

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЮРІЯ
ФЕДЬКОВИЧА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Йосипенко Юліана Русланівна

УДК 546.57'682-022.513.2:535.3

ДИСЕРТАЦІЯ

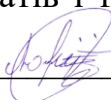
**Фізико-хімічні властивості композитів наночастинок типу $A^I B^III C^{VI}$ з
йонними та молекулярними матрицями**

102 – Хімія

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

 Юліана ЙОСИПЕНКО

Науковий керівник: Халавка Юрій Богданович, доктор хімічних наук, доцент

Чернівці, 2025

АНОТАЦІЯ

Йосипенко Ю.Р. Фізико-хімічні властивості композитів наночастинок типу $A^I B^{III} C^{VI}$ з йонними та молекулярними матрицями. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія (галузь знань 10 – Природничі науки). – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича МОН України, Чернівці, 2025.

Дисертаційна робота присвячена синтезу твердотільних оптично активних композитів шляхом трансферу нанокристалів напівпровідників у твердотільні матриці. У роботі досліджено закономірності змін фізико-хімічних властивостей наночастинок при впровадженні їх у матриці йонних солей та молекулярні матриці, здійснено комплексну оцінку перспектив їх використання як люмінофорів, термочутливих матеріалів у оптоелектронних приладах. У вступі висвітлено актуальність теми дисертаційного дослідження, окреслено її зв'язок із науковими програмами та планами. Сформульовано мету та завдання дослідження, а також розкрито його наукову та практичну значущість. Представлено відомості про публікації, апробацію отриманих результатів та особистий внесок здобувача, а також, описано структуру й обсяг дисертації.

У **першому** розділі проведено огляд наукових робіт, що стосуються експериментальних і теоретичних досліджень теми дисертації. Перший розділ дисертації присвячено аналізу методів синтезу та властивостей наночастинок, їхніх переваг, недоліків та вплив умов синтезу на їх розмір, морфологію й стабільність. Особлива увага приділена оптичним властивостям квантових точок, їхній залежності від стехіометрії, структури й температури. У роботі підкреслено, що унікальні властивості наночастинок (НЧ), такі як квантово-розмірний ефект, залежність оптичних властивостей від розмірів і складу, є основою для їх використання в багатьох галузях,

включаючи електроніку та оптоелектроніку і, навіть, медицину. У розділі аналізуються різні групи НЧ, включаючи бінарні халькогеніди (CdS , ZnS , PbSe) та потрібні напівпровідники типу I–III–VI (AgInS_2 , CuInS_2). Обговорюється їхня структура, енергетичні рівні та фотостабільність, а також можливість регулювання ширини забороненої зони шляхом контролю розміру частинок. Окремо розглянута агрегація НЧ та стабільність їхніх властивостей у різних середовищах. Наведено методи їх стабілізації, зокрема використання лігандів, поверхнево-активних речовин та матриць. Встановлено вплив температури на стабільність люмінесценції та механізми термічного гасіння. Розглянуто способи впровадження квантових точок (КТ) у йонні та молекулярні матриці, які забезпечують захист наночастинок та покращення їх фотостабільності. Досліджено механізми термічного гасіння люмінесценції та особливості рекомбінації носіїв заряду.

Значну увагу приділено екологічним аспектам, включаючи заміну токсичних компонентів (Cd , Pb) на більш безпечні альтернативи, такі як AgInS_2 та CuInS_2 . Показано, що такі матеріали володіють високою стабільністю та великим коефіцієнтом поглинання, відкриваючи тим самим нові перспективи для їх масового застосування.

У **другому** розділі дослідження розглянуто методики гідротермального методу синтезу квантових точок AgInS_2 (AIS), AgInS_2 легованих Zn^{2+} (AZIS) та їх стабілізації. У роботі детально описано інкапсуляцію квантових точок у кристали йонних солей CaCO_3 та BaSO_4 , методом співосадження. Багатошарові плівки наночастинок AgInS_2 виготовляли методом пошарового осадження, який також описаний у даному розділі. Описано інструментальні методи аналізу, які використовувалися для характеристики зразків, а саме: спектроскопія поглинання та фотолюмінесценції, польово-емісійна скануюча електронна мікроскопія (FESEM), енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX), спектроскопія комбінаційного розсіювання, рентгенівська дифракція (XRD), люмінесцентна спектрометрія (SDL). Ці

методи дозволили дослідити кристалічну структуру, розмір та спектральні властивості наночастинок композитів.

У **третьому** розділі досліджено фотолюмінесцентні та абсорбційні властивості квантових точок AgInS_2 (AIS) та AgInS_2 легованих Zn^{2+} (AZIS). Вивчено вплив співвідношення $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}]$ на спектральні характеристики, зокрема на ширину забороненої зони та гіпсохромні чи батохромні зсуви. Зменшення інтенсивності фотолюмінесценції призводить до зниження енергії активації процесу безвипромінювальної релаксації. Для четвертинних квантових точок AZIS випромінювання фотолюмінесценції, зумовлене рекомбінаційними процесами, які включають перехід із квантованої зони провідності до локалізованих внутрішньозонних станів. Розглянуто вплив матриць BaSO_4 і CaCO_3 на оптичні властивості квантових точок AIS та AZIS. Встановлено, що при інкапсуляції квантових точок у матриці характерний зсув у синю область довжин хвиль, що свідчить про зміну енергетичних параметрів системи. Сприяти гіпсохромному зсуву буде відповідне зменшення глибини потенційних ям для електрона та дірки за рахунок енергетичного зсуву після перенесення квантових точок з води на матриці CaCO_3 та BaSO_4 . Роль матриць полягає також у покращенні фотостабільності квантових точок та їх захисті. Композити демонструють гомогенний розподіл квантових точок і стабільні оптичні властивості, підтверджуючи їхню придатність для практичного застосування. Морфологію та склад композитів досліджено за допомогою польово-емісійної скануючої електронної мікроскопії (FESEM), енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX), які підтверджують рівномірний розподіл квантових точок у кристалах йонних солей BaSO_4 і CaCO_3 та відсутність агрегації. Встановлено, що легування Zn^{2+} призводить до часткової заміни Індію на Цинк, що впливає на розмір та хімічний склад частинок. Результати спектроскопії комбінаційного розсіювання композитів AIS і AZIS, інкапсульованих у матриці BaSO_4 і CaCO_3 , показали, що легування Zn^{2+} призводить до появи нових коливальних мод та змін у спектрах, що свідчить про утворення стабільних структур

третинних та четвертинних квантових точок у композитах. Встановлено, що впровадження квантових точок в матриці зберігає характерні коливальні моди AIS, що підтверджує успішну інкапсуляцію у кристали йонних солей. Спектри також демонструють стабільність квантових точок і їх придатність для практичних застосувань. Аналіз рентгенівських дифракційних даних показує, що інтенсивні піки здебільшого належать матрицям BaSO_4 та CaCO_3 , а сигнали від квантових точок AIS та AZIS залишаються слабкими. Проте спостерігаються зміщення піків, що вказує на вплив включення квантових точок у матриці. Включення Zn^{2+} сприяє зміні кристалічної структури AIS із тенденцією до переходу від ромбічної до гексагональної. Для композитів характерне епітаксійне осадження, що забезпечує рівномірний розподіл квантових точок у матрицях. Використання формули Дебая-Шеррера підтвердило зменшення розмірів кристалітів, що сприяє підвищенню їхньої стабільності. Відсутність домішок і рівномірний розподіл квантових точок підтверджують ефективність синтезу та впровадження наночастинок у матриці.

У **четвертому** розділі досліджено вплив інкапсуляції квантових точок AgInS_2 (AIS) у йонні матриці BaSO_4 та CaCO_3 на їхні фотолюмінесцентні (ФЛ) та структурні властивості. Аналіз проводився для AgInS_2 (AIS) та AgInS_2 легованих Zn^{2+} (AZIS) композитів, які показують відмінності у гіпсохромному зсуві спектрів в залежності від типу та вмісту матриць. З'ясовано, що природа матриці BaSO_4 чи CaCO_3 мінімально впливає на спектральні характеристики квантових точок (КТ), однак забезпечує стабільність люмінесценції при нагріванні та хімічному впливі. Описано стійкість композитів до нагрівання та розраховано температурну чутливість наночастинок композитів. AIS інкапсульовані у матриці BaSO_4 демонструють стабільність фотолюмінесценції при повторних циклах нагрівання, тоді як для композитів на основі CaCO_3 спостерігалось обвуглення через розкладання поверхневого Ag_2CO_3 . Дослідження взаємодії з кислотами показало, що AIS інкапсульовані в BaSO_4 мають вищу стійкість до деградації,

ніж AIS, що інкапсульовані в CaCO_3 . Крім того, встановлено, що фотолюмінесценція (ФЛ) AIS на основі BaSO_4 переважно походить із ядра КТ. Композити AZIS на основі BaSO_4 , мають нижчу температурну чутливість, ніж аналогічні композити AIS. Матриця BaSO_4 забезпечує стійкість випромінювання ФЛ до повторних циклів нагрівання та стійкість до дії кислот, у порівнянні з CaCO_3 для AZIS. Таке явище, ймовірно, відбувається під час легування КТ Zn^{2+} , що призводить до ослаблення Zn-зв'язків або появи Zn-вакансій, які діють як глибокі пастки для носіїв заряду. Крім того, через наявність Цинку не можна виключити часткову появу на поверхні ZnCO_3 або їх гідроксипохідних, які виконують роль додаткової захисної оболонки. Отримані матеріали є ефективною альтернативою традиційним матеріалам на основі КТ II-IV та можуть бути використані в технологіях перетворення світла.

У п'ятому розділі аналізуються особливості формування багатошарових плівок на основі квантових точок (КТ) AgInS_2 , іммобілізованих у полідіалілдиметиламоній хлорид (ПДДА) та полівініловий спирт (ПВС). Використання техніки пошарового осадження дозволяє створювати стабільні та впорядковані плівки з контрольованою товщиною і високими оптичними властивостями. Вивчено вплив параметрів нанесення плівок на спектральні характеристики та довговічність матеріалів. Вивчено механізми гасіння люмінесценції у плівках та їхній вплив на ефективність передачі енергії в багатошарових структурах. Встановлено, що часи релаксації швидких та повільних процесів скорочуються в плівках КТ-ПДДА порівняно з колоїдними розчинами квантових точок, що вказує на ефективне перенесення носіїв між частинками. Описано перспективи використання багатошарових плівок AgInS_2 іммобілізованих у полівініловий спирт.

Практичне значення отриманих результатів

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що в результаті виконання дисертації ми отримали твердотільні композити напівпровідників, які є сучасними конкурентоздатними функціональними

матеріалами для виготовлення світлодіодів, світлоперетворювачів, електронних транзисторів, дисплеїв, що володіють високими люмінесцентними властивостями. Матеріали демонструють стабільну фотолюмінесценцію у широкому температурному діапазоні, що дозволяє їх застосовувати в пристроях для перетворення енергії, таких як сонячні елементи та сенсори. Також отримано стабільні матеріали для агресивних середовищ, адже композити на основі BaSO_4 , демонструють високу стійкість до кислотних середовищ та підвищеної температури, що забезпечує їх використання в умовах екстремальних середовищ. Ну і, звичайно, не менш важливим є і те, що отримані матеріали та розроблені методики можуть бути використані для створення нових поколінь екологічно безпечних композитів, що здатні замінити токсичні матеріали на основі кадмію та свинцю, відкриваючи можливості для широкого застосування в медицині.

Ключові слова: оптичні властивості, енергія активації, наночастинка (нанокристал), люмінесценція (фотолюмінесценція), поглинання, композити (нанокомпозити), квантові точки, плівки, зона провідності, кристалічна структура, рентгенівська дифракція (XRD), легування, дірка, напівпровідники, гідротермальний метод (синтез).

ABSTRACT

Yosypenko Y.R. Physical and chemical properties of composites of $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$ type nanoparticles with ionic and molecular matrices. – Qualification scientific work in the form of a manuscript.

The dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 102 – Chemistry (field of study 10 – Natural Sciences). – Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Chernivtsi, 2025.

The dissertation is devoted to the synthesis of solid-state optically active composites by transferring semiconductor nanocrystals into solid-state matrices.

The work investigates the regularities of changes in the physicochemical properties of nanoparticles when they are introduced into the matrix of ionic salts and molecular matrices and carries out a comprehensive assessment of the prospects for their use as phosphors and thermosensitive materials in optoelectronic devices. The introduction highlights the relevance of the dissertation topic, outlines its connection with scientific programs and plans, defines the research objectives and tasks, and explains the scientific and practical significance of the obtained results. Data on publications, testing of results, and the applicant's personal contribution are provided, and the structure and scope of the dissertation are described.

The **first chapter** reviews scientific works related to experimental and theoretical research on the topic of the dissertation. The first chapter of the dissertation focuses on analyzing the synthesis methods and properties of nanoparticles, discussing their advantages and disadvantages, as well as examining the influence of synthesis conditions on the size, morphology, and stability of the resulting compounds. Special attention is paid to the optical properties of quantum dots, and their relationship to stoichiometry, structure, and temperature. The work emphasizes that the unique properties of nanoparticles (NPs), such as the quantum-size effect, and the dependence of optical properties on size and correspondence, are the basis for their use in many industries, including electronics and optoelectronics, and even medicine. The chapter analyzes various groups of NPs, including binary chalcogenides (CdS, ZnS, PbSe) and ternary semiconductors of type I–III–VI (AgInS₂, CuInS₂). Their structure, energy levels, and photostability are discussed, as well as the possibility of regulating the bandgap width by controlling the particle size. The aggregation of NPs and the stability of their properties in different environments are separately considered. Methods for their stabilization are presented, in particular, the use of ligands, surfactants, and matrices. The effect of temperature on luminescence stability and the mechanisms of thermal quenching have been established. Methods for introducing QDs quantum dots into ionic and molecular matrices are considered, which provide protection for nanoparticles and improve their photostability. Mechanisms of

thermal quenching of luminescence and features of charge carrier recombination are investigated.

Considerable attention has been paid to environmental aspects, including the replacement of toxic components (Cd, Pb) with safer alternatives such as AgInS₂ and CuInS₂. Such materials have been shown to have high stability and high absorption coefficient, thereby opening up new prospects for their mass application.

The **second chapter** of the research considers the hydrothermal method of synthesis of AgInS₂ (AIS), AgInS₂ doped with Zn²⁺ (AZIS) quantum dots, and their stabilization. The work describes in detail the encapsulation of quantum dots in crystals of ionic salts CaCO₃ and BaSO₄ by the co-deposition method. The layer-by-layer deposition method, which is also described in this section, produced multilayer films of AgInS₂ nanoparticles. The instrumental analysis methods used to characterize the samples are described, namely: absorption and photoluminescence spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Raman spectroscopy, X-ray diffraction analysis (XRD), and luminescence spectrometry (SDL). These methods allowed us to investigate the crystal structure, size, and spectral properties of the composite of nanoparticles.

In the **third chapter**, the photoluminescent and absorption properties of AgInS₂ (AIS) and Zn²⁺ doped AgInS₂ (AZIS) quantum dots were investigated. The effect of the Ag: In ratio on the spectral characteristics, in particular on the band gap and hypsochromic or bathochromic shifts, was studied. The decrease in photoluminescence intensity leads to a reduction of the activation energy of the non-radiative relaxation process. For quaternary quantum dots, AZIS photoluminescence emission is caused by recombination processes that include the transition from the quantum conduction band to localized intraband states. The effect of BaSO₄ and CaCO₃ matrices on the optical properties of AIS and AZIS quantum dots was considered. It was established that when quantum dots are encapsulated in a matrix, a shift to the blue wavelength region is characteristic,

which indicates a change in the energy parameters of the system. The hypsochromic shift will be promoted by a corresponding decrease in the depth of the visible wells for the electron and hole due to the energy shift after transferring the quantum current from water to the matrices and CaCO_3 and BaSO_4 . The role of matrices is also to improve the photostability and protection of quantum dots. The composites demonstrate a homogeneous distribution of quantum dots and stable optical properties, confirming their suitability for practical application. The morphology and composition of the composites were investigated using field emission scanning electron microscopy (FESEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), which confirms the uniform distribution of quantum dots in the crystals of ionic salts BaSO_4 and CaCO_3 and the absence of aggregation. It was found that doping with Zn^{2+} leads to a partial replacement of Indium by Zinc, which affects the size and chemical composition of the particles. The results of Raman scattering of AIS and AZIS quantum dots encapsulated in a BaSO_4 and CaCO_3 matrix showed that doping with Zn^{2+} leads to the appearance of new vibrational modes and changes in the spectra, which indicates the formation of stable tertiary and quaternary quantum structures. It was found that the introduction of quantum dots into the matrix preserves the characteristic vibrational modes of AIS, which confirms the successful encapsulation of quantum dots into ionic crystals of salts. The spectra also demonstrate the stability of quantum dots and their suitability for practical applications. Analysis of X-ray diffraction data shows that the intense peaks mostly belong to the BaSO_4 and CaCO_3 matrices, while the signals from AIS and AZIS quantum dots remain weak. However, peak shifts are observed, indicating the influence of the inclusion of quantum dots in the matrix. The inclusion of Zn^{2+} contributes to a change in the crystal structure of AIS with a tendency to transition from rhombic to hexagonal. Composites are characterized by epitaxial deposition, which ensures a uniform distribution of quantum dots in the matrices. The use of the Debye Scherrer equation confirmed the reduction in the size of the crystallites, which contributes to their increased stability. The absence of impurities and the uniform distribution of

quantum dots confirm the efficiency of the synthesis and implementation of nanoparticles into the matrices.

In the **fourth chapter**, the effect of encapsulation of AgInS₂ quantum dots (AIS) in the ionic matrices on their photoluminescent (PL) and structural properties was investigated. The analysis was performed for AgInS₂ (AIS) and AgInS₂ doped with Zn²⁺ (AZIS) composites, which show differences in the hypsochromic shift of the spectra depending on the type and content of the matrices. It was found that the nature of the BaSO₄ or CaCO₃ matrix minimally affects the spectral characteristics of quantum dots (QDs) but ensures the stability of luminescence upon heating and chemical exposure. The durability of the composites to heating is described and the temperature sensitivity of the composite nanoparticles is calculated. AIS encapsulated in the BaSO₄ matrix demonstrates photoluminescence stability upon repeated heating cycles, while for the CaCO₃-based composites, charring was observed due to the decomposition of the surface Ag₂CO₃. Acid interaction studies have shown that AIS encapsulated in BaSO₄ has a higher resistance to degradation than AIS encapsulated in CaCO₃. In addition, it has been found that the PL of AIS based on BaSO₄ mainly originates from the core of the QD. AZIS composites based on BaSO₄ have lower temperature sensitivity than similar AIS composites. The BaSO₄ matrix provides stability of PL emission to repeated heating cycles and resistance to acids, compared to CaCO₃ for AZIS. This phenomenon probably occurs during the doping of QDs with Zn²⁺, which leads to the weakening of Zn bonds or the appearance of Zn vacancies, which act as deep traps for charge carriers. In addition, due to the presence of zinc, the partial appearance of ZnCO₃ or their hydroxy derivatives on the surface, which act as an additional protective shell, cannot be ruled out. The obtained materials are an effective alternative to traditional materials based on QDs II-IV and can be used in light conversion technologies.

The **fifth chapter** analyzes the features of the formation of multilayer films based on AgInS₂ quantum dots (QDs) immobilized in polydiallyldimethylammonium chloride (PDDA) and polyvinyl alcohol (PVA). The

use of the layer-by-layer deposition technique allows the creation of stable and ordered films with controlled thickness and high optical properties. The influence of film deposition parameters on the spectral characteristics and durability of materials was researched. The mechanisms of luminescence quenching in films and their influence on the efficiency of energy transfer in multilayer structures were researched. It was established that the relaxation times of fast and slow processes are reduced in QDs - PDDA films compared to colloidal solutions, which indicates the effective transfer of charge between particles. The prospects for the use of multilayer AgInS₂ films immobilized in polyvinyl alcohol are described.

The practical significance of the results

The practical significance of the results is that as a result of the dissertation, we obtained solid-state semiconductor composites, which are modern competitive functional materials for the manufacture of LEDs, light converters, electronic transistors, and displays and have high luminescent properties. The materials demonstrate stable photoluminescence in a wide temperature range, which allows them to be used in energy conversion devices, such as solar cells and sensors. We also obtained stable materials for aggressive environments, as BaSO₄-based composites demonstrate high resistance to acidic environments and elevated temperatures, which ensures their use in extreme environments. And, of course, it is no less important that the obtained materials and developed methods can be used to create new generations of environmentally friendly and safe composites that can replace toxic materials based on cadmium and lead, opening up opportunities for widespread use in medicine.

Keywords: optical properties, activation energy, nanoparticle (nanocrystals), luminescence (photoluminescence), absorption, composites (nanocomposites), quantum dots, films, conduction band, crystal structure, X-ray diffraction analysis (XRD), doping, hole, semiconductors, hydrothermal method (synthesis).

Список публікацій за темою дисертації:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові

результати дисертації

Наукові праці у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричній базі даних Scopus:

1. Yosypenko, Y.; Mykhailovych, V.; Yosypenko, V.; Rotaru, A.; Khalavka, Y. Optical properties and thermal sensitivity of AgInS₂ and AgInS₂/ZnS quantum dots embedded in barium sulphate and calcium carbonate matrices. *Opt. Mater.* 2025, 158, 116441. ISSN: 0925-3467 (Scopus Q1 – <https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=12318&tip=sid&clean=0>)
(особистий внесок - удосконалення водного методу синтезу наночастинок AgInS₂, та AgInS₂ легованих Zn²⁺ та порівняння їх оптичних властивостей, побудовано відповідні графіки; вперше було впроваджено ці наночастишки у кристали йонних солей CaCO₃ та BaSO₄, досліджено оптичні властивості таких композитів, вперше проведено розрахунки термочутливості отриманих композитів та досліджено їх морфологію; написання (оригінальна чернетка))
2. Kopach, V.; Khalavka, Y.; Yosypenko, Y.; Doskaliuk, N.; Kopach, O.; Dmytruk, M.; Dmytruk, A. Accelerated Charge Transfer in the AgInS₂-Polymer Layer-by-Layer Films. *Luminescence* 2024, 39 (10), e70001. ISSN: 1522-7243. ISSN: 0925-3467 (Scopus Q1 – <https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=12318&tip=sid&clean=0>)
(особистий внесок - синтез наночастинок AgInS₂, та впровадження їх у полідіалілдиметиламоній хлорид (ПДДА) методом пошарового осадження; порівняння оптичних властивостей даних наночастинок та плівок; проведення розрахунків)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

3. Lukan, Yu.; Pavlovskiy, V.; Khalavka, Yu. Synthesis, physico-chemical properties of AgInS_2 nanoparticles and their implementation in crystals of ion salts. *I Міжнародна науково-практична конференція «Молодіжна наука заради миру та розвитку», присвячена Всесвітньому дню науки* (м. Чернівці, 9–11 листопада 2022 р.); Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича: Чернівці, Україна, 2022; С. 334–336. ISBN 978-966-423-755-7 (особистий внесок - впровадження наночастинок AgInS_2 , легованих Zn^{2+} в кристали іонних солей з водної фази та отримання перспективних фотолюмінесцентних матеріалів, одночасно дослідження їх оптичних властивостей, написання оригінальної чернетки)
4. Йосипенко, Ю. Перспективи використання наночастинок типу $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$. *II Міжнародна науково-практична конференція «Молодіжна наука заради миру та розвитку», присвячена Всесвітньому дню науки* (м. Чернівці, 8–10 листопада 2023 р.); Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича: Чернівці, Україна, 2023; С. 280–281. ISBN 978-966-423-811-0 (особистий внесок - синтез наночастинок AgInS_2 різних розмірів під контролем співвідношення $[\text{Ag}]:[\text{In}]$ та впровадження наночастинок AgInS_2 в кристали іонних солей BaSO_4 , написання оригінальної чернетки)
5. Lukan, Yu. R. Synthesis and physicochemical properties of AgInS_2 nanoparticles. *104-та науково-практична конференція з міжнародною участю професорсько-викладацького персоналу Буковинського державного медичного університету* (м. Чернівці, 6, 8, 13 лютого 2023 р.); Заг. ред.: проф. Андрієць, О. А.; проф. Грицюк, М. І.; проф. Безрук, В. В.; Медуніверситет: Чернівці, Україна, 2023; С. 73–74. ISBN 978-617-519-019-7 (особистий внесок - експериментальні дослідження (вимірювання спектрів фотолюмінесценції для наночастинок водних розчинів та композитів, написання оригінальної чернетки)
6. Йосипенко, Ю. Р. Аналіз наночастинок AgInS_2 на основі форстерівського

- резонансного переносу енергії. *105-та підсумкова науково-практична конференція з міжнародною участю професорсько-викладацького персоналу Буковинського державного медичного університету, присвячена 80-річчю БДМУ (05, 07, 12 лютого 2024 року); БДМУ: Чернівці, Україна, 2024; С. 81–82. ISBN 978-617-519-077-7 (особистий внесок - дослідження характеристики наночастинок AgInS_2 на основі форстерівського резонансного переносу енергії (оглядові тези), написання оригінальної чернетки)*
7. Andriichuk, Y.; Voitovych, S.; Tynkevych, O.; Yosypenko, Y.; Khalavka, Y. Quantum Dots – Prospective Light-Conversion Materials. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2024): збірник тез доповідей VII Міжнародної (XVII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених (м. Вінниця, 19–21 березня 2024 р.); Донецький національний університет імені Василя Стуса; Редкол.: О. М. Шендрик; ДонНУ: Вінниця, Україна, 2024; С. 51. ISSN print 2708-0536 ISSN on-line 2708-0544 (особистий внесок - пошук джерел літератури, синтез квантових точок срібла)*
8. Lukan, Yu.; Khalavka, Yu. FRET-Based Analysis of AgInS_2 Nanoparticles. *In The 6th International Scientific and Practical Conference “Science and Innovation of Modern World”;* Komarytskyu, M. L., Ed.; Cognum Publishing House: London, United Kingdom, 2023; pp 188–190. ISBN 978-92-9472-194-5 (особистий внесок - дослідження механізмів люмінесценції потрійних КТ з використанням FRET та шляхів рекомбінації квантових точок, написання оригінальної чернетки)
9. Lukan, Y.; Khalavka, Y.; Yosypenko, V. Advantages and Disadvantages of Silver Nanoparticle Synthesis Methods. *In Theoretical Aspects of Education Development: Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference (January 24–27, 2023);* International Science Group: Warsaw, Poland, 2023; pp 80–84. ISBN 979-8-88896-541-2 (особистий внесок - огляд переваг та недоліків методів синтезу наночастинок срібла; написання оригінальної чернетки)

10. Lukan, Yu.; Khalavka, Yu.; Yosypenko, V. Methods of Increasing the Photoluminescent Characteristics of AgInS₂ Nanoparticles. *In Proceedings of the V International Scientific and Practical Conference “Progressive Research in the Modern World”* (Boston, USA, February 1–3, 2023); Komarytskyu, M. L., Ed.; BoScience Publisher: Boston, USA, 2023; pp 122–126. ISBN 978-1-73981-125-9 (особистий внесок - описання методів підвищення фотолюмінесцентних характеристик наночастинок AgInS₂; написання оригінальної чернетки)

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

11. Lukan, Y.; Hotynchan, A.; Andriichuk, Y.; Vojtovych, S.; Seti, Y.; Khalavka, Y. II–VI Semiconductor-Based Nanomaterials. *In Handbook of II-VI Semiconductor-Based Sensors and Radiation Detectors: Volume 1, Materials and Technology*; Springer International Publishing: Cham, 2023; pp 325–357. ISBN 978-3-031-19531-0 (особистий внесок - написання чорнового варіанту розділу)
12. Doskaliuk, N.; Lukan, Y.; Khalavka, Y. Quantum dots for temperature sensing. *Scientiae Radices* 2023, 2 (2), 93–111. ISSN: 2956-4808 (особистий внесок - написання чорнового варіанту рукопису)

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	20
ВСТУП.....	22
РОЗДІЛ І. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	29
1.1 Переваги та недоліки основних методів синтезу НЧ.....	30
1.1.1 Переваги та недоліки фізичних методів синтезу НЧ.....	30
1.1.2 Переваги та недоліки хімічних методів синтезу НЧ.....	33
1.1.3 Вплив рН розчину на квантові точки.....	36
1.1.4 Вплив ліганд на квантові точки.....	37
1.2 Оптичні властивості НЧ I-III-VI.....	37
1.3 Легування ZnS AIS.....	40
1.4 Способи підвищення фотолюмінесцентних характеристик.....	41
1.5 Аналіз наночастинок AgInS ₂ на основі FRET.....	43
1.6 Характеристики композитів наночастинок з йонними та молекулярними матрицями	47
1.6.1 Характеристики композитів наночастинок з йонними матрицями.....	47
1.6.2 Характеристики композитів наночастинок з молекулярними матрицями	49
1.7 Використання КТ в якості температурних сенсорів.....	52
1.7.1 Механізми реакції флуоресценції квантових точок.....	52
1.7.2 Термометрія інтенсивності люмінесценції КТ II-VI.....	55
1.7.3 Термометрія спектрального положення КТ II-VI.....	56
1.7.4 КТ I-III-VI як датчики температури.....	58
1.8 Перспективи застосування напівпровідникових нанокристалів на основі КТ I–III–VI.....	63
1.9 Методи впровадження НЧ в матриці органічної та неорганічної природи.....	64
1.9.1 Методи впровадження НЧ в матриці органічної природи.....	64

1.9.2 Методи впровадження НЧ в матриці неорганічної природи.....	65
Висновки до розділу I.....	69
РОЗДІЛ II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	72
2.1 Експериментальні методи дослідження.....	72
2.1.1 Вимірювання фотолюмінесценції та абсорбції.....	72
2.1.2 Польово-емісійна скануюча електронна мікроскопія (FESEM)...	72
2.1.3 Раманівська спектроскопія: модель Horiba LabRAM HR Evolution.....	73
2.1.4 X-променевий структурний аналіз (XRD).....	73
2.2 Матеріали дослідження.....	74
2.2.1 Синтез КТ AgInS_2 (AIS) та $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ (AZIS).....	74
2.2.2 Інкапсуляція AIS та AZIS у кристали BaSO_4	78
2.2.3 Інкапсуляція AIS та AZIS у кристали CaCO_3	79
2.2.4 Інкапсуляція AgInS_2 (AIS) у матриці полівінілового спирту (ПВС) та полідіалілдиметиламоній хлорид (ПДДА).....	79
Висновки до розділу II.....	81
РОЗДІЛ III. Властивості композитів наночастинок $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$ впроваджених в кристали йонних солей.....	83
3.1 Оптичні властивості фотолюмінесценції та абсорбція квантових точок AgInS_2 (AIS) та AgInS_2 легованих Zn^{2+} (AZIS).....	83
3.2 Оптичні властивості фотолюмінесценції композитів наночастинок AgInS_2 (AIS) та впроваджених в матриці барій сульфату та кальцій карбонату.....	87
3.3 Оптичні властивості фотолюмінесценції та абсорбція композитів наночастинок AgInS_2 (AIS) легованих Zn^{2+} (AZIS) та впроваджених в матриці барій сульфату та кальцій карбонату.....	90
3.4 Скануюча електронна мікроскопія (SEM), енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX) композитів наночастинок AgInS_2 (AIS), AgInS_2 легованих Zn^{2+} (AZIS) та впроваджених в матриці барій	94

сульфату та кальцій карбонату.....	
3.5 Раманівський аналіз композитів наночастинок AIS та AZIS, впроваджених в матриці барій сульфату та кальцій карбонату.....	113
3.6 XRD аналіз композитів наночастинок AIS, AZIS, впроваджених в матриці барій сульфату та кальцій карбонату.....	118
Висновки до розділу III.....	126
РОЗДІЛ IV. Термічні характеристики композитів наночастинок $A^I B^{III} C^{VI}$ впроваджених в кристали йонних солей.....	129
4.1 Залежність оптичних властивостей від температури для композитів наночастинок $AgInS_2$ (AIS), $AgInS_2$ легованих Zn^{2+} (AZIS) та впроваджених в матриці барій сульфату.....	129
4.2 Залежність оптичних властивостей від температури для композитів наночастинок $AgInS_2$ (AIS), $AgInS_2$ легованих Zn^{2+} (AZIS) та впроваджених в матриці кальцій карбонату.....	139
4.3 Вплив умов синтезу на структурні та оптичні властивості композитних матеріалів.....	144
Висновки до розділу IV.....	146
РОЗДІЛ V. Властивості багатошарових плівок на основі квантових точок $A^I B^{III} C^{VI}$ впроваджених у полімерні матриці.....	148
5.1 Вплив умов отримання на структурні та оптичні властивості композитних матеріалів.....	148
5.2 Оптичні властивості багатошарових плівок на основі квантових точок $AgInS_2$ впроваджених у матриці полідіалілдиметиламоній хлориду.....	151
5.3 Практичне застосування багатошарових плівок на основі квантових точок $AgInS_2$ впроваджених у матриці полівінілового спирту.....	156
Висновки до розділу V.....	159
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ.....	162
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	164
ДОДАТКИ.....	187

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

AIS – AgInS₂

ALD – атомне шарове осадження

AZIS – AgInS₂ леговані катіонами Zn²⁺

CIS – CuInS₂

CDs – вуглецеві точки

DLS – динамічне розсіювання світла

EDX – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (або EDS)

FWHM – ширина на напіввисоті

FESEM – польово-емісійний скануючий електронний мікроскоп

GSH – глутатіон

HSAB – абревіатура від «концепція твердих та м'яких кислот і основ» або «концепція жорстких та м'яких кислот і основ»

IRF – імпульсна функція відгуку

LED – світлодіодні лампи

LSC – режим компенсації затінення об'єктива

LO-мод – поперечна оптична мода

MEA – моноетаноламін

N. Commune – ціанобактерія *Nostoc commune*

NIR – ближній інфрачервоний діапазон

SEM – скануюча електронна мікроскопія

STE – модель самозахопленого екситону для фотолюмінесценції

QLED – світлодіодні лампи з квантовими точками

QY – квантовий вихід

QR-структури – квантові кільця, наноструктури, які мають форму кільця

TOPO – триоктилфосфін оксид

TOP – триоктилфосфін

XRD – X - променевий структурний аналіз

WLED – білий світловипромінювальний діод

ДА або DA – донорно-акцепторний механізм

К – температура, виміряна у Кельвінах

КТ – квантові точки

НК – нанокристали

НЧ – наночастинки

ПВС – полівініловий спирт

ПДДА – полідиалілдиметиламоній хлорид

ПЕІ – поліетиленімін

ППМА – поліметилметакрилат

ТЕМ – трансмісійний електронний мікроскоп

ТГК – тіогліколева кислота

УФ – ультрафіолетове випромінювання

ФЛ – фотолюмінесценція

ВСТУП

Тема дисертаційного дослідження: «Фізико-хімічні властивості композитів наночастинок типу $AB^{III}C^{VI}$ з йонними та молекулярними матрицями».

Актуальність теми: прикладне використання наночастинок часто потребує створення твердотільних композитів замість розчинів, у яких зазвичай синтезуються наночастинки. Для інкапсуляції наночастинок застосовують як органічні, так і неорганічні матриці, кожна з яких має свої переваги й недоліки. Важливим завданням нанохімії залишається розробка матриць, які б ефективно запобігали небажаній агломерації частинок і втратам квантового виходу люмінесценції при інтеграції наночастинок у твердий композитний матеріал.

Метод пошарового нанесення дозволяє створювати багат шарові плівки типу "наночастинки-полімер" на твердих підкладках. Однак люмінесценція таких плівок виявляється чутливою до впливу нагрівання, світла, кисню та вологи. Під час капсулювання квантових точок у полімерні матриці, зокрема полівініловий спирт, жорсткі умови полімеризації можуть значно знижувати квантовий вихід фотолюмінесценції.

Неорганічні матриці є більш технологічними, міцними та герметичними, що робить їх ефективними для створення об'ємних макрокристалів, які захищають наночастинки від впливу навколишнього середовища, зберігаючи їхні оптичні властивості. Композити на основі наночастинок $AgInS_2$ та $AgInS_2$ легованих Zn^{2+} , перспективні для поглинання високоефективного ультрафіолетового випромінювання з подальшим перевипромінюванням у видимій області спектра. Такі матеріали мають великий потенціал для використання у світлодіодах та лазерних технологіях.

Мета дисертаційного дослідження полягала у синтезі твердотільних оптично активних композитів шляхом трансферу нанокристалів напівпровідників у твердотільні матриці та встановленні кореляції «спосіб

одержання – структурні та фізичні (оптичні) властивості – функціональні властивості» отриманих композитних матеріалів. Дослідити закономірності змін властивостей наночастинок при впровадженні їх у матриці та здійснити комплексну оцінку перспектив їх використання як люмінофорів, термочутливих матеріалів у оптоелектронних приладах.

Для досягнення даної мети необхідним було вирішити наступні **завдання:**

1. Отримати композити шляхом поєднання різних йонних матриць (кальцій карбонату, барій сульфату) та квантових точок, що не містять Кадмію, а саме AIS та AZIS.

2. Дослідити зміну оптичних властивостей квантових точок AIS при легуванні катіонами Zn^{2+} , в результаті чого, були утворені четвертинні квантові точки AZIS.

3. Дослідити просторовий розподіл квантових точок у матрицях йонних солей та молекулярних матрицях.

4. Дослідити вплив природи матриці та нанорозмірних включень на оптичні властивості композитів.

5. Дослідити залежність термочутливості капсульованих нанокристалів від їх розміру та природи матриці.

Об’єкт дослідження: фізико-хімічні властивості композитів квантових точок AIS та AZIS та інших сполук - йонні та органічні сполуки.

Предмет дослідження: вплив умов одержання та складу композитів на їх оптичні, термічні, структурні властивості та їх фізико-хімічні характеристики.

Методи дослідження:

- спектроскопія поглинання та фотолюмінесценції,
- польово-емісійна скануюча електронна мікроскопія (FESEM),
- енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX),
- спектроскопія комбінаційного розсіювання,
- рентгенівська дифрактометрія (XRD),

- люмінесцентна спектрометрія (SDL).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційне дослідження проводилося в рамках НДР кафедри “Неорганічні матеріали для детекторів йонізуючого випромінювання та сенсорів нового покоління” № 0120U104711

НДР МОН для молодих учених “Оптично активні багатошарові матеріали на основі напівпровідникових наночастинок типу $A^I B^{III} C^{VI}$ та полімерів” Номер державної реєстрації: 0123U100858.

Грант МОН України “Розвиток поляризаційно-інтерференційних підходів у задачах біомедицинської діагностики неоднорідних об'єктів та об'єктних полів для вдосконалення біотехнологій”, № держреєстрації 0124U000344.

YK was partially supported by MESU [grant number 0123U100858]. This work was supported by a grant from the Simons Foundation (Award Number: 1290597, YK, YY).

YY was supported by MESU [grant number 0124U000344]

AR acknowledges CNCS - UEFISCDI for the financial support of the HighSensSpin project (Contract no. 77/2022)

VM was supported by Romania National Council for Higher Education Funding, CNFIS, project number CNFIS-FDI-2024-F-0155.

Наукова новизна

У роботі вперше досліджено оптичні властивості квантових точок на основі $AgInS_2$ (AIS) та четвертинних квантових точок $AgInS_2$ легованих Zn^{2+} (AZIS), інкапсульованих у матриці йонних солей $CaCO_3$ та $BaSO_4$, з метою отримання нових фотолюмінесцентних матеріалів. Основні наукові досягнення полягають у виявленні гіпсохромного зсуву для фотолюмінесцентних спектрів при інкапсуляції даних квантових точок в кристали йонних солей. Показано, що утворення однорідних композитів з високою стабільністю фотолюмінесценції можливо завдяки взаємодії між квантовими точками та йонними матрицями $CaCO_3$ і $BaSO_4$. Встановлено, що природа йонної матриці не має суттєвого впливу на спектральні

характеристики квантових точок, але захищає їх від впливу навколишнього середовища, забезпечуючи термостійкість та стабільність фотолюмінесцентного сигналу. Стосовно багатошарових плівок на основі квантових точок AgInS_2 , впроваджених у матриці полідіалілдиметиламоній хлориду (ПДДА), то було вперше розроблено та оптимізовано методику створення багатошарових нанокompозитних плівок на основі квантових точок AIS у матрицях полідіалілдиметиламоній хлориду. Досліджено вплив концентрації квантових точок у «плівки-квантові точки» на оптичні властивості плівок. Виявлено, що зі збільшенням концентрації наночастинок спостерігається посилення фотолюмінесцентної інтенсивності, а також гіпсохромний зсув у спектрах випромінювання. Встановлено, що багатошарові плівки демонструють підвищену стабільність фотолюмінесценції порівняно з колоїдними розчинами квантових точок завдяки захисному впливу полімеру у системі «полімер-матриця». Показано, що введення квантових точок у полімер забезпечує гомогенний розподіл наночастинок у структурі плівки. Запропоновано механізм взаємодії квантових точок із функціональними групами полімеру, що забезпечує підвищену стабільність оптичних характеристик плівок при тривалому зберіганні та експлуатації.

Отримані результати є новими та становлять значний внесок у розробку стабільних багатошарових нанокompозитних матеріалів на основі наночастинок $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$ у полімерних та йонних матрицях для застосування у фотоніці, оптоелектроніці та сенсорах. Дані дослідження є вагомим внеском для розробки нетоксичних і стабільних композитів на основі наночастинок $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$, що демонструють можливість використання у засобах перетворення світла, зокрема для оптоелектроніки.

Практичне значення полягає в тому, що в результаті виконання дисертації встановлено закономірності формування та отримано твердотільні композити з капсульованими нанокристалами напівпровідників, які є конкурентоздатними функціональними матеріалами для виготовлення

світлодіодів, світлоперетворювачів, електронних транзисторів, дисплеїв. Було вперше досліджено вплив джерела освітлення модифікованого AgInS_2 на збільшення виходу біомаси ціанобактерій *Nostoc Commune*, що використовується для очищення води, виробництва біопалива, харчових добавок.

Особистий внесок здобувача.

Основні наукові результати, що представлені в дисертаційній роботі, отримані Йосипенко Юліаною Русланівною. Виконано пошук, аналіз та узагальнення літературних джерел щодо методів синтезу, стабілізації та інкапсуляції квантових точок на основі AgInS_2 (AIS) та AgInS_2 легованих Zn^{2+} (AZIS), їх аналогів у йонні та молекулярні матриці.

Оптимізовано методику отримання композитних матеріалів на основі квантових точок AIS та AZIS з йонними, CaCO_3 та BaSO_4 , матрицями. Синтезовано квантові точки AIS та ZAIS у контрольованих умовах та проведено їх інкапсуляцію в полімери та йонні матриці солей. Досліджено оптичні властивості синтезованих композитів, включно з реєстрацією фотолюмінесцентних спектрів, та встановлено вплив йонних матриць на їхні оптичні характеристики. Проаналізовано структурні та морфологічні властивості отриманих композитів із застосуванням енергодисперсійного рентгенівського аналізу (EDX) та скануючої електронної мікроскопії (SEM), рентгенівської дифракції (XRD) та спектроскопії комбінаційного розсіювання. Досліджено та розраховано температурну чутливість композитів наночастинок йонних солей. Інтерпретовано результати досліджень, що підтверджують стабільність та потенціал отриманих матеріалів для застосування у світлоперетворюючих пристроях. Оформлено результати досліджень у вигляді наукових публікацій та представлення на наукових конференціях. Здобувачем самостійно виконані всі етапи експериментальних досліджень, включаючи синтез, характеристику матеріалів, обробку та аналіз отриманих результатів, а також їх наукове узагальнення.

Апробація матеріалів дисертації

1. *I Міжнародна науково-практична конференція «Молодіжна наука заради миру та розвитку», присвячена Всесвітньому дню науки* (м. Чернівці, Україна, 9–11 листопада 2022 р.); Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича: Чернівці, Україна, 2022.
2. *II Міжнародна науково-практична конференція «Молодіжна наука заради миру та розвитку», присвячена Всесвітньому дню науки* (м. Чернівці, Україна, 8–10 листопада 2023 р.); Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича: Чернівці, Україна, 2023.
3. *104-та науково-практична конференція з міжнародною участю професорсько-викладацького персоналу Буковинського державного медичного університету* (м. Чернівці, Україна, 6, 8, 13 лютого 2023 р.); Буковинський державний медичний університет: Чернівці, Україна, 2023.
4. *105-та підсумкова науково-практична конференція з міжнародною участю професорсько-викладацького персоналу Буковинського державного медичного університету, присвячена 80-річчю БДМУ* (м. Чернівці, Україна, 05, 07, 12 лютого 2024 року); Буковинський державний медичний університет: Чернівці, Україна, 2024.
5. *VII Міжнародна (XVII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення»* (м. Вінниця, Україна, 19–21 березня 2024 р.); Донецький національний університет імені Василя Стуса: Вінниця, Україна, 2024.
6. *The 6th International Scientific and Practical Conference “Science and Innovation of Modern World”* (London, United Kingdom, February 23–25, 2023); Cognum Publishing House: London, United Kingdom, 2023.
7. *The III International Scientific and Practical Conference “Theoretical Aspects of Education Development”* (Warsaw, Poland, January 24–27, 2023); International Science Group: Warsaw, Poland, 2023.

8. *V International Scientific and Practical Conference “Progressive Research in the Modern World”* (Boston, USA, February 1–3, 2023); BoScience Publisher: Boston, USA, 2023.

Структура й обсяг дисертації

Дисертаційне дослідження складається з анотацій двома мовами, списку опублікованих праць автора, переліку умовних позначень, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (158 позицій) та додатків (список публікацій здобувачки за темою дисертації та апробацій матеріалів дисертації).

Загальний обсяг роботи – 192 сторінки, робота містить 15 таблиць і 51 рисунок.

РОЗДІЛ I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Наночастинки (НЧ) – це широкий клас матеріалів, що включають тверді речовини, розмір яких від 1 до 100 нм. Їх можна розділити на різні класи в залежності від властивостей, форми або розмірів. Для прикладу, залежно від загальної форми ці матеріали можуть мати розмірність: нульвимірні (0D) наприклад, квантові точки; одновимірні (1D) наприклад, волокна або нанодроти; двовимірні (2D) наприклад, наноплівки, або тривимірні (просторові) (3D) наприклад, нанокристали чи агрегати. Важливість цих матеріалів усвідомили, коли дослідники виявили, що їх розмір може впливати на фізико-хімічні властивості речовини. Що стосується оптичних властивостей, то вони залежать від розміру, який надає різні кольори за рахунок поглинання у видимій області. Їх реакційна здатність, міцність та інші властивості також залежать від їх розміру, форми та структури. Завдяки цим характеристикам напівпровідникові наноматеріали та пристрої на їх основі відіграють важливу роль в нанотехнологіях і знаходять застосування в багатьох галузях (техніка, електроніка, медицина, мають різноманітне комерційне та побутове застосування) [1-3]. Особливо великий інтерес до НЧ виріс після розроблення методів спрямованого та регульованого синтезу різних за формою та складом, і відповідно, властивостями, наночастинок [4-8].

Нанорозмірні бінарні халькогеніди з груп II-VI періодичної системи елементів, такі як CdS, PbS, ZnS, CdSe, PbSe, викликають значний інтерес завдяки своїм унікальним квантово-розмірним властивостям. Серед цих сполук особливу увагу привертає CdS, який активно досліджується через його потенціал для використання в оптоелектроніці, різних біосенсорах і як альтернатива поширеним органічним барвникам завдяки високій фотостабільності та стійкості до фотовибілювання [1; 3; 7; 9-14].

Напівпровідникові нанокристали CdTe демонструють дивовижний потенціал у виготовленні недорогих, низьковитратних матеріалів і

високоєфективних, фотоелектричних пристроїв. Напівпровідниковий сульфід кадмію (CdS) широко використовується як жовтий пігмент і активно вивчається для застосування у якості фотокаталізатора, для генерації водню з води, як матеріал віконного шару для сонячних елементів CdS/CdTe, а також для різних оптоелектронних пристроїв. CdS є одним з найбільш вивчених матеріалів, оскільки має добре встановлений зв'язок між оптичним поглинанням і розміром частинок [1; 3; 15-17].

Однак, останнім часом також значну увагу привернули НЧ типу I-III-VI CuInS_2 , $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ і AgInS_2 . Вони є прямозонними напівпровідниками і володіють великим значенням коефіцієнта поглинання, а їх енергію забороненої зони можна контролювати шляхом регулювання розміру частинок. Такі НЧ володіють широким діапазоном поглинання від УФ до видимої та ближньої інфрачервоної областей. [18-24] Також, слід зазначити, що в більшості випадків КТ містять токсичні елементи, такі як Cd, Pb, Se і Te, що є суттєвою перешкодою для їх масового виробництва з огляду на токсичність цих сполук і продуктів їх хімічної та фотохімічної корозії. У якості спроби замінити токсичні елементи іншими матеріалами використовували напівпровідники III-V, такі як InP, InAs та GaAs та потрібні напівпровідники I-III-VI, представлені CuInS_2 , AgInS_2 та їх селенідними похідними [22-26].

1.1 Переваги та недоліки основних методів синтезу НЧ

1.1.1 Переваги та недоліки фізичних методів синтезу НЧ

Для виробництва різних наночастинок, покриттів, дисперсій або композитів використовуються специфічні процеси синтезу. Визначені умови виробництва та реакції є вирішальними для отримання таких, залежних від розміру, характеристик частинок. Розмір частинок, хімічний склад, кристалічність і форму можна контролювати температурою, значенням рН, концентрацією, хімічним складом, модифікаціями поверхні та контролем самого процесу синтезу. Розмір, форма та морфологія поверхні відіграють

важливу роль у контролі хімічних, фізичних, оптичних та електронних властивостей наноматеріалів.

Наночастинки (НЧ) можна отримати за допомогою фізичних та хімічних методів синтезу. Обидва з них мають свої переваги, особливості та недоліки. Відсутність забруднення розчинником у виготовлених тонких плівках та рівномірність розподілу НЧ є перевагами методів фізичного синтезу порівняно з хімічними процесами. До традиційних методів синтезу наночастинок належать лазерна абляція, високотемпературна конденсація, електроконденсаційний метод Сведберга, радіолітичні підходи, вакуумне випаровування металів, хімічне відновлення за допомогою полімерних сурфактантів, відновлення на м'яких і твердих матрицях, а також використання поліоксометалатів тощо [27].

Фізичний синтез НЧ за допомогою трубчастої печі при атмосферному тиску має деякі недоліки, наприклад, трубчаста піч займає великий простір, споживає велику кількість енергії при підвищенні температури навколишнього середовища навколо вихідного матеріалу і вимагає багато часу для досягнення термостабільності. Більше того, для досягнення стабільної робочої температури звичайній трубчастій печі потрібна потужність понад кілька кіловат і час попереднього розігріву в кілька десятків хвилин [28-29]. Пара, що випаровується може охолоджуватися з відповідною швидкістю, оскільки градієнт температури поблизу поверхні нагрівача значний у порівнянні з градієнтом температури в трубчастій печі. Це робить можливим утворення малих НЧ при високій концентрації. Генерація частинок дуже стабільна, оскільки температура поверхні нагрівача не змінюється з часом. Цей фізичний метод може бути корисним як генератор наночастинок для довготривалих експериментів, таких як дослідження інгаляційної токсичності, та як калібрувальний пристрій, для обладнання, що вимірює наночастинки [30-31]. Дослідження показало, що зі збільшенням температури поверхні нагрівача зростають середній геометричний діаметр, геометричне стандартне відхилення та загальна

чисельна концентрація наночастинок. Навіть за високих концентрацій та підвищеної температури нагрівача спостерігалися сферичні наночастинки без ознак агломерації [28-31].

