# ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця

на правах рукопису

# БАРДАШЕВСЬКА СВІТЛАНА ДМИТРІВНА

УДК 536.93:620.3[-034.5+661.848]

# **ДИСЕРТАЦІЯ**

# КВАНТОВО – РОЗМІРНІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК А<sup>2</sup>В<sup>6</sup>/С

01.04.10 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело \_\_\_\_\_\_С.Д.Бардашевська

> Науковий керівник: Будзуляк Іван Михайлович доктор фізико-математичних наук, професор

Івано-Франківськ – 2019

## АНОТАЦІЯ

Бардашевська С.Д. Квантово-розмірні структури на основі напівпровідникових сполук А<sup>2</sup>В<sup>6</sup>/С . – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні. ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 2019.

Стабільність характеристик системи квантових точок є доволі важливою і серед інших факторів визначається властивостями матриці в яку вони інкорпоровані. Перспективним напрямком оптимізації методик синтезу квантових точок є вибір матриці, яка б запобігала небажаній агломерації наночастинок. У роботі досліджено фізико-хімічні, оптичні властивості вуглецевих квантових точок та напівпровідникових квантових точок у вуглецевій матриці.

У першому розділі виконано огляд робіт, присвячених оптичним властивостям вуглецевих квантових точок (ВКТ), методам отримання та дослідження фізико-хімічних, оптичних властивостей напівпровідникових квантових точок (КТ).

У другому розділі описано технологію синтезу хімічних сполук, виготовлення зразків та методики дослідження їх оптичних та фізико-хімічних властивостей: мікро – раман, імпедансна спектроскопія, люмінесцентна спектроскопія, адсорбційна спектроскопія.

Пористу структуру вуглецевих матеріалів різної морфології досліджували на адсорбційному порометрі Quantachrome Autosorb Nova 2200е. Питому площу поверхні визначали за допомогою багатоточкового методу ВЕТ в діапазоні ізотерми адсорбції для відношення p<sub>0</sub>/p в межах від 0,05 до 0,35. Розподіл пор за розмірами отримували за допомогою DFT-методу. Частина експериментів для отримання вуглецевих квантових точок супроводжувалась використанням термохімічних процесів, в яких прекурсором була лимонна кислота, у різних співвідношеннях з вуглецевим матеріалом.

Дослідження електропровідності вуглецевого матеріалу здійснювали за допомогою вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT100 фірми "ECO CHEMIE" (Нідерланди), укомплектованого програмою FRA-2. Вимірювання дійсної Z' та уявної Z" частин комплексного опору Z = Z' - jZ" проводилось в діапазоні частот  $f = 10^{-2} \div 10^5$  Гц при напрузі 10 мВ. Для дослідження поляризації комбінаційного розсіяння світла (КРС) системи «CdS-C» і «ZnSe-C», КРС було обране як експериментальний інструмент, оскільки дозволяє досліджувати активні оптичні фононні моди, а також зафіксувати електронну структуру КТ. Всі спектри даного дослідження були отримані внаслідок збудження випромінюванням Ar<sup>+</sup> / Kr<sup>+</sup> лазера із довжиною хвилі 488 нм.

У третьому розділі представлено результати досліджень адсорбційних, енергоємнісних характеристик, провідності, параметрів вуглецевих матеріалів та оптичні властивості вуглецевих квантових точок. Представлено розроблену методику синтезу напівпровідникових квантових точок у вуглецевій матриці, досліджено оптичні властивості такого комплексу та встановлено розмір квантових точок.

Особливістю вільних квантових точок є нижча температурна стабільність і вища здатність до хімічних взаємодій з оточуючим середовищем. Інкапсуляція наночастинок або введення їх у хімічно інертну матрицю дає можливість не тільки ізолювати квантову точку від хімічно активного середовища, а й отримати систему наночастинок з певними заданими розмірами (розмірами пор матриці). В цьому плані перспективним матеріалом матриці є нанопористий вуглець, який є хімічно інертним для більшості лугів і кислот, і в якому можна контрольовано отримувати необхідні розміри пор для впровадження КТ.

Розроблений спосіб отримання нанопористого вуглецевого матеріалу (HBM) для інкорпорації напівпровідникових КТ в його матрицю шляхом гідротермальної карбонізації вихідної сировини рослинного походження та наступної термохімічної активації. Показує, що термохімічна активація дозволяє отримати HBM з питомою площею поверхні 1100 м<sup>2</sup>/г, сумарним

об'ємом 0,5 см<sup>3</sup>/г.

Дослідження частотної дисперсії дійсної частини електроопору нанопористого вуглецю різного складу вказує на те, що зі збільшенням частоти, опір зменшується. Така ситуація не є характерною для вуглецевих матеріалів, для яких, як правило, навпаки опір при збільшенні частоти зростає. Очевидно, причиною такої залежності є особливості пористої структури як результат обробки ортофосфорною кислотою. Варто зауважити, що зі збільшенням частоти найшвидше спадає опір вуглецю серії С2.

Визначено розміри КТ CdS-C, комбінаційне розсіяння світла та люмінесцентне свічення такого комплексу вказують на стабільність їх властивостей та трансформацію пористої структури вуглецю.

У четвертому розділі представлено результати досліджень дефектної підсистеми кристалів телуриду цинку, отримання та дослідження оптичних властивостей комплексу «ZnSe-C». Встановлено, що домінуючими дефектами у кристалах при їх відпалі за температури T >1000 К та максимального тиску пари цинку, як і при відпалі за тиску  $P_{Zn} = 13300$  Па, є двократно йонізовані вакансії цинку, а за максимального тиску пари телуру, як і при відпалі за тиску  $P_{Te} = 13300$  Па – однократно йонізовані вакансії цинку.

Отримано КТ ZnSe у вуглецевій матриці. Представлені оптичні дослідження комплексу «ZnSe-C» вказують на те, що максимуми спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) зміщені в сторону довгих хвиль (червоне зміщення). Це істотне зміщення дає змогу віднести цю ФЛ до глибоких центрів. Показано, що таке глибинне випромінювання сильно залежить від інтенсивності збудження та температури.

Представлено дослідження трьохкомпонентного зразка, такого ЯК комплекс "ZnSe-C", за допомогою комбінаційної спектроскопії, де враховано Р-зв'язки, утворені  $sp^2$ відносну поляризацію кожного компонента. гібридизованими атомами вуглецю, є більш поляризуючими, ніж σ-зв'язки, утворені sp<sup>3</sup>-гібридизованим вуглецем, і тому мають більш великий поперечний перетин Раману.

Оскільки напівпровідникові квантові точки з розмірами, меншими чи співмірними з радіусом екситону Бору, розглядаються як модельна система для вивчення впливу кулонівської та обмінної взаємодії на оптичні властивості нульвимірних екситонів та екситонних комплексів, то квантове утримання як електрона, так і дірки у всіх трьох вимірах призводить до збільшення ефективної забороненої зони матеріалу зі зменшенням розміру кристалу.

Отже, оптичне поглинання та випромінювання квантових точок зміщується в область вищих енергій, так званий синій зсув, оскільки розмір точок зменшується. Хімічно синтезовані наноструктури мають фундаментальне значення завдяки їх унікальним властивостям, що залежать від розмірів, та їх потенційним застосуванням у наноелектроніці, нанооптиці, наносенсорах.

Ключові слова: нанопористий вуглецевий матеріал, квантові точки, вуглецеві квантові точки, фотолюмінесценція, питома провідність, комбінаційне розсіяння світла.

## ABSTRACT

Bardashevska S.D. Quantum-dimensional structures based on  $A^2B^6/C$  semiconductor compounds. – Manuscript.

Dissertation for the PhD degree in physical and mathematical sciences on the specialty 01.04.18 – Physics and Chemistry of a surface. – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2019.

The stability of the characteristics of quantum dots system is quite important and, among other factors, it is determined by the properties of the matrix into which they are inserted. A promising direction for optimizing quantum dot synthesis techniques is the choice of a matrix that would prevent unwanted agglomeration of nanoparticles. Physical, chemical and optical properties of carbon quantum dots and semiconductor quantum dots in a carbon matrix have been investigated in this work.

The first section provides an overview of the works, devoted to the optical properties of carbon quantum dots (CQDs) and methods for obtaining and

investigation of physical, chemical and optical properties of semiconductor quantum dots (QDs).

The second section describes the technology of synthesis of chemical compounds, the obtaining of samples and the methods of investigation of their optical and physical and chemical properties: Raman scattering, photoluminescence, porosity of carbon materials, specific electrical conductivity of materials.

The porous structure of carbon materials of different morphologies was investigated on the Quantachrome Autosorb Nova 2200e adsorption porometer. The specific surface area was determined using the multi-point BET method in the range of adsorption isotherms for the  $p_0/p$  ratio in the range of 0.05-0.35. The pore size distribution was obtained using the DFT method. Part of the experiments for obtaining CQDs was accompanied by using thermochemical processes in which citric acid (in different ratios with carbon material) was a precursor.

The investigation of electrical conductivity of carbon material was carried out using an AUTOLAB PGSTAT100 measuring system from ECO CHEMIE (Netherlands), complete with FRA-2 software. Measurements of real Z' and imaginary Z" parts of the complex resistance Z = Z' - jZ'' were carried out in the frequency range of  $f=10^{-2}-10^{5}$ Hz at a voltage of 10 mV. For the investigation of the polarization of Raman scattering (RS) of the CdS-C and ZnSe-C systems, the RS was chosen as an experimental tool because it allows to investigate active optical phonon modes and to fix the electronic structure of the QDs. All the spectra were obtained as a result of excitation by Ar <sup>+</sup>/ Kr <sup>+</sup> laser with wavelength of 488 nm.

The third section presents the investigation results of adsorption, energyintensive characteristics and electrical conductivity of carbon materials, and optical properties of carbon quantum dots. A developed technique for the synthesis of semiconductor quantum dots in a carbon matrix has been presented. The optical properties of such a complex are investigated, and the particle size of quantum dots (QDs) is determined.

The feature of free QDs is lower temperature stability and higher ability for chemical interactions with the environment. Encapsulation of the nanoparticles or inserting them into a chemically inert matrix makes it possible not only to isolate the QDs from a chemically active medium, but also to obtain a system of nanoparticles with certain specified sizes (matrix pore sizes). In this regard a promising matrix material is nanoporous carbon, which is chemically inert to most alkalis and acids, and in which it is possible to control the required pore sizes for QDs insertion.

The method of obtaining nanoporous carbon material (NCM) for insertion of semiconductor QDs into its matrix by hydrothermal carbonation of the raw plant material and subsequent thermochemical activation has been developed. It is obtained that thermochemical activation allows to obtain NCM with a specific surface area of  $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ , with a total volume of 0.5 cm<sup>3</sup>/g.

The study of the frequency dispersion of the real part of the electrical resistance of nanoporous carbon of different composition indicates that resistance decreases with frequency increasing. This is not typical for carbon materials, for wich we observe the opposite behavior (the resistance increases with frequency increasing). Obviously, the reason for this dependence is the features of the porous structure as a result of treatment with orthophosphoric acid. It is worth noting that with increasing frequency, the carbon resistance of the C2 series decreases with the highest rate.

The sizes of the CdS-C QDs, the Raman scattering and fluorescent glow of such a complex indicate the stability of their properties and the transformation of the porous carbon structure.

The fourth section presents the results of investigation of the defective subsystem of zinc telluride crystals, obtaining and investigating the optical properties of the ZnSe-C complex. It is established that the dominant defects in crystals at their annealing at the temperature T>1000K and the maximum zinc vapor pressure, as well as at the annealing at the pressure  $P_{Zn}$ =13300 Pa, are doubly ionized zinc vacancies, and at the maximum tellurium vapor pressure, as at the annealing at a pressure of  $P_{Te}$ =13300 Pa, are single-ionized zinc vacancies.

The ZnSe QDs in the carbon matrix have been obtained. The presented optical studies of the ZnSe-C complex indicate that the maxima of the photoluminescence

(PL) spectra are shifted towards long wavelength (redshift). This significant shift makes it possible to attribute this PL to deep centers. It is shown that such deep radiation depends strongly on the excitation intensity and temperature.

Investigation of a three-component sample, such as the ZnSe-C complex, is presented using Raman spectroscopy. The relative polarization of each component is taken into account. P-bonds that are formed by  $sp^2$ -hybridized carbon atoms are more polarizing than  $\sigma$ -bonds formed by  $sp^3$ -hybridized carbon and therefore have a larger Raman cross section.

Since semiconductor quantum dots with sizes smaller or commensurate with the Bohr exciton radius are considered as a model system for studying the effect of Coulomb and exchange interactions on the optical properties of zero-dimensional excitons and exciton complexes, therefore, the quantum confinement of both the electron and the hole in all three dimensions leads to an increase in the effective band gap of the material with a decrease in crystallite size. Consequently, optical absorption and emission of quantum dots shift to blue region of wavelength, higher energies, as the size of the dots decreases. Chemically synthesized nanostructures are fundamental due to their unique size-dependent properties and their potential applications as building blocks in nanoelectronics, nanooptics, nanosensors.

**Keywords**: nanoporous carbon material, quantum dots, carbon quantum dots, photoluminescence, specific electrical conductivity, Raman scattering.

## Перелік основних публікацій за темою дисертації

- 1 С.Д. Бардашевська, І.М. Будзуляк, С.І. Будзуляк, Б.І. Рачій, Р.В.Ільницький, Б.Н.Кульчицький, Ю.Ю.Старчук. Методика отримання та дослідження оптичних властивостей вуглецевих квантових точок. // Фізика і хімія твердого тіла. 2018. Т.19, №3. С.226-229.
- 2 С.Д. Бардашевська, І.М. Будзуляк, С.І. Будзуляк, Б.І. Рачій. Оптичні властивості квантових точок CdS, синтезованих у вуглецевій матриці. // Журнал нано- та електронної фізики. 2018. Т.10, №6. 06024(5сс).
- 3 С.Д.Бардашевська, І.М.Будзуляк, Б.І.Рачій, С.І.Будзуляк. Отримання та властивості системи «нанопористий вуглецевий матеріал – квантові точки CdS». // Фізична інженерія поверхні. 2018. Т.3, №1. С.37-45.
- 4 I. V. Horichok, L. I. Nykyruy, T. O. Parashchuk, **S. D. Bardashevska** and M. P. Pylyponuk. Thermodynamics of defect subsystem in zinc telluride crystals. // *Modern Physics Letters B* 2016. V.30, № 16. 1650172 (10).
- 5 С.Д.Бардашевська, І.М.Будзуляк, С.І.Будзуляк. Напівпровідникові квантові точки, як матеріали для лазерів на їх основі. // Фізика і хімія твердого тіла. 2017. Т.19, №2. С.113-129.
- 6 І.В.Горічок, Н.Д. Фреїк, С.Д. Бардашевська. Термодинаміка точкових дефектів і область гомогенності ZnTe. // Фізика і хімія твердого тіла. 2014. Т. 15, № 2. С.378-381.
- 7 Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, С.Д. Бардашевська, Г.Я. Гургула. Термодинаміка дефектної підсистеми кристалів цинк телуриду. // Фізика і хімія твердого тіла. 2013. Т. 14, № 2. С. 378-382.
- 8 Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, О.М. Возняк, І.В. Горічок, Т.О. Паращук, С.Д. Бардашевська. Локалізовані стани електронів у напівпровідниках. III. Енергетичні рівні точкових дефектів у цинк, кадмій і плюмбум телуридах. // Фізика і хімія твердого тіла. 2011. Т. 12, № 4. С.834-848.

# Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

- 9 Yu.M.Nasieka, **S.D.Bardashevska**, I.M.Budzuliak, S.I.Budzuliak, Yu.Iu.Stubrov. Structural phase transformations mixture of paraffin and carbon nanoparticles. // XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем, (Івано-Франківськ, 15-20 травня, 2017, Україна). С.106.
- 10 С.Д.Бардашевська, І.М.Будзуляк, І.В.Горічок. Область гомогенності і дефектна підсистема у кристаллах цинк телуриду // VII Українська наукова конференція з фізикина пів провідників, (Дніпро, 26-30 вересня 2016, Україна). С. 304 305.

- 11 І. Горічок, С. Бардашевська. Термодинаміка дефектних підсистем кристалів сполук ІІ-VI, IV-VI. // «Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики» АПТЕПФ (2012 Тернопіль, Україна. 20 22 вересня, 2012). С.75-76.
- І.В.Горічок, С.Д. Бардашевська, В.І. Маковишин. Термодинаміка 12 підсистеми кристалів сульфіду. дефектної самарій моно // Шістнадцята відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки електронної та техніки Національного університету "Львівська Політехніка" з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем. (Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2-4 квітня, 2013). С. 27.
- 13 GorichokI.V., **BardashevskaS.D.**, LysakA.V., Korzchenevskyj O.Y.Thermodynamics of Crystal Defectsin Crystals of Zinc Telluride. // XIV International conference "Physics and technology of thin films and nanosystems". (20 -25 may 2013, Ivano-Frankivsk, 2013). P. 548.
- 14 Дмитро Фреїк, Ігор Горічок, Світлана Бардашевська. Термодинаміка дефектних підсистем кристалів бінарних напівпровідників II-VI і IV-VI. // XIV наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2013", (Львів 26-29 травня, 2013). С. У5.
- 15 I.V. Gorichok, V.V. Prokopiv, **S.D. Bardashevska**, V.Y. Potyak. Thermodynamics impurity-vacancy complexes in halogens doped crystals of cadmium telluride. // VIII Міжнародна школа конференція «Актуальні проблеми фізики напівпровідників», (Дрогобич, Україна, 25-28 червня 2013).
- 16 Бардашевська С.Д. Термодинаміка власних точкових дефектів у кристаллах цинк телуриду. // Збірник тез конференці їмолодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання 2013» з міжнародною участю. (Київ, 2-4 квітня 2013, Україна). С. 169.
- 17 С.Д. Бардашевська, М.А. Годлевська, Т.О.Семко. Формування дефектної підсистеми кристалів цинк телуриду в умовах двотемпературного відпалу. // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання 2014» з міжнародною участю. (Київ, 2-4 квітня 2014, Україна). С. 177-179.
- 18 С.Д. Бардашевська, М.А. Годлевська. Термодинаміка дефектної підсистеми кристалів цинк телуриду. // Конференція Шевченківська весна 2014. (Київ, 25–28 березня, 2014, Україна). С. 127–129.
- 19 Горічок І.В., Лисюк Ю.В., Маковишин В.І., Бардашевська С.Д. Синтез і фізико-хімічні властивості РbTe:Вi. // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання 2012» з міжнародною участю. (Київ, 3-5 квітня, 2012, Україна). С. 278.
- D.M. Freik, I.V. Gorichok, T.O. Parashchuk, V.I. Makovushun,
  S.D. Bardashevska. Thermodynamics of crystal defects in cadmium and lead telluride. // XIII International conference "Physics and technology of thin films and nanosystems". (16-21 may 2011, Ivano-Frankivsk. 2011). V. 2, P. 108.

