини солі кадмію $CdBr_2$ і сульфід натрію Na_2S при рівному співвідношенні в водний желатиновий розчин. Синтез проводився при температурі $40^\circ C$ і швидкості перемішування рівній 300 об/хв. Після синтезу готовий розчин охолоджували до кімнатної температури. Одержаний холодець подрібнювали і промивали від залишкових продуктів реакції в холодній дистильованій воді. Потім отриманий гель розплавляли при $40^\circ C$ і наносили на скляні пластинки [26].

Авторами була отримана серія з чотирьох зразків НК CdS з концентраціями сульфїду кадмію щодо желатини 1,25%, 2,5%, 10% і 20%, які для зручності позначені № 1, № 2, № 3, № 4 відповідно.

На рис. 1.3 представлені нормовані спектри поглинання зразків НК CdS (криві 1-4) і монокристала (МН) CdS (крива 5). Видно, що край фундаментального поглинання всіх зразків НК CdS зміщений в короткохвильову область відносно краю поглинання МН CdS. Причому, при зменшенні концентрації сульфїду кадмію відносно желатини від 20% до 1,25% край поглинання також зміщується в короткохвильову сторону, тобто в бік більшої енергії поглинання.

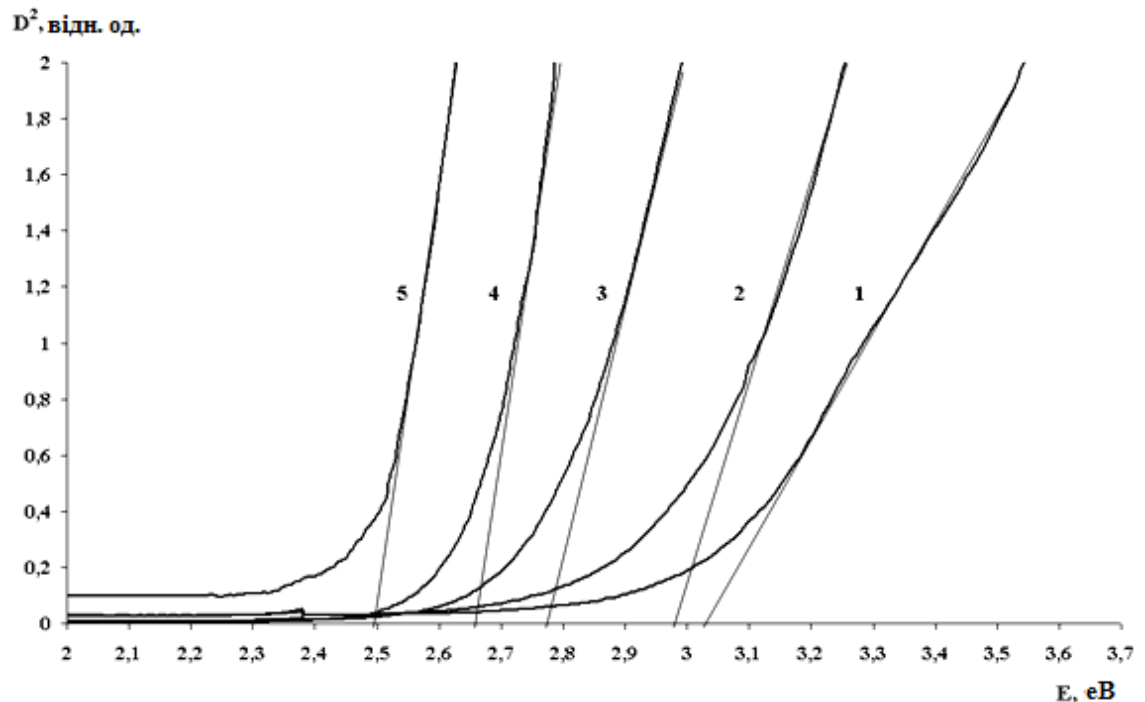


Рис. 1.3. Спектри поглинання НК CdS: зразок № 1 (крива 1), зразок № 2 (2), зразок № 3 (3), зразок № 4 (4), монокристал CdS (крива 5) [25]

За спектром поглинання можна оцінити ширину забороненої зони E_g кристала CdS. Такі оцінки проведені на основі аналізу залежності квадрата оптичної щільності від енергії поглинання квантів. Перетин продовжень прямолінійних ділянок спектрів поглинання, представлених на рис. 1.3, з віссю E визначають величини заборонених зон відповідних НК CdS. У

табл.1.1 представлені значення E_g зразків НК CdS. Видно, що ці величини більше ширини забороненої зони масивного кристала CdS рівній 2,4 еВ. В цьому проявляється ефект розмірного квантування для НК CdS [27].

Залежність ширини забороненої зони від розміру кристала представлена на рис. 1.4.

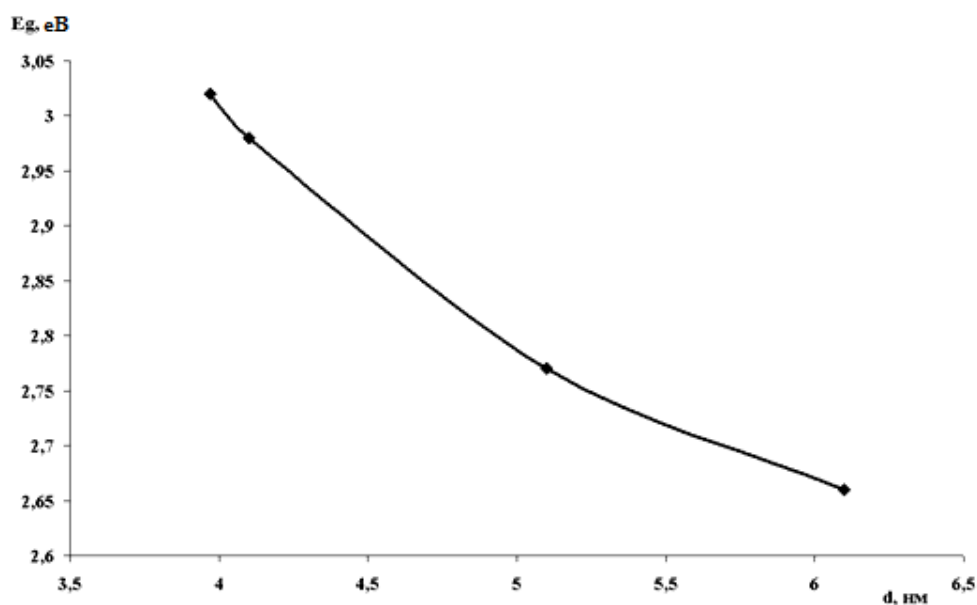


Рис. 1.4. Залежність ширини забороненої зони НК CdS від їх розміру[25]

Середній радіус частинок оцінювався зі спектрів оптичного поглинання.

Відповідно до теорії міжзонного поглинання [31], ефективна ширина забороненої зони нанокристалів E_g^* (енергія переходу між верхнім дірковим і нижнім електронним рівнями) збільшується зі зменшенням радіусу частинок за законом:

$$\hbar\omega = E_g^* + E_{l,n}^{e,h}, \quad (1.1)$$

де E_g^* - оптична ширина забороненої зони об'ємного кристала; $E_{l,n}^{e,h}$ – енергія розмірного квантування, обернено пропорційна квадрату радіусу наночастинки; l і n – орбітальне і головне квантове число. Енергія розмірного квантування визначається як різниця між ефективною шириною забороненої зони нанокристалу і монокристалу. Її можна розрахувати за формулою (1.2):

$$E_{ln}^{e,h} = \frac{h^2 \varphi_{ln}^2}{2m_{e,h} r^2}, \quad (1.2)$$

де $m_{e,h}$ – ефективні маси електрона і дірки; r – середній радіус наночастинки; $\varphi_{l,n}$ – корінь функції Беселя (для квантових чисел $l = 0$ і $n = 1$, $\varphi_{01} = 3,142$).

В результаті отримані значення розмірів НК CdS з різними концентраціями реагентів при синтезі, які наведені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1. Ширина забороненої зони і розмір НК CdS

Зразки	№1	№2	№3	№4
E_g , eV	3,02	2,98	2,77	2,66
d , нм	3,97	4,1	5,1	6,1

В роботі [28] сульфід натрію автори використовували як джерело сірки замість сірководню. Типовий колоїдний розчин CdS був отриманий в такий спосіб: 1 мл 0,1 М водного розчину Na_2S був доданий під час інтенсивного перемішування в 200 мл дистильованої води, що містить 1 мл 0,1 М $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ і 2 мл 0,1 М $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Через 1 хвилину перемішування припинили і колоїдний розчин нагрівали до 90°C протягом 2 годин.

Крайова смуга фотолюмінесценції КТ CdS наночастинок була активована шляхом додавання чотирьохкратної кількості іонів Cd_2^+ . Збільшення рН до 11 відбувалося за допомогою додавання NaOH. Ця процедура викликала утворення захисного шару гідроксиду кадмію навколо CdS ядра, що пригнічувало інтенсивність червоної фотолюмінесценції, викликану дефектами або поверхневими станами, а також підвищувало крайову синю люмінесценцію [27].

В літературі є повідомлення про осадження тонких плівок на скляні пластинки з ІТО-покриттям (покриття з оксиду індію-олова), їх використовують в якості прозорих електродів. Крім того така технологія може бути використана для створення електролюмінесцентних пристроїв [28].

Підкладки для осадження нанокристалів піддавалися ультразвуковому очищенню в 5% DECON (поверхнево-активна речовина та дезактиватор радіоактивних речовин) - 90 протягом 1 години, а потім ретельно промивалися деіонізованою водою і сушилися в потоці атмосфери азоту [28]. Після такої обробки поверхня ІТО стає гідрофільною. Нанесення тонкої плівки CdS наночастинок було виконано в два етапи. Для нанесення першого шару наночастинок було використано концентроване колоїдне спін покриття (покриття методом центрифугування) при 2000 обертів на хвилину. Спостерігалася поява темно-синього шару з товщиною близько 50 нм, тобто близько 10 моношарів наночастинок CdS. Отримані зразки були піддані термообробці.

На рис. 1.5, показані оптичні спектри поглинання свіжовирощених (крива 1) колоїдних розчинів сульфіду кадмію і після термообробки (крива 2). В результаті такої процедури спостерігається різке поліпшення розподілу часток за розмірами: крутизна краю поглинання збільшується і утворюється пік при 425 нм.

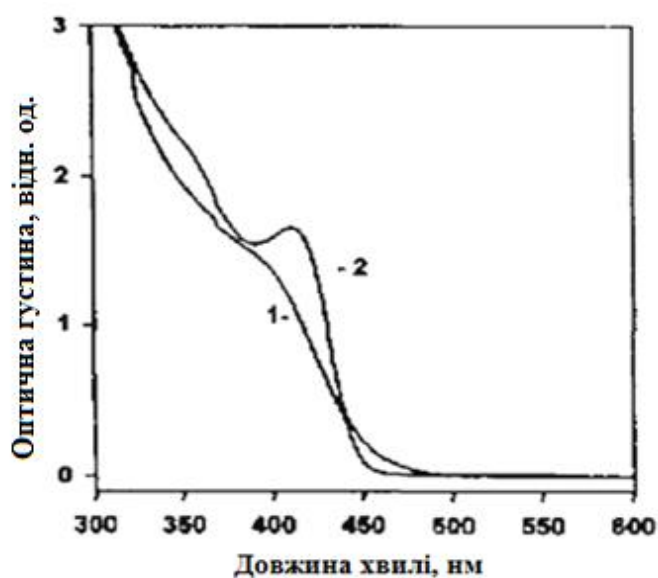


Рис. 1.5. Оптичні спектри поглинання CdS колоїдних розчинів [28]

У роботах [24-31] досліджувалися напівпровідникові наночастинок з'єднання A_2B_6 .

В роботі [27] описаний технологічний процес золь – гель синтезу нанокристалів CdS, який полягає в наступному. У водний розчин желатину заданої концентрації одночасно з однаковою швидкістю вводилися водні розчини солей кадмію ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) і сірки (Na_2S), при дисоціації яких в розчині утворювалися іони Cd^{2+} і S^{2-} . Використовувалися еквімолярні співвідношення солей кадмію і сірки.

Створений колоїдний розчин наносили на скляні підкладки, спеціально оброблені для кращої адгезії плівок та висушувалися на повітрі при температурі 40°C . У процесі висихання відбувалася полімеризація желатини. Готові зразки представляли собою плівки товщиною 5-10 мкм, що містять нанокристали сульфїду кадмію, дисперговані в желатиновій матриці. Залежно від технологічних факторів (концентрації реагуючих компонентів, температури синтезу, концентрації желатини) колір плівок змінився від блідо-жовтого до яскраво-оранжевого. З метою вивчення впливу технологічних параметрів на процеси росту нанокристалів, змінювали температуру проведення процесу від 40 до 70°C і концентрацію желатинового розчину в інтервалі від одного до десяти відсотків. Процес синтезу був розділений на дві стадії. Перша стадія відповідала процесу, що протікає при безперервній подачі реагентів. Автори вивчали кінетику утворення і зростання нанокристалів на першій стадії, шляхом відбору проб із загального обсягу через певний проміжок часу. На другій стадії, коли подача реагентів припинялася, розчин витримували при безперервному перемішуванні протягом 15 хв з відбором проб через кожні 5 хв.

Аналіз спектрів поглинання було виконано згідно з уявленнями теорії міжзонного поглинання світла в напівпровідникових наночастинках, розвиненою авторами роботи [31]. Згідно цієї теорії в спектрі поглинання повинна спостерігатися серія дискретних ліній. Порогом поглинання (енергія першого оптичного переходу, названа ефективною шириною забороненої зони нанокристалів) є величина, яка визначається за формулами (1.1, 1.2).

У випадку отримання частинок одного розміру, спектр поглинання складався б з набору ліній, обумовлених переходами між рівнями енергії електронів і дірок, відповідним квантовим числам l і n . Коефіцієнт поглинання для кожної лінії пропорційний добутку наведеної щільності станів рівнів, які беруть участь в переходах в окремому кристалі, і загального числа наночастинок. У реальному випадку завжди є розподіл часток за розмірами, і спектр поглинання представляє собою криву, що огинає смуги поглинання частинок певних розмірів [32].

Вказана ситуація спостерігалась на отриманих нанокристалах сульфід кадмію. На рис. 1.6 представлена спектральна залежність оптичної щільності плівок, що містять частинки CdS, що утворилися через 1, 4, 8 і 12 хв від початку введення реагентів на 1-й стадії синтезу (криві 1-4), а також через 15 хв від початку 2-ї стадії синтезу (крива 5).

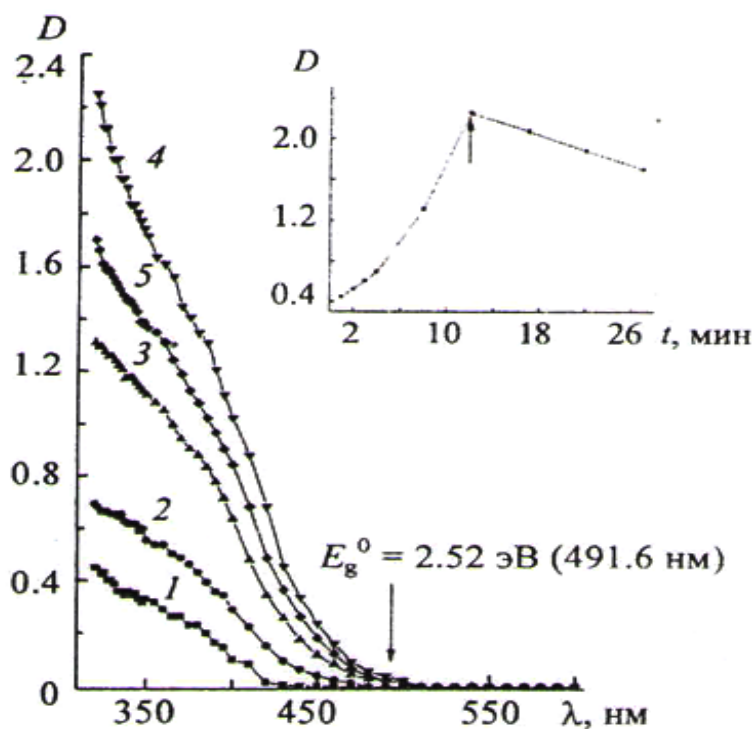


Рис. 1.6. Спектри поглинання нанокристалів CdS в залежності від часу синтезу: 1 (1), 4 (2), 8 (3), 12 (4), 27 хв (5); на вставці - залежність максимальної оптичної густини нанокристалів CdS від часу синтезу, стрілкою вказано момент припинення надходження реагентів в розчин [29]

В даному випадку концентрація желатинового розчину 5%, температура проведення синтезу дорівнювала 40°C. Видно, що край поглинання всіх представлених спектрів розташований в області енергій, більшої ніж ширина забороненої зони об'ємного сульфїду кадмію (2,52 еВ [33]). Факт утворення нанокристалів підтверджено спостереженням квантоворозмірного ефекту і електронно-мікроскопічними даними. Виявлено, що максимальна оптична густина зростає зі збільшенням кількості солей кадмію і сірки, що вводяться в реакційний об'єм. [34]

1.3. Люмінесценція напівпровідникових кристалітів Cd (SSe) в склі

Початкові дослідження напівпровідникових нанокристалів були проведені при використанні їх синтезу у силікатній матриці [21]. Вимірювання фотолюмінесценції зразків в роботі виконувалися при температурах 100 і 300 К. Потужність збудження He-Cd-лазера на поверхні зразків становила 3,0 мВт при діаметрі плями 10 мкм. Всі спектри люмінесценції були отримані в стаціонарних умовах після завершення всіх процесів.

За даними просвічуючої електронної мікроскопії вже при температурі відпалу 470°C в силікатній матриці утворювалися напівпровідникові нанокристали. При цьому, однак, їх розподіл, як за розміром, так і за об'ємом зразків був нерівномірним.

При підвищенні температури відпалу середні розміри кристалітів послідовно збільшувалися і становили 2,1 нм після відпалу при 470°C, 3,0 нм - при 500°C, 3,9 нм - при 550°C. Однак, середньоквадратичні відхилення в розподілах розмірів нанокристалів в експериментальних зразках були великі і становили 0,8-0,9 нм. При будь-якому з використаних режимів відпалу, нанокристали займали лише незначну частину повного обсягу зразків - не більше 3-4%, причому, при збільшенні температури відпалу концентрація самих нанокристалів послідовно зменшувалася ($\sim 1 \cdot 10^{19} - 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$).

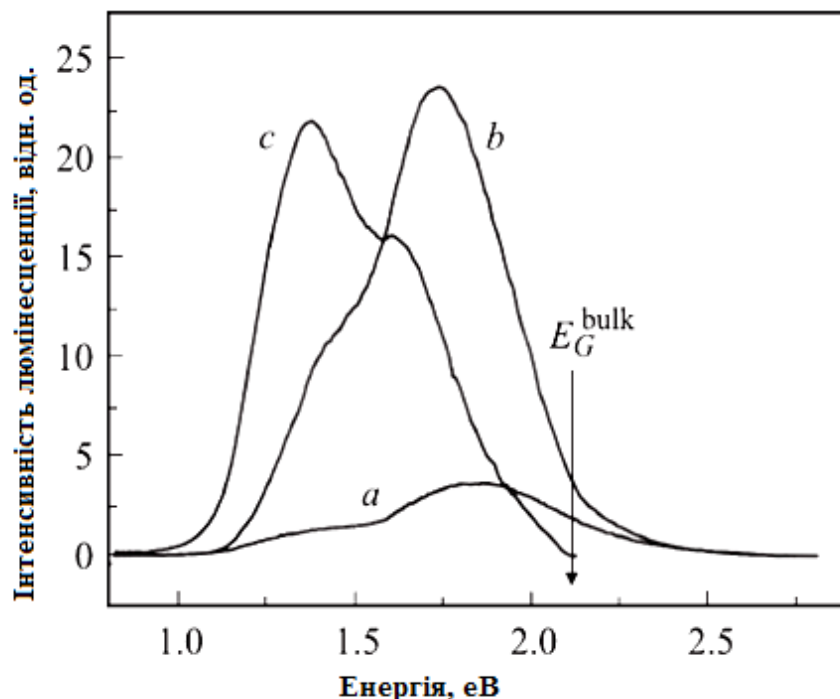
Нарешті, після відпалу при 550°C в структурі самої матриці з'являлися дефекти, пов'язані з неоднорідностями в складі скла. [35]

Після проведення формуючого відпалу, експериментальні зразки інтенсивно люмінесціювали в області 1,0-2,0 еВ (рис. 1.7). При аналізі цих спектрів необхідно брати до уваги, що квантово-розмірний ефект так зсував край оптичного поглинання в область високих енергій, що порушення структур ставало вже об'ємним, причому різним для структур з різними розмірами нанокристалів. Практично з цього випливало, що інтенсивності люмінесцентних смуг однієї природи в різних структурах можна порівнювати лише з відомою обережністю.

Як видно, спектр кожного зразка складається з двох широких смуг з максимумами при 1,84-1,62 і 1,38 еВ. Довгохвильова смуга спостерігалась для всіх зразків, в тому числі і для зразка-заготовки, що не піддавалося відпалу, де нанокристали ще не були сформовані, а положення її максимуму не залежало від температури відпалу. Це вказує на зв'язок відповідних випромінюючих центрів з дефектами в силікатній матриці. Короткохвильова ж смуга, очевидно, відноситься до кристалітів Cd (SSe). Її короткохвильовий край перебував при енергіях, що перевищували значення ширини забороненої зони об'ємного матеріалу, а максимум у міру укрупнення нанокристалів зміщувався до менших енергій: 1,84-1,73-1,62 еВ. Це узгоджується з тенденціями розмірного квантування і приблизно відповідає зміщенню краю смуги поглинання (рис.1.2). Однак, максимумами цих смуг перебувають при дуже низьких енергіях в порівнянні з значеннями, очікуваними для міжзонних переходів в нанокристалах відповідного складу з розмірами 2-5 нм, визначеними за допомогою описаних вище прямих вимірювань методами електронної мікроскопії ($\sim 2,3$ еВ).

У спектрах люмінесценції систем напівпровідникових нанокристалів, в широкозонних матрицях, в умовах розмірного квантування, крім випромінювальних переходів, між нижніми рівнями енергії вільних носіїв (екситонів), нерідко спостерігаються також широкі довгохвильові смуги,

пов'язані, по існуючим уявленням, з радіаційними процесами на дефектах інтерфейсу нанокристалів. Також встановлено вплив таких дефектів на кінетичні та нелінійні оптичні характеристики нанокристалічних структур. Однак детальні теоретичні трактування розглянутих явищ, як правило, залишаються гіпотетичними, що, зокрема, пов'язано з невизначеною фізичною структурою діючих дефектів[21].



*Рис. 1.7. Спектри фотолюмінесценції ($T = 100\text{K}$) зразків, отриманих в різних режимах формуючого відпалу: *a* - 470°C , 45 годин; *b* - 500°C , 20 годин; *c* - 550°C , 8 годин [21]*

Аналіз спектрального положення і форми смуг люмінесценції (рис.1.7) дозволяє зв'язати їх з радіаційними переходами на дефектах інтерфейсу напівпровідникових нанокристалів / силікатної матриці, або з внутрішніми дефектами нанокристалів. Значна ширина «дефектних» смуг ($\sim 0,4\text{ eV}$) вказує або на великий розкид енергій рівнів (визначається, ймовірно, і значною дисперсією розподілу розмірів нанокристалів в зразках), або на сильну електрон-фононну взаємодію для діючих локальних центрів. Відсутність в

спектрах люмінесценції випромінювальних переходів між рівнями розмірного квантування свідчить про велику концентрацію згаданих дефектів, що, очевидно, пов'язано з недоліками в технології приготування зразків. Згідно [36,37], при її удосконаленні число поверхневих дефектів може бути значно зменшено.

Для вивчення впливу розмірного квантування на властивості локальних центрів домішкових атомів слід вибрати домішку з яскраво індивідуальними оптичними спектрами, досить чутливими до різного роду збурень, властивості якої в об'ємних матеріалах були б добре відомі. Цим вимогам, в принципі, відповідають перехідні елементи. Їх оптичні спектри, як правило, представляють собою внутрішньоцентрові випромінювальні переходи між енергетичними рівнями відкритої для зовнішніх впливів d-електронної оболонки, штарковське розщеплення яких різними кристалічними полями суворо індивідуальне.

Нерідко для зазначених цілей використовується легування рідкоземельними елементами, яке в принципі менш придатне, оскільки оптично активна незаповнена 4f -електронна оболонка цих домішок сильно екранована зовнішніми 5s, p-електронами. Нарешті, рекомендовано, що для визначеності було б бажано спектрально розвести випромінювання нанокристалів і випромінювання за участю центрів домішкових атомів, а також враховувати реальні характеристики експериментальних установок для легування і спектрального аналізу вихідних зразків. [21]

Таким чином, питання отримання легованих нанокристалів в досліджених системах вимагає додаткового опрацювання.

1.4. Люмінесценція нанокристалів, отриманих методами колоїдної хімії

В роботі [25] наведені результати дослідження нанокристалів сульфід кадмію, які синтезовані методом колоїдної хімії. Дослідження фотолюмінесценції НК CdS проводилися за допомогою автоматичного

спектрально - люмінесцентного комплексу. Зразки збуджувалися світлодіодом з довжиною хвилі 380 нм при температурах 77 К і 300 К.

У спектрах люмінесценції досліджуваних зразків спостерігалися широкі смуги в області спектра від 450 нм до 800 нм (рис. 1.8).

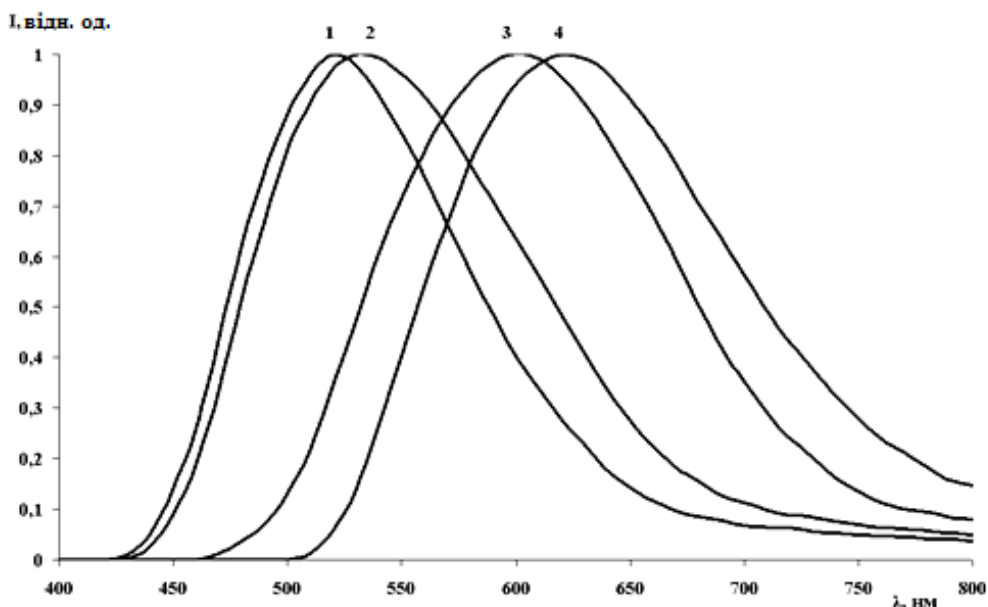


Рис. 1.8. Нормовані спектри люмінесценції НК CdS при 77 К: зразок № 1 (крива 1), зразок № 2 (2), зразок № 3 (3), зразок № 4 (4) [25]

З рисунку 1.8 видно, що при зменшенні розміру НК CdS від 6 нм (крива 4) до 4 нм (крива 1) спектри люмінесценції зсуваються в короткохвильову область. При цьому напівширина спектрів зменшується з 160 нм до 120 нм. Екситонна смуга люмінесценції, яка характерна для масивних кристалів сульфїду кадмію, в даних нанокристалах не спостерігалася.

При зменшенні температури вимірювання від 300 К до 77 К як форма спектрів, так і положення максимумів майже не змінюються. При цьому інтенсивність люмінесценції збільшується в 5-20 разів залежно від розмірів НК CdS [25]. На жаль, автори роботи [25] не дали повного аналізу спектра люмінесценції.

Спектр фотолюмінесценції отриманих авторами [28] НК CdS складається з інтенсивної і широкої оранжево-червоної хвилі (590-700 нм) і

дуже слабкої синьої хвилі (440-500 нм), яка локалізована на краю спектра поглинання. Шляхом збільшення рН до 11 за допомогою додавання NaOH крайова смуга фотолюмінесценції КТ CdS наночастинок була активована.

В результаті додавання NaOH можливе утворення захисного шару гідроксиду кадмію, який буде виконувати роль оболонки навколо ядра CdS. Після активації (нарощування оболонки), інтенсивність червоної смуги знижується, в той час як інтенсивність синьої сильно збільшується. Це продемонстровано на рис.1.9. Тут, крива 1 відноситься до спектра фотолюмінесценції свіжовирощених КТ сульфід кадмію, крива 2 - до спектра люмінесценції активованих колоїдів.

На рис. 1.10 показані спектри оптичного поглинання та спектри фотолюмінесценції активованих (з нарощеною оболонкою) КТ CdS плівок.

Тут відзначимо, що поглинання збільшується через сильне розсіювання світла в плівці. Це характерно шарам, виготовленим з поверхнево активних частинок.

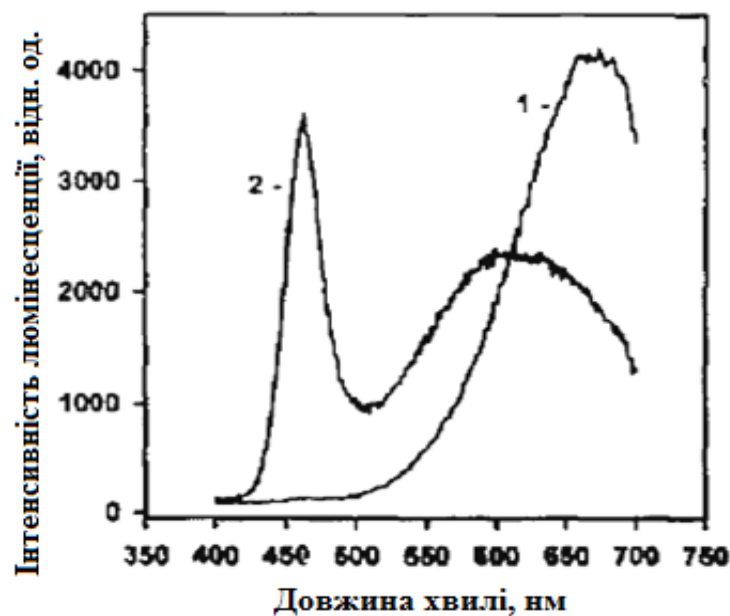


Рис. 1.9. Спектри фотолюмінесценції свіжовирощених КТ сульфід кадмію (крива 1), та активованих колоїдів (крива 2)[28]

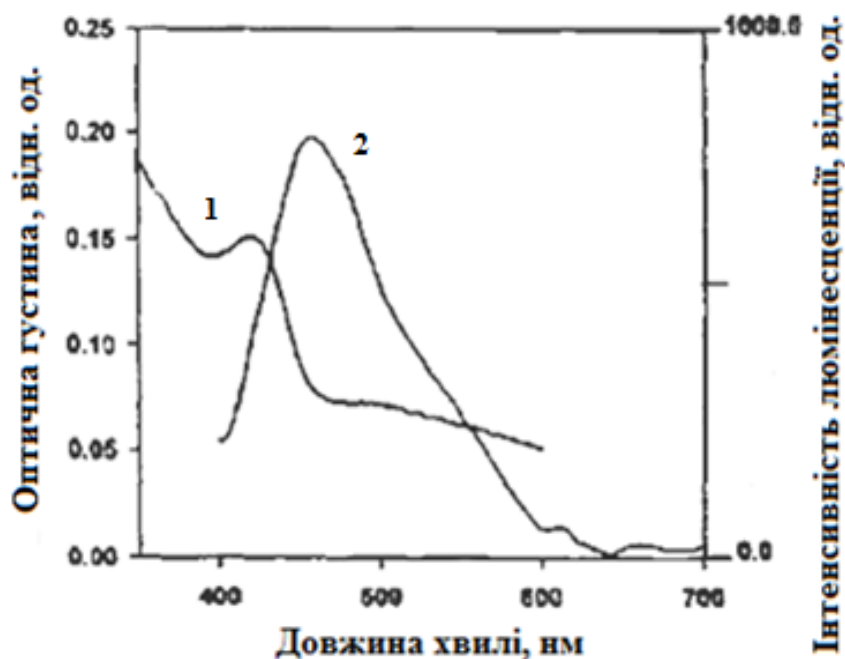


Рис. 1.10. Спектри оптичного поглинання (крива 1) та фотолюмінесценції (крива 2) активованих (з нарощеною оболонкою) КТ CdS[28]

В спектрах нанокристалів сульфід кадмію, описаних в роботі [29], спостерігаються смуги випромінювання, локалізовані в двох областях видимого діапазону. У короткохвильовій області реєструється смуга, обумовлена екситонним механізмом рекомбінації, а в довгохвильовій - смуга, пов'язана з дефектними станами [38]. Якщо положення максимуму екситонної люмінесценції визначається шириною забороненої зони нанокристалів, яка може бути визначена за спектрами поглинання, то положення максимуму довгохвильової смуги залежить ще і від енергії активації дефектів, відповідальних за рекомбінаційну люмінесценцію. Згідно стверджень авторів робіт [39,40], дрібні рівні більш чутливі до розмірної залежності, ніж глибокі. Це означає, що положення максимуму люмінесценції на глибоких центрах, не залежить від розміру частинки і має бути локалізовано при одних і тих же довжинах хвиль. Однак експериментальні дані цього не підтверджують. Аналіз літературних даних

показує, що положення максимуму довгохвильової люмінесценції може змінюватися в інтервалі 550-700 нм.

У припущенні, що люмінесцентні характеристики нанокристалів CdS так само, як і оптичні, можуть залежати від технології, зокрема від природи стабілізатора, були досліджені [29] спектри люмінесценції зразків, отриманих в желатинових розчинах з концентрацією 1, 3 і 5% (рис. 1.11).

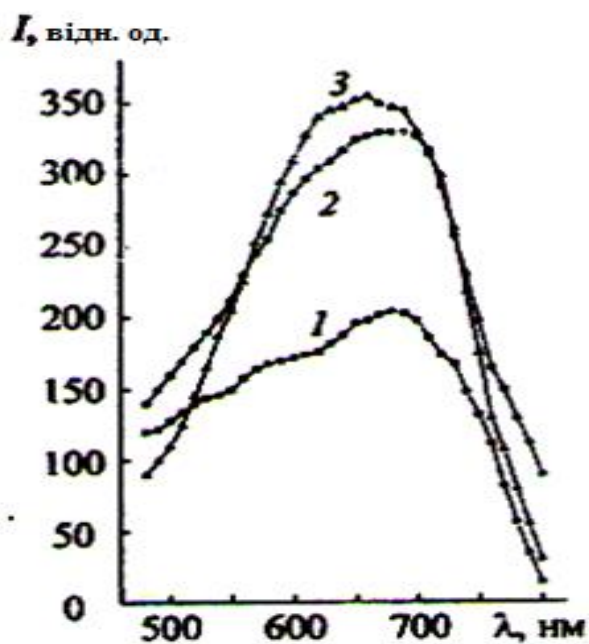


Рис. 1.11. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів CdS, отриманих за час синтезу 12 хв, в залежності від концентрації желатини: 1 (1), 3 (2), 5% (3) [29]

Видно, що спектри істотно розрізняються. Якщо при 1%-вій концентрації желатини спостерігається широка смуга фотолюмінесценції зі складним контуром (крива 1), то в міру збільшення концентрації (3 і 5%) напівширина смуги зменшується і основною стає смуга з максимумом при 660 - 670 нм (криві 2 і 3). Одночасно збільшується інтенсивність випромінювання. Автори пояснюють спостережувані особливості тим, що по мірі зростання кількості молекул желатини її захисні функції забезпечують утворення наночастинок з більш вузьким розподілом за розмірами.

1.5. Способи модифікації поверхні напівпровідникових квантових точок

Проблема, яка викликана необхідністю підвищення ефективності люмінесценції нанокристалів, обумовлена їх сильно розвиненою поверхнею. Квантовий вихід в даному випадку був нижче одного відсотка так як частинки в колоїдному розчині мали багато дефектних ділянок. Це власні дефекти (незкомпенсовані валентні зв'язки іонів Cd^{2+} і сірки S^-) і дефекти, що утворилися в результаті взаємодії зразка з навколишнім середовищем. Значить, щоб збільшити ефективність люмінесценції потрібно зменшити число поверхневих дефектів. Наприклад, в літературі описано два способи такої модифікації: активація частинок за допомогою осадження гідроксиду кадмію та фотоанодна корозія.

Автори досліджень [41] показали, що при зміні рН колоїдного розчину CdS від 6 до 10,5 - спектри поглинання (рис. 1.12), виміряні на пізніх стадіях зростання КТ CdS не залежать від величини рН. Проте, спектри, виміряні на ранніх стадіях синтезу, показують залежність поглинання від величини рН. Причому, найбільш вузьку дисперсію демонструє колоїд з рН = 8,2.

На цих зразках спостерігалась дуже слабка смуга люмінесценції в області від 500 нм до 700 нм. Тому, для того, щоб отримати більш ефективну люмінесценцію, була проведена активація - додавання NaOH. Активувалися зразки вже після виготовлення.