Лазерна абляція металевих сипучих матеріалів у розчині допомагає контролювати розмір частинок колоїдів шляхом зміни кількості лазерних імпульсів [32-34]. Ефективність абляції та характеристики отриманих НЧ залежать від багатьох параметрів, включаючи довжину хвилі лазера, що вражає металеву мішень, тривалості лазерних імпульсів (у фемто-, піко- та наносекундному режимах), флюенсу лазера, тривалості абляції та ефективності рідкого середовища, з або без наявності поверхнево-активних речовин (ПАР) [34-35].

Важливою перевагою методики лазерної абляції порівняно з іншими методами отримання металевих колоїдів є відсутність хімічних реагентів у розчинах. Таким чином, за допомогою цієї техніки ми отримуємо чисті та незабруднені металеві колоїди [31-35].

Квантові точкові наночастинки отримують за допомогою таких методів, як молекулярно-променева епітаксія, металоорганічна парова фазова епітаксія, електронно-променева літографія тощо [16]. Проте застосування цих підходів супроводжується значними енергетичними та ресурсними витратами, а також використанням токсичних сполук, зокрема боргідриду натрію, хлориду тетракіс(гідроксиметил)фосфонію, полі-N-вінілпіролідону, гідроксиламіну. Крім того, ці методи спричиняють утворення значної кількості шкідливих побічних продуктів, що обмежує їхню екологічну безпеку [21; 36].

Для низькотемпературної технології синтезу наноструктур CdSe/ZnS типу «ядро-оболонка» характерне мультиколірне випромінювання, що дає можливість використання менш токсичних реагентів, та дозволяє керувати як розміром ядра так і розміром оболонки [11-12; 36].

1.1.2 Переваги та недоліки хімічних методів синтезу НЧ

Слід зауважити, що останнім часом велика увага приділяється розробці рідинно-рідинного підходу для наночастинок типу $A^{II}B^{VI}$. У роботі [37] описано синтезу наночастинок CdS мокрим процесом у присутності полікатіону високої молекулярної маси поліетиленіміну (ПЕІ), встановлено, що концентрація ПЕІ має зворотну залежність від розміру частинок. Атоми азоту зі структури ПЕІ взаємодіють з наночастинками CdS, захищаючи поверхню. Даний метод дозволяє легко, за короткі періоди при кімнатній температурі виготовляти наночастинки CdS малих розмірів [12; 37].

Золь-гель метод - універсальний м'який хімічний процес, який широко використовується для синтезу оксидів металів, кераміки та скла. У золь-гель методі зазвичай використовуються оксиди металів. Золь-гель процес полягає у переході системи від рідкого "золю" до "гелю" у твердій фазі. Потім гель сушать і прожарюють при різних температурах для отримання нанопорошку. Завдяки цьому методу можна контролювати форму, морфологію та інші властивості фінальних матеріалів [38-39].

Техніка гарячої ін'єкції також є однією з поширених методів синтезу. Наночастинки CdSe були успішно синтезовані шляхом гарячої ін'єкції з повітрям як реакційною атмосферою [39]. Щоб уникнути окиснення частинок, використовувалися органічні розчинники та поверхнево-активні речовини, такі як триетилфосфін (ТОР) і триетилфосфін оксид (ТОРО). Однак присутність повітря в реакційній атмосфері збільшила швидкість росту частинок порівняно з тими частинками, які були вирощені в інертній атмосфері. Частинки мали випромінювання у видимому діапазоні. Крім того, схожі оптичні властивості та ширина забороненої зони спостерігалися в обох випадках, що показує важливий факт, що інертна атмосфера не потрібна для синтезу наночастинок CdSe, а це значно спрощує їх синтез [13-14]. Одночасне, швидке введення металоорганічних попередників в суміш органічних розчинників при високих температурах викликає високий ступінь перенасичення в розчині, що призводить до майже миттєвого зародження

частинок CdSe з ізотропною сферичною морфологією [7; 9; 13-14]. Одна з речовин у гарячій суміші відіграє роль поверхнево-активної речовини, яка запобігає агрегації між частинками, але при більш високих температурах швидко адсорбується та десорбується з поверхні нанокристалів, що дозволяє додавати атоми до наночастинки при контрольованому зростанні. Ця послідовність явищ дозволяє контролювати розподіл частинок за розмірами [13-14].

Металоорганічний синтез є також досить поширеним методом, а розподіл за розмірами КТ, отриманих цим методом, можна легко контролювати за допомогою температури та часу. Синтез КТ CdSe, CdS або CdTe з металоорганічними речовинами має порівняно низький квантовий вихід (QY) (яскравість), зазвичай менше 10%, що вимагає оболонки напівпровідника з великою забороненою зоною, таких як CdS або ZnS, які будуть епітаксially вирошені навколо ядра, що дасть можливість збільшити QY до 80%. Крім того, цей шар захищає серцевину від окиснення та запобігає вимиванню Cd/Se. Основний недолік цієї техніки полягає в тому, що КТ вимагають інкапсуляції, і в іншому випадку, ці КТ не будуть сумісними в біологічних розчинах [7; 9-10; 13-16; 40].

Прямий водний синтез КТ шляхом застосування різних тіолових груп, як стабілізуючих агентів, забезпечує ефективну альтернативу способам синтезу, що широко використовуються у висококиплячих органічних розчинниках. Перевагами цього методу порівняно з металоорганічними є легкість і висока відтворюваність, низька вартість, великі масштаби синтезованих КТ [39].

Металоорганічний метод і синтез на водній основі є двома успішними методами отримання високофлуоресцентних КТ на основі халькогенідів важких металів. Однак, включають високотоксичні хімічні речовини, такі як ТОР або ТОРО, високі температури та неполярні розчинники в процесі синтезу, що обмежує їх застосування в сферах біомедицини [13-14; 40]. Однак, використання тіолів дає змогу контролювати кінетику синтезу КТ,

пасивувати поверхневі «звисяючі» зв'язки, а також забезпечує стабільність, розчинність та функціональність поверхні наночастинок [41].

Альтернативним підходом до цих методів є комплекс біологічних технологій, що ґрунтуються на застосуванні біологічних метаболітів, біологічних систем або їхніх аналогів для синтезу наночастинок [19; 24; 27; 32-34]. Коли ж процес переноситься безпосередньо у функціонуючу біологічну систему і використовуються її власні метаболічні шляхи та ресурси, говорять про біотехнологічний синтез. При застосуванні біоміметичних методів імітується протікання певних процесів, що відбуваються при синтезі наночастинок у живому організмі за участю визначених біологічних сполук [41]. Біологічні методи синтезу наночастинок прогнозовано забезпечать вищу економічну ефективність, що сприятиме значному зниженню вартості нанотехнологічних продуктів [43]. Крім того, очікується, що наночастинки, отримані таким способом, матимуть покращену біологічну сумісність завдяки відсутності адсорбованих токсичних речовин. Загалом, у розробці методів екосумісного біологічного синтезу наночастинок та напівпровідникових квантових точкових наночастинок використовуються віруси [44], бактерії [45], гриби [46] та рослини [47]. Окрім того, є роботи [48], в яких описано внутрішньоклітинний синтез золотих наночастинок *in vitro* людськими клітинами ліній SiHa, SKNSH, HeLa та HEK-293.

Одним з перспективних хімічних методів отримання наночастинок срібла є їх синтез за допомогою NaBH_4 та аскорбінової кислоти (99%), як відновників і стабілізаторів з утворенням наночастинки срібла з концентрацією 250-500 мг/дм³ [49], а також приготування частинок срібла з використанням піролідінопентіофенону [50], диметилформаміду, у якості відновників [51].

1.1.3 Вплив рН розчину на квантові точки

Висока реакційна здатність і розвинена поверхня наночастинок створюють серйозну проблему для їх стабільності. Характерним є кілька аспектів – колоїдна стабільність під час синтезу, зберігання та обробки, збереження бажаних властивостей у зібраних активних компонентах датчика, стабільність та відтворюваність згенерованого сигналу під час експлуатації, проблеми, що пов'язані з витоком компонентів, і, врешті-решт, використання наноструктурного пристрою.

Оскільки наночастинки широко використовуються як біомаркери, колоїдна стабільність була ретельно вивчена для квантових точок на основі ядра-оболонки CdSe (наприклад, CdSe/ZnS). Зазвичай вони синтезуються в органічній фазі та переносяться у водне середовище, їх стабільність сильно залежить від значення рН, яке може впливати на утворення агрегатів. Низька концентрація наночастинок у розчині часто сприяє відриву лігандів від їх поверхні. З іншого боку, якщо їх концентрація занадто висока, утворення агрегатів прискорюється. Однак можна отримати колоїдні розчини цих КТ, які є стабільними протягом тривалого часу без будь-якого помітного утворення агрегатів [7; 9-10].

Хімічна стабільність КТ є важливим параметром для таких застосувань, як зондування. Результати стабільності рН показали, що КТ AIS-ZnS були високостабільними від рН 5 до рН 11 і втрачають свою стабільність лише в сильних кислотних і сильних основних умовах. У кислому середовищі (рН <5) додані йони Гідрогену конкурують з квантовими точками за зв'язування з блокуючими тіолами. Це призводить до протонування тіолів, як глутатіон (GSH) з наступним їх від'єднанням від поверхні КТ [38,52-54]. Як наслідок, КТ агрегувалися разом із зменшенням інтенсивності ФЛ. Крім того, в екстремально кислому середовищі (рН<3) йони Гідрогену повністю деградують (метал-сульфід) структуру КТ, утворюючи H₂S, з характерним неприємним запахом для нього і, отже, це сприяє повному гасінню інтенсивності ФЛ. Навпаки, лужні умови сприяють зв'язку між КТ і

блокуючими тіолами (GSH) через депротонування, яке також збільшує електростатичне відштовхування між КТ, тим самим підвищуючи його здатність до диспергування у водному розчині. Деякі дослідники висунули гіпотезу про те, що гасіння флуоресценції КТ при лужному рН може бути пов'язане з утворенням гідратованих продуктів або гідроксидів металів зі зниженою розчинністю КТ. Однак гасіння інтенсивності ФЛ при сильно лужних умовах не було повністю продемонстровано в літературі [52-55].

1.1.4 Вплив ліганд на квантові точки

Низька концентрація частинок у розчині часто сприяє відриву лігандів від їх поверхні, з іншого боку, якщо їх концентрація дуже висока, то утворення агломератів прискорюється. Однак неможливо отримати колоїдні розчини цих високомолекулярних сполук, які були б стабільними протягом тривалого часу без помітного агрегативного утворення. Вміст йонів у розчині також впливає на колоїдну стабільність, оскільки вони можуть видаляти ліганди з поверхні високомолекулярних сполук або впливати на зета-потенціал частинок. Стабільність не тільки пов'язана з середовищем, в якому дисперговані КТ, але також сильно пов'язана з вибором лігандів. Ці ліганди утворюють прямі ковалентні зв'язки з поверхнею двох і шести напівпровідників, але десорбція таких молекул під час технологічних стадій була описана як така, що призводить до агломерації [55-57].

1.2 Оптичні властивості НЧ I-III-VI

Однією з найкращих можливостей описати властивості КТ є дослідження їх оптичних властивостей. Зазвичай ФЛ КТ потрібних халькогенідів пов'язана з рекомбінацією внутрішньозонних станів, однак точний механізм люмінесценції в цих сполуках досі дискутується через наявність складних систем внутрішніх і зовнішніх дефектів, а також мінливість складу матеріалу [24].

Дослідники [20] описали деякі донорні та акцепторні стани для походження флуоресценції КТ CuInS_2 вакансії сірки та заміщення індію на мідь, як донора і вакансії міді як акцептора [22; 46]. Завдяки ідентичній тетрагональній структурі AgInS_2 , у ньому, вакансії сірки та міжвузлове срібло створюють донорні рівні, а вакансії срібла та міжвузлова сірка діють як акцепторні рівні у КТ AgInS_2 [30]. Можна зрозуміти, що катіонна вакансія відіграє фундаментальну роль у визначенні донорно-парного механізму ФЛ [22,30]. Високий квантовий вихід (QY) і довгий час життя ФЛ для КТ AgInS_2 можна досягти лише за умови, що внутрішні дефекти спричинені переходом пари донор-акцептор [30].

Збільшення вмісту срібла у складі квантової точки AgInS_2 зумовлює зсув поглинання та ФЛ в довгохвильову область (червону), що свідчить про зменшення забороненої зони. У бінарному сульфіді металу [58-59] верхня частина валентної зони сульфідів неперехідних металів в основному походить від S 3p-орбіталей, тоді як нижня частина зони провідності в основному походить від s-орбіталей металу. Що стосується потрійного сульфїду [27; 60-61], особливо в напівпровіднику I-III-VI, валентна зона визначається гібридизацією d-орбіталей катіонів металу I групи та p-орбіталей аніонів, тоді як зона провідності складається з асоціації s, p-орбіталей з катіон металу III групи і p-орбіталі від аніона. Наявність вищої валентної зони разом зі збільшенням співвідношення Ag:In в КТ було передбачуваним, що призвело до звуження забороненої зони і, як наслідок, зміщення піків випромінювання в червону область[57].

Цікаво, що інтенсивність ФЛ КТ можна значно підвищити шляхом підвищення температури реакції [37]. Інтенсивність ФЛ КТ AIS спочатку зростала, і досягши максимуму при 90°C, знижувалася зі збільшенням температури. Підвищена інтенсивність ФЛ із підвищенням температури може бути пов'язана з тим, що підвищена температура сприяє швидкості утворення ядра КТ AIS і одночасно зменшує внутрішні та поверхневі дефекти КТ AIS. Однак надмірно висока температура може індукувати

окиснення лігандів і покращити дефекти КТ AIS, що зменшує інтенсивність ФЛ [54].

Що стосується AIS/ZAIS, то комплексна залежність нанокристалів AgInS_2 від їхньої стехіометрії відкриває шлях до налаштування їх кольорового випромінювання для створення світловипромінюючих та світло перетворювальних пристроїв рис. 1.1 [38].

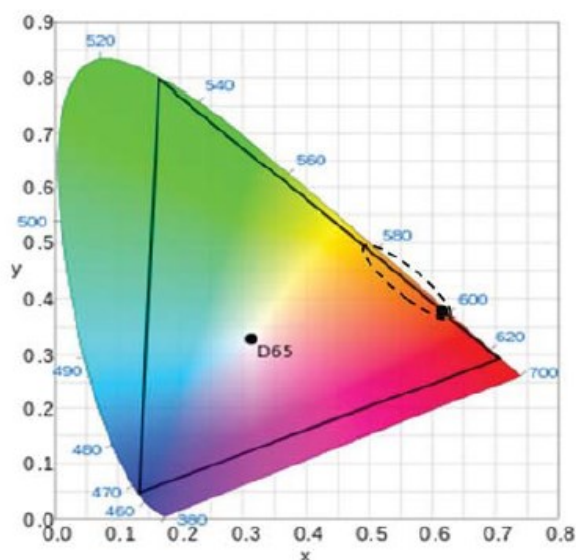


Рис. 1.1 Діаграма кольоровості CIE 1931, що показує Рес. Колірний простір 2020 (UHDTV) у трикутнику та положення AgInS_2 QDs, що випромінює світло, у порівнянні (пунктир) [38].

Наночастинки напівпровідників I–III–VI є перспективними кандидатами на створення нових нетоксичних флуоресцентних матеріалів. Однак на сьогоднішній день усунення дефектів, що викликають їх широкосмугове випромінювання, залишається актуальною проблемою. У [62] досліджені вперше показано покриття ядра наночастинок AgInS_2 — одного з напівпровідників I–III–VI з зоною, що відповідає видимій області) — напівпровідниками III–VI групи. Структури «ядро-оболонка» $\text{AgInS}_2/\text{GaS}_x$ [62] та $\text{AgInS}_2/\text{InS}_x$ ($x = 0,8\text{--}1,5$) [63] генерують інтенсивну вузькосмугову фотолумінесценцію на меншій довжині хвилі, ніж для вихідного дефектного випромінювання) [38; 62-63].

1.3 Легування ZnS AIS

Добре відомо, що поверхнєве покриття напівпровідникових кристалів (НК) може зменшити поверхнєві дефекти нанокристалів і, таким чином, збільшити фотолюмінесценцію квантового виходу НК. Оболонка ZnS зазвичай призводить до синього зсуву спектра випромінювання, оскільки травлення поверхні серцевини проводиться в умовах росту оболонки [5].

Червоний зсув зазвичай спостерігається для напівпровідникових наночастинок (НЧ) після покриття напівпровідниками з більшою забороненою зоною. Очікуване червоне зміщення зазвичай пояснюється делокалізацією екситонів з ядра в оболонку, ширина забороненої зони якої істотно менша за щілину HOMO-LUMO ізолюючих органічних лігандів на її поверхні. Синій зсув, навпаки, як результат зміни рівнів поверхневих дефектів через пасивацію поверхні ZnS та/або як результат часткового легування шляхом катіонного обміну з срібла та індію в цинк [5].

Загалом вважається, що катіонний обмін між йонами Zn (з попередника Zn) з Cu, Ag або In в НК відбувається під час нанесення ZnS-покриття в якості оболонки, травлення [6]. Катіонний обмін може призвести до зменшення розміру ядер та може призвести до допування цинку в нанокристали (НК) з утворенням гібридних матеріалів.

В роботі [27] $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ демонструють вищу інтенсивність флуоресценції та квантовий вихід, ніж наночастинки AgInS_2 . Довжина хвилі флуоресценції $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ демонструє синій зсув від 635 нм до 610 нм порівняно з AgInS_2 через зменшення дефектних місць і збільшення просторових обмежень. Катіонний обмін також може призвести до допування цинку в оригінальні НК з утворенням гібридних матеріалів CIS-ZnS або AIS-ZnS. Враховуючи більшу ширину забороненої зони ZnS (~ 3,9 eV), допування цинку в CIS або AIS НК з вузькою забороненою зоною (1,5 ~ 1,9 eV) збільшить заборонену зону НК і, таким чином, призведе до зміщення в синю область НК [27,59-60]

Використання ZnS призводить не тільки до покращення інтенсивності випромінювання флуоресценції, але і до квантового виходу флуоресценції. Наночастинки AgInS_2 демонструють квантовий вихід флуоресценції 18%. У той час як наночастинки $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ демонструють квантовий вихід флуоресценції приблизно на 65% [6].

1.4 Способи підвищення фотолюмінесцентних характеристик.

На відміну від зонного випромінювання, яке має високу монохроматичність, фотолюмінеценсія квантових точок AgInS_2 (AIS) виникає за рахунок дефектного випромінювання [64-65]. Зміна типу люмінісценції досягається за допомогою пасивації поверхні шляхом нанесення оболонок GaSx або InSx навколо наночастинок AgInS_2 [65]. Це дослідження демонструє набагато простіший метод забезпечення випромінювання по краях з наночастинок AgInS_2 з використанням органічних лігандів триоктилфосфіну (TOP). Поряд з утворенням ліганду TOP навколо наночастинок AgInS_2 , випромінювання дефектів збільшується один раз, а потім зменшується разом із появою випромінювання по краю смуги. Тому ліганди TOP можуть пасивувати поверхневі пастки що підсилює випромінювану рекомбінацію [65].

Також досліджено температурні характеристики ZnS-AgInS_2 [66]. Вимірювання показало невисоку температурну чутливість ZAIS та стійкі до окиснення. Також показано, що наночастинки ZAIS фотостабільні порівняно з CdSe/ZnS . В результаті ZAIS є одним з найбільш перспективних варіантів стосовно заміни токсичних наночастинок [66].

Інтенсивність фотолюмінесценції наночастинок ZnS-AgInS_2 була помітно посилена за рахунок підвищення температури синтезу до 180°C , а покриття частинок ZnS призводило до подальшого посилення інтенсивності ФЛ, даючи найвищий квантовий вихід близько 80% [67].

Підвищили інтенсивність ФЛ наночастинок твердого розчину ZnS-AgInS_2 шляхом постсинтезної обробки нагрівання та покриття поверхні, як

першого прикладу четвертинних напівпровідникових наночастинок для некадмієвих люмінофорів. Для демонстрації високої інтенсивності ФЛ були необхідні лише відносно м'які умови термічної обробки ($180\text{ }^{\circ}\text{C}$), на відміну від CuInS_2 та CdSe , яким потрібна термічна обробка при більш високих температурах ($240\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$) [66].

Розмір НЧ, хімічний склад, кристалічність і форму можна контролювати температурою синтезу, значенням рН, концентрацією, хімічним складом, модифікаціями поверхні та контролем процесу синтезу.

Одна з проблем - квантовно виходу, була вирішена у роботі [64], де він був збільшений з 50% до 80%, однак при цьому спостерігалася недостатня монохроматичність. Проблему було вирішено за допомогою отримання частинок шляхом хімічного синтезу за допомогою реакції метатезису комплексів металів [64].

Існують принаймні два можливих джерела спектрально широкої ФЛ від потрійних напівпровідникових КТ: дефекти на поверхні частинки та дефекти всередині кристалів. Вважається, що структурна різноманітність, характерна для потрійних матеріалів, є причиною різних донорно-акцепторних рівнів, які були ідентифіковані за допомогою розпаду ФЛ та аналізу однієї частинки [68]. Зусилля створити інтенсивну, бездефектну напівпровідникову зонну ФЛ із напівпровідникових наноматеріалів I–III–VI на сьогоднішній день не увінчалися успіхом. Деякі дослідники навіть прийшли до висновку, що випромінювання, котре виникає від кількох наборів донор-акцепторних пар, неминуче генерується в напівпровідникових наноматеріалах на основі I–III–VI, що зумовлює спектри ФЛ з повною шириною на половині максимуму (FWHM) більше 100 нм або 300 меВ [8,68]. Хоча дослідження наностержнів AgInTe_2 показали відносно вузьке випромінювання (FWHM 100–150 нм або 110–180 меВ) в інфрачервоній області (з піком ФЛ 1000–1100 нм), походження ФЛ було пов'язано з донорно-акцепторними переходами, розташованими близько до краю смуги [69].

1.5 Аналіз наночастинок AgInS₂ на основі FRET

Резонансна передача енергії Фьорстера (FRET) — це процес перенесення енергії від збудженого донора до акцепторної молекули без випромінювання фотона. Це супроводжується зменшенням флуоресценції донора та збільшенням інтенсивності випромінювання акцептора. Ефективність FRET значною мірою залежить від міжмолекулярної відстані, оскільки передача енергії можлива лише на дистанціях, що не перевищують критичне значення, відоме як радіус Фьорстера (відстань, на якій половина енергії збудження донора передається акцептору, зазвичай 3–6 нм) [70]. Передача енергії відбувається не через донорне випромінювання та акцепторне поглинання, а через заряд-зарядову взаємодію між осцилюючими донорними та акцепторними диполями в безпосередній близькості (близько 1–10 нм). На додаток до умови близькості, перехідні дипольні моменти донора та акцептора повинні мати сприятливу орієнтацію відносно один одного. Коефіцієнт орієнтації між двома дипольними моментами відомий як k^2 . Для багатьох застосувань біосенсору, які вимірюють сукупність багатьох пар FRET (на відміну від FRET однієї молекули, яка вимірює окремі пари FRET), динамічне усереднення орієнтації диполя донора та акцептора призводить до орієнтації $k^2=2/3$. Швидке ізотропне обертання можна перевірити через неполяризоване випромінювання квантових точок, що часто буває і робить оцінку k^2 менш складною, ніж для барвників, які можуть приймати певну орієнтацію та допускати значення k^2 від 0 до 4 [70-72]. Третьою умовою, яка має бути виконана для FRET, є енергетичний резонанс між випромінюванням донора та поглинанням акцептора (рис.1.2), що виражено інтегралом спектрального перекриття:

$$J = \int I_D \varepsilon_A \lambda^4 d\lambda \quad (1.1)$$

де ε_A — коефіцієнт екстинкції акцептора, а інтенсивність ФЛ донора необхідно нормалізувати до одиниці по всьому діапазону інтегрування

довжин хвиль δIDP . Відстань (R), орієнтація (k^2) і енергетичний резонанс (J) у поєднанні з параметрами ФЛ донора (квантовий вихід ФЛ Φ_D і час життя ФЛ t_D), показником заломлення навколишнього середовища (n) і числом Авогадро (N_{AV}) визначає швидкість FRET:

$$k_{FRET} = \frac{9(\ln 10) k^2 \Phi_D}{128\pi^5 N_{AV} n^4 \tau_D R^6} J \quad (1.2)$$

При 50% ефективності FRET швидкість FRET дорівнює сумі швидкостей радіаційного та нерадіаційного розпаду, що відповідає зворотному часу життя ФЛ ($k_{FRET} \approx k_R + k_{NR} \approx 1/t_D$). Відстань донор-акцептор при 50% ефективності FRET визначається як так звана відстань Forster (R_0). Заміна R на R_0 і k_{FRET} на $1/t_D$ у рівнянні (1.2) призводить до рівняння для R_0 :

$$R_0 = \left[\frac{9(\ln 10) k^2 \Phi_D}{128\pi^5 N_{AV} n^4} J \right]^{1/6} \quad (1.3)$$

Ефективність FRET визначається константами швидкості або відстанями:

$$E_{FRET} = \frac{k_{FRET}}{k_{FRET} + k_D^R + k_D^{NR}} = \frac{k_{FRET}}{k_{FRET} + \tau_D^{-1}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R}{R_0}\right)^6} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6} \quad (1.4)$$

EFRET також можна визначити інтенсивністю ФЛ, часом життя або квантовим виходом донора в присутності (підрядний індекс DA) або за відсутності (підрядний індекс D) акцептора:

$$E_{FRET} = 1 - \frac{I_{DA}}{I_D} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} = 1 - \frac{\Phi_{DA}}{\Phi_D} \quad (1.5)$$

Рівняння (1.3) і (1.5) можна використовувати для розрахунку відстаней донор-акцептор або ефективності FRET для заданої пари FRET. Дані, у свою чергу, можна використовувати для вилучення конформаційної інформації зі

спектроскопічного вимірювання або для оцінки того, чи можна використовувати пару FRET для ефективного біосенсору [70-72]. Таким чином, FRET підходить для вивчення відстані між двома молекулами або двома сусідніми ділянками на конкретній макромолекулі [70].

Хоча EFRET зазвичай розраховується шляхом вимірювання ФЛ донора за відсутності (рис. 2A) і в присутності (рис. 2B) акцептора, також важливо вимірювати ФЛ акцептора в присутності донора під час збудження донора (рис. 1.2 с). Сенсibilізація акцептора при збудженні донора є хорошим доказом того, що гасіння донора було викликано FRET для акцептора, а не через інші механізми гасіння. Зокрема, добре встановлено, що квантові точки не утворюють пари FRET з будь-яким хромофором [70].

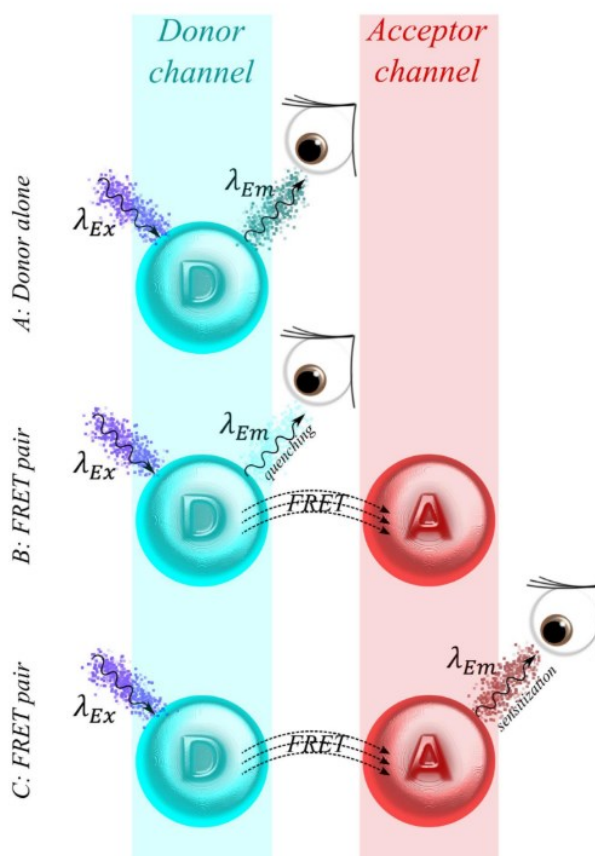


Рис. 1.2 (A) Спостереження прямого випромінювання донора за відсутності акцептора. (B) Спостереження гасіння донора в присутності акцептора в результаті FRET. (C) Спостереження сенсibilізації акцептора в присутності донора в результаті FRET [70].

Поєднання емісійної спектроскопії з часовою роздільною здатністю та вимірювань квантового виходу фотолюмінесценції для кількісного аналізу ефективності різних рекомбінаційних шляхів, що впливають на фотолюмінесценцію нанокристалів ZAIS, дозволило дослідити нанокристали з варіацією розміру та складу поверхні, підтвердивши визначальну роль поверхневих ефектів [70]. Також було створено новий тип поверхневої пасивації, що підвищує квантовий вихід фотолюмінесценції нанокристалічних композицій на 15-20%. Ця молекулярна пасивація може слугувати альтернативою або доповненням до вже відомого методу пасивації оболонкою ZnS [70].

FRET набув величезного значення в різних галузях досліджень і покращив чутливість виявлення в різних аналітичних методах. Як представлено в цьому огляді, FRET у поєднанні з квантовими точками та їхніми чудовими властивостями, такими як тривалий термін служби флуоресценції та стійкість до фотовідбілювання, дозволив розробити нові та вдосконалені сенсори. Датчик на основі KT-FRET робить великий внесок у мініатюризацію датчиків. Завдяки численним перевагам датчики на основі KT-FRET отримали широку популярність у різноманітних наукових областях [71].

Дослідили шляхи рекомбінації KT AgInS₂, стабілізованих шаром сплаву ZnAgInS та оболонкою ZnS (KT AIS/ZAIS/ZnS), за допомогою флуоресцентної спектроскопії з роздільною здатністю [41; 43].

Також досліджено FRET у комплексах KT AIS/ZAIS/ZnS та ціанінових барвників із перекриттям смуг поглинання в різних областях спектру випромінювання KT, що дозволило селективно гасити радіаційні переходи KT. Дослідження продемонстрували, що FRET від KT до барвників призводить до зменшення всіх компонентів розпаду ФЛ KT, при цьому найкоротший час життя зменшується найбільше, а найдовший — найменше. У дослідженнях представлені важливі підходи для дослідження механізмів люмінесценції потрібних KT шляхом селективного гасіння каналів

рекомбінації. Ці дослідження також є важливими для потенційного застосування потрійних КТ у фотодинамічній терапії, мультиплексному аналізі та FRET-зондуванні з роздільною здатністю у часі [41; 70-74]

1.6 Характеристики композитів наночастинок з йонними та молекулярними матрицями

1.6.1 Характеристики композитів наночастинок з йонними матрицями

Йонні макрокристали не пропускають повітря та вологи, це означає, що вони є одними з найкращих кандидатів для вбудовування та захисту КТ при виготовленні світлодіодів [16].

У роботі [36] КТ CdZnTe були включені в матрицю CaCO_3 за допомогою методу співсаджень. Завдяки захисту герметичної матриці отримані композити $\text{CdZnTe}/\text{CaCO}_3$ демонструють хорошу фотостабільність і здатність до обробки, а також високі властивості фотолюмінесценції. Також було виготовлено білий світловипромінювальний діод (WLED) із застосуванням композитів як шару перетворення червоного кольору, який продемонстрував чудову продуктивність, включаючи координату кольору Міжнародної комісії де l'ecclairage (CIE) (0,3662, 0,3396), високу передачу кольору індексом (Ra) 92,7 і низькою корельованою колірною температурою 4146 К при прямому струмі зміщення 20 мА, що свідчить про перспективне застосування композитів у системах твердотілого освітлення [36].

На рис. 1.3 [36] показано фотолюмінесцентні характеристики КТ $\text{CdZnTe}/\text{CaCO}_3$ композитів. Спектри ФЛ композитів КТ $\text{CdZnTe}/\text{CaCO}_3$ за різного часу кипіння (2, 6, 10, 14, 16 год). Усі зразки демонструють червоне зміщення на 30 нм після включення в матрицю CaCO_3 . Це явище пов'язане зі збільшенням концентрації квантових точок і діелектричної проникності навколишнього середовища при включенні в солі. Стовпці (b) і (c) показують справжню еволюцію кольору КТ $\text{CdZnTe}/\text{CaCO}_3$ у порівнянні з розчином КТ CdZnTe під впливом УФ-лампи 365 нм.

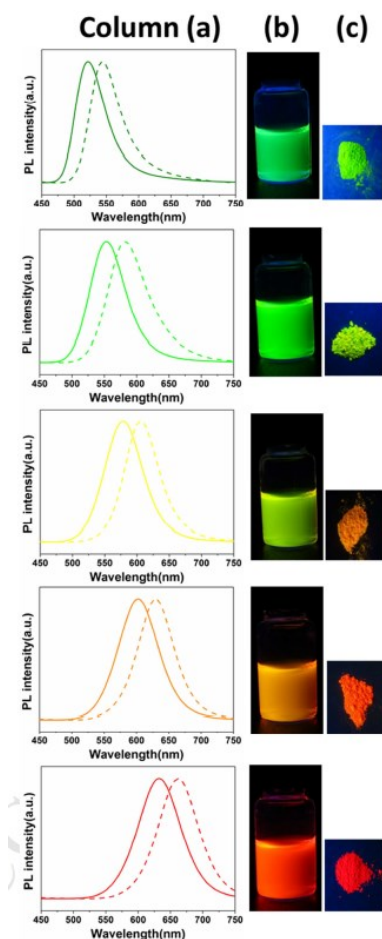


Рис. 1.3 Стовпець (a) Спектри ФЛ КТ CdZnTe (суцільні лінії), виготовлених за різного часу кипіння (2, 6, 10, 14, 16 год), і відповідних їм композитів КТ $\text{CdZnTe}/\text{CaCO}_3$ (штрихові лінії). Фотографії відповідного (колонка b) розчину КТ CdZnTe та (колонка c) композитів КТ $\text{CdZnTe}/\text{CaCO}_3$ під УФ-лампю 365 нм [36].

Усі композити КТ $\text{CdZnTe}/\text{CaCO}_3$ показують яскраву люмінесценцію з невеликою зміною кольору порівняно з розчином КТ CdZnTe , що добре узгоджується з червоним зміщенням у спектрах ФЛ. ФЛ QY композитів трохи нижча, ніж у розчину, що може бути спричинено втратою світла в солях CaCO_3 [36].

Зі збільшенням вмісту Cu фотостабільність КТ покращується [10]. Також покращується фотостабільності ФЛ при введенні Cu в КТ у легованому Cu CdZnS [24]. Автори припустили, що така покращена стабільність пов'язана або з розділенням зарядів [37], або із захопленням

дірок центрами Cu [25], а також фотостабільність може підвищитися за рахунок локалізації носіїв заряду на мідних кластерах [22].

Щодо спектральної поведінки після опромінення ФЛ, можна припустити, що спочатку окислюється мідь на поверхні КТ, що призводить до синього зсуву ФЛ через зменшення кількості орбіталей Cu в забороненій зоні КТ, але подальша міграція кисню всередині решітки квантових точок обмежена. Крім того, автор [22] припускає, що зв'язки між КТ ACIS і CaCO_3 також захищають їх від фотоокислення. ZnS-оболонка на КТ може частково реагувати з матрицею CaCO_3 і створювати дефекти, пов'язані з Zn (звисяючі зв'язки Zn, вакансії Zn), які можуть діяти як невідпромінювальні канали та зменшувати термін служби ФЛ КТ. Той самий механізм був запропонований для КТ, легованих Cu [22].

1.6.2 Характеристики композитів наночастинок з молекулярними матрицями

Останнім часом багато досліджень було зосереджено на ряді високофункціональних органічних молекул, таких як органічні оптоелектронні матеріали з високою фотолюмінесценцією, нелінійні оптичні матеріали та деякі важливі низькомолекулярні фармацевтичні матеріали тощо [28-29; 73; 75-76]. По-перше, це пов'язано з розробкою та синтезом органічних сполук із певними властивостями та функціями. По-друге, це контрольована підготовка відповідних наноматеріалів різними шляхами з подальшою характеристикою структури та теоретичним розрахунком і моделюванням для аналізу взаємозв'язку між структурою решітки та наноструктурою. По-третє, досліджуючи відмінності між органічними наноматеріалами та матеріалами в об'ємному або молекулярному стані в їх оптичних, електронних, каталітичних, хімічних і сенсорних властивостях.

Органічна оптоелектроніка перетворилася на нову міждисциплінарну галузь досліджень, що охоплює органічну хімію, фізику, електронну

інженерію та матеріалознавство. Органічні оптоелектронні пристрої, такі як органічні електролюмінесцентні пристрої, органічні фотоелектричні і органічні тонкоплівкові транзистори, привернули значну увагу науковців і промисловості завдяки їхньому великому потенціалу застосування в плоских і гнучких дисплеях, в твердотільному освітленні, транспортування та зберігання інформації, в якості енергії нового покоління, як фотокаталізатор тощо. Завдяки перевагам твердотільного зображення, самовипромінюванню, повноколірній здатності та гнучкості, органічні оптоелектронні пристрої було визнано однією з найперспективніших технологій плоскопанельних дисплеїв [76].

Органічні макрокристали – досліджуються нещодавно. На відміну від неорганічних солей, органічні макроматеріали, включаючи сахарозу та антрацен, не мають іонної сили, що робить цей тип макрокристалів ідеальним для ряду специфічних НЧ, наприклад, металевих НЧ, які сильно агрегують в іонних розчинах [16].

Також було успішно синтезовано високолюмінесцентні КТ $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ «ядро-оболонки» з желатиновим покриттям. [76] Покриті желатином КТ у твердому стані демонстрували високі ФЛ QY 50,5–57% і кольори випромінювання, що регулювалися композицією, від жовтого, оранжевого до оранжево-червоного. Усі КТ «ядро-оболонка» були використані як перетворювачі довжини хвилі для виготовлення світлодіодів. Холодно-біле, тепло-біле та червоне світло спостерігали шляхом поєднання синього чіпа з однокомпонентними КТ. Крім того, виготовлений білий світлодіод демонструє хорошу стабільність. Ці результати вказують на те, що готові КТ «ядро-оболонка» є перспективними люмінесцентними матеріалами для білих світлодіодів [76].

Нові наногібриди були синтезовані за допомогою екологічно чистого водного процесу, хімічно гібридизованого з молекулами L-цистеїну та поліаргініну, що створило нові колоїдні дисперсії квантових точок AIS. Морфологічний і фізико-хімічний аналізи продемонстрували, що ці

наногібриди показали надмалі напівпровідникові неорганічні ядра нанокристалів Ag-In-S (розмір коливається від 3,4 нм до 3,8 нм), закриті органічними лігандами. Вони сформували колоїдні водорозчинні наноструктури «ядро-оболонка» із середнім гідродинамічним діаметром в діапазоні від 45 нм до 74 нм. Всі наногібридні кон'югати були нетоксичними з використанням U-87 MG (гліобластомна клітинна лінія, отримана з астроцитомної пухлини мозку людини (гліобластоми)) як клітинної моделі *in vitro* (у лабораторних умовах поза організмом). Що ще важливіше, конструкція та розробка нанозондів у цій роботі були успішно доведені, коли процес інтерналізації клітини викликав фотолюмінесцентну поведінку наносистем шляхом перемикання стану з «ВИМКНЕННЯ» на «УВИМКНЕННЯ». Перемикання люмінесцентного світла «ВИМКНЕННЯ-УВИМКНЕННЯ» було інтерпретовано як ефекти гасіння/згасання, викликані змінами відносної відстані між хімічними функціональними групами лігандів і флуоресцентним ядром квантової точки AIS під час процесу поглинання клітиною. Отже, ці флуоресцентні колоїдні наногібриди були активними для виконання біовізуалізаційного аналізу ендоцитних шляхів, кінетики інтерналізації та внутрішньоклітинного відстеження живих ракових клітин мозку (U-87MG) *in vitro* за допомогою конфокальної лазерної скануючої мікроскопії. [28]

Об'ємний гібридний фотоелектричний пристрій що являв суміші MdMoPVV PCBM AIS(MdMoPVV-полі[2-метокси-5-(30,70-диметилоктилокси)-1,4-феніленвінілен], PCBM-(феніл-С61-метиловий ефір масляної кислоти)), AIS–AgInSe₂) з гетропереходом був виготовлений і протестований за допомогою стандартного сонячного імітатора та системи визначення характеристик пристрою. Найкращою продуктивністю та фотоелектричними параметрами, було отримано напругу холостого ходу близько $V=0,54$ В і фотострум $I=117$ мА та ефективність 0,2% при інтенсивності освітлення білим світлом 23 мВт/см². Результати є обнадійливими для подальших досліджень четвертого покоління

неорганічно-органічних гібридних об'ємних фотоелектричних електропереходів для отримання енергії в цих системах [29].

1.7 Використання КТ в якості температурних сенсорів

1.7.1 Механізми реакції флуоресценції квантових точок

Висока реакційна здатність і розвинена поверхня наночастинок створюють значні проблеми зі стабільністю. Це стосується кількох аспектів - колоїдна стабільність при синтезі, зберіганні та обробці, збереження бажаних властивостей, у сукупності, активних компонентів сенсора, а також стабільність і відтворюваність генерованих сигналів при експлуатації, проблеми, пов'язані з утилізацією, і, зрештою, утилізація приладу з такою структурою.

Завдяки прямій забороненій зоні та екситонному типу випромінювання люмінесцентні властивості КТ II-VI є високочутливими до коливань температури, що робить їх перспективними матеріалами для локального безконтактного теплового моніторингу. Енергія забороненої зони КТ зменшується зі збільшенням температури, зміщуючи максимум поглинання та фотолюмінесценції у червону область спектра [14-16]. Крім цього, інтенсивність ФЛ помітно зменшується з підвищенням температури, що дає додаткові інструменти для термозондування [17]. Для температур трохи вищих за температуру Дебая матеріалу (150–170 К для більшості напівпровідників II-VI) ці ефекти пов'язані в основному з екситон-фононним зв'язком, на який впливає ефект квантового розміру [1]. Температурна залежність максимуму ФЛ слідує тренду енергії забороненої зони і може бути добре узгоджена з емпіричним рівнянням Варшні [29]:

$$E_g(T) = E_{g0} - \alpha \frac{T^2}{T + \beta} \quad (1.6)$$

де E_{g0} — енергія забороненої зони при 0 К, β — температура Дебая матеріалу, а α — коефіцієнт температурної чутливості. Його аналітичний

вираз включає ефекти екситон-фононного зв'язку, квантового розміру та термічної деформації, що виникають внаслідок теплового розширення решітки та тиску термічно розширеного середовища [29,77-79]:

$$\alpha_{nano} = \alpha_{bulk} + 2k_b(S_{nano} - S_{bulk}) + \frac{h^2\pi^2}{\mu R_{ave}^2}\beta + \left(\frac{\partial E_g}{\partial P}\right)[3B_0(\beta_{env} - \beta)] \quad (1.7)$$

де α_{bulk} – температурний коефіцієнт об'ємного напівпровідника, S_{nano} та S_{bulk} – коефіцієнти Хуанга–Ріса для нанорозмірного та об'ємного напівпровідників відповідно, k_b – постійна Больцмана, R_{ave} – середній радіус КТ, μ – приведена маса електрона та дірки, h — постійна Планка, β — коефіцієнт температурного розширення КТ, $\partial E_g/\partial P$ — зміна забороненої зони через зміни тиску ґратки, B_0 — об'ємний модуль і β_{env} — коефіцієнт теплового розширення середовища. Рівняння (1.7) дає дуже важливий теоретичний висновок: найменші КТ з найвищим коефіцієнтом теплового розширення повинні мати найвищу температурну чутливість. Було неодноразово практично підтверджено, що α обернено пропорційний розміру КТ, що робить менші КТ більш чутливими до змін температури [78-79].

Збільшення повної ширини ФЛ на половині максимуму (FWHM) із підвищенням температури, спричиненим як екситонно-акустичним фононним, так і екситонно-поздовжнім оптичним фононним (LO) зв'язком під час температурного гасіння ФЛ (зменшення інтенсивності ФЛ) разом із тепловим виходом важливу роль відіграє перенесення через екситон-LO-фононів, що з'єднують термічно активовані безвипромінювальні процеси, такі як захоплення поверхня-інтерфейс [80]. Оскільки менші КТ мають більшу кількість поверхневих пасток через більшу питому поверхню, вони також повинні мати кращу чутливість на основі інтенсивності ФЛ. Вимірювання з роздільною здатністю за часом також може стати інструментом для визначення температури на основі квантових точок Мерфі та інших [80]. Вони пропонують розглянути температурну залежність швидкості розпаду збуджених носіїв у групах переходу між основним станом

і двома збудженими станами: темним екситонним станом з нижчою енергією та яскравим екситонним станом з більшою енергією, включаючи ефект захоплення носія зовнішніми станами пастки [80].

Відповідно до вибраних залежних від температури властивостей КТ розрізняють наступні підходи до визначення температури: термометрія люмінесценції інтенсивності, термометрія спектральної люмінесценції та термометрія люмінесценції тривалості життя. Використання методу FWHM квантових точок є недоцільним через низьку величину температурного розширення та домінування неоднорідного типу розширення (спричиненого зміною розміру та форми). Практичне застосування цих трьох відповідних підходів стосується переважно галузі нанотермометрії та може принести значну користь у таких галузях, як мікро- та нанoeлектроніка, інтегрована фотоніка та біомедицина [78-82]. У першому випадку нанотермометри з квантовими точками можуть забезпечити отримання температурного профілю з високою роздільною здатністю, виявляти критично небажану «гарячу точку» в мікропристрої, яка виникає через локальну непередбачувану зміну опору дуже малих провідних каналів. Так само, знання температурних особливостей в інтегрованих фотонних пристроях дуже важливі для забезпечення їх коректної роботи з урахуванням сильної температурної залежності оптичних властивостей їх функціональних матеріалів. Нарешті, багато динамічних властивостей біологічних систем (наприклад, швидкість поділу клітин і швидкість росту тканин), а також оптичні та структурні властивості біомолекул дуже чутливі навіть до невеликих коливань температури. З прикладної точки зору нанотермометрія є дуже перспективною технікою для виявлення раку на ранній стадії, коли кількість ракових клітин становить близько тисячі, а розмір пухлини ще невидимий для традиційних методів діагностики (близько 1 мм). Використання нанотермометрів КТ у біомедицині має важливу перевагу – вони можуть виходити та випромінювати всередині біологічного оптичного вікна, що забезпечує можливість візуалізації глибоких тканин.

1.7.2 Термометрія інтенсивності люмінесценції КТ II-VI

Одне з найбільш ранніх досліджень, що демонструє принцип інтенсивної люмінесцентної термометрії, було проведено в роботі [81]. Було продемонстровано значну, лінійну та оборотну ($-1,3\%$ на $^{\circ}\text{C}$) зміну інтенсивності ФЛ КТ CdSe/ZnS у полі(лаурилметакрилатних) матрицях для температур, близьких до умов навколишнього середовища ($250 - 315\text{ K}$). У цьому вузькому температурному діапазоні зміна інших параметрів ФЛ (блакитний зсув максимуму смуги випромінювання та звуження смуги) є незначними, що робить інтенсивність ФЛ переважним інструментом для визначення температури [84-85].

Відношення до гіпертермічної терапії, описано у публікаціях [1,85]. Два типи CdSe/ZnS з довжиною хвилі ФЛ 620 нм і 665 нм , використовувалися для отримання теплових зображень клітин раку простати людини (рис. 1.4, а-с).

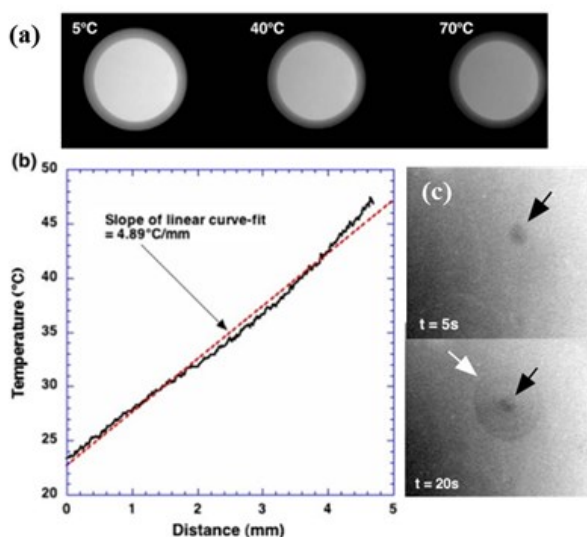


Рис. 1.4 а) Флуоресцентні зображення предметного скла КТ-620 з різними температурами; б) зміна інтенсивності флуоресценції КТ у просторовому градієнті температури; с) флуоресцентні зображення КТ ракових клітин під час нагрівання, опосередкованого холодними наночастинками. Флуоресценція КТ у місці фокусування лазера зменшується, а темна пляма з часом зростає в радіальному напрямку [1].

Спочатку було отримано кількісне зображення зміни інтенсивності КТ ФЛ (рис. 1.4 а) та встановлено її кореляцію інтенсивність – температура в діапазоні 10 – 70⁰С шляхом створення градієнта температури 50 С/мм термоелектричним модулем та отримання профілю температури (рис. 1.4 б). Потім ракові клітини інкубували з квантових точок CdSe/ZnS і наночастинками золота як медіаторами процедури нагрівання шляхом збудження в них плазмонного резонансу. Експериментальна установка для КТ-опосередкованого теплового зображення включала галогенну лампу з блакитним фільтром з додаванням (довжина хвилі пропускання менше 525 нм) для збудження КТ ФЛ, діодний лазер NIR 810 нм для збудження плазмонного резонансу та камеру CCD з червоним фільтром з додаванням (пропускання довжина хвилі понад 600 нм), з'єднаних з комп'ютером через захоплювач кадрів. Нагрівання мічених ракових клітин здійснювали збудженням коротким лазерним променем і отримували просторово-часові теплові зображення з різною часовою плямою (рис. 1.4, в). Перетворення інтенсивності в температуру було проведено з використанням попередньо отриманого емпіричного рівняння (1.7) з попередньо визначеними калібрувальними константами. Цікаво, що КТ з меншою довжиною хвилі випромінювання (швидше за все через менший розмір) показали кращу температурну чутливість через обговорені вище причини.

1.7.3 Термометрія спектрального положення КТ II-VI

Слід зазначити, що висока чутливість інтенсивності ФЛ до інших умов навколишнього середовища (стан поверхні КТ, їх концентрація та інші) вимагають ретельного калібрування системи вимірювання температури та робить цей підхід більш актуальним для відносної оцінки зміни температури. З цієї точки зору довжина хвилі (енергія) максимуму ФЛ є більш прийнятним параметром для вимірювання та моніторингу температури. Загалом такий підхід базується на лінійній залежності між температурою та максимумом

спектрального положення ФЛ у температурному діапазоні вище температури Дебая.

Кілька робіт демонструють велику можливість визначення та картографування температури в нанорозмірних біологічних системах та оптоелектронних пристроях за допомогою максимального зсуву ФЛ квантових точок [80-86]. Перші результати використання КТ як нанотермометрів для флуоресцентного теплового зображення високої роздільної здатності [27]. Клітини карциноми людини інкубували з нанотермометрами КТ CdSe і знімали за допомогою двофотонної флуоресцентної мікроскопії. Температуру комірки змінювали мікроповітряним нагрівачем, і спостерігали чіткий червоний зсув смуги випромінювання КТ. Було продемонстровано, що двофотонне збудження веде до більшої просторової роздільної здатності через його нелінійну природу та забезпечує кращу чутливість до температури, що призводить до вищої якості теплових зображень.