# **3MICT**

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	14
ВСТУП	15
Розділ І. Фізико-хімічні, оптичні властивості вуглецевих та	
напівпровідникових квантових точок	21
1.1. Хімічна та електронна структура вуглецевих квантових точок	21
1.1.2. Хімічна структура вуглецевих квантових точок	23
1.1.3. Електронні структури вуглецевих квантових точок	25
1.1.4 Дефекти вуглецевих квантових точок	27
1.2.Оптичні властивості вуглецевих квантових точок	30
1.2.1. Оптичне поглинання	30
1.2.2 Фотолюмінесценція вуглецевих квантових точок	31
1.3. Напівпровідникові квантові точки	33
1.4. Оптичні властивості напівпровідникових квантових	
точок	46
Розділ II. Технологія отримання вуглецевих квантових точок та	
напівпровідникових квантових точок на основі сполук А <sup>2</sup> В <sup>6</sup>	51
2.1.Використання методу адсорбційної порометрії для	
дослідження пористої структури вуглецевих матеріалів	51
2.2. Методика електрохімічних досліджень	61
2.3.Використання гідротермального методу синтезу для отримання	
квантових точок	64
2.4.Синтез та вирощування монокристалів ZnTe	65
2.5. Термообробка зразків ZnTe	67
2.6. Синтез та отримання квантових точок ZnSe	68
2.7. Синтез напівпровідникових квантових точок «CdS-C»	68
2.8.Дослідження спектрів фотолюмінесценції напівпровідникових	
та вуглецевих квантових точок	69

2.9. Дослідження комбінаційного розсіяння світла	71
2.10.Використання методу імпедансної спектроскопії для	
дослідження комплексу «CdS-C»	74
Розділ III. Оптичні та електрофізичні властивості вуглецевих та	
напівпровідникових квантових точок	76
3.1. Отримання пористого вуглецевого матеріалу як матриці для	
інкорпорації КТ	76
3.2. Адсорбційні характеристики вуглецевих матеріалів	78
3.3. Провідність нанопористого вуглецевого матеріалу серії С1,	
C2, C3	82
3.4. Вуглецеві квантово-розмірні структури	84
3.5.Оптичні властивості вуглецевих квантових точок	86
3.6. Енергоємнісні характеристики нанопористих вуглецевих	
матеріалів	92
3.7. Формування та властивості напівпровідникових КТ у	
вуглецевих матрицях	98
3.8. Імпедансна спектроскопія системи CdS/C <sub>A</sub> та CdS/C <sub>B</sub>	101
3.9. Фотолюмінісценція та комбінаційне розсіяння світла квантових	
точок CdS, синтезованих у вуглецевій матриці	104
Розділ IV. Дефектна підсистема кристалів ZnTe. Квантові точки	
ZnSe синтезовані у вуглецевій матриці	112
4.1. Елементи теорії методу термодинамічних потенціалів	113
4.1.1. Умова рівноваги у системі кристал – пара	113
4.1.2. Термодинамічний потенціал кристала	114
4.1.3. Умова електронейтральності	116
4.1.4. Конфігураційна ентропія (S <sub>k</sub> , S <sub>n</sub> , S <sub>p</sub> ,)	117
4.1.5. Хімічний потенціал дефектів	118
4.1.6. Метод розв'язування системи рівнянь рівноваги	121
4.2. Впив умов відпалу на електрофізичні властивості ZnTe	122

4.3. Розрахунок області гомогенності кристалів	125
4.3.1 Уточнення константи рівноваги реакції атомізації ZnTe	125
4.3.2. Точкові дефекти і область гомогенності цинк телуриду	129
4.4.1 Квантові точки ZnSe синтезовані у матриці вуглецю	132
4.4.2 Оптичні властивості квантових точок ZnSe/C	134
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	139
ПЕРЕЛІК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	141
ДОДАТКИ	154

# ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ДВНЗ державний вищий навчальний заклад;
- НВМ нанопористий вуглецевий матеріал;
- КТ квантова точка;
- ВКТ вуглецева квантова точка;
- БЕТ метод Брунауера-Еммета-Теллера;
- ЕК електрохімічний конденсатор;
- ПЕШ подвійний електричний шар;
- ФЛ фотолюмінесценція;

•

- ФЛЗ фотолюмінесцентне збудження;
- КРС комбінаційне розсіяння світла;
- FRET флуоресцентний резонансний перенос енергії

#### ВСТУП

Актуальність теми. Інтенсивний пошук методів синтезу для отримання наноматеріалів з наперед заданими властивостями є важливим науковим і практичним завданням, на вирішення якого спрямовані зусилля багатьох дослідників. Структура наноматеріалів займає проміжне положення між окремими атомами (молекулами) та макроструктурою, а їх фізичні, хімічні, фізико-хімічні, оптичні властивості є принципово відмінними від масивного зразка, завдяки малому розміру, хімічним зв'язкам, структурі, великій питомій площі поверхні та формі. Тому наносистеми формують новий напрямок досліджень у фізиці твердого тіла. Вивчення властивостей структур малих розмірів важливе як для подальшого розвитку електроніки, так і для удосконалення вже існуючих напівпровідникових приладів. Зважаючи на це, напівпровідникові наногетероструктури, а особливо квантові точки, на сьогодні належать до центральних об'єктів досліджень багатьох наукових груп.

Прикладне застосування наночастинок часто вимагає їх синтезу у твердотільних матрицях, а не колоїдах, у яких їх зазвичай синтезують. Для капсулювання нанокристалів використовують органічні та неорганічні матриці. Кожна з матриць має свої переваги та недоліки, тому важливою задачею залишається пошук матриці, яка б запобігала небажаній агломерації КТ і зменшенню квантового виходу їх люмінесценції.

Розробка методик синтезу наноматеріалів з контрольованими розмірами частинок або наявністю нанопор з контрольованим розподілом пор за розмірами відіграє визначальну роль при їх використанні. Внаслідок квантоворозмірних явищ наночастинки в складі композитів проявляють унікальні оптичні, електричні, магнітні, хімічні та структурні властивості, що знаходять важливі технологічні застосування. Напівпровідникові КТ мають великий потенціал практичного застосування, оскільки появилась можливість контрольовано варіювати ефективну ширину забороненої зони при зміні їх розміру. Зокрема, КТ напівпровідникових матеріалів систем A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> заслуговують на особливу увагу завдяки їх оптичним та люмінесцентним властивостям, що є

перспективним для застосування у фотодетекторах, світловипромінюючих приладах, тонкоплівкових транзисторах, сонячних елементах, тощо.

Для практичної реалізації поставленої задачі необхідно здійснити пошук хімічно інертної матриці, що дає можливість не тільки ізолювати КТ від хімічно активного середовища, а й отримати систему наночастинок з певними заданими розмірами (розмірами пор матриці). У цьому плані перспективним матеріалом матриці є нанопористий вуглець, в якому можна контрольовано отримувати необхідні розміри пор для впровадження КТ, при цьому він є хімічно інертним для більшості лугів і кислот. Тому для здійснення низки експериментів перспективним є використання нанопористого вуглецевого матеріал рослинного 3 сировини походження як матриці для напівпровідникових КТ.

Крім того, вуглецеві квантові точки являють собою новий клас вуглецевих наноматеріалів з очевидною флуоресценцією, що складається з дискретних, квазі-сферичних вуглецевих наночастинок з розмірами менше 10 нм. ВКТ інтегрують унікальні оптичні властивості квантових точок з особливими електричними властивостями sp<sup>2</sup>-вуглецевих матеріалів, що робить їх відмінними від традиційних напівпровідникових квантових точок або інших вуглецевих наноматеріалів (наприклад, графенів та вуглецевих нанотрубок). Вуглецеві квантові точки – нова форма синтетично легкодоступних 0Dвимірних вуглецевих матеріалів, які володіють високою хімічною стабільністю, низькою токсичністю, біосумісністю та флуоресцентними властивостями, що робить даний матеріал привабливим і перспективним для подальшого застосування. Ключовими проблемами, що обмежують практичне застосування ВКТ, є недостатнє вивчення їх оптичних та електричних властивостей.

Відповідно для вирішення вищезгаданої проблеми необхідно володіти якнайширшою інформацією про електричні та оптичні властивості ВКТ і створити технології формування ВКТ із керованою структурою. Однією з ключових проблем методик синтезу ВКТ є вибір прекурсорів та їх відповідних співвідношень, які б забезпечували необхідні структуру та фізичні параметри.

Таким чином, розробка методик отримання напівпровідникових КТ у вуглецевих матрицях та вуглецевих КТ, дослідження їх властивостей становить значний науковий і практичний інтерес та є безперечно актуальною проблемою, на вирішення якої спрямована дана робота.

#### Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертація виконана в наукових лабораторіях кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» в рамках досліджень, пов'язаних із науковою тематикою Міністерства освіти і науки України, а саме: "Фізико-хімічні процеси в псевдоємнісних системах накопичення електричної енергії на основі нанопористого вуглецю" (№ 0112U001658), "Нанокомпозити мезопористий вуглець/сульфіди, оксиди, фториди металів у системах генерування і накопичення енергії, (№ 0115U002264).

**Мета дослідження.** Метою роботи є розробка методик синтезу квантових точок напівпровідникових сполук  $A^2B^6$  у вуглецевих матрицях, вуглецевих квантових точок, дослідження їх оптичних та електричних властивостей, а також встановлення закономірностей змін електричних та оптичних властивостей.

#### Завдання дослідження:

- отримання пористого вуглецевого матеріалу з сировини рослинного походження з відповідним розподілом пор за розмірами.
- ✤ дослідження стану та поведінки дефектної підсистеми сполук А<sup>2</sup>В<sup>6</sup>.
- удосконалити наявні методики синтезу напівпровідникових квантових точок, здійснити пошук та покращити методики синтезу вуглецевих квантових точок.
- ✤ отримати напівпровідникові квантові точки сполук А<sup>2</sup>В<sup>6</sup> у вуглецевих матрицях та вуглецеві квантові точки.
- дослідити структуру, електричні, електрохімічні та оптичні

властивості отриманих квантових точок.

<u>Об'єкт дослідження</u> – механізми формування та фізичні властивості напівпровідникових квантових точок у вуглецевих матрицях та вуглецевих квантових точок.

**Предмет** дослідження – взаємозв'язок між умовами отримання, матеріалом квантових точок та їх оптичними і електричними властивостями.

Методи дослідження. Контроль пористої структури (площу поверхні та загальний об'єм пор) HBM визначали на основі аналізу ізотерм адсорбції/десорбції азоту при температурі його кипіння (77 К), отриманих з використанням приладу Quantachrome Autosorb Nova 2200e. Електронний стан забороненої КТ системи, a саме, ширину зони методом KPC. Електропровідність зразків визначали методом імпедансної спектроскопії з використанням імпедансного спектрометра Autolab PGSTAT 12/FRA- 2 в частотному діапазоні 0.01 – 100000 Гц. Комп'ютерне моделювання і обробку результатів експериментів проводили в середовищі MAPLE, ORIGIN та EXCEL.

## Наукова новизна одержаних результатів

- вперше запропоновано і реалізовано методику отримання напівпровідникових квантових точок матеріалів сполук A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> в матриці нанопористого вуглецю;
- вперше оптимізовано методику отримання ВКТ з різним співвідношенням отриманого вуглецевого матеріалу з речовини рослинного походження з одночасним використанням інших прекурсорів шляхом термохімічного синтезу;
- вперше досліджено спектри збудження та фотолюмінесценції квантових точок ZnSe/C виміряні при різних довжинах хвиль збудження при кімнатній температурі (T = 300 K) та низькій інтенсивності збудження;
- 4. вперше досліджено спектри комбінаційного розсіяння системи «CdS-C» з різною концентрацією кадмію та комплексу «ZnSe/C»;
- 5. вперше отримано ВКТ та досліджено їх оптичні властивості, спектри

фотолюмінесценції та кінетику згасання;

- 6. вперше розраховано розмір квантових точок системи «CdS-C»;
- 7. вперше визначено домінуючий тип дефектів кристалів ZnTe, який істотно впливає на оптичні властивості нанокристалів ZnTe.

### Практичне значення отриманих результатів:

1. Розроблені методики отримання напівпровідникових та вуглецевих КТ з різним розміром та контрольованою шириною забороненої зони можуть знайти практичне застосування у фотодетекторах, світловипромінюючих приладах, тонкоплівкових транзисторах і сонячних елементах.

2. Розраховані значення питомої електропровідності системи напівпровідникових сполук A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>/С можуть бути використані в різних галузях техніки. зокрема в сучасному матеріалознавстві, мікронауки і та наноелектроніці для виготовлення лазерів на їх основі, як матеріали для сонячних батарей, матеріали для біоміток і польових транзисторів. КТ на основі сполук A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>/С можуть практично застосуватися в медицині як один із способів виявлення та вилучення ракових клітин.

## Особистий внесок здобувача

Здобувачем самостійно здійснено пошук, систематизацію та аналіз літературних джерел за темою дисертації. Автором розроблено нові та вдосконалено існуючі методики експериментальних досліджень. Отримано напівпровідникові і вуглецеві КТ та проведено дослідження їхньої структури, електричних та оптичних властивостей. Автор брав безпосередню участь в обробці експериментальні даних та їхній теоретичній інтерпретації, а також написанні та підготовці матеріалів до друку.

У спільних публікаціях, В яких викладено основні результати здійсненні дисертаційної роботи, дисертанта внесок полягає V експериментальної частини роботи [109, 119, 139], у синтезі КТ та дослідженні їх структури [126, 119, 109], здійсненні розрахунку провідності КТ [126], поясненні отриманих результатів і написанні статей [70, 100, 132-133, 136-137, 139-141].

#### Апробація результатів дисертації.

Основні положення та результати дисертації висвітлено та обговорено на наукових конференціях та семінарах: XIII International conference "Physics and technology of thin films and nanosystems", (Ivano-Frankivsk, Ukraine 2011); конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» (Київ, Україна 2012, 2013, 2014); «Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики» АПТЕПФ (Тернопіль, Україна, 2012); Шістнадцята відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного "Львівська Політехніка" університету 3 проблем електроніки та інфокомунікаційних систем. (Львів, Україна, 2013); XIV International conference "Physics and technology of thin films and nanosystems", (Ivano-Frankivsk, Ukraine 2013); XIV наукова конференція "Львівські хімічні читання - 2013" (Львів, Україна, 2013); VIII Міжнародна школа – конференція «Актуальні проблеми фізики напівпровідників» (Дрогобич, Україна, 2013); «Шевченківська весна 2014». (Київ, Україна, 2014); «VII Українська наукова конференція з фізики на півпровідників», (Дніпро, Україна 2016); «ХVІ Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем» (Івано-Франківськ, Україна, 2017), а також на щорічних звітних наукових конференціях фізико-технічного матеріалознавства і новітніх технологій ДBH3 факультету, кафедри «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел (151 посилання). Робота викладена на 157 сторінках, містить 67 рисунків і 5 таблиць.

Публікації. Матеріали дисертації опубліковано у 20 наукових працях, з них 8 статей, опублікованих у фахових журналах, 4 з яких – у наукових фахових виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз даних «Scopus» та «Web of Science», 12 тез доповідей на наукових конференціях.

## РОЗДІЛ І.

# ФІЗИКО-ХІМІЧНІ, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ ТА НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК

#### 1.1. Хімічна та електронна структура вуглецевих квантових точок

Вуглець - це унікальний хімічний елемент, хімічне різноманіття якого не має рівних у відношенні з будь-яким іншим елементом у періодичній таблиці. Окрім фундаменту традиційних наукових дисциплін, таких як органічна хімія та біохімія, чистий вуглець є неорганічним матеріалом, який існує в множинних аллотропах з великою різноманітністю властивостей матеріалів [1]. Основні форми макроскопічного вуглецю, засновані на різних ступенях гібридизації  $(sp^2, sp^3)$ : графен, алмаз та аморфний вуглець. В останні десятиліття виявлено велику кількість анотропних вуглецевих нанорозмірних алотропів [2], таких як фулерени [3], вуглецеві нанотрубки [4], графен [5] та наночастинки вуглецю [6]. В даний час сімейство вуглецевих наночастинок включає графенові квантові точки [7], полімерні точки [8], вуглецеві квантові точки [9], хоча чітка класифікація цих форм іноді може бути складною [10-12]. Як правило, графенові квантові точки складаються з декількох шарів або одношарових графенових функціоналізованих листів, молекулами або часто функціональними групами на поверхні [13]. Полімерні точки можна розглядати як аморфні агломерати кон'югованих та поперечно зв'язаних полімерів, властивості яких переважно визначаються відповідними мономерами [14, 15].

Вуглецеві квантові точки є різноманітними класами сімейства вуглецевих наночастинок. Вони володіють набором характерних оптичних властивостей у поєднанні 3 відповідними структурними ознаками, які В основному визначаються специфічним способом синтезу. Детальне обговорення оптичних та структурних властивостей ВКТ багато в чому пов'язане з ефектами домішки. В основному розглядаються колоїдні вуглецеві точки, виготовлені синтезом на забезпечують найбільшу гнучкість розчину, які основі при введенні гетероатомів та інших прекурсорів [16-19]. Завдяки їх низькій токсичності

[20] та перспективним оптичним властивостям, таким як високі квантові виходи флуоресценції та стійкість [21].

Вуглецеві квантові точки також називаються вуглецевими точками або вуглецеві наноточки [22] – це новий клас вуглецевих наноматеріалів з явною флуоресценцією, що складається з дискретних, квазісферичних вуглецевих наночастинок з розмірами менше 10 нм. ВКТ інтегрують унікальні оптичні властивості квантових точок з особливими електричними властивостями sp<sup>2</sup>-вуглецевих матеріалів, що робить їх відмінними від традиційних напівпровідникових КТ або інших вуглецевих наноматеріалів (наприклад, графенів та вуглецевих нанотрубок) [23]. ВКТ часто описуються в термінах карбогенного ядра з поверхневими функціональними групами. Більшість ВКТ складаються аморфного до нанокристалічного 3 ядра 3 переважно sp<sup>2</sup>- гібридизацією вуглецю, граткові відстані яких узгоджуються з графітним або турбостатичним вуглецем. Одночасно ВКТ, як правило, закінчуються оксигенними фракціями (вмістом 5-50 мас.%) на їх поверхні [24-26], які забезпечують високу розчинність у водних розчинах і забезпечують потенціал функціоналізації у порівнянні іншими лля подальшої 3 вуглецевими наноматеріалами.

Завдяки специфічній структурі ВКТ відкривають такі властивості, як ефективне поглинання сонячного світла, перебудована фотолюмінесценція, інвертоване перетворення фотолюмінесценції (ШФЛ) і унікальне фотоіндуковане електронне перенесення. Вибравши конкретний метод синтезу, поверхневі стани ВКТ можуть бути модифіковані для досягнення перебудованої світлової емісії, що робить їх об'єктами інтенсивних досліджень в сфері оптичної науки. Зокрема, крім нормальної або пониженої ФЛ, ВКТ також відрізняються відмінною перебудованою ФЛ, яка відома як оптичний феномен, за яким довжина хвилі випромінювання флуоресценції коротша, ніж використовувана довжина хвилі збудження [27]. Ця унікальна особливість дає змогу потенційно спроектувати високопродуктивні каталітичні системи з використанням ВКТ для ефективного використання повного спектру сонячного світла. Крім того, ФЛ

ВКТ можна ефективно гасити будь-яким електронним донором або молекулами електроноприймальних акцепторів, що вказує на те, що фотозбуджені ВКТ здатні продемонструвати відмінну властивість передачі електронів [28].

## 1.1.2. Хімічна структура вуглецевих квантових точок

В залежності від методів синтезу, існують різнорідні флуоресцентні ВКТ і різні шляхи синтезу для отримання цих матеріалів. Як наслідок, хімічні структури ВКТ відрізняютья за різними підходами синтезу. Наприклад, графенові КТ володіють єдиними або декількома графеновими шарами і пов'язаними хімічними групами на краях. Вони анізотропні, з бічними розмірами більшими за висоту. Внаслідок існування вуглецевого ядра графенові КТ мають певну кристалічність із середнім параметром гратки 0,24 нм (рис. 1.1 а), що відповідає (100) інтервалу між окремими графеновими точками на плівках лацеї [29].



**Рис.1.1.** Вибрані типові структури ВКТ. (а) Анізотропні графенові КТ з одношаровою вуглецевою структурою, висотою менше 1 нм і інтервалом гратки 0,24 нм. [ 30]. (b) ТЕМ зображення з високою роздільною здатністю

## [31].

ВКТ завжди сферичні і вони діляться на вуглецеві наночастинки без кристалічної гратки і ВКТ з очевидною кристалічною граткою [32]. Типова

міжшарова відстань ВКТ становить близько 0,34 нм, що відповідає (002) інтервалу кристалічного графіту (рис. 1.1 b). Полімерні точки являють собою агрегацію – «збірку» або «зшиті» полімери з лінійними неспряженими полімерами. Крім того, вуглецеві серцевини і прищеплені полімерні ланцюги також можуть утворювати полімерні точки.

ВКТ зазвичай описуються в термінах карбогенного ядра, що складається з аморфних і кристалічних частин з поверхневими функціональними групами. Незважаючи на те, що багато дослідників вказують на існування кристалічного sp<sup>2</sup>-вуглецю [33 – 34], ВКТ володіють гіршою кристалічністю, а саме з більшою кількістю дефектів, ніж графенові КТ, які, як правило, мають графенові гратки всередині точок, що нагадують кристалічну структуру одного або декількох шаруватих графенів. Хоча ВКТ і графенові КТ володіють різними структурами ядра, обидві вони закінчуються функціональними групами, пов'язаними з киснем.

Запропоновано BKT: багато структурних моделей серцевини алмазоподібна структура, структура оксиду графену – графен [ 35, 36], аморфна структура вуглецю [37]. ВКТ, пасивовані поліетиленгліколем за допомогою лазерної абляції, мають однакову обрану ділянку електронної дифракції, що відповідає площинам алмазної структури (рис. 1.2 А) [38]. Зображення просвічуючої електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю (ПЕМВРЗ) показували змінні відстані між гратками в межах 0,2-0,23 нм (рис. 1.2 В). Інтервал гратки для ВКТ складає ~ 0,325 нм, що відповідає (002) фасету графіту (рис. 1.2 С) [39]. Відповідні спектри XPS С1s показали пік, центрований на 284,5 eB, присвоєний sp<sup>2</sup>- графеновим атомам (рис. 1.2 D). На рис. 1.2 Е [40] представлені високо фотолюмінесцентні ВКТ. отримані гідротермальним методом, як аморфні частинки вуглецю без будь-яких граток. Рентгеноструктурний аналіз ВКТ (рис. 1.1 F) також показує широкий пік, центрований при 25° (0,34 нм), який характерний високими невпорядкованими атомами вуглецю.



**Рис. 1.2.** (А) – ТЕМ-зображення пасивованих ВКТ і пряма

фотографія зразка (λ = 365 нм) під ультрафіолетовою (УФ) - лампою,

(В) – зображення з ПЕМВРЗпасивованих ВКТ [38].

- (С) зображення з ПЕМВРЗ
- (D) XPS-спектри ВКТ 0.5В [39].
- (Е) зображення ПЕМВРЗ
- (F) XRD зображення ВКТ [40].