Активація колоїдів приводила до змін спектрів люмінесценції. Ці спектри зображені на рис.1.13. З експериментів стало очевидно, що після активації колоїду з вузьким розподілом за розмірами і вузькою смугою люмінесценції можуть бути отримані лише у відносно вузькому діапазоні рН_{поч.} Після активації люмінесценція збільшується, але її інтенсивність залежить від початкового значення рН розчину. Не дивлячись на те, що форма контура різна - положення максимуму локалізовано в короткохвильовій області.

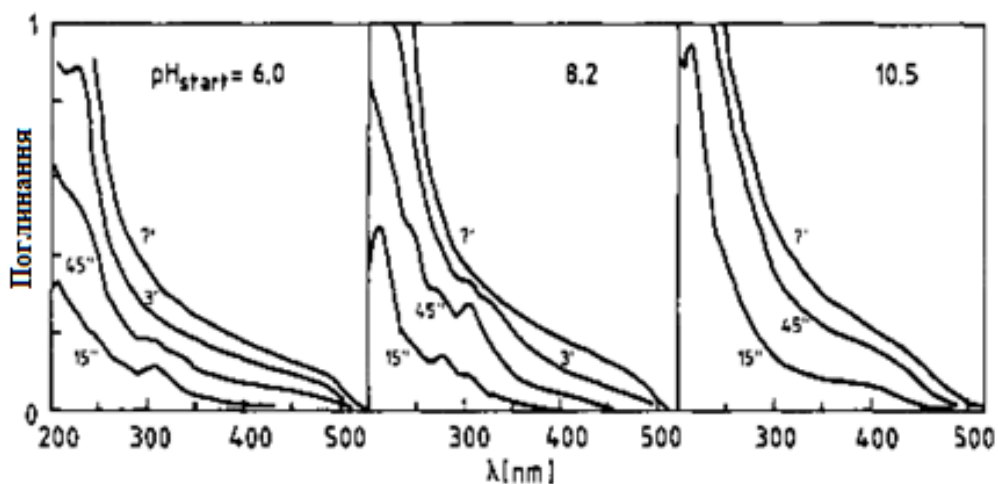


Рис. 1.12. Спектри поглинання розчину в різні моменти часу після осадження і з різними значеннями початкового рН [41]

З представленої гістограми (рис.1.14) видно, що при зменшенні рН середній розмір частинок збільшується.

На рисунку 1.15 представлені спектри поглинання і люмінесценції активованих колоїдів при різних значеннях рН. В даному випадку, зразки, отримані при рН = 8.1, 9 і 9.8 досліджувалися більш детально.

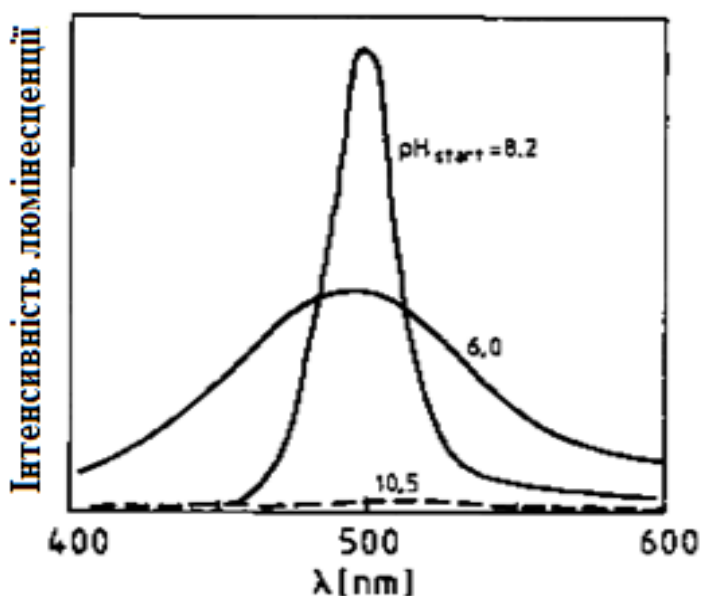


Рис. 1.13. Спектри люмінесценції розчину з різними значеннями початкового рН [41]

Помітна чітка залежність від величини рН, як спектрів поглинання, так і спектрів фотолюмінесценції. Також помітна кореляція спектрів поглинання з спектрами люмінесценції. Більш короткохвильовий максимум люмінесценції відноситься до зразків менших розмірів (криві a й a').

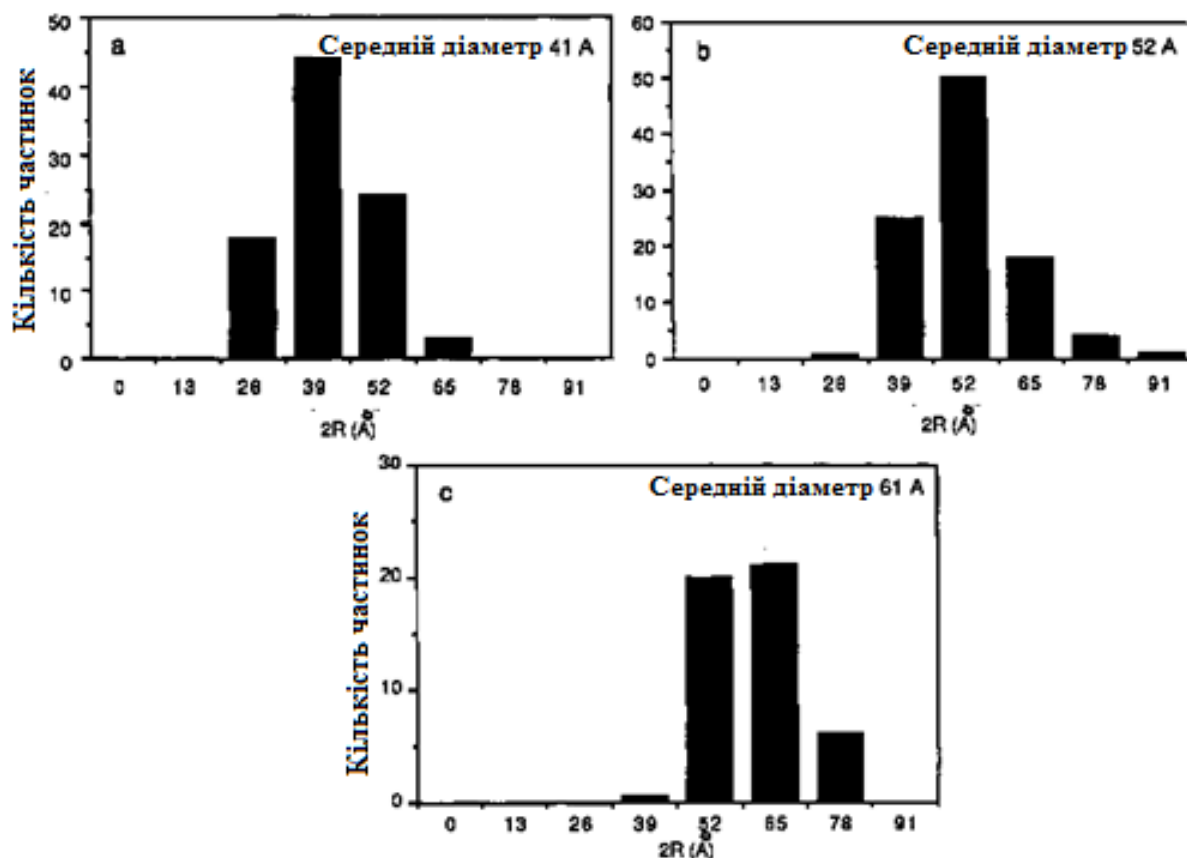


Рис. 1.14. Гістограми трьох активованих CdS колоїдів, з значеннями початкового $pH_{поч} = 9,8$ (а), $9,0$ (б), і $8,1$ (с) [41]

Характерно, що максимум смуги флуоресценції завжди позиціонувався на довжині хвилі, що відповідає точці перегину в спектрі поглинання. Цю точку можна легко визначити шляхом запису першої похідної спектру поглинання. Квантовий вихід був більше, ніж 50% у всіх трьох випадках.

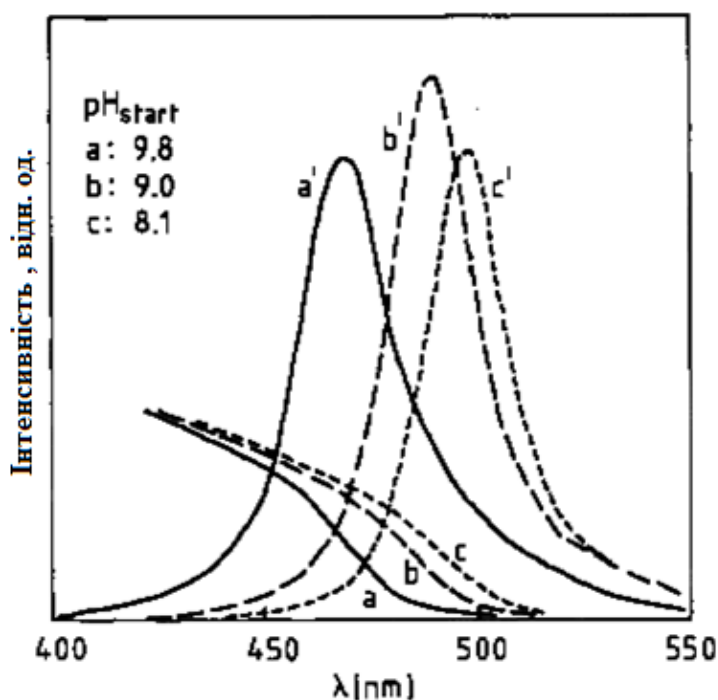


Рис.1.15. Спектри поглинання і люмінесценції активованих CdS колоїдів з значенням початкового $pH_{поч}$: 9.8 (а), 9.0 (б), та 8.1 (с) [41]

Було виявлено, що зменшення інтенсивності люмінесценції КТ залежить від кислотно-лужного складу колоїду. На малюнку 1.16 показано, як інтенсивність зеленої люмінесценції змінюється зі зміною рН. При величині рН, менше 9, інтенсивність швидко зменшується. На вставці до малюнка показана кінетика гасіння флуоресценції при різних значеннях рН. Видно, що зі зменшенням рН гасіння люмінесценції відбувається значно швидше.

Модифікацію поверхні КТ можна здійснити в результаті фотоанодної корозії [41]. Колоїд CdS розчиняється в аерованих розчинах при освітленні за рівнянням:



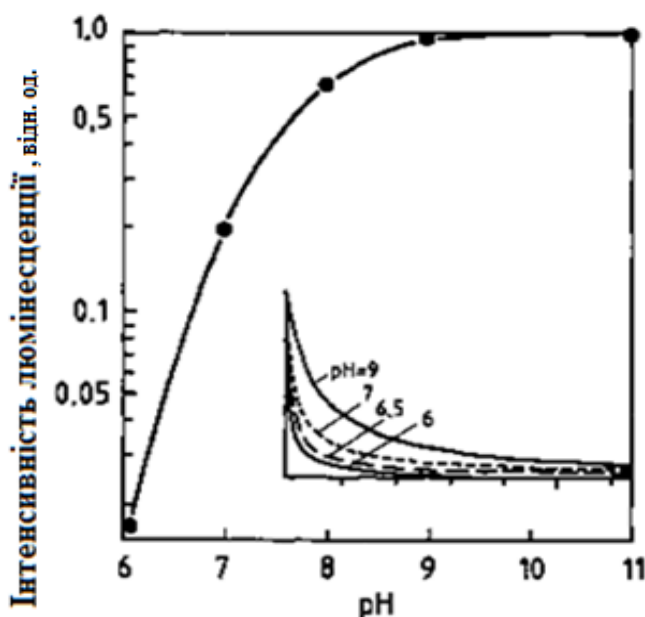


Рис.1.16. Інтенсивність люмінесценції активованого колоїду в залежності від рН. Вставка: кінетика гасіння флуоресценції при різних значеннях рН [41]

На рисунку 1.17 показано, як спектр поглинання змінюється при освітленні (послідовністю імпульсів 3 Гц від пікосекундного лазера (355 нм) протягом 10 хв) неактивованого золю. В результаті опромінення край смуги поглинання зміщується на 50 нм в сторону коротких довжин хвиль, що свідчить про зменшення розміру частинок. Так, як в результаті фотоанодного розчинення розмір частинок став менше, то на кривій поглинання видно характерний ефект розмірного квантування (криві, що відповідають 15 і 30 хв опромінення). Автори [41] повідомляють, що через 5 хв опромінювання, розчиняється приблизно половина нанокристалів CdS.

Спектри флуоресценції частинок також змінюються під час фотоанодного розчинення. Це показано на рис.1.18. Найпомітнішим, є формування порівняно вузької смуги поряд з початком абсорбції, коли частинки стають менше. Максимуми смуги зміщуються в бік більш коротких довжин хвиль зі збільшенням часу освітлення. Люмінесценція, яка локалізована в довгохвильової області зі збільшенням часу освітлення,

збільшується в інтенсивності і зміщується в більш короткохвильову область. Аналогічні спостереження були зроблені раніше зі зразками CdS стабілізованих діоксидом кремнію [41].

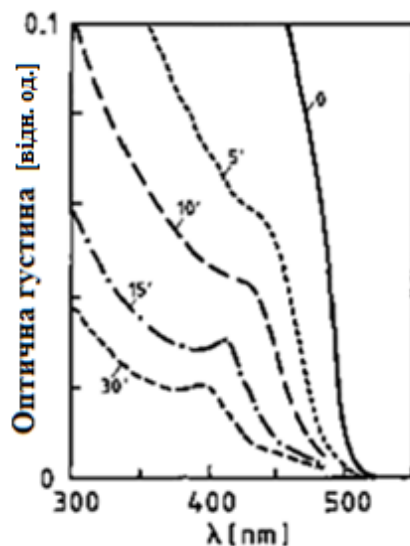


Рис.1.17. Спектр поглинання неактивованих розчинів CdS при опроміненні пікосекундним лазером[41]

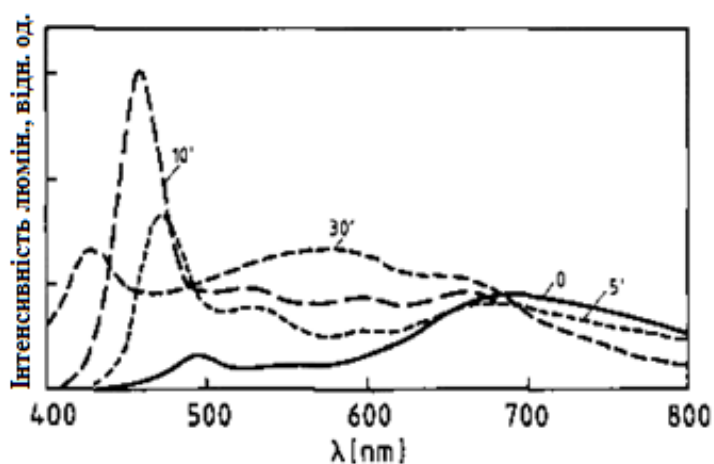


Рис.1.18. Спектр люмінесценції неактивованих розчинів CdS при опроміненні пікосекундним лазером[41]

Автори роботи [41], опираючись на отримані результати, стверджують, що активований CdS колоїд був більш стабільним при освітленні, ніж неактивований.

1.6. Поверхневий плазмонний резонанс в металах

В даній роботі представлені результати досліджень композитів на основі КТ сульфїду кадмію з плазмонними наночастинками срібла. З цього приводу нижче будуть приведені літературні дані щодо їх синтезу та властивостей. Плазмон - квазічастинка, що відповідає квантуванню плазмових коливань, які представляють собою колективні коливання вільного електронного газу. Він виникає в твердих тілах або поблизу їх поверхні в результаті колективних коливань електронів провідності щодо іонів [42].

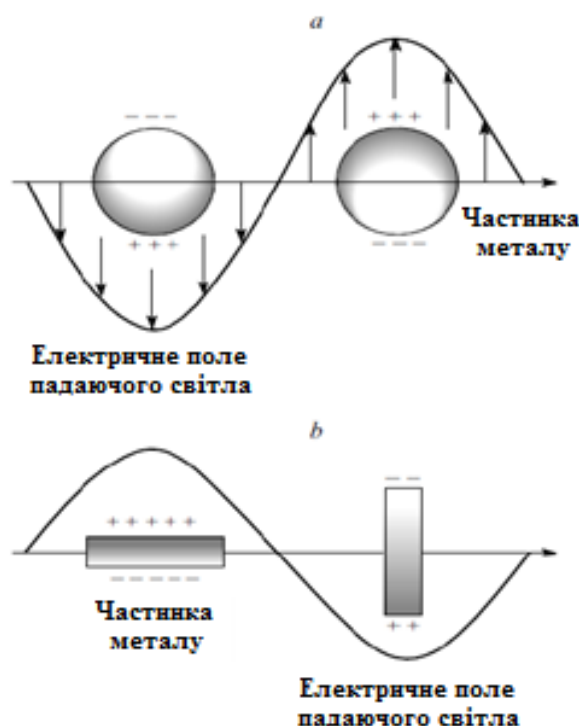


Рис. 1.19. Взаємодія електромагнітного випромінювання з металевими частинками (розмір частинок менше довжини хвилі падаючого випромінювання). *a* - сферична частинка, *b* - циліндрична частинка.

Відповідно до теорії електронного газу, електрони внутрішніх оболонок локалізовані поблизу атомного ядра, а електрони зовнішніх валентних

оболонки можуть вільно переміщуватися всередині металевої частинки, і обумовлюють, зокрема, високу електропровідність металів. Під дією змінного електричного поля світлового променя рухливі електрони провідності зміщуються. Якщо розмір частинки набагато менше довжини падаючого світла, то переміщення електронів призводить до виникнення диполя (рис. 1.19, а), що коливається з частотою збуджуючого електричного поля.

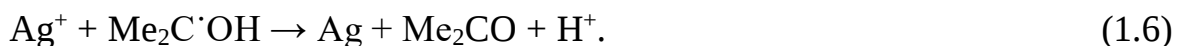
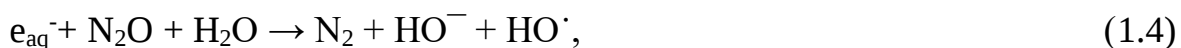
Якщо частота коливань падаючого світла збігається з власною частотою коливань електронів провідності поблизу поверхні частинки, то спостерігається резонансне поглинання і розсіювання світла, що називається поверхневим плазмонним резонансом (ППР). Коливальний диполь, що утворився поблизу поверхні при зміщенні електронів провідності, зазвичай називають поверхневим плазмоном. Для частинок несферичної форми або частинок, що знаходяться в неоднорідному оточенні, наприклад, закріплених на підкладці, різні орієнтації частинок по відношенню до падаючої світлової хвилі нерівноцінні. Наприклад, для циліндричних частинок частоти ППР для коливань диполів, індукованих вздовж і поперек осі циліндра (рис 1.19, б), розрізняються, що призводить до появи в спектрі двох смуг ППР. [43]

1.7 Синтез та оптичні властивості наночастинок срібла

Існує досить багато методів синтезу НЧ. Розглянемо традиційний метод - цитратний (Туркевича). Його переваги: простота отримання, доступність реагентів, нетоксичність для біологічних організмів, сферична форма одержаних НЧ з вузьким розподілом за розмірами[44].

У 1951 р Туркевич з співавторами [45] описав спосіб отримання гідрофільних НЧ золота, який полягав у відновленні золотохлороводневої кислоти цитратом натрію при кип'ятінні у водному розчині. Отримані таким чином НЧ мали сферичну форму, вузький розподіл за розмірами і середній діаметр 20 ± 1.5 нм. Надалі метод Туркевича був застосований для отримання НЧ срібла. На відміну від сферичних НЧ золота, НЧ срібла з діаметром

агрегатів різної форми в діапазоні 60-200 нм. Метод Туркевича цікавий тим, що цитрат-аніон одночасно є і відновником, і стабілізуючим агентом, що ускладнює підбір його оптимальної концентрації. Її зміна впливає одночасно на швидкість відновлення, процесу росту і нуклеації частинок. Крім того, продукти окислення цитрат-аніону (ацетондікарбонова та ітаконова кислоти) можуть адсорбуватися на поверхні НЧ і також впливати на їх подальше зростання. Для з'ясування стабілізуючої ролі цитрат-аніону проводять відновлення солі металу в умовах, коли цитрат не відновлює іони металу (наприклад, при кімнатній температурі). Такий процес був здійснений Хенгліяном [46]. В якості відновника виступали гідроксіалкільні радикали, які утворюються *insitu* при γ -радіолізі (^{60}Co , $9.3 \cdot 10^4$ Радій $\cdot$ ч $^{-1}$) водного розчину ізопропілового спирту, що містить N_2O і AgClO_4 :



Сольватований електрон, радикали $\text{H}^\cdot$ і $\text{HO}^\cdot$ не взаємодіють з цитрат-іоном, який є лише «спостерігачем» реакції відновлення, але відіграє важливу роль в стабілізації утворених частинок. При низьких і високих концентраціях цитрату ($5 \cdot 10^{-5}$ и $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, відповідно) утворюються великі і дефектні агрегати срібла діаметром 15-30 нм; навпаки, при проміжній концентрації стабілізатора (в діапазоні $(1-5) \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) утворюються сферичні НЧ з вузьким розподілом за розмірами (діаметром 8-11 нм). Наведені факти дозволили зробити висновок про різні механізми зростання НЧ в описаних умовах і вирішальний вплив цитрату на механізм процесу.

Досить високий стандартний потенціал відновлення пари $\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0$ ($E^\circ = 0.799$ В) утворює відносно повільну реакцію (1.6), але її швидкість достатня, щоб успішно конкурувати з реакціями гасіння гідроксіалкільних радикалів в розчині при встановленій дозі опромінення. В роботі [46] запропоновані два альтернативних механізми зростання частинок (рис.1.20).

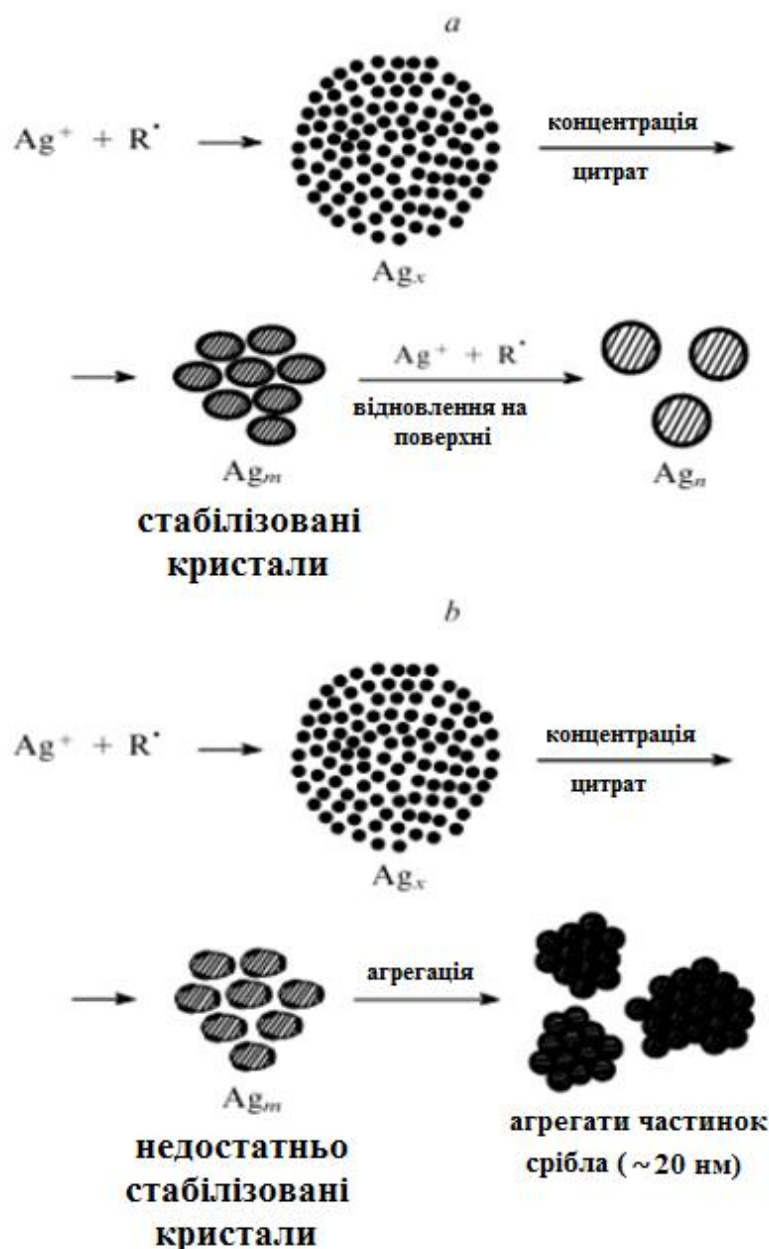
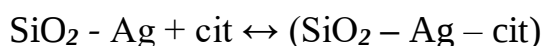


Рис.1.20. Механізми зростання НЧ срібла, стабілізованих цитрат-аніоном. Ag_x – кластери срібла ($< 1 \text{ нм}$), Ag_m – первинні частинки, стабілізовані цитратом ($\sim 1 \text{ нм}$), Ag_n – кінцеві частинки, $\text{R}^\cdot$ – відновлюючі радикали. Концентрація цитрату $5 \cdot 10^{-5}$ чи $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (а), $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (б).

Якщо концентрація цитрату невелика, його стабілізуючої дії виявляється недостатньо, щоб перешкоджати процесу агрегації кластерів, що веде до утворення НЧ більшого діаметра. У разі великої концентрації цитрату іонна

сила досягає досить високих значень, щоб дестабілізувати цитратний шар, і це також веде до коагуляції. Цікавий механізм росту НЧ при проміжних концентраціях цитрату - $(1-5) \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л⁻¹, - коли здійснюється найбільш надійна стабілізація кластерів і їх коагуляція практично не відбувається (див. Рис. 1.20, а). Частинки також продовжують рости, але по іншому механізму: зростання відбувається в результаті відновлення іонів срібла на поверхні кластера. Після формування зародкового кластера він росте поступово. Утворені за таким механізмом НЧ срібла не схильні до агрегації, мають сферичну форму і вузький розподіл за розмірами.

Спектральні дані показали, що ступінь відновлення іонів срібла залежить від концентрації цитрату, а також від часу кип'ятіння розчину. При молярному співвідношенні $[Ag]:[cit] = 1:1$ ($c(AgNO_3) = 1$ моль $\cdot$ л⁻¹) максимальний ступінь відновлення досягається за 40 хв, а при $[Ag]:[cit] = 1:5$ – за 15 мин. Для розрахунку константи зв'язування цитрат-аніону з поверхнею НЧ срібла було спектрально вивчено взаємодію цитрат-аніонів з срібними НЧ, адсорбованими на колоїдних частинках силікагелю. Наявність в спектрі поглинання двох максимумів з $\lambda = 380$ нм, що відповідає НЧ з «голою» поверхнею, і $\lambda = 410$ нм, що відповідає наночастинкам з хемосорбованим цитрат-іоном, а також ізобестичній точці дозволило говорити про існування рівноваги



з константою $K = 220$ л $\cdot$ моль⁻¹. Методи імпульсного радіолізу для вивчення механізмів росту НЧ срібла підтвердили результати попередніх досліджень цієї проблеми. [47-50].

Характерною рисою металевих НЧ є сильна і специфічна взаємодія з електромагнітним випромінюванням. Високо дисперсійні золі металів, як правило, інтенсивно пофарбовані, причому забарвлення золю залежить від розміру частинок і є різним в розсіяному і прохідному світлі. Не випадково першим практичним застосуванням НЧ було виготовлення пігментів для фарбування скла і кераміки.

Оптичні властивості НЧ срібла залежать, як від характеристик індивідуальних частинок (їх розміру, форми і складу, наявності та структури адсорбційних шарів) [51], так і їх оточення, в тому числі і від способу просторового впорядкування частинок. Характерною особливістю спектрів поглинання і розсіяння металевих НЧ розміром більше 2 нм є присутність інтенсивної і широкої смуги у видимій області (рис. 1.21).

Так як поблизу поверхні НЧ формуються області позитивного і негативного заряду в результаті зсуву електронів провідності, то виникає поляризація навколишнього середовища, в якій знаходиться частинка металу. Така поляризація призводить до зменшення величини і частоти коливань індукованого диполя і в результаті, ППР зсувається в довгохвильову область. Чим більше здатність навколишнього середовища до поляризації, тобто чим більше діелектрична проникність навколишнього середовища (ϵ_m), тим ці ефекти більш виражені.

Щоб кількісно розрахувати положення максимуму і ширину смуги ППР, необхідно знати діелектричну проникність срібла (ϵ). У загальному випадку для ізотропного матеріалу параметр ϵ є комплексною величиною і залежить від частоти змінного електричного поля (ω):

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega).$$

Залежності дійсної і уявної частин діелектричної проникності срібла від довжини хвилі падаючого випромінювання наведені на рис.1.22. У срібла, на відміну від інших металів, в яких також можливе порушення плазмонних коливань, уявна частина діелектричної проникності, що відповідальна за дисипацію енергії електричного поля, невелика. Тому ефективність срібла висока.

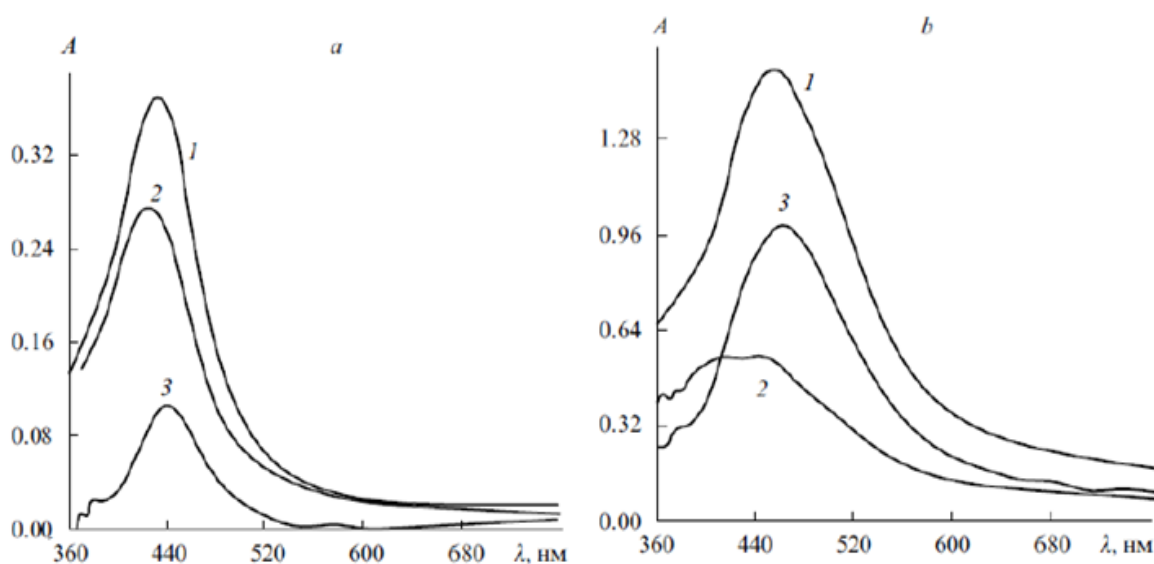


Рис 1.21. Спектри екстинкції (1), поглинання (2) і розсіювання (3) НЧ срібла з середнім розміром 44 (а) і 76 нм (b).

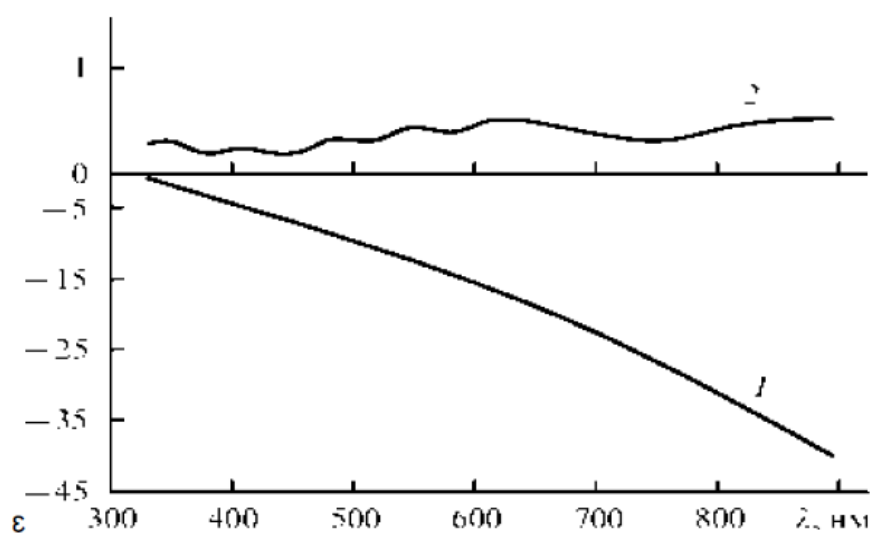


Рис.1.22. Залежності дійсної (1) і уявної (2) частин діелектричної проникності срібла від довжини хвилі падаючого випромінювання.

Сумарний перетин поглинання і розсіяння світла частинкою (C_{ext}), відповідно до теорії Мі, дорівнює:

$$C_{\text{ext}} = \frac{24\pi^2 \varepsilon_M^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_M)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (1.7)$$

де ϵ_m – діелектрична проникність середовища (її дійсна частина, уявною часто при виведенні можна знехтувати), λ – довжина хвилі падаючого світла. Якщо врахувати, що ϵ_2 для срібла слабо залежить від довжини хвилі (див. рис. 1.22), то при виконанні умови $\epsilon_1 = -2\epsilon_m$ настає резонансне зростання інтенсивності поглинання світла.

Експериментальні дані свідчать, що поряд з посиленням поглинання при збільшенні розміру срібних частинок спостерігається збільшення ширини і зсув максимуму смуги ППР в довгохвильову область (рис.1.23) [52].

Вплив розміру частинок на локалізацію і ширину смуги ППР пов'язано з тим, що діелектрична проникність срібла залежить від розміру часток.

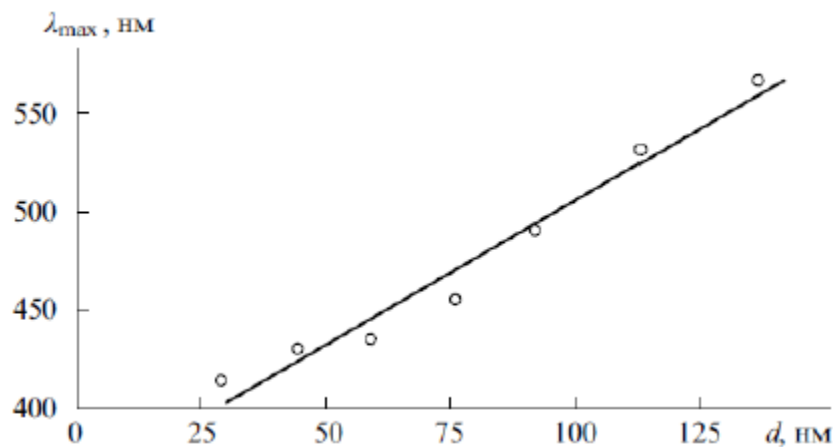


Рис.1.23. Залежність положення максимуму смуги поглинання від діаметра частинок срібла.

В спектрі поглинання циліндричних НЧ присутні дві смуги ППР, що відносяться до диполів, які коливаються вздовж і поперек осі циліндра, - подовжньому і поперечному плазмонів відповідно. З подовженням циліндра, при фіксованому діаметрі основи, смуга поглинання для поперечного плазмона зсувається в короткохвильову область і її інтенсивність зменшується, а смуга ППР подовжнього плазмона зміщується в довгохвильову область і її інтенсивність зростає [53]. Деякі особливості спостерігаються при взаємодії світла з сильно витягнутими металевими

наностержнями - нанодротоми, довжина яких порівняна або перевищує довжину хвилі падаючого світла. У цьому випадку значення напруженості електричного поля падаючого світла на кінцях нанодрота істотно розрізняються, тому диполь, індукований на одному з кінців, викликає поляризацію прилеглих ділянок нанодрота, і замість локалізованого в просторі диполя що коливається, на металевій поверхні виникає хвиля, що біжить, яка поширюється від одного кінця нанодроту до іншого [53].