У роботах [51,79,83] спостерігали зміну положення піку ФЛ від точки до точки через їх розмір, форму та розподіл складу, що дає відхилення 2,4 нм для КТ. Використовуючи початковий статистичний аналіз, вони знайшли кількість частинок, необхідну для досягнення певної точності оптичного зчитування температури. Наприклад, щоб досягти точності 1°C, необхідно взяти близько 1200 частинок, які повинні мати площу поверхні діаметром ~355 нм для розміщення цих частинок (з урахуванням наявності полімерного шару та стрептавідину на поверхні КТ CdSe).

Завдяки високій температурній чутливості швидкості розпаду КТ ФЛ і високій швидкості зчитування (сотні точок на секунду) метод люмінесценції протягом усього життя є дуже перспективним підходом для теплового зображення високої роздільної здатності. Досліджено [31] температурну залежність часу життя ФЛ КТ CdTe в біологічному діапазоні 20 – 50°C. Ними встановлено, що температурна чутливість зростає більш ніж на один порядок (від 0,0008 до 0,017 °C⁻¹), коли розмір КТ зменшується від 7,8 до 1 нм. Щоб

продемонструвати потенціал практичного застосування методу, заснованого на тривалості життя, автори визначили теплове навантаження, спричинене сильно сфокусованими лазерними променями в мікрофлюїдці. Експериментальні дані показали хорошу узгодженість із теоретично передбаченими значеннями, що демонструє здатність КТ CdTe, як нанотермометрів, які працюють протягом усього терміну експлуатації [86].

Одним із найбільш складних завдань у люмінесцентній термометрії КТ є оборотність датчиків температури КТ. Досліджено [37] вплив циклічного нагрівання та охолодження на люмінесцентні параметри (інтенсивність ФЛ та довжину хвилі) КТ CdSe/ZnS та їх композитів з поліметилметакрилат (ПММА). Було показано, що в діапазоні температур 27 – 115⁰С перші чотири цикли зменшували максимум інтенсивності ФЛ, відповідний мінімуму температури, коли його мінімум був відносно незалежним від номера циклу. Це свідчить про те, що нагрівання частково пошкоджує поверхню КТ, коли охолодження відновлює її. При температурі вище 310⁰С структури КТ повністю руйнуються, що призводить до незворотних змін властивостей ФЛ.

Високостабільні низькотоксичні нанокристали «ядро-оболонка» CdTe/ZnS-SiO₂, що демонструють чудову оборотну лінійну температурну залежність максимуму ФЛ у діапазоні температур 22–80⁰С [39]. Отримання полімерних плівок методом центрифугування дисперсії квантових точок за допомогою полідиметилсилоксан автори продемонстрували дуже перспективний датчик для теплового моніторингу високошвидкісних обертових компонентів підшипників, який має великий потенціал для практичного використання [39].

1.7.4 КТ I-III-VI як датчики температури

КТ I-III-VI навіть за відсутності екситонного випромінювання мають температуру, що залежить від інтенсивності фотолюмінесценції (ФЛ), довжини хвилі та відгуку часу життя. Одне з пояснень полягає в тому, що термічно активована дисоціація комплексів метал-ліганд на поверхні КТ

відповідає за зміни параметрів ФЛ під час нагрівання-охолодження системи. Як приклад у роботі [54] дослідники описують сильну та оборотну температурну залежність квантового виходу фотолюмінесценції та середнього часу життя ФЛ водного глутатіону (GSH), закритого Ag-In-S, та їх гетероструктур AIS/ZnS «ядро-оболонка». Автори показали, що як ядро, так і «ядро-оболонка» КТ виявляють сильне затухання ФЛ при нагріванні від 10 до 80 °C яке було повністю оборотним при охолодженні без будь-яких помітних ознак агрегації наночастинок або деградації їх випромінювальної здатності. Це спостереження вказує на те, що гасіння ФЛ спричинене оборотним процесом активації-деактивації деяких нерадіаційних шляхів релаксації. Ці шляхи виникають через термічно активовану дисоціацію комплексів метал-GSH на поверхні НК AIS і введення молекул води в першу координаційну сферу, сприяючи нерадіаційній коливальній релаксації енергії збудження [54].

Спектральне положення ФЛ-смуги наночастинок AIS також чутливе до зміни температури, зсуваючись від 2,01 eV до 1,95 eV при підвищенні температури від 10 °C до 80 °C. Цей червоний зсув довжини хвилі ФЛ також є оборотним і пояснюється здебільшого зменшенням просторового утримання екситонів у результаті термічно активованої дисоціації поверхневих комплексів Ag-GSH, але зміна просторового утримання екситонів, що виникає через теплову решітку розширення, а також температурна залежність заселеності дефектів ґратки та різноманітні варіанти рекомбінації також не виключаються. Інші цікаві спостереження пов'язані з тим що, температурна чутливість вища для КТ, диспергованих у воді, порівняно з висушеними на скляній підкладці, а також, менші КТ є більш чутливими до коливань температури, ніж більші КТ. Перше спостереження вказує на те, що механізм індукованих температурою змін параметрів ФЛ НЧ AIS відрізняється для водних колоїдів і у випадку висушених зразків. Другий підтверджує, що температурна чутливість

положення смуги ФЛ КТ AIS залежить від розміру, як було показано раніше для нанокристалів CdTe [1; 38].

Дослідження [87] продемонстрували чітку кореляцію між температурною чутливістю нанокристалів ZAIS та їх складом. Було синтезовано три зразки КТ ZAIS_x з x в діапазоні від 0,4 до 0,9, і їхні спектри ФЛ були виміряні при 293–353 К і атмосферному тиску 101 кПа. Встановлено, що температурна чутливість ZAIS_x зменшується зі збільшенням значення x (від $-1,15$ %/К при $x = 0,4$ до $0,92$ %/К при $x = 0,9$) і навіть перевищує температурну чутливість CdSe/ZnS ($-0,63$ %/К) [1,87]. Також було продемонстровано, що температурна чутливість не залежить від довжини хвилі збудження. Оскільки на положення спектрів Фл КТ ZAIS не впливає довжина хвилі збудження, було припущено, що рекомбінація носіїв завжди відбувається з того самого стану енергії збудження, а термічне гасіння ФЛ є безвипромінювальним процесом із цього енергетично збудженого стану. Червоні зміщення $0,12 \pm 0,07$ нм/К спостерігалися як у ZAIS $x=0,4$, так і в ZAIS $x=0,9$ у межах застосованого діапазону температур, і ці значення можна порівняти з попередніми дослідженнями чутливості до довжини хвилі CdSe/ZnS [30; 37; 58], які демонструють можливість використання наночастинок ZAIS в спектрально-позиційній термометрії. Крім того, було також показано, що параметри ФЛ КТ ZAIS лише незначно чутливі до тиску кисню, і ці КТ мають вищу фотостабільність, ніж нанокристали CdSe/ZnS, що дає їм більше переваг для практичного використання [30; 37; 58].

Склад КТ Zn_xAgInSe також сильно впливає на їх температурну чутливість [86]. Зі збільшенням відношення Zn до Ag від 0,3 до 1, інтенсивність випромінювання зростає, змінилася й інтенсивність, що відповідає зміні температури, що свідчить про високочутливе вимірювання температури. Також спостерігалася пряма кореляція між співвідношенням Zn:Ag і температурною чутливістю довжини хвилі ФЛ, що пояснюється

зменшенням фактора Хуан-Ріса, та вказує на посилення електронно-фононного зв'язку КТ із співвідношенням Zn:Ag як 1:1.

Нанокристали CuInS_2 знайшли застосування як *in vivo*, так і внутрішньоклітинного вимірювання температури [58]. По-перше, «ядро–оболонка» $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ КТ були виготовлені в органічному розчиннику та оцінена термічна чутливість інтенсивності ФЛ (3,4 %/°C у н-гексані). По-друге, КТ були інкапсульовані поліоксиетиленстеаратом для отримання диспергованих у воді міцел. Температурна чутливість цих міцел КТ знизилася до 2,0%/°C; однак вони виявилися стійкими до факторів навколишнього середовища, таких як концентрація йонів, рН і концентрація білка. КТ-міцели продемонстрували хорошу оборотність без агрегації під час багаторазового нагрівання та охолодження і лише незначний цитотоксичний ефект на клітини HeLa та PC-3. Крім того, КТ-міцела, включена в клітини, показала хорошу стабільність зі збереженням майже того самого випромінювання ФЛ і термочутливих характеристик у клітинах, як і в розчині, що гарантувало точне внутрішньоклітинне визначення температури окремих клітин (рис. 1.5).

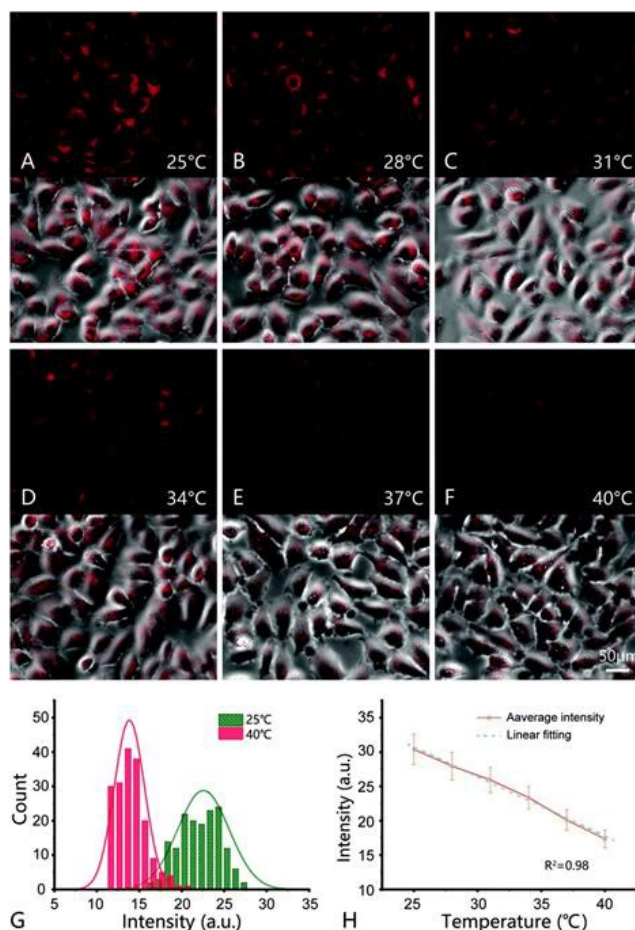


Рис. 1.5 (A–F) Флуоресцентні мікроскопічні зображення та зображення, що перекриваються (DIC та флуоресцентні зображення) клітин HeLa в діапазоні температур від 25 °C до 40 °C, мічених QD-міцелами. (G) Розподіл інтенсивності ФЛ при різних температурах; (H) Середня інтенсивність флуоресценції клітини при різних температурах [58].

Тим часом автори успішно застосували КТ-міцели для термометрії пухлинних тканин. Випромінювання ФЛ поблизу ближньої інфрачервоної області має хороше проникнення збудження-випромінювання світла в тканини та високе відношення сигнал-шум. Експерименти на живих тваринах показали, що інтенсивність ФЛ пухлинних тканин, яким ввели КТ-міцели, змінюється лінійно залежно від температури в межах фізіологічного температурного діапазону, а термочутливість подібна до такої в розчині, що підтверджує його хорошу стабільність *in vivo*. Таким чином, ці

високочутливі та високостабільні КТ-міцели, що випромінюють NIR, мають значний потенціал у біомедичних застосуваннях.

1.8 Перспективи застосування напівпровідникових нанокристалів на основі КТ I–III–VI

Високоякісні напівпровідникові наночастинки типу халькопіриту групи I–III–VI з матеріалів на основі Cu або Ag, таких як CuInS_2 , Cu(InGa)Se_2 та AgInS_2 , завдяки їх низькій токсичності, широкому діапазону поглинання від ультрафіолетового до видимого або ближнього інфрачервоного діапазонів, а також фізико-хімічним властивостям, якими можна керувати, мають перспективу використання в сенсорах, фотокаталізаторах і сонячних елементах та фотофункціональних матеріалах загалом.

Також, перспективним матеріалом для очищення води виступають наночастинки (НЧ) Ag, що навантажені в різній кількості на поверхню вуглецевих нанотрубок за допомогою методу лазерної абляції, особливо в рідких середовищах, які використовувалися як хороший адсорбційний матеріал проти нафталіну. Час лазерної абляції контролювали кількість декоративних НЧ Ag на вуглецевих нанотрубках. Приготований наноккомпозит аналізували різними аналітичними методиками [89-90]. НЧ Ag з малим розподілом розмірів 29 нм рівномірно оформлені сферичною формою на стінках вуглецевих нанотрубок. Ступінь невідповідності трубчастої структури та зміщення піків коливальної характеристики зростають із збільшенням вмісту НЧ Ag. Після цього підготовлені зразки досліджували на видалення нафталіну [89-90].

Наночастинки типу халькопіриту на основі Ag привернули велику увагу, оскільки вони мають фізико-хімічні властивості, якими можна керувати подібно до наночастинок на основі Cu, але з більш м'якими умовами синтезу, ніж наночастинки на основі Cu [22].

Незважаючи на все вище перераховане, ці AIS, не містять Кадмію, тобто мають меншу токсичність, однак, все ще мають обмеження щодо

застосування через менші квантові виходи порівняно з квантовими точками на основі Кадмію. Структура «ядро-оболонка» є одним із претендентів для заміни НЧ на основі важких та токсичних металів [67-68].

1.9 Методи впровадження НЧ в матриці органічної та неорганічної природи

1.9.1 Методи впровадження НЧ в матриці органічної природи

Оскільки квантові точки стають комерційно доступними у великих масштабах, потреба в міцних, стабільних і гнучких оптичних компонентах продовжує стимулювати розробку надійних і гнучких композитних матеріалів з квантовими точками [31]. Однак, синтез якісних нанокристалів з вузьким розподілом за розмірами представляє певні труднощі [52].

Використання полімерних матеріалів для захисту КТ є найпоширенішим підходом до інкапсуляції КТ. Наприклад, наночастинки CdS/поліметилметакрилат «ядро-оболонка», виготовлені для збереження оптичних властивостей КТ, одночасно ефективно захищаючи їх від впливу навколишнього середовища [35; 89-92]. Нещодавно була запропонована супергідрофобна мікроструктура для підвищення водостійкості КТ. Вбудовані КТ в супергідрофобний пористий органічний полімерний каркас [35; 91]. КТ також були включені в пористу матрицю для ізоляції вологи [89-92].

Ефективність перетворення кольору тонких полімерних шарів, що містять квантові точки (КТ), обмежена їх незначною здатністю розсіювати світло та недостатнім поглинанням фотонів збудження. Однак, дослідники [52] дослідили метод усунення цих оптичних недоліків шляхом введення адаптованої мережі мікропор всередині цих гібридних плівок. Це досягається шляхом використання підходу мікропористого спінювання, який є швидким, економічно ефективним і використовує лише зелений розчинник (надкритичний вуглекислий газ). Завдяки відповідній комбінації прикладеного тиску та температури під час спінювання та використанню

відповідної товщини плівки інтенсивність фотолюмінесценції (ФЛ) збільшується до 6,6 разів порівняно з еквівалентною, але не спіненою гібридною плівкою, виготовленою з КТ CdSe/ZnS в поліметилметакрилатній матриці [93].

Осадження тонких плівок із різних матеріалів відіграє ключову роль у багатьох технологічних процесах створення нових матеріалів. Пошарові методи передбачають послідовне нанесення двох або більше матеріалів, які фізично поєднуються у єдину структуру. У своїй роботі Річардсон та співавтори розглядають низку підходів до формування тонких плівок, зокрема занурювальне покриття, розпилення та електрохімічне осадження. Незважаючи на широкі можливості цих методів і різноманітність матеріалів, що можуть бути депоновані, їхнє використання поки що залишається переважно обмеженим лабораторними умовами через складнощі масштабування для промислового виробництва. Водночас значний потенціал для точного налаштування структури та властивостей багат шарових плівок стимулює подальші дослідження та пошук шляхів розширення їхнього застосування [94].

Спектроскопічні вимірювання та моделювання трасування променів показали, як пориста система сприяє поглинанню УФ-світла квантовими точками та сприяє подальшому виведенню перетвореного світла. Цей підхід покращує ФЛ для різних концентрацій КТ і може бути легко масштабований і поширений на інші полімерні матриці, а також матеріали, що перетворюють світло [93].

1.9.2 Методи впровадження НЧ в матриці неорганічної природи

Напівпровідникові нанокристали, також відомі як колоїдні квантові точки (КТ), вважаються найбільш перспективними матеріалами для перетворення кольорів [36] завдяки своїм унікальним властивостям, таким як стабільність довжини хвилі випромінювання, вузькі смуги випромінювання,

широкий спектр збудження, висока чистота кольору та високий квантовий вихід фотолюмінесценції (ФЛ QY) [36].

При використанні водного шляху синтезу, КТ відкриває широкий спектр можливостей їх включення в неорганічні солі без будь-якого фазового переносу, як, наприклад, техніка повільного випаровування або співосадження, отримання великих монокристалів або порошків. Повідомлялося про матричні композити на основі галогенідів лужних металів з інкапсульованими КТ CdTe [95–96] (демонструють підвищену фотостабільність і хеостабільність вбудованих КТ), бури з CdSe/ZnS [92] і нітрату натрію з КТ CdTe [69]. Останні два вищезазначені композити [95,96] були запропоновані як світлоперетворювальні люмінофори для світлодіодів. Встановлено [95], що температурний коефіцієнт сильно залежить від розміру КТ, причому найвища чутливість отримана для найменшого розміру КТ.

У дослідженнях [97] і [36] запропонували швидку та універсальну техніку співосадження для включення КТ CdTe або Cd(Zn)Te у матриці BaSO₄ або CaCO₃ відповідно. Обидва композити показали хорошу ФЛ і захист вбудованих КТ від впливу навколишнього середовища (кисень, зміни рН тощо).

Численні дослідники успішно виготовили WLED з високим індексом кольоропередачі, використовуючи КТ, синтезовані в органічних середовищах, таких як CdSe [54], КТ CdS:Mn/ZnS [98]. У той час як WLED, які використовують КТ, синтезовані у водному середовищі, яке є більш екологічним, залишаються не такими поширеними [36]. Це викликано несумісністю між водою та епоксидною смолою, матричним матеріалом, який використовується для диспергування конверсійних матеріалів у виготовленні WLED. У той же час водні КТ страждають від поганої стабільності [36]. ФЛ QY КТ чутливий до тепла, світла та кисню у твердому стані, на відміну від колоїдного розчину, де зазвичай існує надлишок поверхневих лігандів, що пасивують поверхню КТ [57]. Тому дуже важливо

знайти відповідні матриці, які могли б зберегти ФЛ QY КТ і одночасно витримати хорошу технологічність у WLED.

Синтезовані водних квантові точки (КТ) CdZnTe з подальшим включенням у матрицю CaCO₃ за допомогою методу співсаджень з отриманням композитів CdZnTe/CaCO₃. Ці композити продемонстрували хорошу фотостабільність і здатність до обробки, а також високі властивості фотолюмінесценції, що забезпечили новий тип твердотілого матеріалу для перетворення світла [36].

Дослідниками [99] були синтезовані вуглецеві точки (CDs) та за допомогою легкого одноетапного підходу співсаджень інкапсульовані в CaCO₃, тобто отримані CDs/CaCO₃. Наноккомпозити показали хороші флуоресцентні властивості, колоїдну стабільність і здатність до диспергування. Функціональні CDs/CaCO₃ можна було безпосередньо позначити антитілом проти хлорамфеніколу без додаткових модифікацій поверхні для отримання флуоресцентних імунозондів [99].

Привабливим підходом для інкапсуляції квантових точок є формування неорганічної матриці або покриття методом атомного шарового осадження (ALD). Однак більш цікавим є виявлення того, що ALD дозволяє вирощувати плівки Al₂O₃ і ZnO безпосередньо на шарах КТ [100], де було виявлено, що залежно від умов росту це може призвести до простого перекриття або справжнього просочування КТ. Ці дослідження показали, що зростання ALD може захистити, наприклад, КТ PbS і PbSe від окислення, дозрівання та спікання [100-102]

При інкапсуляції моношарів CdSe/CdS/ZnS квантових точок «ядро-оболонки-оболонки» (КТ) у матриці ZnO шляхом осадження атомного шару (ALD) [100], дослідили взаємодію між квантовими точками та прекурсорами ALD та отриманим металооксидним покриттям. Дослідники [100] використовуючи рентгенодіагностику, встановили, що зародження та ріст ZnO у послідовних циклах ALD пригнічується на осаджених КТ, але може бути ініційовано шляхом впливу на КТ одного імпульсу пари

триметилалюмінію. Вони пояснили це супутнім обміном поверхневого Zn на Al, де поверхневі центри Al^{3+} можуть сприяти, наприклад, адсорбції води, та таким чином ініціювати ріст ZnO ALD. Крім того, покриття ZnO не впливає на впорядкування КТ у моношарі. Ці результати ілюструють важливу взаємодію між високореактивними прекурсорами ALD і поверхнею КТ [100].

Було розроблено легкий синтетичний підхід для вирощування «ядро-оболонка» структури CdSe/CdS/ZnS у матриці [101]. Цей метод не тільки дозволяє вирощувати стабільний ZnS на поверхні QR- структури CdSe/CdS, але також сприяє складанню QR- структури CdSe/CdS із зшиванням ZnS. Унікальна структура «ядро-оболонка-матриця», забезпечує товсту інкапсуляцію ZnS, яка ефективно обмежує екситони в QR- структурі і покращує антиоксидантну здатність QR. Як наслідок, кампозити на основі «ядро-оболонка-матриця» демонструють високу квантову ефективність до 85% і значно покращену тривалу фотохімічну стабільність. Стабільна інкапсуляція ZnS надає композитам високу продуктивність для застосування у якості світлодіодів. Крім того, метод має високий потенціал застосування для підвищення оптичних характеристик і стабільності інших несферичних наночастинок [101].

Отже, інкапсулювання квантових точок у пристрої електролюмінесцентного випромінювача забезпечує вузькі спектри з високою чистотою кольору та регульованою довжиною хвилі випромінювання шляхом зміни розміру квантової точки, складу та стабільності роботи [104–107].

Висновки до розділу I

Наночастинки (НЧ) включають різноманітні за розміром і структурою частинки з унікальними фізико-хімічними властивостями. Їхні оптичні, електронні та механічні характеристики залежать від розміру та форми, що дозволяє використовувати їх у нанотехнологіях, і є незамінними в багатьох галузях (електроніка, світлодіоди, лазери, сонячні батареї та люмінесцентні концентратори, виробництво біосенсорів та біозображення).

1. Встановлено, що фізичні методи синтезу забезпечують чистоту та однорідність НЧ, що робить їх ефективними для високоточних застосувань. Проте висока енерговитратність, тривалий час синтезу та потреба в спеціальному обладнанні є їх основними недоліками.

2. Встановлено, що хімічні методи синтезу дозволяють точно контролювати розмір, форму та властивості наночастинок. Вони є економічними та ефективними, але вимагають ретельного очищення продукту від домішок і можуть включати використання токсичних реагентів. Подальший розвиток методів синтезу дозволить підвищити їхню ефективність і зменшити токсичність.

3. Встановлено, що оптимальний рівень рН є важливим фактором стабільності наночастинок. Надмірно кислі або лужні середовища можуть призводити до деградації квантових точок (КТ), зміни їх люмінесцентних характеристик і втрати стабільності в розчині.

4. Ліганди відіграють вирішальну роль у стабільності та розчинності квантові точки (КТ), запобігаючи їх агрегації та регулюючи їхні оптичні властивості. Вибір відповідного ліганду дозволяє налаштовувати функціональність НЧ для певних застосувань.

5. Люмінесцентні властивості квантових точок можуть бути оптимізовані шляхом зміни їх складу та розміру. Контроль за внутрішніми та поверхневими дефектами дозволяє досягати вузького спектру випромінювання з високою інтенсивністю фотолюмінесценції.

6. Покриття квантових точок ZnS оболонкою покращує стабільність і квантовий вихід наночастинок, мінімізуючи дефекти поверхні та збільшуючи фотолюмінесцентні характеристики. Катіонний обмін при легуванні Zn сприяє зсуву у синю область довжин хвиль випромінювання.

7. Методи пасивації поверхні та інкапсуляції значно покращують фотолюмінесцентні характеристики КТ. Введення оболонки, використання відповідних лігандів та контроль умов синтезу сприяють підвищенню квантового виходу.

8. Передача енергії Фьорстера (FRET) дозволяє використовувати наночастинок у біосенсорних та аналітичних застосуваннях. Контроль за просторовим розташуванням донора та акцептора підвищує ефективність передачі енергії.

9. Йонні матриці забезпечують захист КТ від впливу навколишнього середовища, що підвищує їхню фотостабільність та стабільність при тривалому використанні. Неорганічні матриці, такі як CaCO_3 та BaSO_4 , забезпечують стабільність КТ у складних умовах експлуатації, що дозволяє використовувати їх у світловипромінювальних пристроях та фотокаталізі.

10. Органічні матриці забезпечують кращу біосумісність КТ, що є критично важливим для їхнього застосування в біомедичних дослідженнях і діагностиці. Інкапсуляція квантових точок в полімерні матриці покращує їхню стабільність та забезпечує можливість їхнього застосування у світлодіодах, біосенсорах та фотонних пристроях.

11. Оскільки, люмінесцентні властивості квантові точки залежать від температури, то вони є перспективними для безконтактного моніторингу температури в біологічних та технологічних середовищах. Через високу чутливість параметрів ФЛ КТ до флуктуацій температури вони привертають значну увагу як функціональні матеріали в галузі нанотермометрії, забезпечуючи температурні профілі високої роздільної здатності мікро- та фотонних пристроїв, де своєчасно виявляють небажані «гарячі точки», де

дуже важливо забезпечити правильну роботу. З іншого боку, багато динамічних властивостей біологічних систем, а також оптичних і структурних властивостей біомолекул дуже чутливі навіть до невеликих коливань температури. Використання КТ-нанотермометрів у біомедицині має важливу перевагу – їх можна виявити в біологічному оптичному вікні, що забезпечує можливість глибокого зображення тканин.

12. Як напівпровідникові нанокристали II-VI, так і I-III-VI мають високий потенціал практичного використання, але останній є більш перспективним з точки зору зниженої токсичності та біосумісності. Механізми температурного відгуку в цьому випадку все ще дискутуються, а також походження їх люмінесценції, залежне не тільки від розміру, але й від складу нанокристала.

13. Загальні проблеми, що обмежують масове впровадження цих матеріалів у галузі нанотермометрії, пов'язані зі збільшенням оборотності та стабільності відповіді фотолюмінесценції в прикладних умовах навколишнього середовища, розробкою матеріалів КТ з підвищеною температурною чутливістю, а також вдосконаленням процедур утилізації або виведення КТ з організму.

14. Необхідно розробити уніфікований підхід щодо того, як оцінювати та повідомляти про термочутливість, а також про те, які одиниці використовувати. Його відсутність ускладнює порівняння результатів різних авторів і ранжування ефективності різних матеріалів. Проте сукупність переваг, притаманних для цього класу матеріалів спонукає до неухильного збільшення робіт щодо люмінесцентної термометрії КТ.

РОЗДІЛ II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Експериментальні методи дослідження

2.1.1 Вимірювання фотолюмінесценції та абсорбції

Спектри ФЛ записували при кімнатній температурі за допомогою спектрофотометрів Ocean Optics USB2000+ (аналіз порошку) і USB650 (аналіз розчину) з програмним забезпеченням SpectraSuite. Як джерело збудження використовувався твердотільний лазер з довжиною хвилі 405 нм. Використовувались полістирольні кювети товщиною 1 см та дистильована вода як розчин порівняння.

2.1.2 Польово-емісійна скануюча електронна мікроскопія (FESEM)

Для визначення основного складу матеріалів застосовували енергодисперсійний рентгенівський аналіз (EDX), що також скорочено позначають EDS (енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія) або EDAX. Застосування включають дослідження матеріалів та продуктів, усунення несправностей, деформації тощо. Системи EDX-це доповнення до приладів електронного мікроскопа (скануючий електронний мікроскоп (SEM)). Дані, що були отримані нами за допомогою EDX аналізу, складаються зі спектрів, що показують піки, які відповідають елементам, що складають фактичний склад аналізованого зразка. На додаток, можливе елементарне відображення та аналіз зображення зразка. В якості підкладки використовували карбонову підкладку Модель Hitach SU-70, FESEM змінного тиску з EDX та нанолітографією. Hitachi SU-70 Analytical Field Emission SEM поєднує перевірену в полі стабільність, високий струм і яскравість джерела електронів Шотткі з надвисокою роздільною здатністю 1 нм. Великий столик для зразків і аналітична камера вміщують широкий спектр аналітичних приладів, таких як EDS, WDS, EBSP, CL, STEM і методи електронно-променевої літографії, оптимізовані для одночасного аналізу.

2.1.3 Раманівська спектроскопія: модель Horiba LabRAM HR Evolution

Раманівська спектроскопія: модель Horiba LabRAM HR Evolution має деякі переваги перед іншими спектроскопічними чи оптичними методами. Із застосуванням волоконно-оптичних зондів можна безпосередньо аналізувати як парову, так і рідку фази, не порушуючи рівноваги системи та не відбираючи зразок із приладу для дистанційного аналізу. Це також дозволяє вимірювати у водній системі через слабке комбінаційне розсіювання молекул води.

Системи LabRAM HR Evolution ідеально підходять як для мікро-, так і для макровимірів і пропонує розширені можливості конфокального зображення у 2D та 3D. Справжній конфокальний мікроскоп дозволяє швидко та впевнено отримувати найдетальніші зображення та аналізи.

У дисертаційній роботі для проведення експериментів використовувався спектрометр HoribaJobin-YVON T-64000, який був обладнаний конфокальним мікроскопом Olympus BX41. Фокусування випромінювання здійснювалося за допомогою об'єктива $\times 100$ з числовою апертурою 0,09. Під час реєстрації раманівських спектрів лазерне випромінювання фокусувалося в області з діаметром більше 1 мкм, а оптична потужність випромінювання коливалася в межах від 0,25 мВт до 20 мВт. Похибка при визначенні положення спектральної лінії не перевищувала від $0,15\text{ см}^{-1}$ до $0,20\text{ см}^{-1}$.

2.1.4 X-променевий структурний аналіз (XRD)

Для визначення основного складу матеріалів використовували рентгенівську дифракцію (XRD), що являється аналітичним методом, який використовується для дослідження кристалічної структури матеріалів. Метод ґрунтується на дифракції рентгенівських променів на атомних площинах кристалів (рис. 2.1).



Рис. 2.1 X-променевий дифрактометр

Метод Дебая-Шеррера застосовують для аналізу порошкоподібних матеріалів або полікристалів. Даний метод базується на використанні паралельних пучків монохроматичних рентгенівських променів, які, при потраплянні на зразок, розсіюються на атомних площинах, тим самим утворюючи систему коаксіальних конусів, вісь яких збігається з напрямком падаючого рентгенівського випромінювання.

2.2 Матеріали дослідження

2.2.1 Синтез КТ AgInS_2 (AIS) та $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ (AZIS)

Синтези квантових точок (КТ) AgInS_2 (AIS) та AgInS_2 легованих Zn^{2+} (AZIS), здійснюють у водному середовищі, та в середовищі органічних розчинниках. «Водні» синтези є більш економічними, простішими, безпечнішими та менш токсичними, оскільки не потребують застосування шкідливих, летких або нестабільних розчинників, а також дозволяють проводити синтез за нижчих температур. Саме тому, у роботі ми синтезували КТ за допомогою гідротермального методу синтезу [104].

Індій(III) хлорид (InCl_3 , 99,9%) був придбаний у Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA). Натрій сульфід ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%) був придбаний у Sigma Aldrich (Steinheim, Germany). Аргентум нітрат (AgNO_3 , 99,9%), цинк ацетат ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 97%), барій хлорид ($\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99,5%), кальцій хлорид

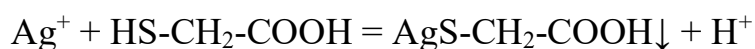
($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99,5%), натрій карбонат (Na_2CO_3 , 99,8%), натрій сульфат (Na_2SO_4 , 99,8%), моноетаноламін ($\text{C}_2\text{H}_7\text{ON}$, 99,6%), тіогліколева кислота (CH_2SHCOOH , 99,17%), полівініловий спирт 17-99 (ПВС, $\geq 94\%$), гліцерин ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, 99,8%) (усі “pure” grade) були закуплені у місцевого постачальника «Система Оптимум» (м. Чернівці, Україна). Полідіалілдиметиламоній хлорид (ПДДА, 20% H_2O) фірми Sigma-Aldrich (США).

Широка регульована люмінесценція робить AgInS_2 привабливими матеріалами для біозображення in vivo завдяки гарному проникненню цього світла через глибоку тканинну масу. Однак для оптоелектронних і фотоелектричних додатків часто потрібен зелений випромінюючий нанокристал, синтез якого є складним завданням. Інша важлива мета, яку переслідують вимоги «зеленої хімії» та біосумісності, - це відмова від «органічного синтезу» (синтез, що проводиться в органічних розчинах) і розвиток «водного» синтезу. Хоча синтез в органічних середовищах призводить до отримання нанокристалів високої якості з високим квантовим виходом, він має ряд недоліків, таких як токсичність органічних розчинів, необхідність інертної атмосфери та високих температур, а також додатковий етап фазового перенесення для отримання гідрофільних наночастинок. Саме тому наші **квантові точки AgInS_2 (AIS)** були синтезовані за допомогою гідротермального синтезу при змішуванні водних розчинів: 0,01 М розчину AgNO_3 з 1,0 М розчину ТГК і 1,0 М MEA та 0,1 М InCl_3 та 0,1 М Na_2S додавали по 6 мл води, все це ретельно перемішувалося за допомогою мішалки та при кімнатній температурі. Утворена каламутна суспензія білого кольору стає прозорою після додавання 1,0 М водного розчину моноетаноламіну (MEA) і набуває забарвлення – після додавання водного 1,0 М розчину InCl_3 , що містить 0,2 М HNO_3 . Потім при перемішуванні додають 0,1 М розчину Na_2S і отриманий розчин нагрівають на електричній водяній бані при 98 °C протягом 60 хв. Таким чином ми отримали КТ AgInS_2 з номером 7, 20, де номери вказують на молярне співвідношення $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}] = 1:7$ та 1:20 (рис. 2.2). Зразки, були закодовані 7_AIS та 20_AIS відповідно.

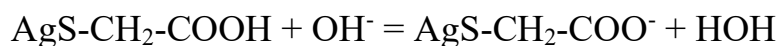


Рис. 2.2 Зображення квантових точок AgInS_2 з співвідношенням $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}]$ у порядку збільшення вмісту Ag^+ зліва на право, а саме 1:20; 1:7 та 1:3

1. До розчину AgNO_3 додаємо розчин тіогліколевої кислоти (ТГК), випадає жовтий осад:



2. При додаванні розчину моноетаноламіну та ретельному перемішуванні, осад розчиняється:



3. $\text{In}^{3+} + 3\text{-S-CH}_2\text{-COO}^- = \text{In}(\text{SCH}_2\text{COO}^-)_3$
4. $\text{AgS-CH}_2\text{-COO}^- + \text{In}(\text{SCH}_2\text{COO}^-)_3 + 2\text{Na}_2\text{S} = \text{AgInS}_2 + 4\text{-S-CH}_2\text{-COO}^- + 4\text{Na}^+$

У типовому гідротермальному підході швидка метатетична реакція між металоорганічними комплексами Ag^+ та In^{3+} і сульфід-аніоном відбувається у

водному розчині при помірній температурі, що призводить до утворення фази AgInS_2 . Однак основною синтетичною проблемою є незбалансована реакційна здатність катіонів Ag^+ та In^{3+} . Згідно з теорією Льюїса, м'яка кислота Ag^+ реагує швидше і утворює міцніший зв'язок з м'якою основою S^{2-} , ніж жорстка кислота In^{3+} . Тому, щоб перешкодити поділу фаз і утворенню нецільової домішки Ag_2S , в реакційну суміш вводять відповідні ліганди. Зазвичай карбоксилати (лимонна кислота або цитрат натрію) або розчин аміаку використовуються для контролю реакційної здатності індію. Ми ж використали моноетаноламін (МЕА) замість аміаку для регулювання рН і, по суті, як ліганду, що підтримує індію. Через негативний індуктивний ефект групи $-\text{NH}_2$ комплекс індій-МЕА має відносно низьку константу стабільності, що сприяє вивільненню In під час реакції з іншими прекурсорами. Більше того, застосування МЕА дозволяє збільшити подачу In^{3+} до Ag^+ і, кінцеве внутрішньочастинкове співвідношення, зміщуючи випромінювання в зелену область, зберігаючи при цьому відносно вузьку смугу фотолюмінесценції (Фл). Тіолові ліганди (наприклад, глутатіон, тіогліколева кислота, пеніциламін, меркаптопропіонова кислота, меркаптооцтова кислота) застосовуються для посередництва реакційної здатності срібла [2; 3]. Крім того, зв'язані з поверхнею нанокристалів зв'язком, Ag-S , тіолати діють як стабілізатор отриманих колоїдних наночастинок. Для депротонування тіолатного стабілізатора та підвищення агрегаційної стабільності системи кращим є основний стан (рН близько 8). Однак слід зазначити, що OH^- також є твердою основою, яка може сильно впливати на доступну концентрацію In^{3+} через утворення гідроксидів індію або гідроксикомплексів. Інакше кажучи, вирівнювання реактивності катіонів є використання надмірної кількості попередника In^{3+} . Неодноразово було показано, що лише застосовуючи 5-8 надлишок In^{3+} , можна отримати близькостехіометричні наночастинок. Крім того, в цьому випадку можна досягти максимально можливого квантового виходу, що пояснюється

усуненням поверхневих структурних дефектів, що викликають безвипромінювальні стани-пастки [6; 30; 53; 75].

Однак навіть синтезовані в найбільш відповідних умовах водні нанокристали AIS часто мають низький квантовий вихід через численні поверхневі дефекти та високе співвідношення поверхні до об'єму. Загальним підходом до підвищення інтенсивності ФЛ є покриття квантових точок AIS матеріалом з більш широкою забороненою зоною, наприклад, ZnS. Через близькі атомні діаметри Zn і Ag (142 і 144 пікометри відповідно) відбувається взаємодифузія катіонів між оболонкою ZnS і КТ AIS, що призводить до утворення легованих четвертинних наночастинок (AZIS), що демонструють значний гіпохромний зсув максимуму ФЛ. Незважаючи на це, квантовий вихід наночастинок AZIS, отриманих безпосередньо у водному середовищі, можна збільшити до 20–25 % за допомогою стандартного підходу [6] та перевищити 80 % [27].

Тож, щоб підвищити стабільність КТ AIS проти окислення та агрегації, ми легували КТ AgInS_2 катіонами Zn^{2+} . До отриманих КТ AIS за попередньою методикою, додавали розчин прекурсора оболонки, що складається з 0,1М $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, ТГК (1М) і 0,01М NaOH і нагрівали на електричній водяній бані ще 60 хв при 98°C. В результаті ми отримати четвертинні КТ, AZIS. Для отриманих колоїдних четвертинних квантових точок AZIS pH ≈ 8 .

В результаті отримували AIS та AZIS, які порівнювали між собою. Виготовлені колоїди охолоджувалися природним шляхом, після чого характеризували їх оптичні властивості. Далі, AgInS_2 , вводили всередину BaSO_4 та CaCO_3 .

2.2.2 Інкапсуляція AIS та AZIS у кристали BaSO_4

Включення квантових точок (КТ) всередину BaSO_4 відбувалося шляхом повільного додавання 250 мкл 1М водного розчину $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 250 мкл 0,01М водного розчину Na_2SO_4 до 1 мл колоїду КТ та шляхом

повільного додавання 500 мкл 1М водного розчину $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 500 мкл 0,01М водного розчину Na_2SO_4 до 1 мл колоїду КТ. Отримані осади збирали за допомогою фільтрувального паперу, після чого двічі промивали деіонізованою водою і залишали в ексикаторі до повного висихання.

Зразки були закодовані як 7_AIS_250_BaSO₄, 7_AIS_500_BaSO₄, 20_AIS_250_BaSO₄, 20_AIS_500_BaSO₄ та для четвертинних КТ 7_AZIS_250_BaSO₄, 7_AZIS_500_BaSO₄, 20_AZIS_250_BaSO₄, 20_AZIS_500_BaSO₄ відповідно.

2.2.3 Інкапсуляція AIS та AZIS у кристали CaCO_3

Включення квантових точок (КТ) всередину CaCO_3 відбувалося шляхом повільного додавання 250 мкл 1М водного розчину $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 250 мкл 0,01М водного розчину Na_2CO_3 до 1 мл колоїду КТ та шляхом повільного додавання 500 мкл 1М водного розчину $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 500 мкл 0,01М водного розчину Na_2CO_3 до 1 мл колоїду КТ. Отримані осади збирали за допомогою фільтрувального паперу, після чого двічі промивали деіонізованою водою і залишали в ексикаторі до повного висихання.

Зразки були закодовані як 7_AIS_250_CaCO₃, 7_AIS_500_CaCO₃, 20_AIS_250_CaCO₃, 20_AIS_500_CaCO₃ та для четвертинних КТ 7_AZIS_250_CaCO₃, 7_AZIS_500_CaCO₃, 20_AZIS_250_CaCO₃, 20_AZIS_500_CaCO₃ відповідно.

2.2.4 Інкапсуляція AgInS_2 (AIS) у матриці полівінілового спирту (ПВС) та полідіалілдиметиламоній хлорид (ПДДА)

Спосіб виготовлення твердих нанокompозитних плівок на основі наночастинок AgInS_2 з використанням в якості матриці полівінілового спирту (ПВС) проводили наступним чином: до 50мл 1% розчину полівінілового спирту додавали 200 мкл гліцерину. Після того в розчині ПВС вносили КТ AgInS_2 з молярним співвідношенням $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}] = 1:7$ та 1:20. Після чого, розливали розчини в чашку Петрі та поміщали їх у сушильну шафу на 20 годин за

температури 80-84°C задля утворення світломодифікуючих плівок. Товщину утворених плівок (≈ 50 мкм) вимірювали приладом товщиноміром «HW300PRO».

Багатошарові плівки напівпровідникових квантових точок AgInS_2 виготовляли методом пошарового осадження, який описано в [100]. Для цієї процедури використовувався автоматизований саморобний апарат, який дозволяє проводити осадження в автоматичному режимі. Молекулярна маса полікатіону (полідіалілдиметиламоній хлорид) ПДДА становила 400000-500000. Багатошарові полімерні плівки наносилися на скляну підкладку ТК-4. Субстрат занурювали вертикально за схемою: витримування в розчині ПДДА (5 хв); змивання надлишку ПДДА дистильованою водою (10 с); витримування в розчині КТ (5 хв); змивання надлишку КТ (10 с). Повторюючи цикл 20 разів, ми отримали композитну сендвіч-структуру, що складається з 20 бішарів ПДДА- AgInS_2 .

Спектри поглинання та фотолюмінесценції (ФЛ) вимірювали на оновленому спектрометрі SDL-2, де для збудження ФЛ використовувався He-Cd лазер (441,6 нм). Для дослідження кінетики ФЛ, для збудження використовували імпульсний N_2 -лазер (337 нм, 6 нс, 30 Гц), а сигнал від детектора фотоелектронного помножувача реєстрували цифровим осцилографом. Було розроблено програмне забезпечення [100] для деконволюції виміряних часових трас ФЛ з використанням моно- або біекспоненціальної функції спаду. Часова характеристика розсіяного сигналу на довжині хвилі лазера використовувалася як функція відгуку приладу у процедурі деконволюції.

Висновки до розділу II

1. Встановлено, що спектри фотолюмінесценції (ФЛ) квантових точок (КТ) AgInS_2 та AgInS_2 легованих Zn^{2+} можна успішно реєструвати за допомогою спектрофотометрів Ocean Optics USB650 (для аналізу розчинів) та USB2000+ (для аналізу порошків). Фотолюмінесценцію збуджували твердотільним лазером із довжиною хвилі 405 нм. Для вимірювання використовували полістирольні кювети з дистильованою водою, як розчин порівняння для квантових точок.

2. Досліджено, що при впровадженні AgInS_2 та AgInS_2 легованих Zn^{2+} у кристали йонних солей BaSO_4 та CaCO_3 , характерне повне осадження композитів та впровадження AIS та AZIS в кристали йонних солей відповідно.

3. Морфологічний аналіз композитів наночастинок досліджували методом польово-емісійного скануючого електронного мікроскопа (FESEM) та моделі Hitachi SU-70 за допомогою чого можна підтвердити форму композитів наночастинок та їх рівномірний розподіл. Дослідження на Hitachi SU-70 FESEM дозволило отримати детальні зображення кристалічних фаз та виявити особливості морфології. За допомогою енергодисперсійного рентгенівського аналізу (EDX) можливо підтвердити однорідний елементний склад наночастинок, а також, домішкові елементи у композитах. У якості підкладки було використано карбонову підкладку. Карбонова підкладка забезпечила високу контрастність та деталізацію електронно-мікроскопічних зображень.

4. Використання спектрометра Horiba Jobin-YVON T-64000 дозволило дослідити коливальні моди композитів AgInS_2 та AgInS_2 легованих Zn^{2+} що попередньо були впроваджені у кристали йонних солей кальцій карбонату та барій сульфату.

5. Фокусування випромінювання через конфокальний мікроскоп Olympus BX41 дало змогу отримати спектри з високою просторовою роздільною здатністю. Розмір лазерного пучка становив близько 1 мкм, а

потужність випромінювання варіювалася в межах 0,25–20 мВт, що дозволило отримати точні дані щодо структурних змін наночастинок.

6. X-променевий структурний аналіз дозволяє підтвердити кристалічну структуру синтезованих композитів методом рентгенівської дифракції.

7. Синтез квантових точок AgInS_2 (AIS) та AgInS_2 легованих Zn^{2+} (AZIS), проведений у водному середовищі, є ефективним завдяки простоті, низькій токсичності та можливості використання екологічно безпечних реагентів. Легування Zn^{2+} у решітку AgInS_2 мало на меті підвищити стабільність та квантовий вихід фотолюмінесценції, що забезпечило покращені оптичні властивості. Проведені реакції дали змогу отримати AIS та AZIS із заданими молярними співвідношеннями $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}] = 1:7$ та $1:20$ відповідно.

8. Проведено інкапсуляцію КТ у кристалічні матриці BaSO_4 , CaCO_3 та полімери (полівінілового спирту (ПВС) та полідіалілдиметиламоній хлорид (ПДДА)). Включення AIS та AZIS у кристали BaSO_4 та CaCO_3 відбувалося шляхом співосадження, що забезпечило утворення стійких до дії навколишнього середовища, композитних матеріалів. Полімерні матриці на основі полівінілового спирту (ПВС) та полідіалілдиметиламоній хлориду (ПДДА) дозволило продовжити термін експлуатації у якості світломодифікуючих пристроїв.

9. Пошаровий метод осадження забезпечив отримання 20-бішарових сендвіч-структур ПДДА- AgInS_2 , що покращило оптичні та механічні властивості матеріалу. Часові характеристики ФЛ були досліджені за допомогою He-Cd лазера (441,6 нм) та імпульсного N_2 -лазера (337 нм, 6 нс, 30 Гц).

РОЗДІЛ III. ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НАНОЧАСТИНОК $A^I B^III C^{VI}$ ВПРОВАДЖЕНИХ В КРИСТАЛИ ЙОННИХ СОЛЕЙ

3.1 Оптичні властивості фотолюмінесценції та абсорбція квантових точок $AgInS_2$ (AIS) та $AgInS_2$ легованих Zn^{2+} (AZIS)

Однією з найкращих можливостей описати властивості квантових точок (КТ) є дослідження їх оптичних властивостей. Зазвичай фотолюмінесценція КТ потрійних халькогенідів пов'язана з рекомбінацією внутрішньозонних станів, однак точний механізм люмінесценції в цих сполуках досі дискутується через наявність складних систем внутрішніх і зовнішніх дефектів, а також мінливість складу матеріалу [22; 75].

Фотолюмінесцентний механізм потрійних КТ вважається таким, що включає пов'язану з дефектним станом, рекомбінацію, що, у свою чергу, забезпечує відмінні оптичні властивості, такі як невиразні спектри поглинання без помітної смуги поглинання, широка смуга фотолюмінесценції (ФЛ) із залежним від розміру максимумом довжини хвилі, але незалежною від розміру, повною шириною на половині максимуму (FWHM), великий Стоксів зсув і довгий мультиекспоненціальний час життя ФЛ. Висока спорідненість цих матеріалів з дефектами зумовлена наявністю двох катіонів різного розміру, що забезпечує різноманітність можливих донорних і акцепторних структурних дефектів. Здатність враховувати нестехіометричні співвідношення та випромінювання, пов'язане з дефектами, робить оптичні властивості потрійних наночастинок чутливими до їх складу, особливо до співвідношення катіонів, відкриваючи зручний шлях для налаштування їх властивостей [18; 27; 53; 108-109].

У бінарному сульфіді металу [29; 59; 106; 111] верхня частина валентної зони сульфідів неперехідних металів в основному походить від $S3p$ -орбіталей, тоді як нижня частина зони провідності в основному походить від s -орбіталей металу. Що стосується потрійного сульфідів [22; 38; 107; 109-113], особливо в напівпровідниках I-III-VI, валентна зона визначається

гібридизацією d-орбіталей катіонів металу I групи та p-орбіталей аніонів, тоді як зона провідності складається з асоціації s-, p- орбіталей з катіонів металу III і p-орбіталі від аніонів. Наявність вищої валентної зони разом зі збільшенням співвідношення $[Ag^+]:[In^{3+}]$ в КТ призводить до звуження забороненої зони і, як наслідок, зміщення піків випромінювання в червону область довжин хвиль [108-110].

З літератури відомо, що квантові точки $AgInS_2$ можуть мати пік люмінесценції від 575 до 780 нм залежно від розмірів частинок і співвідношення $[Ag^+]:[In^{3+}]$ [104]. Наші КТ $AgInS_2$ (рис. 3.1, b) демонструють широкий спектр випромінювання у діапазоні від 700 нм до 760 нм [61]. При чому, збільшення вмісту срібла у складі квантової точки зумовлює зсув поглинання та ФЛ в довгохвильову область, що свідчить про зменшення забороненої зони.

На рис. 3.1 а показано спектри поглинання ультрафіолетової (УФ)-видимої області КТ, де спостерігалася широка смуга збудження в УФ-області, що є типовою характеристикою потрійних КТ халькопіриту. Краї поглинання (рис. 3.1 а) отриманих КТ $AgInS_2$ поступово зміщуються від 600 нм (для зразка 7_AIS) до 500 нм (зразка 20_AIS) зі збільшенням співвідношення $[Ag^+]:[In^{3+}]$, що відповідає збільшенню забороненої зони КТ $AgInS_2$ (рис. 3.1, а). Склад КТ приблизно, але систематично відповідає молярному співвідношенню $[Ag^+]:[In^{3+}]$.