Протягом останніх десятиліть були проведені комплексні дослідження поверхневих функціональних груп ВКТ. Отримані багатобарвні флуоресцентні ВКТ, в результаті спалювальної сажі свічок за допомогою окислювальної кислотної обробки, яка може вводити групи ОН і  $CO_2H$  на поверхні ВКТ [41]. Елементний аналіз показує, що хімічний склад цих ВКТ (36,8% C; 5,9% H; 9,6% N; 44,7% O) значно відрізняється від хімічного складу такої сирої свічки (91,7% C; 1,8% H; 1,8% N; 4,4% H 1,8%), що має більш високий вміст кисню, частково за рахунок присутності карбональних груп. Інфрачервоне перетворення Фур'є ВКТ показує наявність на їх поверхні карбоксильних функціональних груп.

#### 1.1.3. Електронні структури вуглецевих квантових точок.

Електронні структури ВКТ можуть бути проілюстровані теорією молекулярної орбіталі [42, 43]. У більшості випадків ВКТ виявляють  $n \to \pi * i \pi \to \pi *$  переходи через їх легко доступні енергії переходу.  $\pi$  -стани ВКТ можуть бути віднесені до ароматичних sp<sup>2</sup>-гібридизованих атомів вуглецю в їх ядрі. Енергетичний розрив між  $\pi$ -станами поступово зменшується з ростом

числа ароматичних кілець, як і у випадку  $\pi$ -кон'югації в органічних молекулах [44, 45]. n -стани ВКТ можуть бути віднесені до функціональних груп, що містять електронні пари, такі як карбоніли, аміни, аміди та тіоли. Якщо функціональні групи з електронними парами приєднані до ароматичних sp<sup>2</sup>-гібридизованих вуглеців, можуть відбутися електронні переходи з n-станів функціональних груп до  $\pi$  \* - станів ароматичних кілець (n  $\rightarrow \pi$  \*).

Ароматичні вуглецеві кільця утворюють кон'юговану систему sp<sup>2</sup>. Вони ідентифікували смугу УФ поглинання високої енергії природи  $\pi \to \pi^*$  при 260 нм та меншу енергетичну смугу при 300 нм, пов'язану з передачею проміжних  $\pi \to \pi^*$  зарядів з високою енергією та переходами n  $\to \pi^*$  на його меншу сторону енергії [46].

Як показано на рис. 1.3, для високої енергії на стороні 295 нм зниження витрати в середньому шарі та його накопичення у зовнішньому шарі ілюструють передачу міжшарового заряду, тоді як для сторони низької енергії при 310 нм накопичення заряду буде навколо функціональних груп.  $\pi \to \pi^*$ переходи утворюються з sp<sup>2</sup>-гібридизованої вуглецевої серцевини і  $n \to \pi^*$ обумовлені незв'язаними електронними орбіталями, введені функціоналізацією кисню на краю ВКТ.



**Рис. 1.3.** Розрахункове вичерпання заряду (синій) та накопичення заряду (червоний) для вільних та збуджених станів ВКТ для різних довжин хвиль збудження.

## 1.1.4 Дефекти вуглецевих квантових точок

Більшість ВКТ, отримані різними методами, мають певну кількість дефектів. Раманівский спектр ВКТ, виговлених електрохімічно з графену, чітко демонструє характеристики як невпорядкованого вуглецю (D-діапазону), так і вуглецю sp<sup>2</sup> (G-діапазон) [47]. Як показано на рис. 1.5 A, за винятком непрозорого піку при 26°, що відповідає площинам (002) графену, з'явилися два нових піки при 22,59° (підписані з  $\bigstar$ ) і 18,20°, які відносяться до аморфного вуглецю і (103) площини (належить до гексагонального вуглецю) в рентгенологічній картині ВКТ.

Для елементного аналізу ВКТ використовується рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС). Це дозволяє не тільки оцінити абсолютне співвідношення між різними елементами, присутніми в структурі (рис. 1.4), але також надає інформацію про різні хімічні стани елементів. Пік РФС С1, що знаходиться в межах 284-289 еВ, відноситься до трьох різних видів вуглецю, а саме: вуглецю зв'язаному з вуглецем при 284,7 еВ, вуглецю зв'язаному з киснем при 286,2 еВ, та вуглецю зв'язаному з азотом, на 287,7 еВ [48].



вуглецю та азоту. Показаний спектр РФС високої роздільної здатності С1s, що показує присутність трьох видів вуглецю, а саме аліфатичного, оксигенованого і азотистого вуглецю.



Так як і в структурних особливостях, оптичні властивості ВКТ також залежать від хімічного складу прекурсорів, що використовуються безпосередньо при синтезі. Реакційні параметри, такі як температура та тиск, також впливають на ступені полімеризації та карбонізації. ВКТ, які синтезуються з прекурсорів, що містять тільки атоми вуглецю та кисню, як правило, розглядаються як "необроблені вуглецеві точки", але також можуть позначатися як точки кисню-вуглецю (O-CD). Велика різноманітність ВКТ містить додаткові елементи, найчастіше азот (N-CD), але також сірка (S-CD) або хлор (Cl-CD). Ще один вид вуглецевих точок містять два або більше атоми домішки в той же час, крім вуглецю та кисню, наприклад вуглецеві точки з атомами вуглецю (N, S-CD).

Детальне порівняння в XRD моделях зразків ВКТ показує, що процес електрохімічного окиснення призводить до слабких, розширених піків вуглецю порівняно з первинними зразками вуглецю. Зниження інтенсивності піку вказує на перетворення кристалічного вуглецю в аморфну структуру вуглецю, а часткове перетворення sp<sup>2</sup>-гібридизованого C = C в ароматичне кільце в sp<sup>3</sup>-гібридизованого C = C в ВКТ.

Крім того, як показано на (рис. 1.5 В) Раманівські спектри ВКТ, помітно збільшуються ID/IG співвідношення після електрохімічного окиснення графену. Це свідчить про те, що в процесі окиснення графену в ВКТ з'являються деякі дефекти структури, такі як оксигеновані групи (С – О, С = О, O – C = O) на sp<sup>2</sup> гібридизованому вуглеці. Спектри XPS і спектри ПЕМВРЗ (рис. 1.5 C і D) вказують на функціональні групи кисню, що утворюються через електрохімічне окиснення, а sp<sup>2</sup>-гібридизовані C = C в ароматичному кільці в графені частково розкладаються на кисневі функціональні групи в ВКТ. Поверхневі дефекти, які можуть бути утворені через функціоналізацію поверхні і легування, можуть служити центрами захоплення для екситонів, що призводить до появи фотолюмінесценції.

Раманівські спектри ВКТ дають інформацію про кристалічність ВКТ. Для визначення якості графенових листів або вуглецевих нанотрубок часто використовується коефіцієнт інтенсивності ідентифікаторів коефіцієнтів рамана D (порушення) та G (кристалічних) вуглецевих смуг [49].



**Рис. 1.5.** (A) – XRD моделі (B) – Раманові спектри (λ<sub>ex</sub> = 633 нм),

(С) – спектри C1s XPS(D) ПЕМВРЗ спектри графену та

BKT [49].

Ці характерні вуглецеві комбінаційні смуги також зустрічаються в ВКТ, де група G підтверджує існування гібридизованого (кристалічного) сердечника sp<sup>2</sup> -вуглецю, а група D виявляє дефекти та невпорядкований вуглець, пов'язаний з аморфним вуглецем. Малі значення коефіцієнтів ID / IG (~ 0,5) вказують на те, що процес карбонізації під час синтезу призводить до виникнення ядра високих кристалічних точок вуглецю, тоді як більші співвідношення свідчать про зростання розладу або кількості аморфного вуглецю в квантових точках вуглецю.

На рис. 1.6 показані комбінаційні спектри для О-, N- та N, S-CD [50]. О-вуглецеві точки показують найбільше співвідношення ID / IG ~ 0,8 (рис.1.6 (а)), N-вуглецеві точки ~ 0,6 (рис 1.6 (а)) і N, S- вуглецеві точки приблизно 0,5 (рис. 1.6 (б)). Очевидно, О-вуглецеві точки характеризуються найбільшим розладом. Це відповідає відсутності добре виражених піків поглинання, оскільки вони пов'язані з кристалічним, sp<sup>2</sup>-гібридизованим вуглецем в ядрі вуглецевих точок.



Рис. 1.6. Спектри КР (а) О-СD (сині), N-CD (зелені) і (b) N, S-CD (чорні). Коефіцієнт інтенсивності ID / IG діапазону D до G змінюється в залежності від домішки [50].

#### 1.2. Оптичні властивості вуглецевих квантових точок

#### 1.2.1. Оптичне поглинання

ВКТ зазвичай демонструють очевидне оптичне поглинання в УФ-області (260 – 320 нм). На рис. 1.7 представлені криві поглинання (Abs) і спектри випромінювання ФЛ (Em) при збудженні з різними довжинами хвиль світла. Нещодавні дослідження показали, що абсорбція ВКТ може бути зміщена червоним кольором після специфічної модифікації поверхні [51].



Рис. 1.7. Криві поглинання (Abs) і спектри випромінювання ФЛ при збудженні з різними довжинами хвиль випромінюють чотири типові зразки, що демонструють синю (A), зелену (B), жовту (C) та червону флуоресценції (D) [52].

### 1.2.2. Фотолюмінесценція вуглецевих квантових точок.

Випромінювання фотолюмінесценції здійснюється за викидом стоксового типу, а саме: довжина хвилі випромінювання фотолюмінесценції більша за довжину хвилі збудження [53 - 55]. Більш детальний аналіз спектроскопічних характеристик викидів та пов'язаних з ним структурних характеристик в основних матеріалах свідчить про те, що більшість спостережуваних викидів ФЛ можна класифікувати на дві категорії. Одна з яких пов'язана з переходом забороненої зони на спряжені  $\pi$ -домени, а інша з більш складним витоком, які більш-менш пов'язані з дефектами вуглецевих структур. Дві категорії можуть бути взаємопов'язані в багатьох випадках, так як створення або індукція  $\pi$ доменів часто базується на експлуатації або маніпуляції дефектами вуглецевих структур [56]. Оптичні дослідження ВКТ, показують зв'язок між випромінюванням ФЛ і довжиною хвилі збудження ( $\lambda$ ех). Флуоресцентні ВКТ, модифіковані поліетиленгліколем відображають очевиднисть  $\lambda$ ех-залежного випромінювання (рис. 1.8).



Рис.1.8. Водний розчин поліетилен-

гліколю PEG1500N-утворених ВКТ (А) – збуджували при 400 нм і фотографували через смугові фільтри різних довжин хвиль,

(В) – збуджені на зазначених довжинах хвиль та сфотографовані[57].

Цей феномен був також підтверджений в подальшому [58] в яких ВКТ, отримані за допомогою термічної обробки 4-аміноантипирином, показують випромінювання фотолюмінісценції, залежної від  $\lambda$ ex, в діапазоні 525-660 нм з довжиною хвилі збудження від 425-625 нм.

Окрім довжини хвилі збудження, також обговорюється випромінювання ФЛ ВКТ щодо варіюванням їх розміром. У [59] повідомляється про одностадійний алкалістичний електрохімічний синтез ВКТ з розмірами 1,2-3,8 нм. Рис. 1.9 А показує оптичні зображення ВКТ з чотирма типовими розмірами, освітленими під білим (денна лампа) і УФ-світлом (365 нм). Яскраво-синій, зелений, жовтий і червоний спектри ФЛ ВКТ виражені достатньо сильно. Рис. 1.9 В показує відповідні спектри випромінювання: червоні, чорні, зелені та сині лінії являють собою спектри ФЛ для ВКТ. Детальне дослідження виявило, що властивості ФЛ різко відрізняються в залежності від розміру ВКТ (рис. 1.9 С). На рис. 1.9 D показана залежність НОМО-LUMO розриву від розміру фрагментів графена. При збільшенні розміру фрагмента розрив поступово зменшується, а енергія щілини у видимому спектральному діапазоні може бути отримана з фрагментів графена діаметром 14-22 нм, що добре узгоджується з випромінюванням видимого світла ВКТ діаметром менше 3 нм.

**Рис. 1.9.** (А) Оптичні зображення ВКТ типового розміру, освітлені під білим (ліворуч, лампою денного світла) і ультрафіолетом (праворуч, 365 нм).

В D С 3.5 -1.0 -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 0.8 3.0 eV 2.5 04 2.0 02 1.5 400 500 600 4 20 700 2 3 10 particle size / nm

(В) Спектри ФЛ типових розмірів ВКТ:

червоні, чорні, зелені і сині лінії є спектрами ФЛ для синіх, зелених, жовтих і червоних ВКТ, відповідно. (С) Зв'язок між розміром ВКТ і властивостями ФЛ. (D) залежність НОМО-LUMO від розміру фрагментів графена [61].

Сильна ФЛ ВКТ відбувається з квантової структури графену замість вуглець-кисневої поверхні. Однак ВКТ, отримані з різних алкілгалатів з різними розмірами, демонструють аналогічні стаціонарні спектри ФЛ, що означає, що випромінювання ФЛ в ВКТ є незалежним від розміру [60].

Окрім звичайного випромінювання ФЛ, було також показано, що деякі ВКТ мають функцію викидів ІПФЛ. Випромінювання ІПФЛ на відміну від нормальної ФЛ, при якій довжина хвилі випромінювання має меншу енергію, ніж довжина хвилі збудження, тобто довжина хвилі випромінювання коротше, ніж довжина хвилі збудження [61].

#### 1.3. Напівпровідникові квантові точки

Квантова точка – ізольований напівпровідниковий кристал, обмежений за всіма трьома просторовими координатами, з розмірами меншими характерного Борівського радіуса екситону в даному напівпровіднику. Потенціал практичного застосування КТ пов'язаний з можливістю контролю ефективної ширини забороненої зони при зміні лінійних розмірів [62].

Квантово-размірні ефекти відіграють ключову роль в оптоелектронних властивостях КТ. Енергетичний спектр КТ (які називають «штучними атомами») суттєво відрізняється від спектра об'ємного напівпровідника. Існує два базових підходи до опису енергетичного спектра КТ – «зверху-вниз» і «знизу-вверх» [63]. В об'ємному напівпровіднику носій заряду може переміщуватись у всіх трьох напрямках простору. В КТ носій заряду просторово обмежений за всіма трьома координатами, так як, розміри КТ співрозмірні з довжиною хвилі коливання електрона. В результаті, носії заряду в нанокристалі знаходяться в трьохмірній потенціальній ямі [64], що призводить до вирождення неперервного енергетичного спектру об'ємного напівпровідника в дискретні рівні.

Важливою характеристикою напівпровідників і напівпровідникових наночастинок є ширина забороненої зони (Eg) між верхнім енергетичним

рівнем валентної зони (ВЗ) та нижнім рівнем зони провідності (ЗП). При поглинанні напівпровідником фотона з енергією, що перевищує ширину забороненої зони, відбувається перехід збудженого електрона з валентної зони кристала в зону провідності. Цей процес, строго кажучи, являє собою утворення двох квазічастинок – електрона  $e^-$  з ефективною масою  $m_e^*$  і негативним зарядом – е в зоні провідності, характеризує збудження електронної підсистеми кристала, і дірки з ефективною масою  $m_h^*$  і позитивним зарядом +е характеризує ансамбль електронів валентної зони, з якого був вилучений один електрон. Зв'язний стан електрон-діркової пари утворює воднеподібну квазічастинку - екситон, яка характеризується борівським радіусом екситону  $a_{\rm B}$  [65]:

$$a_B = a_0 \frac{\varepsilon' m}{\mu}, \ a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0' \hbar^2}{m_0 e^2}$$
(1.1)

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

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{e}^{*}} + \frac{1}{m_{h}^{*}} \tag{1.2}$$

де  $m_e^*$ - маса електрона,  $m_h^*$ - маса дірки. Борівський радіус екситона більше, ніж відповідний радіус атома водню і періоду гратки кристала, так як ефективні маси електрона і дірки є меншими ніж маса спокою електрона, а  $\varepsilon'$ значно більше 1. Для більшості напівпровідників  $a_B$  лежить в межах 1-15 нм, що значно перевищує параметри кристалічної гратки  $(a_L)$  і дозволяє отримувати структури, розмір яких  $d_i$  за одним, двома або всіма трьома напрямками  $a_L < d_i < a_B$ . В останньому випадку (при просторовому обмеженні за всіма трьом координатами) отриманий об'єкт є квазі-нульвимірним і називається квантовою точкою.

При розмірі частки порядку  $a_B$  і менше екситон відчуває просторове обмеження, електрон-діркова пара локалізована всередині нанокристалів, і

екситон може розглядатися як «частинка в ящику» (тривимірної потенціальної ями). Енергія екситону всередині наночастинки є більшою за енергію «вільного» екситона в об'ємному матеріалі, що приводить до збільшення ширини забороненої зони [66].

В об'ємному напівпровідниковому кристалі повна енергія екситона складається з ширини забороненої зони  $E_g$ , зменшеної на енергію зв'язку електрона і дірки (енергію екситона)  $R_y^*$  та кінетичної енергії центра мас екситона. Остання для сферичної наночастинки радіусом г~ $a_B$  відповідає енергії екситона в потенціальній ямі і становить  $n^2 \pi^2 h^2 / 2\mu r^2$ . Врахування кулонівської взаємодії електрона і дірки дає наступний вираз енергії екситонного збудження сферичної напівпровідникової наночастинки:

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

$$R_y^* = \frac{e^2}{2\varepsilon' a_R}$$
(1.3)

Три останніх доданки (1.3) відповідають енергії локалізації екситону в наночастинці. Величини n > 1 відповідають переходу екситона у вищі збуджені стани. Останній член виразу враховує кулонівську взаємодію. Сума перших двох доданків (1.3) являє собою ефективну ширину забороненої зони в нанокристалах:

$$E_{g qd} = E_{g bulk} + \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2R^2 \mu}$$
(1.4)

Електронно-оптичні властивості квантово-розмірних структур залежать від розміру кристала в напрямку, по якому обмежено рух носіїв заряду. Для анізотропних структур ефективні маси електрона і дірки залежать від напрямку руху і в цьому випадку вираз (1.3) ускладнюється:

$$E = E_{g \ bulk} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2} \left( \frac{n_x^2}{\mu^2 L_x^2} + \frac{n_y^2}{\mu^2 L_y^2} + \frac{n_z^2}{\mu^2 L_z^2} \right) - 0,248 R_y^* - \frac{1,78e^2}{\varepsilon R}$$
(1.5)

де µ<sub>i</sub> \_ ефективні маси екситона, L<sub>i</sub> - геометричні розміри структури вздовж відповідних напрямків (i = x, y, z), n<sub>i</sub> - цілі числа [67].

З формули (1.4) видно, що в міру зменшення розмірів КТ відбувається зростання забороненої зони - енергетичної щілини між рівнями розмірного квантування електрона і дірки, що веде до збільшення енергії оптичних переходів. У першому наближенні ефективна ширина забороненої зони КТ зростає при зменшенні розміру частки як R<sup>-2</sup>. У цьому полягає основний прояв квантово-розмірного ефекту для напівпровідників - «синій зсув», гіпсохромне зміщення краю смуги поглинання і положення піку люмінесценції.

На рис. 1.10 – рис.1.11 представлені залежності ширини забороненої зони від її розміру для різних матеріалів.

$$D = (1, 61 \cdot 10 - 9)\lambda^4 - (2, 66 \cdot 10 - 6)\lambda^3 + (1, 62 \cdot 10 - 3)\lambda^2 - (0, 43)\lambda + 41$$
(1.6)

де D – діаметр КТ,

λ – положення першого екситонного піку поглинання.

Електронні переходи між рівнями розмірного квантування називають екситонними переходами. Нижній за енергією екситонний максимум (n = 1, див. формулу (1.3)) в спектрах поглинання наночастинок (поблизу довгохвильового краю поглинання) досить чітко детектується і служить джерелом інформації як про електронну будову наночастинок (тобто про ширину забороненої зони КТ- Eg qd), так і про статистичну характеристику даного ансамблю НЧ (тобто про розподіл часток за розміром) [67].




Енергія першого екситонного піку КТ визначається складом шириною забороненої зони Еg і розміром КТ [68, 69, 70].



Рис. 1.11.Зміна ширини забороненої зони НК CdS – а, CdTe – б, InP – в, GaAs – г з розміром.

Таким чином, застосовуючи різні матеріали і змінюючи розміри частинок, можна варіювати ширину забороненої зони одержуваних КТ в зразковому діапазоні ~4,0 - 0,5eB (~ 300 - 1500 нм), перекриваючи спектральний діапазон від ІЧ до УФ-області [71].

КТ привертають до себе увагу в першу чергу завдяки своїм люмінесцентним властивостям. Напівпровідникові нанокристали володіють рядом параметрів, які дозволяють маніпулювати характеристиками забороненої зони (рис. 1.12) і, відповідно, спектрально-люмінесцентними властивостями. Такими параметрами є розмір, форма і склад наночастинок.



Рис. 1.12. Зміна ширини забороненої зони НК СdТе з розміром.
Експериментальні дані, отримані при різних температурах: [72](♦) та [72] (□) – 300 К; [73] (•) – > 300 К; [74] (•) –77 К (більші значення) та 300 К (менші значення). Суцільна лінія – теоретичні значення розрахунків у наближенні сильного зв'язку [75], штрихова лінія – у наближенні ефективних мас.

Залежність люмінесценції КТ від їх розміру знаходиться в дуже широкій області спектру – від ближнього ультрафіолетового до інфрачервоного випромінювання. КТ мають великий потенціал практичного застосування

всюди, де потрібні змінні, перебудовувані за довжиною хвилі оптичні властивості – в лазерах, сонячних батареях, світлодіодах [77, 78, 79].