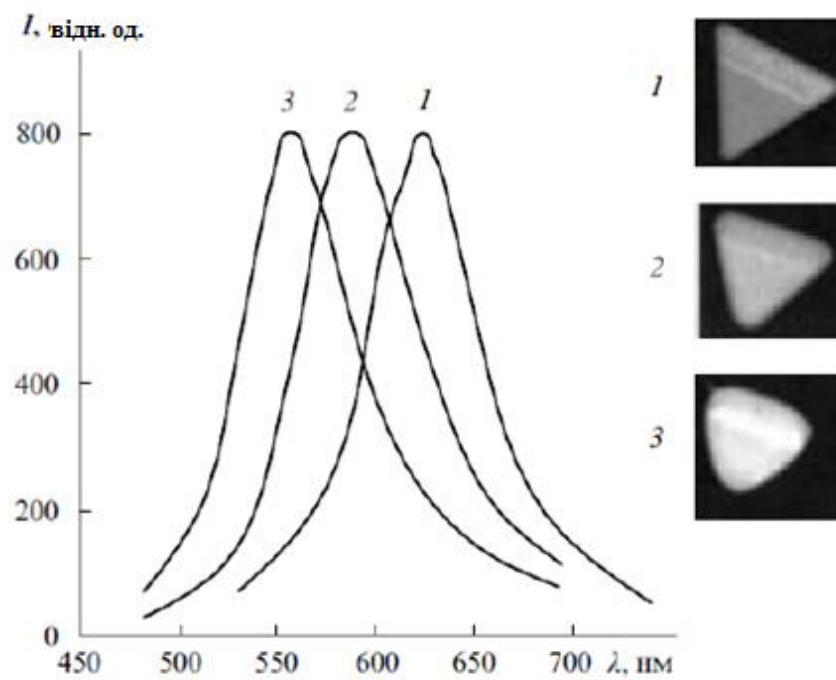


Рис.1.24. Спектри розсіювання правильних і округлених нанотрикутників.[44]

Така ж хвиля, яку зазвичай називають поверхневим плазмонним поляритоном, утворюється і при дії світла на ланцюжок наносфер срібла, що контактують. Якщо світло падає тільки на один кінець нанодроту (таке можливо, наприклад, при опроміненні лазером), то хвиля, що біжить, дійшовши до іншого кінця, індукує утворення коливального диполя, який випромінює світло тієї ж довжини хвилі, що і падаючий. Таким чином, срібні нанодроти і ланцюжки наносфер можуть служити ефективними хвилеводами

в оптичних нанопристроях. Зміна форми НЧ, зокрема поява гострих кутів, викликає найбільш значні зміни спектра поглинання (рис.1.24). [54,55]

Розглянемо особливості флуоресценції поблизу поверхні НЧ срібла. Збільшення інтенсивності електричного поля поблизу поверхні при порушенні поверхневого плазмона призводить і до збільшення інтенсивності спектрів флуоресценції (рис.1.25).

Посилення флуоресценції молекул, адсорбованих на поверхні НЧ срібла або хімічно пов'язаних з нею, спостерігається при збігу довжини хвилі, відповідної ППР, і довжини хвилі збудження флуоресценції. Це узгоджується з тим, що експериментальна залежність коефіцієнта посилення флуоресценції від розміру НЧ срібла, має максимум при збігу зазначених довжин хвиль.

При флуоресценції адсорбованих на сріблі молекул часто спостерігається збільшення швидкості згасання флуоресценції.

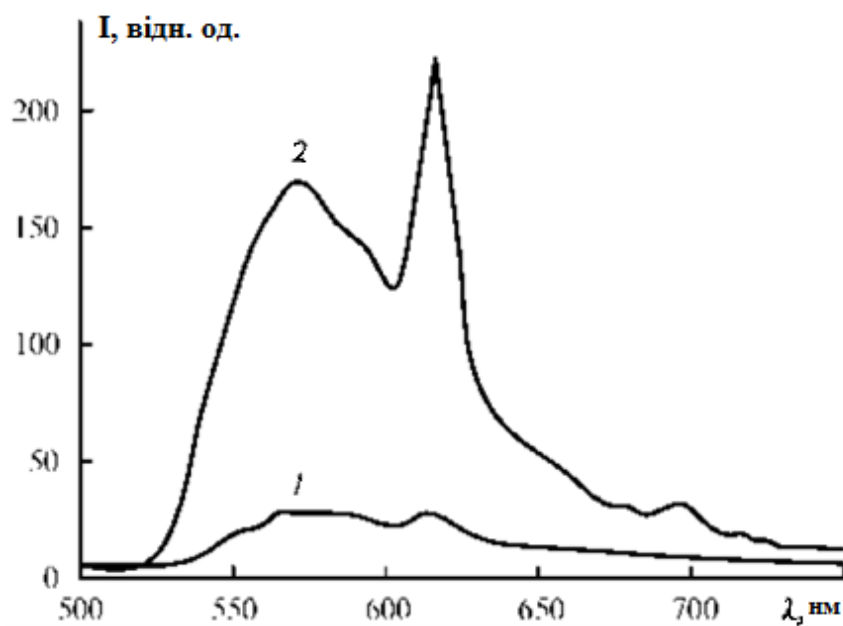


Рис.1.25. Спектри флуоресценції комплексу EuCl_3 з тетрацикліном, нанесеного на скляну підкладку (1) і підкладку, покриту срібною плівкою товщиною 30 нм (2). [44]

Причина цього явища - взаємодія флуоресціюючої молекули та срібної частинки, особливо при знаходженні флуорофора поблизу поверхні металу.

При взаємодії електронних рівнів частинки срібла з молекулою адсорбату полегшується процес переходу між збудженим і основним станами флуоресціюючої молекули, і скорочується час життя збудженого стану, що й призводить до спостережуваного на досвіді швидкого згасання флуоресценції [51].

При співпадінні енергії збудження поверхневого плазмона, з енергією переходу молекули із збудженого стану в основний, можлива передача збудження наночастинці срібла, з подальшою флуоресценцією. Це явище експериментально спостерігалось на плівках і на НЧ срібла [44]. Флуоресценція НЧ срібла в присутності адсорбата може спостерігатися при низькій потужності збуджуючого випромінювання, в той час як власна фотолюмінесценція НЧ в області 550-650 нм проявляється при потужностях 30 - 100 Вт · см⁻¹ [56].

Скорочення часу життя збудженого стану сприяє збільшенню фотостабільності флуоресціюючої молекули, оскільки фотохімічним перетворенням піддається, головним чином, збуджений стан.

Висновки до розділу 1

Аналіз літературних даних за останні десятиліття показав, що активне дослідження нанокристалів CdS і наноструктур на їх основі зумовлено унікальним поєднанням їх люмінесцентних і оптичних властивостей, які широко застосовуються в різноманітних технологічних процесах, таких як виготовлення сонячних елементів, світлодіодів, точкових транзисторів, світлофільтрів та біосенсорів. Підвищений інтерес до наночастинок CdS обумовлений виникненням «квантово-розмірних ефектів», які безумовно роблять унікальними оптичні, структурні, адсорбційні та інші характеристики цього матеріалу.

В літературі наведені численні дані щодо способів отримання напівпровідникових нанокристалів і впливу умов синтезу на їх властивості. Проте, з аналізу цих даних випливає висновок про недовідоме вивчення

питань щодо впливу рН розчинів на оптичні і люмінесцентні властивості, щодо впливу співвідношення компонентів реакції, що зрештою визначає стехіометрію атомів КТ. Для контрольованого синтезу методом колоїдної хімії напівпровідникових нанокристалів A_2B_6 , зокрема КТ сульфід кадмію, необхідно використати термодинамічний підхід з урахуванням умов гідролізу компонентів реакції. Доцільним є науково – обґрунтоване передбачення появи відповідних дефектів при запланованих умовах синтезу в отриманих нанокристалах.

Літературні дані щодо синтезу НЧ срібла свідчать про розробку численних способів їх отримання, різних розмірів і структурних форм. Це стосується цитратного методу. На сьогоднішній день цей метод є найбільш поширений. Проте, внаслідок використання параметрів синтезу, чутливих до процесів утворення наночастинок, дослідження їх технології продовжуються. Проблемним залишається питання стабільності фізичних характеристик, отримання різних форм наночастинок, підвищення ефективності плазмонного резонансу.

Питання розробки та вивчення основних властивостей функціональних матеріалів на базі композитів на основі нанокристалів є також маловивченими. Сформульовані критерії для досягнення покращення випромінювальних характеристик композитів. Проте не достатньо приділяється уваги розширенню кола нових функціональних матеріалів. Таким чином, поєднання оптичних і люмінесцентних властивостей КТ сульфід кадмію з фізико-хімічними та оптичними властивостями барвників і наночастинок срібла є актуальним, як з фундаментальної, так і прикладної точки зору.

РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КВАНТОВИХ ТОЧОК CdS

Квантові точки напівпровідників мають ряд характерних особливостей, пов'язаних з їх розмірами. Оптичні та електронні властивості таких напівпровідників істотно відрізняються від таких для макрокристалічної речовини і залежать від розміру частинок, це – так званий ефект розмірного квантування. Змінюючи розміри таких напівпровідників можна змінювати їх оптичні, електричні та структурні властивості.

В розділі представлені результати дослідження про вплив процесу синтезу квантових точок сульфід кадмію колоїдно-хімічним методом у водному розчині желатини на їх оптичні і люмінесцентні властивості. Показано, що для розуміння механізму утворення дефектів в КТ CdS при їх синтезі в водних розчинах солей потрібно враховувати результат протікання процесу гідролізу і залежність його продуктів від величини рН розчину та від концентрації іонів кадмію та сірки в розчині. Також проілюстровано вплив «старіння» нанокристалів сульфід кадмію на їх оптичні та люмінесцентні властивості.

Показано, що контур смуги люмінесценції залежить від співвідношення вихідних компонентів реакції синтезу, що проявляється у стехіометричному складі власних дефектів поверхні КТ. На підставі розрахунку молярної концентрації компонентів гідролізу солі кадмію $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, зроблено висновок про тип власних дефектів, які обумовлюють спостережуваний спектр фотолюмінесценції КТ CdS. Та встановлено вплив концентрацій кадмію і сірки на розмір та дисперсію розміру КТ CdS.

2.1. Методика колоїдно-хімічного синтезу КТ CdS

Рідкофазні методи є простими, високопродуктивними і не вимагають складного технологічного обладнання. Ці методи дозволяють формувати різні одно- і багатокомпонентні оксидні покриття, що характеризуються високою прозорістю і однорідністю. Технологічність, економічність і

універсальність рідинних методів визначає їх високу інвестиційну привабливість.

Теоретичною основою рідинних методів отримання оптичних наноматеріалів є сучасні уявлення фізичної та колоїдної хімії. Формування наночастинок здійснюється в рідкій фазі при певних умовах технологічного процесу: хімічний склад рідини, її температури, наявності спеціальних домішок, тривалості процесів і т.д.

До числа найбільш поширених рідинних способів отримання наноматеріалів відносяться золь-гель методи, метод осадження наночастинок з рідкої фази, полімерно-сольовий метод.

При виборі рідинних методів отримання наноматеріалів необхідно враховувати ряд важливих обставин:

1) У більшості рідинних методів вихідні реактиви повинні бути розчинні у використовуваному розчиннику. Так як у багатьох випадках в якості розчинника використовується вода або водні розчини з іншими полярними розчинниками, то в якості вихідних компонентів використовуються водорозчинні солі металів і легкогідралізовані органічні сполуки.

2) При використанні рідинних методів синтезу необхідно суворо дотримуватись заходів техніки безпеки, особливо при роботі з летючими, токсичними та легкозаймистими речовинами.

3) У багатьох випадках в процесі синтезу розчин що формується є колоїдним. Властивості і структура такого розчину залежать від особливостей його отримання і в більшості випадків мають обмежену тимчасову стабільність. Ця обставина визначає додаткові вимоги до контролю всіх умов технологічного процесу, невиконання яких може призвести до поганої відтворюваності отриманих результатів.

4) При виділенні наночастинок з розчинів (відділення осаду; концентрування розчину) відбувається їх зближення, часто приводить до мимовільної агрегації і формування більш великих утворень.

Процеси формування наночастинок в рідкій фазі здійснюються як при кімнатній температурі, так і при підвищених температурах. При цьому в якості розчинників використовуються як полярні рідини - вода, спирти, їх суміші, так і неводні неполярні розчинники. У деяких випадках процес формування наночастинок рідинними методами здійснюється в атмосфері інертних газів. Напівпровідникові частки, одержувані при підвищених температурах в неполярних розчинниках, характеризуються високими люмінесцентними властивостями. [57]

До числа найбільш поширених рідинних способів отримання наноматеріалів відносяться золь-гель методи, метод осадження наночастинок з рідкої фази, полімерно-сольовий метод.

Розглянемо золь-гель метод отримання наночастинок. Золь-гель метод синтезу є дуже поширеним рідинним методом синтезу різних наноматеріалів [58]. Цікаво відзначити, що перші документовані спроби навмисного отримання гелів полікремнієвої кислоти відносяться до 1640 року, коли Ван-Гельмонт, сплавляючи кремнезем з надлишком соди, приготував розчин в воді. При дії кислоти на такий розчин відбувалося виділення білого аморфного осаду [59]. У 1648 році Йоганн Глаубер отримав гель полікремнієвої кислоти при дії на розчин рідкого скла солей різних металів. Він тоді марно намагався знайти застосування цього процесу, що було обумовлено низьким рівнем розвитку промисловості. Найбільш широке практичне застосування золь-гель процес отримав ще в середині минулого століття як ефективний метод для промислового виробництва різних оптичних покриттів [57].

Основу золь-гель методу отримання матеріалів складають фізико-хімічні процеси утворення гелів з розчинів вихідних компонентів.

Золь-гель метод включає в себе такі найважливіші стадії:

1. Створення колоїдного розчину (золю).
2. Формування гелю.
3. Сушка гелю.

4. Термообробка гелю і його спікання.

Напівпровідникові квантові точки є перспективними матеріалами для застосування в різних областях оптики, фотоніки, оптоелектроніки, сонячної енергетики.

В якості вихідних матеріалів для синтезу використовуються як елементоорганічні, так і неорганічні сполуки. По економічним та екологічним причинам для практичного застосування доцільно використовувати в якості вихідних матеріалів для отримання наночастинок сульфідів металів недорогі і екологічно безпечні неорганічні сполуки, такі як розчинні сульфіді і солі металів.

Стабільність і властивості золів квантових точок залежать від їх хімічного складу і концентрації, типу розчинника, а також типу і змісту стабілізуючого компонента. Структура і властивості колоїдних матеріалів, що знаходяться в метастабільному стані, залежать і від умов їх отримання на всіх стадіях синтезу. Тому для їх практичного використання важливо враховувати вплив умов синтезу на властивості цих матеріалів.

Стабілізовані золі напівпровідникових квантових точок можуть бути використані в якості рідких люмінесцентних середовищ для біомедичних та інших додатків, компонентів різних функціональних оптичних композитів, плівкоутворюючих розчинів. [57]

Досліджувані нанокристали сульфіді кадмію були отримані хімічним методом з розчинів солей кадмію (нітрат кадмію) і сірки (сульфід сірки) в колоїдному розчині желатини. Утворення частинок CdS відбувається в результаті обмінної реакції:



Для отримання КТ CdS хімічним методом необхідно виконати два етапи синтезу.

Перший етап: приготування розчинів сульфіді натрію з концентраціями - 0.25 М; 0,5 М; 1 М; 1,5 М; 2 М, та нітрату кадмію з концентраціями - 0.25

М; 0,5 М; 1 М; 1,5 М; 2 М. Також приготування стабілізатора, в якості якого використовували 5% фотографічну желатину.

Другий етап: проведення реакції в розчині желатини. Реакція проводилася при температурі 40⁰С. До 100 мл розчину желатини по краплинах додавалося 20 мл розчину нітрату кадмію. Далі ємність з отриманим розчином розміщали на піч-мішалку з температурою близько температури реакції (40⁰С). Використання електромагнітної мішалки обумовлено тим, що забезпечити взаємодію компонентів реакції. На наступному етапі в розчин додавався сульфід натрію, дуже повільно з постійною швидкістю (1 крапля в секунду). Реакція проводилася протягом 15 хвилин при безперервному помішуванні. Після чого, однакова кількість розчину (3 мл) наливається в кювету та відбувається полімеризація при кімнатній температурі. Для зберігання зразки розміщуються у холодильнику ($\approx 3-4^{\circ}\text{C}$). Під час синтезу всі описані технологічні чинники підтримувалися постійними для вивчення впливу зміни концентрації вихідних реагентів на властивості одержуваних зразків. За зовнішнім виглядом зразки відрізнялися за кольором: від блідо-жовтих при малих концентраціях іонів сірки до яскраво-оранжевого при великих концентраціях.

Спектри оптичного поглинання вимірювалися на спектрофотометрі СФ-26 в області довжин хвиль від 320 нм до 600 нм. Для зменшення похибки, пов'язаної з впливом розсіювання світла, в короткохвильовій області (320-360 нм) використовувався світлофільтр УСФ-2, який відтинав видиму область спектра. Похибка вимірювання не перевищувала $\pm 1\%$. Люмінесценція збуджувалася імпульсним лазером LCS-DTL-374QT з довжиною хвилі світла 355 нм. Потужність лазера - 35 мВт.

2.1.1. Оптичні та люмінесцентні властивості КТ CdS

У даній роботі досліджувалися спектри люмінесценції зразків, отриманих при різних технологічних умовах. Звертає на себе увагу той факт, що контури смуг є не елементарними. На рисунку 2.1 представлені спектри

люмінесценції п'яти зразків НК CdS, вирощених при різних технологічних умовах. Видно, що в спектрах люмінесценції досліджених зразків присутні різні смуги з різними максимумами, локалізованими в діапазоні від 500 до 650 нм.

Індивідуальні смуги люмінесценції КТ CdS можуть спостерігатися при певних умовах, наприклад, при легуванні [60] або опроміненні [61].

Аналіз огляду літературних даних показує, що формування центрів випромінювання в КТ CdS залежить від багатьох технологічних факторів, серед яких концентрація іонів кадмію та сірки і їх співвідношення є визначальним. У зв'язку з цим у водному синтезі КТ CdS необхідно враховувати кислотно-лужний баланс в ростовому розчині. Результати впливу цього фактора представлені в цьому дослідженні.

З результатів досліджень люмінесценції напівпровідникових нанокристалів A_2B_6 , представлених в оглядовій частині роботи, видно, що спостережувані смуги також локалізовані в широкій області видимого спектру. У даній роботі, зареєстрована смуга (рис. 2.1, крива 1), локалізована в області енергій близьких до ширини забороненої зони нанокристалів відповідного розміру (міжзонного, екситонів, крайова). У довгохвильовій області реєструється широка смуга люмінесценції, природу якої пов'язують з дефектами (крива 2-5). Положення максимумів цих смуг також залежить від різних технологічних факторів (стихіометрії, рН розчину, типу стабілізатора, концентрації вихідних компонентів). Деякі фактори впливу на спектр довгохвильової смуги будуть розглянуті далі.

Нами були вирощені нанокристали за різних умов синтезу і було встановлено, що на спектр люмінесценції, напівширину смуг може впливати декілька факторів.

Так, на рис.2.1 представлені спектри люмінесценції зразків НК CdS, отриманих при різних технологічних умовах з різними співвідношеннями Cd/S: 10/1, 8/1, 6/1, 4/1, 1/1. Тобто, представлений графік чудово ілюструє, що при зменшенні концентрації іонів кадмію в розчині спостерігається зсув

положення максимумів кривих випромінювання в довгохвильовому напрямку. Характерно, що така тенденція залежить від співвідношення молярних концентрацій введених в розчин $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ та Na_2S . Опираючись на даний дослід, припускаємо, що положення максимуму спектру випромінювання можна змінювати не лише зміною співвідношення молярних концентрацій, а і в результаті зміни рН розчину та зміни співвідношення об'ємів розчинів $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ та Na_2S , які вводяться в колоїдний розчин під час синтезу.

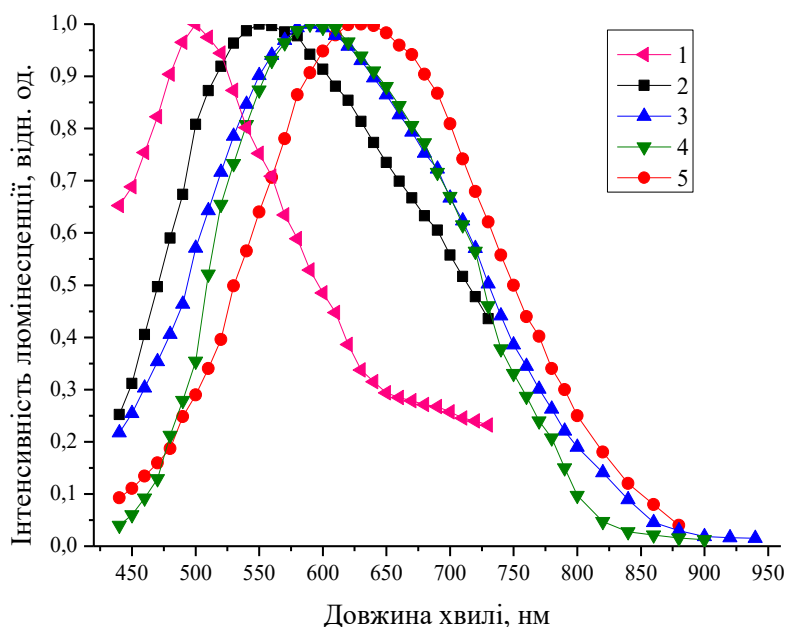


Рис.2.1. Спектри люмінесценції зразків НК CdS, отриманих при різних технологічних умовах з різними співвідношеннями Cd/S: 10/1(1), 8/1(2), 6/1(3), 4/1(4), 1/1(5)

Розглянемо, як відрізняються зразки, які були отримані в окремих синтезах. На малюнку 2.2 представлені спектри поглинання і люмінесценції зразків різних розмірів. Середній радіус частинок визначається за формулою (1.2), яка представлена в огляді даної роботи.

Параметри синтезу впливають на розмір, дефектність і випромінювальні властивості НК. Це відбивається на формі спектрів поглинання і люмінесценції.

Згідно обчислень, зразки, описані кривою 1 мають розмір частинок $3,1 \pm 0,3$ нм, а кривою 2 - $4,3 \pm 0,4$ нм. Спектри люмінесценції, що відповідають зразкам з цими розмірами показано кривими 1' і 2'. Максимум смуги люмінесценції зразка з розміром наночастинок 3,1 нм розташований на $\lambda_{\max} = 610$ нм, а смуга люмінесценції зразка з розміром 4,3 нм локалізована у $\lambda_{\max} = 680$ нм (рис. 2.2). Видно, що зміщення максимумів корелює зі зміною розмірів часток.

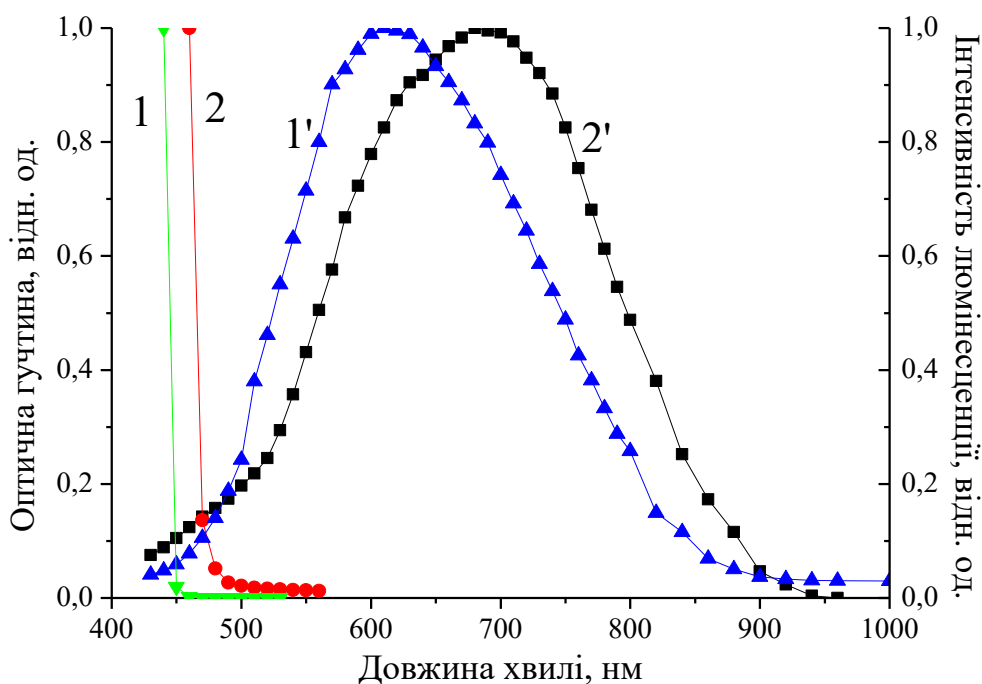


Рис.2.2. Спектри поглинання (1,2) і люмінесценції (1', 2') зразків з різними розмірами частинок: 3,1 нм (1, 1'), 4,3 нм (2, 2')

Зауважимо, що енергетичне зміщення смуг поглинання досліджених зразків дорівнює 0,12 еВ, а зсув максимумів смуг люмінесценції - 0,25 еВ. Таку відмінність між цими енергіями можна пояснити двома причинами. По-перше, вирощені нанокристали завжди мають розподіл за розмірами. По-

друге, смуги, що спостерігаються, можуть бути складними і внесок елементарних смуг, може змінити їх контур.

Короткохвильову смугу (екситонів), по якій можна оцінити ширину забороненої зони, ми не спостерігали. Дослідження екситонної смуги, потрібно проводити при низьких температурах, як це було зроблено авторами в роботі [62].

Можна припустити, що положення смуг випромінювання може залежати від співвідношення (стехіометрії) вихідних компонент (іонів кадмію та сірки). З цією метою було проведено експеримент вирощування нанокристалів при різних значеннях рН, але при цьому в розчині присутні еквімолярні концентрації солей кадмію і сірки.

2.2. Вплив рН розчину на властивості КТ CdS

2.2.1. Вплив кислотно-лужного балансу вихідних компонентів хімічної реакції синтезу КТ CdS на оптичні властивості

У процесі синтезу квантових точок сульфід кадмію були виконані наступні технологічні операції:

1). Отримання вихідного (базового) розчину: до розчину желатини по краплях додавався розчин $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ і протягом 15 хв отриманий розчин перемішувався за допомогою магнітної мішалки; далі по краплях додавали Na_2S і також перемішували протягом 20 хвилин.

2). Для збільшення рН до 7, 10 в розчин по краплях додавався розчин NaOH до отримання необхідного значення рН.

3). Відповідно, для зменшення рН в вихідний розчин, по краплинах, додавався розчин HCl .

Отримані розчини, в результаті синтезу представлені на рисунку 2.3. Відомо, що у водних розчинах здійснюється гідроліз солей. У нашому випадку - гідроліз нітрату кадмію і сульфату натрію. Було розраховано

концентрацію іонів Cd за формулами (2.2-2.5) і представлено у вигляді графіку на рисунку 2.4.

$$C_0 = [Cd^{2+}] + Cd(OH)^+ + Cd(OH)_2^0, \quad (2.2)$$

$$\alpha_1 = \frac{[Cd^{2+}]}{C_{Cd(NO_3)_2}} = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{[H^+]} + \frac{k_1 k_2}{[H^+]^2}}, \quad (2.3)$$

$$\alpha_2 = \frac{k_1 \alpha_1}{[H^+]}, \quad (2.4)$$

$$\alpha_3 = \frac{k_1 k_2 \alpha_1}{[H^+]^2}, \quad (2.5)$$

де α – молярна концентрація компоненти; k – коефіцієнт іонізації (взятий з таблиці [63]).

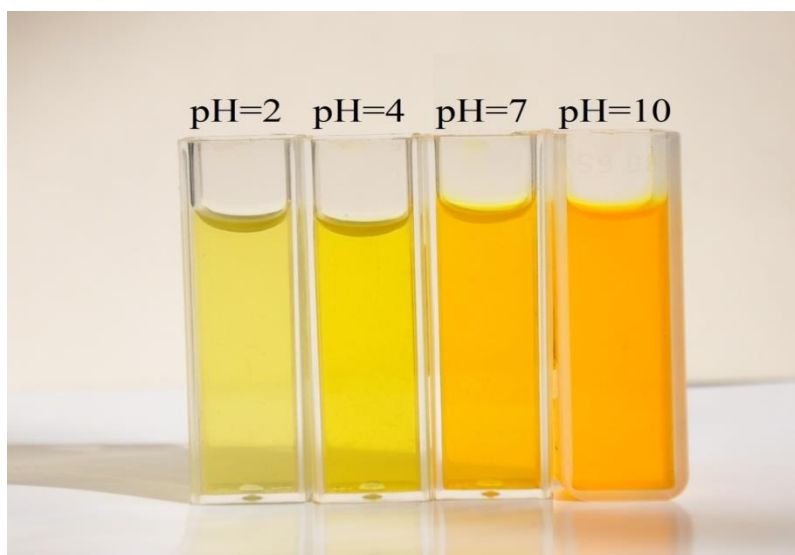


Рис.2.3. Зразки НК CdS, отриманих при різних значеннях рН

Видно, що при значеннях до рН = 8 концентрація іонів кадмію в розчині є домінуючою, причому до рН = 6 - залишається незмінною. При рН > 6 концентрація іонів кадмію зменшується.

При значеннях рН більше 9 утворюється гідроксид кадмію $Cd(OH)_2$, і при великих значеннях рН можливе утворення оболонки гідроксидів Cd на нанокристалі сульфиду кадмію.

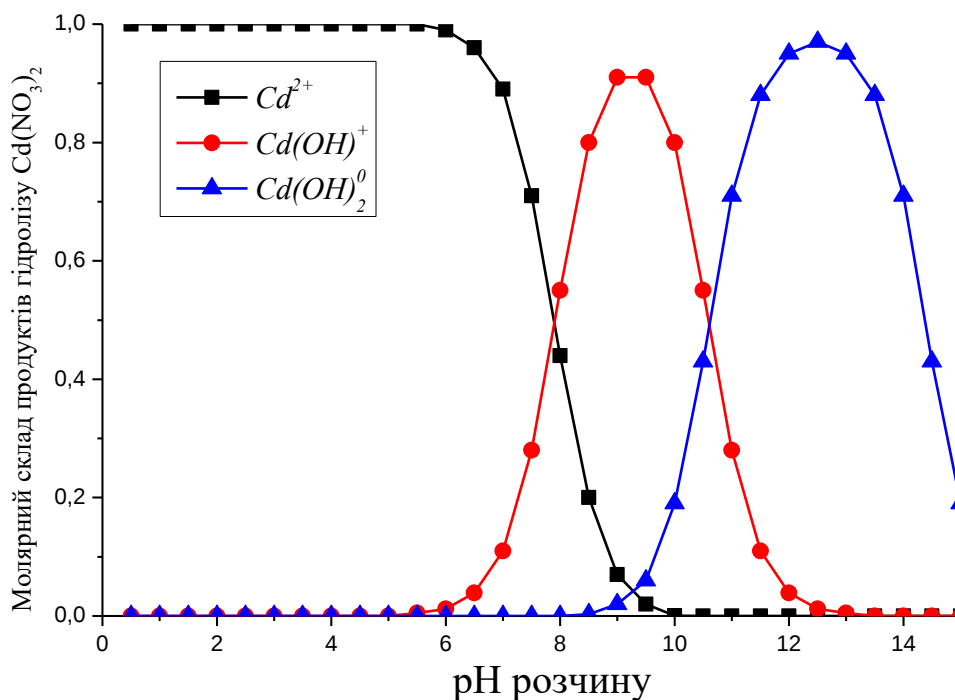


Рис. 2.4. Залежність концентрації іонів від pH розчину

В даному випадку нанокристали сульфід кадмію синтезували при різних значеннях pH розчину: 2, 4, 7, 10.

Нормовані спектри поглинання цих НК CdS показані на малюнку 2.5. У зв'язку з тим, що в результаті розкиду за розмірами, в спектрах поглинання не спостерігаються максимуми, відповідні оптичним переходам між дискретними рівнями, тому наведені експериментальні криві були продиференційовані (рис.2.6).

З аналізу останніх були визначені значення енергій першого оптичного переходу, напівширина максимумів диференційованих кривих і розмір КТ. Середній радіус КТ було визначено, використовуючи дані енергій першого оптичного переходу. Значення ефективних ширин заборонених зон нанокристалів були отримані також шляхом екстраполяції кривих (рис.2.5) поглинання до осі енергії, а саме, при pH 2 і 4 - 2,59 еВ, при pH 7 і 10, відповідно, 2,68 еВ і 2,61 еВ.

Як змінюється спектр випромінювання квантових точок сульфід кадмію в залежності від pH розчину, розглянуто в наступному підпункті дисертації.

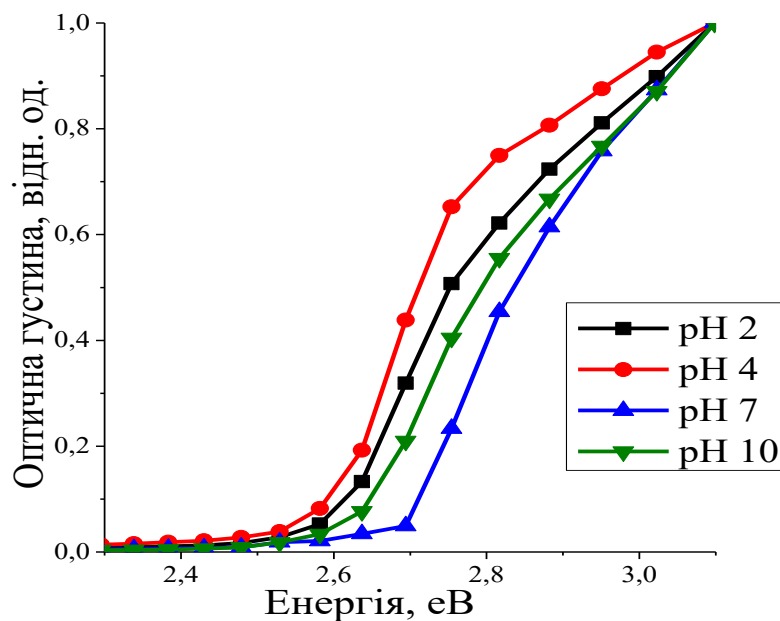


Рис. 2.5. Спектри поглинання НК CdS, вирощених при різних значеннях рН розчину: 2, 4, 7, 10

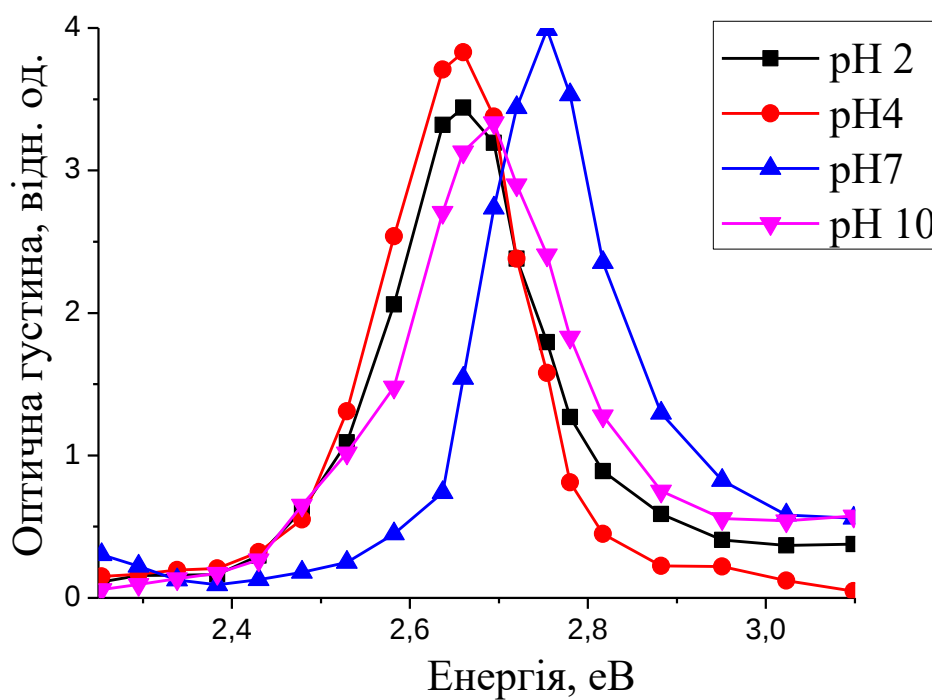


Рис. 2.6. Диференційовані спектри поглинання НК CdS, вирощених при різних значеннях рН розчину: 2, 4, 7, 10

2.2.2. Вплив кислотно-лужного балансу вихідних компонентів хімічної реакції синтезу КТ CdS на фотолюмінесценцію

На рисунку 2.7 показані нормовані спектри люмінесценції НК CdS, вирощених при різних значеннях рН. Спектри нанокристалів, отриманих при низьких рН 2 і 4, різко відрізняються від нанокристалів отриманих при рН 7 і 10. У спектрах нанокристалів як з низьким, так і з високим значенням рН виявляється короткохвильова смуга випромінювання з енергією 2,53 еВ. В спектрах фотолюмінесценції НК CdS, отриманих при рН = 7, 10 спостерігається перегин в контурі, який нівелюється переважанням в спектрі довгохвильової смуги. Природу цієї люмінесценції, можна віднести до екситонної або крайової люмінесценції.

При великих рН домінує довгохвильова смуга, локалізована у довжини хвилі $\lambda = 700$ нм, природа якої пов'язана з власними дефектами в нанокристалах.