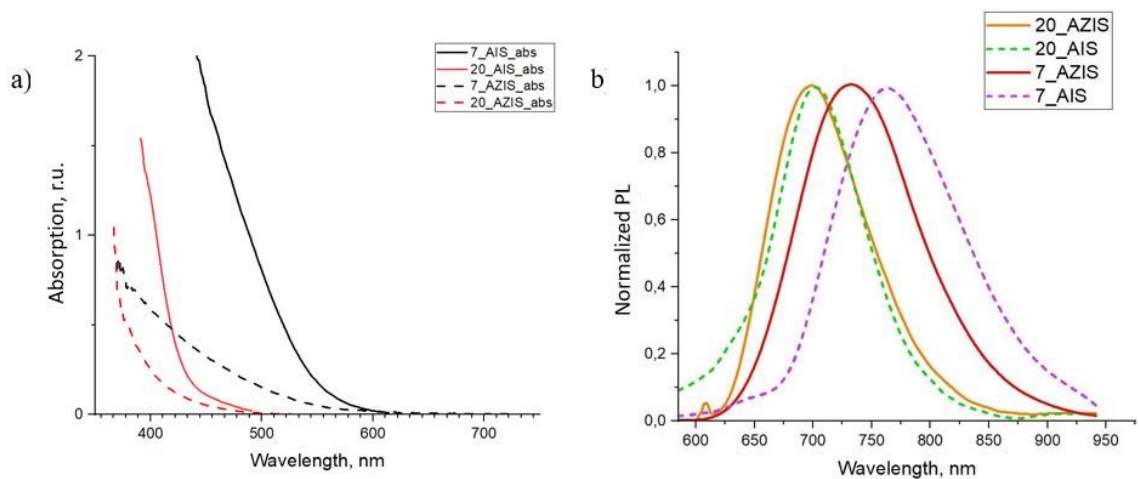


Рис. 3.1 а) спектри поглинання КТ 7_AIS, 20_AIS та КТ легованих Zn^{2+} (AZIS), 7_AZIS, 20_AZIS, відповідно; б) спектри інтенсивності фотолюмінесценції квантових точок 7_AIS, 20_AIS та КТ легованих Zn^{2+} (AZIS), 7_AZIS, 20_AZIS, відповідно, при молярному співвідношенні $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}] = 1:7$, та $1:20$ [61]

На відміну від бінарних халькогенідних КТ, де оболонка ZnS спричиняє червоне зміщення в спектрах поглинання та ФЛ, синє зміщення часто спостерігається при зростанні оболонки ZnS у випадку потрійних КТ халькопіриту. Також, синій зсув на графіках абсорбції та фотолюмінесценції (рис. 3.1, а-б) можна віднести до часткового обміну між катіонами ядра (Cu^{2+} , In^{3+}) [55,115], у нашому випадку, In^{3+} і Zn^{2+} . Початок поглинання КТ AZIS був зміщений у синю область довжин хвиль на ~ 20 нм (після легування AIS Zn^{2+}).

Легування Zn^{2+} КТ AIS призводить до зсуву в синю область довжин хвиль піків ФЛ, що підтверджує успішне легування AIS Zn^{2+} . При легуванні ми спостерігали незначний гіпсохромний зсув з 760 нм до 730 нм і з 700 нм до 690 нм (рис. 3.1 б).

З літератури відомо, що оболонка ZnS підвищує інтенсивність випромінювання і є хімічно стабільна. ZnS пасивує поверхню, усуваючи пасткові стани та дефекти, і зменшує безвипромінювальну рекомбінацію [1; 59; 106; 115]. Катіонний обмін також може призвести до впровадження цинку

у вихідні нанокристали (НК) з утворенням гібридних матеріалів AIS-ZnS. Враховуючи більшу ширину забороненої зони ZnS ($\sim 3,9$ eV), допування цинку в AIS з вузькою забороненою зоною ($1,5 \sim 1,9$ eV) збільшує заборонену зону наночастинок тому, ми спостерігаємо незначний синій зсув для AIS модифікованих ZnS [19; 61].

Чітко видно, що межа поглинання помітно зміщується в бік вищих енергій, що вказує на зменшення розміру КТ AIS (рис. 3.2, а). AgInS_2 і AgIn_5S_8 є прямозонними напівпровідниками, тому межу поглинання КТ AIS можна побудувати в координатах Тауча $((\alpha h\nu)^2$ проти $h\nu$) [53; 116–117] з використанням рівняння (3.1)

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad 3.1$$

З графіків Тауча, значення забороненої зони E_g для квантових точок AIS і AZIS були визначені шляхом екстраполяції лінійної частини графіка до його перетину з віссю абсцис. Квантові точки AgInS_2 з вищим вмістом срібла показали менше значення E_g . Для КТ 7_AIS із молярним співвідношенням $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}] = 1:7$ ширина забороненої зони становила $E_g = 2,6$ eV, а повна ширина на половині максимуму (FWHM) становила 127,34 нм. У випадку квантових точок 20_AIS з молярним співвідношенням $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}] = 1:20$ ширина забороненої зони зросла до $E_g = 2,98$ eV з FWHM 101,72 нм (рис. 3.2, а-б).

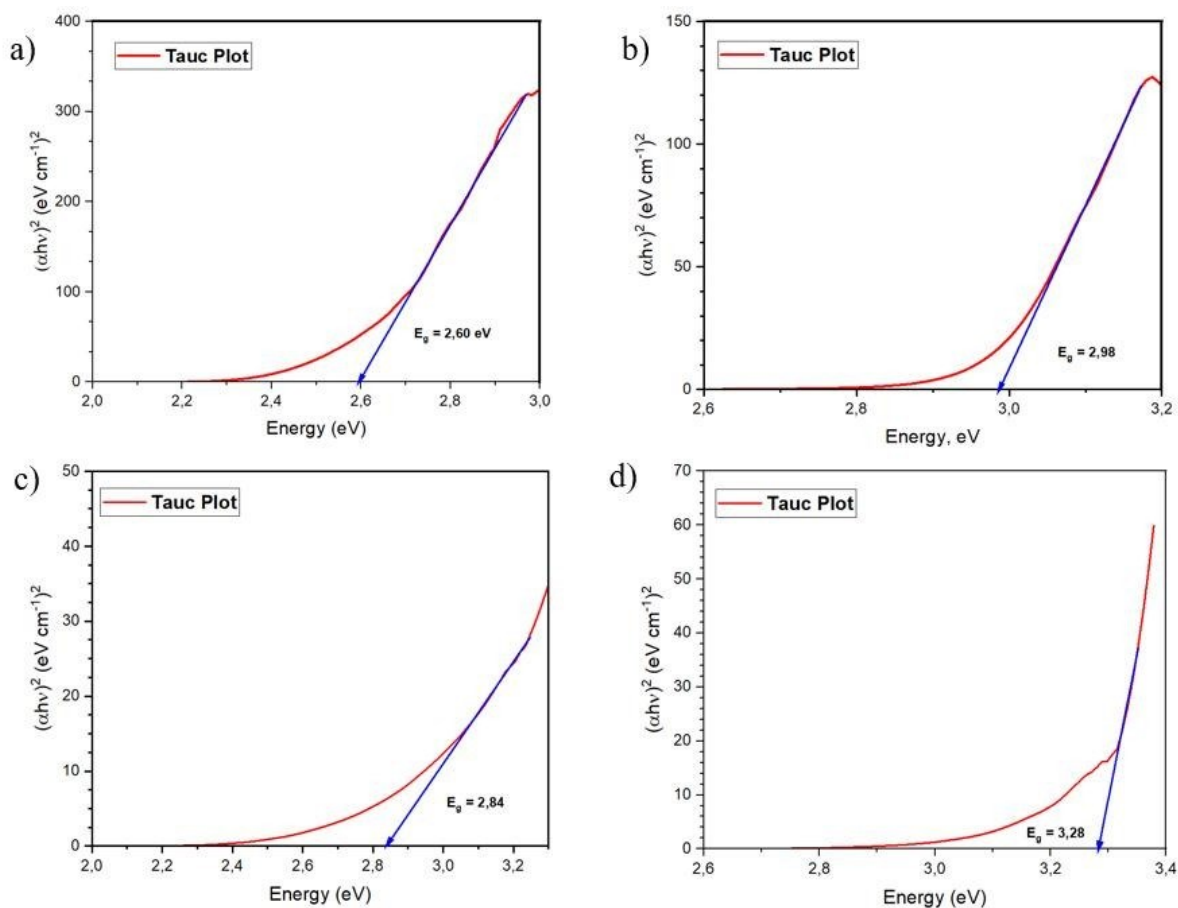


Рис. 3.2 Графіки Тауча квантових точок для а) 7_AIS, молярне співвідношення $[Ag^+]:[In^{3+}] = 1:7$; б) 20_AIS, молярне співвідношення $[Ag^+]:[In^{3+}] = 1:20$; в) 7_AZIS, д) 20_AZIS. Сині лінії показують продовження лінійних частин графіків Тауча до точки перетину з віссю енергії [61]

3.2 Оптичні властивості фотолюмінесценції композитів наночастинок $AgInS_2$ (AIS) та впроваджених в матриці барій сульфату та кальцій карбонату

Йонні матриці не пропускають повітря та вологи, що означає, що вони є одними з найкращих кандидатів для інкапсуляції та захисту квантових точок (КТ) від впливу зовнішнього середовища, покращуючи тим самим фотостабільність, термічну та хімічну стабільність [16].

Під час впровадження квантових точок $AgInS_2$ (AIS) та $AgInS_2$ легованих Zn^{2+} (AZIS) в матриці $BaSO_4$ та $CaCO_3$, ми спостерігали повне

осадження композитів та впровадження AIS та AZIS в кристали йонних солей відповідно.

Також, при інкапсуляції AIS в йонні матриці CaCO_3 та BaSO_4 (рис. 3.3, а-б; 3.4) спостерігаємо гіпсохромний зсув як для смуг ФЛ композитів 7_AIS_250_ CaCO_3 , 7_AIS_500_ CaCO_3 , 7_AIS_250_ BaSO_4 , 7_AIS_500_ BaSO_4 (рис 3.3 а,б), так і для 20_AIS_250_ CaCO_3 , 20_AIS_500_ CaCO_3 , 20_AIS_250_ BaSO_4 , 20_AIS_500_ BaSO_4 (рис. 3.4). Як видно (рис. 3.3, а-б), у випадку КТ AIS ми бачимо, що менша кількість матриці призводить до більш вираженого зсуву у синю область довжин хвиль. Так, різниця між 7_AIS_250_ BaSO_4 , 7_AIS_500_ BaSO_4 становить 53 нм (рис 3.3, а); 7_AIS_250_ CaCO_3 , 7_AIS_500_ CaCO_3 становить 19 нм (рис 3.3, б). Для зразків з меншим вмістом срібла різниця між 20_AIS_250_ BaSO_4 та 20_AIS_500_ BaSO_4 складає 25 нм, а між 20_AIS_250_ CaCO_3 , 20_AIS_500_ CaCO_3 всього лише 2 нм (рис. 3.4).

Усі композити проявляють фотолюмінесценцію під ультрафіолетовим опроміненням (рис. 3.3, с, d).

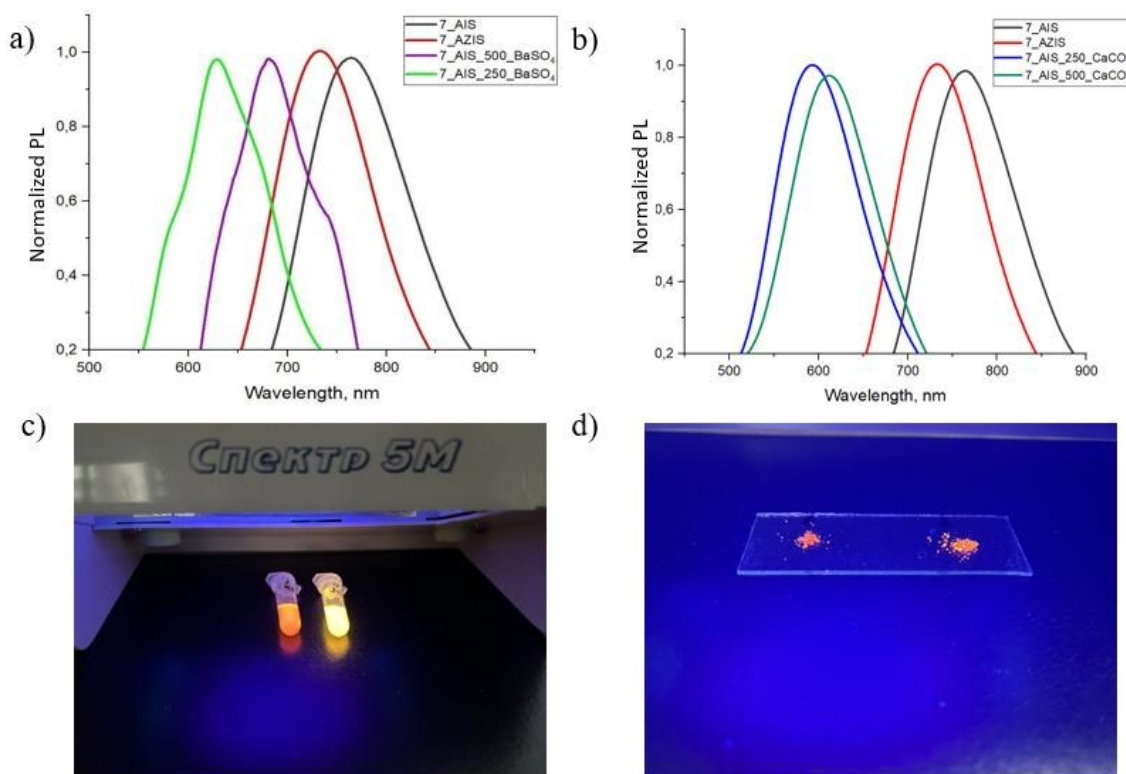


Рис. 3.3 а) спектри інтегральної інтенсивності випромінювання фотолюмінесценції 7_AIS_BaSO₄, виміряні при кімнатній температурі з різним вмістом BaSO₄; б) спектри інтегральної інтенсивності випромінювання фотолюмінесценції 7_AIS_CaCO₃, виміряні при кімнатній температурі з різним вмістом CaCO₃; в) фотографія квантових точок 7_AIS і 7_AZIS, опромінених УФ-випромінюванням; г) фотографія композитів 7_AZIS_BaSO₄ і 7_AZIS_CaCO₃, опромінених УФ-випромінюванням [61]

Ми припускаємо, що ФЛ надходить здебільшого з ядра КТ, а процеси на поверхні КТ істотно не впливають на профіль ФЛ. Матрична інкапсуляція КТ потрібних халькогенідів CaCO₃ не призводить до значних спектральних змін, що робить ці композити привабливими матеріалами для оптики та оптоелектроніки.

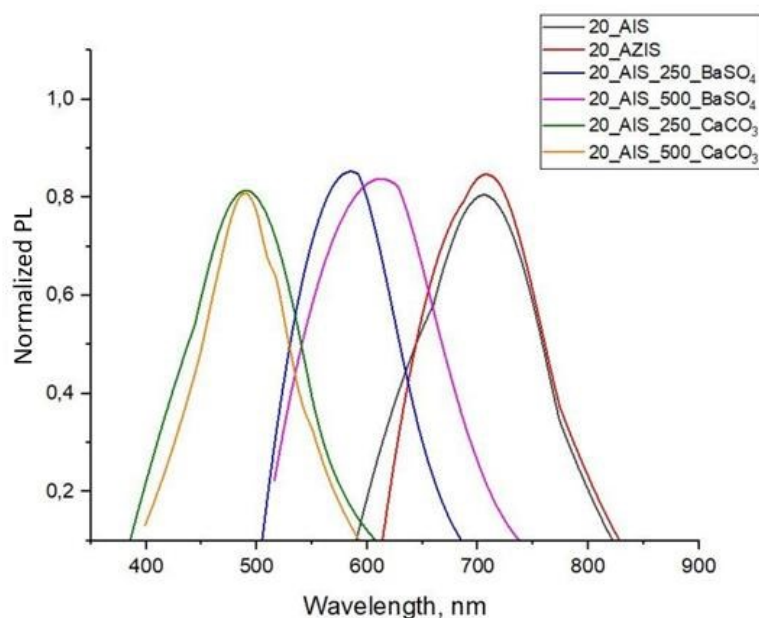


Рис. 3.4 Спектри порівняння інтегральної інтенсивності ФЛ 20_AIS_BaSO₄, виміряні при кімнатній температурі з різним вмістом BaSO₄ та CaCO₃

3.3 Оптичні властивості фотолюмінесценції та абсорбція композитів наночастинок AgInS₂ (AIS) легованих Zn²⁺ (AZIS) та впроваджених в матриці барій сульфату та кальцій карбонату

Матриці BaSO₄ і CaCO₃ дозволили синтезувати композити CaCO₃:AIS і AZIS та BaSO₄: AIS і AZIS у вигляді дрібних кристалічних порошків. Гомогенне випромінювання фотолюмінесценції (ФЛ), показало, що квантові точки (КТ) включені в матриці барій сульфату та кальцій карбонату по всій поверхні матриць (рис 3.5-3.6).

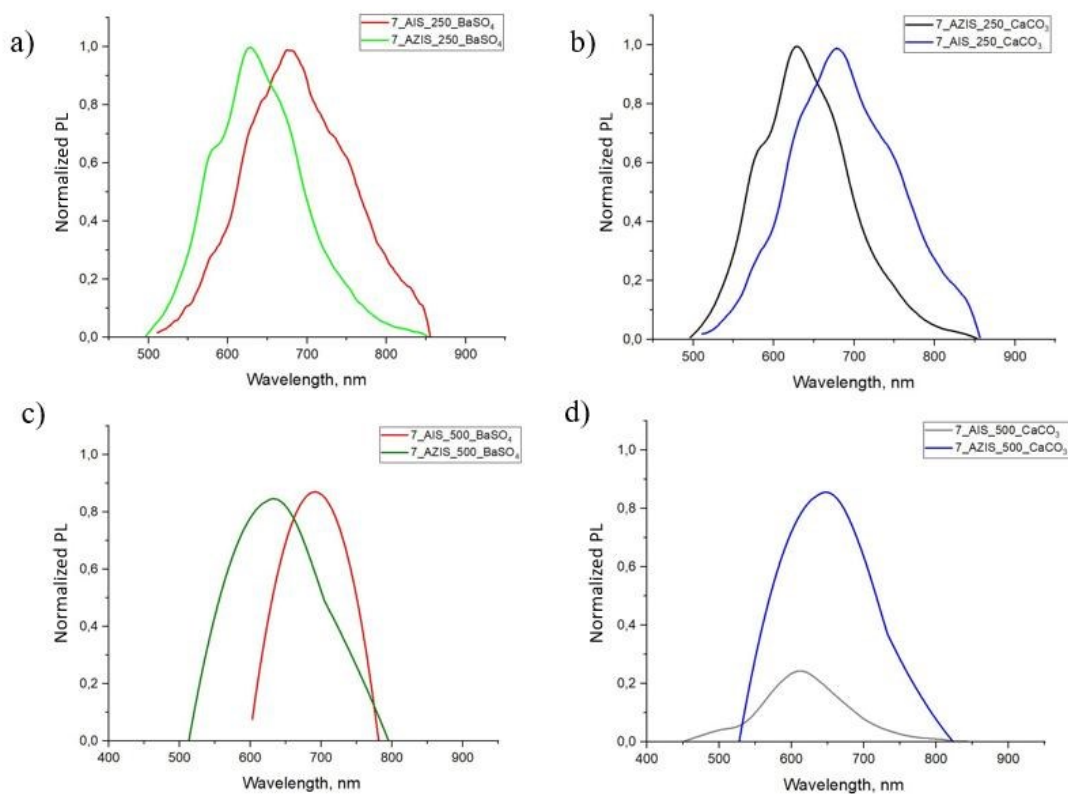


Рис. 3.5 Спектри порівняння інтегральної інтенсивності ФЛ для композитів: а) 7_AIS_250_BaSO₄ та 7_AZIS_250_BaSO₄; б) 7_AIS_250_CaCO₃ та 7_AZIS_250_CaCO₃; в) 7_AIS_500_BaSO₄ та 7_AZIS_500_BaSO₄; г) 7_AIS_500_CaCO₃ та 7_AZIS_500_CaCO₃ виміряні при кімнатній температурі

На рис. 3.5 (г) червоне зміщення піку випромінювання для 7_AIS_500_CaCO₃ порівняно з 7_AZIS_500_CaCO₃ сталося через те, що полярне середовище води, ймовірно вплинуло на рекомбінацію електронно-діркових пар. Також, це явище, пов'язане зі збільшенням концентрації квантових точок та матриці, тим самим і діелектричної проникності навколишнього середовища при включенні в солі. Однак, по відношенню до вихідних 7_AIS_250_BaSO₄ та 7_AZIS_250_BaSO₄ (рис. 3.5, а), 7_AIS_500_BaSO₄ та 7_AZIS_500_BaSO₄ (рис. 3.5 в), 20_AIS_250_CaCO₃ та 20_AZIS_250_CaCO₃ (рис. 3.5, б) ми спостерігаємо чітко виражений батохромний зсув при збільшенні кількості матриці, що не залежить від кількості срібла (рис. 3.6, а-г).

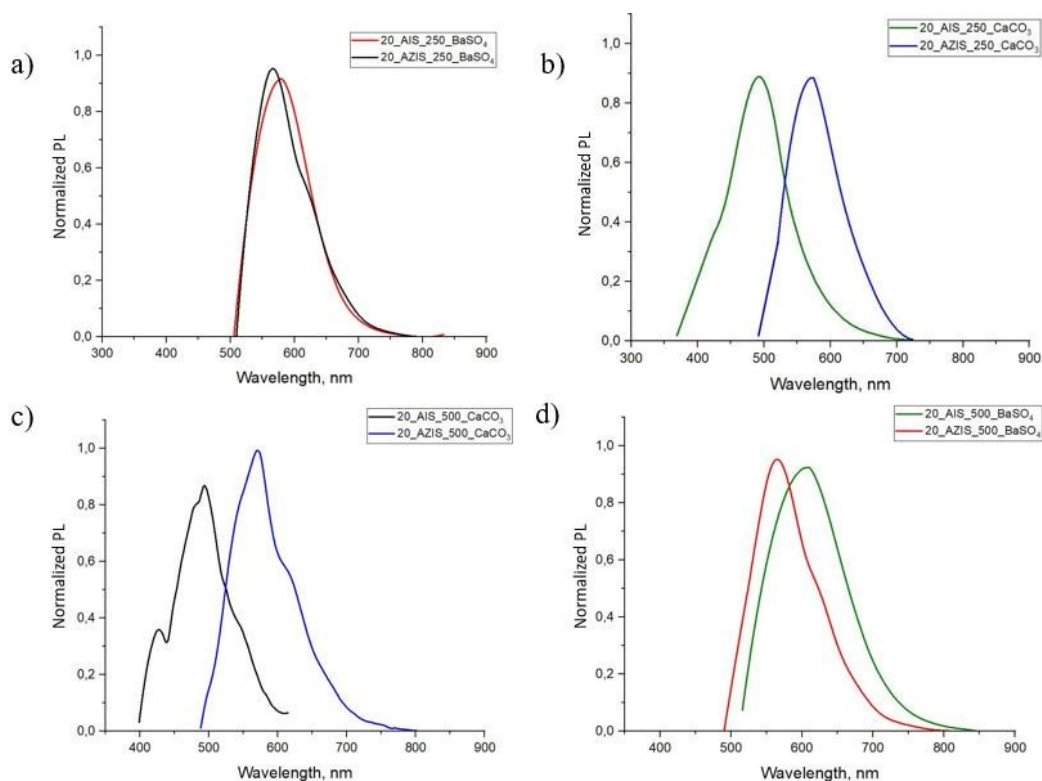


Рис. 3.6 Спектри порівняння інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції для композитів: а) 20_AIS_250_BaSO₄ та 20_AZIS_250_BaSO₄; б) 20_AIS_250_CaCO₃ та 20_AZIS_250_CaCO₃; в) 20_AIS_500_BaSO₄ та 20_AZIS_500_BaSO₄; г) 20_AIS_500_CaCO₃ та 20_AZIS_500_CaCO₃, виміряні при кімнатній температурі

Відомо, що катіони Zn^{2+} можуть адсорбуватися карбонатом кальцію завдяки їх ізоморфізму [1; 61; 75]. Ймовірно, що таке явище має місце під час допування Zn^{2+} КТ, що призводить до ослаблення Zn-зв'язків, чи до появи Zn-вакансій, які діють як глибокі пастки для носіїв заряду, зменшуючи їх доступність для випромінювальної рекомбінації. Крім того, через присутність Zn^{2+} ми не можемо виключити часткової появи на поверхні $ZnCO_3$ або його гідроксипохідних, які діють як додаткова захисна оболонка.

При впровадженні CdTe в матриці BaSO₄ [97] та CdZnTe в матриці CaCO₃ [36], дослідники спостерігали зсув в червону область довжин хвиль, що суттєво суперечить отриманим нами зразкам. Прикладом четвертинних КТ у літературі є КТ Cu-Zn-In-S/ZnS, вбудовані в буру [118], де дослідники

спостерігали лише невелике червоне зміщення, яке вони пов'язують з реабсорбцією фотонів високої енергії та зміною діелектричної проникності оточуючого середовища. Також, прикладом є AgInS_2 , $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ (ядро-оболонка), $\text{AgInS}_2:\text{Cu}$ всередині захисної матриці CaCO_3 зі збереженням оптичних властивостей КТ [22], де дослідники спостерігають незначний батохромний зсув при впровадженні КТ в матриці CaCO_3 . Також, вони стверджують, що ZnS -оболонка на КТ може частково реагувати з матрицею CaCO_3 і створювати дефекти, пов'язані з Zn (звисяючі зв'язки Zn , вакансії Zn), які мають здатність діяти як невідпромінювальні канали та зменшувати термін ФЛ КТ [22].

Спектри збудження двох компонентів ФЛ AIS, AZIS перекриваються (рис. 3.5-3.6), ймовірно, через те, що високоенергетична і низькоенергетична компоненти ФЛ походять від двох фрагментів КТ, що відрізняються не розмірами, а кристалічною структурою. Можливим поясненням цього є утворення деякої кількості КТ з кубічної фази AgIn_5S_8 на додаток до тетраедричної AgInS_2 . Відомо, що збільшення вмісту In в нанокристалі (НК) призводить до зміщення як краю поглинання, так і спектра ФЛ у бік менших довжин хвиль [115]. Більше того, у випадку утворення чистої кубічної фази з високим вмістом виникає чіткий стрибок на спектрах поглинання [115]. Цим можна пояснити результати досліджень ФЛ, припустивши, що високоенергетична компонента ФЛ належить до кубічних НЧ, а низькоенергетична - до халькопіритних наночастинок (НЧ).

Включення КТ AIS та AZIS у кристали йонних матриць не показало жодних ознак агрегації КТ, про що свідчить синій зсув максимумів ФЛ (рис. 3.3, а-б; 3.4-3.6). Гіпсохромний зсув смуги фотолюмінесценції КТ після переходу з води на матрицю викликаний зменшенням резонансної передачі енергії Ферстера, впливом матриці та процесом травлення КТ. Подібні припущення висунули автори [119], де при включення КТ CdTe/CdS у кристали калій дигідрофосфату, подібно до наших композитів, не

спостерігали жодних ознак агрегації КТ та спостерігався характерний гіпсохромний зсув.

Рис. 3.3, а-б та 3.4-3.6 дозволяють порівняти спектри ФЛ композитів зі спектрами вихідних колоїдних розчинів. Слід зауважити, що взаємодія КТ у розчині вища, тому резонансна передача енергії більша. При приготуванні композитів, виходить, що ми розбавляємо розчин КТ у 1,5-2 рази, що призводить до гіпсохромного зсуву спектрів ФЛ. Це проявляється завдяки меншій концентрації КТ і фіксованій відстані між частинками. Також, не слід відкидати варіант, де матриці мають вплив на швидкість рекомбінації та енергію екситонів КТ. Енергетичний зсув після перенесення квантових точок з води на матриці і CaCO_3 та BaSO_4 зумовлені відповідним зменшенням глибини потенційних ям для електрона та дірки. Всі ці ефекти будуть сприяти гіпсохромному зсуву.

3.4 Скануюча електронна мікроскопія (SEM), енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX) композитів наночастинок AgInS_2 (AIS), AgInS_2 легованих Zn^{2+} (AZIS) та впроваджених в матриці барій сульфату та кальцій карбонату

Для вивчення морфології поверхні синтезованих композитів використовували SEM-зображення (рис. 3.7-3.10). Зображення композитів (рис. 3.7-3.10, а,с) демонструють рівномірну поверхню для AZIS впроваджених у матриці BaSO_4 та CaCO_3 . Готові композити мають форму сфери (рис. 3.7-3.10, а,с), подібну до композитів з вуглецевих наноточок, інкапсульованих у матриці BaSO_4 [61].

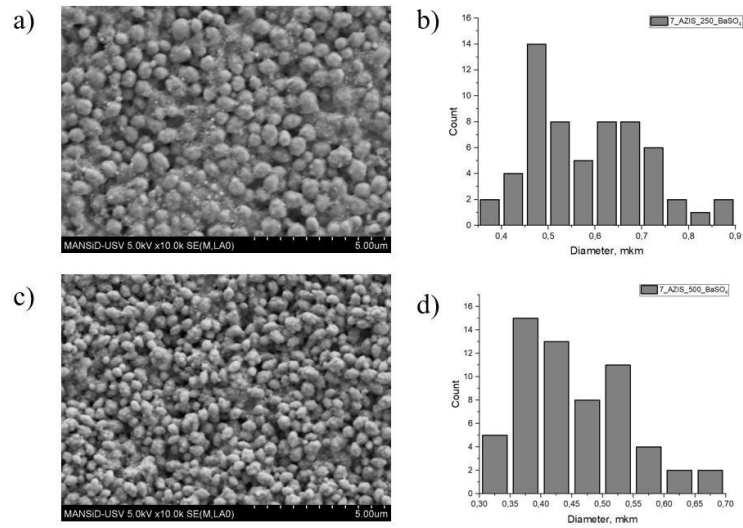


Рис. 3.7 а) SEM зображення для композитів 7_AZIS_250_BaSO₄; б) гістограма розподілу розмірів композитів 7_AZIS_250_BaSO₄; в) SEM зображення для композитів 7_AZIS_500_BaSO₄; г) гістограма розподілу розмірів композитів 7_AZIS_500_BaSO₄

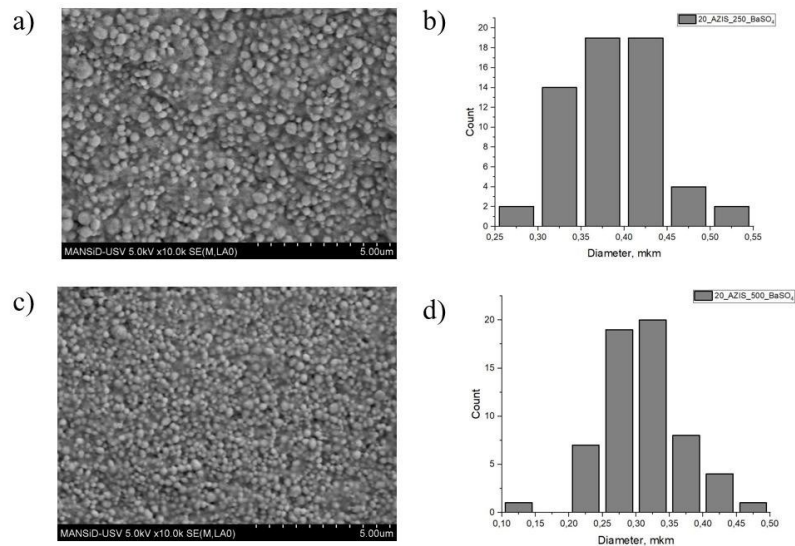


Рис. 3.8 а) SEM зображення для композитів 20_AZIS_250_BaSO₄; б) гістограма розподілу розмірів композитів 20_AZIS_250_BaSO₄; в) SEM зображення для композитів 20_AZIS_500_BaSO₄; г) гістограма розподілу розмірів композитів 20_AZIS_500_BaSO₄

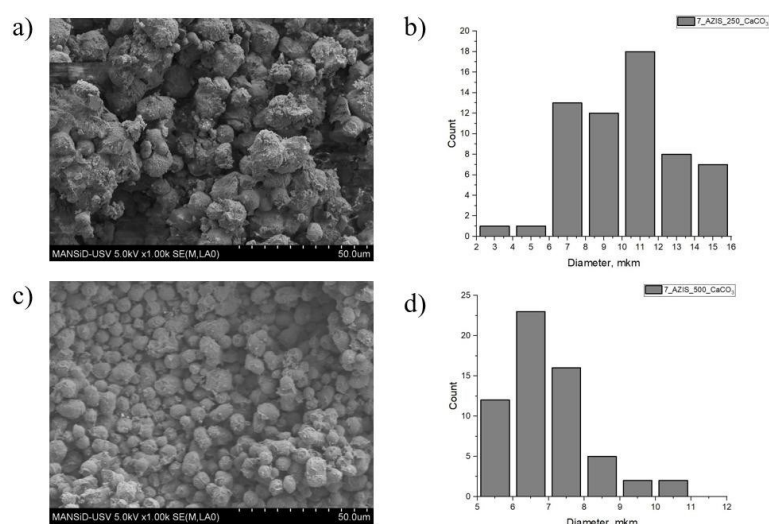


Рис. 3.9 а) SEM зображення для композитів 7_AZIS_250_CaCO₃; б) гістограма розподілу розмірів композитів 7_AZIS_250_CaCO₃; в) SEM зображення для композитів 7_AZIS_500_CaCO₃; г) гістограма розподілу розмірів композитів 7_AZIS_500_CaCO₃

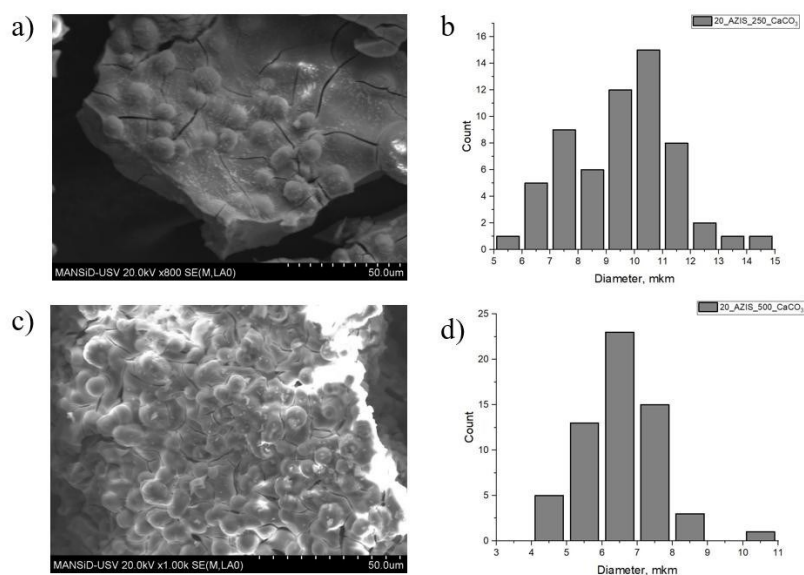


Рис. 3.10 а) SEM зображення для композитів 20_AZIS_250_CaCO₃; б) гістограма розподілу розмірів композитів 20_AZIS_250_CaCO₃; в) SEM зображення для композитів 20_AZIS_500_CaCO₃; г) гістограма розподілу розмірів композитів 20_AZIS_500_CaCO₃

Композити 7_AZIS_250_BaSO₄ дорівнюють 0,59 мкм, 7_AZIS_500_BaSO₄ дорівнюють 0,45 мкм, 20_AZIS_250_BaSO₄ дорівнюють 0,39 мкм, 20_AZIS_500_BaSO₄ дорівнюють 0,31 мкм. Композити 7_AZIS_250_CaCO₃ дорівнюють 10,29 мкм, 7_AZIS_500_CaCO₃ дорівнюють 6,97 мкм, 20_AZIS_250_CaCO₃ дорівнюють 9,46 мкм, 20_AZIS_500_CaCO₃ дорівнюють 6,55 мкм (таблиця 3.1). З попередньо наведених даних, робимо висновки, що діаметр (AZIS_BaSO₄) в 10 разів менший, ніж AZIS_CaCO₃ [61].

Таблиця 3.1

Таблиця зведених результатів SEM-зображення композитів, оброблених за допомогою ImageJ та порохіваних, за допомогою OriginPro програм.

Композити 7_AZIS_250_BaSO₄, 7_AZIS_500_BaSO₄, 20_AZIS_250_BaSO₄, 20_AZIS_500_BaSO₄ та 7_AZIS_250_CaCO₃, 7_AZIS_500_CaCO₃, 20_AZIS_250_CaCO₃, 20_AZIS_500_CaCO₃

Композити N _{заг} = 50	Середнє значення діаметрів, мкм	Стандартне відхилення	Мінімум	Максимум
7_AZIS_250_BaSO ₄	0,59	0,12	0,34	0,87
7_AZIS_500_BaSO ₄	0,45	0,09	0,31	0,66
20_AZIS_250_BaSO ₄	0,39	0,05	0,29	0,54
20_AZIS_500_BaSO ₄	0,31	0,06	0,14	0,46
7_AZIS_250_CaCO ₃	10,29	2,71	2,95	15,72
7_AZIS_500_CaCO ₃	6,97	1,23	5,28	10,95
20_AZIS_250_CaCO ₃	9,46	1,87	5,34	14,02
20_AZIS_500_CaCO ₃	6,55	1,07	4,07	10,46

При порівнянні композитів 7_AZIS та 20_AZIS, на основі матриці BaSO_4 , бачимо, що чим більший вміст срібла, тим більший розмір частинок композитів (таблиця 3.1). Аналогічна закономірність спостерігається і для 7_AZIS та 20_AZIS, вбудованих у матриці CaCO_3 . З таблиці 3.1 бачимо, що зі збільшенням вмісту матриць, розмір частинок композитів зменшується.

Присутність осаджених наночастинок AIS та AZIS підтвердили за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX). Аналіз EDX показує наявність срібла та інших елементів, що підтверджує склад AIS, AZIS, та їх рівномірне впровадження їх у матриці BaSO_4 та CaCO_3 (рис. 3.11-3.26).

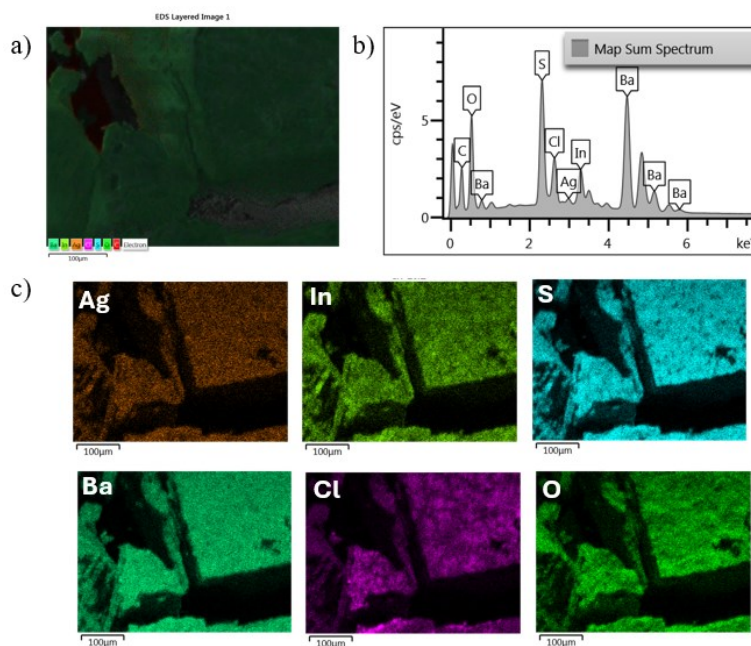


Рис. 3.11 а) EDX-зображення; б) картографічний сумарний спектр; в) елементний розподіл типового поперечного перерізу композитів 7_AIS_250_ BaSO_4

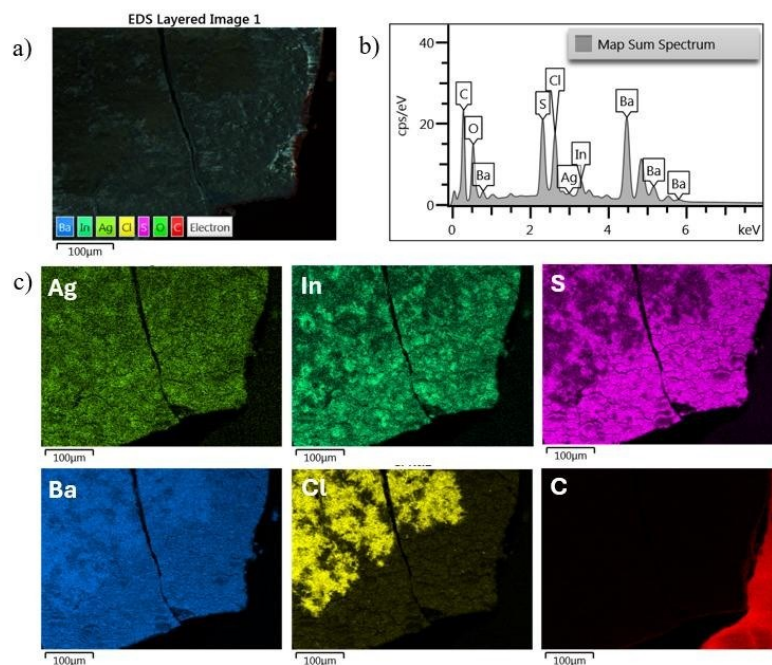


Рис. 3.12 а) EDX-зображення; б) картографічний сумарний спектр; в) елементний розподіл типового поперечного перерізу композитів 7_AIS_500_BaSO₄

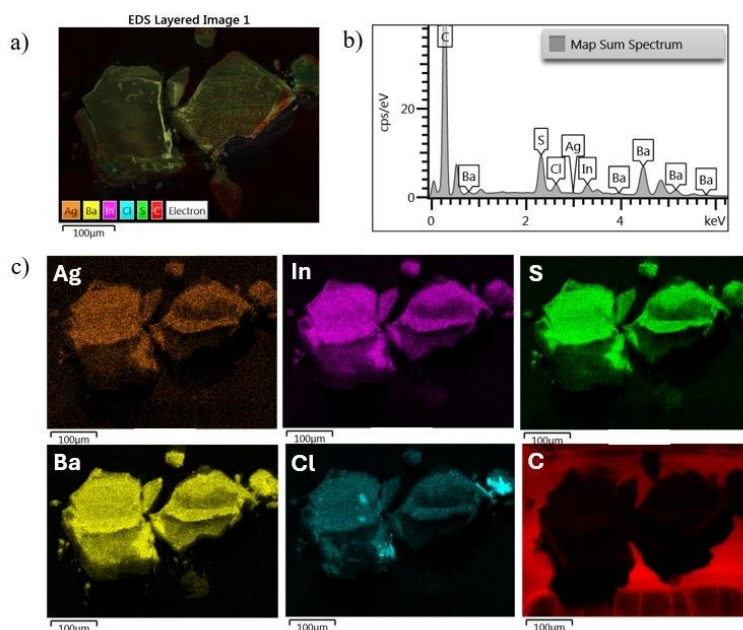


Рис. 3.13 а) EDX-зображення; б) картографічний сумарний спектр; в) елементний розподіл поперечного перерізу композитів 20_AIS_250_BaSO₄

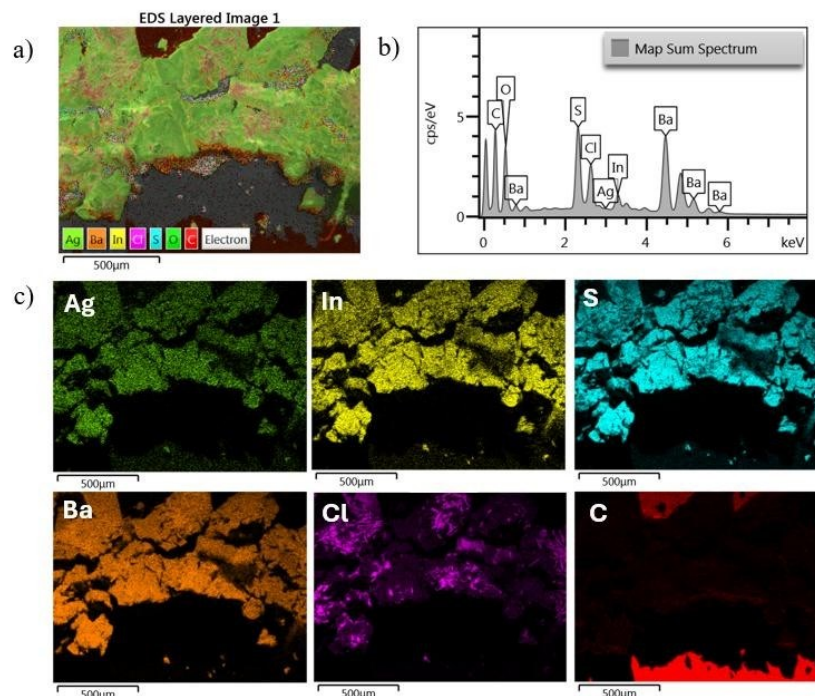


Рис. 3.14 а) EDX-зображення; б) картографічний сумарний спектр; в) елементний розподіл типового поперечного перерізу композитів 20_AIS_500_BaSO₄

За допомогою зображення спектрів EDX та картування елементів (рис. 3.11-3.18) показано, що ми отримали однорідний шар AIS, вбудований у матрицю BaSO₄ та CaCO₃. З рисунків видно, що відбувся рівномірний розподіл AIS по поверхні матриць. Більше того, оскільки ми спостерігаємо рівномірну поверхню композитів, отже, характерним є саме процес епітаксійного осадження. Також, (рис. 3.15, в) ми бачимо, що протийони Cl⁻ та Na⁺, беруть участь в утворенні кристалів NaCl.

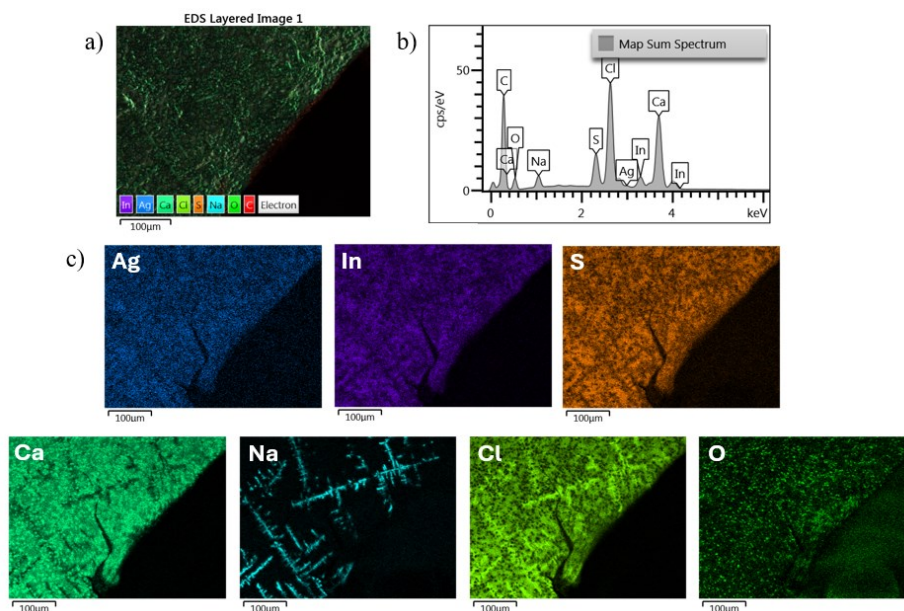


Рис. 3.15 а) EDX-зображення; б) картографічний сумарний спектр; в) розподіл елементів поперечного перерізу композитів 7_AIS_250_CaCO₃ з утворенням кристалів NaCl.