**Рис. 1.13.** Залежність діаметра КТ CdSe від положення першого екситонного піка поглинання, виміряна при T = 300 К. Точки є узагальненням даних з робіт

[76]. Розміри НК визначено з даних просвітлюючої електронної мікроскопії крім найбільш малих НК, розміри яких визначені з XRD. Емпірична підгоночна крива залежності розмірів (суцільна крива).

Термін "колоїдна" вводиться для розмежування "класичних" квантових точок, вирощених на підкладці методом молекулярно-променевої епітаксії, від золів, одержуваних хімічними методами в розчині. Колоїдні КТ є суттєво відмінними від систем, що були описані вище, оскільки вони хімічно синтезуються з використанням мокрої хімії і є вільними наночастинками або нанокристалами, вирощеними у розчині.

Колоїдні КТ є підгрупою більш широкого класу матеріалів, які можуть бути синтезовані на наномасштабному рівні з використанням мокрих хімічних методів. При виготовленні колоїдних нанокристалів реакційною камерою є реактор, який містить суміш сполук, що контролюють нуклеацію та ріст. У загальному синтезі квантових точок у розчині кожний з видів атомів, що буде частиною нанокристалу, вводиться у реактор у формі прекурсору. Прекурсор є молекула або комплекс, що містить один або більше видів атомів, необхідних для вирощування нанокристалів. Як тільки прекурсори вводяться у реактивну камеру, вони розкладаються і формують нові реактивні одиниці (мономери), які викликають нуклеацію та ріст нанокристалів. Енергію, потрібну для розкладу прекурсорів, забезпечує рідина у реакторі, або її забезпечують шляхом термічних зіткнень, або шляхом хімічної реакції між рідким середовищем та прекурсорами, або комбінацією цих двох механізмів [80].

Колоїдний метод відноситься до методів зернового росту і дозволяє сильно варіювати концентрацію колоїдних частинок в розчині. Такі колоїдні наносистеми з розмірами частинок від 1 до 100 нм прийнято відносити до ультрадисперсних систем [81]. В органічний розчинник вводять розчини з елементів II і IV груп таблиці Менделєєва, які осідають на молекулах розчинника.

При проведенні таких реакцій необхідно ретельно дотримуватися ряду параметрів, таких як рівень pH і концентрація ряду органічних сполук в системі, так як це істотно впливає на розміри частинок в колоїді. Як приклад, синтез колоїдних розчинів КТ CdSe здійснюється в дві стадії [82]. У типовій методиці великі нанокристали CdSe (радіусом близько 2,5 нм) синтезують шляхом поміщення розчину з активних сумішей, що містять Cd i Se, в колбу і нагрівають у вакуумі при температурах вище 100°С. Спочатку йде зростання зерен нової фази.

При досягненні певної максимальної температури (~ 200°С) в розчині створюється слабке пересичення, і нанокристали CdSe стають нерозчинними в реакційній суміші. Утворення нових зерен припиняється і при цій температурі квантові точки повільно вирощуються з цих «зародкових кристалів» і збільшуються в розмірах у міру протікання реакції. Розмір частинок контролюють шляхом реєстрації, наприклад, фотолюмінесценції зростаючого розчину. Після того, як бажаний розмір часток був досягнутий, розчин

охолоджують і кілька разів промивають для видалення побічних продуктів, при цьому синтезовані частинки CdSe повинні бути нерозчинні в будь-якому застосовуваному розчиннику.

Для синтезу менших нанокристалів CdSe (радіуси від 1,0 до 1,5 нм) розчин для росту частинок з тим же співвідношенням реагентів охолоджують, як тільки його температура досягає вищевказаної максимальної. Після осадження і промивання нанокристалів CdSe вони можуть використовуватися в якості ядер в синтезі структур ядро/оболонка CdSe/ZnS. На рис. 1.14 представлені спектри фотолюмінесценції колоїдних KTCdSe/ZnSe.



Рис. 1.14. Спектри фотолюмінесценції колоїдних квантових точок CdSe/ZnSe.

Саме відкриття зручних методів хімічного синтезу золів монодисперсних нанокристалів халькогенідних напівпровідників на початку 90-х послужило каталізатором в дослідженні властивостей даних об'єктів, серед яких слід відзначити, перш за все, присутність дискретних енергетичних рівнів носіїв замість зон об'ємних напівпровідників, причому їх стан через квантово-розмірні ефекти сильно залежить від розміру нанокристалів. Колоїдні КТ, таким чином, представляють величезний теоретичний інтерес, однак справжню популярність вони завоювали за рахунок своїх практичних властивостей. Відсутність дефектів кристалічної структури разом з хорошою пасивацією поверхні підвищують ймовірність випромінювальної рекомбінації носіїв після фотозбудження, що призводить до високих квантових виходів фотолюмінесценції (до 80 %). Ці їхні властивості мають практичне застосування при створенні на їх основі нових поколінь сонячних батарей, лазерів, сенсорів.

#### 1.5. Методи синтезу напівпровідникових квантових точок

Синтез наноматеріалів контрольованого розміру і форми відіграє вирішальну роль в області нанотехнологій. З тих пір, як первинні дослідження їхніх властивостей почалася в 1980-х роках, напівпровідникові нанокристали (так-звані квантові точки) продемонстрували багато різноманітних властивостей, характеристик і потенційних застосувань. Мікромасштабні і більші напівпровідникові кристали мають електронні та оптичні властивості, які залежать від їх об'ємних зонних структур. Коли розмір цих кристалів зводиться до нанорівня, вони по суті стають молекулою, і це призводить до унікальних властивостей, які відрізняють нанокристали від їх об'ємних аналогів.

Найголовніше в КТ певні властивості більше не залежить від їх зонної структури, а лише від розміру і форми . Наприклад, у випадку CdS, ширина забороненої зони може набувати значень між 4,5 (275 нм) і 2,5 еВ (450 нм), так як їх розмір варіюється від макро- до молекулярного рівня. Енергія вище забороненої зони, необхідна для додавання надлишкового заряду також зменшується на 0,5 еВ. Цей діапазон в фундаментальних властивостях матеріалу відкриває подальші можливості простежити еволюцію електронних і оптичних властивостей речовини від сипучого матеріалу до атомного кластера.

В даний час є досить велика кількість способів синтезу КТ. Це можуть бути підходи, засновані як на "дробленні" речовини (зверху вниз), так і на "вирощуванні" КТ (від низу до верху). Нижче розглянуті методи одержання колоїдних КТ-нанокристалів напівпровідника, покритих шубою з молекул стабілізатора. Для синтезу колоїдних КТ використовуються хімічні методи, засновані на рості нанокристалів. В загальному синтез якісних нанокристалів з

вузьким розподілом за розмірами представляє певні труднощі. КТ найкращої якості отримані шляхом збільшення в неполярних середовищах - методом, запропонованим С.В. Murray в 1992р. і поклав початок бурхливому зростанню інтересу до колоїдних КТ.

- Синтез колоїдних КТ в неполярних середовищах

Метод колоїдних квантових точок в неполярних середовищах має ряд безсумнівних переваг:

1. можливість контролю процесу росту КТ

2. хороша пасивація поверхневих станів КТ

3. вузький розподіл за розмірами (на рівні 5-8%)

4. можливість подальшого виділення і очищення КТ.

- Відсутність матриці.

Розроблений на даний момент різновид даного методу включає синтез в координуючому розчиннику і синтез з координуючим прекурсором:

- Синтез в висококиплячому стабілізованому розчиннику (наприклад, триоктилфосфін оксид).

Прекурсори - деметилкадмій і триоктилфосфін халькогенід.

- Синтез в висококиплячому інертному розчиннику (не координуючий розчинник, наприклад дифеніловий ефір) з використанням стабілізуючих прекурсорів (Наприклад олеат кадмію) [83]

У колоїдному синтезі можна виділити три основні стадії:

1) нуклеація;

2) зростання зародків;

3) стадія дозрівання Освальда;

1. Стадія нуклеації в перенасиченому розчині.

Відповідно до класичної теорії зародкоутворення нуклеація відбувається спонтанно: в деяких нестабільних ділянках перенасичені розчину молекули або іони розчиненої речовини самі по собі здатні кристалізуватися, утворюючи зародки. Гомогенна нуклеація обумовлена термодинамічно, оскільки перенасичений розчин нестабільний по енергії [84].

#### 2. Стадія зростання зародків.

Колоїдна теорія при інтерпретації явищ, пов'язаних з ростом кристалів, виходить із зв'язку між формою кристала і поверхневою енергією всіх його граней. Згідно дифузійному трактуванні росту кристалів, процес утворення кристалічної грані протікає з великою швидкістю і залежить тільки від швидкості дифузії. Оскільки процес є дифузійним, основний параметр для його регулювання є температура [85].

#### 3. Дозрівання Освальда

Коли реагенти вичерпані через зростання частинок починається процес дозрівання Оствальда, при якому великі частки продовжують рости за рахунок розчинення дрібніших, зменшуючи поверхневу енергію системи. При цьому відбувається дефокусування. При зменшенні ступеня перенасичення критичного розміру зародки ростуть і частки менші за критичний розмір розчиняються. Якщо реакцію швидко зупинити на цій стадії частки матимуть широкий розподіл за розмірами.

На етапі дозрівання Оствальда неможливо отримати монодисперсні частки. Розмір, який залишаться після повного зникнення перенасичення частинок можуть досягати декількох мікрометрів, тому нанокристали з хорошим розподілом за розмірами можна отримати лише при вибуховій нуклеації і зупинці реакції швидко після її закінчення і до початку дозрівання Оствальда. Для вибухової нуклеації необхідно створювати високу ступінь перенасичення.

#### Стабілізація частинок.

Важливим є питання стабілізації золю. Необхідно досягти не тільки заданої дисперсності, а й стабілізувати властивості розчину в часі. Цього можна домогтися за рахунок зменшення енергії поверхневого натягу на межі поділу фаз, що веде до присутності в системі крім дисперсійного середовища і дисперсної фази ще одного компонента - стабілізатора дисперсної системи. Адсорбуючись на межі поділу фаз, він створює структурно-механічний бар'єр і таким чином перешкоджає агрегації. Саме вдалий вибір стабілізатора має

вирішальне значення в колоїдному синтезі КТ.

Вимоги до стабілізатора ставляться досить високі: по-перше, він повинен запобігати агрегації частинок дисперсної фази. По-друге, не перешкоджати дифузному росту КТ. По-третє, орієнтуючись на поверхні колоїдної частинки, молекули стабілізатора повинні бути міцно з нею пов'язані ковалентним зв'язком з одного боку, в той час як вільний кінець молекули повинен мати сильну спорідненість до розчинника, тобто у дисперсійному середовищі, забезпечуючи тим самим досить високу «розчинність» КТ, рис.1.15. І почетверте, молекули стабілізатора повинні пасивувати поверхню КТ, усуваючи обірвані зв'язки і локалізувати всередині неї носії заряду.



**Рис. 1.15.** Механізми, які протидіють зближенню колоїдних частинок за рахунок локального збільшення концентрації (а) і за рахунок механічного відштовхування (б).

#### Розмірно-селективне осадження.

«Розчинність» КТ різного розміру різна. На цьому явищі заснований метод розмірно-селективного осадження. Більші частинки можна осадити і отримати розчин практично однакових за розміром частинок. В даний час вдається відокремити квантові точки з діаметрами, які відрізняються тільки на кілька відсотків [83]. Отримана дисперсія середнього розміру складає 5-10 % в залежності від складу використовуваного напівпровідника.

#### 1.4 Оптичні властивості напівпровідникових квантових точок.

В першу чергу КТ являють практичний інтерес як люмінісцентні матеріали. Основними вимогами, які поставлені до напівпровідникових матеріалів, на основі яких синтезуються КТ, є наявність прямозонного характеру зонного спектра, що забезпечує ефективну люмінісценцію, мала ефективна маса носіїв заряду та прояв квантово-розмірних ефектів в досить широкому діапазоні розмірів в межах розміру нанокристалів.



**Рис. 1.16.** Діапазони зміни ефективної ширини забороненої зони квантових точок при зміні розміру від 3 до 10 нм зони матеріалу ядра і зміщення максимуму люмінесценції в червону область.

Серед напівпровідникових матеріалів, які використовують для отримання КТ слід виокремити: широкозонні напівпровідники (оксиди ZnO,  $TiO_2$ ) ультрафіолетовий діапазон, середньозонні напівпровідники ( $A^2B^6$ , наприклад халькогеніди кадмію),  $A^3B^5$  - видимий діапазон та вузькозонні напівпровідники ( $A^2B^4$ , наприклад халькогеніди свинцю) ближній ІЧ діпазон. На рис.1.16 показана можливість варіювання ефективної ширини забороненої зони для найбільш поширених напівпровідникових матеріалів у вигляді нанокристалів з розміром в межах 3 - 10 нм. Експериментально спостерігаються квантово - розмірні ефекти для багатьох нанокристалічних напівпровідників. Спектр оптичного поглинання нанокристалічного напівпровідника забезпечує доступний і прямолінійний метод оцінки квантово – розмірних ефектів. Поглинання фотона, що веде до збудження електрона з ВЗ до ЗП, пов'язане з енергією забороненої зони (Eg). Поглинання фотонів з енергією, близькою до енергії забороненої зони,  $hv \ge E_g$ , приводить до оптичного переходу, що виробляє електрон у ЗП напівпровідника разом з отвором у ВЗ. Поглинання фотонів з енергією, значно більшою за  $E_g$ , призводить до збудження вище краю ЗП, ці електрони можуть втратити надлишок енергії без радіації процесів.

Поглинання (A) світла напівпровідниковим матеріалом товщиною 1 можна виразити виразом, аналогічним закону Бір (р-ня. 1.7), де *а* являє собою коефіцієнт поглинання твердого тіла і є функцією частоти випромінювання.

$$\mathbf{A} = \boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{l} \tag{1.7}$$

Всі електронні переходи підпорядковані правилам відбору, для напівпровідників, наприклад ( $h\nu \ge E_g$ ), є те, що хвильовий вектор k повинен бути збережений. k <sub>photon</sub> малий у порівнянні з хвильовими векторами електрона перед (k <sub>e</sub>) і після збудження (k'<sub>e</sub>).

$$\mathbf{k}_{e} + \mathbf{k}_{photon} = \mathbf{k'}_{e} \tag{1.8}$$

$$\mathbf{k}_{e} = \mathbf{k'}_{e} \tag{1.9}$$

Коефіцієнт поглинання для фотона заданої енергії пропорційний ймовірності (P<sub>if</sub>), щільності станів в початковому стані (n<sub>i</sub>) та щільності доступних кінцевих станів (n<sub>f</sub>). Цей процес необхідно підсумувати для всіх можливих переходів між станами, розділеними різницею енергії, рівною енергії падаючого фотона

$$\alpha(h\nu) \infty \sum P_{if} n_i n_f \tag{1.10}$$



**Рис. 1. 17**.Збудження через заборонену зону за допомогою фотонного поглинання: (а) прямий процес; (б) непрямий процес [86].

Напівпровідники, в яких відбувається збереження хвильового вектора для оптичних переходів, називаються напівпровідниками з прямокутною зоною (рис. 1.17) і мають великі коефіцієнти поглинання. Коефіцієнт поглинання та енергія фотона прямого переходу поблизу порогу визначається виразом 1.11. Напівпровідники, де формально забороняється найнижчий електронний перехід між ВЗ та ЗП, мають, так-звану, непряму заборонену зону (рис.1.17) і, як правило, мають малі коефіцієнти поглинання.

$$\alpha(h\nu) \propto \left(E_g - h\nu\right)^{1/2} \tag{1.11}$$

Енергія "забороненої зони" нанокристалічного напівпровідника може бути експериментально оцінена з його оптичного спектру та за допомогою формули 1.11. Експериментально квантово – розмірні ефекти спостерігаються як перехід до вищих значень енергії для краю смуги (синій зсув) у порівнянні з типовим значенням для відповідного макрокристалічного матеріалу. Одним з важливих факторів, що допомагають ідентифікувати різні оптичні переходи, наприклад, в екситонних спектрах фотолюмінесценції, є ширина лінії відповідного піку. Інтерес представлений до ширини лінії, полягає в тому, що деякі особливості спектрів ФЛ можуть бути також обумовлені емісією біекситонів, якщо інтенсивність збудження і щільність екситонів є достатньо високими, а також, коли наявні позитивно або негативно заряджені екситони, так звані триони. Ці піки можуть бути близькими до піку екситону, і якщо ширини екситонних ліній в області мікровольт не будуть зменшуватися, то важко виявити різні особливості спектрів.



**Рис. 1.18**. Просторова кореляційна діаграма для мікрокристалічного та нанокристалічного напівпровідників [87].

Для чіткого розуміння терміну «квантові точки», корисно розробити поведінки оцінку люмінесценції CdS. Сульфід основної сполуки кадмію, як правило, містить дефіцит сірки, вакансії сірки, що мають високу електронну спорідненість, з отриманими електронами, що роблять матеріал п-типу за своїм характером. Пари зарядної дірки, генеровані в CdS, добре розділені, при цьому електрони локалізуються високо, це призводить до збуджених станів з тривалим життям, які мало або взагалі не перетинаються між їхніми хвильовими функціями.

Експериментальні дослідження показують вплив на люмінесцентні властивості нанодисперсних матеріалів A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>, які залежать від дериватизації поверхні.



Для поверхневої дериватизації наночастинок викладено два основних підходи: зростання другої фази на поверхні колоїдно підготовленого матеріалу, який іноді називають етапом активації, включаючи пост-обробку CdS з гідроксидними групами до форми Cd(OH)<sub>2</sub> або використання лігандів, тіолати (рис. 1.19) [88]. таких ЯК Поверхнева дериватизація

**Рис. 1.19.** Два основні шляхи впливає на мінімізацію дефектів пасивування поверхневої хімії поверхні та може посилити можливість нанокристалів [88]. рекомбінації електрон-діркових пар.

Другий підхід зосереджений навколо дериватизації наночастинок з молекулами розчинника, наприклад при отриманні наночастинок з металоорганічних прекурсорів, використовуючи оксид трін-октилфофіну як розчинник, який потім може бути замінений на альтернативні ліганди, такі як піридин.

Проаналізовано сучасні методики синтезу вуглецевих та напівпровідникових квантових точок. Наведено їх оптичні та електрофізичні властивості, вказано що в міру зменшення розмірів КТ відбувається зростання забороненої зони напівпровідника, енергетичної щілини між рівнями розмірного квантування електрона і дірки, що веде до збільшення енергії оптичних переходів. Аналіз літературних джерел вказує, що для ВКТ окрім звичайного випромінювання ΦЛ, виявлено, функцію викидів також інвертованого перетворення ФЛ.

Література до розділу

1 - 88.

## РОЗДІЛ ІІ

# ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК ТА НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК НА ОСНОВІ СПОЛУК А<sup>2</sup>В<sup>6</sup>

# 2.1. Використання методу адсорбційної порометрії для дослідження пористої структури вуглецевих матеріалів

Метод сорбції та капілярної конденсації газів дозволяє визначати найважливіші характеристики твердофазних речовин, такі як питома площа поверхні, пористість (мікро-, мезопористість), об'єм пор, розподіл пор за розмірами. Дані характеристики насамперед важливі при дослідженні речовин, що володіють каталітичними, фотокаталітичними, мембранними і адсорбційними властивостями. Дані, що отримуються при вимірюванні сорбції газів, використовуюються при роботі з наноструктурованими пористими матрицями, порошкоподібними прекурсорами.

Оскільки, для вибору вуглецевого матеріалу. як матриці для впровадження напівпровідникових квантових точок, необхідно володіти інформацією про розмір пор, був вибраний метод порометрії для дослідження структури вуглецевого матеріалу. Була використана сорбція азоту, а також відповідні методи розрахунку питомої площі поверхні та характеристик пористості структури. Площа поверхні була встановлена за допомогою ряду класичних моделей (ВЕТ, метод Ленгмюра та ін.), при обробці даних адсорбції газу досліджуваними зразками. Опис пористості структури визначався від загального обсягу пор і розподілу пор за розмірами (модель ВЈН і ін.). Дослідження сорбції для серії зразків С1, С2, С3 та VKT 1, VKT 2 проводились при температурі кипіння рідкого азоту в діапазоні тисків від мінімально можливого до тиску насичених парів при даній температурі.

Для даного газу, адсорбованого на певному твердому тілі за будь-якої фіксованої температури, рівняння матиме наступний вигляд :

$$n = f(P) T$$
, газ, тверде тіло (2.1)

Рівняння ізотерм адсорбції, а саме з виду ізотерми адсорбції робимо висновок про площу поверхні, пористість адсорбуючого тіла і характер взаємодії між адсорбентом і адсорбатом. Коли кількість адсорбованої на поверхні речовини вимірюється в широкому діапазоні відносних тисків при постійній температурі, отримані дані дозволяють побудувати ізотерми. Аналізатори сорбції газів надають можливість послідовної побудови ізотерми по точках на основі виміряних значень обсягів азоту і виміряних тисках при рівновазі. Аналогічно отримуємо також ізотерми десорбції, вимірюючи кількості виділеного азоту при зниженні відносного тиску. Всі ізотерми адсорбції можна розділити на п'ять різновидів, показаних на рис 2.1.