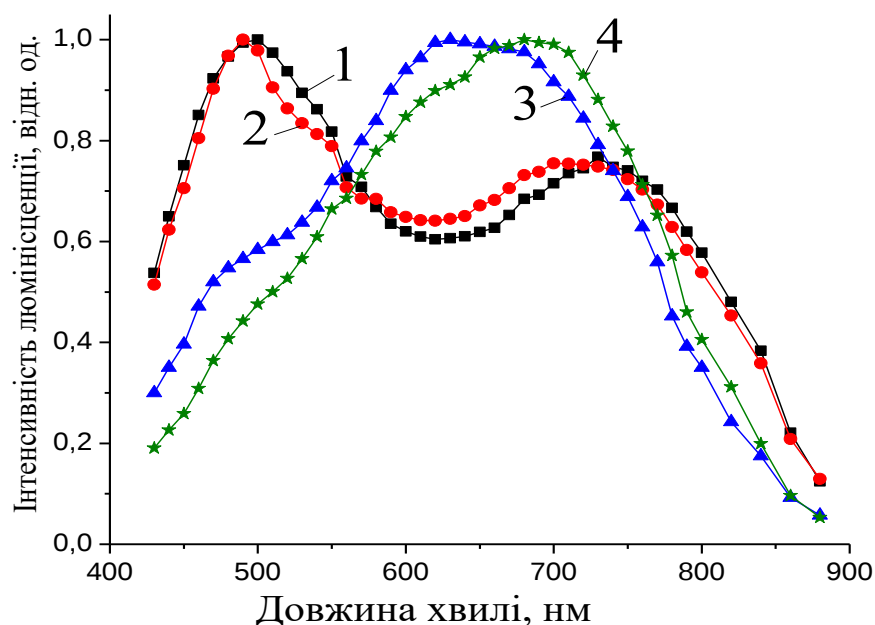


Рис. 2.7. Нормовані спектри люмінесценції НК CdS, вирощених при різних значеннях рН розчину: 2(1), 4(2), 7(3), 10(4)

На рисунку 2.8 представлено розкладання спектрів на гаусові криві. Можна припустити, що зразки, що містять короткохвильову смугу випромінювання ($\lambda = 470 \div 498$ нм), мають надлишок кадмію і таким чином її природу можна пов'язати з кадмієм міжвузольним. А природу довгохвильової смуги ($\lambda = 716 \div 754$ нм) - слід пов'язувати з вакансіями сірки.

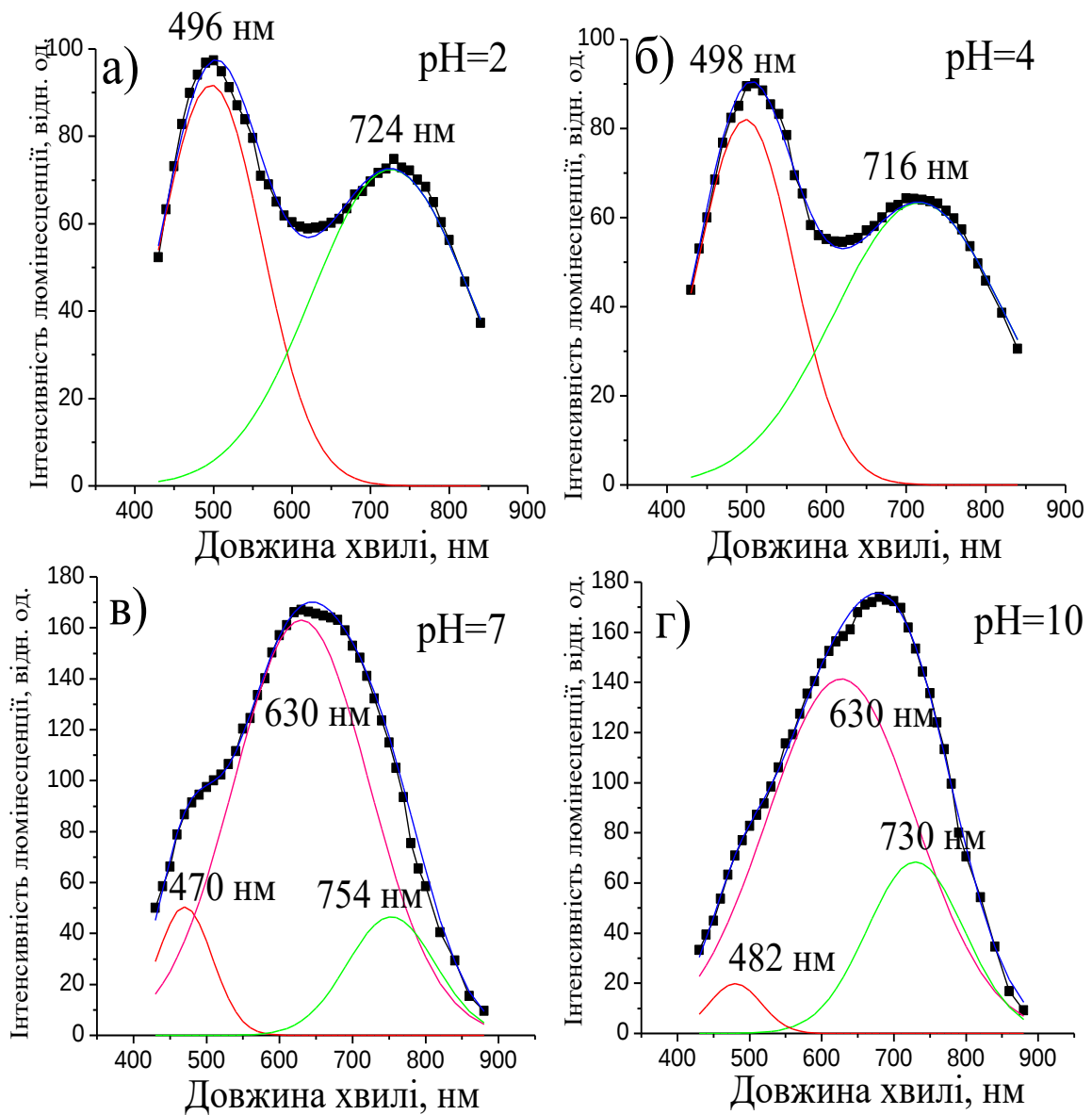


Рис. 2.8. Апроксимація кривими Гаусса спектрів люмінесценції нанокристалів CdS, отриманих при значеннях pH розчинів: 2 (а), 4 (б), 7 (в), 10 (г)

В спектрах фотолюмінесценції нанокристалів, отриманих при великих

значеннях рН (рис.2.8; в, г) реєструється випромінювання в області $\lambda = 630$ нм. Згідно з представленими на рисунку 2.8 результатами ця смуга може бути обумовлена асоціативним дефектом, пов'язаним з вакансіями кадмію і сірки.

Результати цих досліджень про вплив кислотно-лужного складу середовища на властивості КТ CdS були опубліковані у роботі [64]

2.2.3. Додаткова обробка виготовлених зразків КТ CdS

Представляло зацікавленість дослідити чутливість спектра люмінесценції вирощених КТ CdS до кислотно-лужного складу колоїдних розчинів, в яких вони знаходяться, визначити, чи є зворотнім процес формування дефектів в результаті зміни рН розчину і як впливає величина рН на зміну розміру КТ.

Об'єктом дослідження були обрані КТ CdS, одержані при нейтральному значенні рН = 6 (вихідний зразок), з еквімолярним співвідношенням іонів кадмію та сірки, які володіють широкою смугою випромінювання в області ($\lambda_{\text{макс}} = 667$ нм). До колоїдного розчину, що містить ці КТ, додавалися розчини лугу або соляної кислоти до отримання рН (2, 4, 6, 8).

В результаті були отримані колоїдні розчини КТ CdS, колір яких змінювався від жовтого до помаранчевого (рис.2.9). Видно, що колір розчинів, відповідних значення рН = 2 і 4 практично однаковий.



Рис. 2.9. Зразки НК CdS, отриманих при різних значеннях рН

Як видно з рисунку 2.10 при менших значеннях рН (2 і 4) концентрація кадмію збільшується, що сприяє росту кристалів. При збільшенні рН > 7 концентрація іонів кадмію зменшується, що призводить до обмеження росту кристалів.

Відомо, що в результаті гідролізу солей сірки утворюються іони S^{2-} і цей процес відбувається при великих значеннях рН. При значеннях рН > 9 здійснюється утворення кристалів і їх зростання за рахунок збільшення кількості іонів сірки.

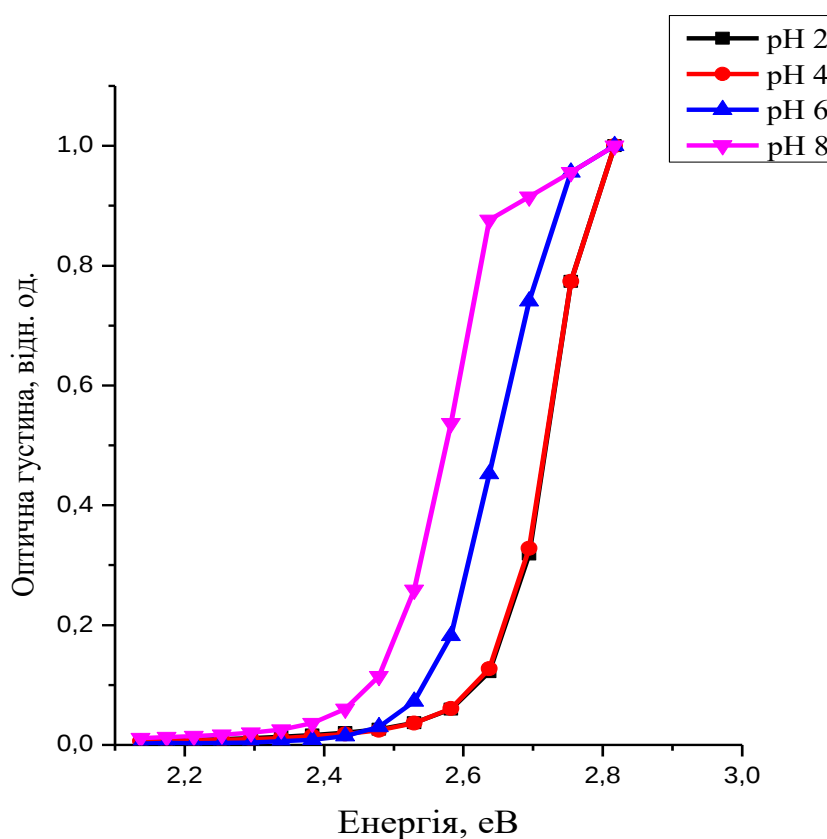


Рис. 2.10. Нормовані спектри поглинання НК CdS, вирощених при різних значеннях рН розчину: 2(1), 4(2), 6(3), 8(4)

Екстраполяція кривих поглинання до осі енергії дає значення ефективної ширини забороненої зони нанокристалів при різних рН, що було використано для визначення розміру часток, відповідно, 2,9 нм (при рН 2 і 4), 3,5 нм (при рН 6), 4 нм (при рН 8).

Середній радіус частинок оцінювався з спектрів оптичного поглинання.

Спостережувані результати можуть бути пояснені наступними явищами. Зменшення розмірів КТ при додаванні соляної кислоти ($pH = 2, 4$) може відбуватися внаслідок їх розчинення, при цьому розмір КТ зменшується з 3,5 нм до 2,9 нм. Збільшення розміру КТ при додаванні лугу може відбуватися в результаті, або їх коагуляції, або утворення оболонки гідроксиду кадмію. [65]

Спектри люмінесценції зразків, виміряних після кислотно-лужної обробки вже вирощених КТ CdS, показані на рис.2.11.

Отримані спектри повторюють результати експерименту по впливу pH розчину в процесі синтезу нанокристалів [66].

В спектрах нанокристалів з низьким pH (2 і 4), виявляється короткохвильова смуга випромінювання (570 нм). При великих pH (6, 8) домінує довгохвильова смуга, локалізована у довжини хвилі $\lambda_{max} = 690$ нм, природа якої пов'язана з власними дефектами в нанокристалах.

Трансформація контура смуг люмінесценції досліджуваних нанокристалів добре проілюстрована при нормуванні цих спектрів (рис. 2.12).

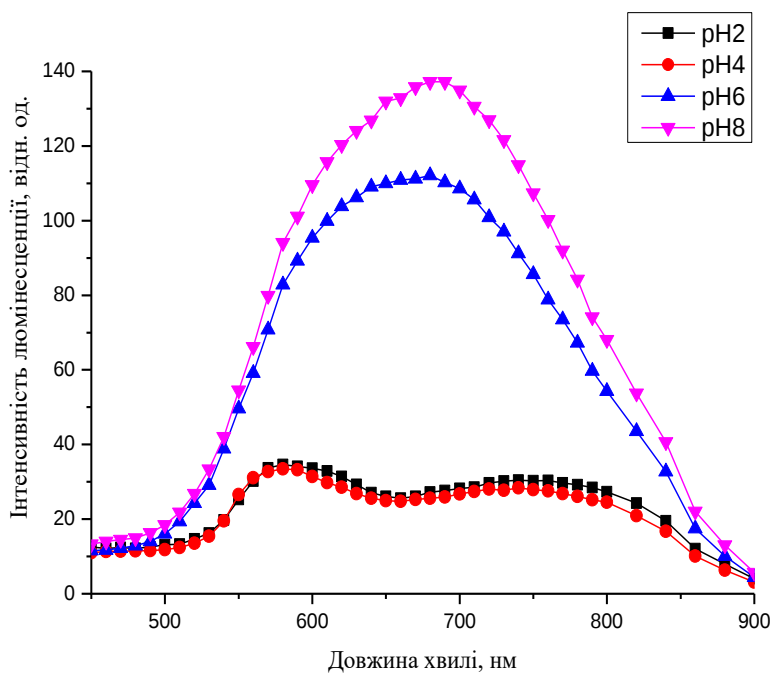


Рис. 2.11. Спектри люмінесценції НК CdS, вирощених при різних значеннях pH розчину: 2(1), 4(2), 6(3), 8(4).

Виявлено, що, як в кислому середовищі ($\text{pH} = 2, 4$), так і в лужному ($\text{pH} = 8$) спектр люмінесценції складається з двох смуг. Короткохвильова смуга ($\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$) домінує в кислому середовищі, а довгохвильова - в лужному ($\lambda_{\text{max}} = 683 \text{ nm}$).

У дослідженнях, проведених раніше [66], коли кислотно-лужний баланс розчину змінювався під час синтезу, спостерігалася зміна спектра за рахунок зміни природи поверхневих дефектів. У даному випадку, змінювався кислотно-лужний баланс вже готового заздалегідь розчину з КТ. В цьому випадку, було помічено, що зміна положення спектра випромінювання корелює зі зміною розміру КТ CdS.

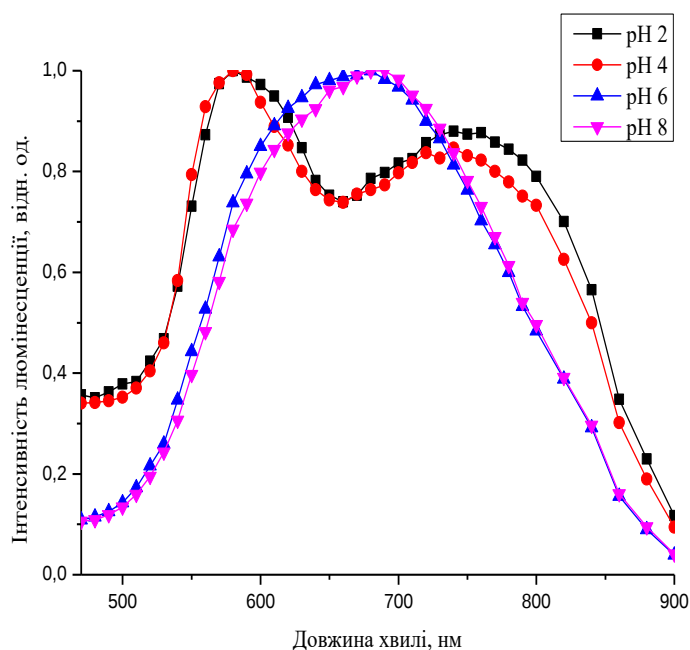


Рис. 2.12. Нормовані спектри люмінесценції НК CdS, вирощених при різних значеннях pH розчину: 2(1), 4(2), 6(3), 8(4).

Таким чином, не дивлячись на різні умови проведення експерименту по впливу pH на спектр випромінювання КТ CdS, як отриманих при різних значеннях pH в процесі синтезу, так і оброблених після синтезу, спостерігається якісна відповідність між їх спектрами люмінесценції.

2.3. Вплив стехіометрії на оптичні та люмінесцентні властивості КТ CdS

2.3.1. Методика синтезу КТ CdS з різним співвідношенням вихідних компонентів реакції

Враховуючи, дослідження, які представлені вище, було вирішено провести експеримент, в якому буде досліджено вплив стехіометрії на оптичні властивості КТ CdS. Але в даному випадку, в процесі синтезу змінювалась не лише молярна концентрація розчинів солей кадмію та сірки, а змінювався й об'єм розчинів $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ та Na_2S , які вводились у колоїдний розчин. Такий експеримент проводився з метою спостереження зміни розміру квантової точки та положення максимуму кривої випромінювання в результаті зміни співвідношення $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}$.

Досліджувані КТ сульфід кадмію були отримані хімічним методом з розчинів солей кадмію $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ і сірки Na_2S в колоїдному розчині желатини [67-68]. Значення рН у процесі синтезу було постійним і дорівнювало 7. В ході дослідження було проаналізовано чотири комбінації розчинів з різним співвідношенням вихідних компонентів кадмію і сірки. Співвідношення молярних концентрацій вихідних компонентів $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}$ дорівнювало: 1/2, 1/4, 1/1, 2/1. У кожній з цих комбінацій було отримано по сім зразків: при постійному об'ємі $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, а саме 5 мл, проте в кожному із них змінювався об'єм введеного Na_2S : 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4 та 5мл. (рис.2.13)

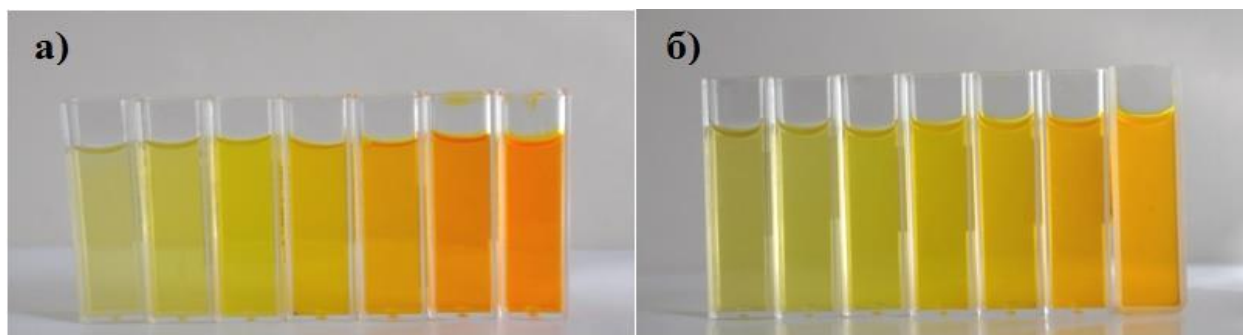


Рис. 2.13. Зразки НК CdS, отриманих при співвідношенні вихідних компонентів $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}$: 1/4 (а), 2/1 (б)

2.3.2. Залежність спектрів оптичного поглинання КТ CdS від стехіометрії

В ході дослідження було синтезовано чотири комбінації розчинів з різним співвідношенням вихідних компонентів кадмію і сірки. Значення рН в процесі синтезу було постійним і дорівнювало 7. Співвідношення молярних концентрацій вихідних компонентів $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}$ дорівнювало: 1/2, 1/4, 1/1, 2/1. У кожній з цих комбінацій було отримано по сім зразків: при постійному об'ємі $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 5 мл, проте в кожному із них змінювався об'єм введеного Na_2S : 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4 та 5мл (на рисунку 2.14 криві 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, відповідно). При однаковому характері руху кривих поглинання спостерігається різна величина зміщення краю поглинання відносно ширини забороненої зони об'ємного кристалу сульфїду кадмію. У зв'язку з тим, що внаслідок розкиду за розміром КТ, в спектрах поглинання не спостерігаються максимуми, які відповідають оптичним переходам між дискретними рівнями, то наведені експериментальні криві були продиференційовані. З аналізу останніх були визначені значення енергій першого оптичного переходу, напівширина максимумів диференційних кривих та розмір КТ. Середній радіус КТ був визначений, використовуючи дані енергій першого оптичного переходу за методикою описаною [69]. Отримані данні представлені у вигляді таблиці 2.1.

Значення енергій першого оптичного переходу, напівширини максимумів диференційних кривих та розмірів КТ, отриманих при різних співвідношеннях вихідних компонентів представлені в таблиці 2.1. Результати, представлені у таблиці дають змогу визначити зміну розміру наночастинки зі міною введеної в колоїдний розчин кількості сірки. А саме:

- при найменшій молярній концентрації сірки $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}$:2/1 спостерігається така зміна розміру: $\Delta R_{2-1}=0,13$ нм, $\Delta R_{3-2}=0$ нм, $\Delta R_{4-3}=0,21$ нм, $\Delta R_{5-4}=0,27$ нм, $\Delta R_{6-5}=0,09$ нм, $\Delta R_{7-6}=0,11$ нм;

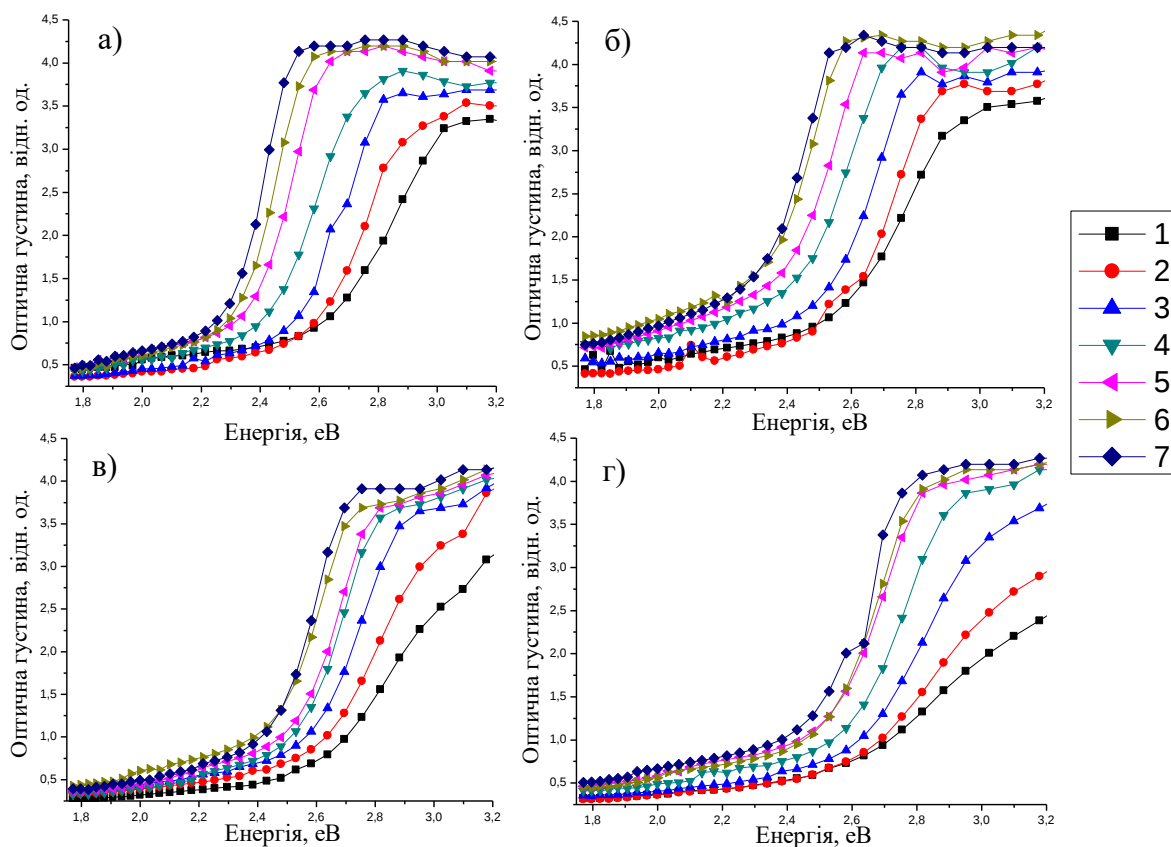


Рис. 2.14. Спектри поглинання зразків, отриманих при молярному співвідношенні вихідних компонент $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}$: 1/4 (а); 1/2 (б); 1/1 (в); 2/1 (г). Об'єм введеного $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ дорівнює 5 мл, а Na_2S : 0,25 мл (крива 1); 0,5 мл (крива 2); 1 мл (крива 3); 2 мл (крива 4); 3 мл (крива 5); 4 мл (крива 6) та 5мл (крива 7)

- при однаковій молярній концентрації і кадмію і сірки $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}$:1/1 спостерігається зміна розміру: $\Delta R_{2-1}=0,02$ нм, $\Delta R_{3-2}=0,21$ нм, $\Delta R_{4-3}=0,27$ нм, $\Delta R_{5-4}=0,15$ нм, $\Delta R_{6-5}=0,34$ нм, $\Delta R_{7-6}=0,28$ нм;
- при збільшенні молярної концентрації сірки $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}$:1/2 спостерігається така зміна розміру: $\Delta R_{2-1}=0,23$ нм, $\Delta R_{3-2}=0,19$ нм, $\Delta R_{4-3}=0,73$ нм, $\Delta R_{5-4}=0,33$ нм, $\Delta R_{6-5}=1,2$ нм, $\Delta R_{7-6}=1,75$ нм;

- при найбільшій молярній концентрації сірки $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:1/4$ спостерігається зміна розміру: $\Delta R_{2-1}=0,21$ нм, $\Delta R_{3-2}=0,44$ нм, $\Delta R_{4-3}=0,68$ нм, $\Delta R_{5-4}=1,03$ нм, $\Delta R_{6-5}=2,25$ нм, $\Delta R_{7-6}=8,65$ нм.

Наведені розрахунки та дані таблиці 2.1. яскраво ілюструють тенденцію збільшення розміру КТ при збільшенні концентрації сірки. Так при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S} : 1/4$ спостерігається активний ріст НЧ від 2,34 до 15,6 нм при збільшенні об'єму Na_2S , що вводився від 0,25 до 5 мл. При співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S} : 2/1$ ріст НК теж спостерігається, але вже не такий активний і при збільшенні об'єму Na_2S , що вводився від 0,25 до 5 мл, розмір частинок змінився лише від 2,29 до 3,1 нм. Також при збільшенні сірки спостерігається зменшення розкиду за розмірами, про що свідчить зменшення напівширини диференційованих спектрів поглинання.

Таблиця 2.1. Фізичні параметри КТ сульфиду кадмію, отриманих при різних співвідношеннях вихідних компонентів.

№ досліду	Об'єм, мл		$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}$			$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}$			$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}$			$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}$		
			1/4			1/2			1/1			2/1		
	CdNO_3	Na_2S	E_{max} , еВ	Напів-ширина, еВ	Розмір КТ, нм	E_{max} , еВ	Напів-ширина, еВ	Розмір КТ, нм	E_{max} , еВ	Напів-ширина, еВ	Розмір КТ, нм	E_{max} , еВ	Напів-ширина, еВ	Розмір КТ, нм
1	5	0,25	2,88	0,44	2,34	2,78	0,27	2,52	2,82	0,36	2,4	2,86	0,41	2,29
2	5	0,5	2,77	0,26	2,55	2,72	0,17	2,75	2,81	0,31	2,42	2,81	0,39	2,42
3	5	1	2,67	0,26	2,99	2,68	0,2	2,94	2,75	0,25	2,63	2,81	0,34	2,42
4	5	2	2,58	0,28	3,67	2,58	0,22	3,67	2,69	0,21	2,9	2,75	0,26	2,63
5	5	3	2,51	0,19	4,7	2,55	0,19	4	2,66	0,22	3,05	2,69	0,22	2,9
6	5	4	2,45	0,19	6,95	2,49	0,17	5,2	2,61	0,21	3,39	2,67	0,22	2,99
7	5	5	2,41	0,17	15,6	2,45	0,16	6,95	2,58	0,21	3,67	2,65	0,21	3,1

2.3.3. Вплив «старіння» нанокристалів сульфиду кадмію на оптичні властивості

Для того, щоб дізнатися, чи деградують отримані зразки з часом, було вирішено залишити зразки в холодному темному місці на деякий час, в

нашому випадку на шість місяців. По закінченню цього періоду було проведено вимірювання оптичного поглинання та люмінесценції (результати приведені далі) цих же зразків, які вказані в попередньому пункті. Тобто, вплив «старіння» нанокристалів сульфід кадмію на оптичні властивості в процесі зберігання вивчався на зразках, які були описані раніше, в п. 2.3.2. В таблиці 2.2 представлені результати зразків, які були дослідженні через пів року після їх синтезу.

В таблиці 2.2 представлені значення енергій першого оптичного переходу, напівширини максимумів диференційних кривих та розмірів КТ, отриманих при різних співвідношеннях вихідних компонентів. Результати, представлені у таблиці дають змогу визначити зміну розміру квантової точки зі міною введеної в колоїдний розчин кількості сірки таким самим чином, як і в попередньому випадку. А саме:

- при найменшій молярній концентрації сірки $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:2/1$ спостерігається така зміна розміру: $\Delta R_{2-1}=0,19$ нм, $\Delta R_{3-2}=0,01$ нм, $\Delta R_{4-3}=0,2$ нм, $\Delta R_{5-4}=0,3$ нм, $\Delta R_{6-5}=0,18$ нм, $\Delta R_{7-6}=0,3$ нм;
- при однаковій молярній концентрації і кадмію і сірки $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:1/1$ спостерігається зміна розміру: $\Delta R_{2-1}=0,07$ нм, $\Delta R_{3-2}=0,1$ нм, $\Delta R_{4-3}=0,3$ нм, $\Delta R_{5-4}=0,3$ нм, $\Delta R_{6-5}=0,27$ нм, $\Delta R_{7-6}=0,22$ нм;
- при збільшенні молярної концентрації сірки $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ спостерігається зміна розміру: $\Delta R_{4-3}=0,82$ нм, $\Delta R_{5-4}=1,86$ нм, $\Delta R_{6-5}=0,6$ нм;
- при найбільшій молярній концентрації сірки $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:1/4$ спостерігається така зміна розміру: $\Delta R_{2-1}=0,4$ нм, $\Delta R_{3-2}=0,8$ нм, $\Delta R_{4-3}=1,3$ нм, $\Delta R_{5-4}=1,9$ нм, $\Delta R_{6-5}=2,4$ нм, $\Delta R_{7-6}=7,5$ нм.

Так само, як і в попередньому випадку, таблиця добре ілюструє зміну розміру квантової точки. Якщо у випадку співвідношення $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:2/1$ спостерігається слабкий ріст наночастинок від 2,3 нм до 3,48 нм при збільшенні об'єму розчину Na_2S від 0,25 мл до 5 мл, то при такому ж збільшенні об'єму розчину Na_2S але при співвідношенні $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:1/4$,

спостерігається вже зовсім інша картина зміни розміру квантових точок, а саме: від 2,4 нм до 16,7 нм.

Таблиця 2.2. Вплив «старіння» на фізичні параметри КТ сульфідів кадмію, отриманих при різних співвідношеннях вихідних компонентів.

№ досліду	Об'єм, мЛ		Cd(NO ₃) ₂ /Na ₂ S			Cd(NO ₃) ₂ /Na ₂ S			Cd(NO ₃) ₂ /Na ₂ S			Cd(NO ₃) ₂ /Na ₂ S		
	CdNO ₃	Na ₂ S	1/4			1/2			1/1			2/1		
			E _{max} , eV	Напів-ширина, eV	Розмір КТ, нм	E _{max} , eV	Напів-ширина, eV	Розмір КТ, нм	E _{max} , eV	Напів-ширина, eV	Розмір КТ, нм	E _{max} , eV	Напів-ширина, eV	Розмір КТ, нм
1	5	0,25	2,81	0,24	2,4	2,74	0,22	2,66	2,74	0,16	2,63	2,85	0,28	2,3
2	5	0,5	2,7	0,31	2,8				2,73	0,21	2,7	2,79	0,2	2,49
3	5	1	2,58	0,2	3,6	2,57	0,19	3,67	2,7	0,15	2,8	2,78	0,15	2,5
4	5	2	2,5	0,33	4,9	2,51	0,2	4,49	2,65	0,15	3,1	2,73	0,16	2,7
5	5	3	2,45	0,17	6,8	2,45	0,25	6,35	2,6	0,15	3,4	2,66	0,15	3
6	5	4	2,42	0,2	9,2	2,44	0,25	6,95	2,57	0,12	3,67	2,63	0,16	3,18
7	5	5	2,4	0,15	16,7				2,55	0,12	3,89	2,6	0,13	3,48

Якщо порівняти результати, представлені в таблиці 2.1 та результати цих же зразків, але через пів року, які представлені в таблиці 2.2, можна помітити тенденцію незначної зміни розміру квантових точок CdS. А саме: збільшення розміру наночастинки при збільшенні кількості сірки, яка вводиться в колоїдний розчин. Найкраще це ілюструють зразки з співвідношенням Cd(NO₃)₂/Na₂S: 1/4. Виявлено, що така тенденція відбувається через те, що можлива коагуляція наночастинок сульфідів кадмію.

На рисунку 2.15 представлена зміна розміру нанокристалів від кількості введеної сірки в колоїдний розчин КТ CdS, отриманих при співвідношенні Cd(NO₃)₂/Na₂S: 1/2. На графіку представлено три криві, які відповідають одним і тим самим квантовим точкам, але їхній розмір визначався одразу

після синтезу, через пів року та через рік, після утворення колоїдного розчину.

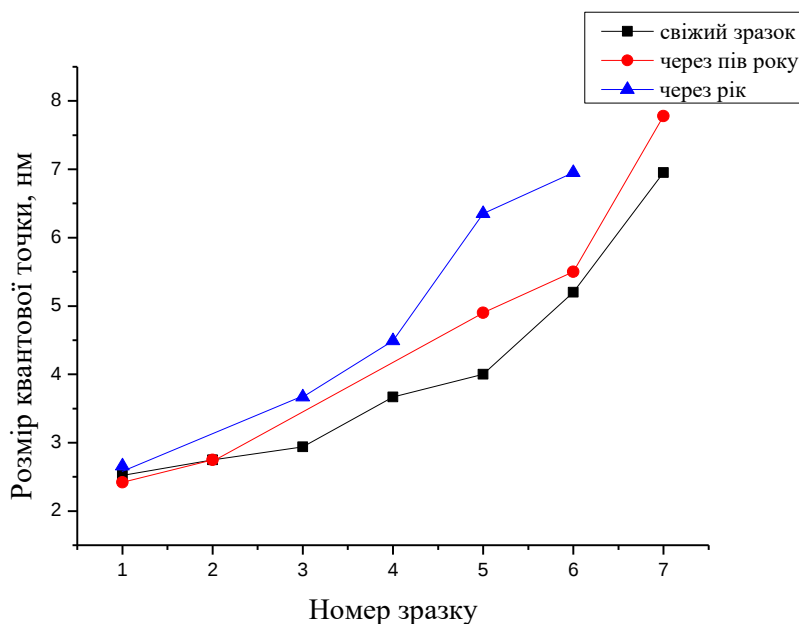


Рис. 2.15. Зміна розміру нанокристалу CdS від кількості введеної сірки в колоїдний розчин КТ CdS, отриманих при співвідношенні $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}$: 1/2

Представлений графік яскраво ілюструє збільшення розміру КТ з часом. До того ж можна помітити як зі збільшенням порядкового номера зразка, тобто збільшенням Na_2S в колоїдному розчині збільшується кут нахилу кривої до осі абсцис. Що свідчить про збільшення розміру квантової точки зі збільшенням введеної сірки та часу «старіння» зразка.

2.3.4. Залежність спектрів фотолюмінесценції КТ CdS від стехіометрії

Всі отримані за даною технологією КТ CdS виявляли інтенсивну люмінесценцію, спектри якої представлені на рис.2.16 (а-г). Спектри КТ з високою концентрацією іонів кадмію, наприклад, (рис. 2.16 в (зразок 1), г (зразок 1,2)) різко відрізняються від спектрів КТ, отриманих з високою концентрацією сірки, а саме, у спектрах з надлишком кадмію виявляється короткохвильова смуга випромінювання з енергією 2,53 еВ, а в спектрах

фотолюмінесценції КТ CdS, отриманих з високою концентрацією сірки, переважає довгохвильова смуга (рис.2.16, зразки 3-7).

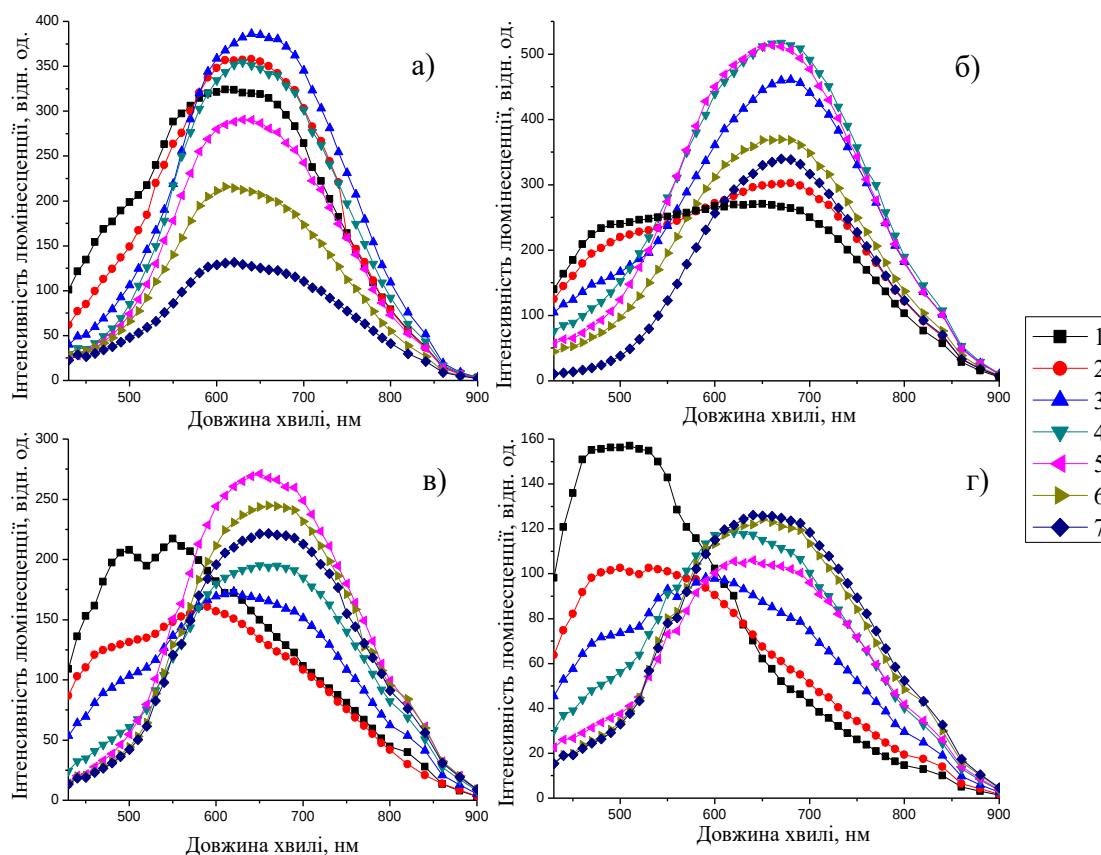


Рис. 2.16. Спектри люмінесценції зразків, отриманих при молярному співвідношенні вихідних компонент $\text{CdNO}_3 / \text{Na}_2\text{S}$: 1/4 (а); 1/2 (б); 1/1 (в); 2/1 (г).