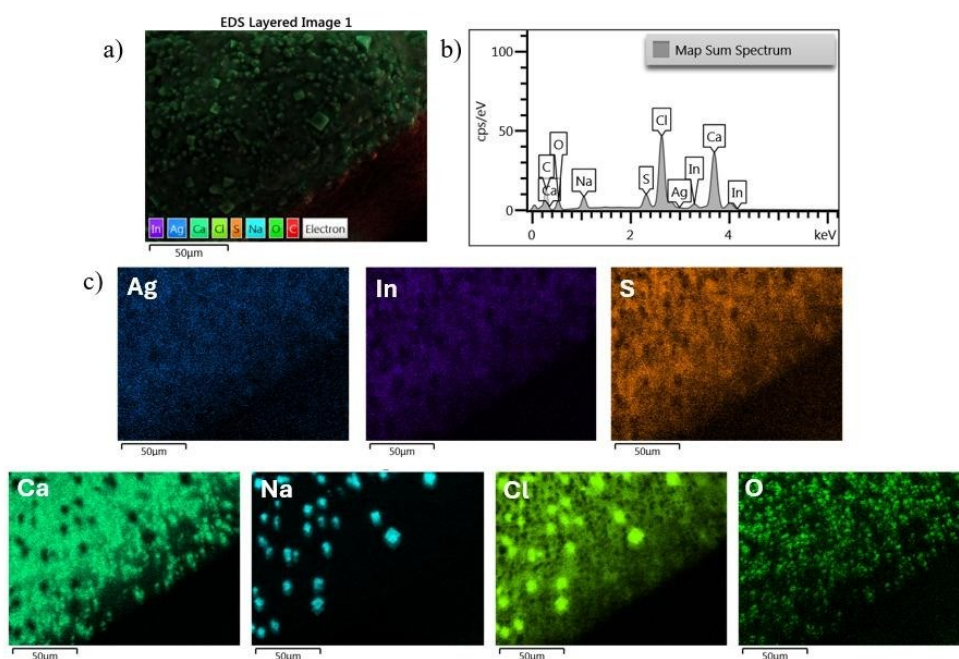


Рис. 3.16 а) EDX-зображення; б) картографічний сумарний спектр; в) розподіл елементів поперечного перерізу композитів 7_AIS_500_CaCO₃

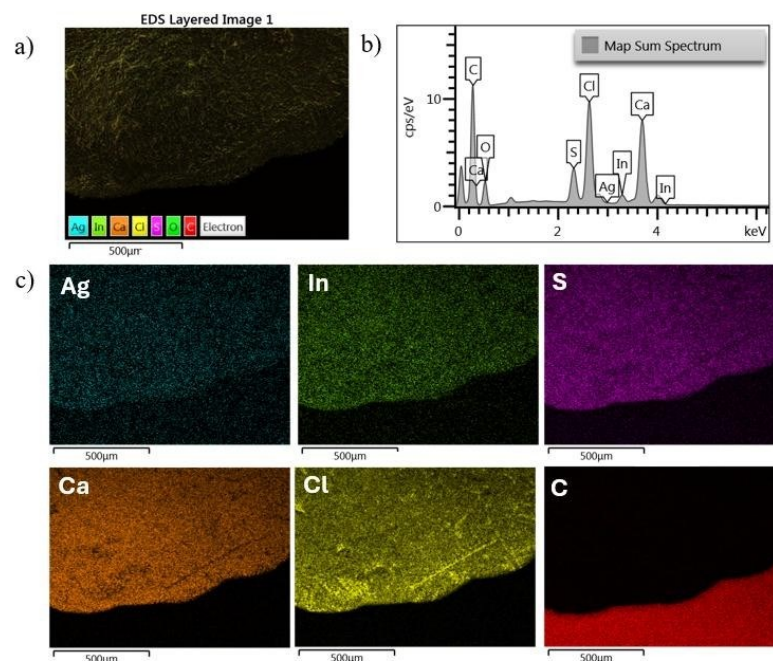


Рис. 3.17 а) EDX-зображення; б) картографічний сумарний спектр; в) розподіл елементів поперечного перерізу композитів 20_AIS_250_CaCO₃

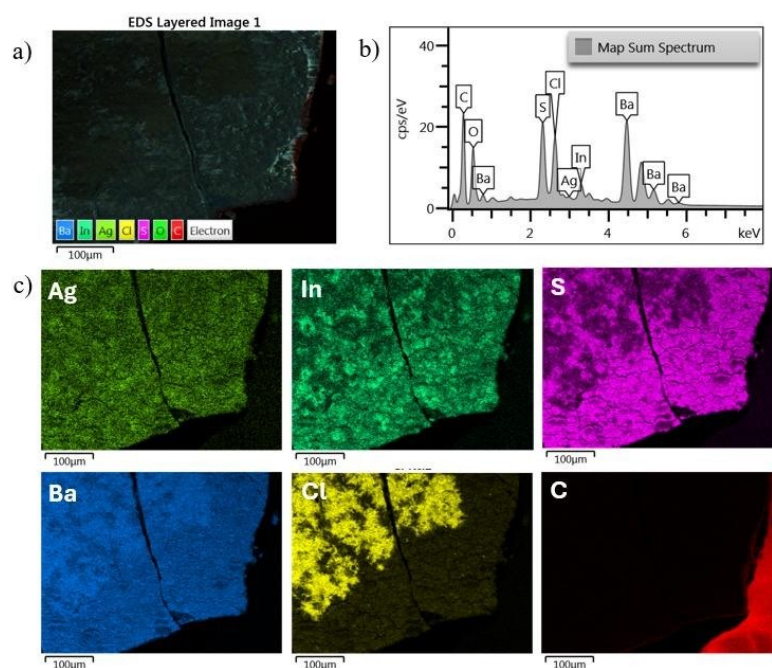


Рис. 3.18 а) а) EDX-зображення; б) картографічний сумарний спектр; в) розподіл елементів поперечного перерізу композитів 20_AIS_500_CaCO₃

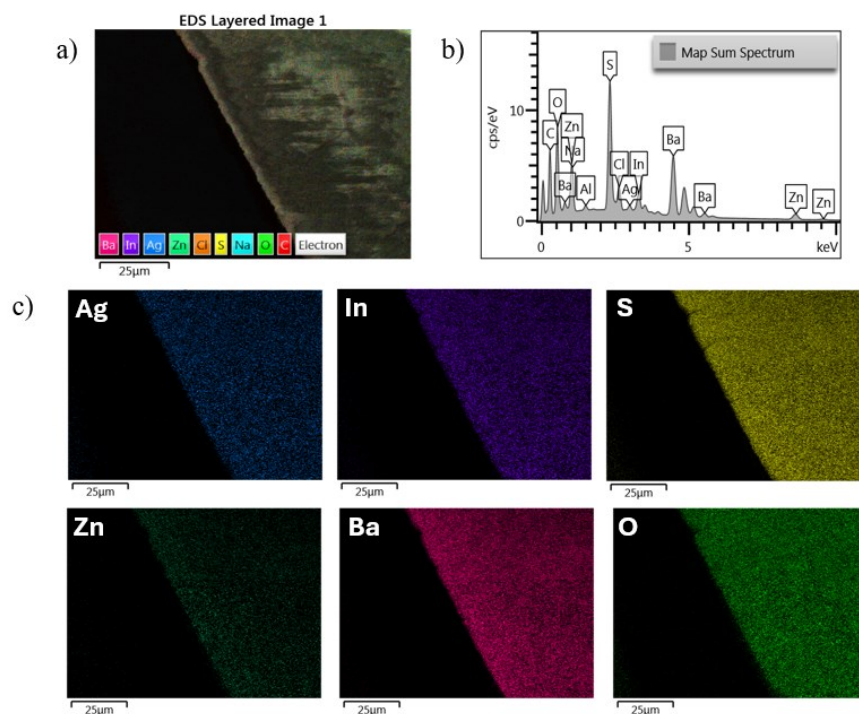


Рис. 3.19 а) EDX-зображення; б) картографічний сумарний спектр; в) елементний розподіл типового поперечного перерізу композитів 7_AZIS_250_BaSO₄

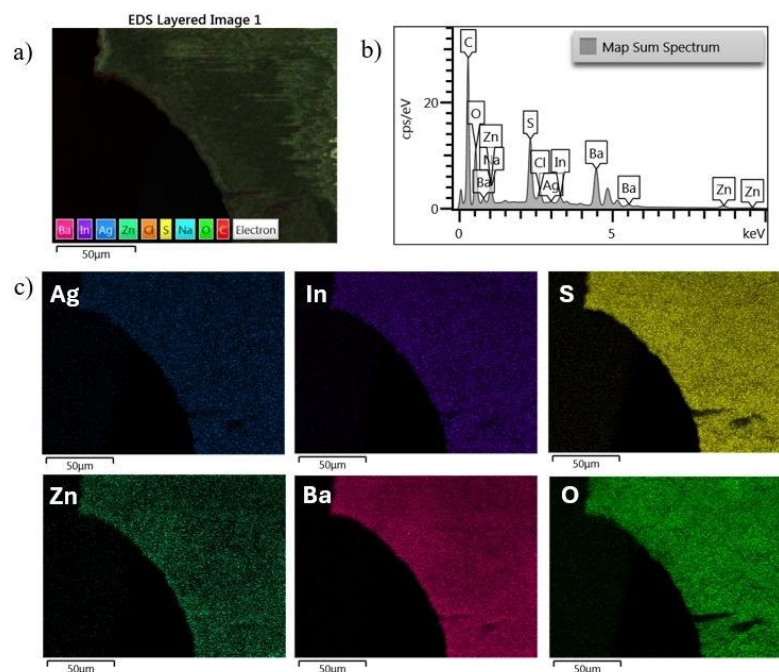


Рис. 3.20 а) EDX-зображення; б) картографічний сумарний спектр; в) елементний розподіл типового поперечного перерізу композитів 7_AZIS_500_BaSO₄

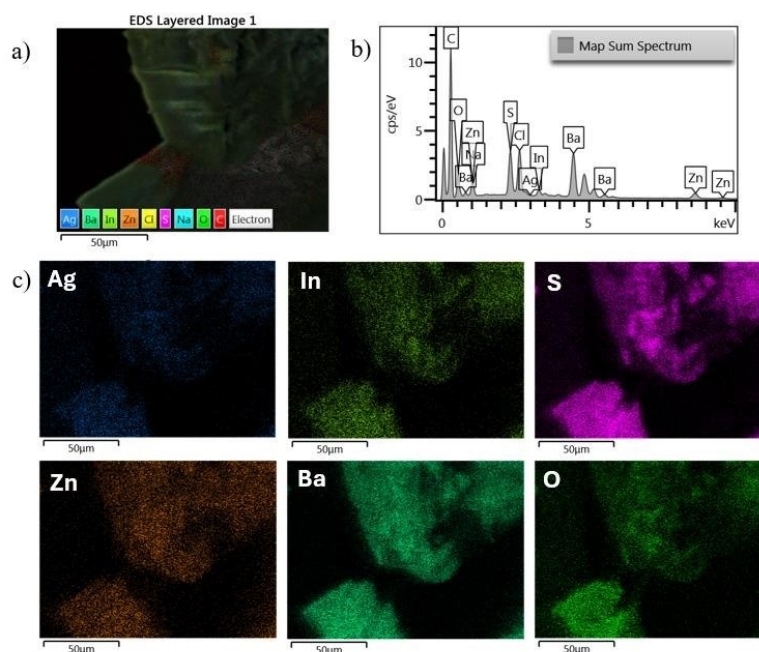


Рис. 3.21 а) EDX-зображення; б) картографічний сумарний спектр; в) елементний розподіл типового поперечного перерізу композитів 20_AZIS_250_BaSO₄

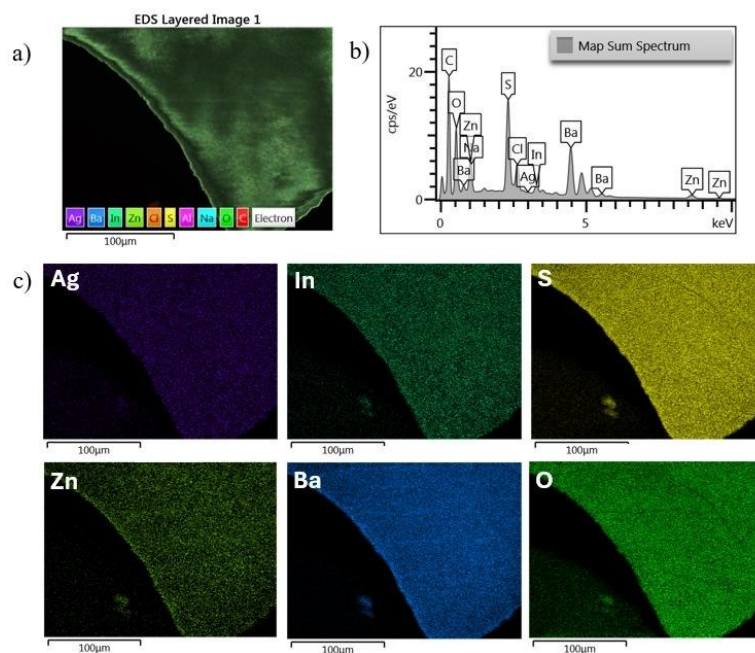


Рис. 3.22 а) EDX-зображення; б) картографічний сумарний спектр; в) елементний розподіл типового поперечного перерізу композитів 20_AZIS_500_BaSO₄

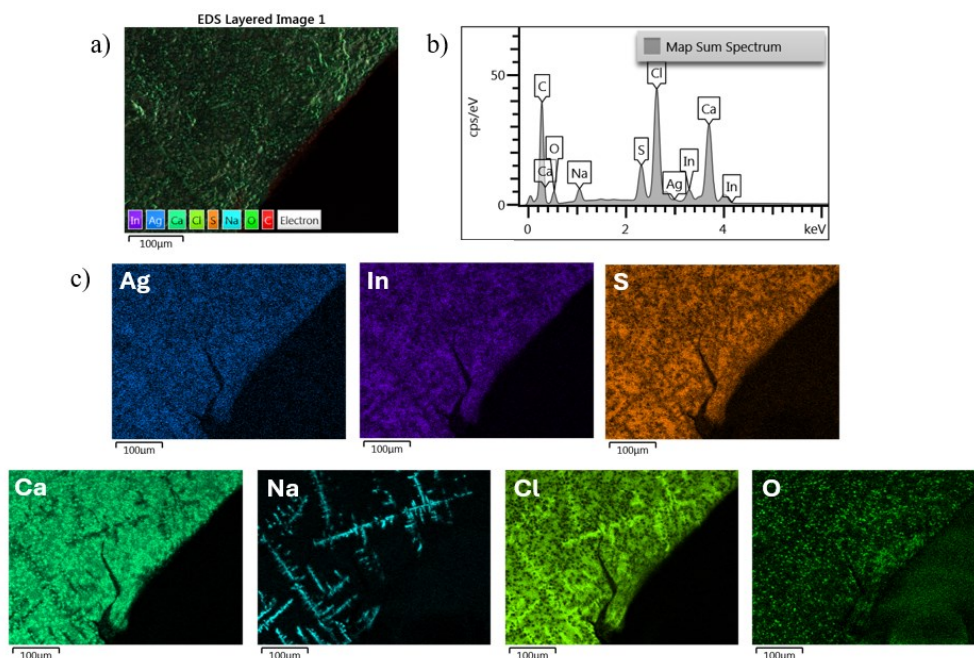


Рис. 3.23 а) EDX-зображення; б) картографічний сумарний спектр; в) розподіл елементів поперечного перерізу композитів 7_AZIS_250_CaCO₃ з утворенням кристалів NaCl.

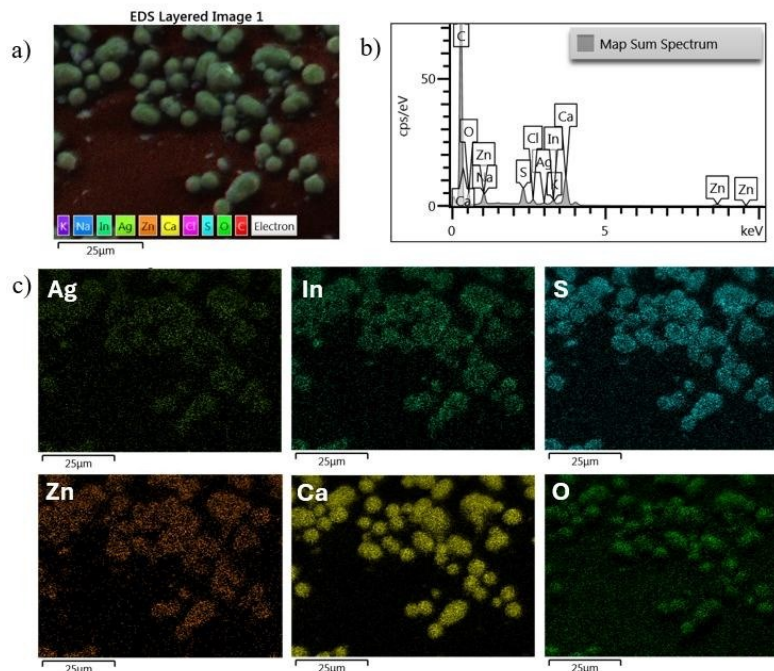


Рис. 3.24 а) EDX-зображення; б) картографічний сумарний спектр; в) розподіл елементів поперечного перерізу композитів 7_AZIS_500_CaCO₃

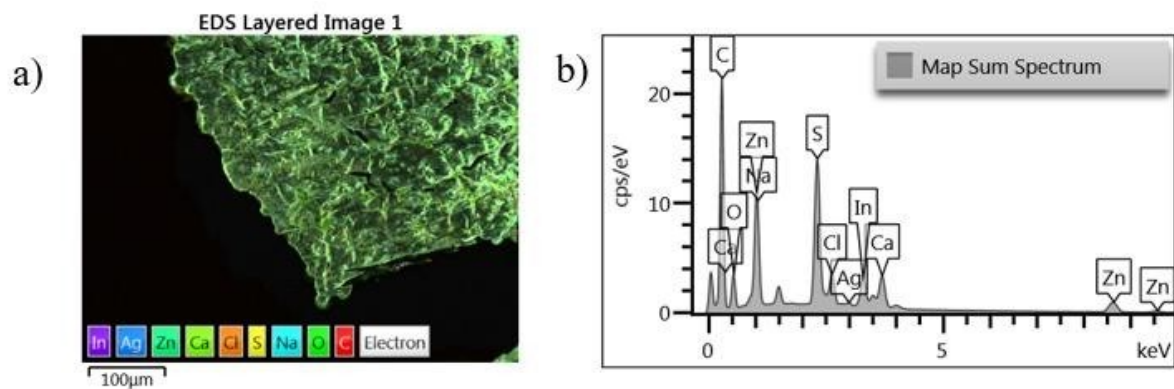


Рис. 3.25 а) EDX-зображення; б) картографічний сумарний спектр композитів 20_AZIS_250_CaCO₃

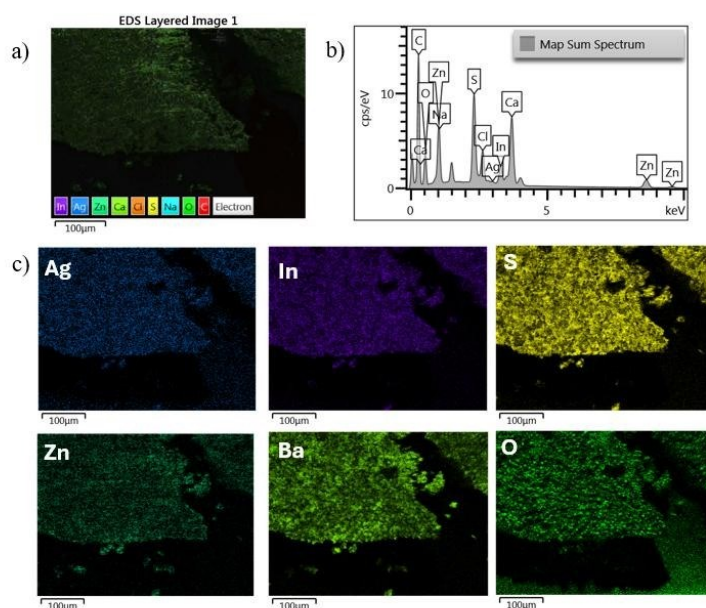


Рис. 3.26 а) EDX-зображення; б) картографічний сумарний спектр; в) розподіл елементів типового поперечного перерізу композитів 20_AZIS_500_CaCO₃

За допомогою візуалізації спектру EDX та картування елементів (рис. 3.19-3.26) показано, що ми отримали однорідний шар AZIS, вбудований у матриці BaSO₄ та CaCO₃. З рисунків видно, що відбувся рівномірний розподіл AZIS по поверхні матриць із досягненням ефективного транспорту носіїв заряду.

Співвідношення [Ag]:[In]:[S], в матриці BaSO₄ та CaCO₃, має істотно різне масове співвідношення Сульфуру для 7_AIS впроваджених у матрицю BaSO₄ ([Ag]:[In]:[S]:[Ba] (250) = 1:5:5:26) та ([Ag]:[In]:[S]:[Ba] (500) = 1:5:7:38); на відміну від AIS впроваджених у матрицю CaCO₃ ([Ag]:[In]:[S]:[Ca] (250) = 1:5:4:15) та ([Ag]:[In]:[S]:[Ca] (500) = 1:5:4:28) (таблиці 3.2-3.3). Очевидно, що це зумовлено наявністю додаткового Сульфуру у BaSO₄, масове співвідношення якого зростає зі збільшення BaSO₄.

Таблиця 3.2

Співвідношення [Ag]:[In]:[S]:[Ba] при введенні в матрицю BaSO₄ з різною кількістю вихідних речовин, необхідних для приготування матриць

а) взятих по 250 мкл; б) взятих по 500 мкл

а)

7_AIS_250_BaSO ₄			
Елемент	Виявлена концентрація	W, %	RSD, %
Ag	5,84	1,54	0,03
In	31,46	7,28	0,03
S	34,37	8,26	0,02
Ba	157,31	39,49	0,07
Total			100%
[Ag]:[In]:[S]:[Ba]= 1:5 :5 :26			

б)

7_AIS_500_BaSO ₄			
Елемент	Виявлена концентрація	W, %	RSD, %
Ag	13,73	0,82	0,01
In	69,27	3,68	0,01
S	100,24	5,31	0,01
Ba	541,5	31,35	0,04
Total			100%
[Ag]:[In]:[S]:[Ba] = 1:5 :7:38			

Стосовно AIS впроваджених у матрицю CaCO₃, ми спостерігаємо однакове співвідношення Сульфуру, при збільшенні CaCO₃, однак кількість Сульфуру є більшою, ніж очікувалося зі стехіометричного складу КТ. Це пояснюється тим, що при синтезі AIS використовували тіогліколеву кислоту, яка теж містить Сульфур. Однак для всіх чотирьох зразків ми спостерігали незмінне масове співвідношення [Ag]:[In], що підтверджує синтез саме AgInS₂, та рівномірне впровадження їх у матриці йонних солей (таблиці 3.2-3.3).

Таблиця 3.3

Співвідношення [Ag]:[In]:[S]:[Ca] при введенні в матрицю CaCO_3 з різною кількістю вихідних речовин, необхідних для приготування матриць

а) взятих по 250 мкл; б) взятих по 500 мкл

а)

7_AIS_250_ CaCO_3			
Елемент	Виявлена концентрація	W, %	RSD, %
Ag	13,28	0,65	0,01
In	75,63	3,41	0,01
S	71,86	2,71	0,01
Ca	238,43	9,65	0,02
Total			100%
[Ag]:[In]:[S]:[Ca] = 1:5:4:15			

б)

7_AIS_500_ CaCO_3			
Елемент	Виявлена концентрація	W, %	RSD, %
Ag	8,26	0,62	0,02
In	48,39	3,33	0,02
S	43,99	2,5	0,01
Ca	285,33	17,47	0,05
Total			100%
[Ag]:[In]:[S]:[Ca] = 1:5 :4 :28			

Таблиця 3.4

Співвідношення [Ag]:[Zn]:[In]:[S]:[Ba] при введенні в матрицю BaSO_4 з різною кількістю вихідних речовин, необхідних для приготування матриць

а) взятих по 250 мкл; б) взятих по 500 мкл

а)

7_AZIS_250_ BaSO_4			
Елемент	Виявлена концентрація	W, %	RSD, %
Zn	21,72	3,42	0,05
Ag	8,59	1,41	0,04
In	27,46	4,02	0,04
S	62,23	8,97	0,04
Ba	142,33	22,78	0,1
Total			100%
[Ag]: [Zn]:[In]:[S]:[Ba]= 1:3 :3:6:16			

б)

7_AZIS_500_ BaSO_4			
Елемент	Виявлена концентрація	W, %	RSD, %
Zn	18,61	1,66	0,03
Ag	6,7	0,58	0,02
In	21,20	1,65	0,02
S	63,83	4,78	0,02
Ba	182,05	15,85	0,05
Total			100%
[Ag]: [Zn]:[In]:[S]:[Ba] = 1:3 :3:8:27			

З таблиць 3.4-3.5, видно, що співвідношення [Ag]:[Zn]:[In]:[S], в матриці BaSO_4 та CaCO_3 , має істотно різне масове співвідношення Сульфуру

для 7_AZIS впроваджених у матрицю BaSO₄ ([Ag] [Zn]:[In]:[S]:[Ba] (250) = 1:3:3:6:16) та ([Ag]:[Zn]:[In]:[S]:[Ba] (500) = 1:3:3:8:27), однак, як і для композитів AIS, вміст Сульфуру більший, ніж очікувалося. Для зразків 7_AZIS впроваджених у матрицю CaCO₃ ([Ag]:[Zn]:[In]:[S]:[Ca] (250) = 1:3:3:3:3) та ([Ag]:[Zn]:[In]:[S]:[Ca] (500) = 1:4:3:3:8), кількість Сульфуру є однаковою (таблиця 3.5).

Таблиця 3.5

Співвідношення [Ag]:[Zn]:[In]:[S]:[Ca] при введенні в матрицю CaCO₃ з різною кількістю вихідних речовин, необхідних для приготування матриць

а) взятих по 250 мкл; б) взятих по 500 мкл

а)

7_AZIS_250_CaCO ₃			
Елемент	Виявлена концентрація	W, %	RSD, %
Zn	92,49	10,71	0,06
Ag	26,45	3,1	0,03
In	77,32	8,20	0,04
S	83,63	8,18	0,03
Ca	107,78	10,32	0,04
Total			100%
[Ag]: [Zn]:[In]:[S]:[Ca] = 1:3:3:3:3			

б)

7_AZIS_500_CaCO ₃			
Елемент	Виявлена концентрація	W, %	RSD, %
Zn	28,66	1,67	0,02
Ag	8,84	0,45	0,01
In	24,89	1,19	0,01
S	32,74	1,41	0,01
Ca	82,25	3,61	0,01
Total			100%
[Ag]: [Zn]:[In]:[S]:[Ca] = 1:4:3:3 :8			

Як і для композитів AIS, так і для AZIS, впроваджених у матриці BaSO₄, більша кількість Сульфуру зумовлена наявністю Сульфуру у BaSO₄, масове співвідношення якого зростає зі збільшенням кількості матриці BaSO₄ (таблиці 3.2; 3.4; 3.6).

Щодо AZIS, введеного в матрицю CaCO₃, ми спостерігаємо таке ж співвідношення Сульфуру (таблиця 3.5), зі збільшенням CaCO₃, але кількість Сульфуру всеодно є більшою, ніж очікувалося. Це пояснюється тіогліколевою кислотою, до складу якої також входить Сульфур, з якої були синтезовані AZIS.

Також слід зазначити, що при введенні в матрицю 7_AIS співвідношення [Ag]:[In] становить 1:5 (таблиці 3.2-3.3) та для зразків з меншим вмістом срібла 1:11 (таблиці 3.6-3.7) і не залежить від типу матриць (BaSO_4 або CaCO_3) та їх кількості.

Таблиця 3.6

Співвідношення [Ag]:[In]:[S]:[Ba] при введенні в матрицю BaSO_4 з різною кількістю вихідних речовин, необхідних для приготування матриць

а) взятих по 250 мкл і б) взятих по 500 мкл

а)

20_AIS_250_ BaSO_4			
Елемент	Виявлена концентрація	W, %	RSD, %
Ag	3,22	0,26	0,01
In	35,76	2,63	0,01
S	45,86	3,18	0,01
Ba	175,41	14,76	0,03
Total			100%
[Ag]:[In]:[S]:[Ba]= 1:11:12:57			

б)

20_AIS_500_ BaSO_4			
Елемент	Виявлена концентрація	W, %	RSD, %
Ag	1,06	0,33	0,02
In	12,88	3,55	0,02
S	21,82	6,0	0,01
Ba	102,05	30,64	0,05
Total			100%
[Ag]:[In]:[S]:[Ba] = 1:11:18:93			

Після легування катіонами Цинку, ті ж композити, тобто вже AZIS, введені в аналогічні матриці, мали значно менший вміст Індію, а саме 1:3 (таблиці 3.4-3.5), а тому можна вважати, що маємо часткову заміну Індію на Цинк, а не утворення оболонки ZnS . Подібну тенденцію спостерігаємо і для 20_AZIS співвідношення Ag:In становить 1:8 (таблиці 3.8-3.9) і не залежить від типу матриць (BaSO_4 або CaCO_3) та їх кількості, а тому можна вважати, що при порівнянні композитів 7_AIS та 7_AZIS з композитами 20_AIS та 20_AZIS спостерігаємо часткову заміну Індію на Цинк, замість утворення оболонки ZnS .

Співвідношення [Ag]:[In]:[S]:[Ca] при введенні в матрицю CaCO_3 з різною кількістю вихідних речовин, необхідних для приготування матриць

а) взятих по 250 мкл; б) взятих по 500 мкл

а)

20_AIS_250_ CaCO_3			
Елемент	Виявлена концентрація	W, %	RSD, %
Ag	0,84	0,16	0,02
In	13,18	1,76	0,02
S	16,57	1,18	0,01
Ca	62,17	9,63	0,03
Total			100%
[Ag]:[In]:[S]:[Ca] = 1:11:7:60			

б)

20_AIS_500_ CaCO_3			
Елемент	Виявлена концентрація	W, %	RSD, %
Ag	1,04	0,21	0,02
In	12,57	2,33	0,02
S	9,01	1,49	0,01
Ca	81,26	13,66	0,03
Total			100%
[Ag]:[In]:[S]:[Ca] = 1:11:7:65			

Робимо висновки, що подібна тенденція характерна і для композитів 20_AIS та 20_AZIS. Також, як і для КТ 7_AIS та 7_AZIS для КТ 20_AIS та 20_AZIS, впроваджених у матриці BaSO_4 або CaCO_3 , ми спостерігаємо рівномірний розподіл КТ по поверхні матриць з утворенням рівномірної поверхні композитів, що утворилися за допомогою процесу епітаксійного осадження. На таку закономірність не впливає ні вміст срібла, а ні вміст матриці, чи її кількості, як зазначалося раніше. Отже, кількість срібла у квантових точках не впливає на загальну тенденцію формування композитів, що дає підтвердження стосовно утворення стабільних композитів.

Таблиця 3.8

Співвідношення [Ag]:[Zn]:[In]:[S]:[Ba] при введенні в матрицю BaSO₄ з різною кількістю вихідних речовин, необхідних для приготування матриць

а) взятих по 250 мкл; б) взятих по 500 мкл

а)

20_ AZIS _250_ Ba			
Елемент	Виявлена концентрація	W, %	RSD, %
Zn	16,31	3,66	0,05
Ag	0,53	0,12	0,02
In	6,86	1,36	0,03
S	16,75	3,21	0,02
Ba	85,23	18,73	0,08
Total			100%
[Ag]:[Zn]:[In]:[S]:[Ba]= 1:30:11:27:156			

б)

20_ AZIS _500_ Ba			
Елемент	Виявлена концентрація	W, %	RSD, %
Zn	23,30	2,19	0,03
Ag	2,46	0,23	0,02
In	23,18	1,95	0,02
S	76,91	6,22	0,02
Ba	198,18	18,38	0,06
Total			100%
[Ag]: [Zn]: [In]:[S]:[Ba]= 1:10:8:27:79			

Таблиця 3.9

Співвідношення [Ag]:[Zn]:[In]:[S]:[Ca] при введенні в матрицю CaCO₃ з різною кількістю вихідних речовин, необхідних для приготування матриць

а) взятих по 250 мкл і б) взятих по 500 мкл

а)

20_ AZIS _250_ CaCO ₃			
Елемент	Виявлена концентрація	W, %	RSD, %
Zn	40,94	5,1	0,05
Ag	4,98	0,6	0,02
In	41,03	4,38	0,04
S	71,26	6,8	0,03
Ca	21,54	2,07	0,02
Total			100%
[Ag]: [Zn]: [In]:[S]:[Ca] = 1:9:8:12:4			

б)

20_ AZIS _500_ CaCO ₃			
Елемент	Виявлена концентрація	W, %	RSD, %
Zn	36,03	5,5	0,05
Ag	3,45	0,5	0,02
In	29,66	3,97	0,03
S	49,56	5,97	0,03
Ca	56,19	6,75	0,03
Total			100%
[Ag]: [Zn]: [In]:[S]:[Ca]=1:11:8:12:14			

3.5 Раманівський аналіз композитів наночастинок AIS та AZIS, впроваджених в матриці барій сульфату та кальцій карбонату

За допомогою вимірювання спектрів комбінаційного розсіювання, ми дослідили оптичні властивості та морфологію наших квантових точок (КТ) впроваджених у матриці CaCO_3 та BaSO_4 (рис. 3.27-3.28). Виміряні спектри показують багатшу структуру та набагато краще співвідношення сигнал-шум, ніж для нестехіометричних КТ Ag-In-S [106].

У цьому підрозділі ми порівняли максимуми, що спостерігаються при коливанні зв'язків, які належать нашим зразкам із літературними даними інших дослідників [53; 105-107; 115; 121-124]. Наші зразки мають схожі основні характеристики, проте, є і відмінні - положення смуг та інтенсивність.

Так, максимум найнижчої частоти 129 см^{-1} для тонких плівок AgInS_2 [31] та 132 см^{-1} були зареєстровані з попередніх досліджень квантових точок AgInS_2 дослідниками [53; 103-107].

Дослідники [53] спостерігали піки в діапазоні 175 см^{-1} , однак вони зазначили, що цей пік є більш вираженим для КТ з вищим співвідношенням $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}]$; а отже, швидше за все, пов'язане з коливаннями зв'язку Ag-S [53]. Для наших AIS, ми цього не спостерігали (рис. 3.27-3.28), однак пік 171 см^{-1} був присутній для AZIS впроваджених у матрицю BaSO_4 (рис 3.27).

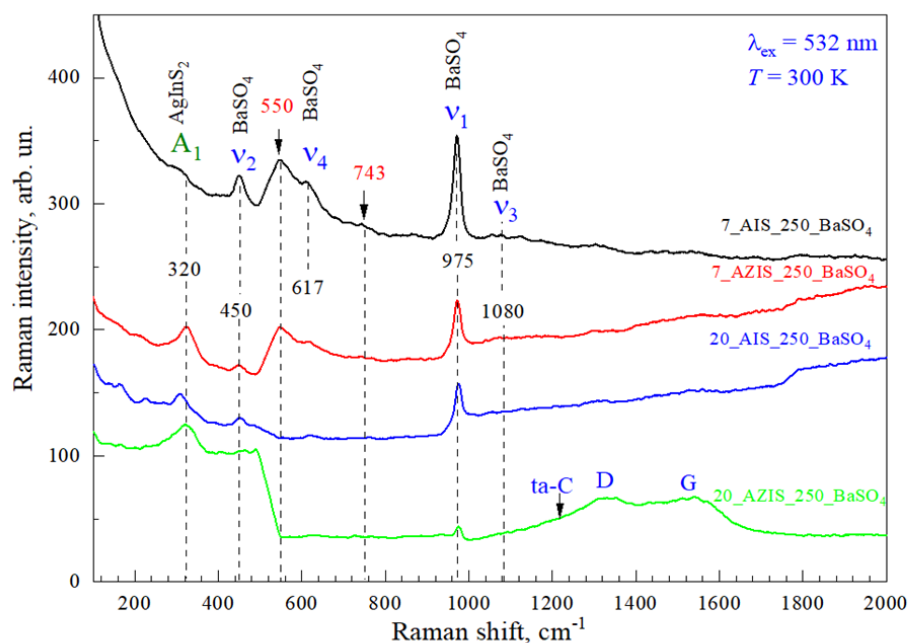


Рис. 3.27 Спектри комбінаційного розсіювання композитів порошку AIS_250_BaSO₄ нелегованого (1, 3) та легovanого Zn²⁺ (2, 4). Довжина хвилі збудження 532 нм.

Це може підтверджувати якраз легування КТ AIS Цинком, в результаті чого для зразків характерне впровадження Цинку в КТ AIS. Швидше за все, це може бути пов'язано зі зміною умов раманівського резонансу, спричиненого допінгом. Однак, для більш детального твердження потрібне цілеспрямоване дослідження наночастинок Ag–In–S:Zn з різним співвідношенням вмісту Zn–Ag.

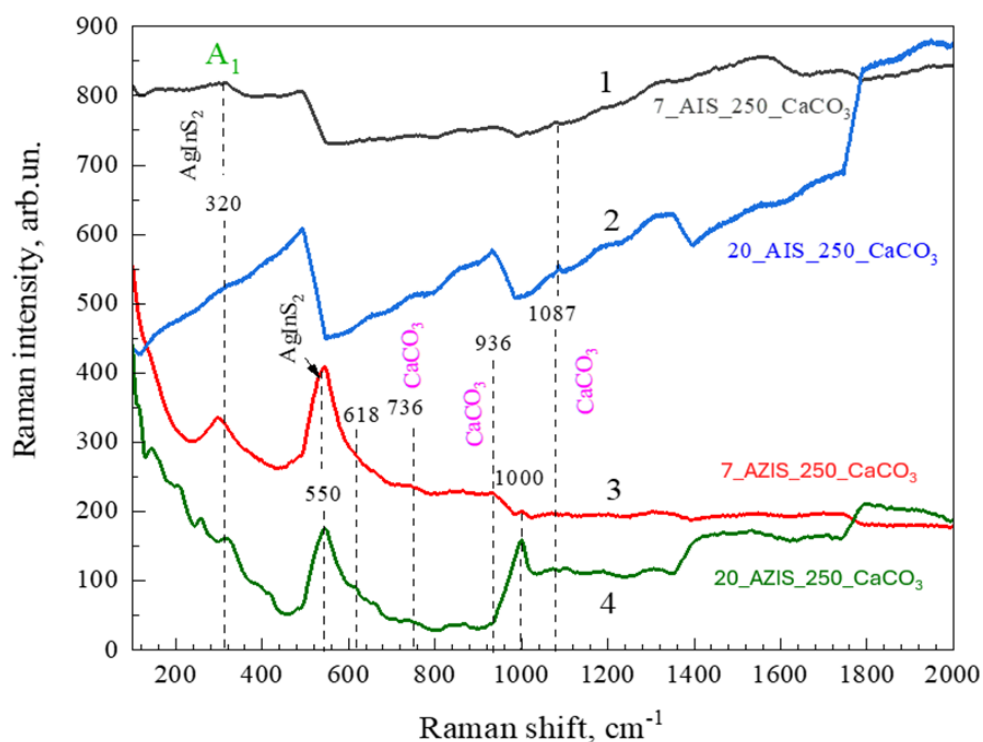


Рис. 3.28 Спектри комбінаційного розсіювання композитів порошку AIS_250_CaCO₃ нелегованого (1, 2) та легованого Zn²⁺ (3, 4). Довжина хвилі збудження 532 нм.

Стосовно піків 320 см⁻¹ та 550 см⁻¹, вони зазвичай ідентифікуються як моди коливань ґратки симетрії A₁ структури халькопіриту AgInS₂ (рис. 3.27-3.28). Високочастотні смуги, за рахунок окиснення S, з літератури відповідають 286-331 см⁻¹, і зміщуються у бік нижчих частот [115]. Цей зсув корелює з відповідним зсувом двофононного максимуму з 600 см⁻¹ до 616 см⁻¹. Важко визначити на які коливання AgInS₂, безпосередньо впливає фотохімічне перетворення [115]. Що стосується високочастотного діапазону двофононних процесів Рамана, усі ці матеріали характеризуються широкою континуальною особливістю в діапазоні 550–650 см⁻¹, яка, очевидно, містить внесок як Ag–S, так і In–S коливання зв'язку, які потрапляють в той самий спектральний діапазон [115]. Дослідники в роботі [97; 124], повідомляють, що смуги на досить близьких частотах поблизу 230, 290 і 340 см⁻¹ належать

КТ AgIn_5S_8 , в наших дослідженнях ми такого не спостерігали, а отже можемо виключити можливість утворення КТ AgIn_5S_8 .

Стосовно діапазону $200\text{--}350\text{ см}^{-1}$, спостерігаються широкі смуги для КТ Ag-In-S з різними співвідношеннями $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}]$ [53]. Піки при 220 см^{-1} та 310 см^{-1} , котрі ми спостерігали у нашій роботі, ймовірно свідчать про коливання Ag-In-S (рис. 3.27-3.28). У цьому спектральному діапазоні ми вважаємо присутніми коливання зв'язків Ag-S та In-S відповідно. Однак, слід зауважити, що дослідники у роботі [125] стверджують присутність Ag_2S у спектрах комбінаційного розсіювання 250 см^{-1} . Ми, ймовірно, спостерігали зв'язок Ag-S 263 см^{-1} для AZIS_CaCO_3 (рис. 3.28).

Резонансне посилення LO-мод і пов'язане з ними комбінаційне розсіювання вищого порядку є загальною властивістю полярних модифікацій у різних напівпровідникових сполуках, що пояснюється механізмом електрон-фононного зв'язку Фреліха [122]. У спектрах сучасних нанокристалів (НК) M-In-S , де $\text{M} = \text{Ag, Cu}$, спостерігається чітка ознака другого порядку при $\approx 650\text{--}700\text{ см}^{-1}$ і її інтенсивність корелює з інтенсивністю близько 350 см^{-1} [122].

Спектри комбінаційного розсіювання легованих Zn^{2+} КТ Ag-In-S не сильно відрізняється від спектрів КТ без Zn^{2+} (рис. 3.27-3.28). Дещо вища інтенсивність асиметричного максимуму при 336 см^{-1} може бути пов'язана з внеском коливань зв'язку Zn-S , про які повідомлялося для КТ Ag-In-S/ZnS (з помітною дифузією Zn^{2+} у КТ) [107; 122].

Вища частота максимуму другого порядку для легованих Zn КТ Ag-In-S 650 см^{-1} , що спостерігається для обох композитів (рис. 3.27-3.28), також можна пояснити збільшенням внеску коливань зв'язку Zn-S у двофононних процесах. Ці ефекти досить незначні, оскільки КТ Ag-In-S мають досить низький вміст Цинку. Спектри комбінаційного розсіювання КТ з вищим вмістом Цинку не можуть бути надійно записані, оскільки ці зразки мають набагато сильнішу широкосмугову ФЛ, яка маскує спектри раманівського розсіювання [53]. Для ZnS у композиті очікується пік при 345--

350 cm^{-1} , це залежить від їх розміру [115; 122], чого ми не спостерігаємо, а отже це дає нам ще одну підставу стосовно відсутності чистої оболонки ZnS у досліджуваних композитах.

Як і при впровадженні AIS в матриці CaCO_3 та BaSO_4 , так і при впровадженні AZIS в ті ж матриці, можна побачити чіткий прояв матриці BaSO_4 (рис. 3.27), що не залежить від вихідного молярного співвідношення $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}]$, у вихідних КТ, у вигляді незмінного піку комбінаційного розсіювання (ν_1 , ν_2 , ν_3 і ν_4) при 975, 450, 1080 і 617 cm^{-1} , та чіткий прояв матриці CaCO_3 (рис. 3.28), що також не залежить від молярного співвідношення $[\text{In}]:[\text{Ag}]$, при 736, 936, 1087 cm^{-1} , і підтверджує інкапсуляцію AIS та AZIS в дані матриці без суттєвої зміни морфології матриці [126]. Смуга ν_1 є повністю симетричною модою сульфат-аніону [127]. Смуга ν_2 є подвійно виродженим деформуючим коливанням у BaSO_4 . Смуги ν_3 і ν_4 спричинені валентними коливаннями S-O та згинальними коливаннями O-S-O.

З літературних даних HCO_3^- дає пік в межах 934 – 1000 cm^{-1} [53; 107; 115; 123-124; 129], що спостерігається і для наших композитів (рис. 3.28). Смуги D, G і ta-C є коливальними смугами, викликаними коливаннями атомів C-C. Зокрема, смуга G вказує на наявність кристалічного графіту, D – неупорядкованого графіту, тоді як плече ta-C приписується тетраедричному аморфному вуглецю (фаза sp^3). Наявність цих смуг може бути пов'язана з забрудненням вуглецем досліджуваних зразків.

Стосовно більших значень, то в межах 1350-1560 cm^{-1} відбувається фотоіндуковане окиснення поверхні AgInS_2 з утворенням S-O. При 1700 cm^{-1} ми можемо спостерігати зв'язки C=O [126; 128].

Природа інтенсивності піку при 743 cm^{-1} (рис. 3.27) залишається нез'ясованою. Нам слід пам'ятати, що їх наявність може бути пов'язано з наявністю деяких побічних продуктів синтезу, що утворюються в результаті розпаду певних супутніх фаз, пов'язаних зі сріблом, а також наявністю

структурних дефектів. Також смуга має частотне положення, дуже близьке до положення порошку ZnS.

На рис. 3.28 наведено спектри комбінаційного розсіювання порошку, синтезованого з матриці CaCO_3 і квантових точок AgInS_2 з додаванням компонента ZnS. Видно періодичну форму спектрів нелегованих зразків зі слабким проявом коливальних смуг (рис. 3.28, криві 1, 2). Ця періодична структура зумовлена лазерно-індукованим термічним відпалом досліджуваного порошку. Щоб вирішити цю проблему ми могли б зменшити інтенсивність лазерного випромінювання. Однак зменшення інтенсивності лазера було б недостатньо для ефективного збудження відповідних коливань хімічного зв'язку. Тому у випадку нелегованих зразків відбуваються два конкуруючих процеси. Для збудження спектрів комбінаційного розсіювання необхідно збільшити інтенсивність лазера, але ця інтенсивність викликає ефективний нагрів досліджуваного зразка та модифікує його кристалічну структуру. Коли ми додаємо Zn^{2+} до квантових точок AgInS_2 , ми зміщуємо максимум поглинання світла, що призводить до зниження ефективності нагрівання. Це проявляється в спектрах Рамана у зникненні періодичної структури та збільшенні інтенсивності коливальних смуг (рис. 3.28, криві 3, 4). Коливальні смуги, пов'язані з матрицею, мають FWHM значно більше, ніж у спектрах порошку CaCO_3 без квантових точок. Можна зробити висновок, що вбудовування квантових точок AgInS_2 призводить до істотного спотворення решітки матриці CaCO_3 . Крім того, жодні сигнали не можуть бути віднесені до кластерів ZnS.

3.6 XRD аналіз композитів наночастинок AIS, AZIS, впроваджених в матриці барій сульфату та кальцій карбонату

Щоб отримати глибше розуміння детальної структури наночастинок після обробки ZnS ми записали картини рентгенівської дифракції XRD (рис. 3.29-3.30).

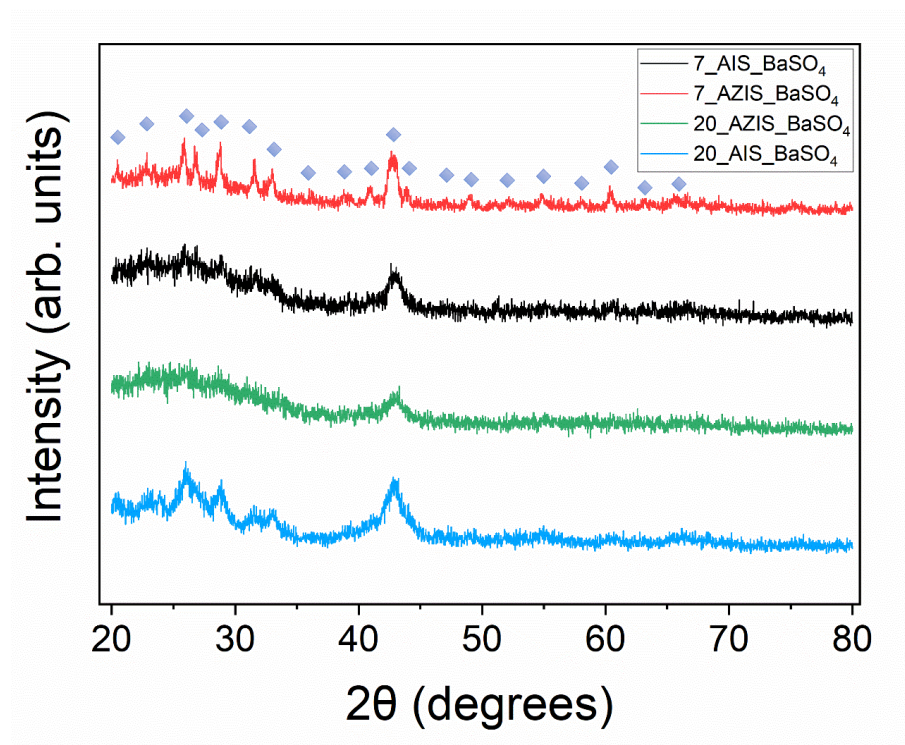


Рис. 3.29 Рентгенівська дифрактограма (XRD) композитів AIS_250_BaSO₄ та AZIS_250_BaSO₄

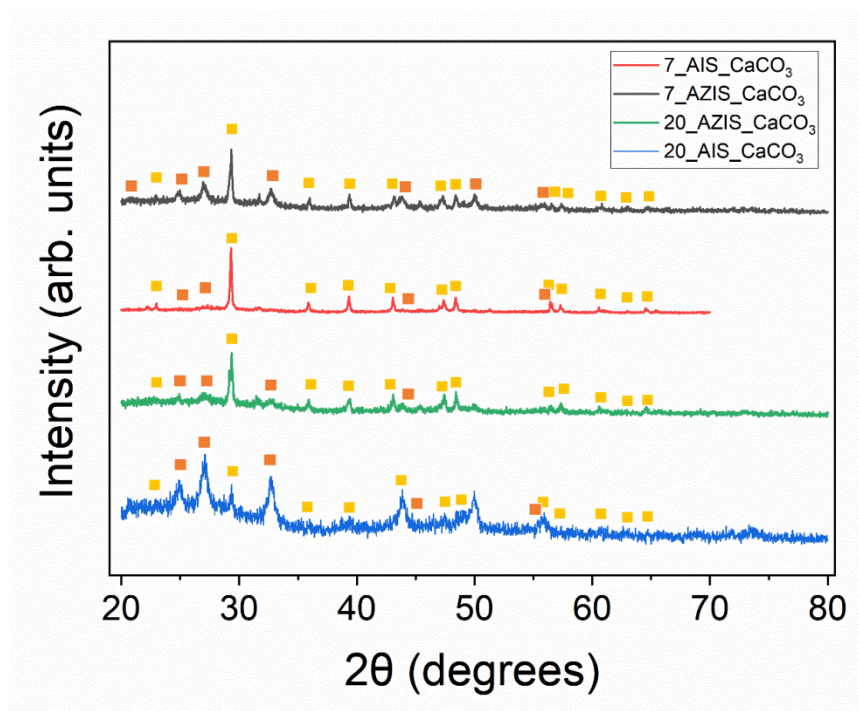


Рис. 3.30 Рентгенівська дифрактограма (XRD) композитів порошку AIS_250_CaCO₃ та AZIS_250_CaCO₃

На рис. 3.30 показано дифрактограми композитів 7_AIS, впроваджених у матриці CaCO_3 . Видно сильні дифракційні максимуми від матриць CaCO_3 . Вони були записані та зіставлені з посиланням [130], що відповідає кальциту позначений (■)), і посиланням [128], що відповідає ватериту (позначено (■)). Обидві кристалографічні фази представлені хімічною формулою CaCO_3 . Шаблони на рис. 3.29 вказують на те, що поточна концентрація КТ AIS і AZIS у сольовій матриці є недостатньою для виявлення за допомогою рентгенівської дифракції. Незважаючи на таку низьку концентрацію, інтенсивність фотолюмінесценції (ФЛ) показує чудові значення, демонструючи великий потенціал цих матеріалів для застосування в оптоелектронних і світловипромінювальних пристроях.

Дифрактограми XRD для КТ AIS і AZIS у матриці BaSO_4 (рис.3.29) демонструють подібність до попередньої матриці, де 100% записаних максимумів відповідає структурі бариту [131]. Усі піки структури бариту позначені символом (◆). З дифрактограмами можна зробити висновок, що концентрація КТ занадто низька, щоб її можна було виявити рентгенівськими променями (11,36). Однак, однозначна ідентифікація фази утруднена через малі розміри кристалів AgInS_2 та співпадіння піків для матриць і для КТ (рис.3.29). Рентгенівське розсіяння зумовлене малими розмірами квантових точок та блокуванням сигналів матрицями [63; 107].

Однак, ми все ж таки спробували проаналізувати характерні піки площин композитів. Наприклад, площини (021) та (210) вказують на наявність матриці BaSO_4 (рис 3.29). Однак, слід зауважити, що для матриці BaSO_4 також є характерними площини (111), (210), (002), ці ж площини вказують і про присутність КТ AIS та AZIS. Пік при 29.30 вказує на наявність матриці CaCO_3 (рис 3.30). Також, слід зауважити, що матриці CaCO_3 належить площини (002), (100), (104), (112), ці ж площини вказують і про присутність КТ AIS та AZIS, що згадувалися попередньо.

Інтенсивні вузькі піки при $2\Theta=23, 27, 39, 44$, обумовлені рентгенівською дифракцією від площин (111), (220), відповідно кубічної фази NaCl ,

викристалізованої з первинних розчинів при впровадженні квантових точок в кристали, подібно досліджень [105]. У двох випадках жодних піків від інших домішок, таких як In_2S_3 , Ag_2S або оксидів, не спостерігалось.

Дані XRD, після легування Zn^{2+} , показують, що піки при $2\Theta = 51.3, 52.64, 55.8, 56.5$ для дифракційних піків (312) площин. Кожен зміщений пік розташований між відповідними піками об'ємного ZnS , кубічного AgIn_5S_8 і AgInS_2 відповідно. Ці факти також підтверджують, що отримані порошки КТ AZIS не є сумішшю ZnS і AIS, а може бути твердими розчинами ZnS-AIS . Однак, відсутність доказів утворення межі розділу між I-III-VI та ZnS як у жовтих КТ AZIS, так і в червоних AZIS, також підтверджують, що ці зразки ми отримали за рахунок епітаксійного впровадження четвертинних квантових точок в йонні матриці, незалежно від молярного співвідношення Срібла та Індію. Включення також пов'язане з невеликою невідповідністю ґратки між ZnS і AIS [67].

Рентгенограми КТ AIS і AZIS добре узгоджуються з ортогональним AgInS_2 площини решітки якого (002) розташовані під кутами 31.6 (рис. 3.29-3.30), також характерний слабкий пік при $2\Theta = 53$ та 57 , зумовлений рентгенівською дифракцією від площини (322) (рис 3.30).