Рис 2.1. Ізотерми адсорбції-десорбції

Ізотерми I типу характерні мікропористим зразкам з відносно невеликою зовнішньою поверхнею. Гранична кількість адсорбата залежить більше від доступного обсягу мікропор, ніж від площі внутрішньої поверхні. Ширина

мікропор у таких зразках перевищує величину декількох діаметрів молекули, зростає енергія взаємодії твердого тіла з молекулою газу, перекриваються силові поля сусідніх стінок пор. Цим викликане відхилення ізотерми, в області малих відносних тисків, в область великих величин адсорбції. Взаємодії такого роду досить сильні, для того щоб повне заповнення пор відбувалося за дуже низького значення відносного тиску. Ізотерми даного типу описують адсорбцію на вуглецевих адсорбентах, силікагелях, цеолітах [89].

Ізотерма типу II характерна непористим або макропористим адсорбентам, увігнута відносно осі  $P/P_0$  та має досить крутий вигин. На ізотермах даного типу спостерігатися прямолінійні довгі ділянки. Точка початку прямолінійної середньої ділянки ізотерми типу II використовується для визначення відносного тиску, за якого завершується адсорбція моношару. В області низьких тисків ізотерми IV і II типу є однаковими.

Проте, починаючи з деякої точки, ізотерма IV-го типу відхиляється вгору, а потім за більш високих тисків її нахил зменшується. За наближення до тиску насиченої пари величина адсорбції може повільно змінюватися чи навпаки помітно зростати. Характерною ознакою ізотерми IV типу є наявність петлі гістерезису. Форма петлі може бути різною для різних адсорбційних систем. Ізотерма IV типу асоціюється з капілярною конденсацією в мезопорах, що характеризується збільшеною крутизною при підвищеному відносному тиску [89, 90].

Ізотерми III і V типів мають характерну форму опуклу по відношенню до осі абсцис (P/P<sub>0</sub>), з рис. 2.1 видно, що опуклими вони стають поблизу початку координат. Тип III – це рідкісний тип ізотерми, дана ізотерма увігнута щодо осі P/P<sub>0</sub> на всій своїй протяжності, а для ізотерм V типу в цей час, за досить високих відносних тисках (часто при P/P<sub>0</sub>  $\ge$  0,5) спостерігається точка перегину, так що ізотерма згинається і в області полімолекулярної адсорбції приймає форму плато. Інколи при тиску, близькому до тиску насичених парів, для ізотерм такого типу є підйом, який приписується адсорбції у великих мезо- і

макропорах [91]. Ізотерми типу V зустрічаються надзвичайно рідко. Вони є різновидом типу III в присутності мезопор.

В залежності від форми пор можна виділити наступні п'ять типів петель гістерезису (рис. 2.2). Гістерезис типу А відноситься до пор циліндричної форми, тип В- щілиновидним порам, тип С - клиноподібним порам з відкритими кінцями, тип D- клиноподібним порам зі звуженням в одному або в обох кінцях, тип Е - пори типу «Чорнильниці», тобто до глухих пор. Під час відсутності мікропор петлі гистерезиса на всіх ізотермах в процесі десорбції змикаються раніше, ніж відносний тиск досягне величини 0.3.



Рис 2.2. Типи петель гістерезису

Аналіз ізотерм та їх числові параметри дають можливість отримати важливу інформацію щодо пористості структури, а вигляд петель гістерезису, в свою чергу, форму пор вуглецевого матеріалу. Саме ці критерії є визначальними при виборі вуглецевого матеріалу, як матриці для інкорпорації КТ.

Аналіз ізотерм адсорбції використовується для визначення питомої площі поверхні та пористої структури для високодисперсних твердих тіл чи систем з розвиненою пористістю. Найбільш поширеним методом для визначення питомої площі поверхні є метод Brunauer-Emmett-Teller (BET) [92]. Для отримання розподілу мезопор за розмірами використовується метод Barrett-Joyner- Halenda (BJH), мікропор – метод Дубініна-Радушкевича (ДР) та ін.

Визначення питомої площі поверхні. Рівняння Brunauer, Emmett і Teller пов'язує адсорбцію (а) речовини на поверхні з тиском пари (р) тієї ж речовини над поверхнею і описує полімолекулярну адсорбцію в інтервалі тисків від P = 0до тиску насиченої пари адсорбованої речовини  $P_0$ . Коли тиск досягає  $P_0$ , починається конденсація речовини на поверхні з утворенням об'ємної фази. Згідно моделі ВЕТ основними є такі припущення [92]:

1) вважається, що поверхня адсорбенту є однорідною та всі адсорбційні центри енергетично еквівалентні;

2) адсорбційні центри пошарово заповнюють молекули адсорбату, причому, після першого шару, молекули у всіх шарах, розглядаються як абсолютно ідентичні;

3) модель враховує лише сили взаємодії між молекулами адсорбату і адсорбенту («вертикальні» сили) і нехтує силами взаємодії між молекулами адсорбату на поверхні в даному адсорбційному шарі («горизонтальні» сили).

За звичайних умов, поверхні твердих тіл є неоднорідними, а взаємодія молекул адсорбату з поверхнею значно зменшується в міру віддалення від поверхні. З природи міжмолекулярних сил випливає, що взаємодія адсорбатадсорбат може бути значною, коли адсорбований шар наближається до завершення і середні відстані між молекулами стають малими в порівнянні з їх розмірами. Проте, незважаючи на всі вищезгадані припущення, рівняння ВЕТ

дозволяє досить точно визначати питому поверхню речовин, які характеризуються ізотермами II і IV типу.

Найбільш зручною формою рівняння ВЕТ для його застосування до експериментальних даних є:

$$\frac{1}{W[(p / p_0) - 1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} (p / p_0), \qquad (2.2)$$

де p – тиск газу,  $p_0$  – тиск його насиченої пари, W – маса газу, адсорбованого при відносному тиску  $p/p_0$ ,  $W_m$  – маса адсорбованої речовини, що утворює моношар, який покриває всю поверхню, C – константа ВЕТ, що відноситься до енергії адсорбції в першому адсорбованому шарі тобто її значення характеризує взаємодію адсорбент-адсорбат.

Залежність  $1/W[(p/p_0)-1]$  від  $(p/p_0)$  має вигляд прямої з нахилом  $s=(C-1)/W_mC$ , що відтинає на осі ординат відрізок  $i=1/W_mC$ . Розв'язок системи таких рівнянь дає  $W_m$  і C [93].

$$W_m = \frac{1}{s+i},\tag{2.3}$$

$$C = \frac{s}{i+1}.\tag{2.4}$$

Особливу увагу слід звернути щодо маси моношару  $W_m$  як засіб обчислення питомої площі поверхні. Загальну площу поверхні визначають за допомогою рівняння:

$$S_t = \frac{W_m N_A A_{CS}}{M}, \qquad (2.5)$$

де  $N_A$  – число Авогадро, M – молярна маса адсорбату,  $A_{cs}$  – площа поперечного перерізу молекули адсорбату [93].

Величину *A<sub>cs</sub>* для азоту визначили Emmett i Brunauer [92, 93]. Попередньо передбачалося, що упаковка адсорбованих молекул на поверхні така сама, якою вона була б на плоскій поверхні, поміщеній в рідкий адсорбат без порушення структури рідини. Це припущення приводить до формули:

$$A_{CS} = f\left(M / (\rho N_A)^2 / 3\right), \tag{2.6}$$

де f – фактор упаковки, який для 12 найближчих сусідів в рідині і 6 сусідів на плоскій поверхні дорівнює 1,091,  $\rho = 0,81$  г/см<sup>3</sup>. Тоді для азоту при 77 К отримуємо  $A_{cs} = 0,162$  нм<sup>2</sup>.

Визначення загальної площі поверхні  $S_t$  за формулою (2.7) та маючи масу наважки w дає можливість розрахувати питому поверхню S твердої речовини за рівнянням:

$$S = S_t / w. \tag{2.7}$$

Слід зазначити, що метод ВЕТ дає величину питомої поверхні, яка не відповідає істинній, якщо ізотерма належить до І, ІІІ або V типу. Ізотерми ІІ і ІV типів придатні для аналізу методом ВЕТ, якщо константа *C* не надто велика (50 – 250 для більшості твердих тіл) і графік ВЕТ лінійний в області ізотерми. Якщо величина *C* більша, ніж нормальне її значення для даної системи газтверде тіло, то, можливо, що в досліджуваному зразку є мікропори, навіть якщо ізотерма належить до ІІ або IV типу.

*Рівняння Langmuir*. Питома площа поверхні по ізотермі І типу може бути розрахована за рівнянням Langmuir [94]. Дане рівняння є окремим випадком рівняння ВЕТ і описує моношарову адсорбцію; рівняння (2.2) можна переписати в наступному вигляді [93]:

$$\frac{p / p_0}{W} = \frac{1}{CW_m} + \frac{p / p_0}{W_m},$$
(2.8)

де W – маса адсорбату при деякому  $p/p_0$ ,  $W_m$  – маса моношару, C – адсорбційний коефіцієнт Langmuir. Рівняння (2.8) описує пряму в кординаттах ( $p/p_0$ )/ $W_m$  від ( $p/p_0$ ) і по нахилу прямої можна розрахувати масу моно шару [89, 94].

Дослідження пористості. Існує багато типів пористих систем. І в різних зразках, чи в одному й тому ж зразку окремі пори можуть значно відрізнятися як за формою, так і за розміром. Особливий інтерес у багатьох випадках може представляти поперечний розмір пор, наприклад, діаметр циліндричних пор або відстань між стінками щілиноподібних пор [89]. Класифікація пор, прийнята Міжнародним союзом з теоретичної та прикладної хімії (IUPAC) (табл. 2.1), заснована на наступному принципі: кожен інтервал розмірів пор відповідає характерним адсорбційним властивостям, які знаходять своє вираження в ізотермах адсорбції.

# Таблиця 2.1

Назва пор	Розміри пор, нм
Мікропори	< 2
Мезопори	2-50
Макропори	> 50

Класифікація пор за розмірами [65]

Дослідженні пористості передбачає визначення наступних параметрів: 1) розподіл пор за розміром; 2) середній радіус пор; 3) об'єм пор.

Для визначення площі поверхні мікропористого матеріалу та оцінки об'єму мікропор в присутності мезопор найбільш використовуваним є *t*-метод Halsey. В даному випадку вимірюють ізотерму адсорбції азоту і з неї визначають окремо площу поверхні мікропор і зовнішню поверхню. *t*-графік являє собою залежність об'єму адсорбованого газу від товщини адсорбційної

плівки *t*. Значення статистичної товщини задається емпіричними рівняннями de Boer (2.9) або Halsey (2.10) [95].

$$t_B[\stackrel{\circ}{A}] = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log(p/p_0)}\right)^{1/2},$$
(2.9)

$$t_H[\overset{\circ}{A}] = 3,54 \left(\frac{5}{-2,303\log(p/p_0)}\right)^{\frac{1}{3}}.$$
 (2.10)

Нахил відрізка, що відсікається на осі ординат при екстраполяції лінійної частини графіка, дає значення сумарної площі поверхні:

$$S_t = \frac{V_{ads}^{STP} \cdot 15,47}{\overset{\circ}{t(A)}},\tag{2.11}$$

де  $V_{ads}^{STP}$  – об'єм адсорбованого газу, розрахований за нормальних умов; коефіцієнт 15,47 виникає при переході об'єму газу в об'єм рідини. Із загальної площі поверхні можна розрахувати площу мікропор в зразку.

Адсорбційні методи вимірювання зразків. Волюметричний метод проведення вимірювань включає необхідність насос, який здатний забезпечити вакуум порядку 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> мм.рт.ст. Загалом принцип вимірювання полягає у наступному, прилад крок за кроком підвищує тиск від нульового до тиску насиченої пари. В експериментах такого типу вимірюються два параметри – рівноважний тиск та відповідний об'єм адсорбованого газу [93].

Ваговий метод базується на вимірюванні маси зразка за рахунок адсорбції. Для вимірювання маси використовують високочутливі електронні мікроваги. Вимірювання проводяться шляхом періодичної зміни тиску адсорбтива в газовому об'ємі з витримкою до встановлення рівноваги, яка визначається за припиненням зміни маси [93].

Однією з важливих переваг вагового методу є пряме вимірювання величин адсорбції (приросту) в кожній точці ізотерми, незалежно від чисельних величин, отриманих за попередніх вимірів. В об'ємному методі покроково вимірюється збільшення адсорбції і проводиться підсумовування збільшень на всіх попередніх кроках. Це призводить до накопичення похибки вимірювання. Тоді як об'ємний метод, в свою чергу, дозволяє використовувати достатньо великі наважки зразка, зменшуючи ймовірність похибок цього типу, а, також, дозволяє проводити вимірювання дуже малих питомих величин адсорбції, які недоступні для звичайних мікроваг. Обидва методи мають переваги та недоліки і знаходять свої області застосування [93].

Аналізатор сорбції газів NOVA Quantachrome 2200е представляє собою статичну установку (рис. 2.3). Дана модель поєднує в собі як установку для підготовки зразків до зйомки (2 станції дегазації, 1), так і вимірювальну частину (2 станції зйомки, 2). Станції дегазації забезпечені двома нагрівальними оболонками (1.1), що дозволяють проводити дегазацію при температурах від

кімнатної до 450 °С, а також набором додаткових пристосувань для активації поверхні зразка В струмі газу адсорбата. Нагрівальні оболонки i відповідні їм термопари підключаються в спеціальні розйоми, що знаходяться в нижній частині блоку дегазації (1.2). Одночасно можливе проведення дегазації і зйомки до чотирьох зразків. обладнаний вбудованою Прилад клавіатурою (3.1) і рідкокристалічним дисплеєм (3.2), що дозволяє проводити всі операції по зйомці зразків і висновку даних без застосування додаткового обчислювального обладнання. Трохи



**Рис. 2.3.** Сорбтометр NOVA Quantachrome 2200e.

вище дисплея знаходяться контролери станцій дегазації (3.3), що дозволяють задавати температуру дегазації з точністю до 1°С. У верхній частині приладу розташована панель моніторингу роботи приладу (4), яка вказує стан системи в даний момент. Положення клапанів індиціюється світінням відповідних світло діодів, якщо індикатор не горить – клапан закритий [93].

Для зйомки зразків застосовуються спеціальні комірки (рис. 2.4, а) та відповідні їм перехідники і затискачі (рис. 2.4, б), що дозволяють надійно фіксувати комірку в приладі без пропускання газу ззовні.



**Рис. 2.4.** Комірки та стержні (*a*) і затискачі (б)

Для проведення вимірювань також необхідна наявність джерела вакууму (насос) і адсорбату (балон з необхідним газом). Прилад передбачає як роботу в автономному режимі, так і з підключенням комп'ютера для більш зручного введення параметрів зйомки і виведення даних для обробки.

#### 2.2. Методика електрохімічних досліджень систем

Для досліджень поведінки електродних матеріалів у водному розчині електроліту використовували двохелектродну комірку рис. 2.6. Електрохімічні дослідження проводились з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 (7) методами циклічної вольтамперометрії та хронопотенціометрії.



вимірювання ємності електрохімічного конденсатора: 1 – електроди; 2 – сепаратор; 3 – струмовідводи; 4 – ізоляційна

# кришка

Вихідною композицією для електродів електрохімічного конденсатора (ЕК) служила суміш (маса ~25 мг), яка містила активний матеріал, струмопровідна добавка ("Lonza" – KS-15) і зв'язуючий матеріал (Ф-42Л) у відношенні 75:20:5 відповідно. Суміш була запресована в нікелеву сітку; розмір робочого електроду 0,5×0,5 см<sup>2</sup>.

Циклічна вольтамперометрія. Циклічні залежності струму, що протікає через електрохімічну комірку, і який залежить тільки від ємності заряду досліджуються за допомогою методу циклічної вольтамперометрії. Велечина зміни ємності заряду при зміні потенціалу на величину  $\Delta E$  може бути представлена як:  $\Delta Q = C\Delta E$ , де C – величина ємності, а  $\Delta E$  – зміна різниці потенціалів на обкладках, то, враховуючи, що швидкість розгортки можна визначити як  $s = \Delta E / \Delta t$ , отримаємо

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{\Delta E}{\Delta t} \cdot C = s \cdot C, \qquad (2.12)$$

тобто, величина струму буде залежати тільки від напрямку розгортки потенціалу (знаку струму), величини ємності та швидкості розгортки потенціалу.

Циклічна вольтамперометрія є одним з основних динамічних методів вивчення електродних процесів. За допомогою такого методу отримують

інформацію про ємність заряду та розряду, потенціали і степінь оборотності струмоутворюючих реакцій, їх кінетику [96].

В основі методу циклічної вольтамперометрії можуть бути виділені два типи реєстрованих електрохімічних процесів. До перших відносяться електрохімічні процеси, що носять характер заряду подвійного електричного шару (ПЕШ) (потенціодинамічні криві набувають прямокутної форми), до других – фарадеївскі процеси (на потенціодинамічній кривій спостерігаються гострі максимуми, що відповідають потенціалам заряду та розряду електроду) [97].

*Хронопотенціометричний метод.* Даний метод дослідження заснований на вивченні зміни електродного потенціалу з часом при контрольованому значенні струму і використовується для оцінки стійкості роботи електродів, визначення ємності, енергії та внутрішнього опору гібридного

> електрохімічного конденсатора (ГЕК). Вимірювання питомої ємності та внутрішнього опору лабораторних зразків ГЕК, здійснювались

хронопотенціометричним методом при постійному струмі в межах 1÷50 мА. Питомі енергетичні характеристики електрохімічної системи

визначалась згідно до рис. 2.6. ГЕК заряджався до напруги U<sub>max</sub>, після чого джерело енергії



 $t_1$ 

 $\Delta U_R = IR$ 

U.B

U<sub>max</sub>

 $U_1$ 

 $U_2$ 

0

0

відключалось і включався прилад для розрядки при сталому струмі *I*. На основі отриманої заряд/розрядної кривої розраховували питомі енергетичні характеристики досліджуваної гібридної системи: питому ємність ( $C_{num}$ ) у мА·год/г; питома енергія ( $W_{nut}$ ) у Вт·год/кг; питома потужність ( $P_{num}$ ) у Вт/кг.

 $t_2$ 

t, c

Внутрішній опір *R* електрохімічної системи визначався, при обчисленні величини різкого спаду напруги при сталому струмові розряду. Спад напруги  $\Delta U_R = I \cdot R$  визначається, як точка перетину між кривою напруги, що лінійно екстраполюється, і віссю часу негайно після закриття розрядного кола. Якщо спад напруги перевищує 20 % прикладеної напруги ( $\Delta U_R \ge 0.2E$ ) тоді струм розряду потрібно зменшувати для стабільної роботи ГЕК.

#### 2.3. Використання гідротермального методу синтезу для отримання КТ.

Інтерес до наноструктур в першу чергу пов'язаний з можливістю отримувати матеріали з новими, відмінними від макрокристалічного, фізикохімічними властивостями. Важливою особливістю наносистем є можливість регулювати фізичні властивості матеріалу в залежності від розміру часток. Успішне використання наночастинок металів, напівпровідників, полімерних наночастинок в значній мірі залежать від можливостей методів синтезу.

В основі гідротермального методу синтезу лежить висока розчинність великої кількості неорганічних речовин у воді при підвищених температурі і тиску та можливості подальшої кристалізації розчиненого матеріалу з рідкої фази. Важливу функцію у трансформації матеріалу прекурсора відіграє висока температура води, оскільки це сприяє створенню підвищених тисків парів, сама ж структура води відрізняється від такої при кімнатній температурі. Крім того, за високої температури змінюються властивості і самих реагентів (швидкість дифузії, розчинність, реакційна здатність). Контроль температури, тиску парів і часу реакції розширює можливості для синтезу високоякісних наночастинок. В ході процесу можливе варіювання цих параметрів для досягнення максимально високої швидкості спонтанного зародкоутворення та вузького розподілу наночастинок за розмірами. Вибір розчинника крім води, включає й інші полярні та неполярні розчинники, такі як бензол, толуол, спирти, які були використані у даній роботі для отримання зразків серій VKT - 1, VKT - 2, «ZnSe - C».

Зразки серії VKT - 1, VKT - 2 були отримані шляхом нагріву вуглецю, лимонної кислоти, води та спирту в автоклаві за температури  $t = 170 ^{\circ} C$ протягом 270 хв. Після природного охолодження до кімнатної температури отриманий розчин екстрагували дихлорметаном (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), після чого сушили протягом 12 год. Синтез вуглецевих квантових точок включає в себе один молекулярний прекурсор, який забезпечує основну структуру вуглецю, тоді як інший молекулярний прекурсор вводить в структуру інші елементи.

Найбільш вдалим поєднанням у цьому відношенні є лимонна кислота як джерело вуглецю в поєднанні з молекулами, що містять азот. Окрім температури, оптичні властивості отриманих наночастинок також залежать від співвідношення між прекурсорами. При температурі близько 200 °C. полімеризована частка карбонізується, в результаті чого утворюється аморфна вугільна точка з частковою кристалічністю sp<sup>2</sup>. Вибір прекурсору (лимонної кислоти) та його співвідношення з вуглецевими матеріалом з сировини рослинного походження, здійснювався з аналізу літературних джерел, які безпосередньо вказують на подальші оптичні властивості отриманого матеріалу.