Детальний аналіз спектрів свідчить, що при збільшенні концентрації іонів кадмію в розчині, де кількість введеної сірки не велика, реєструється короткохвильова смуга, особливо це помітно в зразках 1-3. Також можна помітити, що коли співвідношення молярних концентрацій $\text{CdNO}_3 / \text{Na}_2\text{S}$ дорівнює 2/1, тобто, концентрація іонів кадмію перевищує концентрацію сірки, (рис. 2.16 (г), зразок 1), короткохвильова смуга має найбільшу інтенсивність. Видно, що криві спектрів люмінесценції є складні, тобто вони складаються з кількох елементарних смуг, що мають Гаусову форму. З цього

приводу було проведено апроксимацію спектрів люмінесценції кривими Гауса і результат апроксимації представлений у вигляді таблиці 2.3. В результаті було виявлено три смуги випромінювання КТ CdS, отриманих при різному співвідношенні іонів кадмію і сірки.

Таблиця 2.3. Залежність положення максимумів смуг люмінесценції КТ, отриманих в результаті розкладання спектра, від співвідношення $Cd(NO_3)_2/Na_2S$ та об'єму введеної сірки в колоїдний розчин.

№ експерименту	Об'єм, мл		№ крив. розклад.	$Cd(NO_3)_2/Na_2S: 1/4$				$Cd(NO_3)_2/Na_2S: 1/2$				$Cd(NO_3)_2/Na_2S: 1/1$				$Cd(NO_3)_2/Na_2S: 2/1$			
	$Cd(NO_3)_2$	Na_2S		λ_{max}, nm	$I_{max}, відн. од.$	λ_{max} розкладення	I_{max} розкладення	λ_{max}, nm	$I_{max}, відн. од.$	λ_{max} розкладення	I_{max} розкладення	λ_{max}, nm	$I_{max}, відн. од.$	λ_{max} розкладення	I_{max} розкладення	λ_{max}, nm	$I_{max}, відн. од.$	λ_{max} розкладення	I_{max} розкладення
1	5	0,25	1	609	319	460	96	673	301	475	159	551	217	466	123	498	157	461	91
			2			569	253			579	160			559	179			539	100
			3			686	244			701	268			695	98			651	42
2	5	0,5	1	616	357	470	72	675	458	469	119	587	159	460	82	531	102	461	67
			2			585	260			593	176			578	148			560	90
			3			690	260			699	407			720	76			692	42
3	5	1	1	645	385	461	39	667	517	464	71	520	173	470	59	592	98	461	53
			2			597	280			591	239			589	145			580	86
			3			706	274			700	449			716	122			706	61
4	5	2	1	631	353	460	19	660	512	463	50	652	195	461	19	611	118	458	34
			2			597	262			600	286			588	132			589	99
			3			704	239			706	406			710	162			709	83
5	5	3	1	631	289	460	19	606	368	464	45	650	271	465	17	640	106	460	22
			2			595	221			598	184			604	207			599	82
			3			703	192			703	306			718	194			718	76
6	5	4	1	612	213	444	22	672	339			667	244	470	16	650	124	460	17
			2			592	170			601	116			610	176			600	92
			3			704	137			694	293			719	183			714	90
7	5	5	1	623	131	460	21	639	269	471	186	659	221	455	14	650	126	458	15
			2			593	108			579	172			604	161			600	93
			3			711	88			699	226			718	173			717	93

Результати, представлені у таблиці 2.3. яскраво ілюструють зміну положення максимуму кривих спектра випромінювання, та її інтенсивність. Розглянемо кожен із експериментів окремо:

- при найменшій молярній концентрації сірки, а саме співвідношення $Cd(NO_3)_2/Na_2S:2/1$ та збільшенні об'єму розчину Na_2S від 0,25 мл до 5 мл, спостерігається зміна положення максимуму кривої випромінювання від 498 нм до 650 нм. Проте,

при апроксимації спектрів люмінесценції кривими Гауса зразків з різними концентраціями Na_2S , спостерігаються три кривих $\lambda_1 = 460$ нм, $\lambda_2 = (539-600)$ нм, $\lambda_3 = (651-717)$ нм, тобто, зміщення положення максимуму випромінювання кривої в бік більших довжин хвиль корелюється зі збільшення об'єму розчину Na_2S . Одночасно, спостерігається зміна інтенсивності випромінювання зразків, а саме при збільшенні об'єму розчину Na_2S від 0,25 мл до 1 мл – інтенсивність зменшується, а при подальшому збільшенні об'єму від 1 мл до 5 мл – інтенсивність збільшується;

- при однаковій молярній концентрації і кадмію і сірки, а саме співвідношення $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:1/1$ та збільшенні об'єму розчину Na_2S від 0,25 мл до 5 мл, спостерігається зміна положення максимуму кривої випромінювання від 551 нм до 659 нм. Проте, при апроксимації спектрів люмінесценції кривими Гауса зразків з різними концентраціями Na_2S , спостерігається три кривих $\lambda_1 = (460-470)$ нм, $\lambda_2 = (559-604)$ нм, $\lambda_3 = (695-718)$ нм. Одночасно, спостерігається зміна інтенсивності випромінювання зразків, а саме при збільшенні об'єму розчину Na_2S від 0,25 мл до 0,5 мл – і інтенсивність зменшується, далі при збільшенні об'єму від 0,5 мл до 3 мл – інтенсивність збільшується, а від 3 мл до 5 мл – знову зменшується;

- при збільшенні молярної концентрації сірки, а саме співвідношення $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та збільшенні об'єму розчину Na_2S від 0,25 мл до 5 мл, спостерігається зміна положення максимуму кривої випромінювання від 513 нм до 639 нм. Проте, при апроксимації спектрів люмінесценції кривими Гауса зразків з різними концентраціями Na_2S , спостерігається три кривих $\lambda_1 = (469-475)$ нм, $\lambda_2 = (573-601)$ нм, $\lambda_3 = (699-706)$ нм. Одночасно, спостерігається зміна інтенсивності випромінювання зразків, а саме при збільшенні об'єму розчину Na_2S від 0,25 мл до 1 мл –

інтенсивність збільшується, а при подальшому збільшенні об'єму від 1 мл до 5 мл – інтенсивність зменшується;

- при найбільшій молярній концентрації сірки, а саме співвідношення $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:1/4$ та збільшенні об'єму розчину Na_2S від 0,25 мл до 5 мл, спостерігається зміна положення максимуму кривої випромінювання від 609 нм до 623 нм. Проте, при апроксимації спектрів люмінесценції кривими Гауса зразків з різними концентраціями Na_2S , спостерігається три кривих $\lambda_1 = (444-460)$ нм, $\lambda_2 = (585-697)$ нм, $\lambda_3 = (686-711)$ нм. Одночасно, спостерігається, аналогічна з $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:1/2$, зміна інтенсивності випромінювання зразків, а саме при збільшенні об'єму розчину Na_2S від 0,25 мл до 1 мл – інтенсивність збільшується, а при подальшому збільшенні об'єму від 1 мл до 5 мл – інтенсивність зменшується.

Згідно даних, наведених у таблиці, відзначимо, що при апроксимації спектрів люмінесценції кривими Гауса в усіх випадках λ_2 є найбільш інтенсивною.

На рис. 2.17, для демонстрації результату розкладу, представлені найбільш характерні спектри люмінесценції для зразків 3 (рис.2.16, а) і 2 (рис.2.16, г). Пояснення отриманих результатів можливе з припущенням впливу стехіометрії на люмінесценцію КТ CdS.

Криві спектрів люмінесценції в обох експериментах (вплив кислотно-лужного балансу і вплив відносної концентрації вихідних компонентів) являються складними, тобто вони складаються з декількох елементарних смуг. Тому було проведено апроксимацію спектрів люмінесценції кривими Гаусса, в результаті чого визначено три смуги випромінювання в КТ CdS, отриманих при різному співвідношенні іонів кадмію та сірки і при різних співвідношеннях рН. Результати розкладання наведені в таблиці 2.4.

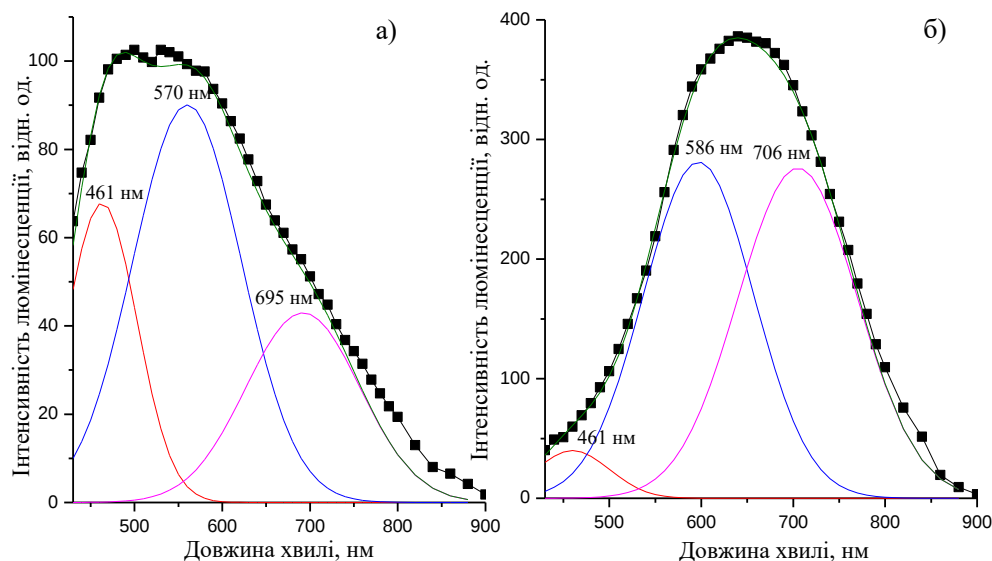


Рис. 2.17. Апроксимація кривими Гауса спектрів люмінесценції зразків, отриманих при молярному співвідношенні вихідних компонент $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}$: 2/1 (зразок 2) (а); 1/4 (зразок 3) (б).

Таблиця 2.4. Залежність положення максимумів смуг люмінесценції КТ, отриманих в результаті розкладання спектра, від значення рН розчину і при різних співвідношеннях вихідних компонентів.

Вплив кислотно-лужного балансу в водному розчині з КТ CdS (рис.2.8)				Вплив відносної концентрації вихідних компонентів на ФЛ КТ CdS (рис.2.16)			
pH	λ_1 , нм	λ_2 , нм	λ_3 , нм	$\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}$	λ_1 , нм	λ_2 , нм	λ_3 , нм
2	490	-	716	2/1 (крива 1)	462	555	660
4	493	-	708	1/1 (крива 3)	462	573	690
7	483	592	694	1/2 (крива 5)	464	598	703
10	481	578	703	1/4 (крива 7)	-	593	711

В експериментах зразки, що містять короткохвильову смугу випромінювання ($\lambda = 462 \div 493$ нм), мають надлишок кадмію, а довгохвильова смуга ($\lambda = 660 \div 711$ нм) - надлішок сірки, закладено в умовах експерименту.

Відзначимо, що в спектрах фотолюмінесценції нанокристалів реєструється смуга в області $\lambda = 555 \div 598$ нм. Синтез таких нанокристалів був здійснений при однаковій концентрації кадмію та сірки. Результати дослідження залежності спектрів фотолюмінесценції КТ CdS від стехіометрії представлені у роботі [70].

2.3.5. Вплив «старіння» нанокристалів сульфідів кадмію на люмінесцентні властивості

Зміна спектрів люмінесценції нанокристалів сульфідів кадмію в процесі їх «старіння» вивчалася на зразках (які були описані раніше, в п. 2.3.4, про залежність спектрів фотолюмінесценції КТ CdS від стехіометрії) з різним положенням максимуму спектру люмінесценції (від 500 нм до 700 нм). Такі зразки були отримані при використанні різних співвідношень кількості Cd і S в розчині. На рис. 2.18. представлені спектри люмінесценції зразків, отриманих при молярному співвідношенні вихідних компонент $\text{CdNO}_3 / \text{Na}_2\text{S}$: 1/4; 1/2; 1/1; 2/1 виміряні через пів року після їх синтезу. Криві спектрів люмінесценції складаються з кількох елементарних смуг, що мають Гаусову форму. Результат апроксимації спектрів люмінесценції кривими Гауса представлений у вигляді таблиці 2.5.

Зауважимо, що в спектрах випромінювання всіх зразків спостерігаються обидві смуги, так як в кристалах присутні два дефекти, від концентрацій яких залежить прояв тієї чи іншої смуги світіння. Одним з дефектів є міжвузельний кадмій, що відповідає за короткохвильову смугу випромінювання, іншим - асоціативний центр випромінювання, що представляє собою сукупність вакансій кадмію та сірки або іншого донорного дефекту замість вакансії сірки [57,58]. Цей центр має смугу випромінювання в довгохвильовій області.

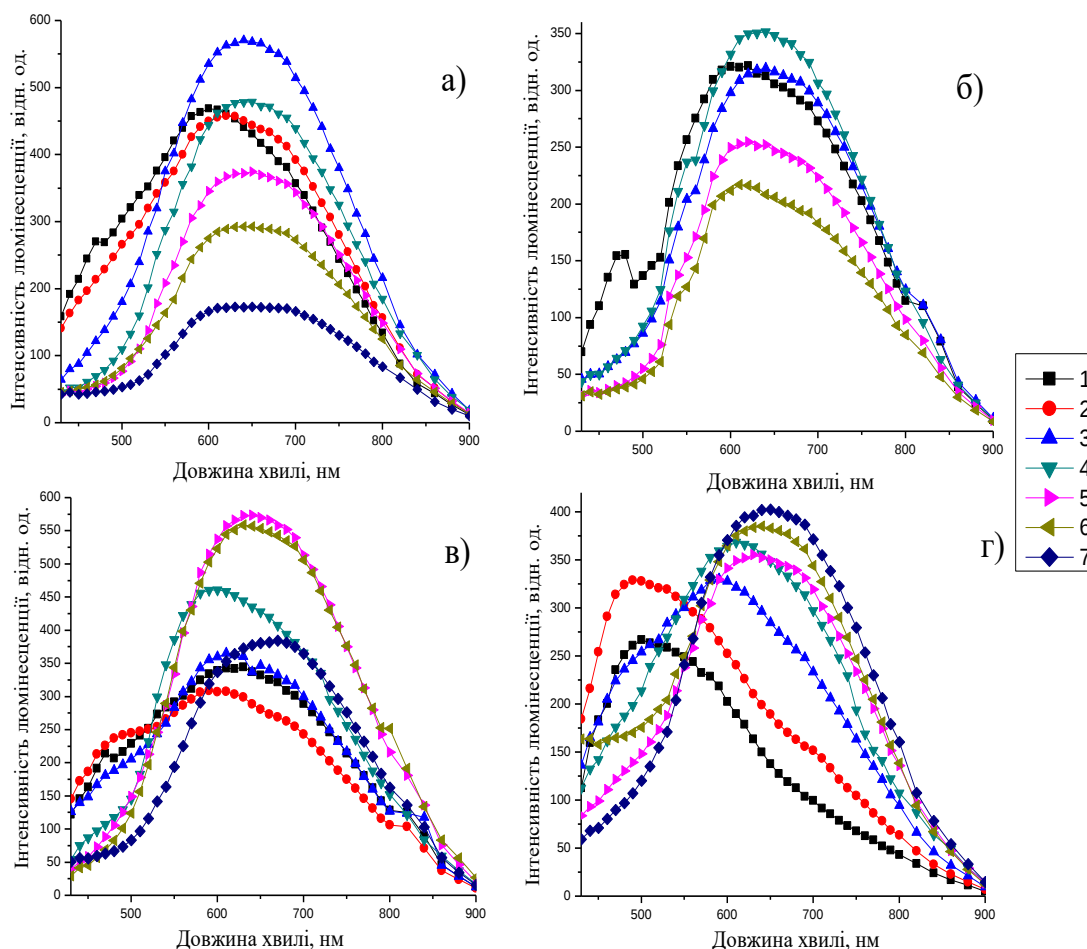


Рис. 2.18. Спектри люмінесценції зразків, отриманих при молярному співвідношенні вихідних компонент $\text{CdNO}_3 / \text{Na}_2\text{S}$: 1/4 (а); 1/2 (б); 1/1 (в); 2/1 (г), отримані через пів року після синтезу КТ.

При проведенні дослідів із свіжовирощеними зразками та зразками, які зберігались якийсь час (пів року), був помічений ефект старіння. Цей ефект полягає в тому, що відбулося зміщення в довгохвильову область максимумів спектрів випромінювання (рис.2.18) в порівнянні зі спектрами, які були отримані відразу після приготування зразків (рис. 2.16). Зауважимо, що основні зміни спостерігаються в збільшенні інтенсивності світіння довгохвильової смуги.

Таблиця 2.5. Залежність положення максимумів смуг люмінесценції КТ, отриманих в результаті розкладання спектра, від співвідношення $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}$ та об'єму введеної сірки в колоїдний розчин, отриманий за пів року до вимірювання спектрів.

№ експерименту	Об'єм, мл		№ крив. розклад.	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}: 1/4$				$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}: 1/2$				$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}: 1/1$				$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}: 2/1$			
	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	Na_2S		λ_{max} , нм	I_{max} , відн.од.	λ_{max} розкладення	I_{max} розкладення	λ_{max} , нм	I_{max} , відн.од.	λ_{max} розкладення	I_{max} розкладення	λ_{max} , нм	I_{max} , відн.од.	λ_{max} розкладення	I_{max} розкладення	λ_{max} , нм	I_{max} , відн.од.	λ_{max} розкладення	I_{max} розкладення
1	5	0,25	1	614	467	461	168	617	323	469	88	614	340	471	135	502	266	472	112
			2			572	357			596	283			585	258			546	213
			3			689	324			731	182			710	239			689	79
2	5	0,5	1	622	455	464	132					597	308	463	150	497	328	468	208
			2			584	354							582	279			560	269
			3			706	321							716	183			700	127
3	5	1	1	639	568	461	70	635	319	480	54	612	364	469	124	589	329	469	149
			2			594	424			596	182			589	306			579	295
			3			710	434			700	269			711	238			705	190
4	5	2	1	640	476	455	34	635	351	470	43	601	460	440	56	610	367	469	114
			2			601	371			598	223			574	334			580	307
			3			715	352			705	263			695	341			703	254
5	5	3	1	644	373	454	35	621	254	464	29	639	572	460	48	633	355	460	88
			2			605	288			593	151			600	439			595	270
			3			718	263			699	204			712	409			710	256
6	5	4	1	642	291	461	36	614	216	450	30	635	557	469	24	638	384	459	134
			2			601	229			589	143			599	438			593	278
			3			719	217			700	170			716	404			705	286
7	5	5	1	651	172	454	34					670	384	455	39	648	407	457	55
			2			598	141							601	262			600	301
			3			716	141							715	298			717	298

Результати, представлені у таблиці 2.5, так само, як і в таблиці 2.3, ілюструють зміну положення максимуму кривих спектру випромінювання, та її інтенсивність. Розглянемо кожен із експериментів окремо:

- при найменшій молярній концентрації сірки, а саме співвідношення $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:2/1$ та збільшенні об'єму розчину Na_2S від 0,25 мл до 5 мл, спостерігається зміна положення максимуму кривої випромінювання від 502 нм до 648 нм. Проте, при апроксимації спектрів люмінесценції кривими Гауса зразків з різними концентраціями Na_2S , спостерігається три кривих $\lambda_1 = (460-472)$ нм, $\lambda_2 = (546-600)$ нм, $\lambda_3 = (689-717)$ нм. Одночасно, спостерігається зміна інтенсивності випромінювання зразків, а

саме при збільшенні об'єму розчину Na_2S від 0,25 мл до 5 мл – інтенсивність збільшується;

- при однаковій молярній концентрації і кадмію і сірки, а саме співвідношення $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:1/1$ та збільшенні об'єму розчину Na_2S від 0,25 мл до 5 мл, спостерігається зміна положення максимуму кривої випромінювання від 614 нм до 670 нм. Проте, при апроксимації спектрів люмінесценції кривими Гауса зразків з різними концентраціями Na_2S , спостерігається три кривих $\lambda_1 = (455-470)$ нм, $\lambda_2 = (582-601)$ нм, $\lambda_3 = (695-715)$ нм. Одночасно, спостерігається зміна інтенсивності випромінювання зразків, а саме при збільшенні об'єму розчину Na_2S від 0,25 мл до 0,5 мл – і інтенсивність зменшується, далі при збільшенні об'єму від 0,5 мл до 4 мл – інтенсивність збільшується, а від 4 мл до 5 мл – знову зменшується;

- при збільшенні молярної концентрації сірки, а саме співвідношення $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та збільшенні об'єму розчину Na_2S від 0,25 мл до 5 мл, спостерігається зміна положення максимуму кривої випромінювання від 617 нм до 635 нм. Проте, при апроксимації спектрів люмінесценції кривими Гауса зразків з різними концентраціями Na_2S , спостерігається три кривих $\lambda_1 = (450-480)$ нм, $\lambda_2 = (589-596)$ нм, $\lambda_3 = (699-731)$ нм. Одночасно, спостерігається зміна інтенсивності випромінювання зразків, а саме при збільшенні об'єму розчину Na_2S від 0,25 мл до 2 мл – і інтенсивність збільшується, а при подальшому збільшенні об'єму від 2 мл до 5 мл – інтенсивність зменшується;

- при найбільшій молярній концентрації сірки, а саме співвідношення $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:1/4$ та збільшенні об'єму розчину Na_2S від 0,25 мл до 5 мл, спостерігається зміна положення максимуму кривої випромінювання від 614 нм до 651 нм. Проте, при апроксимації спектрів люмінесценції кривими Гауса зразків з

різними концентраціями Na_2S , спостерігається три кривих $\lambda_1 = (454-464)$ нм, $\lambda_2 = (572-605)$ нм, $\lambda_3 = (689-719)$ нм. Одночасно, спостерігається аналогічна з $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:1/2$, зміна інтенсивності випромінювання зразків, а саме при збільшенні об'єму розчину Na_2S від 0,25 мл до 1 мл – і інтенсивність збільшується, а при подальшому збільшенні об'єму від 1 мл до 5 мл – інтенсивність зменшується.

Операючи на дані таблиці, відзначимо, що при апроксимації спектрів люмінесценції кривими Гауса в усіх випадках λ_2 є найбільш інтенсивною.

Таким чином, представлені в таблицях 2.3 та 2.5, підведемо підсумок, що в результаті «старіння» зразків відбувається незначна зміна спектру випромінювання квантових точок сульфідів кадмію та, в основному, зміщення положення максимуму спектрів в сторону більших довжин хвиль. Що, саме, і проілюстровано на рисунку 2.19.

На рис.2.19 показані спектри випромінювання зразка 1 з надлишком кадмію ($\text{CdNO}_3 / \text{Na}_2\text{S} : 2/1$) з $\lambda_{\text{max}} = 498$ нм (крива 1), після зберігання на повітрі максимум смуги локалізується при $\lambda_{\text{max}} = 502$ нм (крива 1'), та спектри випромінювання зразка 7 з надлишком сірки ($\text{CdNO}_3 / \text{Na}_2\text{S} : 1/4$), з $\lambda_{\text{max}} = 623$ нм (крива 2), після зберігання на повітрі максимум смуги локалізується при $\lambda_{\text{max}} = 651$ нм (крива 2'). Провівши розрахунок $\Delta\lambda$ для обох випадків, маємо: незначну зміну $\Delta\lambda = 4$ нм – для зразків з надлишком кадмію, та для зразків з надлишком сірки $\Delta\lambda = 28$ нм. Тобто можна зробити висновок, що зразки з більшою концентрацією іонів сірки є менш стабільними ніж зразки з більшою концентрацією іонів кадмію. Проте, хочеться зазначити, що незважаючи на невеличку зміну положення максимуму спектрів, отримані зразки квантових точок сульфідів кадмію можна вважати досить стабільними з часом.

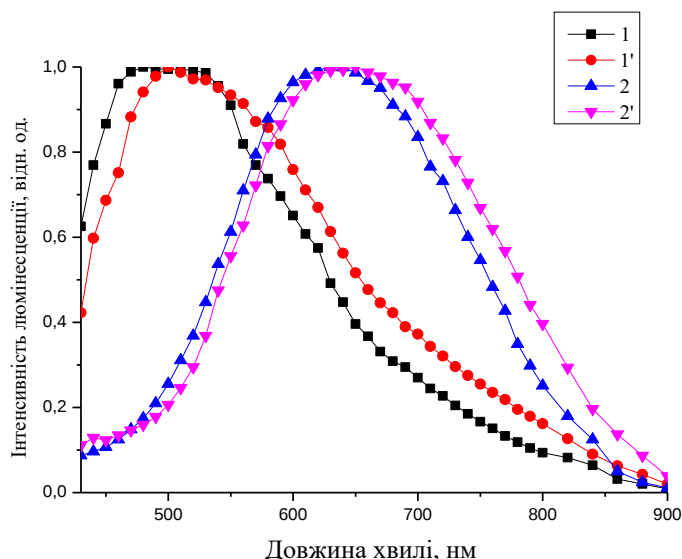


Рис.2.19. Зміна спектрів світіння КТ CdS під час зберігання: 1 - свіжо вирощений зразок 1 з співвідношенням $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S} : 2/1$, 1' - цей же зразок після зберігання, 2 - свіжо вирощений зразок 7 з співвідношенням $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S} : 1/4$, 2' - цей же зразок після зберігання пів року.

Висновки до розділу 2

У даному розділі показано, що для розуміння механізму утворення дефектів в НК CdS при їх синтезі в водних розчинах солей потрібно враховувати результат протікання процесу гідролізу і залежність його продуктів від величини рН розчину.

В результаті проведеного розрахунку молярної концентрації компонентів гідролізу солі кадмію ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), було встановлено, що до значення величини $\text{pH} \leq 8$ концентрація іонів кадмію в розчині є домінуючою.

Люмінесценція КТ CdS, отриманих методом колоїдної хімії, зумовлена власними дефектами, що пов'язано з впливом стехіометричного складу кадмію і сірки. Стихіометричний вклад залежить від концентрацій вихідних компонентів реакції синтезу на випромінювальні властивості КТ CdS.

Встановлено, що збільшення концентрації іонів сірки сприяє збільшенню розміру КТ CdS і зменшенню розкиду за розміром.

Встановлено локалізацію трьох смуг випромінювання в КТ CdS які локалізовані в області довжин хвиль $\lambda_1 = 462 \div 493$ нм, $\lambda_2 = 555 \div 598$ нм, $\lambda_3 = 660 \div 711$ нм.

За результатами розкладання спектрів люмінесценції з урахування результатів впливу кислотно-лужного балансу зроблено висновок щодо природи смуг, що спостерігаються:

- в КТ сульфід кадмію з надлишком кадмію реєструється короткохвильова смуга світіння ($\lambda = 462 \div 493$ нм) природу якої можна зв'язати з кадмієм міжвузельним;

- в КТ з надлишком сірки - довгохвильова смуга, природа якої пов'язана з вакансією сірки ($\lambda = 660 \div 711$ нм);

- в спектрах фотолюмінесценції КТ, в яких концентрації іонів кадмію і сірки майже однакові, реєструється смуга світіння в області ($\lambda = 555 \div 598$ нм), яка зумовлена асоціативним дефектом, пов'язаним з вакансіями кадмію і сірки.

Результати експериментів свідчать про те, що технологічний процес має суттєвий вплив на формування смуг випромінювання КТ сульфід кадмію. Отримані результати можуть бути використані у якості рекомендації для синтезу КТ CdS із заданим спектром світіння.

РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМ КТ CdS/барвник

Однією з особливостей кристалів, що мають нанорозмірний діапазон і ізольовані в полімерній матриці, є істотна хімічна активність їх поверхні. Тому актуальними є експериментальні дослідження наносистем, що мають міжфазні границі нанокристал-матриця і дослідження процесів, які протікають на цій границі. Гетерогенні системи містять нанокompозити та наноструктури, створені нанооб'єктами з різними оптичними характеристиками. Властивості таких наноструктур обумовлені наявністю неоднорідностей, границь, що призводять до складних взаємодій електромагнітного поля зі структурними елементами. Особливого значення набувають дослідження складних гібридних систем, що складаються з напівпровідникових квантових точок та біологічно активних молекул. Колоїдні квантові точки (CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe) з молекулами порфіринів, фталоціанінів, барвників можуть бути корисними в якості моделі гібридних наноструктур для різних видів використання. Актуальність досліджень таких наносистем обумовлена, по-перше, можливістю створення узагальнених уявлень щодо фізичних взаємодій між компонентами гетерокompозитів, по-друге, великим діапазоном застосувань в фотокаталізаторах, фотогальванічних пристроях, біосенсорах, що мають перспективність для впровадження в біомедицину і екологію навколишнього середовища [73-84].

Особливий інтерес представляє взаємодія НК CdS з речовинами, які мають люмінесцентні властивості. З цією метою були обрані барвники, що володіють інтенсивною люмінесценцією в різних ділянках спектра. Характерно, що обрані зразки володіють різними спектрами поглинання і люмінесценції з максимумами, локалізованими в різних ділянках спектра.

В даному розділі досліджено вплив барвників метиленового блакитного (МБ) і акридинового жовтого (АЖ) на спектри оптичного поглинання та

люмінесценції композитів квантових точок CdS з барвниками. Показано, що спектр люмінесценції гетеросистеми нанокристалів CdS - барвник залежить від області поглинання барвника. При введенні в колоїдний розчин МБ барвника спектр люмінесценції квантових точок зміщується в червону область, а при введенні АЖ - в блакитну.

3.1. Синтез гетерогенних систем КТ CdS/барвник

Одним з найбільш перспективних матеріалів для створення гібридних структур є барвник метиленовий блакитний (МБ). Властивості цього барвника дозволяють використовувати його для різних областей застосування, включаючи хімічні показники, маркери і спектрально-сенсibiliзаційні системи для фотогальванічних елементів та елементів фотокаталізу [85-88].

Барвник акридиновий жовтий (АЖ) застосовується в якості індикаторів в медицині, біології, мікробіології, фармацевтиці, для виявлення залишкових мікрокількостей лікарських засобів, наприклад, антибіотиків на основі оксациліну. У мікробіології використовується як мутаген при роботі з хромосомами. Це також флуоресцентний барвник і протизапальний агент місцевого застосування [89,90].

Досліджувані нанокристали сульфід кадмію були отримані хімічним методом з розчинів солей кадмію (нітрат кадмію) і сірки (сульфід сірки) в колоїдному розчині желатини. Утворення частинок CdS відбувається в результаті обмінної реакції (2.3).

Барвники: метиленовий блакитний та акридиновий жовтий різної концентрації додавалися до колоїдного розчину сульфід кадмію після закінчення процесу синтезу.

3.2. Вплив метиленового блакитного барвника на оптичні властивості КТ CdS

На рисунку 3.1 представлений спектр поглинання і люмінесценції барвника МБ. Цей барвник має широку смугу поглинання в області від 450 нм до 700 нм (крива 1). Спектр люмінесценції знаходиться в області з максимумом 700 нм (крива 2).

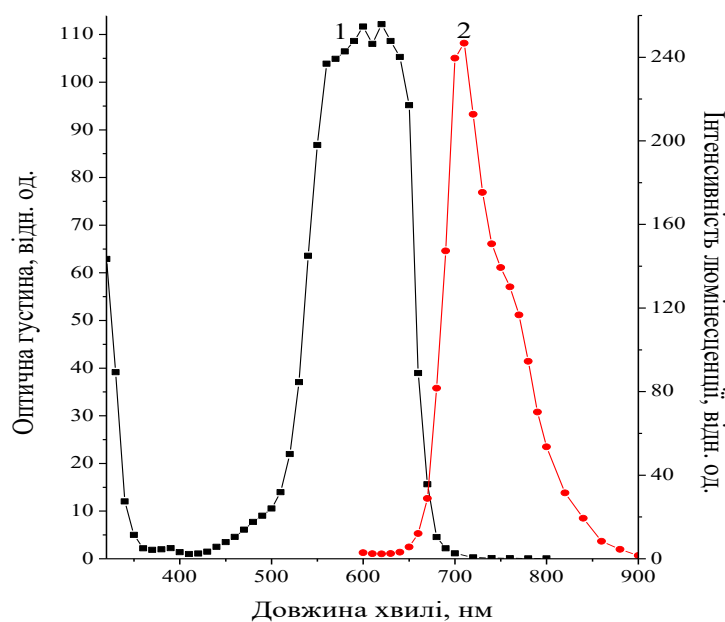


Рис. 3.1. Спектри поглинання (1) і люмінесценції (2) барвника метиленового блакитного (МБ) концентрації $27 \cdot 10^{-6} M$

На рис. 3.2 представлені графіки, що ілюструють зміну спектра поглинання барвників при різних концентраціях метиленового блакитного барвника.

На спектрі поглинання барвника спостерігається структурна смуга, яка складається з двох компонентів, які, згідно з літературними даними [91], відповідають різним станам: молекулярному і агрегованому. Довгохвильовій частині відповідає молекулярна форма.

Звертає на себе увагу, що положення максимуму не залежить від концентрації барвника (рис. 3.2).

Порівнюючи спектри поглинання НК CdS і барвника (рис. 3.3) видно, що область поглинання НК CdS зміщена відносно спектра поглинання барвника, а саме, в області поглинання барвника НК CdS не поглинають.

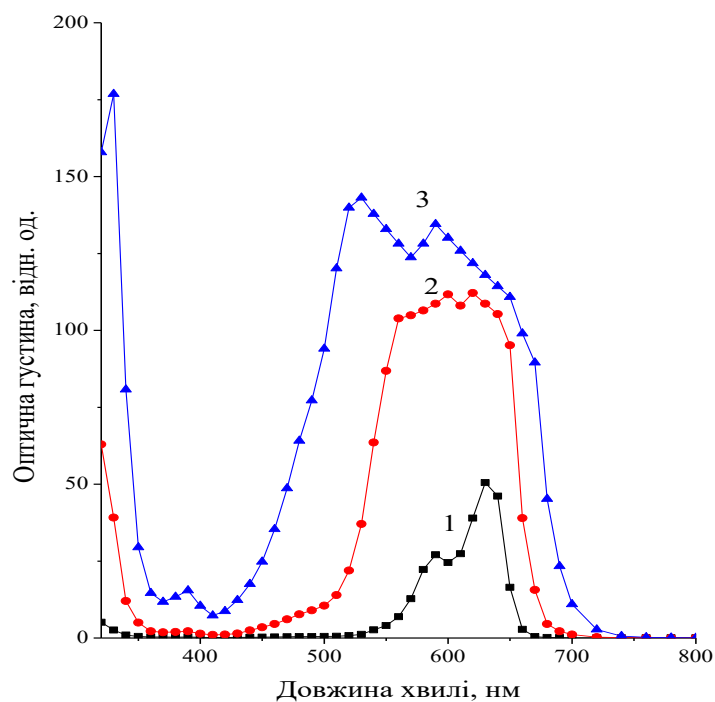


Рис. 3.2. Спектри поглинання барвника МБ, концентрації: $5 \cdot 10^{-6} M$ (1); $27 \cdot 10^{-6} M$ (2); $80 \cdot 10^{-6} M$ (3)

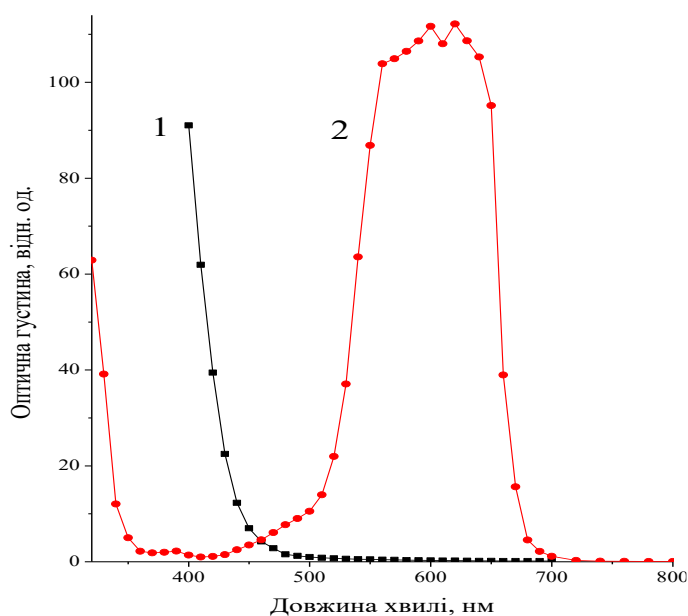


Рис. 3.3. Спектри поглинання НК CdS (1) і барвника МБ концентрації $27 \cdot 10^{-6} M$ (2)

При вивченні впливу барвника на ФЛ КТ CdS, барвник МБ різної концентрації додавався в колоїдний розчин, що містить НК CdS. Спектр поглинання цього розчину представлений на рисунку 3.4. Короткохвильова частина спектра збігається з кривою поглинання НК CdS, а довгохвильова частина співпадає зі спектром поглинання барвника. Видно, що довгохвильова частина повністю збігається з поглинанням барвника. Звернемо увагу на те, що в області 355 нм (довжина хвилі збуджуючого лазера) барвник не поглинає і ця довжина хвилі є збуджуючим світлом тільки для НК CdS. Це зауваження є істотним при поясненні наступних результатів.