Зі збільшенням співвідношення Ag:In дифракційні піки зміщуються до вищих кутів і наближаються до піків кубічного AgIn_5S_8 , площини решітки якого (311), зазвичай мають ромбічні або тетрагональні фази халькопіриту. Дослідники [132] припускають, що зі збільшенням співвідношення Ag:In відбулося фазове перетворення від орторомбічного AgInS_2 до тетрагонального AgIn_5S_8 .

Судячи з наших досліджень для композитів 7_AIS, де $2\Theta = 63.18$ та 7_AZIS $2\Theta = 63.82$ (рис. 3.30), а також 20_AIS, де $2\Theta = 66.44$ (рис. 3.29), на основі матриці BaSO_4 спостерігаємо площини (311). Площини решітки (311) для 20_AZIS, вбудованих в матриці BaSO_4 з співвідношенням $[\text{Ag}]:[\text{In}]=1:20$ відсутня (рис 3.29). Оскільки, з даних EDX аналізу, ми побачили, що при легуванні Zn^{2+} , відбувається заміна Індію Цинком, а вихідне молярне

співвідношення у КТ $[Ag^+]:[In^{3+}] = 1:20$, свідчить про незначну кількість Срібла, в порівнянні з вихідним молярним співвідношенням $[Ag^+]:[In^{3+}] = 1:7$, при чому кількість срібла у композитах при легуванні катіонами Zn^{2+} є величиною сталою, то таким чином, можемо неодноразово підтвердити утворення саме четвертинних квантових точок AZIS. Через невідповідність ґратки між AIS і ZnS можна синтезувати четвертинний легований Ag-Zn-In-S і твердий розчин, такий як AgInS, AgInS₂-ZnS, під час якого процес легування забезпечує поступове зняття деформації, зменшує поверхневі дефекти та покращує властивості ФЛ [128,132].

Піки при $2\Theta = 31.51$ та 40.94 для 7_AIS_BaSO₄; $2\Theta = 31.43$ для 20_AIS_BaSO₄; $2\Theta = 31.68$ для 7_AIS_CaCO₃; $2\Theta = 31.62$ для 7_AZIS_CaCO₃; $2\Theta = 32.85$ та 40.87 для 7_AZIS_BaSO₄; $2\Theta = 31.57$ 20_AZIS_CaCO₃ обумовлені рентгенівською дифракцією для площин (002) AIS важко розрізнити, і результуюча картина виглядає більше як гексагональна структура (рис. 3.29-3.30) AZIS. Відомо, що всі сполуки, що містять In, Ag, Zn і S, включаючи InAgZn₂S₄, InAgZn₅S₇, InAgZn₇S₉ та InAgZn₃S₅, мають гексагональну структуру [125]. На рис.3.14 бачимо дифракцією для площин (100) для 7_AIS_CaCO₃ при $2\Theta = 24.82$; для 20_AIS_CaCO₃ при $2\Theta = 24.78$; для 20_AZIS_CaCO₃ при $2\Theta = 24.85$. Таким чином, зміни в картині XRD вказують на те, що Zn успішно включено в AIS для формування КТ AZIS, і кристалічна структура має тенденцію переходити від ромбічної до гексагональної [133].

Площина (123) характерна тільки для 7_AIS та 20_AIS, інкапсульованих у матриці BaSO₄. Площина (113) не була ідентифікована, та характерна лише для AIS. Площини (021), (210) вказують на наявність матриці BaSO₄ та площина (210) є характерною також для матриці CaCO₃. Також матриці BaSO₄ належать (111), (002) площини. Площина (211) характерні тільки для 7_AIS_CaCO₃ та 7_AIS_BaSO₄; (123) характерні тільки для 7_AIS_CaCO₃. Також матриці CaCO₃ належать наступні площини: (002), (100), (104), (112). Формула Дебая-Ширрера дозволяє оцінити розмір кристалічних доменів, що

дає можливість оцінити середній розмір нанокристалів, що є цінною характеристикою матеріалу [107; 127; 135].

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

D – середній розмір кристалітів (nm);

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (nm);

$\lambda (\text{CuK}\alpha) = 1.5406 \text{ \AA}$,

K – константа Шеррера (0,94);

β – розширення лінії на FWHM в радіанах;

θ – кут Брегга в градусах, половина 2θ .

Оцінка рентгенограми показує, що утворення композитів AIS та AZIS на основі матриць BaSO_4 сприяє суттєвому зменшенню розмірів кристалітів BaSO_4 з 63.36 нм [122] до 8,23 нм для композитів BaSO_4 (таблиця 3.10), тобто у 7,7 рази і робить їх співмірними з квантовими точками (2,5 нм для 20_AIS та 3.2 нм для 7_AIS).

Утворення композитів AIS та AZIS на основі матриць CaCO_3 сприяє суттєвому зменшенню розмірів кристалітів CaCO_3 з 45 нм [107] до 12,01 нм для композитів CaCO_3 (таблиця 3.11), тобто у 3,75 рази і робить їх співмірними за розмірами з квантовими точками (2,5 нм для 20_AIS та 3.2 нм для 7_AIS) [130].

Таблиця 3.10

Розрахунки параметрів кристалів за рівнянням Шеррера в композитних матеріалах BaSO₄

К	λ , Å	максимум піку	FWHM, rad	D, нм	композити
0,94	1,5406	20,93	1,2	7,03	AIS_7_250_ BaSO ₄
		22,86	1,44	5,88	AZIS_7_250_ BaSO ₄
		25,41	1,6	5,32	AIS_20_250_ BaSO ₄
		21,64	1,7	4,97	AZIS_20_250_ BaSO ₄
		20,79	0,6	14,06	AIS_7_250_ BaSO ₄
		22,85	0,7	12,09	AZIS_7_250_ BaSO ₄
		25,40	1,1	8,10	AIS_20_250_ BaSO ₄
		21,57	1	8,45	AZIS_20_250_ BaSO ₄
середній розмір					8,24

Таблиця 3.11

Розрахунки параметрів кристалів за рівнянням Шеррера в композитних матеріалах CaCO₃

К	λ , Å	максимум піку	FWHM, rad	D, нм	композити
0,94	1,5406	29,28	0,65	13,19	AIS_7_250_ CaCO ₃
		29,29	0,61	14,06	AZIS_7_250_ CaCO ₃
		26,16	0,7	12,17	AIS_20_250_ CaCO ₃
		26,75	0,6	14,21	AZIS_20_250_ CaCO ₃
		29,28	1,28	6,69	AIS_7_250_ CaCO ₃
		29,29	0,56	15,31	AZIS_7_250_ CaCO ₃
		26,16	0,92	9,26	AIS_20_250_ CaCO ₃
		26,75	0,72	11,85	AZIS_20_250_ CaCO ₃
середній розмір					12,09

Вимірювання одиночної решітки та відсутність доказів утворення межі розділу між I–III–VI та ZnS як для комополітів HЧ 7_AIS, 7_AZIS, так і для 20_AIS, 20_AZIS також підтверджують, що ці два зразки були результатом епітаксійного впровадження в йонні матриці, незалежно від співвідношення Срібла та Індію для KT AIS та AZIS [131].

Висновки до розділу III

1. Синтезовані у водних розчинах квантові точки AIS та AZIS володіють інтенсивною широкосмисловою фотолюмінесценцією. Встановлено, що зміна співвідношення $[Ag^+]:[In^{3+}]$ суттєво впливає на розміри частинок квантових точок. Досліджено, що при зменшенні вмісту срібла спостерігається зменшення діаметра квантових точок з характерним зсувом фотолюмінесценції в короткохвильову область, даючи можливість, контролюючи склад, налаштувати необхідні оптичні властивості.

2. Досліджено, що легування квантових точок Zn^{2+} сприяє покращенню фотостабільності, зменшуючи кількість поверхневих дефектів та пасткових станів. Це дозволить зберігати інтенсивність фотолюмінесценції навіть при тривалій експлуатації в умовах високої температури та освітлення.

3. Встановлено, що для квантових точок AZIS гіпсохромний зсув спричинений частковим обміном між катіонами ядра In^{3+} і Zn^{2+} , з утворенням четвертинних квантових точок AZIS. Причиною цього зсуву є висока діелектрична проникність матриці, що зменшує пасткові стани і збільшує випромінювальну ефективність.

4. Встановлено, що характерне перекривання спектрів збудження двох компонентів ФЛ AIS AZIS (високоенергетична і низькоенергетична компоненти) походять від двох фрагментів КТ, і відрізняються не розмірами, а кристалічною структурою. Поясненням цього є ймовірне утворення деякої кількості КТ з кубічної фази $AgIn_5S_8$ на додаток до тетраедричної $AgInS_2$.

5. Встановлено, що люмінесцентні властивості наночастинок AIS та AZIS практично не залежать від природи матриці. Йонні матриці є одними з найкращих кандидатів для інкапсуляції та захисту КТ від впливу зовнішнього середовища, покращуючи тим самим фотостабільність, термічну та хімічну стабільність композитів.

6. Аналіз люмінесцентних властивостей наночастинок композитів AIS та AZIS на основі $BaSO_4$ та $CaCO_3$, показав, що при впровадженні в матриці спостерігається гіпсохромний зсув спектрів фотолюмінесценції на

± 50 нм відносно ФЛ розчинів квантових точок AgInS_2 та AgInS_2 легованих Zn^{2+} .

7. Встановлено, що гіпсохромний зсув смуги фотолюмінесценції КТ після переходу з води на матрицю викликаний зменшенням резонансної передачі енергії Ферстера, зменшення взаємодії між самими частинками та зменшенням розміру частинок (процес травлення) та деформації. Усі композити проявляють фотолюмінесценцію під ультрафіолетовим опроміненням. Матриці впливають на швидкість рекомбінації та енергію екситонів КТ. Високий енергетичний зсув після перенесення квантових точок з води на матриці CaCO_3 та BaSO_4 зумовлені відповідним зменшенням глибини потенційних ям для електрона та дірки.

8. Дослідження морфології композитів за допомогою SEM рисунків показало, що ми отримали сферичні композити КТ AZIS, впроваджені у матриці BaSO_4 та CaCO_3 з рівномірною поверхнею. Для композитів характерним є рівномірний розподіл КТ по поверхні матриць з досягненням ефективного транспорту носіїв заряду.

9. Розрахунки діаметрів отриманих композитів показали, що композити (AZIS_ BaSO_4) в 10 разів менші, ніж композити AZIS_ CaCO_3 , що забезпечує більшу густину і потенційно кращі оптичні характеристики композитів. Встановлено, що при збільшенні вмісту матриць, розмір частинок композитів зменшується.

10. Осаджені наночастинки композитів AIS та AZIS підтвердили за допомогою аналізу EDX. Аналіз EDX показує наявність срібла та інших елементів, що підтверджує склад КТ AIS, AZIS, та їх рівномірний розподіл по поверхні матриць BaSO_4 та CaCO_3 , що утворилися за допомогою процесу епітаксійного осадження.

11. Встановлено, що інкапсуляція в матрицю AIS не залежить від типу матриць (BaSO_4 або CaCO_3) та їх кількості, однак, значно менший вміст Індію у композитах AZIS, на відміну від AIS, підтверджує часткову заміну

Індію на Цинк, замість утворення оболонки ZnS. Кількість срібла в композитах не впливає на загальну тенденцію формування композитів.

12. Вимірювання фотолюмінесценції, раманівської спектроскопії та рентгенограми також підтвердили впровадження катіонів Zn^{2+} саме у решітку КТ AIS, а не пасивації поверхні КТ з утворенням оболонки ZnS.

13. Аналіз спектрів комбінаційного розсіювання дозволив віднести максимуми, що спостерігалися до відповідних коливань зв'язку. Матриці BaSO_4 та CaCO_3 у композитах (AIS_ BaSO_4 та AIS_ CaCO_3) та (AZIS_ BaSO_4 та AZIS_ CaCO_3) не змінюють морфологію КТ AIS та AZIS.

14. Вимірювання рентгеноструктурного аналізу також підтверджує, що зразки були результатом епітаксійного впровадження в йонні матриці, незалежно від співвідношення Срібла та Індію для КТ AIS та AZIS.

15. З огляду на проведені дослідження, отримані стабільні композити, можуть мати ефективне використання в галузі перетворення світла. Композити AIS та AZIS мають високий потенціал для використання у світловипромінювальних пристроях завдяки їх широкому спектру випромінювання, стабільності до агрегації та регульованим властивостям. Їх застосування може включати засоби перетворення світла, QLED-джерела світла, біосенсиори.

РОЗДІЛ IV. ТЕРМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТІВ НАНОЧАСТИНОК $A^IV^{III}C^VI$ ВПРОВАДЖЕНИХ В КРИСТАЛИ ЙОННИХ СОЛЕЙ

4.1 Залежність оптичних властивостей від температури для композитів наночастинок $AgInS_2$ (AIS), $AgInS_2$ легованих Zn^{2+} (AZIS) та впроваджених в матриці барій сульфату

Температура є однією з фундаментальних термодинамічних змінних стану та однією з найбільш вимірюваних фізичних величин. Оскільки геометрична або електронна структура легко змінюється під час нагрівання та охолодження, традиційні датчики температури зазвичай страждають від обмеженого діапазону впливу температури та поганої термічної стабільності [88].

Люмінесцентні напівпровідникові наночастинки використовуються для температурних вимірювань завдяки їхній високій інтенсивності випромінювання та можливості регулювання довжини хвилі шляхом зміни розміру частинок. Проте більшість таких наночастинок містять токсичні елементи, зокрема Cd, Se, Te, і можуть спричинити пошкодження зразків. Токсичність також ускладнює нанесення цих наночастинок на термочутливу фарбу, оскільки покриття термочутливої фарби розпиленням поширює велику кількість наночастинок у повітрі [87].

Завдяки прямій забороненій зоні та екситонному типу випромінювання люмінесцентні властивості квантових точок (КТ) II-VI є високочутливими до коливань температури, що робить їх перспективними матеріалами для локального безконтактного теплового моніторингу. Енергія забороненої зони квантових точок (КТ) зменшується зі збільшенням температури, зміщуючи максимум поглинання та фотолюмінесценції у червону область довжин хвиль. Крім цього, інтенсивність фотолюмінесценції (ФЛ) помітно зменшується з підвищенням температури, що дає додаткові інструменти для термозондування [1]. Для температур трохи вищих за температуру Дебая

матеріалу (150–170 К) для більшості напівпровідників II-VI ці ефекти пов'язані в основному з екситон-фононним зв'язком, на який впливає ефект квантового розміру [1]. Однак, не слід забувати про токсичність цих сполук і продуктів їх хімічної та фотохімічної корозії.

КТ AIS та AZIS є більш фотостабільні порівняно з CdSe/ZnS [67]. Компенсація інтенсивності люмінесценції у вимірюванні CdSe/ZnS є складнішою, ніж у вимірюванні AIS та AZIS, через погану відтворюваність. Це вказує на те, що для датчика температури наночастинки AIS та AZIS кращі, ніж CdSe/ZnS [67]. У цій роботі досліджено температурні характеристики нових малотоксичних люмінесцентних композитів наночастинок на основі AgInS₂. Хоча AZIS має потенціал для використання у якості датчика температури, температурні характеристики композитів AZIS не були досліджені.

При інкапсуляції AIS в йонні матриці BaSO₄, зсув у синю область довжин хвиль дозволив нам стверджувати, що фотолюмінесценція (ФЛ) надходить здебільшого з ядра КТ. Інтенсивність ФЛ зменшується зі збільшенням температури. Таке термічне гасіння зазвичай спостерігається для більшості матеріалів за рахунок посилення впливу фононів.

Збуджений люмінесцентний центр термічно активується через взаємодію фононів, які вивільняються через поперечний переріз між основним і збудженим станами. Імовірність безвипромінювального переходу, індукованого термічною активацією, призводить до зниження інтенсивності випромінювання [91].

Температурні зсуви довжини хвилі випромінювання спектрів ФЛ представлені на рисунках (рис. 4.1). Так, при нагріванні до 377 К довжина хвилі випромінювання становить 669 нм, а при охолодженні до 297 К ми отримали 674 нм (рис. 4.1, с), тобто спостерігається зсув у червону область на 5 нм. Термічний зсув у червону область довжин хвиль спостерігаємо 0,06 нм/К.

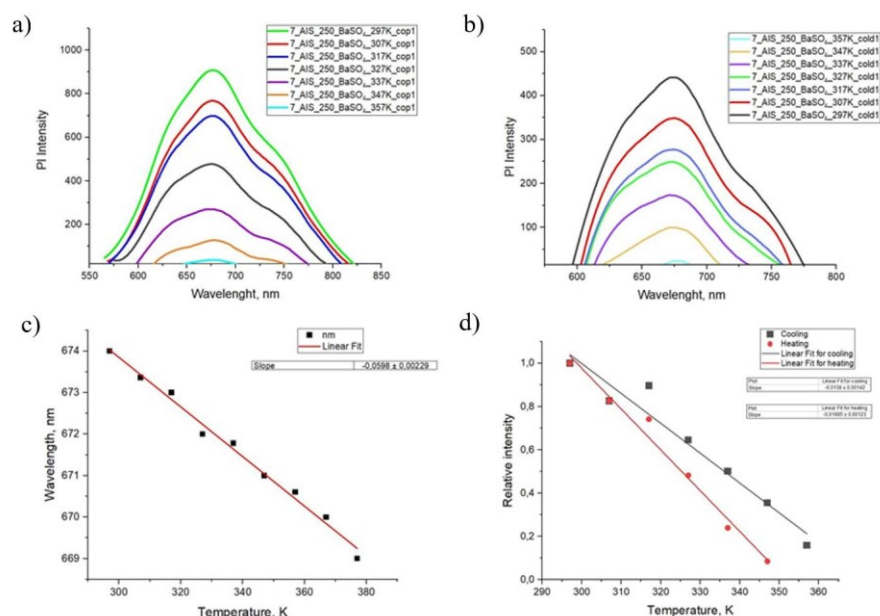


Рис. 4.1 Температурна залежність інтенсивності (a-b) ФЛ, зареєстрованої для композитів 7_AIS_250_BaSO₄ в режимах а) нагрівання; б) охолодження; с) зміни довжини хвилі максимуму ФЛ для композитів при охолодженні 7_AIS_250_BaSO₄; d) інтегральної інтенсивності ФЛ, зареєстрованої для 7_AIS_250_BaSO₄, при охолодженні від 377 К до 297 К (чорна лінія) та при нагріванні (червона лінія) [61]

ZnS збільшує інтенсивність фотолюмінесценції, як ми можемо бачити це, порівнюючи рис. 4.1 та рис. 4.2-4.5, та квантовий вихід люмінесценції [61]. Причина гіпсохромного зсуву між КТ AgInS₂ (AIS) та AgInS₂ легованих Zn²⁺ (AZIS), впроваджених в матриці йонних солей, про що вказувалося раніше, пов'язана з високою діелектричною проникністю.

AgInS₂ має анізотропний коефіцієнт теплового розширення. Було виявлено, що КТ AgInS₂ більш чутливі до змін температури, ніж КТ AZIS (рис. 4.1-4.5). Також, (рис. 4.1-4.5, с), підвищення температури суттєво впливає на інтенсивність ФЛ, хоча й незначно, та впливає на довжину хвилі.

Для композитів 7_AZIS_250_BaSO₄ (рис. 4.2, с) ми помічаємо батохромний зсув на 10 нм. При нагріванні до 387 К довжина хвилі випромінювання становить 637 нм, а при охолодженні до 297 К ми отримали

627 нм. Аналогічна тенденція буде характерна для композитів 7_AZIS_500_BaSO₄ (рис. 4.3, с).

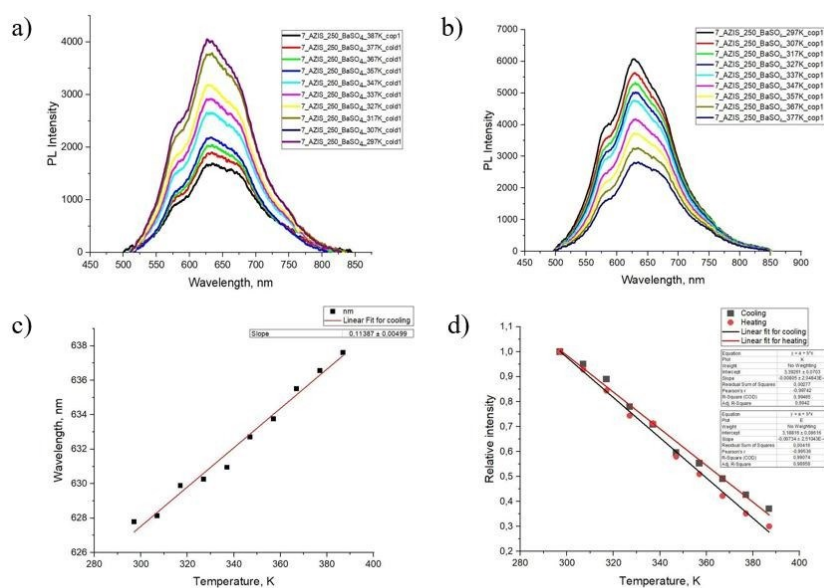


Рис. 4.2 Температурна залежність інтенсивності (а-б) ФЛ, зареєстрованої для композитів 7_AZIS_250_BaSO₄ в режимах а) нагрівання; б) охолодження; с) зміни довжини хвилі максимуму ФЛ для композитів 7_AZIS_250_BaSO₄; д) інтегральної інтенсивності ФЛ, зареєстрованої для 7_AZIS_250_BaSO₄, при охолодженні від 377 К до 297 К (чорна лінія) та при нагріванні (червона лінія)

Ймовірно, така поведінка може бути пов'язана зі збільшенням внеску високоенергетичних поверхневих дефектів, викликаних ФЛ, або випромінюванням з більш дрібних донорних пасток [22].

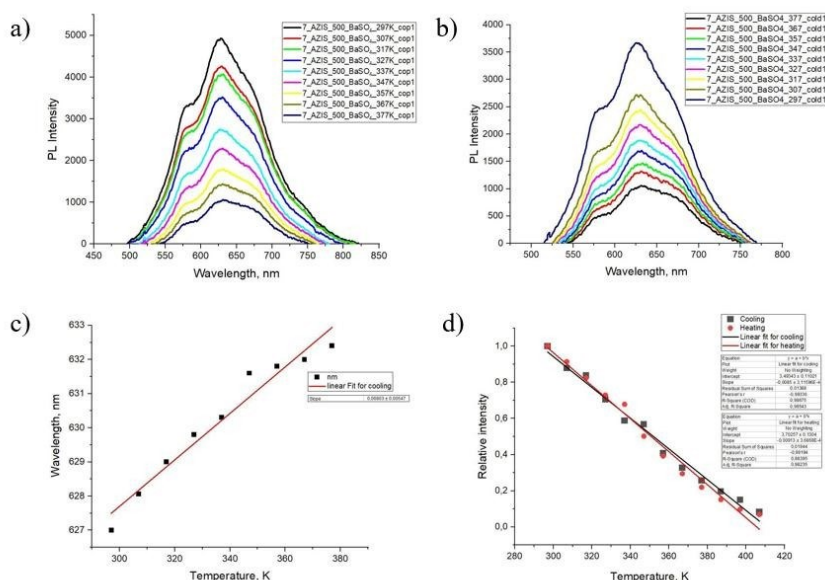


Рис. 4.3 Температурна залежність інтенсивності (а-б) ФЛ, зареєстрованої для композитів 7_AZIS_500_BaSO₄ в режимах а) нагрівання; б) охолодження; в) зміни довжини хвилі максимуму ФЛ для композитів 7_AZIS_500_BaSO₄; д) інтегральної інтенсивності ФЛ для композитів 7_AZIS_500_BaSO₄, при охолодженні від 377 К до 297 К (чорна лінія) та при нагріванні (червона лінія) [61].

Для 20_AZIS_250_BaSO₄ при нагріванні до 397 К довжина хвилі випромінювання становить 574 нм, а при охолодженні до 297 К ми отримали 570 нм (рис. 4.4). Для 20_AZIS_500_BaSO₄ (нагріванні до 377 К довжина хвилі випромінювання становить 576 нм, а при охолодженні до 297 К ми отримали 570 нм (рис. 4.4, в).

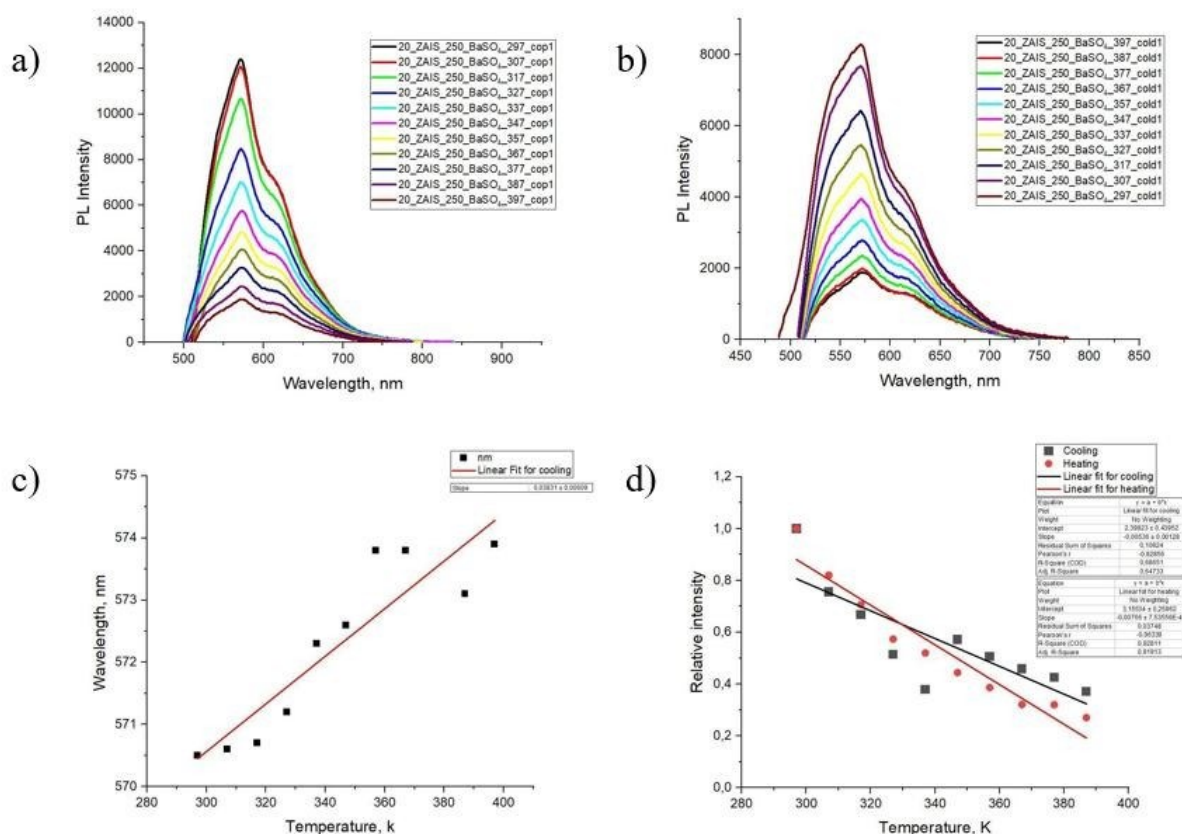


Рис. 4.4 Температурна залежність інтенсивності (а-б) ФЛ, зареєстрованої для композитів 20_AZIS_250_BaSO₄ в режимах а) нагрівання; б) охолодження; в) зміни довжини хвилі максимуму ФЛ випромінювання 20_AZIS_250_BaSO₄; г) інтегральної інтенсивності ФЛ 20_AZIS_250_BaSO₄ при охолодженні від 377 К до 297 К (чорна лінія) та при нагріванні (червона лінія)

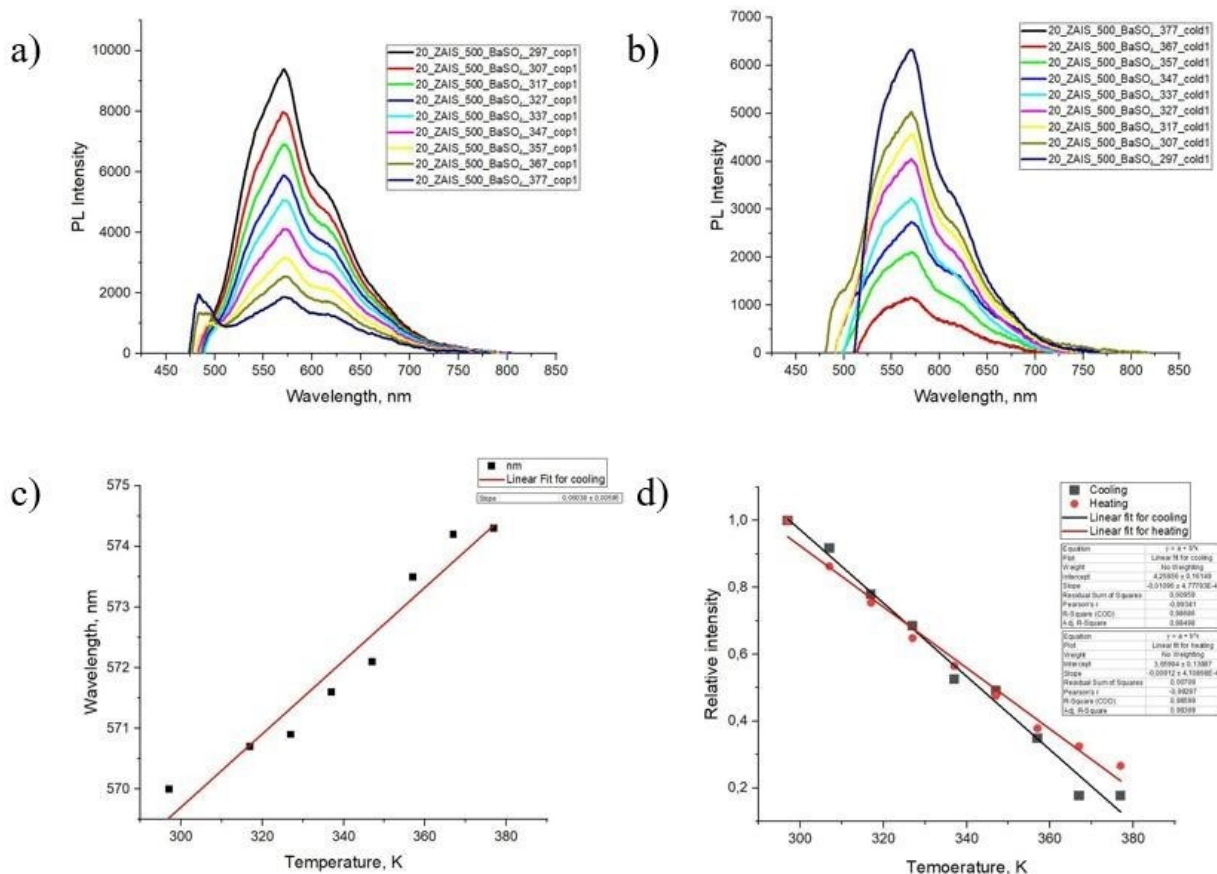


Рис. 4.5 Температурна залежність інтенсивності ФЛ, зареєстрованої для композитів 20_AZIS_500_BaSO₄ в режимах а) нагрівання; б) охолодження; в) довжини хвилі максимуму ФЛ випромінювання 20_AZIS_500_BaSO₄; д) інтегральної інтенсивності ФЛ 20_AZIS_500_BaSO₄, при охолодженні від 377 К до 297 К (чорна лінія) та при нагріванні (червона лінія)

Термічний зсув у червону область довжин хвиль, 0,06 нм/К, характерний для 7_AZIS_500_BaSO₄ (рис. 4.3, в) та 20_AZIS_500_BaSO₄ (рис. 4.5, в). Для 7_AZIS_250_BaSO₄ (рис. 4.2, в) термічний батохромний зсув складає 0,01 нм/К та для 20_AZIS_250_BaSO₄ (рис. 4.4, в) становить 0,04 нм/К. Причиною цього є збільшення жорсткості КТ, спричинене введенням Zn²⁺ у ґратку [63].

Завдяки високим температурам плавлення BaSO₄ (1580°C), при повторних циклах нагрівання від кімнатної температури, що складала 297 К до 357 К, при атмосферному тиску 101 кПа, КТ інкапсульовані в матрицю

BaSO₄, зберегли свій зовнішній вигляд і властивості ФЛ, та при охолодженні повертали свою здатність до фотолюмінесценції (рис. 4.1-4.5).

Люмінесценція завжди випромінюється з одного і того ж збудженого енергетичного стану, незалежно від довжини хвилі збудження. Таким чином, на температурну чутливість наночастинок AZIS не впливає довжина хвилі збудження.

Загалом, для всіх наших композитів, ми спостерігаємо лінійний батохромний зсув зі збільшенням температури, подібно до ZnAgInS₂ та AgInS₂ [41; 137].

Дослідники [128] повідомляють, що зміна енергії смуги та розширення спектрів ФЛ для квантових точок AZIS були в основному спричинені зв'язком носія з акустичним фооном.

Інтенсивності композитів були нормалізовані за інтенсивністю I_{ref} при T_{ref} = 297 К. Як і в дослідженнях [67], інтенсивності зменшувалися лінійно зі збільшення температури, і інтенсивність I була підігнана наступним рівнянням:

$$\frac{I}{I_{ref}} = 1 + \alpha (T - T_{ref}) \quad (4.1)$$

Оскільки інтенсивності на рис. 4.1-4.5 (d) були нормовані інтенсивністю I_{ref} при T_{ref}, має бути виконано умову обмеження I/I_{ref} = 1 при T = T_{ref}. Температурна чутливість S_{Tref} при T_{ref} описується відповідно до визначення S_{Tref} [67] як:

$$S_{Tref} = \frac{1}{I_{ref}} \left(\frac{dI}{dT} \right) T_{ref} = \alpha \text{ (}/K) = \alpha \times 100 \text{ (}/K) \quad (4.2)$$

Температурна чутливість інтенсивності люмінесценції приблизно -1 %/К була порівняна між нашими композитами для матриць BaSO₄, CaCO₃, та з іншими люмінесцентними наночастинами [17; 37; 58; 89; 135-136].

Температурна чутливість дослідниками [87] була розрахована як -1,15±0,07 %/К, -0,97 ± 0,04 %/К та -0,92 ± 0,03 %/К для ZAIS_x=0,4, ZAIS_x=0,7 та ZAIS_x=0,9 відповідно, з коефіцієнтом детермінації приблизно

95% [4]. У нашому випадку, термочутливість при охолодженні для 7_AIS_250_BaSO₄ становить $-1,89 \pm 0,001$ %/K, з коефіцієнтом детермінації приблизно 98%, термочутливість при нагріванні для 7_AIS_250_BaSO₄ становить $-1,38 \pm 0,001$ %/K, з коефіцієнтом детермінації приблизно 95% (рис. 4.1, d). Це свідчить про те, що ми отримали композити, що характеризуються вищою термочутливістю (табл. 4.1), ніж у [87].

Слід зауважити, що КТ з цієї ж групи, тобто I-III-VI, а саме CuInS₂/ZnS [37] мають подібну тенденцію температурної чутливості, тобто зростання інтенсивності флуоресценції зі зниженням температури. Сама ж температурна чутливість складає $-1,121 \pm 0,952$ з коефіцієнтом детермінації приблизно 98% [37], що є не гіршою за отримані нами композити, а, отже наші композити на основі КТ AIS, а також і КТ AZIS, інкапсульовані в матриці BaSO₄ (таблиця 4.1), можуть повністю замінити композити на основі КТ II-IV.

Отримані композити на основі КТ AZIS проявляють меншу термочутливість, порівняно з композитами на основі третинних квантових точок (таблиця 4.1). Зі збільшенням температури інтенсивність ФЛ зменшується, спектри випромінювання зміщуються в червону область довжин хвиль. Однак, композити КТ AZIS_BaSO₄ нагрівали аж до 397 K (рис. 4.2-4.5) на відміну від композитів КТ AIS_BaSO₄, що зберегли інтенсивність ФЛ лише до 357 K (рис. 4.1). Термочутливість композитів 7_AZIS_250_BaSO₄ при нагріванні становить $-0,73 \pm 0,003$ %/K, з коефіцієнтом детермінації приблизно 99%, термочутливість композитів при охолодженні для 7_AZIS_250_BaSO₄ становить $-0,81 \pm 0,002$ %/K, з коефіцієнтом детермінації приблизно 99%. Температурна чутливість для 7_AZIS_500_BaSO₄ становить $-0,91 \pm 0,004$ %/K, з коефіцієнтом детермінації приблизно 98%, термочутливість при охолодженні для 7_AZIS_500_BaSO₄ становить $-0,85 \pm 0,003$ %/K, з коефіцієнтом детермінації приблизно 99% (таблиця 4.1).

Низька термочутливість композитів AZIS_BaSO₄ разом з їх високим квантовим виходом може бути корисною для програм перетворення світла, де потрібна краща термічна стабільність положення піку ФЛ [22; 110-113]. Стосовно композитів AIS_BaSO₄, то вони проявляють високу чутливість до коливань температури, і є перспективними матеріалами для локального безконтактного теплового моніторингу.

Таблиця 4.1

Порівняння температурної чутливості зразків, впроваджених у матриці BaSO₄.

Зразки		Температурна чутливість, %/K	Коефіцієнт детермінації, %
7_AIS_250_BaSO ₄	охолодження	-1,89±0,001	95
	нагрівання	-1,38±0,001	98
7_AIS_500_BaSO ₄	охолодження	-1,040±0,002	83
	нагрівання	-0,98±0,002	80
20_AIS_250_BaSO ₄	охолодження	-1,518±0,006	66
	нагрівання	-1,214±0,003	52
20_AIS_500_BaSO ₄	охолодження	-1,436±0,002	73
	нагрівання	-1,126±0,001	69
Середнє арифметичне		-1,323 ±0,002	77
7_AZIS_250_BaSO ₄	охолодження	-0,81±0,002	99
	нагрівання	-0,73±0,003	99
7_AZIS_500_BaSO ₄	охолодження	-0,85±0,003	99
	нагрівання	-0,91±0,004	98
20_AZIS_250_BaSO ₄	охолодження	-0,54±0,001	69
	нагрівання	-0,78±0,008	93
20_AZIS_500_BaSO ₄	охолодження	-1,09±0,005	99
	нагрівання	-0,91±0,004	99
Середнє арифметичне		-0,828±0,004	98

Термочутливість отриманих зразків є кращою [61], за інші досліджувані композити загалом [37; 58; 80; 87; 135]. Кількість матриці BaSO₄ практично не впливає на термочутливість композитів AZIS_BaSO₄. Збільшення кількості матриці BaSO₄ призводить, хоч і не значно, та все ж до збільшення термочутливості композитів (таблиця 4.1).

4.2 Залежність оптичних властивостей від температури для композитів наночастинок AgInS₂ (AIS), AgInS₂ легованих Zn²⁺ (AZIS) та впроваджених в матриці кальцій карбонату

Залежна від температури інтенсивність фотолюмінесценції (ФЛ) включає дуже складні процеси, такі як термічна активація, тепловий вихід і безвиpromінювальна релаксація [136]. Дослідники [136] для квантових точок (КТ) ZAIS спостерігали, що при підвищенні температури інтенсивність фотолюмінесценції квантових точок AZIS зменшується, що є характерним і для наших композитів з матрицею CaCO₃. Це явище можна пояснити тим, що безвиpromінювальна релаксація посилюється з підвищенням температури.

Менша енергія активації процесу безвиpromінювальної релаксації зумовлює зменшення інтенсивності ФЛ. Як ми всі знаємо, багато дефектів, таких як V_S, V_{Ag} і In_{Ag}, діють як акцептори або донори в процесі люмінесценції квантових точок AZIS, створюючи перехід зона провідності-акцептор і рекомбінацію пари донор-акцептор. Таким чином, фотолюмінесценція КТ ZAIS, ймовірно, походить від рекомбінацій, що містять рекомбінації квантованої зони провідності в локалізований внутрішньощілинний стан, чи рекомбінації, пов'язаної з випромінюванням поверхні [136]. Що є характерним і для наших четвертинних квантових точок AZIS.

Впровадження AIS в йонні матриці CaCO₃ (рис. 4.6, a-b) підтверджує попереднє припущення, що ФЛ надходить в більшій мірі з ядра КТ.

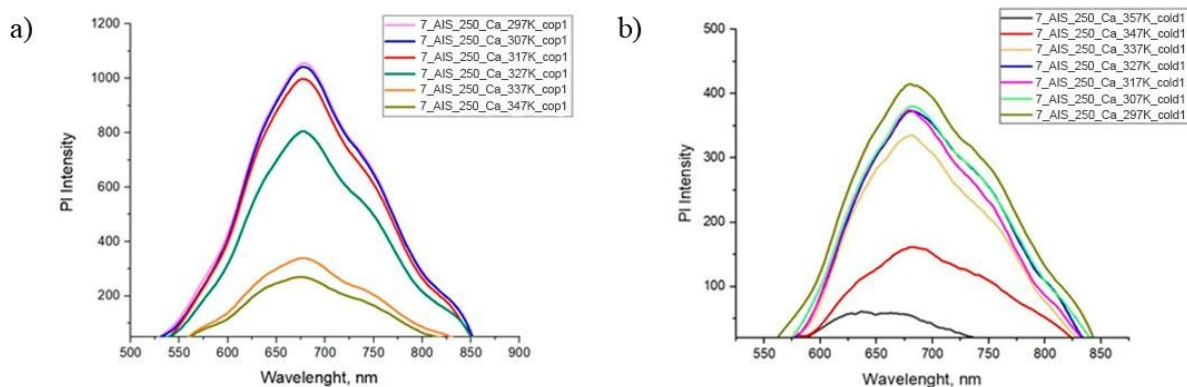


Рис. 4.6 Температурна залежність інтенсивності ФЛ, зареєстрована для композитів 7_AIS_250_ CaCO₃ в режимах а) нагрівання; б) охолодження (від 297 К до 357 К)

Незважаючи на те, що температура плавлення CaCO₃ є достатньо високою, при повторних циклах нагрівання від кімнатної температури, що складала 297 К до 357 К, при атмосферному тиску 101 кПа, КТ інкапсульовані в матрицю CaCO₃, обвуглилися та мали характерний сірий наліт. Ми припускаємо можливість утворення на поверхні Ag₂CO₃, що розкладається за нижчих температур з утворенням Ag₂O. Подальші вимірювання залежності зміни інтенсивності ФЛ при «нагріванні – охолодженні» виявилися неможливими для композитів AIS_CaCO₃.

Слід зауважити, композити AZIS_CaCO₃ проявили вищу стійкість до нагрівання, та зберегли здатність до ФЛ аж до температури 397 К (рис. 4.7-4.10), ніж композити AIS_CaCO₃ (рис. 4.6). Як і для попередніх композитів, ми спостерігаємо зменшення інтенсивності ФЛ зі збільшенням температури. Спектри максимуму випромінювання ФЛ композитів зміщуються в червону область довжин хвиль.

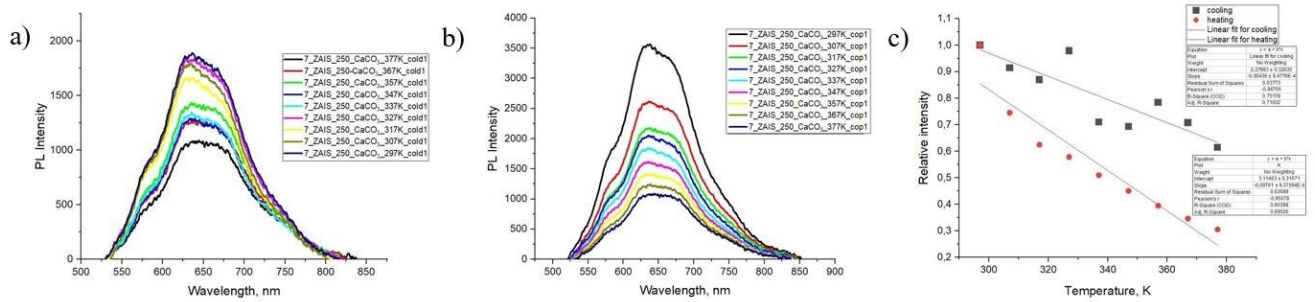


Рис. 4.7 Температурна залежність інтенсивності (а-б) ФЛ, зареєстрованої для композитів 7_AZIS_250_CaCO₃ в режимах а) нагрівання; б) охолодження; с) інтегральної інтенсивності ФЛ композитів 7_AZIS_250_CaCO₃ при охолодженні (чорна лінія) від 377K до 297K та при нагріванні (червона лінія)

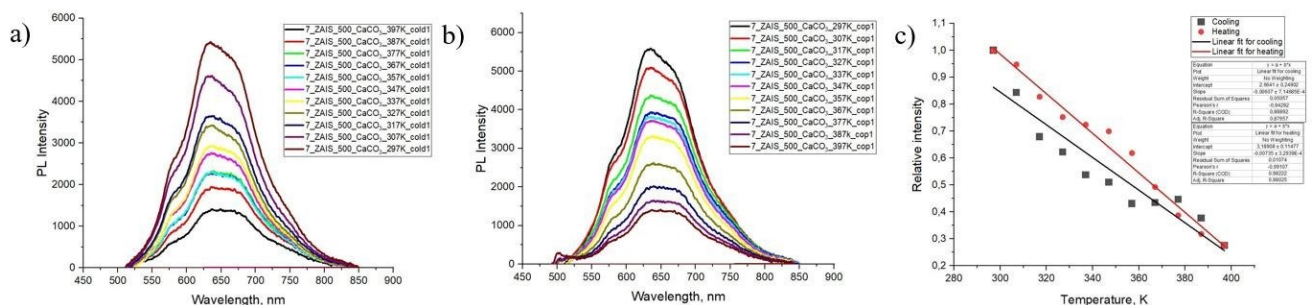


Рис. 4.8 Температурна залежність інтенсивності (а-б) ФЛ, зареєстрованої для композитів 7_AZIS_500_CaCO₃ в режимах а) нагрівання; б) охолодження; с) інтегральної інтенсивності ФЛ композитів 7_AZIS_500_CaCO₃ при охолодженні (чорна лінія) від 377K до 297K та при нагріванні (червона лінія)

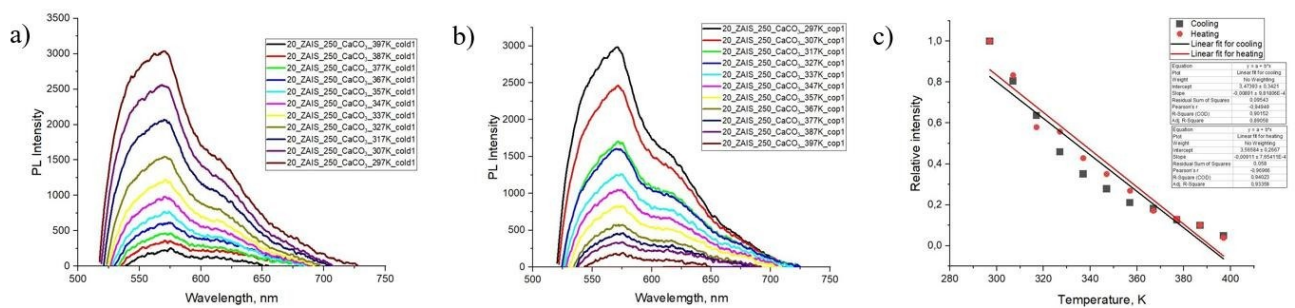


Рис. 4.9 Температурна залежність інтенсивності (а-б) ФЛ, зареєстрованої для композитів 20_AZIS_250_CaCO₃ в режимах а) нагрівання; б) охолодження; с) інтегральної інтенсивності ФЛ композитів 20_AZIS_250_CaCO₃ при охолодженні (чорна лінія) від 377K до 297K та при нагріванні (червона лінія)

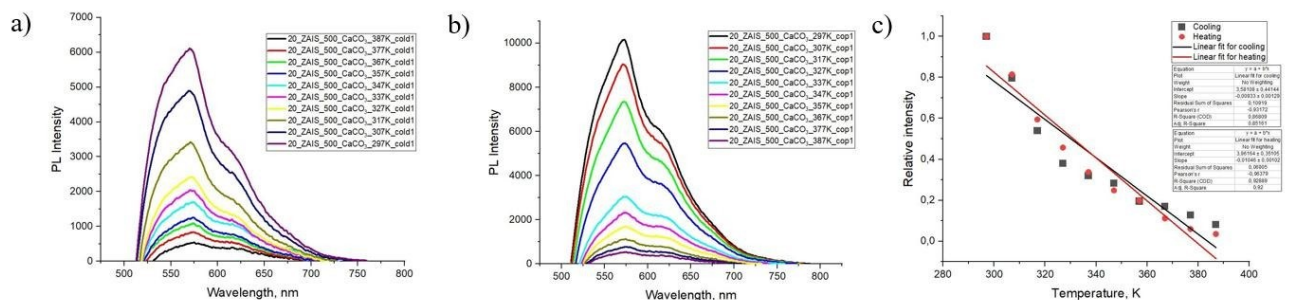


Рис. 4.10 Температурна залежність інтенсивності (а-б) ФЛ, зареєстрованої для композитів 20_AZIS_500_CaCO₃ в режимах а) нагрівання; б) охолодження; с) інтегральної інтенсивності ФЛ 20_AZIS_500_CaCO₃ при охолодженні (чорна лінія) від 377K до 297K та при нагріванні (червона лінія)

Температурна чутливість (таблиця 4.2) при нагріванні для 7_AZIS_250_CaCO₃ становить $-0,76 \pm 9,37 \times 10^{-4}$ %/K, з коефіцієнтом детермінації приблизно 90%, термочутливість при охолодженні становить $-0,44 \pm 9,48 \times 10^{-4}$ %/K, з коефіцієнтом детермінації приблизно 75%. Температурна чутливість при нагріванні для 7_AZIS_500_CaCO₃ становить $-0,74 \pm 3,29 \times 10^{-4}$ %/K, з коефіцієнтом детермінації приблизно 98%, термочутливість при охолодженні для 7_AZIS_500_CaCO₃ становить $-0,61 \pm 7,15 \times 10^{-4}$ %/K, з коефіцієнтом детермінації приблизно 89% (таблиця

4.2). Для композитів, з меншим вмістом срібла маємо: коефіцієнт кореляції при нагріванні 20_AZIS_250_CaCO₃ складає $-0,91 \pm 7,65 \times 10^{-4}$, %/К, з коефіцієнтом детермінації приблизно 94%, термочутливість при охолодженні становить $-0,89 \pm 9,82 \times 10^{-4}$ %/К, з коефіцієнтом детермінації приблизно 90%; термочутливість при нагріванні 20_AZIS_500_CaCO₃ складає $-1,05 \pm 0,0010$, %/К, з коефіцієнтом детермінації приблизно 93%, термочутливість при охолодженні становить $-0,93 \pm 0,0013$ %/К, з коефіцієнтом детермінації приблизно 87%. Температурна чутливість AZIS_CaCO₃ зразків є гіршою, за AIS_BaSO₄ та AZIS_BaSO₄, однак, несуттєво відрізняється від інших досліджуваних композитів [37; 58; 80; 86; 135] (таблиці 4.1-4.2). Композити AZIS_CaCO₃, можуть мати аналогічні застосування (як AZIS_BaSO₄) у приладах, де необхідна краща стабільність положення піку ФЛ при нагріванні.

Таблиця 4.2

Порівняння температурної чутливості зразків, впроваджених у матриці CaCO₃.