## 2.4. Синтез та вирощування монокристалів ZnTe.

Синтез цинк телуриду проводився у кварцових ампулах шляхом сплавляння елементів цинку (Cominco Grade ) та телуру (Cominco Grade ) (згідно сертифікату, вміст основної речовини не менше, ніж 99.9999% та 99.9997%, відповідно), які відповідно були взяті в стехіометричних співвідношеннях, з точністю до 10<sup>-4</sup> г. Попередньо елементи додатково очищали методом зонної плавки. Вміст концентрації фонових домішок у вихідних компонентах не перевищував 10<sup>-5</sup> ваг.%. Отримані зразки ZnTe періодично перевірялися на вміст неконтрольованих домішок методами атомного абсорбційного аналізу, вторинно-йонної, Оже- та лазерної масспектрометрії.

Кварцові ампули перед завантаженням промивали гарячим 30% розчином лугу (24 год.), дейонізованою водою і 1-2 години піддавалися дії HNO<sub>3</sub>:HCl

(1:3) та повторно промивалися дейонізованою водою. Щоб зменшити взаємодію матеріалу з стінками ампули, її графітизували шляхом піролізу ацетону при температурі 1073 К та прожарювали при 1373 К в атмосфері аргону.

Для гомогенізації ампулу з компонентами витримували дві години при температурі 773 К. Потім температуру підвищувалась до 1073 К і витримували ще 5 годин. Після цього ампулу ще близько години витримували вище температури плавлення ≈ 1564 К. Після чого матеріал разом з пічкою охолоджували. В результаті синтезу отримували полікристалічний матеріал.

Монокристали отримували вертикальним методом Бріджмена. Після витримки розплаву при 1393 К протягом 24 годин здійснювали направлену кристалізацію з швидкістю 3 мм/год. (рис. 2.7). Градієнт температури в зоні кристалізації становив приблизно 10 град/см. Вирощені монокристали за допомогою струнної різки різали на шайби товщиною 3 мм, з яких виготовляли прямокутні зразки для вимірювань. Зразки полірували алмазними пастами, а потім знімали ще 10-15 мкм поверхні біхроматним травником (100 г K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 250 мл HNO<sub>3</sub>, 500 мл H<sub>2</sub>O). Після травлення зразки промивали водою та спиртом.



Рис. 2.7. Схематичне зображення конструкції печі для вирощування кристалів методом Бріджмена та її температурний профіль: 1 – кожух; 2 – азбестова теплоізоляція; 3 – екран; 4 – нагрівник; 5 – заглушки; 6 – керамічна трубка; 7 – ампула; 8 – механізм переміщення.

Контроль стану поверхні на наявність деформацій зумовлених механічною обробкою (різка, шліфування) проводили на металографічному мікроскопі ММР-4Р.

#### 2.5. Термообробка зразків ZnTe

З метою ефективного керування типом провідності і величиною концентрації носіїв струму, шляхом зміни складу матеріалу, проводили термічний відпал отриманих монокристалів, за методикою двотемпературного відпалу.



**Рис. 2.8.** Схема двотемпературного відпалу (а) і профіль температури (б): 1 – кристали ZnTe; 2 – компоненти Te (Zn).

Техніка проведення двотемпературного відпалу схематично зображена на рис. 2.8. Відпал зразків проводиться у вакуумованих ампулах в двозонній печі, де одна зона забезпечувала температуру монокристала, а друга – температуру компонента (Zn чи Te). Вимірювання температури обох зон проводиться з використанням 2 термопар, розташованих, відповідно, біля зразка і холоднішого кінця ампули, температура якого і визначає тиск Zn (Te). Як правило, температура зони зразка на ≈ 20 К вища за максимальну температуру компонента для запобігання його конденсації на зразку.

#### 2.6. Синтез та отримання квантових точок ZnSe у вуглецевій матриці.

Селеносульфат натрію отримували розчиненням 5 мм порошку селену і 30 мм сульфату натрію в 100 мл дистильованої води з отриманням розчину селеносульфату натрію. Розчин безперервно перемішували протягом 8 год, витримували протягом ночі, фільтрували до отриманням прозорого розчину селеносульфата натрію для подальших реакцій.

Для синтезу наночастинок ZnSe 0,15 г хлориду цинку розчиняли в 100 мл дистильованої води i потім покрапельно додавали розчин натрію селеносульфату разом з 1 мл гідразингідрату в якості стабілізатора. Для отримання прозорої суміші додавали кілька крапель розчину аміаку. Для регулювання pH і досягнення осадження наночастинок ZnSe додатково NaOH. 1 мл розчину Отриману суміш додавали відокремлювали центрифугуванням і кілька разів промивали дистильованою водою та етанолом. Наночастинки висушували в печі з гарячим повітрям при температурі 50 °С протягом 12 год для отримання порошкоподібного зразка.

#### 2.7. Синтез напівпровідникових квантових точок "CdS-C".

Відомо багато способів отримання нанодисперсного матеріалу, які включають колоїдну хімію, інші включають кінетично контрольоване осадження нанокристалів, використовуючи металоорганічні сполуки. Обраний метод повинен приводити до отримання зразків кристалічних наночастинок високої чистоти, з вузьким розподілом розмірів, які поверхнево дериватизовані. Частинки, що задовольняють таким критеріям, можуть бути корисні для виготовлення напівпровідникових пристроїв.

Контрольовані реакції осадження можуть давати розведені суспензії квазімонодисперсних частинок. Процес отримання наночастинок CdS, включає контрольоване зародження CdS при змішуванні розведених водних розчинів CdSO<sub>4</sub> та  $(NH_4)_2S$ . Стабільність утворених спочатку маленьких кристалів впливає на динамічну рівновагу, показану в

$$(CdS)_{crystal} \rightleftharpoons Cd_{solv}^{2+} + S_{solv}^{2-}$$
 (2.13)

Малі кристали є менш стабільними, ніж великі, і мають тенденцію відповідних іонах. Згодом розчинятися V розчинені іони можуть перекристалізуватися на більші за розмірами кристали, які є термодинамічно більш стійкими (дозрівання Оствальда). Для отримання серії зразків (QD-1,QD-2,QD-3,QD-4,QD-5,QD-6) нами використовувався вуглецевий матеріал двох сортів С<sub>А</sub> та С<sub>В</sub>, для вибору вуглецевого матеріалу, як матриці для квантових точок CdS важливою характеристикою є площа поверхні, яка дає можливість оцінити осадження нанокристалів в порах вуглецю. Синтез серії шести зразків проводився в ідентичних умовах з різним вмістом ацетату кадмію та вуглецевого матеріалу. Зразки серії 3 і 5 отримувались пробулькуванням через апарат Кіппа, а зразки серії 1, 2, 4, 6 висушували в ексикаторі насиченим  $Na_2S$ .

# 2.8. Дослідження спектрів фотолюмінесценції напівпровідникових та вуглецевих квантових точок.

Якщо твердотільна система виведена зі стану термодинамічної рівноваги, наприклад, освітленням, сильним електричним полем, опроміненням швидкими частинками, це призводить до генерації нерівноважних носіїв заряду. В результаті їх рекомбінації спостерігається випромінювання. Люмінесценцією називається надмірне випромінювання над рівноважним тепловим випромінюванням.

Типова установка для вимірювання спектрів фотолюмінесценції складається з оптичної системи, приймально-підсилювального пристрою і пристрою автоматичного запису спектрів (рис.2.9).

Випромінювання фокусується на вхідній щілині монохроматора 3. Монохроматор забезпечує освітлення зразків у вибраній області спектра, виключаючи з збудженого потоку випромінювання в спектральному інтервалі, що відповідає люмінесцентному випромінюванню.



Рис. 2.9. Схема установки для фотолюмінесценції.

 джерело збудження (лазер), 2 (М1, М2) - модулятор, 3 - монохроматор, 4 посудину Дюара, 5 - зразок, 7 і 12 конденсори, 8 -координатний столик, 10 – поворотне дзеркало, 14 - фотодіод, 16 - лампа розжарювання, 17 - електронний потенціометр, 18 - синхронний детектор, 19 - селективний підсилювач,

20 - спектральний прилад, 23 - приймач випромінювання.

За допомогою конденсора 7 і поворотного дзеркала 10 збуджене випромінювання фокусується на зразку 5, який поміщається в кварцовій або скляній посудині Дюара 4, яка пов'язана з координатним столиком 8, який має три ступені вільності. Це дозволяє вивчати розподіл фотолюмінесценції по поверхні зразка. Рекомбінаційне випромінювання фокусується конденсором 12 на вхідну щілину реєструючого спектрального приладу 20, наприклад, ІКС, МДР. Приймач випромінювання 23 вибирають в залежності від спектрального інтервалу, спостерігається люмінесценція. Це якому може бути В фотоелектронний помножувач ФЕП, фоторезистор, фотодіод. Випромінювання модулюється модулятором M1 або M2 з високою стабільністю частоти. Сигнал з фотоприймача 23 подається на вхід селективного підсилювача 19, а потім на синхронний детектор 18 і електронний потенціометр 17. Опорний сигнал

подається на синхродетектор 18 з фотодіода 14, який висвітлюється лампою розжарювання 16.

Напівпровідникові КТ є унікальним оптичним підсилюючим середовищем, довжина хвилі люмінесценції яких залежать від розміру КТ. Це дає можливість підлаштовувати довжину хвилі люмінесценції КТ до положення забороненої зони фотонного кристала. Таким чином, можливо організувати лазерний резонатор з тривимірним розподіленим зворотнім зв'язком.

Спектри ФЛ для серії зразків VKT- 1, VKT- 2, її збудження та кінетику загасання люмінесценції досліджували в неполяризованому світлі при кімнатній температурі. В нашому дослідженні в обох випадках спектр збудження представлений тільки однією смугою із вузьким максимумом у видимому діапазоні спектру з  $\lambda_m = 351$  нм (зразки серії VKT 1) та  $\lambda_m = 355$  нм (зразки серії VKT 2).

## 2.9. Дослідження комбінаційного розсіяння світла.

Раманівська спектроскопія або комбінаційне розсіяння світла є надпотужним аналітичним методом та займає вагоме місце серед інших відомих методів аналізу складу речовини та вивчення будови складних молекул. Спектри комбінаційного розсіяння світла дають можливість вимірювати частоти власних коливань молекул та кристалів. Це дозволяє додатково ідентифікувати речовину і досліджувати зміни в ній під дією зовнішніх впливів.

В основі методу комбінаційного розсіювання світла лежить ефект непружного розсіювання світла. В процесі розсіювання виконуються закони збереження імпульсу і енергії. При наближенні енергії збуджуючого випромінювання до енергії електронного переходу речовини відбувається збільшення перетину розсіювання. Це так зване резонансне комбінаційне розсіювання світла [98].

В нашому експерименті досліджувались спектри напівпровідників типу  $A^2B^6 - CdS$ , ZnSe у вуглецевій матриці, а також вуглецевих квантових точок. В експериментах по КРС реєструються спектри, що містять інформацію як про

власні коливання гратки / атомів, що входять в досліджувану систему, так і про люмінесценції досліджуваного об'єкта. Люмінесцентні спектри дають можливість дослідити електронний стан системи, а саме, ширину забороненої зони, зміну електронних станів, зміну ширини забороненої зони в КТ відносно об'ємного матеріалу внаслідок ефекту розмірного квантування.

Експериментальна схема використання методики КРС представлена на рис. 2.10.



Рис. 2.10. Експериментальна блок-схема КРС.

Зразок опромінюється випромінюванням лазера. Розсіяне випромінювання пропускається через монохроматор або спектрометр і потрапляє на фотоелектронний помножувач або багатоканальний детектор. Після чого отримані дані записуються в пам'ять комп'ютера.

В даній роботі спектри КРС реєструвались на комп'ютері. Всі спектри даного дослідження отримані в результаті збудження випромінюванням Ar<sup>+</sup> / Kr<sup>+</sup> лазера із довжиною хвилі 488 нм.

Первинна світлова хвиля збуджує в речовині, що розсіює віртуальні енергетичні рівні молекул чи кристалів, для яких на певний час не буде виконуватись закон збереження енергії. Якщо внаслідок цього відбувається перехід на основний рівень молекули, тоді має місце релеївське розсіяння світла з частотою  $\omega_0$  хвилі, що падає.
Коли відбувається перехід з віртуального збудженого рівня на коливально-електронний з енергією коливального руху  $\hbar\Omega$ , то випромінюється квант з енергією  $\hbar\omega_s = \hbar\omega_0 - \hbar\Omega$ , отже випромінюється одна із спектральних ліній стоксової області розсіяння. Можливий також перехід з коливально-електронного рівня молекули на віртуально – збуджений рівень, після чого, з віртуально – збудженого рівня на основний рівень. В такому випадку випромінюється квант з енергією  $\hbar\omega_{as} = \hbar\omega_0 + \hbar\Omega$  та утворюється одна з антистоксових компонент. Описаний механізм енергетичних переходів зображено на рис. 2.11.



**Рис. 2.11.** Схема-модель виникнення компонент КР: а – стоксової; *б* – антистоксової

Одна й таж сама речовина може бути представлена декількома модифікаціями. Так наприклад, вуглець буває в формі графену, аморфної фази, алмазу, нанотрубок, фулеритів. Хімічний чи спектральний аналізи не дають достатньої інформації дя того щоб розрізнити ці фази, в той час, як спектри КРС для них будуть різні, оскільки для комбінаційного розсіяння важливий не лише хімічний склад речовини, але і її структура. Зміна зовнішніх факторів, температури, тиску веде до зміни симетрії гратки деяких кристалів, і звичайно, призводить до зміни її коливального спектру. КРС є чутливим інструментом для аналізу цих перетворень.

Здійснено дослідження поляризації комбінаційного розсіяння світла комплексів «CdS-C», «ZnSe-C». Раманівська спектроскопія була обрана як експериментальний інструмент, оскільки дозволяє досліджувати активні

оптичні фононні моди, а також зафіксувати електронну структуру квантових точок.

# 2.10. Використання методу імпедансної спектроскопії для дослідження комплексу «CdS-C» та нанопористих вуглецевих матеріалів.

Метод імпедансної спектроскопії в ряді випадків дозволяє розділити і визначити внески від різних елементів мікроструктури В повну електропровідність зразків та широко застосовується як у прикладних, так і у фундаментальних дослідженнях. За допомогою імпедансної спектроскопії можна отримати інформацію про транспорт носіїв заряду в композиті з урахуванням його мікроструктури. Так, можуть бути розділені і визначені вклади в електропровідність від волокна і міжкристалітних границь в полікристалах, охарактеризовані особливості транспорту зарядів в композитах, вивчений вплив домішок на електрофізичні властивості легованих матеріалів [99].



**Рис. 2.12.** Схема установки для вимірювання імпедансу синтезованих порошків.

В основі методу імпедансної спектроскопії лежить вимірювання опору системи в залежності від прикладеної зовнішньої нарпуги різної частоти. Крім

того, розкладання опору на активну та реактивну компоненти дає можливість оцінити частотні залежності ємнісного та індуктивного опорів.

Імпедансні годографи Z'' = f(Z'), де Z', Z'' дійсна та уявна частина отримані комплексного опору порошкових систем 3 використанням імпедансного спектрометра Autolab PGSTAT 12/FRA- 2 в частотному діапазоні 0.01 – 100000 Гц. Порошок засипали в спеціально сконструйовану комірку з мідними блокуючими електродами та струмовиводами. Маса кожного з серії (QD-1,QD-2,QD-3,QD-4,QD-5,QD-6), які зразків використовувались ДЛЯ вимірювань становила 0,085 г. Після чого електроди стискались до однакового тиску, який створювався за допомогою гвинта, a значення тиску розраховувалось зі співвідношення маси, виміряної вагою до площі електродів (рис. 2.12). З урахуванням геометричних параметрів зразків розраховано частотні залежності значення питомих опорів.

Розглянуті методики синтезу дозволяють одержувати напівпровідникові квантові точки сполук  $A^2B^6$  в матриці вуглецю, а також можливість формування вуглецевих квантово-точкових структур на основі вуглецевого матеріалу з сировини рослинного походження. Комплекс представлених взаємодоповнюючих експериментальних методик дослідженнь дозволяє дослідити структурні, оптичні та електрофізичні властивості вуглецевих та напівпровідникових квантових точок.

#### Література до розділу

89 – 99.

### РОЗДІЛ III

### ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ ТА НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК

## 3.1.Отримання пористого вуглецевого матеріалу як матриці для інкорпорації КТ.

Стабільність характеристик системи квантових точок є доволі важливою і серед інших факторів визначається властивостями матриці в яку вони інкорпоровані. В якості такої матриці може бути твердотільна матриця з нанопористого вуглецю, який є хімічно стійкий до багатьох хімічних реагентів, і в якому можна контрольовано сформувати пористу структуру з необхідними питомою поверхнею та розподілом пор за розмірами тобто створити пори відповідних розмірів в яких просторово зафіксувати квантову точку.

Найбільш поширеними методами отримання нанопористого вуглецевого матеріалу є фізична або термохімічна активація вуглецевмісної сировини. Термохімічна активація зазвичай відбувається при температурах (400-800 °C) і супроводжується використанням зневоднюючих агентів (ортофосфорна кислота, хлористий цинк, гідрооксид калію).

Термохімічну активацію розглядають як реакцію між твердим прекурсором та хімічним реагентом. Маса кінцевого продукту та його структура залежать від концентрації і співвідношення вихідних компонентів, температури та часу активації. Необхідною умовою при термохімічній активації є видалення залишкових активаційних реагентів та неорганічного залишку, які містяться у вихідному карбонізованому матеріалі [100].

Ортофосфорна кислота виступає в ролі активуючого агента і сприяє зневодненню вихідного матеріалу, що призводить до зменшення температури деградації матеріалу, збільшення маси отриманого карбонізованого вуглецевого матеріалу та сприяє утворенню його пористої структури.

При отриманні нанопористого вуглецевого матеріалу шляхом термохімічної активації вихідної сировини ортофосфорною кислотою важливим є співвідношення між масою кислоти та масою вихідної сировини:

 $Y = m(H_3PO_4)/m(BC)$ . В наших експериментах вказане співвідношення становило 1,25/1; 1,00/1; 2,00/1.

Етапи активації проводили відповідно до методики отримання кислотноактивованих вуглецевих матеріалів [101]. Спочатку вихідну сировину (кавова гуща) висушували та подрібнювали до фракції 2,5-4 мм, отриманий матеріал ділили на порції і змішували з ортофосфорною кислотою концентраціями від 4 до 32 %, з кроком 4 %. Отриману суміш ретельно перемішували протягом 1-2 годин, після чого зразки висушували при 100°C впродовж 24 годин до досягнення сталої маси.

Отриманий таким чином карбонізований вуглецевий матеріал поміщали у вертикальну циліндричну піч та нагрівали до 550°С, при швидкості нагріву 10 °С/хв. в аргоновій атмосфері при швидкості потоку газу 30 мл/хв. При досягненні заданої температури проводили ізотермічну витримку протягом 60 хв. Після охолодження отриманого матеріалу до кімнатної температури проводили відмивання гарячою дистильованою водою до нейтрального рН та висушували при 80 °С до досягнення постійної маси.

Отримані вуглецеві матеріали позначали відповідно до співвідношення маси ортофосфорної кислоти та вихідної сировини (табл. 3.1).

### Таблиця 3.1.

Відношення маси кислоти до маси вихідної сировини

$Y = \frac{m(H_3 P O_4)}{m(BC)}$	1,25	1,00	2,00
Зразки	C1	C2	C3

В отриманих зразках змінюючи відношення Y =  $(m(H_3PO_4)) / (m(BC))$ , можна контролювати розподіл пор за розміром в межах 0,5-20 нм та питому площу поверхні в діапазоні 900-1300 м<sup>2</sup>/г. Зокрема у зразках C1 та C2 формується мікропориста структура з сумарним об'ємом пор до 0,6 см<sup>3</sup>/г, зразки C3 є мезопористим з розміром пор 5-50 нм, що становить 75% загального об'єму пор.

### 3.2. Адсорбційні характеристики вуглецевих матеріалів

Отримані вуглецеві матеріали різної морфології досліджувались на адсорбційному порометрі Quantachrome Autosorb Nova 2200е для встановлення питомої площі поверхні, питомого об'єму та розподілу пор за розмірами. Перед вимірюваннями вуглецеві зразки дегазували при 180 °C протягом 18 год. На рис. 3.1 представлені криві адсорбції-десорбції азоту для зразків C1, C2 та C3.



Рис.3.1. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту зразками С1, С2 та С3. (□-адсорбція, о-десорбція)

Збільшення концентрації ортофосфорної кислоти в суміші  $\frac{m(H_3PO_4)}{m(BC)}$  призводить до зміни форми кривої адсорбції-десорбції. Зокрема, гістерезис є найбільшим для зразка СЗ, що свідчить про найбільшу кількість заблокованих молекул азоту у мезопорах вуглецевого матеріалу та протіканням процесів полімолекулярної конденсації, що характерно для матеріалів з великою

кількістю мезо- та мікропор. Відсутність горизонтальної ділянки на адсорбційній кривій (рис. 3.1, С3) свідчить про корозію гладкої поверхні вуглецевих частинок та утворення значної мезопористої структури, частка якої становить до 50 % по відношенню до загальної кількості пор. Форма кривої адсорбції-десорбції змінюється з першого на другий тип згідно класифікації IUPAC, що підтверджує наші припущення про збільшення вмісту мезопор при збільшенні маси ортофосфорної кислоти.