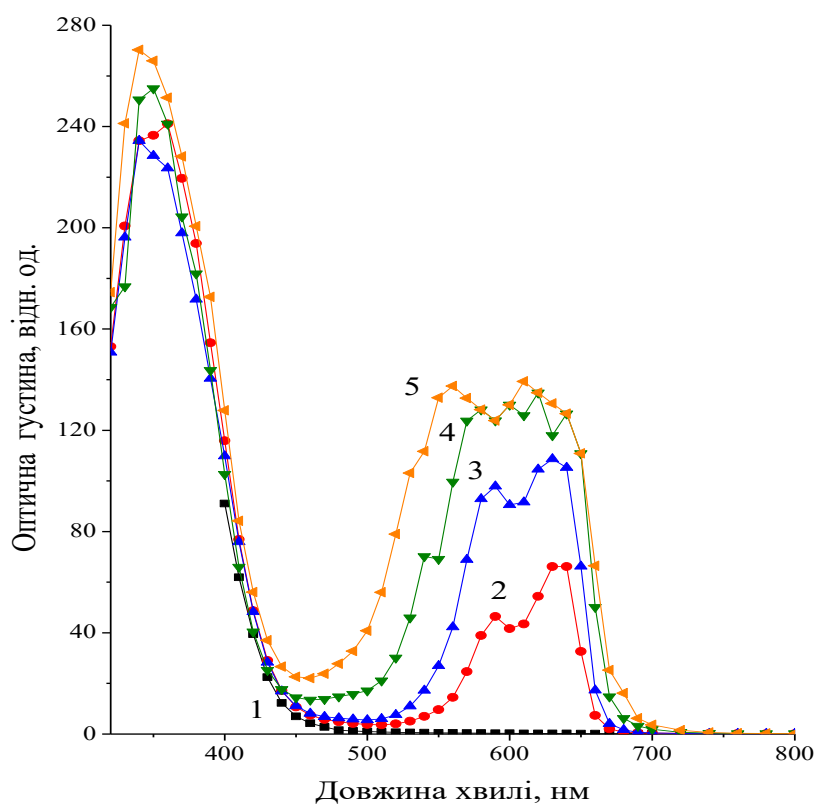


Рис. 3.4. Спектри поглинання НК CdS (1) і НК CdS з барвником МБ, концентрації: $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (2); $11 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (3); $16 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (4); $27 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (5)

3.3. Вплив метиленового блакитного барвника на люмінесцентні властивості КТ CdS

Огляд оптичних і люмінесцентних властивостей барвників докладно розглянуто в монографії академіка А. Н. Тереніна [92].

На рисунку 3.5 зіставлені спектральні криві смуг поглинання і випромінювання. Характерною особливістю спектральної кривої випромінювання є її несиметричний вигляд з більш крутим спадом в сторону великих частот від максимуму. Спектральні криві поглинання і випромінювання є взаємним дзеркальним відображенням по відношенню до пунктирної вертикалі на рисунку 3.5. [92]

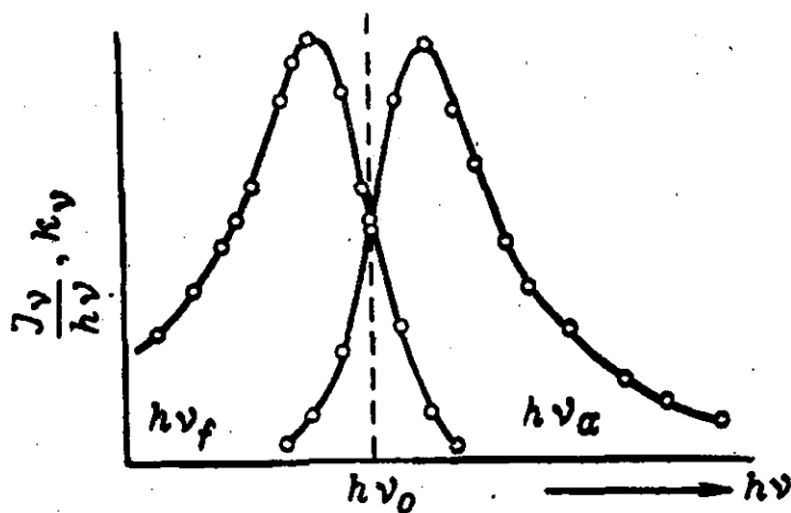


Рис. 3.5. Дзеркальна симетрія смуг поглинання і флуоресценції родаміну 6G в ацетоні [92]

Барвники, що використовуються нами в роботі, метиленовий блакитний і акридиновий жовтий володіють спектрами поглинання і люмінесценції, які локалізовані в різних областях спектру (рис. 3.6). Область поглинання барвника МБ від 500 до 700 нм, а АЖ - від 350 до 500 нм. Барвники люмінесціюють в області: від 450 до 600 нм - АЖ; від 650 до 750 нм - МБ.

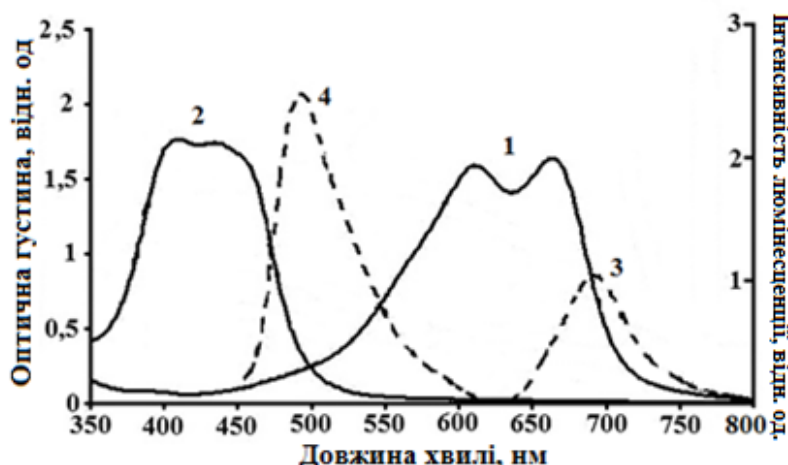
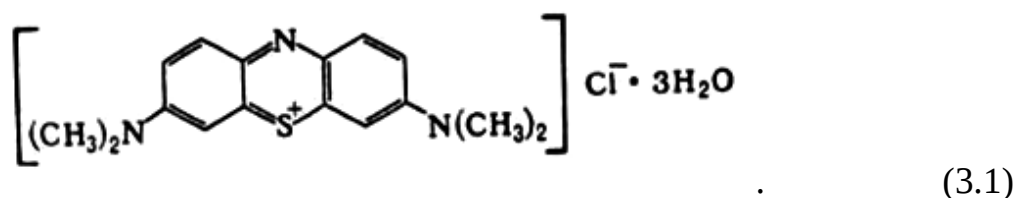


Рис.3.6. Спектри поглинання желатинових шарів, що містять молекули барвників МБ (1), АЖ (2). Спектри люмінесценції молекул барвників МБ (3), АЖ (4) [93]

Метиленовий блакитний - органічний основний тіазіновий барвник, має широке застосування. Зокрема застосовують для фарбування тканин в яскраво-блакитний колір, однак забарвлення слабостійке на світлі. В аналітичній хімії застосовується для визначення хлоратів, перхлоратів, катіонів ртуті, олова, магнію, кальцію, кобальту, кадмію. А в медицині використовується як антисептик, антидот при отруєнні ціанідами, чадним газом і сірководнем. [94]

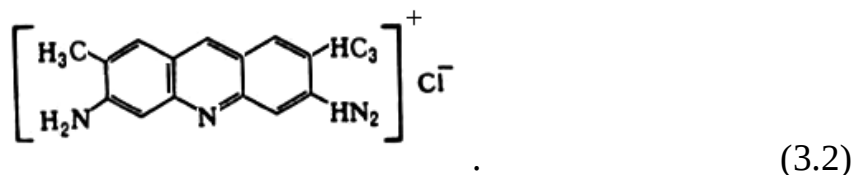
Молярна маса метиленового блакитного барвника 373,89 г / моль, а його хімічна формула (3.1) представлена нижче:



Акридиновий жовтий являє собою блідо-жовті кристали з дратівливим запахом. Добре розчиняється у багатьох органічних розчинниках, малорозчинний у воді. Розчини акридину мають фіолетову флуоресценцію, розчини солей акридину флуоресціюють зеленим світлом.

Акридин - вихідна речовина для синтезу барвників і лікарських речовин.[95]

Молярна маса барвника акридинового жовтого 273,6 г/моль, а його хімічна формула (3.2) представлена нижче:



Властивості ціанінових барвників представлені в роботі [96]. Обидва барвники є катіонні. На рис. 3.7 представлений спектр поглинання водних розчинів 1, 1' - діетил- 2, 2' -ціанінхлорид. Спектр поглинання розведеного розчину барвника (крива 1) практично подібний до спектру спиртового розчину з основним максимумом при 525 нм і побічним при 480 нм. Такий спектр відноситься до окремих сольватованих молекул (М-форма), що не взаємодіють між собою. Зі збільшенням концентрації барвника у водному розчині з'являється новий максимум димера (D), зміщений в короткохвильову область, і зменшується інтенсивність молекулярної М-смуги (крива 2). Зміни такого типу спостерігали для багатьох класів барвників, включаючи ціанін, мероціанін, тріфенолметанові, ксантенові, родамінові, та інші барвники. При подальшій (слідом за утворенням димерів) агрегації відбуваються гіпсохромні зміщення максимуму смуги від димерної смуги і її розширення (крива 3). Таку зміну спектру пов'язують з утворенням полімолекулярних агрегатів, які називають Н-агрегатами (Hypsochromic), а відповідні їм смуги поглинання Н-смугами.

Якщо концентрація барвника перевищує значення, при якому починається Н-агрегація, в спектрі поглинання з'являється інтенсивна надзвичайно вузька смуга, максимум якої зміщений в область довших хвиль відносно М-смуги (крива 4). Нова смуга названа J-смугою, а відповідний їй агрегований стан - J-станом. Вважається, що J-агрегат являє собою полімолекулярний стан, в якому плоскі молекули барвника упаковані по типу «площина до площини». При цьому в агрегаті виникає узагальнена система

π -електронів, що проявляється в батохромному зсуві (зміна позиції піку в абсорбційному, емісійному, трансемісійному чи розсіювальному спектрах молекули в область довших хвиль) смуги поглинання, зменшенні її ширини, а отже, у збільшенні інтенсивності. Поглинання в області J-смуги обумовлено кооперативною дією всіх молекул, що утворюють агрегат, і поглинена енергія розподіляється по всьому агрегату. Такий процес типовий для руху екситона, коли збуджений стан, що виникає при поглинанні світла однією молекулою в щільно упакованому агрегаті, переноситься від молекули до молекули за час, менше, ніж період коливань барвника. [97,98]

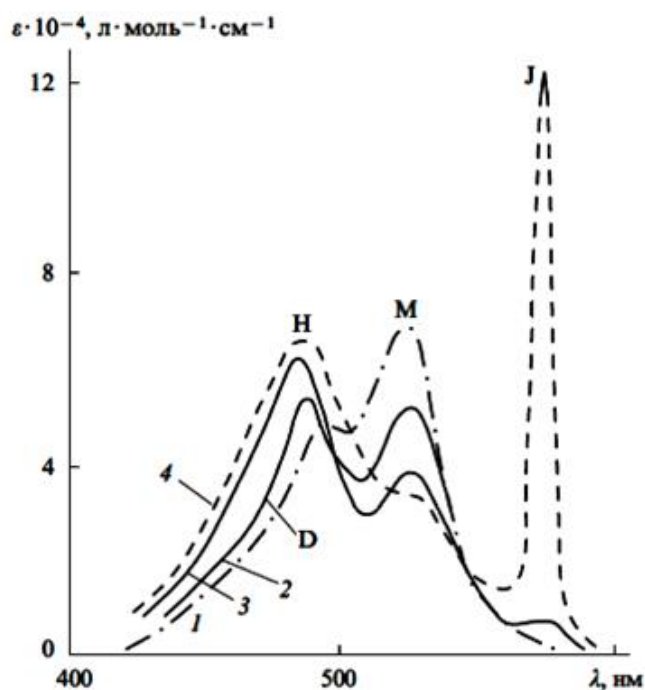


Рис. 3.7. Спектр поглинання водних розчинів 1, 1'-діетил-2, 2'-ціанінхлорид. Концентрації розчину при 25°C, моль·л⁻¹: 1– $1,3 \cdot 10^{-5}$; 2 – $1,3 \cdot 10^{-3}$; 3 – $7,1 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1,4 \cdot 10^{-2}$ [98]

Барвники часто застосовують в медицині для діагностики, але, на жаль, вони швидко деградують - це є недоліком. Для того, щоб змінити їх властивості в плані стабільності, барвник призводять в взаємодію з напівпровідником. Це дозволяє зафіксувати властивості барвника і виключити його деградацію.

Розглянемо отримані спектри люмінесценції НК CdS з барвником, які зображені на рисунку 3.8. Тут, крива 1 відповідає спектру люмінесценції НК CdS. При введенні в цей розчин барвників бачимо, що контур люмінесценції зазнає істотних змін, а саме: зникає люмінесценція довгохвильової частини фотолюмінесценції НК CdS і з'являється більш вузька смуга барвника з максимумом в області 700 нм, інтенсивність якої залежить від концентрації барвника.

Як вже говорилося, барвник поглинає в області від 550 нм до 650 нм, а люмінесціює він в області великих довжин хвиль (700 нм). Характерно, що в області поглинання барвника люмінесценція нанокристалів CdS відсутня.

Інтенсивність люмінесценції НК CdS з барвником в області 620 нм зі збільшенням концентрації барвника зменшується. Це показано на вставці до рисунку 3.8.

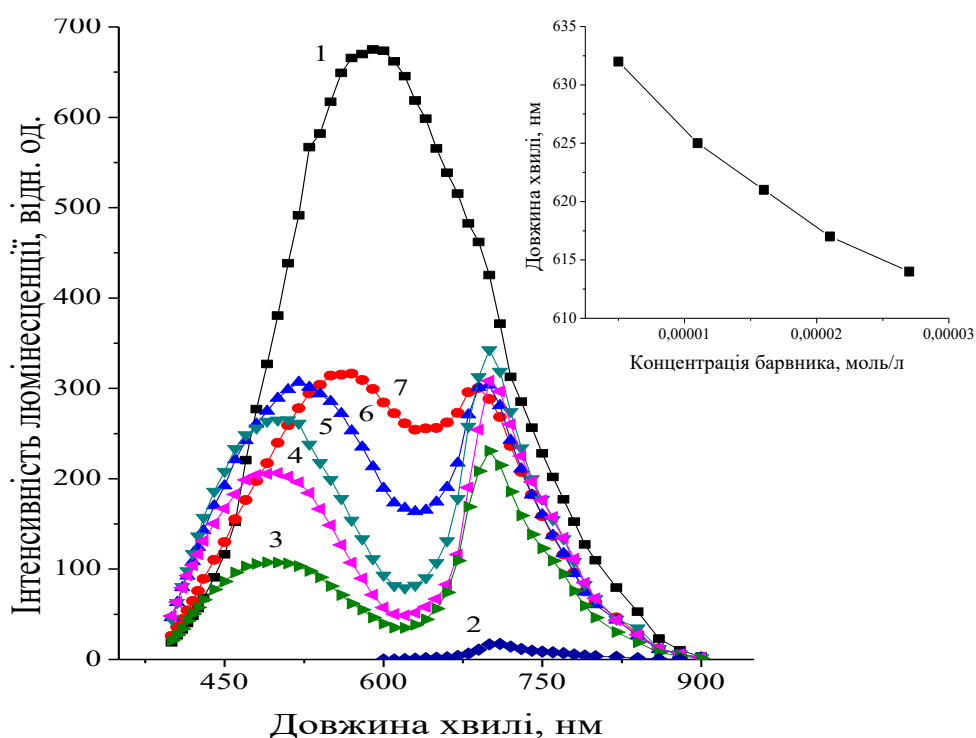


Рис. 3.8. Спектри люмінесценції НК CdS (1), барвника МБ концентрації $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (2) і НК CdS з барвником МБ, концентрації: $27 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (3); $21 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (4); $16 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (5); $11 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (6); $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (7). На вставці: залежність положення мінімуму на спектрі люмінесценції наносистеми CdS-барвник від концентрації барвника.

У міру збільшення концентрації барвника ширина області його поглинання збільшується (рис.3.2). Люмінесценція НК CdS у відповідній області поглинання барвника зменшується (рис. 3.8, криві 3-7). Можна припустити, що закономірність яка спостерігається пояснюється процесами перепоглинання в цій структурі і передачею енергії люмінесценції НК CdS барвнику в тій області, де він поглинає. Для підтвердження цього припущення було проведено аналогічний експеримент з барвником, який має смугу поглинання в короткохвильовій області.

3.4. Вплив акридинового жовтого барвника на оптичні властивості КТ CdS

Барвник акридиновий жовтий (АЖ) має широку смугу поглинання в області від 320 нм до 500 нм (рис. 3.9). Спектр люмінесценції має максимум при 500 нм.

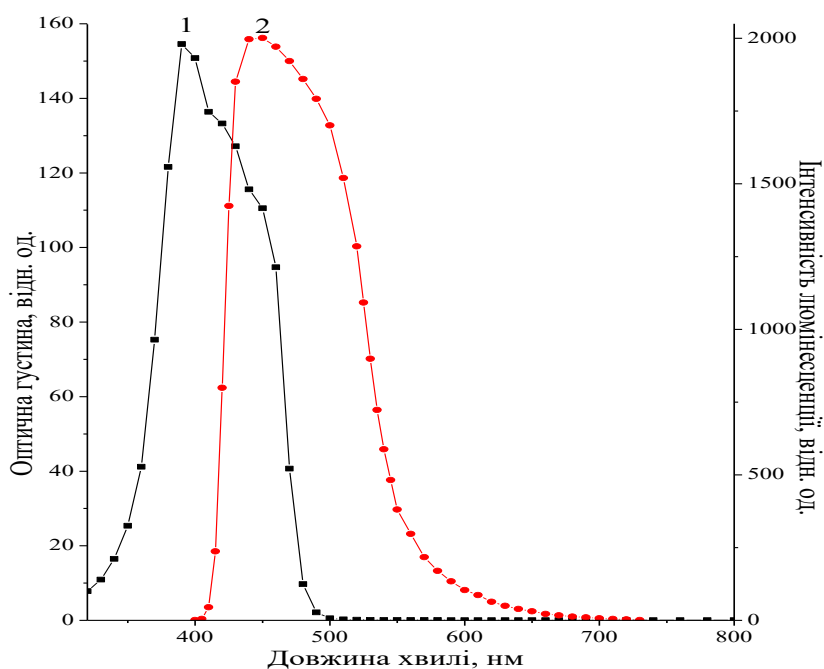


Рис. 3.9. Спектри поглинання (1) і люмінесценції (2) барвника акридинового жовтого (АЖ) концентрації $37 \cdot 10^{-6}$ М.

На рис. 3.10 показані графіки, які ілюструють залежність спектра поглинання барвників при різних концентраціях.

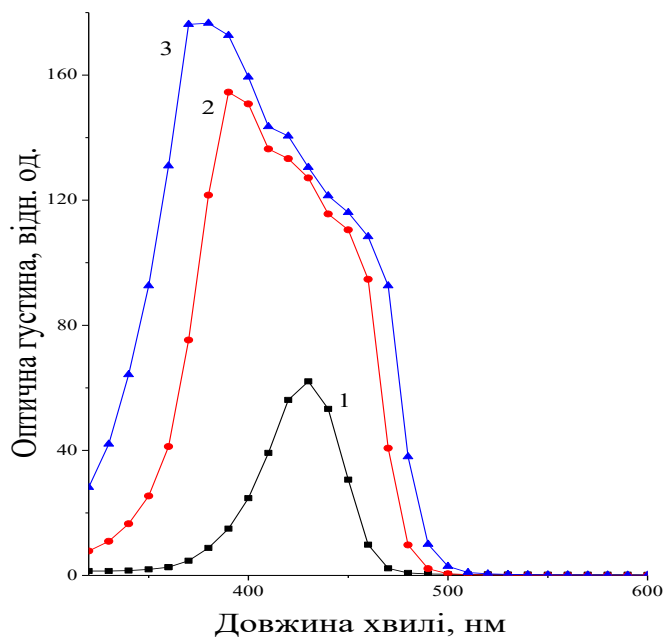


Рис. 3.10. Спектри поглинання барвника АЖ, концентрації: $7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (1), $37 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (2), $183 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (3).

Спектр поглинання і барвника, і НК CdS знаходяться в одному інтервалі довжин хвиль (рис. 3.11).

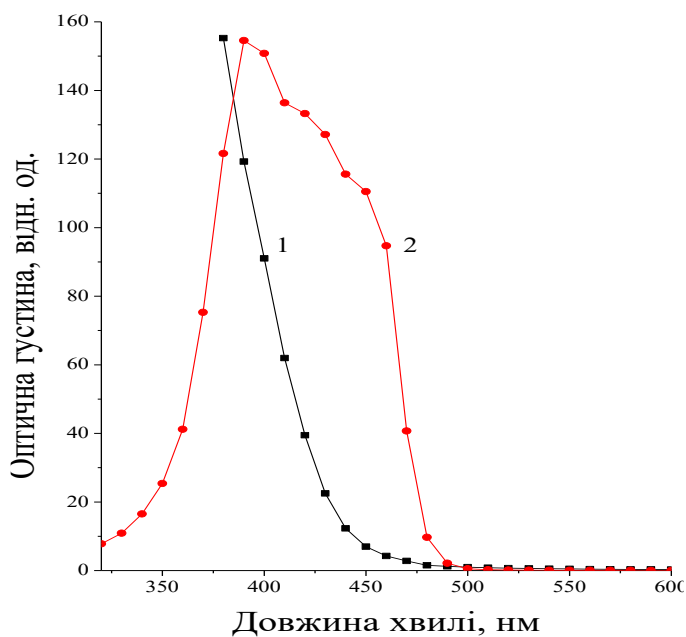


Рис.3.11. Спектри поглинання НК CdS (1) і барвника АЖ концентрації $37 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (2)

3.5. Вплив акридинового жовтого барвника на люмінесцентні властивості КТ CdS

На рис. 3.12 показані графіки, які ілюструють залежність спектру люмінесценції АЖ барвника від концентрації.

Можна помітити, що концентрація барвника не впливає на положення максимуму люмінесценції (рис. 3.12).

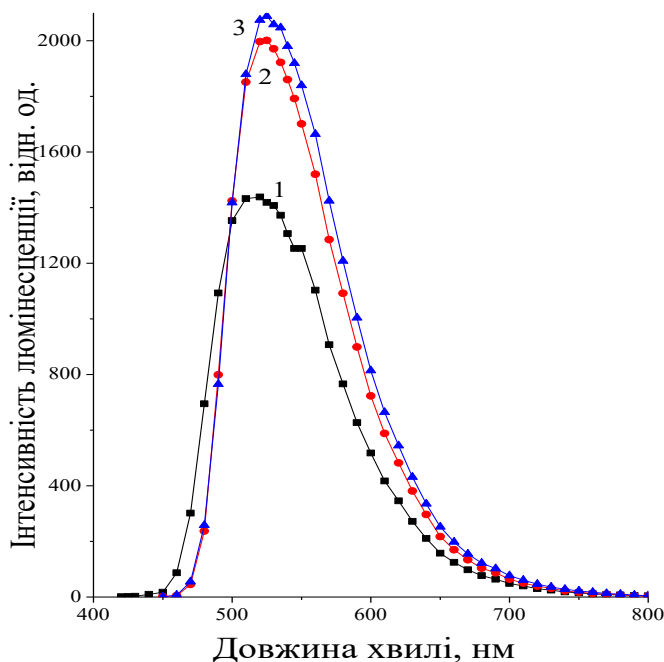


Рис. 3.12. Спектри люмінесценції барвника АЖ, концентрації: $7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (1), $37 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (2), $183 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (3).

На рисунку 3.13 представлені спектри люмінесценції НК CdS (крива 1), барвника (крива 2) і НК CdS з барвником (крива 3). Видно, що в цій структурі відбувається перепоглинання барвником енергії, яка відповідає короткохвильовій частині смуги люмінесценції НК CdS. В результаті чого в цій області спостерігається люмінесценція барвника. У той же час, в довгохвильовій області спектр люмінесценції НК CdS залишається незмінним.

Особливо це помітно в розчинах, що містять різні концентрації барвника, а саме, при збільшенні концентрації барвника внесок

люмінесценції НК сульфіду кадмію в збудження люмінесценції барвника зростає (рис. 3.14). Це також підтверджується нормованими спектрами цих кривих (рис. 3.15).

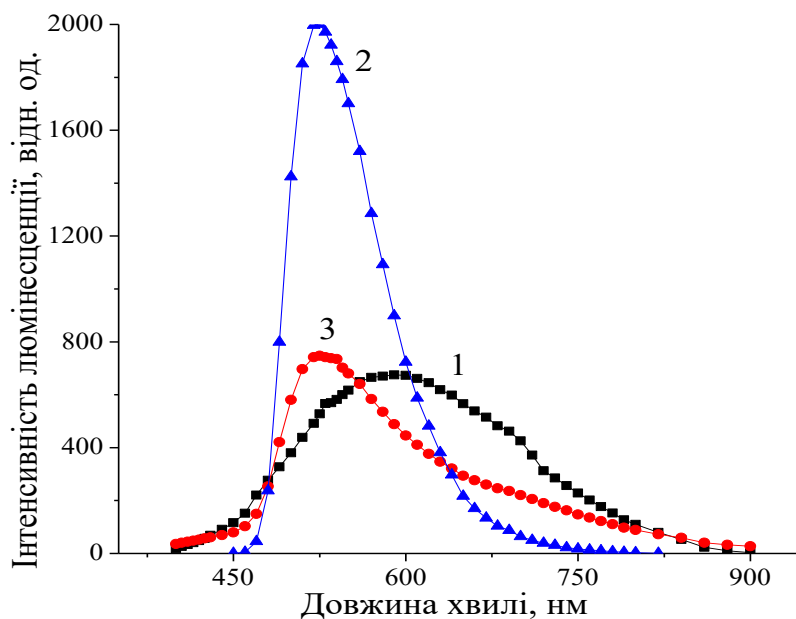


Рис. 3.13. Спектри люмінесценції НК CdS (1), барвника АЖ концентрації $37 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (2) і НК CdS з барвником АЖ концентрації $37 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (3)

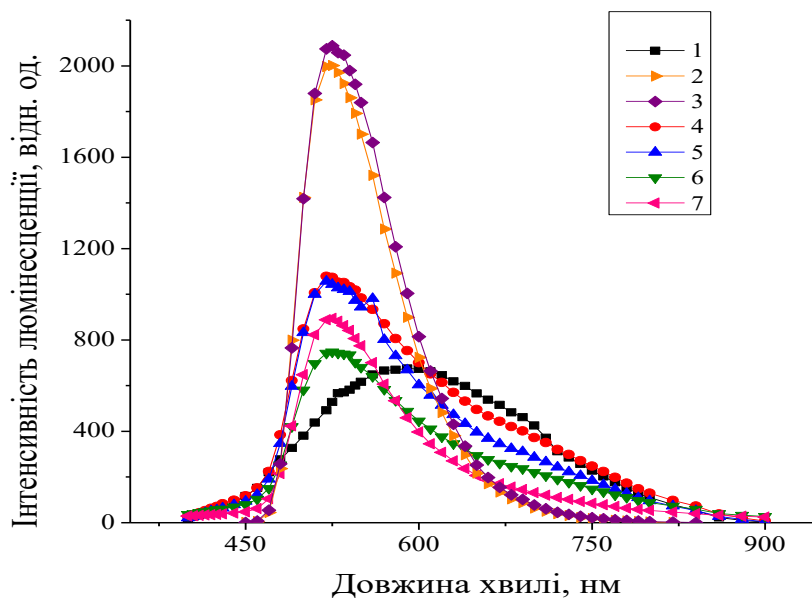


Рис. 3.14. Спектри люмінесценції НК CdS (1), барвника АЖ концентрації: $37 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (2), $183 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (3) і НК CdS з барвником АЖ, концентрації: $7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (4), $22 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (5), $37 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (6), $183 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (7)

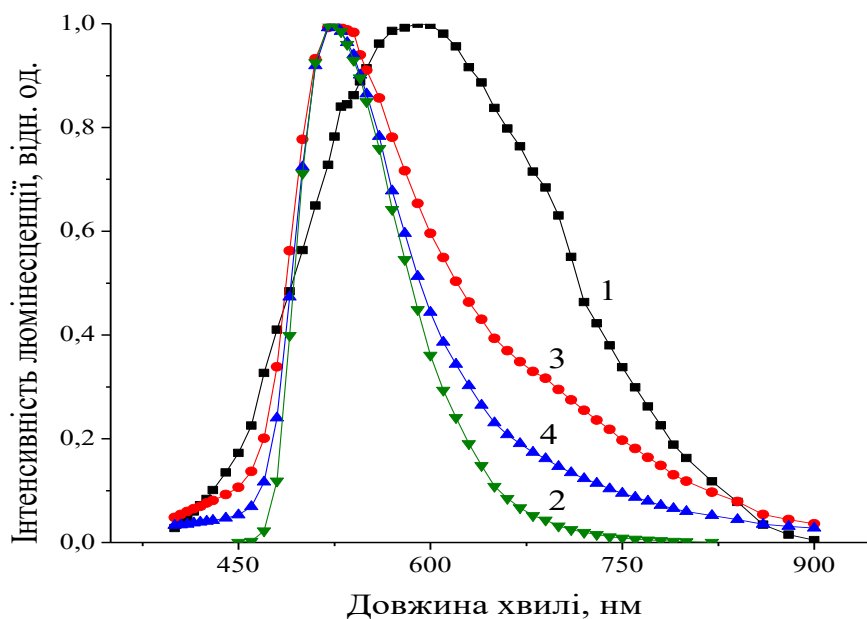


Рис. 3.15. Нормовані спектри люмінесценції НК CdS (1), барвника АЖ концентрації $37 \cdot 10^{-6} M$ (2) і НК CdS з барвником АЖ, концентрації: $37 \cdot 10^{-6} M$ (3), $183 \cdot 10^{-6} M$ (4)

Шляхом вирахування кривої 2 з криві 3 (рис. 3.15) був отриманий спектр люмінесценції сульфиду кадмію, який сформований в результаті поглинання частини енергії його люмінесценції барвником (рис. 3.16).

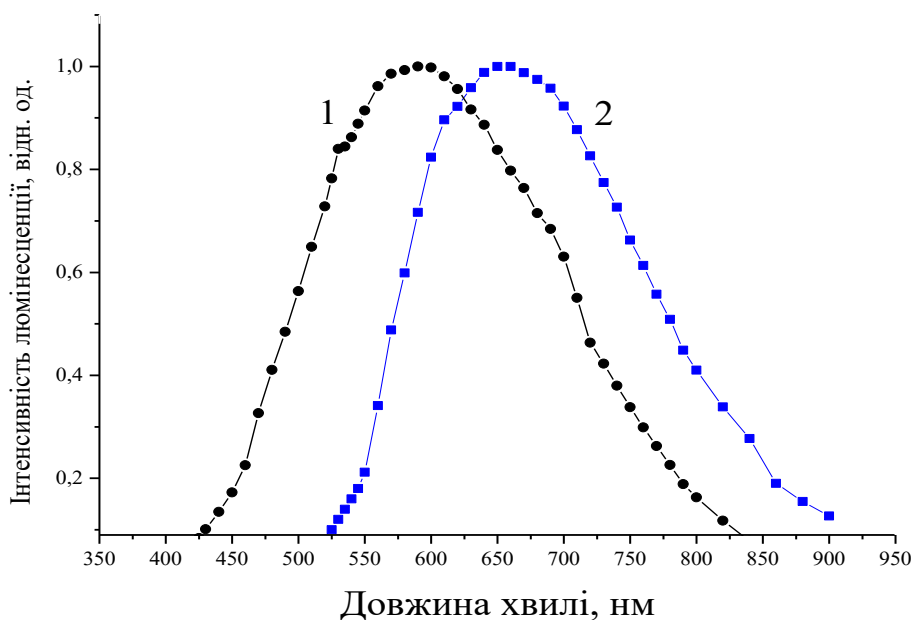


Рис. 3.16. Спектри люмінесценції НК CdS: до взаємодії з барвником (1), і після взаємодії з барвником (2). Спектр ФЛ (2) було отримано в результаті віднімання кривої 2 з кривої 3 (рис. 3.15)

Видно, що люмінесценція короткохвильової частини відсутня, так як, ця енергія була передана барвнику.

Таким чином в роботі показано, що спектр випромінювання КТ CdS залежить, як від стехіометрії, так і від введення барвників з різними спектрами поглинання.

На рисунку 3.17 зображені фотографії зразків композитів КТ CdS/МБ барвник (1) та КТ CdS/АЖ барвник (2), зроблені під час їх люмінесценції.

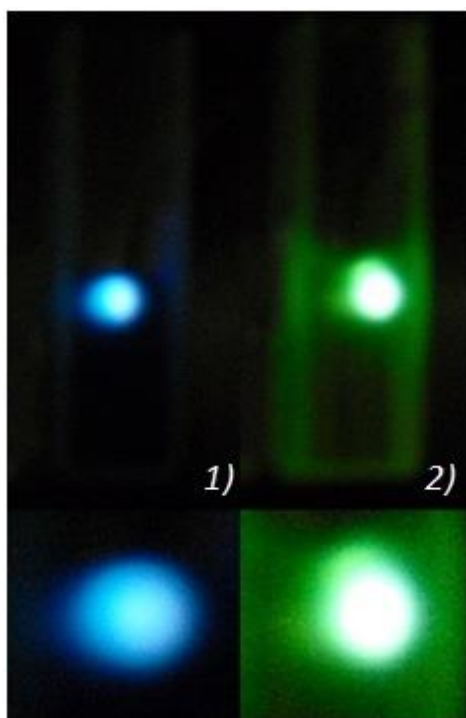


Рис. 3.17. Колір люмінесценції гетеросистем КТ CdS/МБ (блакитний) та КТCdS/АЖ (зелений).

Вплив органічних молекул на люмінесцентні властивості КТ CdS представлений в роботі [99]

Висновки до розділу 3

Встановлено структурування барвників МБ та АЖ на спектри поглинання, що обумовлено появою димерних молекул.

Виявлено вплив барвників МБ і АЖ на ФЛ КТ CdS на трансформацію спектра фотолюмінесценції КТ CdS. Показано, що результати експерименту залежать від співвідношення областей поглинання квантових точок та барвників.

У композитах КТ CdS/барвник МБ спектри поглинання розташовані у різних областях спектра (МБ барвник - в області $\lambda=(500-700)\text{нм}$, а КТ CdS – $\lambda=450\text{ нм}$). Випромінювання КТ CdS локалізовано в області (450-800 нм) і відбувається перепоглинання енергії люмінесценції сульфїду кадмію барвником, внаслідок чого люмінесценція барвника збільшується на два порядки при додаванні малих концентраціях барвника ($16 \cdot 10^{-6}\text{М}$). При збільшенні концентрації барвника до $27 \cdot 10^{-6}\text{М}$ інтенсивність випромінювання барвника зменшується відносно максимального значення, що обумовлено появою в барвниках асоціацій молекул в димерну структуру. Відомо, що димерні структури не випромінюють [92].

Показано, що люмінесценція барвників збуджується світлом люмінесценції КТ CdS, а при збільшенні концентрації барвників внесок люмінесценції КТ CdS в збудження люмінесценції барвників зростає.

Таким чином, в результаті створення композитів КТ з барвниками відбувається перебудування спектральної залежності як КТ так і барвників. В результаті, при введенні в колоїдний розчин барвника МБ спектр люмінесценції КТ зміщується в червону область, а при введенні АЖ - в блакитну.

Механізм, що обумовлює трансформацію контуру спектра ФЛ КТ CdS пов'язаний з процесами перенесення енергії від НК CdS до барвників.

РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОГЕННОЇ СИСТЕМИ КТ CdS /НЧ Ag

В даному розділі представлені дослідження оптичних та фотофізичних процесів, що протікають в гібридних структурах, побудованих з колоїдних КТ CdS і молекул металу включали в себе цілий ряд експериментів з використанням методик видимої фотолюмінесцентної спектроскопії. Цьому етапу передувє процес розробки методик золь-гель синтезу колоїдних розчинів КТ CdS в желатині враховуючи те, що на колоїдно-хімічний синтез КТ CdS впливає велика кількість чинників, пов'язаних з умовами проведення синтезу (тривалість, швидкість введення компонентів реакції, температури синтезу, співвідношення вихідних компонентів іонів кадмію та сірки), а також приготування гібридних асоціатів з сріблом.