Зразки		Температурна чутливість, %/К	Коефіцієнтом детермінації, %
7_AZIS_250_CaCO ₃	охолодження	$-0,44 \pm 0,001$	75
	нагрівання	$-0,76 \pm 0,001$	90
7_AZIS_500_CaCO ₃	охолодження	$-0,61 \pm 0,001$	89
	нагрівання	$-0,74 \pm 0,004$	98
20_AZIS_250_CaCO ₃	охолодження	$-0,89 \pm 0,001$	90
	нагрівання	$-0,91 \pm 0,001$	94
20_AZIS_500_CaCO ₃	охолодження	$-0,93 \pm 0,003$	87
	нагрівання	$-1,05 \pm 0,001$	93
Середнє арифметичне		$-0,88 \pm 0,001$	91

Кількість матриці CaCO₃ також мало впливає на температурну чутливість композитів AZIS_CaCO₃. Також, варто наголосити, що на відміну від вихідних колоїдів КТ, які почали розкладатися через кілька місяців з

моменту синтезу, для композитних порошків наночастинок була характерна ФЛ навіть після року зберігання.

4.3 Вплив умов синтезу на структурні та оптичні властивості композитних матеріалів

Регулюючи зміну складу квантових точок (КТ), їх розміри та параметрами синтезу, можна регулювати оптичні та хімічні властивості. Потрійні КТ з певним розміром і розподілом за розміром, зазвичай синтезуються в колоїдних розчинах, де можна надійно контролювати швидкість нуклеації та зростання первинних ядер.

Застосування потрійних КТ, зокрема як люмінесцентних біомаркерів, вимагають, щоб КТ були розчинними в полярних розчинниках, особливо у воді. Перенесення КТ у водні розчини зазвичай здійснюється шляхом обміну первинних ліофільних лігандів меншими біфункціональними молекулами, такими як тіогліколева (меркаптооцтова) або меркаптопропіонова кислота, які можуть пасивувати поверхню КТ і, в той же час, робити їх розчинними в полярних середовищах [106; 139]. Окрім ролі у стабілізації колоїдів, невеликі водорозчинні тіольні ліганди утворюють комплекси з Ag(I), In(III) та Zn(II), складна стехіометрія якого залежить від концентрації ліганду [38], співвідношення тіол:In(III) є важливим для збалансування міцності зв'язування тіолу з різними катіонами металів, присутніми в реакційній суміші [140].

Для всіх водних синтезів, pH є вирішальним параметром, оскільки він контролює стан протонування тіолу та утворення гідроксидів металів, присутніх або у вигляді розчинних комплексів, або у вигляді осадів [6]. Зважаючи на те, що гідроксид-йон є типовою твердою основою, ефективна концентрація In^{3+} , наприклад, може значною мірою залежати від pH. Для депротонування тіолатного стабілізатора та підвищення агрегаційної стабільності системи кращим є злегка основний стан ($\text{pH} \approx 8$). Однак слід зазначити, що OH^- також є твердою основою, яка може сильно впливати на

доступну концентрацію In^{3+} через утворення гідроксидів індію або гідроксикомплексів. Щоб підвищити доступність In та подолати можливу проблему утворення гідроксикомплексів, ми використали моноетаноламін (MEA) з м'яким лігандом. Через негативний індуктивний ефект групи $-\text{NH}_2$ комплекс Індій-MEA має відносно низьку константу стабільності, що сприяє вивільненню Індію під час реакції з іншими прекурсорами. Результати менший надлишок попередника Індію призводить до утворення стехіометричних наночастинок при використанні MEA замість запропонованого раніше аміаку [106-107].

Результати стабільності pH показали [139], що КТ AIS-ZnS були високостабільними від pH 5 до pH 11 і втрачають свою стабільність лише у кислому середовищі. При $\text{pH} < 5$ додані йони Гідрогену конкурують з квантовими точками за зв'язування з блокуючими тіолами. Це призводить до протонування тіолів з наступним їх від'єднанням від поверхні КТ [55; 138]. Як наслідок, КТ агрегувалися разом із зменшенням інтенсивності ФЛ. Крім того, в екстремально кислому середовищі ($\text{pH} < 3$) йони Гідрогену повністю деградують (метал-сульфід) структуру КТ, утворюючи H_2S , що спостерігалось через його неприємний запах і, отже, повне гасіння інтенсивності ФЛ. Навпаки, лужне середовище сприяє зв'язку між КТ і блокуючими тіолами через депротонування, яке також збільшує електростатичне відштовхування між КТ, тим самим підвищуючи його здатність до диспергування у водному розчині.

При дії на КТ AIS, AZIS, інкапсульованих у матриці йонних солей, 1Н хлоридною кислотою ми спостерігали повне руйнування композитів. Однак, при дії 0,1Н хлоридної кислоти, композити частково зберігали здатність до ФЛ. Слід зауважити, що КТ, впровадженні у матриці BaSO_4 , зберігають кращий зовнішній вигляд та здатність до ФЛ при дії 0,1 Н хлоридної кислоти, а при дії 1Н хлоридної кислоти, руйнуються значно повільніше, ніж КТ впровадженні у матриці CaCO_3 .

Висновки до розділу IV

1. Аналіз спектрів, однакове положення максимуму випромінювання при оборотньому нагріванні для композитів з BaSO_4 та CaCO_3 свідчить про мінімальний вплив типу матриці на спектральні характеристики квантових точок. Це дозволяє використовувати різні матриці для інкапсуляції AIS і AZIS залежно від відповідних вимог до матеріалів.

2. Встановлено, що при повторних циклах нагрівання AIS_ BaSO_4 , композити зберігають свій зовнішній вигляд і властивості ФЛ. Інтенсивність ФЛ оборотно зменшується зі збільшенням температури. Збуджений люмінесцентний центр термічно активується через взаємодію фононів, які вивільняються через поперечний переріз між основним і збудженим станами. Наявність безвипромінювального переходу, індукованого термічною активацією, призводить до зниження інтенсивності випромінювання.

3. Досліджено, що композити AgInS_2 більш чутливі до змін температури, ніж композити четвертинних наночастинок AZIS за рахунок введення Zn^{2+} у ґратку, що збільшує «жорсткість» AZIS.

4. При розрахунку температурної чутливості інтенсивності фотолюмінесценції для композитів на основі матриць BaSO_4 , CaCO_3 встановлено, що найвище значення термочутливості характерне для композитів 7_AIS_250_ BaSO_4 і складає $-1,89 \pm 0,001$ з коефіцієнтом детермінації 95%; 20_AZIS_500_ BaSO_4 $-1,09 \pm 0,005$ з коефіцієнтом детермінації 99% та 20_AZIS_500_ CaCO_3 $-1,05 \pm 0,001$ з коефіцієнтом детермінації 93%. Кількість матриці у композитах мало впливає на їх термочутливість.

5. Встановлено, що отримані композити AZIS_ CaCO_3 проявляють меншу термочутливість, порівняно з композитами AIS_ BaSO_4 та AZIS_ BaSO_4 .

6. Композити AIS_ CaCO_3 є обмеженими у застосуванні в умовах високих температур через обвуглення. У свою чергу, композити AZIS_ CaCO_3 зберігають здатність до ФЛ навіть при нагріванні до 397 К.

7. Дослідження залежності максимуму інтенсивності ФЛ від нагрівання та розрахунки термочутливості композитів показало, що низька термочутливість для композитів AZIS_BaSO₄ та AZIS_CaCO₃ сприяє можливості використання даних композитів для програм перетворення світла, де потрібна краща стабільність положення піку ФЛ при нагріванні, а композити AIS_BaSO₄, за рахунок характерної високої чутливості до коливань температури, є перспективними матеріалами для локального безконтактного теплового моніторингу, у якості сенсорів.

8. При дослідженні залежності зміни довжини хвилі при нагріванні композитів встановлено, що підвищення температури сприяє батохромному зсуву на 5-10 нм. Термічний батохромний зсув становить 0,06 нм/К.

9. Дослідження впливу кислотного середовища на композити показало, що при дії на композити AIS, AZIS, інкапсульованих у матриці йонних солей, 1Н хлоридною кислотою, композити руйнуються. Композити AZIS_BaSO₄ та AZIS_CaCO₃ є більш стійкими та зберігають здатність до ФЛ при дії 0,1 Н хлоридної кислоти, порівняно з композитами AIS_BaSO₄ та AIS_CaCO₃. Встановлено, що композити демонструють стабільність у нейтральних середовищах, але чутливі до агресивного кислого середовища, що може спричиняти деградацію фотолюмінесцентних властивостей. Легування КТ Zn²⁺ значно підвищує хімічну стійкість композитів, особливо до впливу слабких кислот.

10. Розробка світловипромінювальних пристроїв на основі впроваджених квантових точок у матриці BaSO₄ та CaCO₃ можуть стати перспективним напрямом для створення термостабільних і довговічних джерел світла.

РОЗДІЛ V. ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ КВАНТОВИХ ТОЧОК $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$ ВПРОВАДЖЕНИХ У ПОЛІМЕРНІ МАТРИЦІ

5.1 Вплив умов отримання на структурні та оптичні властивості композитних матеріалів

Техніка пошарового осадження використовується для формування стабільних наночастинок. Правильний вибір технології дозволяє створювати тонкі плівки з індивідуальними фізико-хімічними властивостями, такими як розшарування чіткого шару, контрольована шорсткість і високовпорядковане пакування. Крім того, ця методика дозволяє іммобілізувати наночастинок на різних підкладках з незначною зміною їх форми та розміру [30; 141-148].

Для отримання бішарів квантових точок (КТ) полідіалілдиметиламоній хлорид- CdTe/CdS , був застосований пошаровий метод, однак ці композити чутливі до вологості та можуть бути пошкоджені сильним збудженням від потужних лазерів [141].

Полімерні матриці відіграють ключову роль у стабілізації квантових точок. Наприклад, дослідження квантових точок AgInS_2 (AIS КТ) з використанням поліетиленіміну (PEI) як ко-модифікатора показали, що КТ мають високу стабільність і добре контрольовані розмірні характеристики, а також, високу чутливість та вибірковість щодо дофаміну, що відкриває перспективи для їхнього використання в якості флуоресцентних сенсорів [142].

КТ AIS/ ZnS , вбудовані у полілаурилметакрилат, незалежно від використовуваного стабілізуючого ліганду (3-меркаптопропіонової кислоти чи глутатіону), демонструють розділені смуги поглинання та випромінювання та високі значення квантового виходу і добре підходять для застосування в LSC (режим компенсації затінення об'єктива) [123].

Обираючи тип матриці для напівпровідникових нанокристалів (НК) ми враховували ряд факторів: простоту виготовлення, токсичність, стійкість в

навколишньому середовищі. Саме тому полівініловий спирт (ПВС) та полідіалілдиметиламоній хлорид (ПДДА) виявилися перспективними матеріалами в якості матриці для люмінесцентних хвилеводів на основі напівпровідникових НЧ.

При виготовленні плівок ПВС- AgInS_2 , спостерігаємо зсув у синю область довжин хвиль (рис. 5.1), як і для КТ впроваджених в кристали йонних солей. Широка смуга з максимумом 675 нм зміщується до коротших довжин хвиль, 620 нм. Зсув у коротшу область довжин хвиль спостерігали також для КТ AgInS_2 та AgIn_5S_8 , вбудованих в полімерні плівки желатину [19].

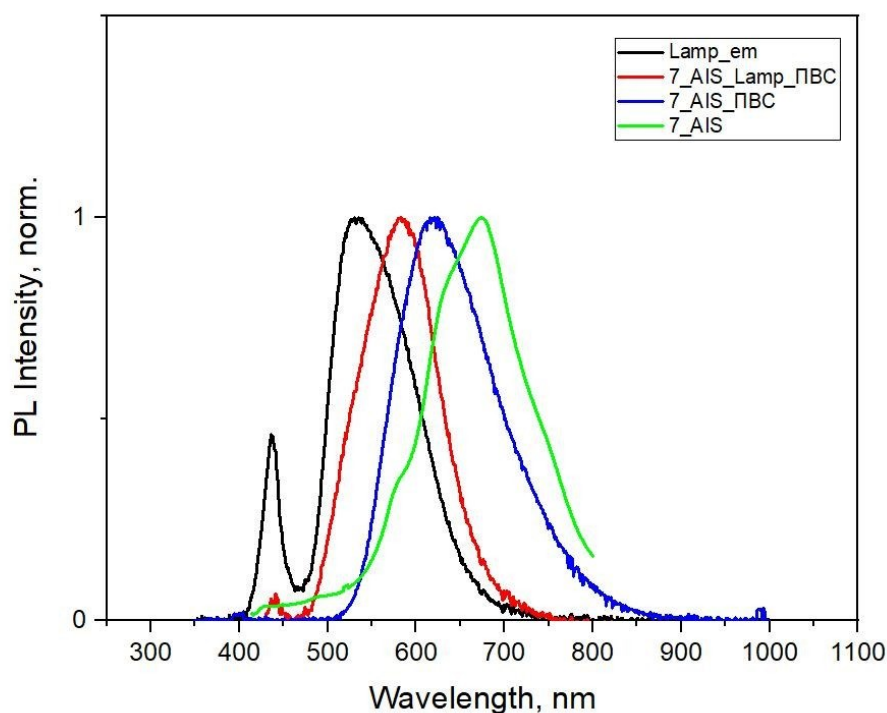


Рис. 5.1 Порівняльні спектри випромінювання лампи (чорна лінія); КТ 7_AIS (зелена лінія); 7_AIS, впроваджених у матрицю полівінілового спирту (синя лінія); 7_AIS, впроваджених у матрицю полівінілового спирту та нанесені на лампу (червона лінія), при молярному співвідношенні $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}] = 1:7$ у вихідних КТ

Світлодіоди є основним джерелом світла в техніці протягом останніх кількох десятиліть. Висока ефективність, надійність, міцна конструкція,

низьке енергоспоживання та довговічність є одними з ключових факторів швидкого розвитку твердотілого освітлення на основі високояскравих видимих світлодіодів. Традиційні джерела світла, такі як лампочки розжарювання та люмінесцентні лампи, працюють або від розжарювання, або від газового розряду. Ці два процеси супроводжуються великими втратами енергії, які пояснюються високими температурами і великими характеристиками Стоксового зсуву. З іншого боку, напівпровідники дозволяють ефективно генерувати світло. LED (Light Emitting Diode) — це напівпровідниковий пристрій, який випромінює світло за рахунок проходження крізь нього електричного струму та використовується в різних сферах, таких як освітлення, дисплеї та ін. Переваги LED в тому, що вони є енергоефективними (споживають значно менше енергії порівняно з традиційними лампами розжарювання або люмінесцентними лампами), мають довгий термін експлуатації, можуть випромінювати світло різних кольорів без використання фільтрів (шляхом зміни матеріалу напівпровідника та домішки) та є екологічними у використанні та утилізації, а також дешевшими за модифіковані джерела освітлення. Наповнити ринок більш ефективними та дешевшими продуктами залишається актуальним і нині [144-146].

При нанесенні на лампу з максимумом ФЛ 530 нм, КТ 7_AIS вбудованих в полімерні плівки ПВС з максимумом 620 нм, спостерігаємо зсув у червону область довжин хвиль (580 нм) відносно лампи (530 нм). Люмінесцентний хвилевід на основі плівки полівінілового спирту та напівпровідникових нанокристалів AgInS_2 з добавкою гліцерину, дозволяє зберігати інтенсивність ФЛ вихідних колоїдних розчинів і використовувати їх у вигляді плівок. Одержаний хвилевід може використовуватися як оптичний фільтр, модифікатор світлодіодів та фільтрів.

5.2 Оптичні властивості багат шарових плівок на основі квантових точок AgInS_2 впроваджених у матриці полідіалілдиметиламоній хлориду

Технологія синтезу квантових точок зробила великий прорив у практичному застосуванні та досягла значного прогресу в комерційних дисплеях (QLED), енергозбереженні та зменшенні випромінювання, біосенсорах тощо [142-143]. Добре відомо, що AgInS_2 як представник потрійних КТ групи I-III-VI має ряд переваг, таких як низька вартість і легкість синтезу, а також відсутність високотоксичних елементів [30; 135].

Для переведення синтезованих на водній основі квантових точок Ag-In-S [147] у практично корисний твердий стан ми застосували метод пошарового осадження.

Техніка пошарового осадження зазвичай використовується для формування стабільних наночастинок. У статті [148] автори показують, що розумний вибір технології складання дає змогу розробляти тонкі плівки з індивідуальними фізико-хімічними властивостями, такими як чітке розшарування шарів, контрольована шорсткість і високовпорядковане пакування. Крім того, ця методика дозволяє іммобілізувати наночастинок на різних підкладках з незначною зміною їх форми та розміру. Наприклад, у публікаціях [120; 123; 142; 147] повідомляється, що властивостями ФЛ плівок ZnS-AgInS_2 можна керувати, змінюючи їх складені структури, де передача енергії між шарами наночастинок відіграє важливу роль.

Експериментальні результати (рис. 5.2) показали, що пік інтенсивності ФЛ наночастинок AgInS_2 (колоїд) демонструє зміщення від 700 нм (1,8 еВ) до 575 нм (2,2 еВ) зі зміною молярного співвідношення прекурсорів $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}]$ від 1:3 до 1:20 (таблиця 5.1).

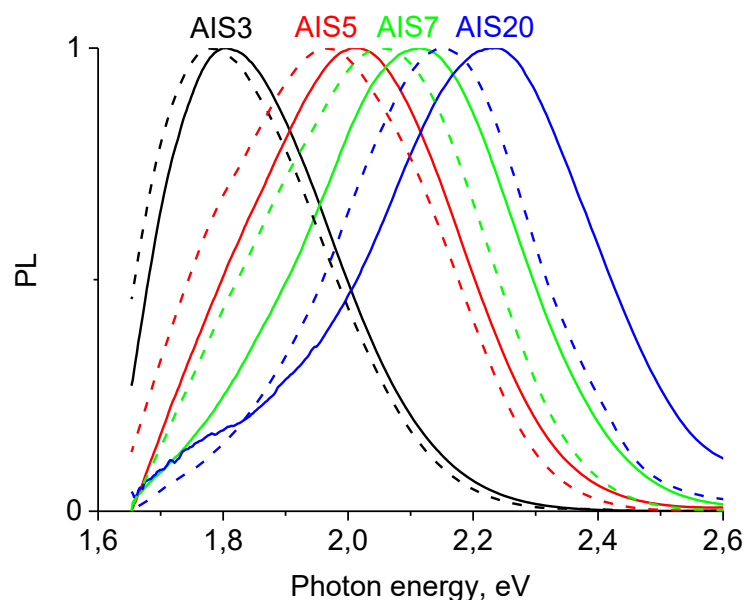


Рис. 5.2 Спектри ФЛ КТ AgInS₂: суцільні лінії – плівки, штрихові лінії – колоїди; $\lambda_{\text{exc}} = 441,6 \text{ нм}$ (2,808 eV) [139].

Спектр ФЛ пошарово зібраної тонкої плівки AIS3 трохи зміщений (20 меВ) у бік вищої енергії порівняно зі спектрами початкового розчину AIS3. Зрушення спектрів ФЛ для плівок AIS5, AIS7 та AIS20 стають більшими (40 меВ, 50 меВ та 80 меВ відповідно) зі збільшенням молярного співвідношення $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}]$. Незважаючи на різні зсуви положень піків ФЛ, повна ширина на половині максимуму (FWHM) спектрів ФЛ плівок приблизно однакова для відповідних колоїдів (таблиця 5.1) [147].

Таблиця 5.1

Спектральні характеристики ФЛ для КТ AIS, де молярне співвідношення $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}] = 1:3, 1:5, 1:7, 1:20$ [139]

	Розчини (colloid) КТ		Плівки(film)	
	Позиція піка, eV	FWHM, eV	Позиція піка, eV	FWHM, eV
AIS3	1.79	0.32	1.81	0.32
AIS5	1.97	0.43	2.01	0.40
AIS7	2.06	0.42	2.11	0.39
AIS20	2.15	0.36	2.23	0.41

Кінетика розпаду ФЛ виглядає по суті мультиекспоненціальною (рис. 5.3).

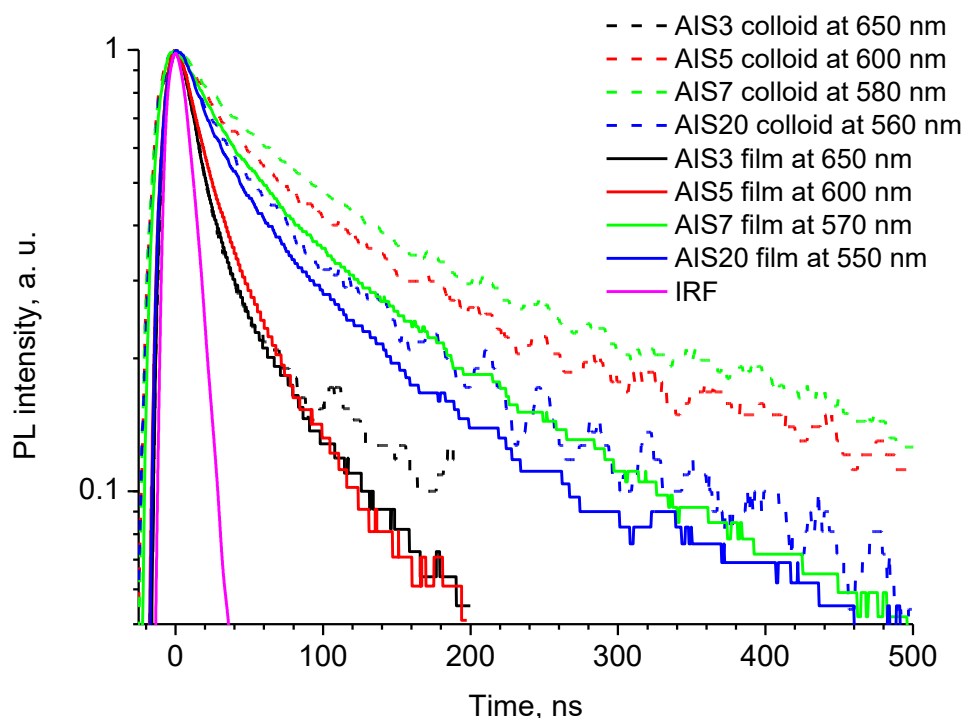


Рис. 5.3 Часові графіки ФЛ колоїдів і плівок КТ AIS з зареєстрованими максимумами відповідних смуг ФЛ [139].

Ми деконволюціювали дані за допомогою біекспоненціальної функції розпаду оскільки це найпростіша модель для розпізнавання внесків швидких і повільних процесів релаксації. Незважаючи на деякі коливання даних (табл. 5.2), можна підсумувати, що часи розпаду швидкої та повільної компонент відрізняються приблизно на порядок. Внески (ймовірності) швидких процесів розпаду значно більші, ніж повільних, причому перші ще більше збільшуються в плівках порівняно з колоїдами. Часи загасання повільних компонентів на довгохвильовій стороні відповідної смуги ФЛ довші, ніж на короткохвильовій стороні, тоді як часи загасання швидких компонентів загалом не залежать від сторони смуги ФЛ. Часи розпаду як швидких, так і повільних компонентів значно скорочені в плівках порівняно з відповідними колоїдами [147].

Часи та ймовірності спаду ФЛ [139].

Розчини (colloid) КТ					Плівки (film)			
	λ , нм	b	τ_{fast} , нс	τ_{slow} , нс	λ , нм	b	τ_{fast} , нс	τ_{slow} , нс
AIS3	600	0.88	14	232	590	0.88	8	61
	650	0.93	5	154	650	0.93	4	91
	700	0.82	12	348	690	0.98	2	118
AIS5	550	0.78	23	275	560	0.90	4	57
	600	0.65	30	308	600	0.87	5	73
	650	0.70	20	340	640	0.85	6	87
AIS7	540	0.71	24	266	530	0.80	15	141
	580	0.59	36	335	570	0.66	17	179
	640	0.55	44	399	630	0.73	13	218
AIS20	530	0.85	0	257	510	0.90	6	110
	560	0.71	24	226	550	0.77	13	173
	610	0.73	19	235	590	0.85	8	188

Дослідники [50] запропонували модель самозахопленого екситону для ФЛ (STE) потрійних КТ міді-індію-сульфіду. В інших роботах [123; 127; 149] було застосовано дану модель для КТ AIS. Модель передбачає, що смуга ФЛ складається з послідовності фононної копії безфононної лінії, яка є результатом сильної електрон-фононної взаємодії і, таким чином, часткового перетворення енергії збудження в коливання ґратки. Згідно STE, положення та форма смуг ФЛ КТ AIS походять не від енергетичних факторів (глибина та розподіл станів пасток тощо), а, радше, від динаміки електрон-фононної взаємодії та коливальної релаксації в КТ.

З огляду на наші експериментальні висновки, швидкий компонент розпаду ФЛ можна віднести до рекомбінації екситонів у тій самій КТ, де вони були збуджені, але після втрати деякої енергії через випромінювання фононів і, таким чином, демонструючи великий Стоксів зсув, відповідно з моделлю STE. А компонент повільного розпаду вказує на рекомбінацію тих електронів і дірок, які були розділені в різні КТ, що займає набагато більше часу – це подібно до традиційної донорно-акцепторної (ДА) моделі ФЛ у

потрійних напівпровідниках [123; 147-151]. У плівках рекомбінація ДА займає менше часу через більшу близькість КТ, що також призводить до збільшення енергії взаємодії. Це виглядає як синій зсув смуги ФЛ для плівки порівняно з колоїдними квантовими точками, але насправді це зменшений Стоксів (червоний) зсув ФЛ. Така сама повна ширина на половині висоти піка (FWHM) в плівках, як і в колоїдах, свідчить про збереження структури КТ під час пошарового осадження. Вплив полімеру можна пояснити тим, що великі полімерні молекули, які мають велику здатність до поляризації, сприяють локалізації електрона і, відповідно, утворенню стабільних ДА-пар, які проявляються в часі дозволених та стаціонарних спектри. Найбільший час життя мають зразки AIS7, як колоїдні, так і плівкові, які є найбільш стехіометричними і, отже, найменш дефектними [147].

Проте, приймаючи таку гібридну модель ДА, ми повинні зробити висновок про агрегацію КТ у колоїдах, щоб пояснити існування шляху повільного розпаду ФЛ у колоїдних зразках. Цей висновок підтверджується нашими вимірюваннями динамічного розсіювання світла, які вказують на гідродинамічний розмір частинок у колоїдах у діапазоні від десятків до сотень нанометрів (залежно від тривалості обробки ультразвуковою ванною попереднього вимірювання), який значно перевищує середній розмір окремих квантових точок, що спостерігаються під трансмісійним електронним мікроскопом, становить приблизно 5 нм. Побічно агрегацію також підтверджує спостереження досить швидкого осідання колоїдів, приблизно за тиждень [147].

Спостережуване прискорення обох компонентів розпаду, що вказує на перенесення носіїв заряду між частинками AgInS_2 , є важливим явищем, яке слід враховувати при проектуванні фотоелектричних та світловипромінювальних пристроїв на їх основі.

Модель кінетики ФЛ

Наступна функція була використана для деконволюції вимірних часових слідів ФЛ після збудження лазером N₂:

$$= a \cdot \left(\frac{1}{1 + e^{\frac{-t + \tau_0}{\tau_{exc}}}} \right) \cdot \left(b \cdot e^{\frac{-t + \tau_0}{\tau_{fast}}} + (1 - b) \cdot e^{\frac{-t + \tau_0}{\tau_{slow}}} \right) \quad (5.1)$$

де a – інтенсивність, τ_0 – час затримки лазерного імпульсу (інструментальний параметр), який вважається однаковим для сигмоїдального збудження та експонент затухання.

Перша частина цієї функції (перші дужки) описує кінетику лазерного збудження КТ. Сигмоїдна функція збудження використовується як обчислювально проста заміна інтегралу лазерного імпульсу Гауса, який насправді є функцією похибки. Знайдене значення постійної часу збудження τ_{exc} становить лише кілька пікосекунд для всіх зразків. Цей час значно менший за тривалість лазерного імпульсу (6 нс), однак імпульсна функція відгуку (IRF) повільніша (16 нс), а отже, приховує в собі кінетику збудження.

Друга частина (другі дужки) описує процес релаксації через два можливі шляхи розпаду з швидкими або повільними постійними часу, τ_{fast} і τ_{slow} . Тому його записують у вигляді суми двох спадаючих експонент із відповідними амплітудами (b і $1-b$ відповідно) [147].

5.3 Практичне застосування багатошарових плівок на основі квантових точок AgInS₂ впроваджених у матриці полівінілового спирту

Останнім часом, зростає потреба в штучному освітленні, яке сприятиме наростанню біомаси та відповідатиме спектру поглинання пігментів рослин. Одним із можливих рішень є використання квантових точок — наночастинок, які генерують світло різного спектру залежно від власного розміру [152-158]. Тому нам було цікаво дослідити вплив покриттів на основі квантових точок (КТ) AgInS₂ (AIS) на вирощування ціанобактерій *Nostoc commune* у фотобіореакторі, оскільки ці мікроорганізми є фотосинтезуючими. З біомаси цієї бактерії виготовляють препарати, які

стимулюють ріст рослин, їх використовують для очищення водою, виробництва біодобрива для покращення ґрунтового азотного балансу [153-154].

Для ефективного фотосинтезу використовують довжини хвиль що знаходяться в синьому (425–450 нм) та червоному (600–700 нм) діапазонах. За межами цих діапазонів, рослини накопичують тепло, що перешкоджає процесу фотосинтезу та завдає шкоди самим клітинам [154-155].

При нанесенні плівок КТ 7_AIS та 20_AIS на лампу (рис. 5.4), спостерігаємо незначний зсув піків спектру випромінювання модифікованих джерел світла у червону область довжин хвиль без втрати ФЛ властивостей. Незначний батохромний зсув може бути спричинений впливом самої лампи. Також, з часом або під впливом світла плівки можуть стабілізуватися, що може змінювати їхню оптичну характеристику. Окисно-відновні процеси та фотоадгезія також, можуть призвести до хімічних змін в плівках, що може вплинути на спектр випромінювання.

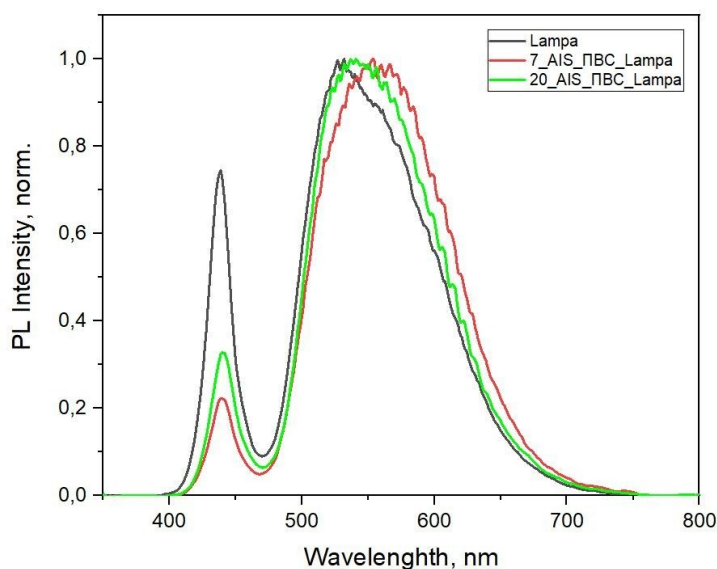


Рис. 5.4 Порівняльні спектри випромінювання лампи (чорна лінія) та КТ 7_AIS (червона лінія) та 20_AIS (зелена лінія), впроваджених у матрицю полівінілового спирту та нанесені на лампу, при вихідному молярному співвідношенні $[Ag^+]:[In^{3+}] = 1:7$, та $1:20$

Використання джерела освітлення модифікованого квантовими точками 20_AIS, призводить до збільшення ростової активності *N. Commune* та до збільшення кількості пігментів. Максимальний вміст хлорофілу для *N. commune* спостерігався за умов освітлення модифікованого джерела світла КТ 7_AIS-ПВС. Модифікація джерела світла КТ 7_AIS-ПВС та 20_AIS-ПВС призводить до збільшення кількості каротиноїдів, алофікоціаніну і фікоеритрину та зменшення кількості фікоціаніну незалежно від молярного співвідношення $[Ag^+]:[In^{3+}]$. Джерело світла, що містить КТ AIS-ПВС дозволяє збільшити вихід біомаси ціанобактерії *N. commune* у 1,5 рази відносно контрольних значень. Це означає, що дані джерела освітлення є перспективними для вирощування цінної біомаси культури *N. commune*.

Висновки до розділу V

1. Виготовлення, методом пошарового осадження, плівок AgInS_2 -ПДДА, та дослідження їх люмінесцентних властивостей дали нам системи квантових точок у плівковій формі зі стабільною ФЛ та контрольованими фізико-хімічними властивостями.

2. Встановлено, що зміщення спектрів фотолюмінесценції при переході від колоїдів до плівок пов'язано зі структурними змінами та перенесенням заряду між частинками. Незважаючи на це, спектральна ширина на половині максимуму (FWHM) залишалася майже незмінними.

3. Зміщення спектрів у червону область на 40 нм при нанесенні на джерело освітлення відкриває можливості створення фільтрів для освітлювальних пристроїв. Плівки зберігають інтенсивність фотолюмінесценції, подібну до вихідних колоїдів.

4. Встановлено, що часи затухання швидких і повільних процесів релаксації відрізняються приблизно на порядок. Обидва компоненти значно зменшені в плівках порівняно з відповідними колоїдами, що вказує на перенесення носіїв заряду між частинками AgInS_2 , що посилюється в плівках. Для плівок, порівняно з колоїдами, характерні повільні процеси розпаду. Часи загасання повільних компонентів на довгохвильовій області відповідної смуги ФЛ довші, ніж на короткохвильовій області, тоді як часи загасання швидких компонентів загалом не залежать від області смуги ФЛ. Часи розпаду як швидких, так і повільних компонентів значно скорочені в плівках порівняно з відповідними внесками в колоїдах.

5. Час релаксації фотолюмінесценції значно відрізняється між колоїдами і плівками, що вказує на вплив структурних змін і процесів перенесення заряду в плівках.

6. Встановлено, що швидкий компонент розпаду ФЛ спричинений рекомбінацією екситонів у тій самій КТ, де вони були збуджені. Компонента повільного розпаду вказує на рекомбінацію тих електронів і дірок, які були розділені в різні КТ, що займає набагато більше часу що є

характерним для традиційної донорно-акцепторної моделі ФЛ у потрійних напівпровідниках. Для плівок рекомбінація донор-акцептор займає менше часу через більшу близькість КТ, що також призводить до збільшення енергії взаємодії.

7. Встановлено, що гіпсохромний зсув смуги ФЛ, характерний для плівок, порівняно з колоїдними квантовими точками - це зменшений Стоксів батохромний зсув ФЛ. Така сама FWHM в плівках, як і в колоїдах, свідчить про збереження структури КТ під час пошарового осадження.

8. Полімерні молекули мають велику здатність до поляризації та сприяють локалізації електрона і, відповідно, утворенню стабільних пар «донор-акцептор».

9. Було розроблено алгоритм деконволюції часових залежностей ФЛ, який дозволив точно визначити кінетичні параметри рекомбінаційних процесів у КТ. Встановлено, що найдовший час життя мають як колоїдні, так і плівкові AIS7, які є найбільш стехіометричними і, отже, найменш дефектними.

10. Вимірювання динамічного розсіювання світла (DLS) вказує на гідродинамічний розмір частинок у колоїдах у діапазоні від десятків до сотень нанометрів та підтверджує ймовірність гібридної моделі STE-DA, яка свідчить про агрегацію КТ у колоїдах та пояснює здатність повільного розпаду ФЛ у колоїдних зразках. Побічно агрегацію також підтверджує спостереження досить швидкого осідання колоїдів, приблизно за тиждень.

11. Дослідження явища прискорення обох компонентів розпаду, вказує на перенесення носіїв заряду між частинками AgInS_2 , що слід враховувати при проектуванні фотоелектричних та світловипромінювальних пристроїв на їх основі.

12. Дослідження використання джерела освітлення модифікованого плівками 20_AIS та 7_AIS призводить до збільшення ростової активності N_{Comtine} у 1,5 рази відносно контрольних значень. Джерело освітлення, модифіковане плівками AIS впливає на збільшення

кількості каротиноїдів, алофікоціаніну і фікоеритрину та зменшення кількості фікоціаніну незалежно від молярного співвідношення $[Ag^+]:[In^{3+}]$.

13. Встановлено, що зсув спектрів фотолюмінесценції плівок дозволяє їх використовувати як оптичні фільтри та модифікатори джерел освітлення (наприклад, світлодіодів). Джерела освітлення модифіковані плівками AIS є перспективними для вирощування цінної біомаси культури *N. commune*.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

У роботі досліджено закономірності змін фізико-хімічних властивостей наночастинок AgInS_2 та AgInS_2 легованих Zn^{2+} при впровадженні їх у матриці йонних солей BaSO_4 and CaCO_3 та полімерів. Встановлено, що легування квантових точок Zn^{2+} сприяє покращенню фотостабільності, зменшуючи кількість поверхневих дефектів та пасткових станів, даючи можливість зберігати інтенсивність фотолюмінесценції навіть при тривалій експлуатації в умовах підвищених температур.

1. Дослідження морфології композитів свідчить про те, що сферичні композити AZIS на основі матриць BaSO_4 та CaCO_3 , мають рівномірну поверхню, з рівномірним розподілом КТ по поверхні матриць з досягненням ефективного транспорту носіїв заряду. Діаметр (AZIS_BaSO_4) в 10 разів менший, ніж AZIS_CaCO_3 , що забезпечує більшу густину і потенційно кращі оптичні характеристики композитів AZIS_BaSO_4 . Аналіз спектрів комбінаційного розсіювання та рентгенограм підтвердив, що матриці BaSO_4 та CaCO_3 у композитах (AIS_BaSO_4 та AIS_CaCO_3) та (AZIS_BaSO_4 та AZIS_CaCO_3) не змінюють морфологію КТ AIS та AZIS. Дані рентгеноструктурного аналізу також підтверджують, що зразки були результатом епітаксійного впровадження в йонні матриці, незалежно від молярного співвідношення $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}]$ для КТ AIS та AZIS.

2. Схожий вигляд спектрів та однакове положення максимуму випромінювання для композитів з BaSO_4 і CaCO_3 показав, що природа матриці істотно не впливає на спектральні характеристики квантових точок. Розрахунки температурної чутливості інтенсивності фотолюмінесценції для композитів на основі матриць BaSO_4 , CaCO_3 показали найвищі значення для композитів $7_AIS_250_BaSO_4$, що складає $-1,89 \pm 0,001$ з коефіцієнтом детермінації 95%; $20_AZIS_500_BaSO_4$, що складає $-1,09 \pm 0,005$ з коефіцієнтом детермінації 99% та $20_AZIS_500_CaCO_3$, що складає $-1,05 \pm 0,001$ з коефіцієнтом детермінації 93%. Кількість матриці у

композитах мало впливає на їх термочутливість. Встановлено, що отримані композити AZIS_CaCO₃ проявляють меншу термочутливість, порівняно з композитами AIS_BaSO₄ та AZIS_BaSO₄. Низька термочутливість для композитів AZIS_BaSO₄ та AZIS_CaCO₃ вказує на те, що дані композити можуть бути використані для пристроїв, де потрібна краща стабільність положення піку ФЛ при нагріванні, а композити AIS_BaSO₄, за рахунок високої чутливості до коливань температури, є перспективними матеріалами для локального безконтактного теплового моніторингу. Композити AIS_CaCO₃ є обмеженими у застосуванні в умовах високих температур через обвуглення.

3. Досліджено та порівняно люмінесцентні властивості колоїдних наночастинок AgInS₂ у розчині та в плівках. Експериментальні результати показали, що пік ФЛ нанокристалів AgInS₂ (колоїд) демонструє зміщення від 700 нм (1,8 eV) до 575 нм (2,2 eV) зі зміною молярного співвідношення прекурсорів [Ag⁺]:[In³⁺] від 1:3 до 1:20. Спектр ФЛ плівки AIS3 трохи зміщений (20 меВ) у бік вищої енергії порівняно зі спектрами початкового розчину AIS3. Зміщення спектрів ФЛ для плівок AIS5, AIS7 та AIS20 стають більшими (40 меВ, 50 меВ та 80 меВ відповідно) зі збільшенням молярного співвідношення [Ag⁺]:[In³⁺]. Встановлено, що часи затухання швидких і повільних процесів релаксації ФЛ відрізняються приблизно на порядок. Обидва компоненти значно зменшені в плівках порівняно з відповідними внесками в колоїдах. Спостережуване прискорення обох компонентів розпаду у плівці, що вказує на перенесення носіїв заряду між частинками AgInS₂, є важливим явищем, яке слід враховувати при проектуванні фотоелектричних та світловипромінювальних пристроїв на їх основі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Daskaliuk, N.; Lukan, Y.; Khalavka, Y. Quantum dots for temperature sensing. *Scientiae Radices* 2023, 2(2), 93–111. <https://doi.org/10.58332/scirad2023v2i2a01>.
2. Zhang, J. H.; Sun, X.; Wang, H.; Li, J.; Guo, X.; Li, S.; Pan, L. From 1D to 2D to 3D: Electrospun Microstructures towards Wearable Sensing. *Chemosensors* 2023, 11 (5), 295. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11050295>.
3. Lukan, Y.; Hotynchan, A.; Andriichuk, Y.; Vojtovych, S.; Seti, Y.; Khalavka, Y. II–VI Semiconductor-Based Nanomaterials. In *Handbook of II–VI Semiconductor-Based Sensors and Radiation Detectors: Volume 1, Materials and Technology*; Korotcenkov, G., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2023; pp 325–357. https://doi.org/10.1007/978-3-031-19531-0_12.
4. Sarker, J. C.; Hogarth, G. Dithiocarbamate Complexes as Single Source Precursors to Nanoscale Binary, Ternary, and Quaternary Metal Sulfides. *Chem. Rev.* 2021, 121(10), 6057–6123. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01183>.
5. Uematsu, T.; Wajima, K.; Sharma, D. K.; Hirata, S.; Yamamoto, T.; Kameyama, T.; Kuwabata, S. Narrow Band-Edge Photoluminescence from AgInS₂ Semiconductor Nanoparticles by the Formation of Amorphous III–VI Semiconductor Shells. *NPG Asia Mater.* 2018, 10(8), 713–726. <https://doi.org/10.1038/s41427-018-0067-9>.
6. Lee, S. J.; Kim, D. H.; Jung, J.; Park, J. K. Rapid Synthesis of AgInS₂/ZnS Core/Shell Nanoparticles and Their Luminescence Property. *Rapid Commun. Photosci.* 2015, 4(2), 45–47. <https://doi.org/10.5857/RCP.2015.4.2.45>.
7. Birchall, L.; Foerster, A.; Rance, G. A.; Terry, A.; Wildman, R. D.; Tuck, C. J. An Inkjet-Printable Fluorescent Thermal Sensor Based on CdSe/ZnS Quantum Dots Immobilised in a Silicone Matrix. *Sens. Actuators A: Phys.* 2022, 347, 113977. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113977>.
8. Radchanka, A.; Iodchik, A.; Terpinskaya, T.; Balashevich, T.; Yanchanka, T.; Palukoshka, A.; Sizova, S.; Oleinikov, V.; Feofanov, A.;

Artemyev, M. Emitters with Different Dimensionality: 2D Cadmium Chalcogenide Nanoplatelets and 0D Quantum Dots in Non-Specific Cell Labeling and Two-Photon Imaging. *Nanotechnology* 2020, 31(43), 435102. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aba5b5>.

9. Li, F.; Li, W. N.; Fu, S. Y.; Xiao, H. M. Formulating CdSe Quantum Dots for White Light-Emitting Diodes with High Color Rendering Index. *J. Alloys Compd.* 2015, 647, 837–843. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.232>.

10. Wu, J.; Chen, L.; Zhao, Y.; Xiong, Z.; Ji, W.; Lei, Y. Temperature-Dependent Recombination Dynamics and Electroluminescence Characteristics of Colloidal CdSe/ZnS Core/Shell Quantum Dots. *Appl. Phys. Lett.* 2021, 119(7). <https://doi.org/10.1063/5.0057449>.

11. Yin, Q.; Zhang, W.; Zhou, Y.; Wang, R.; Zhao, Z.; Liu, C. High Efficiency Luminescence from PbS Quantum Dots Embedded Glasses for Near-Infrared Light Emitting Diodes. *J. Luminescence* 2022, 250, 119065. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119065>.

12. Kaur, J.; Komal; Renu; Kumar, V.; Tikoo, K. B.; Bansal, S.; Kaushik, A.; Singhal, S. Glutathione Modified Fluorescent CdS QDs Synthesized Using Environmentally Benign Pathway for Detection of Mercury Ions in Aqueous Phase. *J. Fluoresc.* 2020, 30, 773–785. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02545-8>.

13. Brumberg, A.; Watkins, N. E.; Diroll, B. T.; Schaller, R. D. Acceleration of Biexciton Radiative Recombination at Low Temperature in CdSe Nanoplatelets. *Nano Lett.* 2022, 22(17), 6997–7004. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c01791>.

14. de Oliveira, M. G.; Francisco, M. F. F.; de Lima, S. R.; Guarany, C. A.; Gonçalves, A. A.; Andrade, A. A.; Pilla, V. Optical Characterization of X-Ray Irradiated CdSe/ZnS Quantum Dots Embedded in Polymeric Resins for Dosimetry Applications. *Opt. Mater.* 2021, 122(B), 111687. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111687>.

15. Vyhnán, N.; Khalavka, Y. Size-Dependent Temperature Sensitivity of Photoluminescence Peak Position of CdTe Quantum Dots. *Luminescence* 2014, 29(7), 952–954. <https://doi.org/10.1002/bio.2600>.
16. Bai, X.; Purcell-Milton, F.; Gun'ko, Y. K. Macromatrices for Nanoscale Particles. *J. Mater. Chem. C* 2022, 10(31), 11105–11118. <https://doi.org/10.1039/D2TC01244H>.
17. Murphy, G. P.; Zhang, X.; Bradley, A. L. Temperature Dependent Luminescent Decay Properties of CdTe Quantum Dot Monolayers: Impact of Concentration on Carrier Trapping. *J. Phys. Chem. C* 2016, 120(46), 26490–26497. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04734>.
18. Liu, X.; Peng, X.; Xu, T.; Li, Y.; Wei, H.; Guan, Z.; Wang, F. Broad Photoluminescence in Ternary Ag-In-S and Quaternary Ag-In-Zn-S Nanoparticles: The Role of Zn Incorporation. *Mater. Res. Express* 2021, 8(8), 085002. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac187f>.
19. Soares, J. X.; Wegner, K. D.; Ribeiro, D. S.; Melo, A.; Häusler, I.; Santos, J. L.; Resch-Genger, U. Rationally Designed Synthesis of Bright AgInS₂/ZnS Quantum Dots with Emission Control. *Nano Res.* 2020, 13, 2438–2450. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2876-8>.
20. Long, Z.; Zhang, W.; Tian, J.; Chen, G.; Liu, Y.; Liu, R. Recent Research on the Luminous Mechanism, Synthetic Strategies, and Applications of CuInS₂ Quantum Dots. *Inorg. Chem. Front.* 2021, 8 (4), 880–897. <https://doi.org/10.1039/D0QI01228A>.
21. Guo, H.; Liu, J.; Luo, B.; Huang, X.; Yang, J.; Chen, H.; Niu, X. Unlocking the Effects of Cu Doping in Heavy-Metal-Free AgInS₈ Quantum Dots for Highly Efficient Photoelectrochemical Solar Energy Conversion. *J. Mater. Chem. C* 2021, 9(30), 9610–9618. <https://doi.org/10.1039/D1TC01624E>.
22. Vorontsov, D.; Fučíková, A.; Dědič, V.; Valenta, J. Cd-Free Photoluminescent Composites Based on the Ternary Chalcogenides Quantum Dots. *Opt. Mater.* 2023, 143, 114208. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114208>.

23. Akram, M. A.; Javed, S.; Xu, J.; Mujahid, M.; Lee, C. S. Arrays of ZnO/CuIn_xGa_{1-x}Se₂ Nanocables with Tunable Shell Composition for Efficient Photovoltaics. *J. Appl. Phys.* 2015, 117 (20), 1–9. <https://doi.org/10.1063/1.4921825>.
24. Yakoubi, A.; Chaabane, T. B.; Aboulaich, A.; Mahiou, R.; Balan, L.; Medjahdi, G.; Schneider, R. Aqueous Synthesis of Cu-Doped CdZnS Quantum Dots with Controlled and Efficient Photoluminescence. *J. Luminescence* 2016, 175, 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.02.035>.
25. Zhao, H.; Li, X.; Cai, M.; Liu, C.; You, Y.; Wang, R.; Wang, Z. M. Role of Copper Doping in Heavy Metal-Free InP/ZnSe Core/Shell Quantum Dots for Highly Efficient and Stable Photoelectrochemical Cell. *Adv. Energy Mater.* 2021, 11(31), 2101230. <https://doi.org/10.1002/aenm.202101230>.
26. Carmesin, C.; Olbrich, F.; Mehrtens, T.; Florian, M.; Michael, S.; Schreier, S.; Jahnke, F. Structural and Optical Properties of InAs/(In)GaAs/GaAs Quantum Dots with Single-Photon Emission in the Telecom C-Band up to 77 K. *Phys. Rev. B* 2018, 98 (12), 125407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.125407>.
27. Chen, S.; Ahmadiantehrani, M.; Zhao, J.; Zhu, S.; Mamalis, A. G.; Zhu, X. Heat-Up Synthesis of Ag–In–S and Ag–In–S/ZnS Nanocrystals: Effect of Indium Precursors on Their Optical Properties. *J. Alloys Compd.* 2016, 665, 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.035>.
28. Carvalho, I. C.; Mansur, H. S.; Mansur, A. A.; Carvalho, S. M.; de Oliveira, L. C. A.; de Fatima Leite, M. Luminescent Switch of Polysaccharide-Peptide-Quantum Dot Nanostructures for Targeted-Intracellular Imaging of Glioblastoma Cells. *J. Mol. Liq.* 2020, 304, 112759. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112759>.
29. Pathak, D.; Wagner, T.; Adhikari, T.; Nunzi, J. M. Photovoltaic Performance of AgInSe₂-Conjugated Polymer Hybrid System Bulk Heterojunction Solar Cells. *Synth. Met.* 2015, 199, 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.11.015>.