Характеристики пористої структури отриманих вуглецевих матеріалів визначали на основі аналізу ізотерм адсорбції/десорбції (рис. 3.1). Для порівняння питомої площі поверхні зразків використано ряд взаємодоповнюючих методів, зокрема, ВЕТ, t-метод, Ленгмюра (L-метод), ВЈН та DFT, DR (табл. 3.2).

Значення питомої площі поверхні визначали за допомогою методу ВЕТ при лінійному графіку залежності  $1/[W(p_0/p)-1]$  від  $p_0/p$  в діапазоні ізотерми адсорбції для відношення  $p_0/p$  в межах від 0,05 до 0,35 [102]. Для дослідження структури мікропористих вуглецевих матеріалів, доцільно використати також метод Ленгмюра [103], DFT [104], t-метод [105], оскільки метод ВЕТ не повністю враховує внесок мікропор [106].

### Таблиця 3.2

HBM	$S_{BET},$ ${ m m}^2/{ m r}$	$S_{DFT},$ ${ m m}^2/{ m r}$	$S_{t\text{-micro}}, \ \mathrm{M}^2/\Gamma$	$S_{BJH meso}, M^2/\Gamma$	$V_{total},$ $\mathrm{cm}^3/\Gamma$	$V_{micro},$ $c M^3 / \Gamma$	<i>d<sub>сер,</sub></i> нм
C1	1265	1150	1135	130	0,59	0,44	1,86
C2	1130	964	995	135	0,55	0,39	1,96
C3	867	759	547	320	0,706	0,227	3,29

Параметри пористої структури досліджуваних НВМ

Отримані вуглецеві матеріали володіють високорозвиненою поверхнею 800-1300 м<sup>2</sup>/г та мезо- і мікропористою структурою. Площа мезопор становить від 10 до 40% загальної площі пор та від 25 до 70% загального об'єму пор, залежно від співвідношення маси ортофосфорної кислоти та маси вихідної

сировини. Мезопори відіграють роль транспортних каналів для формування квантово-розмірних структур.

Розподіл об'єму та площі пор за розмірами досліджуваних НВМ (рис. 3.2, рис. 3.3) отримували за допомогою DFT-методу (Density Functional Theory). В основі методу закладені квантово-механічні розрахунки до опису ізотерм адсорбції та розподілу пор за розмірами. Даний підхід ґрунтується на побудові теоретичних ізотерм для різних пар адсорбент-адсорбат та їх порівняння з експериментально отриманими.



Рис. 3.2. Розподіл об'єму пор за розмірами НВМ згідно DFT-методу.

Встановлено, що збільшення співвідношення Y призводить до зростання розміру пор до 10 нм (матеріал C3) в порівнянні з вуглецевими матеріалами C1 та C2 в яких основний об'єм пор становлять мікропори до 5 нм. Одночасно з цим для зразків серії C1 зафіксовано утворення пор розміром 1,1-1,5 нм площею ~ 250 м<sup>2</sup>/г, що призводить до збільшення питомої площі пор діапазону

0,9-1,5 нм до 600 м<sup>2</sup>/г. При менших співвідношеннях Y, в зразках C2, величина питомої площі поверхні забезпечується порами 0,9-1,0 нм і становить 550 м<sup>2</sup>/г. Зростання середнього розміру пор, їх повного об'єму та зменшення питомої площі поверхні при збільшенні співвідношення Y вказують на перебіг процесів при яких відбувається руйнування мікропористої структури вуглецевих частинок (рис. 3.3).



Рис. 3.3. Розподіл площі пор за розмірами НВМ згідно DFT-методу.

Згідно з результатами DFT-методу (рис.3.2, рис.3.3) встановлено, що величина  $Y = \frac{m(H_3PO_4)}{m(BC)}$  впливає на площу поверхні, об'єм та розмір пор в отриманих вуглецевих матеріалах, що є важливим, оскільки пориста структура та морфологія поверхні вуглецевого матеріалу визначають фізичні та електрохімічні властивості отриманих квантових точок.

## 3.3. Провідність нанопористого вуглецевого матеріалу серії С1, С2, С3.

Частотна дисперсія дійсної частини електроопору нанопористого вуглецю різного складу представлена на рис. 3.4. Зі збільшенням частоти, опір зменшується. Така ситуація не зовсім є характерною для вуглецевих матеріалів, для яких, як правило, навпаки опір при збільшенні частоти зростає. Очевидно, причиною такої залежності є особливості пористої структури як результат обробки ортофосфорною кислотою. Варто зауважити, що зі збільшенням частоти найшвидше спадає опір вуглецю С1 (рис.3.4). При цьому, значення опору для даного матеріалу на 2 порядки вище ніж для двох інших матеріалів.



**Рис. 3.4.** Частотна залежність дійсного опору вуглецевих наноматеріалів, модифікованих ортофосфорною кислотою.

На рис. 3.5 представлені частотні залежності питомої електропровідності для вуглецевих матеріалів. Спостерігається збільшення провідності зі зростанням частоти електричного поля. Як правило, така зміна провідності пов'язана з активацією певних носіїв струму при отриманні енергії поля певної величини, яка є резонансною для цих носіїв заряду. Причому, чим вищою є частота, при якій відбувається зростання провідності, тим важче активувати ці носії заряду. Враховуючи попередні дослідження структури, морфології та стану поверхні активованих ортофосфорною кислотою вуглеців, можемо

зробити наступні висновки:

- Збільшення провідності, очевидно, зумовлене активацією поверхневих позицій вуглецю (це можуть бути дефекти чи поверхневі функціональні групи). Попри те, основними в реалізації такого типу провідності є пори певного розміру, зокрема мезопори та мікропори.
- Для вуглецю С1 зафіксоване максимальне збільшення провідності при збільшенні частоти (провідність зростає практично на половину за найвищої частоти в порівнянні з провідністю при частоті 0.01 Гц). Це узгоджується з даними дослідження морфології, які вказують, що саме для цього вуглецю є найбільш сприятливий розподіл пор за розмірами.



**Рис. 3.5.** Частотні залежності питомої електропровідності для вуглеців серії С1, C2, C3.

Таким чином, отримані дані електропровідності вказують на визначальний вплив в частотній дисперсії саме морфології вуглецю і саме тому для подальших досліджень було обрано серію матеріалів С1.

### 3.4. Вуглецеві квантово-розмірні структури

Синтез номінованих вуглецевих квантових точок включає в себе один молекулярний прекурсор, який забезпечує основну структуру вуглецю, тоді як інший молекулярний прекурсор вводить в структуру інші елементи. Найбільш поширеним поєднанням у цьому відношенні є лимонна кислота як джерело вуглецю в поєднанні з молекулами, що містять азот, наприклад, етилендіамін або сечовина. Для формування квантово-точкових структур вуглецю з лимонної кислоти використано вуглецевий матеріал серії С1, в якому зафіксоване оптимальне співвідношення кількості мікро- та мезопор.

Для отримання вуглецевих квантових точок (зразки серії VKT 1) змішували 0,8 г матеріалу C1, 1,6 г. лимонної кислоти (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), 50 мл. дистильованої води та 30 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, отриману суміш нагрівали до температури 170 °C протягом 4,5 год. Після охолодження в режимі виключеної печі до кімнатної температури отриманий розчин екстрагували дихлорметаном (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), після чого сушили протягом 12 год.

В інших зразках (серії VKT 2) змішували 0,8 г. вуглецю C1, 0,8 г. лимонної кислоти ( $C_6H_8O_7$ ), 50 мл. дистильованої води та 30 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, отриману суміш нагрівали до температури 170 °C протягом 4,5 год. Після охолодження в режимі виключеної печі до кімнатної температури отриманий розчин екстрагували дихлорметаном (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), після чого сушили протягом 12 год.

На рис. 3.6. представлені криві адсорбції-десорбції азоту матеріалами VKT - 1 та VKT - 2. За формою дані сорбційні криві є схожими і їх можна віднести до І типу по загальноприйнятій класифікації.





Відмінністю є об'єм сорбованого газу, який є більшим для системи з більшою концентрацією лимонної кислоти. Це може вказувати на наявність більшої кількості поверхневих позицій, для яких енергетично вигіднішою є адсорбція азоту. Для цього ж вуглецю характерним є дещо більший гістерезис при відношенні тисків близькому до 1. Це свідчить про те, що локалізуються додаткові центри адсорбції (ймовірно, квантові точки) саме на поверхні вуглецю. Підтвердженням цього факту є те, що розподіл пор за розмірами практично однаковий для обох вуглеців (рис. 3.7) і вказує на те, що основний вклад в питому площу поверхні вносять мікропори діаметром 1-1,2 нм та мезопори 2-3 нм.



Рис.3.7. Розподіл пор за розмірами VKT - 1 – а, VKT - 2 – б. Питома площа поверхні для зразків VKT - 1 становить 1140 м<sup>2</sup>/г, а для

VKT - 2 938 м<sup>2</sup>/г, що вказує на додаткові центри адсорбції в межах наявних мікро та мезопор, в основному на їх поверхні.



Рис. 3.8. Розподіл об'єму пор за розмірами НВМ згідно DFT-методу.

VKT - 1 − а, VKT - 2 –б.

З розподілу об'єму пор за розмірами (рис. 3.8) для зразків серії VKT - 1 та VKT - 2, які отримані методом DFT, видно, що практично весь об'єм пор формується за рахунок мікропор, які становлять до 75% загального об'єму пор. Порівнюючи вихідні вуглецеві матеріали (С1) та зразки серій VKT 1 та VKT 2 встановлено, що загальний об'єм пор зменшується в межах 15-30% залежно хімічної обробки вихідного матеріалу. Об'єм мезопор для всіх серій зразків становить 24-26% від загального.

### 3.5.Оптичні властивості вуглецевих квантових точок.

Спектр фотолюмінесценції вуглецевих квантових точок є подібним до спектрів ФЛ напівпровідникових квантових точок, але флуоресцентні наночастинки мають багато відмінностей, а саме, неможливо налаштувати колір ФЛ, керуючи розміром вуглецевих квантових точок. Колір ФЛ ВКТ визначається наявністю і складом поверхневих груп, але не впливає на їх розмір. Найбільш поширені ВКТ мають інтенсивну ФЛ від синього до зеленого [107, 108]. Ще однією основною відмінністю вуглецевих квантових точок від напівпровідникових є те, що смуга поглинання фотолюмінесценції ВКТ значно ширша. Цей широкий пік може бути результатом неоднорідної хімічної

структури та різноманітних центрів ФЛ. Посилені властивості ФЛ відносяться до інтенсивних центрів ФЛ на поверхні, синергії між вуглецевим ядром і хімічними групами або тільки з присутністю флуорофорів [109]. ВКТ отримані з лимонної кислоти, містять функціональні групи на основі кисню тому оточені  $sp^2$ ароматичні домени лінійно вирівняною епоксидною i гідроксильною колонкою sp<sup>3</sup> C–O матриці, розмір таких частинок знаходиться в діапазоні 2 – 3 нм. ВКТ містять значну кількість органічних флуорофорів, які не виявляють випромінювання, залежного від збудження, і таким чином, сприяють "незалежності збудження".

Три типи станів випромінювання складають захоплюючу ФЛ зелених флуоресцентних ВКТ. ФЛ вуглецевих квантових точок може бути змінено з зеленого випромінювання на синє випромінювання шляхом зміни стану хімії поверхні [110]. Стан поверхні не складається з ізольованих хімічних груп, а гібридизації вуглецевого матеріалу і пов'язаних з ним хімічних груп. ВКТ є поверхневими станами, одиночні точки можуть мати кілька флуорофорних одиниць, пов'язаних з ядром вуглецевих квантових точок і пов'язаними з кисневими дефектами.



Рис. 3.9. Свічення вуглецевих квантових точок

Більшість органічних молекул можуть забезпечити пасивацію поверхні, що ще раз підтверджує, контроль механізму ФЛ пастками поверхневої енергії. Незважаючи на те, що збудження може індукувати смугу поглинання, смуги пропускання, результуюча флуоресценція також контролюється емісією поверхневого стану. Методом відновлення карбонільні, епоксидні та аміно групи змінюються на групи-ОН, що пригнічує невипромінюючий процес і додатково підвищує цілісність  $\pi$ -спряженої системи (яка знижує дефекти). Як наслідок, у випромінюванні внутрішнього стану головну роль відіграє дефектемісія.

Зелена люмінесценція ВКТ (рис. 3.9) зумовлена дефектними станами з кисневовмісними функціональними групами, оскільки групи на основі кисню на вуглецевому ядрі являють собою первинний поверхневий стан вуглецевих квантових точок. Однак для ВКТ з меншою кількістю поверхневих функціональних груп розрив смуги спряжених *π*-доменів вважається справжнім власним центром ФЛ. Головною особливістю КТ є квантово-розмірний ефект, який виникає, коли квантові точки менші, ніж їх екситонний радіус Бора [111]. Випромінювання ФЛ вуглецевих квантових точок може змінюватися шляхом регулювання розміру спряжених *π*-доменів. Як правило, оскільки частки є меншими, енергії люмінесценції зміщуються в сторону вищої енергії.

Спектри ФЛ (рис. 3.10), її збудження та кінетику загасання люмінесценції досліджували в неполяризованому світлі при кімнатній температурі.

У процесі фотолюмінесценції відбувається перетворення поглинутої світлової енергії в енергію люмінесцентного випромінювання. Поглинаюча здатність речовини характеризується спектром поглинання. Випромінювання, при поглинанні якого виникає люмінесценція, утворює смугу збудження.



**Рис.3.10.** Спектри випромінювання ФЛ VKT - 1 – 1, VKT - 2–2.

Таких смуг може бути декілька. Сукупність усіх смуг збудження утворює спектр збудження. В нашому випадку спектр збудження представлений тільки однією смугою із вузьким максимумом у видимому діапазоні спектру з  $\lambda_m = 351$  нм (зразки серії VKT - 1 - 1) та  $\lambda_m = 355$  нм (зразки серії VKT - 2 - 2).

Спектр ФЛ зразків серії VKT 1 - 1, VKT 2 - 2 є суперпозицією двох каналів випромінювальної рекомбінації, зумовлених анігіляцією екситонів та рекомбінацією через поверхневі рівні, створені дефектами. Спектр ФЛ являє собою смугу, яка виникає в результаті перекривання двох індивідуальних смуг свічення, локалізованих двох областях видимого діапазону. У V короткохвильовій області реєструється смуга, зумовлена екситонним механізмом рекомбінації, а в довгохвильовій – смуга, пов'язана із дефектними станами. Зразки містять велику кількість частинок різного розміру, в результаті чого розмірний зсув лінії є неоднорідно уширеним.

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок, що в обох випадках утворюються однотипні структури, проте зразки серії VKT 2 - 2

характеризуються ширшим розподілом частинок за розмірами та більшим розміром частинок основної фракції.

Флуоресцентне згасання ідентичних флуорофорів у системі повинно бути строго експоненційним при умові, що вони взаємодіють однаково з навколишнім середовищем та не беруть участі у реакціях збуджених станів. Отримані нами результати демонструють кінетику згасання, яка не є строго експоненційною (рис.3.11). Відсутність помітної залежності кінетики згасання від довжини хвилі збудження свідчить про «розподілений» характер згасання з окремих емітерів, що пов'язано з їх безперервним розподілом, який демонструє зміну у швидкості згасання.



**Рис.3.11.** Флуоресцентна кінетика згасання вуглецевих квантових точок VKT - 1 – 1, VKT- 2 – 2.

Відомо, що не експоненційна поведінка згасання флуоресценції з'являється також тоді, коли флуорофор демонструє будь які збуджені стани реакцій, такі як перенесення заряду або FRET (з англ. Förster resonance energy transfer). Ці реакції відбуваються зі зменшенням енергії донора та її частковим поглинанням акцептором у більш довгохвильовому діапазоні спектру. Якщо ці ефекти присутні, то вони повинні зникати при збудженні у червоній області. Таким чином, лише FRET акцептор повинен збуджуватися у цьому випадку та

кінетика згасання повинна відрізнятися від тієї, що спостерігалася б у максимумі збудження флуорофора або у синьому діапазоні. Їх відсутність свідчить про відсутність FRET або інших збуджених станів.

Таким чином найбільш ймовірно, що швидка та повільна компоненти кінетики ФЛ відповідають затуханню ФЛ вуглеців з більшим та меншим числом поверхневих дефектів. Відтак швидка компонента кінетики ФЛ відповідає безвипромінювальному захопленню носіїв заряду на поверхневі дефекти, а повільна – випромінювальній рекомбінації екситонів, і дана гіпотеза підтверджується результатами отриманих з аналізу кінетики при інших енергіях фотона в межах спектру ФЛ.

В обох випадках спостерігається анізотропія згасання флуоресценції. Висока початкова анізотропія дещо зменшується з часом через втрату вихідної орієнтації частки в результаті обертальної дифузії або передачі енергії до інших випромінювачів. Отримані результати показують, що для всіх досліджених систем притаманна швидка анізотропія згасання.

Значення часів життя флуоресценції є однією з основних характеристик флуорофора, що вказує на його стабільність та перспективність у застосуванні. Аналіз отриманих результатів продемонстрував розкид від 0,7 до 1 нс, що корелює з раніше одержаними даними. Встановлено відсутність залежності інтенсивності емісії від часу життя флуорофора.

Встановлені технологічні умови отримання ВКТ при яких спектр  $\Phi \Pi \epsilon$  суперпозицією двох каналів випромінювальної рекомбінації. Перебудована флуоресцентна емісія вуглецевих квантових точок може бути досягнута або шляхом контролю розміру домену sp<sup>2</sup> кон'югації або модифікації хімічних груп, утворених на поверхні ВКТ.

Показано, що у короткохвильовій області реєструється смуга, зумовлена екситонним механізмом рекомбінації, тоді як у довгохвильовій області вона пов'язана станом дефектів.

При одержанні ВКТ утворюються невеликі молекули флюорофору при низьких температурах реакції. Оскільки температура карбонізації зростає, серцевина вуглецю утворюється шляхом дегідратації вихідних молекул або залученням утворених флюорофорів. Ці вуглецеві наночастинки демонструють сильні викиди ФЛ з високим квантовим виходом, у той час як стан вуглецю – серцевини володіє слабкою поведінкою ФЛ із високою фотостабільністю.

## 3.6. Енергоємнісні характеристики нанопористих вуглецевих матеріалів

Величина питомої площі поверхні та структура пор, що формується в результаті отримання вуглецевих матеріалів значною мірою впливають на подвійного процеси утворення електричного шару на межі розділу НВМ/електроліт. Збільшуючи площу поверхні НВМ потрібно зберігати при цьому достатньо високий рівень електропровідності, оскільки електропровідність НВМ та ступінь розвинення їхньої активної поверхні є оберненими величинами. Важливо використовувати для формування електродів електрохімічних конденсаторів вуглецевий матеріал з високим значення відношення ємність/об'єм. Тобто, пористість, величина питомої поверхні HBM та наявність поверхневих функціональних груп є основними факторами, що визначають результативність використання досліджуваних матеріалів в якості електродів електрохімічних конденсаторів.

Значення питомої ємності НВМ та механізми накопичення енергії в електрохімічних конденсаторах вивчено використовуючи методи гальваностатичного циклювання та циклічної вольтамперометрії. Вимірювання приладі Autolab ("ECO CHEMIE", Нідерланди), проводили на укомплектованого програмою GPES. Електроди електрохімічних конденсаторів виготовляли у формі ламельок із суміші складу: <HBM>: <CД>= <75>: <25>, де СД – струмопровідна добавка (графіт KS-15 фірми Lonza). Отримані симетричні електроди просочувались електролітом, розділялись сепаратором та поміщались в двохелектродну комірку типорозміру "2525", після чого

герметизувались. У якості електроліту використовувався 30 % розчин КОН.

Циклічні вольтамперограми ЕК записували в діапазоні напруг 0 ÷ 1 В; швидкість сканування s = dU/dt становила 1÷50 мB/c.





Вольтамперограми на рис. 3.12. відповідають типовим залежностям для

електрохімічних конденсаторів. Також слід відзначити. всіх шо на спостерігається окисно-відновних піків. вольтамперограмах не як на позитивних, так і на негативних ділянках у всьому діапазоні потенціалів дослідження, як це має місце при дослідженні гальванічних елементів, тому можна стверджувати про хімічну та електрохімічну стійкість системи електрод/електроліт.

Циклічні вольтамперограми при збільшенні швидкості сканування понад 10 мВ/с (рис.3.12) є схожими, спостерігається перехід від ємнісної форми до резистивної. Встановлено, що максимальну швидкість сканування 50 мВ/с, при якій ще доцільно перезаряджати електрохімічну систему можна застосовувати для матеріалу С1, який володіє найбільшою питомою площею поверхні. На вольтамперограмах простежується відмінність у величині сили струму (або кількості перенесеного заряду), яка є більшою для електрохімічних систем на основі зразків С3, які володіють, згідно результатів низькотемпературної порометрії мезопористою структурою.

При низьких швидкостях сканування 1-5 мВ/с на вольтамперограмах присутні максимуми в діапазоні потенціалів 0,2-0,6 В. Особливо даний ефект проявляється для серії вуглецевих матеріалів С3 та С1 (рис. 3.13).