4.1. Синтез гетерогенної системи КТ CdS /НЧ Ag

Для дослідження впливу гетерогенної системи КТ CdS /НЧ Ag на властивості КТ CdS, був проведений аналіз результатів, представлених в дисертації. Опираючись на результати впливу стехіометрії на властивості КТ CdS, було прийняте рішення, узяти для досліду криву, максимум випромінювання якої максимально зміщений в область коротких довжин хвиль, та криву, з максимумом випромінювання в довгохвильовій області. Тобто, було обрано зразки, з великою концентрацією кадмію та низькою концентрацією сірки, та навпаки зразки з низькою концентрацією кадмію та високою концентрацією сірки.

Відповідно було проведено два синтези квантових точок:

1) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:1/2$. До 100 мл 10%-го розчину желатини по краплях додавалось 20 мл розчину $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ молярної концентрації 0,05 г/моль і протягом 15 хв розчин перемішувався за допомогою магнітної мішалки при цьому температура розчину була постійною, та дорівнювала 40⁰С; далі повільно по краплинах

додавали 20 мл розчину Na_2S молярної концентрації 0,1 г/моль і також перемішували протягом 20 хвилин.

В результаті було одержано розчин з високою концентрацією іонів сірки в розчині. Також це підтверджувалось кольором розчину. Розчин мав яскраво-жовтий колір.

2) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}:40/1$. До 100 мл 10%-го розчину фотографічної желатини по краплях додавалось 20 мл розчину $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ молярної концентрації 0,5 г/моль і протягом 15 хв розчин перемішувався за допомогою магнітної мішалки при цьому температура розчину була постійною, та дорівнювала 40°C ; далі повільно по краплинах додавали 1 мл розчину Na_2S вдвічі меншої молярної концентрації (0,25 г/моль) і також перемішували протягом 20 хвилин.

В результаті було одержано розчин з високою концентрацією іонів кадмію. Колір отриманого розчину був блідо-жовтуватим, майже прозорим.

Наступним етапом було отримання наночастинок срібла. Найбільш оптимальні концентрації вихідних компонент були підібрані на основі літературних джерел. Далі було проведено два експерименти для отримання нанокристалів: в першому досліді до 30 мл розчину AgNO_3 молярної концентрації 10^{-3} моль/л по краплинах впродовж 15 хвилин додавалося 10 мл розчину цитрату натрію концентрації 10^{-2} моль/л. А в другому досліді, до 30 мл розчину AgNO_3 такої ж концентрації, як і в попередньому досліді додавалося 20 мл розчину цитрату натрію концентрації 10^{-2} моль/л впродовж 20 хвилин при постійному перемішуванні. Зразки, отримані під час другого експерименту відрізняються від першого лише тим, що в другому випадку в розчин було введено більш концентрований розчин цитрату натрію. Візуально це відображається у більш темному та насиченому кольорі кінцевого розчину наночастинок срібла.

Наступним етапом було додавання розчину наночастинок срібла до колоїдного розчину квантових точок сульфід кадмію при постійному помішуванні та підтримці температури розчину 40°C.

Під час дослідження було створено чотири комбінації розчинів в яких змінювався синтез вихідних компонентів: сульфід кадмію і срібла. Співвідношення вихідних компонентів сульфід кадмію $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}$ дорівнювало: 1/2, 40/1, а срібла $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$: 3/10 и 3/20.

В таблиці 4.1. представлена методика експерименту, описаного вище.

Таблиця 4.1. Методика синтезу

В досліді №1: Синтез CdS: 20 мл CdNO_3 (0,05г/моль) + 20 мл Na_2S (0,1 г/моль) $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ Синтез Ag: 30 мл AgNO_3 (10^{-3}моль/л) + 10 мл $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (10^{-2}моль/л) $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$	В досліді №2: Синтез CdS: 20 мл CdNO_3 (0,05г/моль) + 20 мл Na_2S (0,1 г/моль) $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ Синтез Ag: 30 мл AgNO_3 (10^{-3}моль/л) + 20 мл $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (10^{-2}моль/л) $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$
В досліді №3: Синтез CdS: 20 мл CdNO_3 (0,5г/моль) + 1 мл Na_2S (0,25 г/моль) $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$ Синтез Ag: 30 мл AgNO_3 (10^{-3}моль/л) + 10 мл $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (10^{-2}моль/л) $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$	В досліді №4: Синтез CdS: 20 мл CdNO_3 (0,5г/моль) + 1 мл Na_2S (0,25 г/моль) $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$ Синтез Ag: 30 мл AgNO_3 (10^{-3}моль/л) + 20 мл $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (10^{-2}моль/л) $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$

В результаті наведених технологічних процедур було виділено чотири комбінації, що зведені у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2. Номери комбінацій для дослідження

	$\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$	$\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$
$\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$	№1	№2
$\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$	№3	№4

Для додавання розчину наночастинок срібла до колоїдного розчину квантових точок сульфід кадмію при постійному помішуванні та підтримці температури розчину 40°C , використовувались різні об'єми готових розчинів. Для отримання співвідношення CdS/Ag : 40/1 до 3 мл колоїдного розчину сульфід кадмію додавалось 0,075 мл розчину з наночастинами срібла, аналогічно, для співвідношення CdS/Ag : 10/1 до 3 мл колоїдного розчину сульфід кадмію додавалось 0,3 мл розчину з наночастинами срібла; для співвідношення CdS/Ag : 5/1 до 2,5 мл колоїдного розчину сульфід кадмію додавалось 0,5 мл розчину з наночастинами срібла; для співвідношення CdS/Ag : 2/1 до 2 мл колоїдного розчину сульфід кадмію додавалось 1 мл розчину з наночастинами срібла; для співвідношення CdS/Ag : 1/1 до 1,5 мл колоїдного розчину сульфід кадмію додавалось 1,5 мл розчину з наночастинами срібла; для співвідношення CdS/Ag : 1/2 до 1 мл колоїдного розчину сульфід кадмію додавалось 2 мл розчину з наночастинами срібла; для співвідношення CdS/Ag : 1/5 до 0,5 мл колоїдного розчину сульфід кадмію додавалось 2,5 мл розчину з наночастинами срібла. Отримані співвідношення представлені у таблиці 4.3. Тобто у кожній з чотирьох комбінацій було отримано по сім зразків, які мали різні співвідношення CdS/Ag : 40/1, 10/1, 5/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/5.

На рисунках 4.1-4.4 представлені фото зразків гетероструктур НК CdS - Ag , отриманих при різних співвідношеннях CdS / Ag . Видно, що зразки з

великим вмістом сірки мають насичений жовтий колір, а зразки з великим вмістом кадмію світло-жовті.

Таблиця 4.3. Співвідношення CdS/Ag.

CdS, мл	Ag, мл	CdS/Ag
3 мл	0,075 мл	40/1
3 мл	0,3 мл	10/1
2,5 мл	0,5 мл	5/1
2 мл	1 мл	2/1
1,5 мл	1,5 мл	1/1
1 мл	2 мл	1/2
0,5 мл	2,5 мл	1/5

На рисунку 4.1. представлено фото зразків гетероструктури НК CdS – НЧ Ag отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$. Перший зразок зліва на фото – це колоїдний розчин сульфиду кадмію отриманий при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$, в даному зразку є надлишок іонів сірки, що, в свою чергу, є причиною такого насиченого жовтого кольору. Перший зразок справа – розчин наночастинок срібла, отриманий при співвідношенні $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$. Колір цього зразка не насичений та досить прозорий, що спричинено низькою концентрацією цитрату натрію. Також, чудово помітно, що при збільшенні об'єму розчину НЧ Ag та зменшенні об'єму НК CdS – розчин гетероструктури НК CdS – НЧ Ag світлішає.



Рис.4.1. Фото зразків гетероструктур НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$

На рисунку 4.2. представлено фото зразків гетероструктури НК CdS – НЧ Ag отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$. Перший зразок зліва на фото, так як і на рис. 4.1 – це колоїдний розчин сульфїду кадмію отриманий при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$. Перший зразок справа – розчин наночастинок срібла, отриманий при співвідношенні $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$. Колір цього зразка, на відміну від відповідного зразка на рис. 4.1. має насичений та досить темний колір, що спричинено більш високою концентрацією цитрату натрію. Також, чудово помітно, що при збільшенні об'єму розчину НЧ Ag та зменшенні об'єму розчину НК CdS розчин отриманої гетероструктури НК CdS – НЧ Ag стає більш темним.

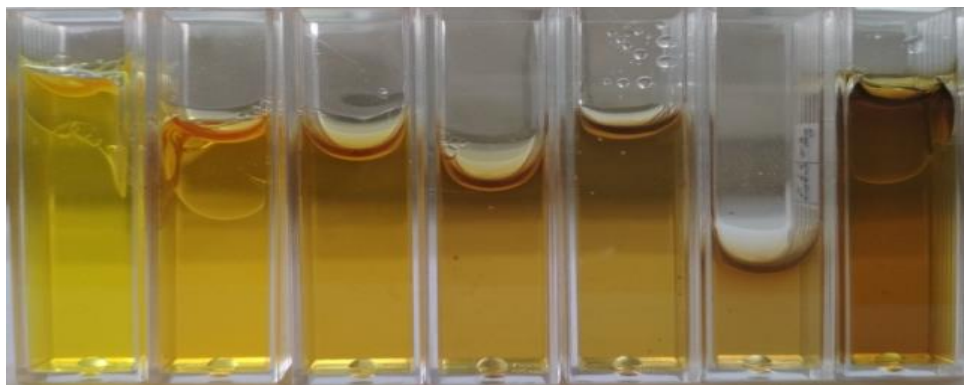


Рис.4.2. Фото зразків гетероструктур НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$

На рисунку 4.3. представлено фото зразків гетероструктури НК CdS – НЧ Ag отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$. Перший зразок зліва на фото – це колоїдний розчин сульфїду кадмію отриманий при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$, в даному зразку є надлишок іонів кадмію, що, в свою чергу, є причиною дуже світлого кольору розчину. Перший зразок справа – розчин наночастинок срібла, отриманий при співвідношенні $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$. Колір цього зразка теж не насичений та досить прозорий, що спричинено низькою концентрацією цитрату натрію. В даному випадку, при збільшенні об'єму розчину НЧ Ag та зменшенні об'єму НК CdS колір отриманого розчину гетероструктури НК CdS – НЧ Ag майже не змінюється.



Рис.4.3. Фото зразків гетероструктур НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$

На рисунку 4.4 представлено фото зразків гетероструктури НК CdS – НЧ Ag отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$. Перший зразок зліва на фото – це дуже світлий колоїдний розчин сульфїду кадмію отриманий при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$. Перший зразок справа – розчин наночастинок срібла, отриманий при співвідношенні $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$. Колір цього зразка, на

має насичений та досить темний колір, що спричинено більш високою концентрацією цитрату натрію. Також, чудово помітно, що при збільшенні об'єму розчину НЧ Ag та зменшенні об'єму розчину НК CdS отриманий розчин композиту НК CdS – НЧ Ag стає більш темним.



Рис.4.4. Фото зразків гетероструктур НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$

4.2. Оптичні властивості композиту КТ CdS /НЧ Ag

Тепер розглянемо які оптичні властивості має композит *НК CdS – НЧ Ag*. На рисунках 4.5-4.8 зображена деформація контура спектра поглинання КТ CdS при введенні срібла. У зразках з великим вмістом сірки (рис. 4.5, 4.6), при введенні срібла спостерігається зменшення інтенсивності в короткохвильовій області та збільшення - в довгохвильовій. У зразках з великим вмістом кадмію (рис. 4.7, 4.8) - спостерігається збільшення інтенсивності, а також, при більшому введенні срібла, спостерігається перегин в області поглинання срібла (410 нм).

Спектр оптичного поглинання гетероструктури НК CdS – НЧ Ag, отриманої при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$, представлений на рис. 4.5. Графік ілюструє зміну спектру КТ сульфиду кадмію, при додаванні до нього наночастинок срібла. При створенні гетероструктури з співвідношенням CdS/Ag:40/1 спостерігається збільшення

інтенсивності, та можливе збільшення розміру квантової точки сульфіду кадмію. При подальшому збільшенні об'єму введеного срібла спостерігається зменшення інтенсивності гетероструктури.

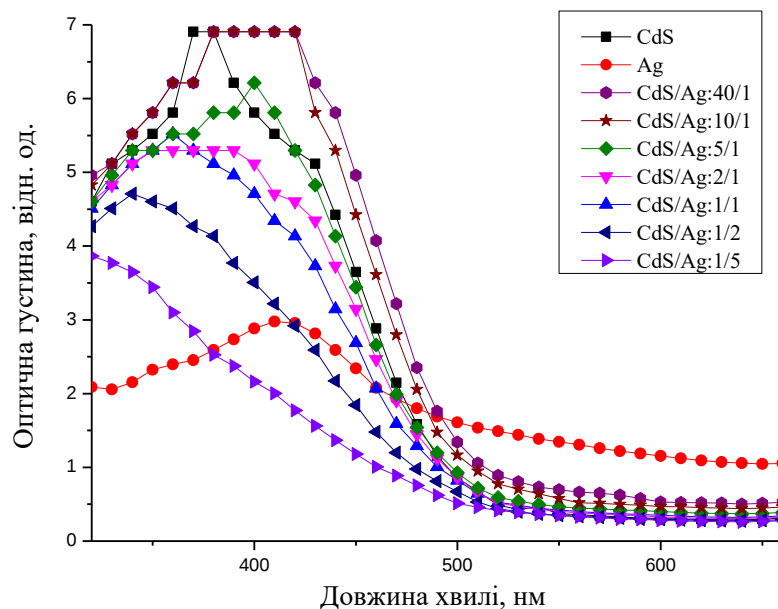


Рис. 4.5. Спектр поглинання гетероструктур НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$

Спектр оптичного поглинання гетероструктури НК CdS – НЧ Ag, отриманої при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$, представлений на рисунку 4.6. В даному випадку спостерігається, що при введенні срібла в колоїдний розчин спектр поглинання зміщується в короткохвильову область та має довгохвильовий хвіст.

Спектр оптичного поглинання гетероструктури НК CdS – НЧ Ag, отриманої при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$, представлено на рисунку 4.7. Спостерігається збільшення інтенсивності поглинання при збільшенні введеного срібла. Також, при великому об'ємі введеного срібла CdS / Ag:1/5 спостерігається перегин в області 400 нм, тобто в області поглинання срібла.

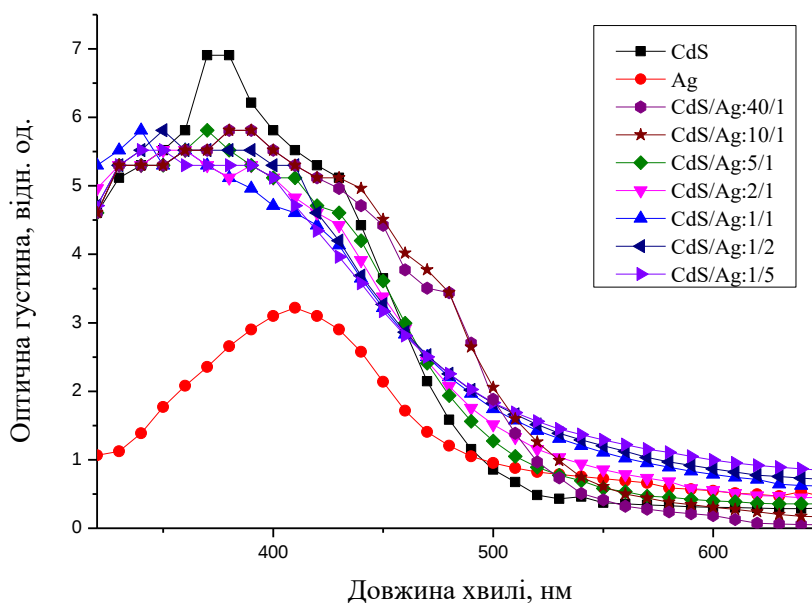


Рис. 4.6. Спектр поглинання гетероструктур НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$

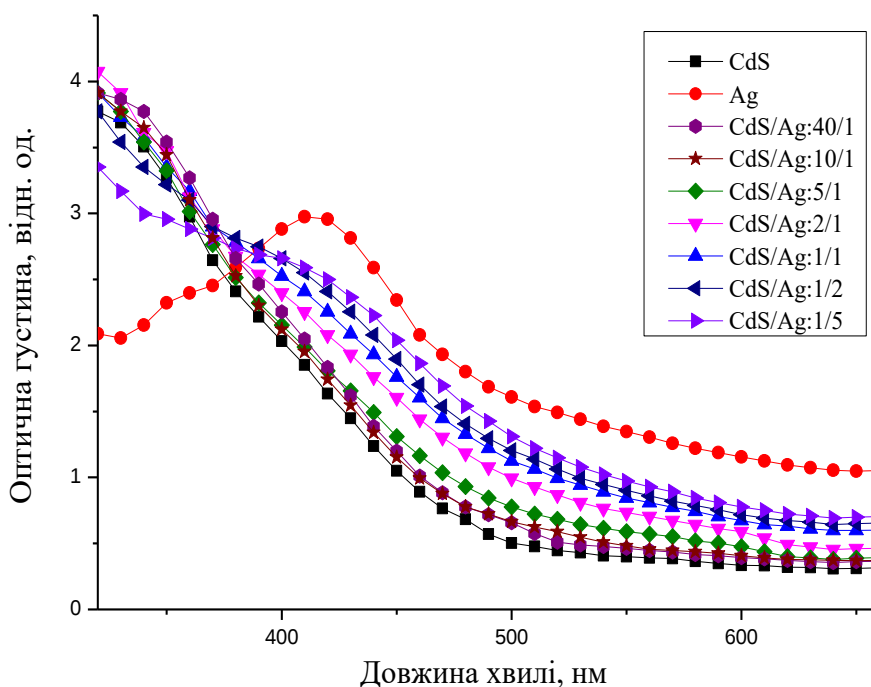


Рис. 4.7. Спектр поглинання гетероструктур НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$

Спектр оптичного поглинання гетероструктури НК CdS – НЧ Ag, отриманої при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$,

представлений на рис. 4.8. Графік ілюструє зміну спектру КТ сульфід кадмію, при додаванні до нього наночастинок срібла. При створенні гетероструктури з співвідношенням CdS/Ag:40/1 спостерігається збільшення інтенсивності при збільшенні введеного розчину срібла.

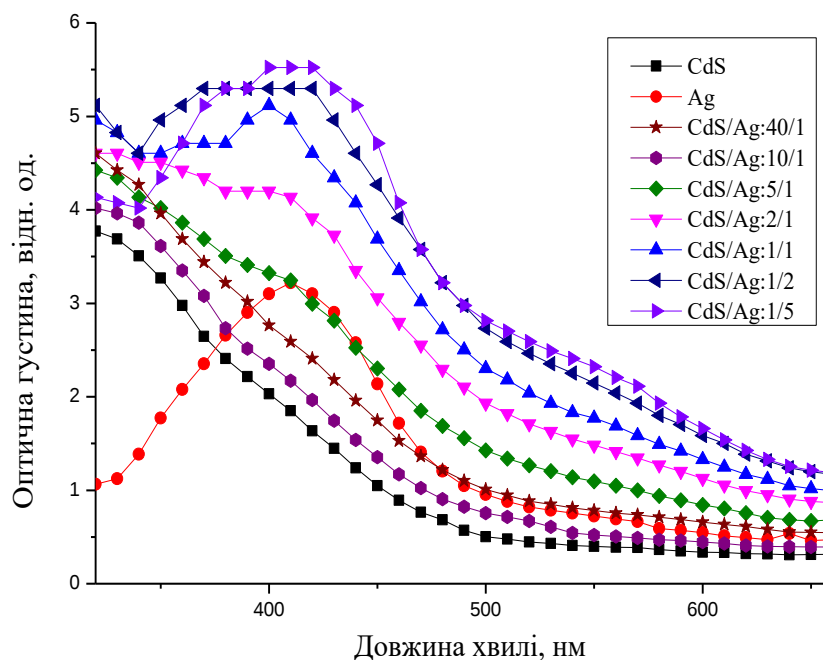


Рис.4.8. Спектр поглинання гетероструктур НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$

Композити НК CdS – НЧ Ag були створені на основі НК CdS що мали різні умови синтезу, а саме з надлишком кадмію та сірки. Цей факт отримав відображення у спектрах поглинання композитів. У випадку утворення композиту НК CdS – НЧ Ag з надлишком іонів кадмію, у спектрі його поглинання привалює смуга плазмонного резонансу срібла (рис.4.7 та 4.8).

4.3. Люмінесцентні властивості композиту КТ CdS /НЧ Ag

Розглянемо, як змінюються спектри люмінесценції КТ CdS при введенні в колоїдний розчин наночастинок Ag.

На рис. 4.9. представлений спектр випромінювання гетероструктури НК CdS – НЧ Ag, отриманої при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$. Графік ілюструє зміну спектру КТ сульфід кадмію,

при додаванні до нього наночастинок срібла. При створенні гетероструктури CdS/Ag спостерігається збільшення інтенсивності люмінесценції КТ CdS при збільшенні об'єму введеного срібла до співвідношення CdS/Ag:1/1, при подальшому збільшенні об'єму срібла – інтенсивність випромінювання гетероструктури зменшується. Положення максимуму спектра люмінесценції гетероструктури не змінювалось, і дорівнює $\lambda_{\max}=670$ нм.

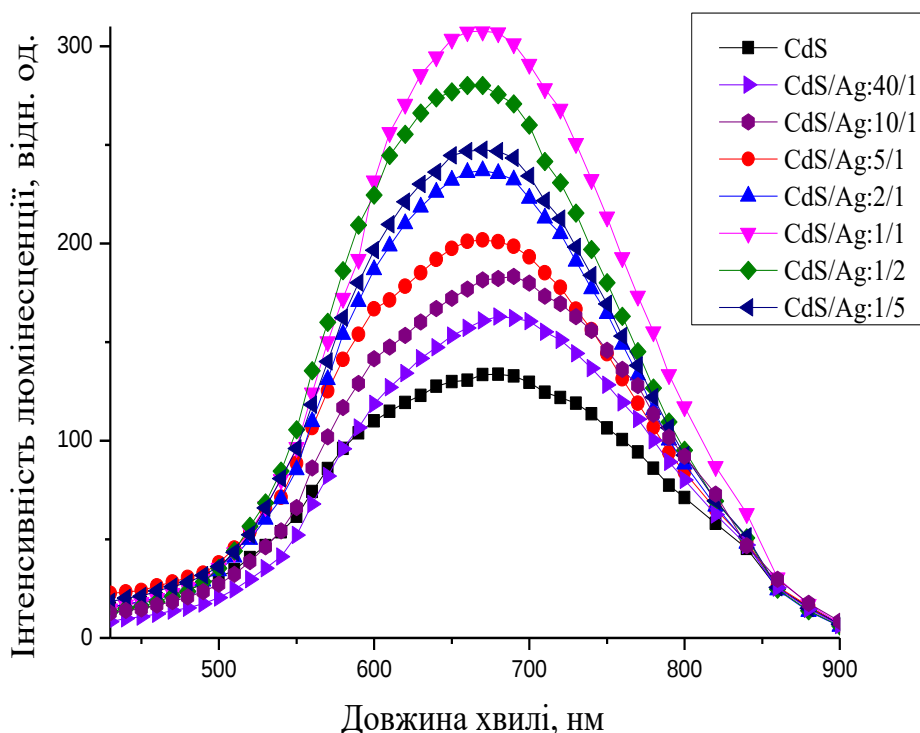


Рис. 4.9. Спектр люмінесценції гетероструктур НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$

Спектр випромінювання гетероструктури НК CdS – НЧ Ag, отриманої при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$ представлений на рис. 4.10. На графіку зображено зміну спектру КТ сульфід кадмію, при додаванні до нього наночастинок срібла. При створенні гетероструктури CdS/Ag спостерігається збільшення інтенсивності люмінесценції КТ CdS з максимумом випромінювання 670 нм при збільшенні об'єму введеного срібла до значення співвідношення CdS/Ag:5/1, при подальшому збільшенні

об'єму срібла – інтенсивність випромінювання гетеро структури зменшується, і положення максимуму випромінювання зміщується в сторону менших довжин хвиль $\lambda_{\max}=620$ нм.

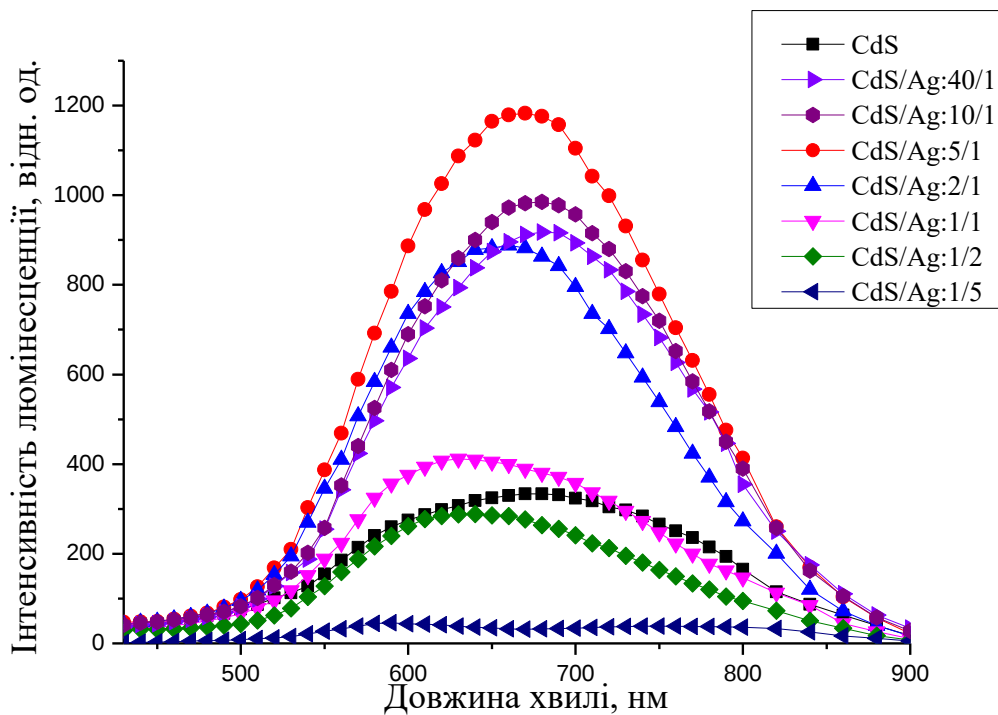


Рис. 4.10. Спектр люмінесценції гетероструктур НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$

Спектр випромінювання гетероструктури НК CdS – НЧ Ag, отриманої при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$ представлений на рис. 4.11. Графік ілюструє зміну спектру КТ сульфиду кадмію, при додаванні до нього наночастинок срібла. КТ CdS має широку смугу люмінесценції з $\lambda_{\max}=540$ нм. При створенні гетероструктури CdS/Ag спостерігається збільшення інтенсивності люмінесценції КТ CdS при збільшенні об'єму введенного срібла до значення CdS/Ag:10/1, при подальшому збільшенні об'єму срібла – інтенсивність випромінювання композиту зменшується та спостерігається зміна контуру смуги випромінювання. Чітко просліджується два максимуми люмінесценції, для CdS/Ag:5/1 – $\lambda_1=471$ нм та $\lambda_2=691$ нм, і при подальшому збільшенні об'єму

срібла, та зміни співвідношення CdS/Ag: від 2/1 до 1/5, спостерігається два максимуми випромінювання: $\lambda_1=471$ нм та $\lambda_2=798$ нм.

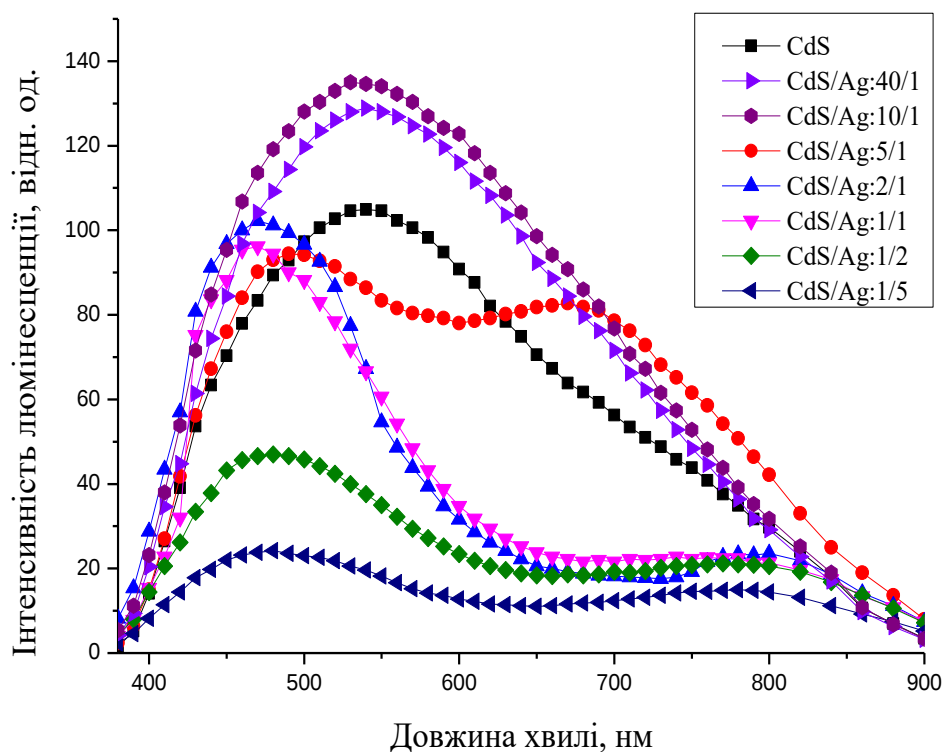


Рис. 4.11. Спектр люмінесценції композиту НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$

Подібна ситуація відбувається і для спектру випромінювання гетероструктури НК CdS – НЧ Ag, отриманої при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$ представлений на рис. 4.12. КТ CdS має широку смугу люмінесценції з $\lambda_{\text{max}}=540$ нм. При створенні гетероструктури CdS/Ag спостерігається збільшення інтенсивності люмінесценції КТ CdS при збільшенні об'єму введенного срібла до значення співвідношення CdS/Ag:10/1, при подальшому збільшенні об'єму срібла – інтенсивність випромінювання композиту зменшується та спостерігається зміна контуру смуги випромінювання. Також, чітко просліджується два максимуми люмінесценції, для CdS/Ag: від 5/1 до 1/1 – $\lambda_1=510$ нм та $\lambda_2=760$

нм, і при подальшому збільшенні об'єму срібла, та зміні співвідношення CdS/Ag: від 1/2 до 1/5, спостерігається: $\lambda_1=557$ нм та $\lambda_2=760$ нм.

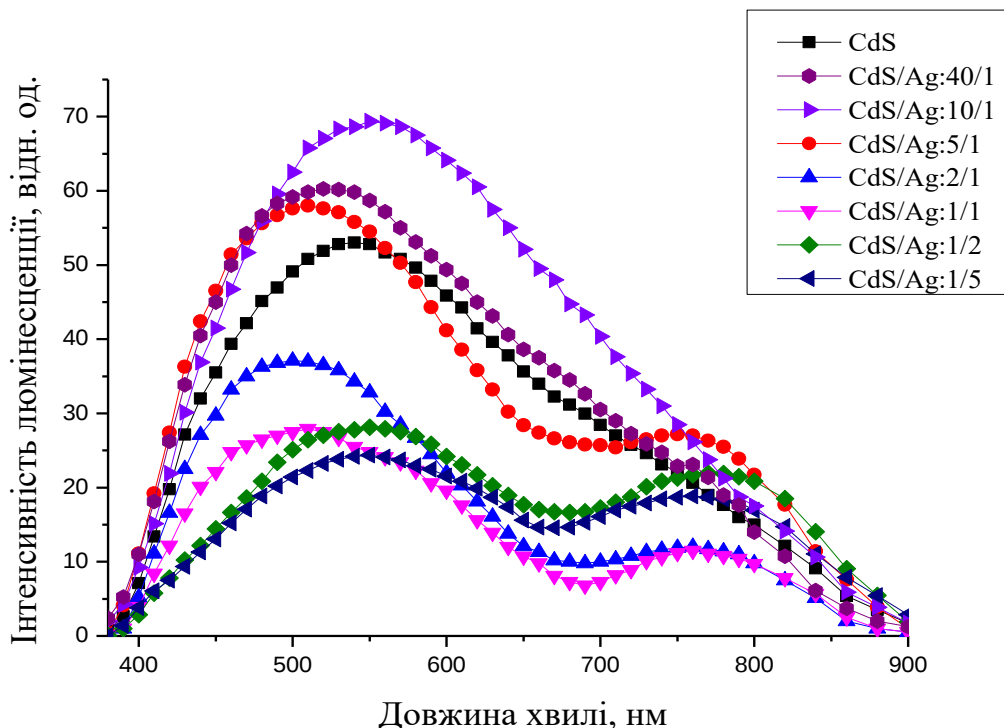


Рис. 4.12. Спектр люмінесценції гетероструктур НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$.

Залежність інтенсивності люмінесценції гетероструктур НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$ має немонотонний характер (рис. 4.13), та залежить від кількості введенного срібла в колоїдний розчин сульфиду кадмію. Крива ілюструє, що при збільшенні об'єму срібла, що вводиться в розчин до співвідношення CdS/Ag:1/1 інтенсивність люмінесценції збільшується, при подальшому збільшенні срібла – інтенсивність починає спадати.

При збільшенні об'єму срібла, що вводиться в розчин до співвідношення CdS/Ag:5/1 (крива на рисунку 4.14) інтенсивність люмінесценції збільшується, далі відбувається стрімке зниження люмінесценції до CdS/Ag:1/1, при подальшому збільшенні срібла – інтенсивність спадає повільніше.

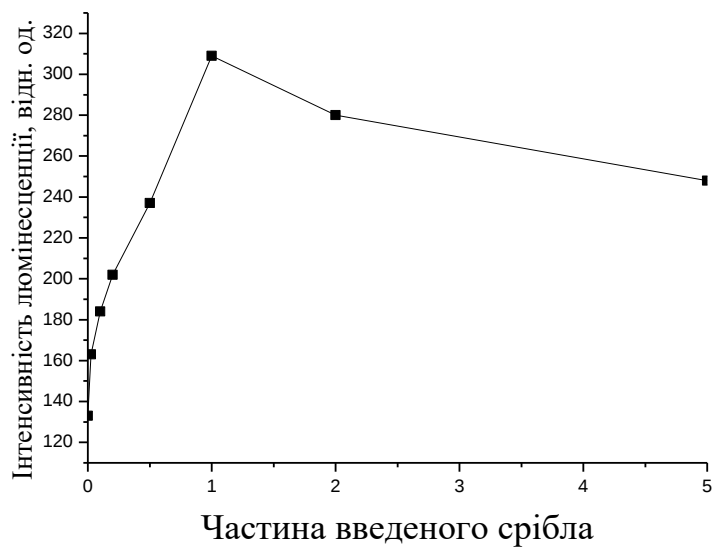


Рис. 4.13. Залежність інтенсивності люмінесценції гетероструктур НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$ від кількості введеного срібла в колоїдний розчин сульфиду кадмію.

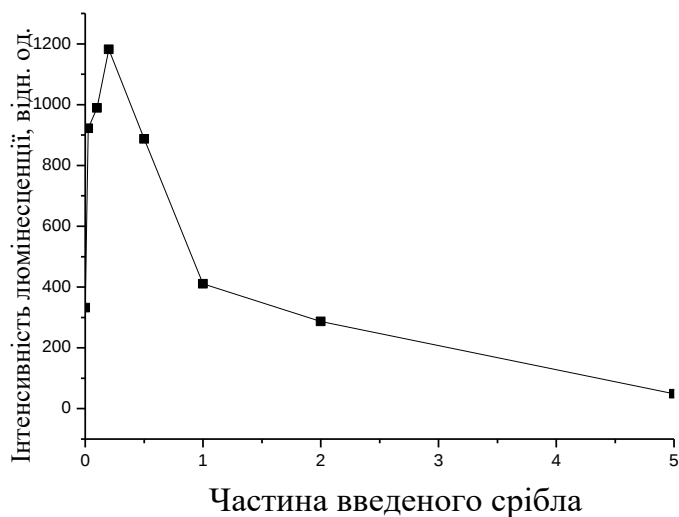


Рис. 4.14. Залежність інтенсивності люмінесценції гетероструктур НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$ від кількості введеного срібла в колоїдний розчин сульфиду кадмію.

При збільшенні об'єму срібла, що вводиться в розчин до співвідношення CdS/Ag:10/1 (крива на рисунку 4.15) інтенсивність люмінесценції збільшується, далі відбувається стрімке зниження люмінесценції до CdS/Ag:5/1, потім, до CdS/Ag:1/2 – інтенсивність майже не змінюється, а вже при подальшому збільшенні об'єму срібла – інтенсивність спадає повільніше.