30. Cai, C.; Zhai, L.; Ma, Y.; Zou, C.; Zhang, L.; Yang, Y.; Huang, S. Synthesis of AgInS₂ Quantum Dots with Tunable Photoluminescence for Sensitized Solar Cells. *J. Power Sources* 2017, *341*, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.101>.
31. Smith, M. J.; Lin, C. H.; Yu, S.; Tsukruk, V. V. Composite Structures with Emissive Quantum Dots for Light Enhancement. *Adv. Opt. Mater.* 2019, *7* (4), 1801072. <https://doi.org/10.1002/adom.201801072>.
32. Sadrolhosseini, A. R.; Mahdi, M. A.; Alizadeh, F.; Rashid, S. A. Laser Ablation Technique for Synthesis of Metal Nanoparticles in Liquid. In *Laser Technology and Its Applications*; Publisher: Springer, 2019; pp 63–83. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11155-7_4.
33. Güzel, R.; Erdal, G. Synthesis of Silver Nanoparticles. In *Applications of Nanomaterials*; Publisher: IntechOpen, 2018; pp 3–20. <https://doi.org/10.5772/intechopen.75363>.
34. Alamro, F. S.; Mostafa, A. M.; Al-Ola, K. A. A.; Ahmed, H. A.; Toghan, A. Synthesis of Ag Nanoparticles-Decorated CNTs via Laser Ablation Method for the Enhancement of the Photocatalytic Removal of Naphthalene from Water. *Nanomaterials* 2021, *11* (8), 2142. <https://doi.org/10.3390/nano11082142>.
35. Liang, G.; Tang, Y.; Huang, J.; Li, J.; Yuan, Y.; Yang, S.; Li, Z. Optical Performance and Moisture Stability Enhancement of Flexible Luminescent Films Based on Quantum-Dot/Epoxy Composite Particles. *Nanomaterials* 2021, *11* (8), 2100. <https://doi.org/10.3390/nano11082100>.
36. Zhang, Y.; Chang, Y.; Song, Z.; Zhang, T.; Liu, Q.; Zhong, H.; Jiang, Y. High Luminescent Aqueous CdZnTe QDs Incorporated in CaCO₃ for Excellent Color-Rendering WLEDs. *J. Alloys Compd.* 2017, *712*, 543–548. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.135>.
37. Chen, Y.; Luan, W.; Zhang, S.; Yang, F. Quantum-Dots Based Materials for Temperature Sensing: Effect of Cyclic Heating-Cooling on Fluorescence. *J. Nanoparticle Res.* 2019, *21*, 1–15. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4629-8>.

38. Doskaliuk, N.; Babyuk, Y.; Hotynchan, A.; Okrepka, G.; Khalavka, Y. Tuning Optical Properties of AgInS₂ Quantum Dots by the Change of Ag-In Stoichiometry for Their Light-Emitting Applications. In *2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*; IEEE: Sumy, Ukraine, November 9–13, 2020; p 01NP05-1. <https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309659>.
39. Zhang, P.; Pan, A.; Yan, K.; Zhu, Y.; Hong, J.; Liang, P. High-Efficient and Reversible Temperature Sensor Fabricated from Highly Luminescent CdTe/ZnS-SiO₂ Nanocomposites for Rolling Bearings. *Sens. Actuators A: Phys.* 2021, 328, 112758. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112758>.
40. Zanazzi, E.; Favaro, M.; Ficorella, A.; Pancheri, L.; Dalla Betta, G. F.; Quaranta, A. Photoluminescence Enhancement of Colloidal CdSe/ZnS Quantum Dots Embedded in Polyvinyl Alcohol after 2 MeV Proton Irradiation: Crucial Role of the Embedding Medium. *Opt. Mater.* 2019, 88, 271–276. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.047>.
41. Kang, X.; Yang, Y.; Wang, L.; Wei, S.; Pan, D. Warm White Light Emitting Diodes with Gelatin-Coated AgInS₂/ZnS Core/Shell Quantum Dots. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7(50), 27713–27719. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10870>.
42. Chakraborty, S.; Bera, D.; Roy, L.; Ghosh, C. K. Biomimetic and Bioinspired Nanostructures: Recent Developments and Applications. In *Bioinspired and Green Synthesis of Nanostructures: A Sustainable Approach*; Wiley, 2023; pp 353–404. <https://doi.org/10.1002/9781394174928.ch15>.
43. Srivastava, S.; Usmani, Z.; Atanasov, A. G.; Singh, V. K.; Singh, N. P.; Abdel-Azeem, A. M.; Bhargava, A. Biological Nanofactories: Using Living Forms for Metal Nanoparticle Synthesis. *Mini-Rev. Med. Chem.* 2021, 21 (2), 245–265. <https://doi.org/10.2174/1389557520999201116163012>.
44. Yaqoob, A. A.; Ahmad, H.; Parveen, T.; Ahmad, A.; Oves, M.; Ismail, I. M.; Mohamad Ibrahim, M. N. Recent Advances in Metal Decorated Nanomaterials

and Their Various Biological Applications: A Review. *Front. Chem.* 2020, 8, 341. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00341>.

45. Singh, A.; Tyagi, S.; Mishra, A.; Verma, P. K.; Kushwaha, H. R.; Singh, A. Eco-Compatible Synthesis of Metal Nanoparticles Using Bacterial Nanofactories and Their Applications in Optoelectronics and Magnetic Technologies. In *Materials for Electronic, Magnetic, and Spintronic Technologies: Characterization and Applications from Energy Storage to Disease Detection*; Springer Nature Switzerland: Cham, 2024; pp 65–89. https://doi.org/10.1007/978-3-031-64542-6_4.

46. Sahana, S.; Gautam, A.; Singh, R.; Chandel, S. A Recent Update on Development, Synthesis Methods, Properties and Application of Natural Products Derived Carbon Dots. *Nat. Prod. Bioprospect.* 2023, 13 (1), 51. <https://doi.org/10.1007/s13659-023-00415-x>.

47. Bressi, V.; Ferlazzo, A.; Iannazzo, D.; Espro, C. Graphene Quantum Dots by Eco-Friendly Green Synthesis for Electrochemical Sensing: Recent Advances and Future Perspectives. *Nanomaterials* 2021, 11 (5), 1120. <https://doi.org/10.3390/nano11051120>.

48. Schwartz-Duval, A. S.; Sokolov, K. V. Prospecting Cellular Gold Nanoparticle Biomineralization as a Viable Alternative to Prefabricated Gold Nanoparticles. *Adv. Sci.* 2022, 9 (20), 2105957. <https://doi.org/10.1002/advs.202105957>.

49. Yuliana, L.; Yuriy, K.; Vladyslav, Y. Advantages and Disadvantages of Silver Nanoparticle Synthesis Methods. In *The 3rd International Scientific and Practical Conference: Theoretical Aspects of Education Development*; International Science Group: Warsaw, Poland, 2023; p 80. <https://books.google.com.ua/books?hl=ru&lr=&id=xcGpEAAQBAJ>.

50. Haladu, S. A.; Elsayed, K. A.; Alade, I. O.; Alheshibri, M.; Al Baroot, A.; Ali, S. A.; Drmosh, Q. A. Laser-Assisted Fabrication of Silver Quantum Dots/Polyaspartate Polymer Composite for Antimicrobial Applications. *Opt. Laser Technol.* 2022, 152, 108122. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108122>.

51. Jia, K.; Yuan, L.; Zhou, X.; Pan, L.; Wang, P.; Chen, W.; Liu, X. One-Pot Synthesis of Au/Ag Bimetallic Nanoparticles to Modulate the Emission of CdSe/CdS Quantum Dots. *RSC Adv.* 2015, 5 (72), 58163–58170. <https://doi.org/10.1039/C5RA08933F>.
52. Бардашевська, С. Д.; Будзуляк, І. М.; Будзуляк, С. І.; Рачій, Б. І.; Бойчук, А. М. Напівпровідникові квантові точки, як матеріали для лазерів на їх основі. *Фізика і хімія твердого тіла* 2018, 19 (2), 113–129. <https://doi.org/10.15330/pcss.19.2.113-129>.
53. Lopushanska, B. V.; Azhniuk, Y. M.; Lopushansky, V. V.; Molnar, S. B.; Studenyak, I. P.; Selyshchev, O. V.; Zahn, D. R. T. Synthesis from Aqueous Solutions and Optical Properties of Ag–In–S Quantum Dots. *Appl. Nanosci.* 2020, 10, 4909–4921. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01407-w>.
54. Stroyuk, O.; Raevskaya, A.; Spranger, F.; Gaponik, N.; Zahn, D. R. Temperature-Dependent Photoluminescence of Silver-Indium-Sulfide Nanocrystals in Aqueous Colloidal Solutions. *ChemPhysChem* 2019, 20(12), 1640–1648. <https://doi.org/10.1002/cphc.201900088>.
55. Parani, S.; Oluwafemi, O. S. Selective and Sensitive Fluorescent Nanoprobe Based on AgInS₂-ZnS Quantum Dots for the Rapid Detection of Cr(III) Ions in the Midst of Interfering Ions. *Nanotechnology* 2020, 31 (39), 395501. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab9c58>.
56. Kaur, J.; Komal; Renu; Kumar, V.; Tikoo, K. B.; Bansal, S.; Singhal, S. Glutathione Modified Fluorescent CdS QDs Synthesized Using Environmentally Benign Pathway for Detection of Mercury Ions in Aqueous Phase. *J. Fluoresc.* 2020, 30, 773–785. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02545-8>.
57. V, V.; Stroyuk, O.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. A Fine Size Selection of Brightly Luminescent Water-Soluble Ag–In–S and Ag–In–S/ZnS Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121 (16), 9032–9042. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00849>.
58. Zhang, H.; Wu, Y.; Gan, Z.; Yang, Y.; Liu, Y.; Tang, P.; Wu, D. Accurate Intracellular and In Vivo Temperature Sensing Based on CuInS₂/ZnS QD

Micelles. *J. Mater. Chem. B* 2019, 7(17), 2835–2844.
<https://doi.org/10.1039/C8TB03261K>.

59. Song, J.; Ma, C.; Zhang, W.; Li, X.; Zhang, W.; Wu, R.; Xu, X. Bandgap and Structure Engineering via Cation Exchange: From Binary Ag₂S to Ternary AgInS₂, Quaternary AgZnInS Alloy and AgZnInS/ZnS Core/Shell Fluorescent Nanocrystals for Bioimaging. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8(37), 24826–24836. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07768>.

60. Sakthivel, P.; Kumar, P.; Dhavamurthy, M.; Thirumurugan, A.; Sridhar, S. Structural, Morphological, Optical, Photoluminescent and Electrochemical Performance of ZnS Quantum Dots: Influence of Mn²⁺ and La³⁺ Ions. *J. Mol. Struct.* 2023, 1288, 135723. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135723>.

61. Yosypenko, Y.; Mykhailovych, V.; Yosypenko, V.; Rotaru, A.; Khalavka, Y. Yosypenko, Y.; Mykhailovych, V.; Yosypenko, V.; Rotaru, A.; Khalavka, Y. Optical properties and thermal sensitivity of AgInS₂ and AgInS₂/ZnS quantum dots embedded in barium sulphate and calcium carbonate matrices. *Opt. Mater.* 2025, 158, 116441. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116441>.

62. Jo, J. H.; Jo, D. Y.; Lee, S. H.; Yoon, S. Y.; Lim, H. B.; Lee, B. J.; Yang, H. InP-Based Quantum Dots Having an InP Core, Composition-Gradient ZnSeS Inner Shell, and ZnS Outer Shell with Sharp, Bright Emissivity, and Blue Absorptivity for Display Devices. *ACS Appl. Nano Mater.* 2020, 3 (2), 1972–1980. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00008>.

63. Hoisang, W.; Uematsu, T.; Yamamoto, T.; Torimoto, T.; Kuwabata, S. Core Nanoparticle Engineering for Narrower and More Intense Band-Edge Emission from AgInS₂/GaS_x Core/Shell Quantum Dots. *Nanomaterials* 2019, 9(12), 1763. <https://doi.org/10.3390/nano9121763>.

64. Uematsu, T.; Wajima, K.; Sharma, D. K.; Hirata, S.; Yamamoto, T.; Kameyama, T.; Kuwabata, S. Narrow Band-Edge Photoluminescence from AgInS₂ Semiconductor Nanoparticles by the Formation of Amorphous III–VI Semiconductor Shells. *NPG Asia Mater.* 2018, 10 (8), 713–726. <https://doi.org/10.1038/s41427-018-0067-9>.

65. Hirase, A.; Hamanaka, Y.; Kuzuya, T. Ligand-Induced Luminescence Transformation in AgInS₂ Nanoparticles: From Defect Emission to Band-Edge Emission. *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, *11* (10), 3969–3974. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c01197>.
66. Torimoto, T.; Kamiya, Y.; Kameyama, T.; Nishi, H.; Uematsu, T.; Kuwabata, S.; Shibayama, T. Controlling Shape Anisotropy of ZnS–AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles for Improving Photocatalytic Activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, *8* (40), 27151–27161. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10408>.
67. Kameyama, T.; Takahashi, T.; Machida, T.; Kamiya, Y.; Yamamoto, T.; Kuwabata, S.; Torimoto, T. Controlling the Electronic Energy Structure of ZnS–AgInS₂ Solid Solution Nanocrystals for Photoluminescence and Photocatalytic Hydrogen Evolution. *J. Phys. Chem. C* 2015, *119* (44), 24740–24749. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b079>
68. Sandroni, M.; Wegner, K. D.; Aldakov, D.; Reiss, P. Prospects of Chalcopyrite-Type Nanocrystals for Energy Applications. *ACS Energy Lett.* 2017, *2* (5), 1076–1088. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00003>.
69. Kameyama, T.; Kamiya, Y.; Kuwabata, S.; Torimoto, T. Crystal Phase-Controlled Synthesis of Rod-Shaped AgInTe₂ Nanocrystals for In Vivo Imaging in the Near-Infrared Wavelength Region. *Nanoscale* 2016, *8*, 5435–5440. <https://doi.org/10.1039/C5NR07532G>.
70. Dos Santos, M. C.; Ferreira, R. B.; Araujo, F. V.; Almeida, A. Quantum Dots for Förster Resonance Energy Transfer (FRET). *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2020, *125*, 115819. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115819>.
71. Stanisavljevic, M.; Krizkova, S.; Vaculovicova, M.; Adam, V.; Kizek, R. Quantum Dots-Fluorescence Resonance Energy Transfer-Based Nanosensors and Their Application. *Biosens. Bioelectron.* 2015, *74*, 562–574. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.06.076>.
72. Snee, P. T. Semiconductor Quantum Dot FRET: Untangling Energy Transfer Mechanisms in Bioanalytical Assays. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2020, *123*, 115750. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115750>.

73. Kang, X.; Yang, Y.; Wang, L.; Wei, S.; Pan, D. Warm White Light Emitting Diodes with Gelatin-Coated AgInS₂/ZnS Core/Shell Quantum Dots. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7 (50), 27713–27719. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10870>.

74. Lukan, Yu.; Khalavka, Yu. FRET-Based Analysis of AgInS₂ Nanoparticles. In *The 6th International Scientific and Practical Conference “Science and Innovation of Modern World”*; Komarytskyy, M. L., Ed.; Cognum Publishing House: London, United Kingdom, 2023; pp 188–190. <https://sci-conf.com.ua/wp-content/uploads/2023/02/SCIENCE-AND-INNOVATION-OF-MODERN-WORLD-23-25.02.23.pdf>

75. Lukan, Y.; Khalavka, Y.; Yosypenko, V. Advantages and Disadvantages of Silver Nanoparticle Synthesis Methods. In *Theoretical Aspects of Education Development: Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference*; International Science Group: Warsaw, Poland, 2023; pp 80–84. <https://isg-konf.com/theoretical-aspects-of-education-development/>

76. Korotcenkov, G., Ed. *Handbook of II-VI Semiconductor-Based Sensors and Radiation Detectors: Volume 1, Materials and Technology*; Springer Nature, 2023. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-19531-0>.

77. Hsieh, P. Y.; Kameyama, T.; Takiyama, T.; Masuoka, K.; Yamamoto, T.; Hsu, Y. J.; Torimoto, T. Controlling the Visible-Light Driven Photocatalytic Activity of Alloyed ZnSe–AgInSe₂ Quantum Dots for Hydrogen Production. *J. Mater. Chem. A* 2020, 8(26), 13142–13149. <https://doi.org/10.1039/D0TA04127K>.

78. Li, C. C.; Gong, M.; Chen, X. D.; Li, S.; Zhao, B. W.; Dong, Y.; Sun, F. W. Temperature Dependent Energy Gap Shifts of Single Color Center in Diamond Based on Modified Varshni Equation. *Diam. Relat. Mater.* 2017, 74, 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.03.002>.

79. de Oliveira, M. G.; Francisco, M. F. F.; de Lima, S. R.; Guarany, C. A.; Gonçalves, A. A.; Andrade, A. A.; Pilla, V. Optical Characterization of X-Ray Irradiated CdSe/ZnS Quantum Dots Embedded in Polymeric Resins for Dosimetry

Applications. *Opt. Mater.* 2021, 122, 111687.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111687>.

80. Murphy, G. P.; Zhang, X.; Bradley, A. L. Temperature-Dependent Luminescent Decay Properties of CdTe Quantum Dot Monolayers: Impact of Concentration on Carrier Trapping. *J. Phys. Chem. C* 2016, 120 (46), 26490–26497. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04734>.

81. Yoon, H. C.; Oh, J. H.; Ko, M.; Yoo, H.; Do, Y. R. Synthesis and Characterization of Green Zn–Ag–In–S and Red Zn–Cu–In–S Quantum Dots for Ultrahigh Color Quality of Down-Converted White LEDs. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7 (13), 7342–7350. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00664>.

82. Liu, M.; Yazdani, N.; Yarema, M.; Jansen, M.; Wood, V.; Sargent, E. H. Colloidal Quantum Dot Electronics. *Nat. Electron.* 2021, 4(8), 548–558. <https://doi.org/10.1038/s41928-021-00632-7>.

83. Reymatias, M. V.; Senthil, A.; Bosomtwi, D.; Gharde, S. I.; Alas, G. J.; Walker, D. J.; Osiński, M. Synthesis and Characterization of Colloidal CdSe_xS_{1-x}/ZnS Quantum Dots. In *Colloidal Nanoparticles for Biomedical Applications XV*; SPIE, 2020; Vol. 11255, pp 16–27. <https://doi.org/10.1117/12.2553001>.

84. Li, M.; Cacciani, N.; Ribeiro, F.; Hedström, Y.; Jena, B. P.; Larsson, L. Quantum Dot-Based Thermometry Uncovers Decreased Myosin Efficiency in an Experimental Intensive Care Unit Model. *Front. Physiol.* 2024, 15, 1485249. <https://doi.org/10.3389/fphys.2024.1485249>.

85. Chu, M. *Semiconductor Quantum Dots and Rods for In Vivo Imaging and Cancer Phototherapy*; #N/A: 2017; p 192. Available at: <https://books.google.com.ua/books?hl=ru&lr=&id=hocvDwAAQBAJ>.

86. Yang, J.; Ling, Z.; Li, B. Q.; Li, R.; Mei, X. Nanoscale 3D Temperature Gradient Measurement Based on Fluorescence Spectral Characteristics of the CdTe Quantum Dot Probe. *Opt. Express* 2019, 27 (5), 6770–6791. <https://doi.org/10.1364/OE.27.006770>.

87. Matsuda, Y.; Torimoto, T.; Kameya, T.; Kameyama, T.; Kuwabata, S.; Yamaguchi, H.; Niimi, T. ZnS–AgInS₂ Nanoparticles as a Temperature Sensor. *Sens. Actuators B: Chem.* 2013, 176, 505–508. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.09.005>.
88. Ding, Q.; Zhang, X.; Li, L.; Lou, X.; Xu, J.; Zhou, P.; Yan, M. Temperature Dependent Photoluminescence of Composition Tunable Zn_xAgInSe Quantum Dots and Temperature Sensor Application. *Opt. Express* 2017, 25(16), 19065–19076. <https://doi.org/10.1364/OE.25.019065>.
89. Hamouda, H. I.; Abdel-Ghafar, H. M.; Mahmoud, M. H. H. Multi-Walled Carbon Nanotubes Decorated with Silver Nanoparticles for Antimicrobial Applications. *J. Environ. Chem. Eng.* 2021, 9 (2), 105034. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105034>.
90. Dinh, N. X.; Quy, N. V.; Huy, T. Q.; Le, A. T. Decoration of Silver Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotubes: Antibacterial Mechanism and Ultrastructural Analysis. *J. Nanomater.* 2015, 2015 (1), 814379. <https://doi.org/10.1155/2015/814379>.
91. Xuan, T.; Huang, J.; Liu, H.; Lou, S.; Cao, L.; Gan, W.; Wang, J. Super-hydrophobic cesium lead halide perovskite quantum dot-polymer composites with high stability and luminescent efficiency for wide color gamut white light-emitting diodes. *Chem. Mater.* 2019, 31(3), 1042–1047. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04596>.
92. Wang, Z.; Fu, R.; Li, F.; Xie, H.; He, P.; Sha, Q.; Zhong, H. One-Step Polymeric Melt Encapsulation Method to Prepare CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots/Polymethyl Methacrylate Composite with High Performance. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31(22), 2010009. <https://doi.org/10.1002/adfm.202010009>.
93. Yu, S.; Fritz, B.; Johnsen, S.; Busko, D.; Richards, B. S.; Hippler, M.; Gomard, G. Enhanced photoluminescence in quantum dots–porous polymer hybrid films fabricated by microcellular foaming. *Adv. Opt. Mater.* 2019, 7(12), 1900223. <https://doi.org/10.1002/adom.201900223>.

94. Richardson, J. J.; Björmalm, M.; Caruso, F. Technology-Driven Layer-by-Layer Assembly of Nanofilms. *Science* 2015, 348 (6233), aaa2491. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aaa2491>.
95. Kalytchuk, S.; Zhovtiuk, O.; Kershaw, S. V.; Zbořil, R.; Rogach, A. L. Temperature-Dependent Exciton and Trap-Related Photoluminescence of CdTe Quantum Dots Embedded in a NaCl Matrix: Implication in Thermometry. *Small* 2016, 12(4), 466–476. <https://doi.org/10.1002/sml.201501984>.
96. Zhang, X.; Zhou, C.; Mo, F.; Zhou, L. Facile Synthesis and Temperature-Dependent Luminescence of Single-Phase Dual-Emitting CdTe@NaNO₃ Composite. *Mater. Res. Bull.* 2017, 95, 419–425. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.020>.
97. Chang, Y.; Yao, X.; Zhang, Z.; Jiang, D.; Yu, Y.; Mi, L.; Jiang, Y. Preparation of Highly Luminescent BaSO₄ Protected CdTe Quantum Dots as Conversion Materials for Excellent Color-Rendering White LEDs. *J. Mater. Chem. C* 2015, 3(12), 2831–2836. <https://doi.org/10.1039/C4TC02806F>.
98. Thangamuniyandi, P.; Nagaraj, K.; Velmurugan, G.; Kamalesu, S.; Alshalwi, M.; Alotaibi, K. M.; Rajaraman, D. Green Synthesis of Starch-Capped CdS Nanoparticles Doped with Copper (II) and Manganese (II): Structural, Optical, and Photocatalytic Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2024, 27 (27), e202400291. <https://doi.org/10.1002/ejic.202400291>.
99. Dong, B.; Li, H.; Sun, J.; Li, Y.; Mari, G. M.; Yu, X.; Wang, Z. Magnetic Assisted Fluorescence Immunoassay for Sensitive Chloramphenicol Detection Using Carbon Dots@CaCO₃ Nanocomposites. *J. Hazard. Mater.* 2021, 402, 123942. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123942>.
100. Devloo-Casier, K.; Geiregat, P.; Ludwig, K. F.; van Stiphout, K.; Vantomme, A.; Hens, Z.; Dendooven, J. A Case Study of ALD Encapsulation of Quantum Dots: Embedding Supported CdSe/CdS/ZnS Quantum Dots in a ZnO Matrix. *J. Phys. Chem. C* 2016, 120(32), 18039–18045. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04398>.

101. Chen, Y.; Xing, W.; Liu, Y.; Zhang, X.; Xie, Y.; Shen, C.; Xu, S. Efficient and Stable CdSe/CdS/ZnS Quantum Rods-in-Matrix Assembly for White LED Application. *Nanomaterials* 2020, *10*(2), 317. <https://doi.org/10.3390/nano10020317>.
102. Richardson, J. J.; Björnmalm, M.; Caruso, F. Technology-Driven Layer-by-Layer Assembly of Nanofilms. *Science* 2015, *348* (6233), aaa2491. DOI: [10.1126/science.aaa2491](https://doi.org/10.1126/science.aaa2491)
103. Kagan, C. R.; Lifshitz, E.; Sargent, E. H.; Talapin, D. V. Building Devices from Colloidal Quantum Dots. *Science* 2016, *353*(6302), aac5523. <https://doi.org/10.1126/science.aac5523>.
104. Lin, Q.; Chen, F.; Wang, H.; Shen, H.; Wang, A.; Wang, L.; Li, L. S. Influence of Ambient Gas on the Performance of Quantum-Dot Light-Emitting Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, *8*(18), 11557–11563. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10484>.
105. Pidluzhna, A.; Ivaniuk, K.; Stakhira, P.; Hotra, Z.; Chapran, M.; Ulanski, J.; Ågren, H. Multi-Channel Electroluminescence of CdTe/CdS Core-Shell Quantum Dots Implemented into a QLED Device. *Dyes Pigments* 2019, *162*, 647–653. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.10.074>.
106. Raevskaya, A.; Lesnyak, V.; Haubold, D.; Dzhagan, V.; Stroyuk, O.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. A Fine Size Selection of Brightly Luminescent Water-Soluble Ag–In–S and Ag–In–S/ZnS Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* 2017, *121*(16), 9032–9042. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00849>.
107. Borkovska, L.; Romanyuk, A.; Strelchuk, V.; Polishchuk, Y.; Kladko, V.; Raevskaya, A.; Kryshchuk, T. Optical Characterization of the AgInS₂ Nanocrystals Synthesized in Aqueous Media under Stoichiometric Conditions. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2015, *37*, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.msssp.2015.02.041>.
108. Lukan, Yu.; Khalavka, Yu.; Yosypenko, V. Methods of Increasing the Photoluminescent Characteristics of AgInS₂ Nanoparticles. In *Proceedings of the V International Scientific and Practical Conference “Progressive Research in the*

Modern World” (Boston, USA, February 1–3, 2023); Komarytsky, M. L., Ed.; BoScience Publisher: Boston, USA, 2023; pp 122–126. <https://sci-conf.com.ua/wp-content/uploads/2023/02/PROGRESSIVE-RESEARCH-IN-THE-MODERN-WORLD-1-3.02.23.pdf>

109. Lukan, Yu.; Pavlovskiy, V.; Khalavka, Yu. Synthesis, physico-chemical properties of AgInS₂ nanoparticles and their implementation in crystals of ion salts. *In I Міжнародна науково-практична конференція «Молодіжна наука заради миру та розвитку»*, присвячена Всесвітньому дню науки (м. Чернівці, Україна, 9–11 листопада 2022 р.); Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича: Чернівці, Україна, 2022; С. 334–336. <https://www.chnu.edu.ua/nauka/pov-iazani-pidrozdily/rada-molodykh-vchenykh/konferentsii-kursy/i-mizhnarodna-n-p-konf-molodizhna-nauka-zarady-myr-ta-rozvytku/>

110. Йосипенко, Ю. Перспективи використання наночастинок типу A^IB^{III}C^{VI}. *In II Міжнародна науково-практична конференція «Молодіжна наука заради миру та розвитку»*, присвячена Всесвітньому дню науки (м. Чернівці, Україна, 8–10 листопада 2023 р.); Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича: Чернівці, Україна, 2023; С. 280–281. <https://archer.chnu.edu.ua/xmlui/handle/123456789/8523>

111. Lukan, Yu. R. Synthesis and physicochemical properties of AgInS₂ nanoparticles. *104-та науково-практична конференція з міжнародною участю професорсько-викладацького персоналу Буковинського державного медичного університету* (м. Чернівці, 6, 8, 13 лютого 2023 р.); Заг. ред.: проф. Андрієць, О. А.; проф. Грицюк, М. І.; проф. Безрук, В. В.; Медуніверситет: Чернівці, Україна, 2023; С. 73–74. <https://www.bsmu.edu.ua/news/104-a-pidsumkova-naukovo-praktychna-z-mizhnarodnoyu-uchastyu-konferencziya/>

112. Йосипенко, Ю. Р. Аналіз наночастинок AgInS₂ на основі форстерівського резонансного переносу енергії. *105-та підсумкова науково-практична конференція з міжнародною участю професорсько-викладацького*

персоналу Буковинського державного медичного університету, присвячена 80-річчю БДМУ (05, 07, 12 лютого 2024 року); БДМУ: Чернівці, Україна, 2024; С. 81–82. <https://www.bsmu.edu.ua/wp-content/uploads/2024/02/zbirnik-2024.pdf>

113. Andriichuk, Y.; Voitovych, S.; Tynkevych, O.; Yosypenko, Y.; Khalavka, Y. Quantum Dots – Prospective Light-Conversion Materials. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2024): збірник тез доповідей VII Міжнародної (XVII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених* (м. Вінниця, 19–21 березня 2024 р.); Донецький національний університет імені Василя Стуса; Редкол.: О. М. Шендрик; ДонНУ: Вінниця, Україна, 2024; С. 51. <https://jhps.donnu.edu.ua/index>

114. Tsolekile, N.; Parani, S.; Matoetoe, M. C.; Songca, S. P.; Oluwafemi, O. S. Evolution of Ternary I–III–VI QDs: Synthesis, Characterization, and Application. *Nano-Structures Nano-Objects* 2017, 12, 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2017.08.012>.

115. Dzhagan, V.; Selyshchev, O.; Raievska, O.; Stroyuk, O.; Hertling, L.; Mazur, N.; et al. Phonon Spectra of Strongly Luminescent Nonstoichiometric Ag-In-S, Cu-In-S, and Hg-In-S Nanocrystals of Small Size. *J. Phys. Chem. C* 2020, 124(28), 15511–15522. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03268>.

116. Dzhagan, V. M.; Azhniuk, Y. M.; Milekhin, A. G.; Zahn, D. R. T. Vibrational Spectroscopy of Compound Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018, 51(50), 503001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aada5c>

117. Karabudak, E.; Brookes, E.; Lesnyak, V.; Gaponik, N.; Eychmüller, A.; Walter, J.; et al. Simultaneous Identification of Spectral Properties and Sizes of Multiple Particles in Solution with Subnanometer Resolution. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55(39), 11770–11774. <https://doi.org/10.1002/anie.201603844>.

118. Lox, J. F.; Eichler, F.; Erdem, T.; Adam, M.; Gaponik, N.; Demir, H. V.; Eychmüller, A. Brightly Luminescent Cu-Zn-In-S/ZnS Core/Shell Quantum Dots in Salt Matrices. *Z. Phys. Chem.* 2018, 233(1), 23–40. <https://doi.org/10.1515/zpch-2017-1086>.

119. Vorontsov, D.; Filonenko, S.; Kanak, A.; Okrepka, G.; Khalavka, Y. Charge Directed Assembly of CdTe/CdS Nanoparticles Inside Monocrystalline KH_2PO_4 . *CrystEngComm* 2017, 19(45), 6804–6810. <https://doi.org/10.1039/C7CE01688C>.
120. Zhou, D.; Zhai, Y.; Qu, S.; Li, D.; Jing, P.; Ji, W.; et al. Electrostatic Assembly Guided Synthesis of Highly Luminescent Carbon-Nanodots@BaSO₄ Hybrid Phosphors with Improved Stability. *Small* 2016, 13(6). <https://doi.org/10.1002/sml.201602055>.
121. Borkovska, L.; Romanyuk, A.; Strelchuk, V.; Polishchuk, Y.; Kladko, V.; Raevskaya, A.; Kryshchuk, T. Optical Characterization of the AgInS₂ Nanocrystals Synthesized in Aqueous Media under Stoichiometric Conditions. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2015, 37, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.02.041>.
122. Dzhagan, V.; Kempken, B.; Valakh, M.; Parisi, J.; Kolny-Olesiak, J.; Zahn, D. R. Probing the Structure of CuInS₂-ZnS Core-Shell and Similar Nanocrystals by Raman Spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 395, 24–28. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.063>.
123. Stroyuk, O.; Raevskaya, A.; Spranger, F.; Selyshchev, O.; Dzhagan, V.; Solonenko, D.; Eychmüller, A. Mercury-Indium-Sulfide Nanocrystals: A New Member of the Family of Ternary In-Based Chalcogenides. *J. Chem. Phys.* 2019, 151(14). <https://doi.org/10.1063/1.5119991>.
124. Raevskaya, A.; Rozovik, O.; Novikova, A.; Selyshchev, O.; Stroyuk, O.; Dzhagan, V.; Eychmüller, A. Luminescence and Photoelectrochemical Properties of Size-Selected Aqueous Copper-Doped Ag–In–S Quantum Dots. *RSC Adv.* 2018, 8(14), 7550–7557. <https://doi.org/10.1039/C8RA00257F>.
125. Delgado-Beleño, Y.; Cortez-Valadez, M.; Martinez-Nuñez, C. E.; Hurtado, R. B.; Alvarez, R. A.; Rocha-Rocha, O.; Flores-Acosta, M. Breathing Raman Modes in Ag₂S Nanoparticles Obtained from F9 Zeolite Matrix. *Chem. Phys.* 2015, 463, 106–110. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.10.009>.

126. Lopushanska, B. V.; Azhniuk, Y. M.; Studenyak, I. P.; Lopushansky, V. V.; Gomonnai, A. V.; Zahn, D. R. T. Optical Characterization of Colloidal AgInS₂ Quantum Dots Synthesized from Aqueous Solutions. *J. Nano Electron. Phys.* 2022, 14(4). [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(4\).04010](https://doi.org/10.21272/jnep.14(4).04010).
127. Gantassi, A.; Essaidi, H.; Hamed, Z. B.; Gherouel, D.; Boubaker, K.; Colantoni, A.; Manoubi, T. Growth and Characterization of Single Phase AgInS₂ Crystals for Energy Conversion Application through β -In₂S₃ by Thermal Evaporation. *J. Cryst. Growth* 2015, 413, 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.12.012>.
128. Ko, M.; Yoon, H. C.; Yoo, H.; Oh, J. H.; Yang, H.; Do, Y. R. Highly Efficient Green Zn–Ag–In–S/Zn–In–S/ZnS QDs by a Strong Exothermic Reaction for Down-Converted Green and Tripackage White LEDs. *Adv. Funct. Mater.* 2017, 27(4), 1602638. <https://doi.org/10.1002/adfm.201602638>.
129. Stroyuk, O.; Weigert, F.; Raevskaya, A.; Spranger, F.; Wurth, C.; Resch-Genger, U.; Zahn, D. R. T. Inherently Broadband Photoluminescence in Ag–In–S/ZnS Quantum Dots Observed in Ensemble and Single-Particle Studies. *J. Phys. Chem. C* 2019, 123(4), 2632–2641. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11835>.
130. Kontoyannis, C. G.; Vagenas, N. V. Calcium Carbonate Phase Analysis Using XRD and FT-Raman Spectroscopy. *Analyst* 2000, 125 (2), 251–255. <https://doi.org/10.1039/A908609I>.
131. Sivakumar, S.; Soundhirarajan, P.; Venkatesan, A.; Khatiwada, C. P. Synthesis, Characterization and Anti-Bacterial Activities of Pure and Co-Doped BaSO₄ Nanoparticles via Chemical Precipitation Route. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2015, 137, 137–147. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.08.080>.
132. Wei, J.; Li, F.; Chang, C.; Zhang, Q. Synthesis of Emission Tunable AgInS₂/ZnS Quantum Dots and Application for Light Emitting Diodes. *J. Phys. Commun.* 2020, 4(4), 045016. <https://doi.org/10.1088/2399-6528/ab885a>.

133. Zhang, H.; Fang, W.; Zhong, Y.; Zhao, Q. Zn-Ag-In-S Quantum Dot Sensitized Solar Cells with Enhanced Efficiency by Tuning Defects. *J. Colloid Interface Sci.* 2019, *547*, 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.006>.
134. Khan, A.; Rashid, A.; Younas, R.; Chong, R. A Chemical Reduction Approach to the Synthesis of Copper Nanoparticles. *Int. Nano Lett.* 2016, *6*, 21–26. <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0163-6>.
135. Yang, J.; Ling, Z.; Li, B. Q.; Li, R.; Mei, X. Nanoscale 3D Temperature Gradient Measurement Based on Fluorescence Spectral Characteristics of the CdTe Quantum Dot Probe. *Opt. Express* 2019, *27*(5), 6770–6791. <https://doi.org/10.1364/OE.27.006770>.
136. Zhou, P.; Zhang, X.; Liu, X.; Xu, J.; Li, L. Temperature-Dependent Photoluminescence Properties of Quaternary ZnAgInS Quantum Dots. *Opt. Express* 2016, *24*(17), 19506–19516. <https://doi.org/10.1364/OE.24.019506>.
137. Stroyuk, O.; Dzhagan, V.; Raevskaya, A.; Spranger, F.; Gaponik, N.; Zahn, D. R. Insights into Different Photoluminescence Mechanisms of Binary and Ternary Aqueous Nanocrystals from the Temperature Dependence: A Case Study of CdSe and Ag-In-S. *J. Lumin.* 2019, *215*, 116630. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116630>.
138. Cai, C.; Zhai, L.; Ma, Y.; Zou, C.; Zhang, L.; Yang, Y.; Huang, S. Synthesis of AgInS₂ quantum dots with tunable photoluminescence for sensitized solar cells. *J. Power Sources* 2017, *341*, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.101>.
139. Parani, S.; Oluwafemi, O. S. Selective and Sensitive Fluorescent Nanoprobe Based on AgInS₂-ZnS Quantum Dots for the Rapid Detection of Cr (III) Ions in the Midst of Interfering Ions. *Nanotechnology* 2020, *31*(39), 395501. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab9c58>.
140. Tsolekile, N.; Parani, S.; Matoetoe, M. C.; Songca, S. P.; Oluwafemi, O. S. Evolution of Ternary I–III–VI QDs: Synthesis, Characterization, and Application. *Nano-Structures Nano-Objects* 2017, *12*, 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2017.08.012>.

141. Daskaliuk, N. M.; Fochuk, P. M.; Khalavka, Y. B. Effect of Conditions for Formation of Nanocomposite Films of Poly(Diallyldimethylammonium Chloride)–CdTe/CdS Nanocrystals on Their Structure and Optical Density. *Theor. Exp. Chem.* 2016, 52, 85–89. <https://doi.org/10.1007/s11237-016-9454-x>.
142. Shi, H.; Jia, L.; Wang, C.; Liu, E.; Ji, Z.; Fan, J. A High Sensitive and Selective Fluorescent Probe for Dopamine Detection Based on Water Soluble AgInS₂ Quantum Dots. *Opt. Mater.* 2020, 99, 109549. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109549>.
143. Yuan, B.; Cai, X.; Fang, X.; Wang, D.; Zhu, R.; Cao, S.; Zhu, Q. One-Step Synthesis of Water-Soluble Red AgInS₂ Nanocrystals with High Photocatalytic Hydrogen Production Activity. *Solid State Sci.* 2020, 109, 106408. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106408>.
144. Wu, T.; Sher, C. W.; Lin, Y.; Lee, C. F.; Liang, S.; Lu, Y.; Chen, Z. Mini-LED and Micro-LED: Promising Candidates for the Next Generation Display Technology. *Appl. Sci.* 2018, 8(9), 1557. <https://doi.org/10.3390/app8091557>.
145. Nair, G. B.; Dhoble, S. J. A Perspective Perception on the Applications of Light-Emitting Diodes. *Luminescence* 2015, 30(8), 1167–1175. <https://doi.org/10.1002/bio.2919>.
146. Sun, B.; Jiang, X.; Yung, K. C.; Fan, J.; Pecht, M. G. A Review of Prognostic Techniques for High-Power White LEDs. *IEEE Trans. Power Electron.* 2016, 32(8), 6338–6362. <https://doi.org/10.1109/TPEL.2016.2618422>.
147. Kopach, V.; Khalavka, Y.; Yosypenko, Y.; Daskaliuk, N.; Kopach, O.; Dmytruk, M.; Dmytruk, A. Accelerated Charge Transfer in the AgInS₂-Polymer Layer-by-Layer Films. *Luminescence* 2024, 39 (10), e70001. <https://doi.org/10.1002/bio.70001>.
148. Richardson, J. J.; Björnmalm, M.; Caruso, F. Technology-Driven Layer-by-Layer Assembly of Nanofilms. *Science* 2015, 348(6233). <https://doi.org/10.1126/science.aaa2491>.
149. Stroyuk, O.; Raevskaya, A.; Spranger, F.; Selyshchev, O.; Dzhagan, V.; Schulze, S.; Eychmüller, A. Origin and Dynamics of Highly Efficient Broadband

Photoluminescence of Aqueous Glutathione-Capped Size-Selected Ag–In–S Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* 2018, 122(25), 13648–13658. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00106>.

150. Knowles, K. E.; Hartstein, K. H.; Kilburn, T. B.; Marchioro, A.; Nelson, H. D.; Whitham, P. J.; Gamelin, D. R. Luminescent Colloidal Semiconductor Nanocrystals Containing Copper: Synthesis, Photophysics, and Applications. *Chem. Rev.* 2016, 116(18), 10820–10851. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00048>.

151. Berends, A. C.; Mangnus, M. J.; Xia, C.; Rabouw, F. T.; de Mello Donega, C. Optoelectronic Properties of Ternary I–III–VI₂ Semiconductor Nanocrystals: Bright Prospects with Elusive Origins. *J. Phys. Chem. Lett.* 2019, 10(7), 1600–1616. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b03653>.

152. Miao, J.; Liu, B. II–VI Semiconductor Nanowires: ZnO. In *Semiconductor Nanowires: Materials, Synthesis, Characterization and Applications*; Woodhead Publishing: 2015; pp 3–28. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-253-2.00001-3>.

153. Cichy, B.; Wawrzynczyk, D.; Samoc, M.; Stręk, W. Electronic Properties and Third-Order Optical Nonlinearities in Tetragonal Chalcopyrite AgInS₂, AgInS₂/ZnS and Cubic Spinel AgIn₅S₈, AgIn₅S₈/ZnS Quantum Dots. *J. Mater. Chem. C* 2017, 5(1), 149–158. <https://doi.org/10.1039/C6TC03854A>.

154. Huong, T. T. T.; Loan, N. T.; Phong, T. D.; Dieu, T. U. T.; Liem, N. Q. Highly Luminescent Air-Stable AgInS₂/ZnS Core/Shell Nanocrystals for Grow Lights. *Opt. Mater.* 2022, 130, 112564. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112564>.

155. Minhas, A. K.; Gaur, S.; Adholeya, A. Influence of Light Intensity and Photoperiod on the Pigment and Lipid Production of *Dunaliella tertiolecta* and *Nannochloropsis oculata* Under Three Different Culture Medium. *Heliyon* 2023, 9(2), e12801. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e12801>.

156. Xu, G.; Zeng, S.; Zhang, B.; Swihart, M. T.; Yong, K. T.; Prasad, P. N. New Generation Cadmium-Free Quantum Dots for Biophotonics and

Nanomedicine. *Chem. Rev.* 2016, 116(19), 12234–12327.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00290>.

157. Huang, L.; Ye, Z.; Yang, L.; Li, J.; Qin, H.; Peng, X. Synthesis of Colloidal Quantum Dots with an Ultranarrow Photoluminescence Peak. *Chem. Mater.* 2021, 33(5), 1799–1810. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04757>.

158. Geng, P.; Li, W.; Zhang, X.; Zhang, X.; Deng, Y.; Kou, H. A Novel Theoretical Model for the Temperature Dependence of Band Gap Energy in Semiconductors. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017, 50(40), 40LT02.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa85ad>.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

Список публікацій за темою дисертації:

Наукові праці у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричній базі даних Scopus:

1. Yosypenko, Y.; Mykhailovych, V.; Yosypenko, V.; Rotaru, A.; Khalavka, Y. Optical properties and thermal sensitivity of AgInS₂ and AgInS₂/ZnS quantum dots embedded in barium sulphate and calcium carbonate matrices. *Opt. Mater.* 2025, 158, 116441. ISSN: 0925-3467 (Scopus Q1 – <https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=12318&tip=sid&clean=0>)
(особистий внесок - удосконалення водного методу синтезу наночастинок AgInS₂, та AgInS₂ легованих Zn²⁺ та порівняння їх оптичних властивостей, побудовано відповідні графіки; вперше було впроваджено ці наночастинки у кристали йонних солей CaCO₃ та BaSO₄, досліджено оптичні властивості таких композитів, вперше проведено розрахунки термочутливості отриманих композитів та досліджено їх морфологію; написання (оригінальна чернетка))
2. Kopach, V.; Khalavka, Y.; Yosypenko, Y.; Doskaliuk, N.; Kopach, O.; Dmytruk, M.; Dmytruk, A. Accelerated Charge Transfer in the AgInS₂-Polymer Layer-by-Layer Films. *Luminescence* 2024, 39 (10), e70001. ISSN: 1522-7243. ISSN: 0925-3467 (Scopus Q1 – <https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=12318&tip=sid&clean=0>)
(особистий внесок - синтез наночастинок AgInS₂, та впровадження їх у полідіалілдиметиламоній хлорид (ПДДА) методом пошарового осадження; порівняння оптичних властивостей даних наночастинок та плівок; проведення розрахунків)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

3. Lukan, Yu.; Pavlovskiy, V.; Khalavka, Yu. Synthesis, physico-chemical properties of AgInS_2 nanoparticles and their implementation in crystals of ion salts. *I Міжнародна науково-практична конференція «Молодіжна наука заради миру та розвитку», присвячена Всесвітньому дню науки* (м. Чернівці, 9–11 листопада 2022 р.); Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича: Чернівці, Україна, 2022; С. 334–336. ISBN 978-966-423-755-7 (особистий внесок - впровадження наночастинок AgInS_2 , легованих Zn^{2+} в кристали іонних солей з водної фази та отримання перспективних фотолюмінесцентних матеріалів, одночасно дослідження їх оптичних властивостей, написання оригінальної чернетки)
4. Йосипенко, Ю. Перспективи використання наночастинок типу $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$. *II Міжнародна науково-практична конференція «Молодіжна наука заради миру та розвитку», присвячена Всесвітньому дню науки* (м. Чернівці, 8–10 листопада 2023 р.); Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича: Чернівці, Україна, 2023; С. 280–281. ISBN 978-966-423-811-0 (особистий внесок - синтез наночастинок AgInS_2 різних розмірів під контролем співвідношення $[\text{Ag}]:[\text{In}]$ та впровадження наночастинок AgInS_2 в кристали іонних солей BaSO_4 , написання оригінальної чернетки)
5. Lukan, Yu. R. Synthesis and physicochemical properties of AgInS_2 nanoparticles. *104-та науково-практична конференція з міжнародною участю професорсько-викладацького персоналу Буковинського державного медичного університету* (м. Чернівці, 6, 8, 13 лютого 2023 р.); Заг. ред.: проф. Андрієць, О. А.; проф. Грицюк, М. І.; проф. Безрук, В. В.; Медуніверситет: Чернівці, Україна, 2023; С. 73–74. ISBN 978-617-519-019-7 (особистий внесок - експериментальні дослідження (вимірювання спектрів фотолюмінесценції для наночастинок водних розчинів та композитів, написання оригінальної чернетки)
6. Йосипенко, Ю. Р. Аналіз наночастинок AgInS_2 на основі форстерівського

- резонансного переносу енергії. *105-та підсумкова науково-практична конференція з міжнародною участю професорсько-викладацького персоналу Буковинського державного медичного університету, присвячена 80-річчю БДМУ (05, 07, 12 лютого 2024 року); БДМУ: Чернівці, Україна, 2024; С. 81–82. ISBN 978-617-519-077-7 (особистий внесок - дослідження характеристики наночастинок AgInS_2 на основі форстерівського резонансного переносу енергії (оглядові тези), написання оригінальної чернетки)*
7. Andriichuk, Y.; Voitovych, S.; Tynkevych, O.; Yosypenko, Y.; Khalavka, Y. Quantum Dots – Prospective Light-Conversion Materials. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2024): збірник тез доповідей VII Міжнародної (XVII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених (м. Вінниця, 19–21 березня 2024 р.); Донецький національний університет імені Василя Стуса; Редкол.: О. М. Шендрик; ДонНУ: Вінниця, Україна, 2024; С. 51. ISSN print 2708-0536 ISSN on-line 2708-0544 (особистий внесок - пошук джерел літератури, синтез квантових точок срібла)*
8. Lukan, Yu.; Khalavka, Yu. FRET-Based Analysis of AgInS_2 Nanoparticles. *In The 6th International Scientific and Practical Conference “Science and Innovation of Modern World”;* Komarytskyu, M. L., Ed.; Cognum Publishing House: London, United Kingdom, 2023; pp 188–190. ISBN 978-92-9472-194-5 (особистий внесок - дослідження механізмів люмінесценції потрійних КТ з використанням FRET та шляхів рекомбінації квантових точок, написання оригінальної чернетки)
9. Lukan, Y.; Khalavka, Y.; Yosypenko, V. Advantages and Disadvantages of Silver Nanoparticle Synthesis Methods. *In Theoretical Aspects of Education Development: Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference (January 24–27, 2023);* International Science Group: Warsaw, Poland, 2023; pp 80–84. ISBN 979-8-88896-541-2 (особистий внесок - огляд переваг та недоліків методів синтезу наночастинок срібла; написання оригінальної чернетки)

10. Lukan, Yu.; Khalavka, Yu.; Yosypenko, V. Methods of Increasing the Photoluminescent Characteristics of AgInS₂ Nanoparticles. *In Proceedings of the V International Scientific and Practical Conference “Progressive Research in the Modern World”* (Boston, USA, February 1–3, 2023); Komarytskyu, M. L., Ed.; BoScience Publisher: Boston, USA, 2023; pp 122–126. ISBN 978-1-73981-125-9 (особистий внесок - описання методів підвищення фотолюмінесцентних характеристик наночастинок AgInS₂; написання оригінальної чернетки)

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

11. Lukan, Y.; Hotynchan, A.; Andriichuk, Y.; Vojtovych, S.; Seti, Y.; Khalavka, Y. II–VI Semiconductor-Based Nanomaterials. *In Handbook of II-VI Semiconductor-Based Sensors and Radiation Detectors: Volume 1, Materials and Technology*; Springer International Publishing: Cham, 2023; pp 325–357. ISBN 978-3-031-19531-0 (особистий внесок - написання чорнового варіанту розділу)
12. Doskaliuk, N.; Lukan, Y.; Khalavka, Y. Quantum dots for temperature sensing. *Scientiae Radices* 2023, 2 (2), 93–111. ISSN: 2956-4808 (особистий внесок - написання чорнового варіанту рукопису)

Апробація матеріалів дисертації

1. *I Міжнародна науково-практична конференція «Молодіжна наука заради миру та розвитку», присвячена Всесвітньому дню науки* (м. Чернівці, Україна, 9–11 листопада 2022 р.); Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича: Чернівці, Україна, 2022.
2. *II Міжнародна науково-практична конференція «Молодіжна наука заради миру та розвитку», присвячена Всесвітньому дню науки* (м. Чернівці, Україна, 8–10 листопада 2023 р.); Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича: Чернівці, Україна, 2023.
3. *104-та науково-практична конференція з міжнародною участю професорсько-викладацького персоналу Буковинського державного медичного університету* (м. Чернівці, Україна, 6, 8, 13 лютого 2023 р.); Буковинський державний медичний університет: Чернівці, Україна, 2023.
4. *105-та підсумкова науково-практична конференція з міжнародною участю професорсько-викладацького персоналу Буковинського державного медичного університету, присвячена 80-річчю БДМУ* (м. Чернівці, Україна, 05, 07, 12 лютого 2024 року); Буковинський державний медичний університет: Чернівці, Україна, 2024.
5. *VII Міжнародна (XVII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення»* (м. Вінниця, Україна, 19–21 березня 2024 р.); Донецький національний університет імені Василя Стуса: Вінниця, Україна, 2024.
6. *The 6th International Scientific and Practical Conference “Science and Innovation of Modern World”* (London, United Kingdom, February 23–25, 2023); Cognum Publishing House: London, United Kingdom, 2023.

7. *The III International Scientific and Practical Conference “Theoretical Aspects of Education Development”* (Warsaw, Poland, January 24–27, 2023); International Science Group: Warsaw, Poland, 2023.
8. *V International Scientific and Practical Conference “Progressive Research in the Modern World”* (Boston, USA, February 1–3, 2023); BoScience Publisher: Boston, USA, 2023.