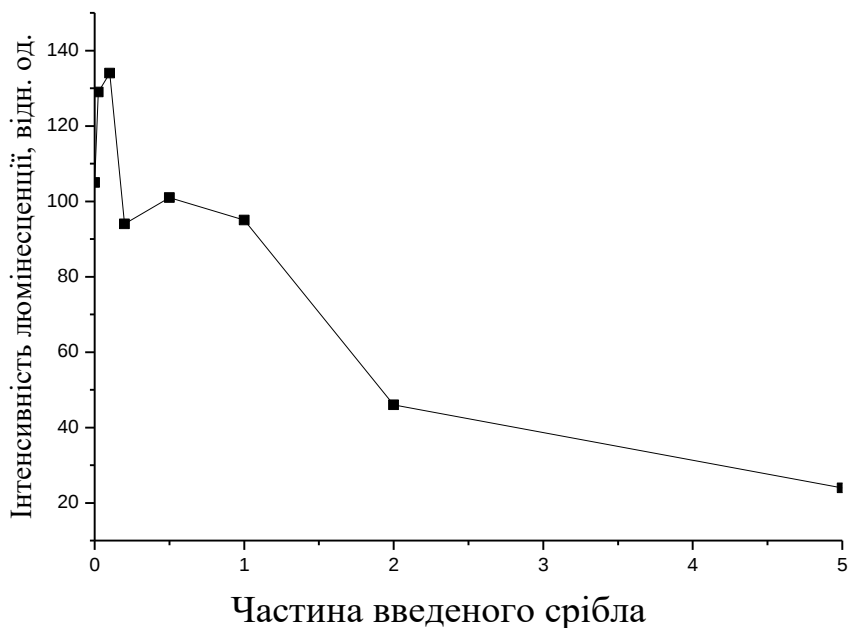


Рис. 4.15. Залежність інтенсивності люмінесценції гетероструктур НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/10$ від кількості введенного срібла в колоїдний розчин сульфиду кадмію.

При збільшенні об'єму срібла, що вводиться в розчин до співвідношення CdS/Ag:40/1 (крива на рисунку 4.16) інтенсивність люмінесценції КТ CdS збільшується, далі відбувається стрімке зниження люмінесценції до CdS/Ag:1/1, потім, при подальшому збільшенні срібла – інтенсивність спадає повільніше.

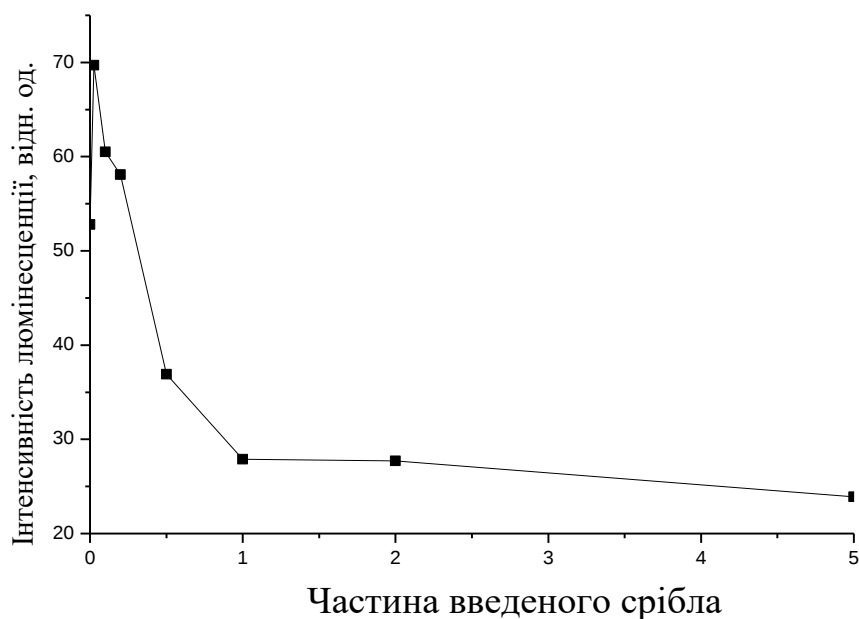


Рис. 4.16. Залежність інтенсивності люмінесценції гетероструктур НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:40/1$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$ від кількості введенного срібла в колоїдний розчин сульфїду кадмію.

Однією з найважливіших властивостей плазмонних наночастинок є їх унікальна здатність істотно посилювати локальне поле поблизу своєї поверхні.

У нашому випадку, люмінесценція НК CdS посилюється внаслідок збудження поверхневих плазмонів НЧ срібла і, як наслідок, за рахунок збільшення локального електромагнітного поля. Як свідчить експеримент, коефіцієнт посилення люмінесценції демонструє концентраційну залежність. Спостережуване збільшення інтенсивності світіння НК CdS, при введенні малих концентрацій НЧ срібла, змінюється гасінням інтенсивності, залишаючись, проте, більше початкової величини. Ми вважаємо, що це можна пояснити, беручи до уваги той факт, що НЧ металу в стані плазмонного резонансу беруть участь в двох процесах - вони поглинають і розсіюють світло. При поглинанні посилення люмінесценції не буде спостерігатися. При зменшенні відстані між частинками поглинання

переважає над розсіюванням. Зі збільшенням концентрації НЧ срібла їх густина збільшується і вони переважно поглинають енергію плазмонів, що веде до ослаблення ефекту посилення.

4.4.Перспективи практичного використання КТ CdS та композитів на їх основі

Останнім часом розробка нових способів синтезу наночастинок для найважливіших біомедичних застосувань, таких як діагностика, візуалізація, терапія і доставка ліків дійсно є одним з перспективних напрямків сучасних досліджень. Тому перспективним є створення композитів КТ-НЧ Ag.

В нашій роботі використаний метод синтезу з водних розчинів вихідних компонентів. Така технологія є простою, малотоксичною та низьковартною. Проведені в роботі експерименти показали, що врахування оптимальних методів синтезу (pH-розчину, стехіометрії) суттєво впливають на інтенсивність та спектр люмінесценції, що є основою для втілення їх у практику. Досить перспективним є створення флуоресцентних міток на основі квантових точок. Досліджені КТ CdS та наноструктури на їх основі є перспективні для аналізу, візуалізації та діагностики живих клітин.

Інтенсивна люмінесценція квантових точок дає можливість створення гетероструктур через взаємодію органічних молекул з квантовими точками.

В порівнянні з органічними барвниками, квантові точки мають більшу перспективу: можливість контролювання довжини хвилі люмінесценції, розчинність в широкому діапазоні розчинників, висока фотостабільність, стабільність люмінесценції до дії навколишнього середовища. Існує можливість хімічної та біологічної модифікації поверхні квантових точок.

Створення композитів на основі квантових точок, дає можливість покращити властивості як квантових точок, так і барвників, для створення оптичних сенсорів, флуоресцентних маркерів та фотостабілізаторів в медицині.

Перспективним є створення композитів на основі КТ з наночастинками срібла. В таких наносистемах суттєво підсилюється люмінесценція, що може бути корисним у люмінесцентних пристроях та для їх практичного застосування.

У разі біомолекул, розташованих усередині клітин, фізичного контакту між НЧ і аналітом не відбувається, в зв'язку з чим домінуючий вплив на механізм посилення люмінесценції надає збільшення локального електромагнітного поля на наноструктурах срібла [100-101]. У цьому сенсі композити з НЧ срібла, що створені та досліджені в роботі є перспективними.

Висновок до розділу 4

Створено композити КТ CdS – НЧ Ag, що проілюстровано спектрами їх поглинання.

Композити НК CdS – НЧ Ag були створені на основі НК CdS, що мали різні умови синтезу, а саме з надлишком кадмію та сірки. Цей факт отримав відображення у спектрах поглинання композитів. У випадку утворення композиту НК CdS – НЧ Ag з надлишком іонів кадмію у спектрі його поглинання привалює смуга плазмонного резонансу срібла.

Встановлена концентраційна залежність підсилення люмінесценції КТ при введенні в колоїдний розчин малої кількості срібла.

Спостережуване збільшення інтенсивності випромінювання НК CdS, при введенні малих концентрацій НЧ срібла, змінюється гасінням інтенсивності, проте, залишаючись більше початкової величини. Це можна пояснити, беручи до уваги той факт, що НЧ металу в стані плазмонного резонансу беруть участь в двох процесах - вони поглинають і розсіюють світло. При поглинанні посилення люмінесценції не буде спостерігатися. При зменшенні відстані між частинками поглинання переважає над розсіюванням. Зі збільшенням концентрації НЧ срібла їх густина збільшується і вони переважно поглинають енергію плазмонів, що веде до ослаблення ефекту посилення.

ВИСНОВКИ

1. У механізмі утворення дефектів в НК CdS при їх синтезі в водних розчинах солей враховується результат протікання процесу гідролізу і залежність його продуктів від величини рН розчину.

В результаті проведеного розрахунку молярної концентрації компонентів гідролізу солі кадмію ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), було встановлено, що до значення величини $\text{pH} \leq 8$ концентрація іонів кадмію в розчині є домінуючою, а при значеннях $\text{pH} > 9$ утворюється гідроксид кадмію $\text{Cd}(\text{OH})_2$. При великих значеннях рН можливе утворення оболонки гідроксидів Cd на нанокристалі сульфіду кадмію.

2. Люмінесценція КТ CdS, отриманих методом колоїдної хімії, зумовлена власними дефектами, що пов'язано з впливом стехіометричного складу кадмію і сірки. Стехіометричний вклад залежить від концентрацій вихідних компонентів реакції синтезу на випромінювальні властивості КТ CdS. Встановлено, що збільшення концентрації іонів сірки сприяє збільшенню розміру КТ CdS і зменшенню розкиду за розміром.

3. Встановлено локалізацію трьох смуг випромінювання КТ CdS в області довжин хвиль $\lambda_1 = 462 \div 493$ нм, $\lambda_2 = 555 \div 598$ нм, $\lambda_3 = 660 \div 711$ нм.

4. За результатами розкладання спектрів люмінесценції з урахування результатів впливу кислотно-лужного балансу зроблено висновок щодо природи смуг, що спостерігаються:

- в КТ сульфіду кадмію з надлишком кадмію реєструється короткохвильова смуга світіння ($\lambda = 462 \div 493$ нм) природу якої можна зв'язати з кадмієм міжвузельним;
- в КТ з надлишком сірки - довгохвильова смуга, природа якої пов'язана з вакансією сірки ($\lambda = 660 \div 711$ нм);
- в спектрах фотолюмінесценції КТ, в яких концентрації іонів кадмію і сірки майже однакові, реєструється смуга світіння в області ($\lambda = 555$

÷ 598 нм), яка зумовлена асоціативним дефектом, пов'язаним з вакансіями кадмію і сірки.

Результати експериментів свідчать про те, що технологічний процес має суттєвий вплив на формування смуг випромінювання КТ сульфід кадмію. Отримані результати можуть бути використані у якості рекомендації для синтезу КТ CdS із заданим спектром світіння.

5. Встановлено структурування барвників МБ та АЖ на спектри поглинання, що обумовлено появою димерних молекул. Виявлено вплив барвників МБ і АЖ на ФЛ КТ CdS на трансформацію спектра фотолюмінесценції КТ CdS. Показано, що результати експерименту залежать від співвідношення областей поглинання квантових точок та барвників.

У композитах КТ CdS/барвник МБ спектри поглинання розташовані у різних областях спектра (МБ барвник - в області $\lambda=(500-700)$ нм, а КТ CdS – $\lambda=450$ нм). Випромінювання КТ CdS локалізовано в області (450-800 нм) і відбувається перепоглинання енергії люмінесценції сульфід кадмію барвником, внаслідок чого люмінесценція барвника збільшується на два порядки при додаванні малих концентраціях барвника ($16 \cdot 10^{-6} \text{М}$). При збільшенні концентрації барвника до $27 \cdot 10^{-6} \text{М}$ інтенсивність випромінювання барвника зменшується відносно максимального значення, що обумовлено появою в барвниках асоціацій молекул в димерну структуру. Відомо, що димерні структури не випромінюють.

6. Показано, що люмінесценція барвників збуджується світлом люмінесценції КТ CdS, а при збільшенні концентрації барвників внесок люмінесценції КТ CdS в збудження люмінесценції барвників зростає.

Таким чином, в результаті створення композитів КТ з барвниками відбувається перебудування спектральної залежності як КТ так і барвників. В результаті, при введенні в колоїдний розчин барвника МБ спектр люмінесценції КТ зміщується в червону область, а при введенні АЖ - в блакитну.

Механізм, що обумовлює трансформацію контуру спектра ФЛ КТ CdS пов'язаний з процесами перенесення енергії від НК CdS до барвників.

7. Створено композити КТ CdS – НЧ Ag, що проілюстровано спектрами їх поглинання.

Композити НК CdS – НЧ Ag були створені на основі НК CdS що мали різні умови синтезу, а саме з надлишком кадмію та сірки. Цей факт отримав відображення у спектрах поглинання композитів. У випадку утворення композиту НК CdS – НЧ Ag з надлишком іонів кадмію у спектр його поглинання привалює смуга плазмонного резонансу срібла.

8. Встановлена концентраційна залежність підсилення люмінесценції КТ при введенні в колоїдний розчин малої кількості срібла.

Спостережуване збільшення інтенсивності світіння НК CdS, при введенні малих концентрацій НЧ срібла, змінюється гасінням інтенсивності, проте, залишаючись більше початкової величини. Це пояснюється, беручи до уваги той факт, що НЧ металу в стані плазмонного резонансу беруть участь в двох процесах - вони поглинають і розсіюють світло. При поглинанні посилення люмінесценції не буде спостерігатися. При зменшенні відстані між частинками поглинання переважає над розсіюванням. Зі збільшенням концентрації НЧ срібла їх густина збільшується і вони переважно поглинають енергію плазмонів, що веде до ослаблення ефекту посилення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Medintz, I.L., Uyeda, H.T., Goldman, E.R. & Mattoussi, H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing// *Nature Materials*. – 2005. — V. 4. — P.435-446.DOI:10.1038/nmat1390
2. Kairdolf, B.A. Semiconductor Quantum Dots for Bioimaging and Biodiagnostic Applications / B.A. Kairdolf, [et al.] // *Annual Review of Analytical Chemistry*. — 2013. — V. 6. — P. 143-62. doi: 10.1146/annurev-anchem-060908-155136
3. Олейников, В.А., Суханов А.В., Набиев И.Р. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине // *Российские нанотехнологии*. — 2007. — Т.2. — №1-2. — С. 160-172. http://www.rusnanonet.ru/download/nano/file/21_oleynikov.pdf
4. Michalet, X. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics / X. Michalet, [et al.] // *Science*. — 2005. — V. 307. — P. 538-544. DOI: 10.1126/science.1104274
5. Gao, X. Molecular profiling of single cells and tissue specimens with quantum dots / X. Gao, Sh. Nie // *Trends in Biotechnology*. — 2003. — V. 21. — No.9. — P. 371-373 doi: 10.1016/S0167-7799(03)00209-9.
6. Zhang, Y. Subcellular Localization of Thiol-Capped CdTe Quantum Dots in Living Cells / Y. Zhang, [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. — 2009. — V. 4. — №7.-P. 606-612. doi: 10.1007/s11671-009-9307-9.
7. Clapp, A.R. Quantum dot-based multiplexed fluorescence resonance energy transfer / A.R. Clapp, [et al.] // *Journal of American Chemical Society*. — 2005. — V. 127 №.51. — P. 18212-18221. <https://doi.org/10.1021/ja054630i>
8. Medintz, I.L. Resonance energy transfer between luminescent quantum dots and diverse fluorescent protein acceptors / I.L. Medintz, [et al.] / *Journal of Physical Chemistry C*. — 2009. — V. 113. —P. 18552-18561. <https://doi.org/10.1021/jp9060329>
9. Xu, H. Quantum Dots Acting as Energy Acceptors with Organic Dyes as Donors

- in Solution / H. Xu, [et al.] // Chemical Physics and Physical Chemistry. — 2010 — V.11. — P. 3167-3171. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000287>
10. Medintz, I.L. Self-assembled nanoscale biosensors based on quantum dot FRET donors / I.L. Medintz, [et al.] // Nature Materials. — 2003. — V. 2. — P. 630-638. DOI: 10.1038/nmat961
 11. Martynenko, I.V. Energy transfer in complexes of water-soluble quantum dots and chlorin e6 molecules in different environments / I.V. Martynenko, [et al.] // Journal of Nanotechnology. — 2013. — V. 4. — P. 895–902. <https://doi.org/10.3762/bjnano.4.101>
 12. Nyk, M. Fluorescence resonance energy transfer in a non-conjugated system of CdSe quantum dots/zinc-phthalocyanine / M. Nyk, [et al.] // Journal of Luminescence. — 2010 — V.130— — P.2487-2490. DOI:10.1016/j.jlumin.2010.08.017
 13. Dayal, S. Femtosecond time-resolved energy transfer from CdSe nanoparticles to phthalocyanines / S. Dayal, [et al.] // Applied Physics B. — 2006. — V. 84. — P. 309-315. <https://doi.org/10.1007/s00340-006-2293-z>
 14. Idowu, M. Interaction of water-soluble CdTe quantum dots with octacarboxy metallophthalocyanines: A photophysical and photochemical study / M. Idowu, T.Nyokong // Journal of Luminescence. — 2009. — V. 129. — № 4. — P. 356–362. DOI:10.1016/j.jlumin.2008.11.005
 15. Yu, H. Mn-doped ZnS quantum dots/methyl violet nanohybrids for room temperature phosphorescence sensing of DNA / H. Yu, Y. XiuPing // Science China Chemistry. — 2011. — V. 54, No. 8. — P. 1254-1259. DOI:10.1007/S11426-011-4314-Y
 16. Орлова, А.О. Фотофизические проявления взаимодействия квантовых точек с молекулами орто-фенантролина / А.О. Орлова, [и др.] // Оптика и спектроскопия. — 2010. — Т. 108. — № 6. — С. 983-989.
 17. Baride, A. Quenching of coumarin emission by CdSe and CdSe/ZnS quantum dots: Implications for fluorescence reporting // A. Baride, [et al.] //

- Journal of Luminescence. — 2013. — V. 141. — P. 99–105.
DOI:10.1016/J.JLUMIN.2013.03.027
18. Chou, K.-L. Dopamine–quantum dot conjugate: a new kind of photosensitizers for photodynamic therapy of cancers / K.-L. Chou, [et al.] // Journal of Nanopartical Research. — 2013. — V. 15. — P. 1348. DOI: 10.1007/s11051-012-1348-9
 19. Данилов, В.В. Особенности флуоресценции полупроводниковых квантовых стержней CdSe/ZnS в многокомпонентных растворах, содержащих пентилцианобифенил / В.В. Данилов, и [др.] // Оптика и спектроскопия. — 2010. — Т.108. — № 6. — С. 990-995.
 20. Wuister, S.F. Synthesis and luminescence of (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane capped CdS quantum dots / S.F. Wuister, A. Meijerink // Journal of Luminescence. — 2003. — V. 102-103. — P. 338-343.
 21. Ушаков В. В., Аронин А. С., Караванский В. А., Гиппиус А. А. Метод формирования в матрице силикатного стекла полупроводниковых кристаллитов. // Физика твердого тела. — 2009. — Т.51, В.10. — С. 2036-2040.
 22. Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре. // Физ. и техн. полупроводников. — 1982. — Т.16. В.7. — С. 1209–1214.
 23. Тананаев П. Н., Дорофеев С. Г., Васильев Р. Б., Кузнецова Т. А. Получение нанокристаллов CdSe, легированного медью. // Неорганические материалы. — Академиздатцентр "Наука" РАН — 2009. — С. 393-398.
 24. Бреховских А. А., Бекасова О. Д. Наночастицы CdS в белковой матрице — R-фикоэритрине. // Неорганические материалы. — Академиздатцентр "Наука" РАН — 2005. — С. 400-406.
 25. Фам Тхи Хаи Мьен, Ключев В. Г., Нгуен Тхи Ким Чунг. Оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия, полученных золь-гель методом. // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2011. — Т.13, №4. — С. 515—519.

26. С.А. Гаврилов, А.А. Шерченков, А.Б. Апальков, Д.А. Кравченко. Отоэлектронные свойства пленок CdS для солнечных элементов с тонким абсорбирующим слоем. // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т.1, №1,2. – С. 228-232.
27. Сминтина В. А., Бошерницан В., Скобеева В.М., Малушин Н.В. Влияние межфазных физико-химических процессов на оптические свойства нанокристаллов CdS в желатине. // Сборник научных работ «Электроника и информационные технологии». – 2012. – В.2. – С.51-56.
28. Пат. 29893, Україна. Спосіб одержання наночастинок сульфїду кадмію/ Сминтина В.А., Скобеева В.М., Малушин М.В. – 25.01.2008, Бюл. № 2.
29. Salata O. V., Dobson P. J., Sabesan S., Hull P.J. Preparation of nanoparticulate CdS films suitable for opto-electronic device applications. // Hutchison. Thin Solid Films. - 2000. – P. 235-238.
30. Скобеева В. М., Смынтына В. А., Свиридова О. И., Струц Д. А., Тюрин А. В. Оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия, полученных золь-гель методом в желатине. // ЖПС. – 2008. – Т.75, №4. – С.556-562.
31. Кунець В. П., Куліш М. Р., Лисиця М. П., Малиш М. І. Особливості крайового поглинання квазінульвимірних напівпровідникових структур з нанокристалами A_2B_6 вюрцитної модифікації. //Доповіді НАН України. – 2000. – №9. – С. 86-91.
32. Belousova I.M., Videnichev D.A., Volynkin V.M., Evstropiev S.K., Kislyakov I.M., Murav'ova T.D., Rakov E.G. Nonlinear optical limiters of pulsed laser radiation based on carbon-containing nanostructures in viscous and solid matrices.//Polymers for Advanced Technologies. –2014 – v.25, №9, – pp.1008-1013. DOI: 10.1002/pat.3343.
33. Гавриленко В. И., Грехов А. М., Корбутяк Д. В., Литовченко В. Г. Оптические свойства полупроводников. // Справочник. – К.: «Наукова думка», –1987. – С. 607.

34. Smyntyna V., Skobeeva V., Malushin N. The nature of emission centers in CdS nanocrystals. // *Journal of Radiation Measurements*. – 2007. – V.42. – P. 693-696.
35. Караванский В. А., Ушаков В. В., Турьянский А. Г., Пиршин И. В., Заварицкая Т. Н., Мельник Н. Н., Гиппиус А. А. Формирование полупроводниковых нанокристаллов A_2B_6 в матрице силикатного стекла. // *Краткие сообщения по физике*. – 2005. – С. 3.
36. Бондарь Н. В., Бродин М. С., Тельбиз Г.М. Вклад внутренних и поверхностных состояний носителей в спектры излучения квантовых точек CdS, выращенных в боросиликатном стекле. // *ФТП*. – 2006. – Т.40, В.8. – С.948.
37. Wang H., Zhu Y., Ong P. Surface modification of CdS nanocrystallites doped in SiO_2 matrix. // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – V. 90. – P. 964.
38. Xiao Q., Xiao C. Surface-defect-states photoluminescence in CdS nanocrystals prepared by one-step aqueous synthesis method. // *Journal of Luminescence*. – 2010. – V.130. – P. 1128–1133.
39. Сминтина В.А., Скобеєва В.М., Малущин М.В. Вплив границі розділу на оптичні та люмінесцентні властивості квантових точок сульфїду кадмію у полімері. // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2011. – В.2. – С. 12.
40. Zhang Kexin, Zhang Rui, Yu Yaxin, Sun Shuqing. Facile Synthesis and Luminescence Characteristics of High-Quality CdS: Eu/ZnS Core/Shell Nanocrystals with Biocompatibility. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2012. – V.12, № 4. – С. 3011-3017.
41. Lubomir Spanhel, Markus Haase, Horst Weller, Arnim Henglein. Photochemistry of Colloidal Semiconductors. 20. Surface Modification and Stability of Strong Luminescing CdS Particles. // *J. Am. Chem. SOC.* – 1987. – V.109. – P. 5649-5655.
42. Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Асеев В.А. Влияние серебра на рост квантовых точек во фторофосфатных стеклах // *Научно-технический*

- вестник информационных технологий, механики и оптики. 2012. № 5 (81). С. 1–5.
43. Перлин Е.Ю., Вартанян Т. А., Федоров А. В Физика твердого тела. Оптика полупроводников, диэлектриков, металлов: Учебное пособие. – 2008 – ст. 216.
 44. D. J. Campbell and Y. Xia, Plasmons: why should we care?// Journal of Chemical Education, – 2007 – vol. 84, no. 1– pp. 91-96.
 45. Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. Российская академия наук, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского. – 2008. – 77. – С.3.
 46. Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J.. A Study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // Discussions of the Faraday Society. – 1951. – Vol. 11. – P. 55-75.
 47. Arnim Henglein, , Michael Giersig. Formation of Colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate // The Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – 103 (44). – P. 9533-9539. <https://doi.org/10.1021/jp9925334>
 48. Kneipp J., Wittig B., Bohr H., Kneipp K. Surface-enhanced Raman scattering: a new optical probe in molecular biophysics and biomedicine // Theoretical Chemistry Accounts. – 2009. – Vol. 125(3/6). – P. 319-327.
 49. Bantz K.C., Meyer A.F., Wittenberg N.J., Im H., Kurtuluş Ö., Lee S.H., Lindquist N.C., Oh S.-H., Haynes C.L. Recent progress in SERS biosensing // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Vol. 13(24). – P. 11551-11567.
 50. И.Н. Андрусишинак. Наночастицы металлов: способы получения, физико-химические свойства, методы исследования и оценка токсичности // .биол.н. Институт медицины труда НАМН Украины, г. Киев – 2011 – ст.6
 51. Колобкова Е.В., Кукушкин Д.С., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Шахвердов Т.А. Люминесцентные свойства фторфосфатных стекол с

- молекулярными кластерами селенида кадмия // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 118. № 2. С. 237–241. doi: 10.7868/S0030403415020105
52. Zheng W., Kurobori T., Miyamoto Y., Nanto H., Yamamoto T. Formation and assignment of silver defect centers in phosphate glass induced by femtosecond laser pulses // Radiation Measurements. – 2011. – V. 46. N 12. – P. 1402–1405. doi: 10.1016/j.radmeas.2011.01.004
 53. Баранов Ф.В., Бобович Я.С., Петров И.И. // Оптика и спектр. – 1984. – Т.56.В.1. – С. 3-5.
 54. A.W.Sanders, D.A.Routenberg, B.J.Wiley, Y.Xia, E.R.Dufresne, M.A.Reed. Observation of Plasmon Propagation, Redirection, and Fan-Out in Silver Nanowires// Nano Lett. – 2006 – 6, – pp1822.
 55. http://www.nanometer.ru/2012/10/21/gkr_298128.html
 56. J.J.Mock, M.Barbic, D.R.Smith, D.A.Schultz, S.Schultz. Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles// J. Chem. Phys., – 2003 –3(4) – pp485-491
 57. Евстропьев С.К., Ніконов Н.В. Рідинні методи отримання оптичних наноматеріалів.//Учбов. посібник. - СПб: Університет ИТМО, –2018. - с. 84
 58. Ed. Sumio Sakka, Springer. Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications – 2004. –P. 1980.
 59. Высоцкий З.З. Очерк истории химии дисперсных кремнеземов. Киев, «Наукова думка», –1971, – С. 186.
 60. Смынтына В.А., Скобеева В.М., Малушин Н.В., Струц Д.А. Влияние примеси марганца на люминесценцию нанокристаллов CdS// Сенсорна електроніка і мікросистемні технології, – 2012 – т.3(9), №2 – р. 34-38.
 61. Евстропьев К.С., Гатчин Ю.А., Евстропьев С.К., Дукельский К.В., Кисляков И.М., Пегасова Н.А., Багров И.В. Спектральные и люминесцентные свойства золь и покрытий, содержащих квантовые точки CdS/ZnS и поливинилпирролидон.// Оптика и спектроскопия, – 2016, –т.120, №3, – с.434-441

62. Valentyn Smyntyna, Bogdan Semenenko, Valentyna Skobeeva, Nikolay Malushin. Photoactivation of luminescence in CdS nanocrystals// Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2014. – 5 – 355–359. DOI: 10.3762/bjnano.5.40
63. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская В. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат – 1979. – С. 46.
64. К.О.Вергелес, В.А. Сминтина, В.М. Скобеєва, М. В. Малущин. Залежність спектрів фотолюмінесценції КТ CdS від стехіометрії // ISSN 1024-588X. Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2019. –В. 56. –С. 3-10. DOI: <https://doi.org/10.30970/vph.56.2019.3>
65. V.A. Smyntyna, V.M. Skobeeva, K.A. Verheles, N.V. Malushin. Influence of technology on the formation of luminescence centers in QDs CdS //Journal of nano- and electronic physics. Sumy State University, – 2019, – Vol. 11 No 3, – 05031(4pp)
66. Lan X., Masala S., Sargent E.H., Charge-extraction strategies for colloidal quantum dot photovoltaics.//Nature Materials, –2014, – v.13, – pp. 233-240. DOI: 10.1038/NMAT3816.
67. V.I. Boshernitsan, V.A. Smyntyna, V.M. Skobeeva, N.V. Malushin Synthesis of CdS Nanocrystals in the Gelatin Matrixwith Different pH Valuesand their Optical Properties // Physics and chemistry of solid state – 2015. – V. 16, № 4, – P. 692.
68. Евстропьев К.С., Гатчин Ю.А., Евстропьев С.К., Дукельский К.В., Кисляков И.М., Пегасова Н.А., Багров И.В. Спектральные и люминесцентные свойства золь и покрытий, содержащих квантовые точки CdS/ZnS и поливинилпирролидон// Оптика и спектроскопия, – 2016, – т.120, №3, – с.434-441.
69. В. Г. Ключев, ФамТхи Хан Мьен, Ю. С. Бездетко. Природа центров люминесценции в нанокристаллах CdS//Конденсированные среды и межфазные границы, – 2014 – Т. 16, № 1, – С. 27
70. V.A. Smyntyna, V.M. Skobeeva, K.A. Verheles, N.V. Malushin. Technological features formation spectra of luminescence CdS QD//

Collection of scientific papers X International scientific conference «Functional Basis of Nanoelectronics». September 16 - 21, 2019, Kharkiv - Odesa, Ukraine. – 2019 – p.11

71. Сердюк В.В., Малушин Н.В. Температурная зависимость интенсивности красной полосы люминесценции монокристаллов CdS. // Оптика и спектроскопия.-1989.-Т.26,Вып.4.-С.656-659.
72. Ермолович И.Б., Матвиевская Г.И., Пекарь Г.С. Люминесценция монокристаллов сульфида кадмия, легированных различными донорами и акцепторами. // Украинский физический журнал. -1993. -Т.І 8,№5,-С.729-738.
73. C.D.Geddes, A.Parfenov, I.Gryczynski, J.R.Lakowicz. Metal-Enhanced Fluorescence (MEF) Due to Silver Colloids on a Planar Surface: Potential Applications of Indocyanine Green to in Vivo Imaging//J. Phys.Chem. B, – 2003 –18 –P. 107
74. Zh. Han, N. Wang, H. Zhang, X. Yang. A Facile Hydrothermal Route for Synthesis of ZnS Hollow Spheres with Photocatalytic Degradation of Dyes Under Visible Light// Journal of Applied Spectroscopy – 2017, – 83 (6) , – P. 1007-1011. <https://doi.org/10.1007/s10812-017-0398-2>
75. Herman Sander Mansur, Alexandra Ancelmo Piscitelli Mansur. Fluorescent nanohybrids: quantum dots coupled to polymer recombinant protein conjugates for the recognition of biological hazards// Journal of Materials Chemistry – 2012, – 22 (18) , – P.9006. <https://doi.org/10.1039/c2jm31168b>
76. Ramanery, F. P.; Mansur, A. A.; Mansur, H. S. One-Step Colloidal Synthesis of Biocompatible Water-Soluble ZnS Quantum Dot/Chitosan Nanoconjugates// Nanoscale Res. Lett. – 2013, – 8 (1), – P. 512, DOI: 10.1186/1556-276X-8-512
77. A. Moulick, V. Milosavljevic, J. Vlachova, R. Podgajny, D. Hynek, P. Kopel, V. Adam, Using CdTe/ZnSe core/shell quantum dots to detect DNA and damage to DNA// International Journal of Nanomedicine – 2017, – 12, – P. 1277-1291.

78. Reyes-Esparza, J.; Martínez-Mena, A.; Gutiérrez-Sancha, I.; Rodríguez-Fragoso, P.; de la Cruz, G. G.; Mondragón, R.; Rodríguez-Fragoso, L. Synthesis, Characterization and Biocompatibility of Cadmium Sulfide Nanoparticles Capped with Dextrin for in Vivo and in Vitro Imaging Application// J. Nanobiotechnol. – 2015, – 13, – P. 83, DOI: 10.1186/s12951-015-0145-x
79. Zhang, S.; Geryak, R.; Geldmeier, J.; Kim, S.; Tsukruk, V. V.; Synthesis, Assembly, and Applications of Hybrid Nanostructures for Biosensing// Chem. Rev. – 2017, – 117, – P. 20, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00088 .
80. M.Havelcova, P. Kuba, I.Nemcova Havelcova, M. Photophysical properties of thiazine dyes in aqueous solution and in micelles // Dyes and Pigments. – – 2000. –V . 44 – P.49-54.
81. Витухновский, А.Г. Механизм передачи электронного возбуждения в органических светоизлучающих устройствах на основе полупроводниковых квантовых точек / А.Г. Витухновский, А.А. Ващенко, В.С. Лебедев, [и др.] // Физика и техника полупроводников. — 2013. — Т. 47. — Вып. 7. — С.962-969
82. Максимов, М.В. Влияние центров безызлучательной рекомбинации на эффективность фотолюминесценции структур с квантовыми точками / М.В. Максимов, [и др.] //Физика и техника полупроводников. — 2004. — Т.38. — Вып.10. — С. 1245-1250.
83. Tardivo, J.P. Methylene blue in photodynamic therapy: From basic mechanisms to clinical applications / J.P. Tardivo, [et al.] // Photodiagnosis and Photodynamic Therapy — 2005. — V. 2. — P.175-191.
84. Katafias, A. Alkaline hydrogen peroxide as a degradation agent of methylene blue—kinetic and mechanistic studies / A. Katafias, M. Lipinska, K. Strutynski // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. — 2010. — V. 101. — P. 251-266.

85. Severino, D. Influence of negatively charged interfaces on the ground and excited state properties of methylene blue / D. Severino, Y.C. Junqueira, D.S. Gabrielli // *Photochemistry and Photobiology* – 2003. — V. 77. — P. 459-468.
86. Jockusch S., Lee D., Turro N.J., Leonard E.F. Photo-induced inactivation of viruses: adsorption of methylene blue, thionine, and thiopyronine on Qbeta bacteriophage. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*. – 1996 – 93– P. 7446 -7451.
87. D. Gabrielli, E. Belisle , D. Severino , Alicia J Kowaltowski , Mauricio S Baptista. Binding, aggregation and photochemical properties of methylene blue in mitochondrial suspensions// *Photochem Photobiol*– 2004. – 79(3) – P. 227-32. doi: 10.1562/be-03-27.1.
88. M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, T.S. Shatskikh, A.G. Vitukhnovsky, S.A. Ambrozevich, A.S. Perepelitsa. Luminescence properties of hydrophilic hybrid associates of colloidal CdS quantum dots and methylene blue. *Journal of Luminescence*–2014,–156–,212-218.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.026>
89. Eimer M.TuiteJohn M.Kelly. New trends in photobiology: Photochemical interactions of methylene blue and analogues with DNA and other biological substrates// *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*– 1993 – 21 (2-3), – P. 103.
90. Геокчян Н. О., Егиазарин А. А. Акридиновый желтый – как реагент для определения микрограммовых количеств оксациллина экстракционно абсорбциометрическим методом. // *Вестник хирургии Армении имени Г. С. Тамазяна*. – 2009. – №1(66). – С. 30-37.
91. Н.О. Геокчян, *Вестник хирургии Армении*. – 2011 –2 (71), – С. 109.
92. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. / /Ленинград, «Наука». – 1967. – С. 15-75.
93. Суворова Т. И., Балбекова А. Н., Латышев А. Н., Ключев В. Г., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Рыбалко А. М., Солдатенко С. А. Усиление люминесценции молекул красителей в присутствии серебряных

- наночастиц. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т.13, № 4. – С. 484-491.
94. Li, Zh. Intercalation of Methylene Blue in a High-charge Calcium Montmorillonite An Indication of Surface Charge Determination / Zh. Li, Ch.-J. Wang, W.-T. Jiang // Adsorption Science & Technology. – – 2010. — V. 28. – No.4. —P. 297-312.
 95. Mills, A. Effect of alkali on methylene blue (C.I. Basic Blue 9) and other thiazine dyes / A. Mills, [et al.] // Dyes and Pigments. — 2011. – V.88. – – P.149-155.
 96. Vitol E.A., Orynbayeva Z., Friedman G., Gogotsi Y. Nanoprobes for intracellular and single cell surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) // Journal of Raman Spectroscopy. – 2012. – Vol. 43(7). – P. 817-827.
 97. Назаренко В. А.. Краситель метиленовый голубой. // Журнал аналитической химии. – 1982. – Т.37, В.2. – С. 56.
 98. Шапиро Б. И. Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей. // Успехи химии. – 2006. – Т.75, В.5. – С. 484-510
 99. В.А. Сминтина, В.М. Скобеева, К.О. Вергелес, М.В. Малущин. Вплив органічних молекул на люмінесцентні властивості//Фізика і хімія твердого тіла Т. 18, №4 (2017) С. 426-430
 100. Loginov E., Gomez L.F., Chiang N., Halder A., Guggemos N., Kresin V.V., Vilesov A.F. Photoabsorption of AgN (N~6-6000) nanoclusters formed in helium droplets: transition from compact to multicenter aggregation // Physical Review Letters. – 2011. – V. 106. N 23. – Art. 233401. doi: 10.1103/PhysRevLett.106.233401
 101. A. A. Semenova,a E. A. Goodilin N. A. Brazhe. Planar SERS nanostructures with stochastic silver ring morphology for biosensor chips //J. Mater. Chem – 2012 – P. 22