**Рис.3.13**. Циклічні вольтамперограми ЕК при швидкостях сканування 1 та 5 мВ/с.

Зміну форми вольтамперограм можна пояснити швидким зростанням

концентрації йонів на поверхні електродів при незначному підвищенні потенціалу електрохімічної системи, що призводить до зростання величини струму [112]. Найбільше значення струму відповідає потенціалу 0,2 - 0,3 В (рис. 3.13), в околі даного потенціалу концентрація йонів є максимальною. Подальше накопичення йонів на поверхні електродів ускладнюється та сповільнюється, що проявляється у зменшенні величини струму при зростанні потенціалу електрохімічної системи.

Використовуючи циклічні вольтамперограми (рис. 3.12) розраховано питому ємність досліджуваних вуглецевих матеріалів залежно від швидкості зміни прикладеного потенціалу.



**Рис. 3.14.** Залежність питомої ємності від швидкості сканування для зразків: C1, C2, C3.

Залежність питомої ємності від швидкості сканування для вуглецевих зразків зображено на рис. 3.14. Для всіх матеріалів спостерігається монотонне зменшення питомої ємності зі збільшенням швидкості сканування. Дану залежність можна пояснити рухливістю йонів в межах певних мікропор (особливо поверхні мікропор, яка частково доступна для електролітів), яка стає істотною при відносно високих швидкостях сканування за рахунок виснаження концентрації електроліту. При відносно високих заряд/розрядних швидкостях ПЕШ в межах ультрамікропор та мікропор не в змозі встановлюватися повністю. З підвищенням швидкості сканування кількість цих недоступних мікропор збільшується, зростає внутрішній опір і, відповідно, спостерігається монотонне зменшення питомої ємності. З рис. 3.14. також слідує, що зменшення питомої ємності із збільшенням швидкості сканування є незначним для зразка С1. Це можливо пояснити наявністю великого числа пор розмірами 0,8 - 1,5 нм, та наявністю достатньої кількості мезопор розміром > 2нм, що робить вільним доступ йонів електроліту до мікропор.

Із рис. 3.14. слідує, що питома ємність матеріалу зменшується із зростанням швидкості сканування. Використовуючи дані отримані із рис. 3.14 загальну ємність вуглецевого матеріалу можна розділити на ємність подвійного електричного шару ( $C_{\Pi E \Pi II}$ ) і дифузійно-контрольовану осикно-відновну ємність за рахунок фарадеївських оборотніх редокс реакцій ( $C_{\Phi}$ ):  $C = C_{\Pi E \Pi I} + C_{\Phi}$  [113].

У кінетичній моделі [113], припущено, що швидкість сканування впливає на загальну питому електрохімічну ємність системи, оскільки дифузійна складова ємності ( $C_{\Phi}$ ) є функцією від часу проходження реакції. Отже швидкість сканування можна вважати оберненою до часу протікання дифузії.

Таким чином у випадку протікання напівнескінченної лінійної дифузії загальна ємність пов'язана із швидкістю сканування наступним рівнянням:  $C = C_{s=\infty} + a \frac{1}{\sqrt{s}}$ , де *a* – стала величина, а  $C_{\Pi E I I I} = C_{s=\infty}$ . Як слідує із рис.3.15 питома ємність вуглецевого матеріалу лінійно залежить від s<sup>-1/2</sup>. Екстраполяція залежностей C від s<sup>-1/2</sup> до осі Y (рис. 3.15) дала можливість визначити питому ємність ПЕШ досліджуваних матеріалів (таб.3.3).

Зменшення швидкості сканування призводить до зростання питомої ємності (рис. 3.14).



**Рис. 3.15.** Залежність питомої ємності від s<sup>-1/2</sup> для зразків: C1, C2, C3.

Таким чином залежність питомої ємності від швидкості сканування можна екстраполювати в іншу сторону до s=0 використовуючи функціональну залежність від s [113]. Оскільки С лінійно зростає з s<sup>-1/2</sup>, тоді 1/С повинна лінійно зменшуватися із s<sup>1/2</sup>. Тоді  $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{s=0}} + b\sqrt{s}$ , де  $C_{s=0}$  – максимальна питома

ємність яку можна отримати, b – стала величина.



**Рис.3. 16.** Залежність С<sup>-1</sup> від s<sup>1/2</sup> для зразків: С1, С2, С3.

Як слідує із рис. 3.16 величина обернена до питомої ємності лінійно залежить від s<sup>1/2</sup>. Екстраполяція залежностей C<sup>-1</sup> від s<sup>1/2</sup> до осі Y (рис. 3.16) дала

можливість визначити максимальну питому ємність досліджуваних вуглецевих матеріалів (таб.3.3).

#### Таблиця 3.3. Ємність ПЕШ та максимальна

Матеріал	C1	C2	C3
Спеш	25	40	62
C <sub>max</sub>	49	125	100

питома ємність вуглецевих матеріалів

Встановлено певну закономірність внеску ємності ПЕШ у загальну ємність електрохімічної системи. Збільшення масового співвідношення кислоти до маси вихідної сировини при термохімічній активації призводить до збільшення внеску ємності ПЕШ для активованих зразків.

### **3.7.** Формування та властивості напівпровідникових КТ у вуглецевих матрицях

Оптичні та транспортні властивості напівпровідникових квантових точок є не до кінця вивченими, чим викликають дослідницький інтерес [114]. Оптичні та електричні властивості, структурна досконалість, температура плавлення та температура фазового переходу нанокристалів суттєво відрізняються від відповідного об'ємного напівпровідника та залежать від розміру кристалу внаслідок прояву квантово-розмірних ефектів. Коли розмір даних квантових точок близький до радіусу екситону Бора, відбуваються значні зміни їхніх властивостей, внаслідок того що атоми, які знаходиться на поверхні перебувають в іншому енергетичному стані, ніж атоми, які знаходяться в об'ємі. Оскільки число таких атомів співмірне з числом атомів в об'ємі частинки то змінюються і їх властивості, зокрема збільшується ширина забороненої зони [115, 116].

КТ напівпровідникових сполук  $A^2B^6$  привертають значну увагу завдяки можливості управляти розмірами КТ в процесі їх синтезу, що дає можливість отримати необхідні електронні і оптичні властивості. Одним з найбільш перспективних напівпровідникових нанокристалів є CdS. Масивні

монокристали CdS володіють гексагональною структурою типу вюрцит з шириною забороненої зони " $E_g$ " = 2,5 eB [117]. Для нанокристалів CdS значення ширини забороненої зони варіюється в інтервалі 2,5 – 4,5 eB. [117], а температура плавлення зростає з 400 до 1600 °C [118]. Цей діапазон у фундаментальних властивостей матеріалу відкриває додаткові можливості для відстеження еволюції електронних та оптичних властивостей матеріалу від насипного матеріалу до атомного кластеру. CdS є перспективним матеріалом через можливість його застосування в оптоелектроніці [119], фотокаталізаторах [120], конверсії сонячної енергії, детекторах Х-випромінювання, в нелінійній оптиці [121].

Успішне вирішення проблеми отримання КТ напівпровідникових матеріалів з відповідними контрольованими властивостями в значній мірі залежить від вибору середовища, в якому реалізується їх синтез. Основними вимогами до таких середовищ є їх однорідність, хімічна стійкість, стабільність в часі та незначна чутливість до зовнішніх впливів.

Особливістю вільних КТ є нижча температурна стабільність і вища здатність до хімічних взаємодій з оточуючим середовищем. Інкапсуляція наночастинок або введення їх у хімічно інертну матрицю дає можливість не тільки ізолювати КТ від хімічно активного середовища, а також отримати систему наночастинок з певними заданими розмірами (розмірами пор матриці) [122]. В цьому плані перспективним матеріалом матриці є нанопористий вуглецевий матеріал, який є хімічно інертним для більшості лугів і кислот, і в якому можна отримувати необхідні розміри пор для впровадження КТ. Тому у даній роботі для проведення ряду експериментальних досліджень використовувався отриманий нами нанопористий вуглець 3 сировини рослинного походження в якості матриці для КТ напівпровідника CdS [123].

У роботі були спеціально синтезовані два сорти нанопористого вуглецю з відповідним розподілом пор за розмірами, які служили матрицями для КТ CdS. В сорті C<sub>A</sub> пори розміром 5-15 нм становили 15% від загальної кількості пор, в сорті C<sub>B</sub> пори розміром 2-5 нм становили 10% від загальної кількості пор.

Отримання КТ CdS проводились шляхом інкорпорації ацетату кадмію  $Cd(Ac)_2$  в матрицю вуглеців  $C_A$  і  $C_B$ . Було отримано 6 серій зразків. Для зразків  $N \ge 1, 2, 3$  використовувався гранульований вуглець  $C_A$ . Наступні реакції, є головними при формуванні КТ CdS:

$$Cd^{2+}(aq) + 2NO_{3}^{-} + 2(NH_{2})_{2}CS \rightarrow Cd(NO_{3})_{2} \cdot 2(NH_{2})_{2}CS$$
 (3.1)

$$Cd(NO_3)_2 \cdot 2(NH_2)_2CS + 2H_2O \rightarrow Cd(NO_3)_2 \cdot (NH_2)_2CS + H_2S + CO_2 + 2NH_3$$
 (3.2)

$$Cd(NO_3)_2 \cdot (NH_2)_2 CS + 2H_2 O \rightarrow CdS(s) + 2HNO_3 + CO_2 + 2NH_3$$
 (3.3)

$$Cd(NO_3)_2 + 2(NH_2)_2CS + 4H_2O \rightarrow CdS + H_2S + 2HNO_3 + 2CO_2 + 4NH_3$$
 (3.4)

Зразки серії № 1. Ацетат кадмію Cd(Ac)<sub>2</sub> розчиняли в спирті з подальшим додаванням дистильованої води в наступних співідношеннях [Cd(Ac)<sub>2</sub>] : [CH<sub>3</sub>-OH] = 1,35 ÷ 200. Після розчинення кадмій ацетату, розчин фільтрували, з подальшим додаванням вуглецю C<sub>A</sub> масою 0,5 г. Отриману суміш піддавали ультразвуку, після охолодження осад промивали дистильованою водою, центрифугували протягом 5 хв, 3000 об/хв. і висушували при температурі 60 °C в Na<sub>2</sub>S протягом 16 год.

Зразки серії № 2 та № 3 були отримані за цією ж методикою, вміст  $Cd(Ac)_2$  складав 10,8 г. який був розділений на 2 частини, тобто на 100 мл отриманого розчину, додавалось по 0,5 г. вуглецю С<sub>A</sub>. Зразки серії № 2 висушували при температурі 60 °С в Na<sub>2</sub>S протягом 16 год. Зразок № 3 отримували через апарат Кіппа пробулькуванням протягом 1 год. в H<sub>2</sub>S.

Для отримання зразків серії № 4, 5, 6 використовували мікропористий вуглець С<sub>в</sub>. Ацетат кадмію Cd(Ac)<sub>2</sub> розчиняли в спирті з подальшим додаванням дистильованої води в наступних співвідношеннях [Cd(Ac)<sub>2</sub>] : [CH<sub>3</sub>-OH] = 10,8 ÷ 200. Після розчинення кадмій ацетату, розчин фільтрували та розділили на 2 рівні частини. На 100 мл розчину додано 0,5 г. вуглецю. Зразки серії № 4 висихали в ексикаторі протягом 7 год в Na<sub>2</sub>S. Зразки серії № 5 отримували через апарат Кіппа пробулькуванням протягом 1 год. в H<sub>2</sub>S.

Вміст ацетату кадмію Cd(Ac)<sub>2</sub> у зразках серії № 6 становив 1,35 г. Зразки висихали в ексикаторі протягом 15 год. в Na<sub>2</sub>S.

### 3.8. Імпедансна спектроскопія системи CdS/C<sub>A</sub>та CdS/C<sub>B</sub>

Дослідження електропровідності вуглецевого матеріалу здійснювали за допомогою вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT100 фірми "ECOCHEMIE", укомплектованого програмою FRA-2. Вимірювання дійсної Z' та уявної Z" частин комплексного опору Z = Z'-jZ" проводилось в діапазоні частот  $f = 10^{-2} \div 10^5$  Гц при напрузі 10 мВ. Значення питомих опорів визначали з рівняння  $\rho = \rho' - j\rho''$ , де  $\rho' = Z' S/h$  і  $\rho'' = Z' \cdot S/h$  дійсна та уявна частина комплексного опору, h і S – товщина і площа поверхні зразка відповідно [124].

Значення повної питомої електропровідності матеріалів обчислювались за формулою:  $|\sigma| = \sqrt{(\sigma')^2 + (\sigma'')^2}$ .

Частотні залежності комплексної електропровідності були встановлені на основі аналізу імпедансних спектрів. Метод імпедансної спектроскопії в ряді випадків дозволяє розділити і визначити внески від різних елементів мікроструктури в повну електропровідність зразків та широко застосовується як у прикладних, так і у фундаментальних дослідженнях. За допомогою імпедансної спектроскопії можна отримати інформацію про транспорт носіїв заряду в композиті з урахуванням його мікроструктури. Так, можуть бути розділені і визначені вклади в електропровідність від КТ CdS і вуглецю С<sub>в</sub>, охарактеризовані особливості транспорту зарядів в композитах та вивчений вплив домішок на електрофізичні властивості легованих матеріалів. Годограф імпедансу КТ CdS має вигляд характерний для полікристалічного зразка [125] (два послідовних незакінчені півкола, які відповідають за вклад в імпеданс міжфазної релаксації.).

На рис.3.17 (а, б) представлені залежності питомої електропровідності вуглецевих матеріалів С<sub>А</sub> та С<sub>В</sub> відповідно.



**Рис. 3.17** Електропровідність нанопористого вуглецевого матеріалу серії С<sub>А</sub> та С<sub>В</sub>.

Електрична провідність HBM залежить від способу його отримання та подальших модифікацій. Вихідна рослинна сировина, як правило, є ізолятором. У процесі її карбонізації збільшується вміст sp<sup>2</sup>-зв'язаного вуглецю та видалення продуктів розпаду, що призводить до збільшення електропровідності карбонізованого матеріалу [126].

Для досліджуваних вуглецевих матеріалів у низькочастотному інтервалі, питома електропровідність залишається незмінною. У діапазоні частот  $f = 10^{-2} \cdot 10^3$  Гц зміна питомого електроопору може відповідати особливостям розподілу стрибкових бар'єрів між провідними областями. Відсутність частотної залежності електропровідності в даному діапазоні  $f = 10^{-2} - 10^3$ Гц пояснюється утворенням частинками електропровідних сіток частинками вуглецю [127]. Для всіх зразків питома електропровідність зменшується зі збільшенням частоти.

Поява дисперсії електропровідності в області  $f \leq 10^5$  Гц можлива внаслідок залежності глибини проникнення поля в зразок (скін-ефект). Іншою причиною виникнення дисперсії імпедансу є виконання умови  $\omega \sim 1/\tau$ , де  $\tau$  – час релаксації. Така залежність є характерною для напівпровідників, для яких  $\tau$  може приймати досить широкий діапазон значень [128]. Високочастотна зміна електропровідності можлива також через появу колективних збуджень



**Рис. 3.18.** Дійсна та уявна частина імпедансу в залежності від частоти.

Рис. 3.18 показує зміну дійсної та уявної частини імпедансу (Z ' i Z'') з частотою в різних концентраціях вмісту ацетату кадмію та сорту вуглецю у CdS. Збільшення значення Z ' та зменшення Z'' зі збільшенням частоти вказує на ефект поляризації просторового заряду. Величини Z 'та Z'' є максимальними для зразків групи № 4, 5, 6 мінімум спостерігається для зразків групи № 1, 2, 3 відповідно.



**Рис.3.19.** Електропровідність комплексу HBM – КТ CdS».

"QD" – квантові точки відповідних серій зразків № 1, 2, 3, 4, 5, 6 підпис рис. 3.18-рис. 3.19.

Значення електропровідності CdS/C<sub>A</sub>, CdS/C<sub>B</sub> в залежності від частоти, як видно, з рис. 3.19 вміст ацетату кадмію та вуглецю, а також природа вуглецевого матеріалу, істотно вливають на значення електропровідності отриманого матеріалу. Для зразків серії № 1, 2, 3 використовували вуглецевий матеріал C<sub>A</sub>. Зразки серії № 1, 2 висихали в атмосфері насиченою Na<sub>2</sub>S, а зразки серії № 3 отримували шляхом пробулькування через апарат Кіппа. Вміст ацетату кадмію у зразках серії № 2, 3 є значно більшим в порівнянні із зразками серії № 1.

У електропровідності для зразків cepiï № 1.2 значеннях не спостерігається суттєвої відмінності, а електропровідність зразків серії № 3, значно відрізняється, що свідчить про те, що спосіб отримання КТ CdS/C, має суттєвий вплив на електропровідність отриманого матеріалу. Аналогічно для зразків серії № 4, 5, 6 використовувався вуглецевий матеріал типу С.В. Значення електропровідності для зразків серії № 1, 2 практично не змінюється з частотою, в той час, як для зразків серії № 4, 5, 6 спостерігається спадання електропровідності в області високих частот.

## 3.9.Фотолюмінесценція та комбінаційне розсіяння світла квантових точок CdS, синтезованих у вуглецевій матриці.

Квантово-розмірні ефекти відіграють ключову роль в оптоелектронних властивостях КТ. Електрон в КТ, яка являє собою нанокристал поводиться як в тривимірній потенційній ямі. Є ряд стаціонарних рівнів енергії для електрона і дірки з характерною відстанню між ними  $h^2/2 \cdot md^2$ , де d – розмір нанокристалів (квантових точок). Таким чином, енергетичний спектр КТ залежить від її розміру аналогічно переходу між рівнями енергії в атомі. При переході носіїв заряду між енергетичними рівням КТ може випромінювати або поглинати фотон. Частотами переходів, тобто довжиною хвилі поглинання або

люмінесценції, легко керувати, змінюючи розміри КТ. Тому КТ іноді називають штучними атомами. У термінах напівпровідникових матеріалів це можна назвати можливістю контролю ефективної ширини забороненої зони. Зважаючи на це, напівпровідникові наногетероструктури, а особливо КТ, на сьогодні належать до центральних об'єктів досліджень багатьох наукових груп.

Досліджено поляризацію комбінаційного розсіяння масивом сульфату кадмію CdS/C. Раманівська спектроскопія була обрана як експериментальний інструмент, оскільки дозволяє досліджувати активні оптичні фононні моди, а також зафіксувати електронну структуру квантових точок. Результати дослідження представлені на рис.3.20 та рис.3.21.





Всі спектри в даному дослідженні отримані внаслідок збудження випромінюванням Ar<sup>+</sup> / Kr<sup>+</sup> лазера із довжиною хвилі 488 нм, що відповідає енергії E = 2,4 eB, яка є меншою ніж енергія ширини забороненої зони для CdS. Поляризаційно-залежні Раманівські спектри були взяті в розширеному діапазоні частот від 50 до 3500 см<sup>-1</sup>. Низькочастотна частина спектрів для KT CdS/C показана на рис. (3.20 – 3.21) – а, b, c. на яких спостерігаються два характерні для CdS поздовжні оптичні фононні піки в околі 250 см<sup>-1</sup> та 750 см<sup>-1</sup>. Крім того на рис. 3.21 а, b, с чітко виражені два фононні піки характерні для вуглецю в околі 1250 см<sup>-1</sup> та 1700 см<sup>-1</sup>.



Високочастотні плечі на рис. 3.20 – 3.21 можуть бути віднесені до додаткових невизначених піків від інших міжзонних переходів з різними 106

положеннями піків через зміну розміру квантової точки та можливу асиметричність. Невеликі особливості піку 2250 см<sup>-1</sup>, які були помічені в деяких спектрах, можуть мати декілька різних походжень. Пік близько 1200 см<sup>-1</sup> можна віднести до оптичних фононів або водяних смуг вищого порядку.

В умовах екстремального резонансу, коли частота лазера близька до ефективної ширини забороненої зони, фон внаслідок гарячої люмінесценції домінує у спектрах. У розширеному поляризованому спектрі для усіх досліджених зразків ми спостерігали яскраво виражений широкий пік CdS в околі 250 см<sup>-1</sup> (рис. (3.20 - 3.21) a, b, c), що пояснюється міжсубстанним переходом в межах зони провідності точок CdS. Ширина лінії, яку набувають ці піки, змінюється внаслідок варіації розміру точок, в опроміненій частині масиву. В зоні лазерноопроміненої ділянки зазвичай збуджується приблизно 10 000 точок одночасно. Також чітко вираженими є піки вуглецю 1250 см<sup>-1</sup> та 1700 см<sup>-1</sup> (рис. 3.21 a, b, c). Точки насправді мають дещо циліндричну форму, як і пори, в котрі вони інкорпоровані.

Найбільш ймовірно, піки пов'язані з переходами між двома найнижчими зв'язаними електронними станами ( $E_1 \leftrightarrow E_2$ ). Якщо виходити з цього припущення, то скориставшись простою нескінченною бар'єрною моделлю для цих точок і нехтуючи вкладом від екситонів, можна оцінити, що діаметр точки дорівнює D = 7 нм. Емпіричне рівняння для оцінки діаметра частинок наведено з роботи [129], де діаметр частинки прямо пропорційний довжині хвилі випромінювання:

$$D = -6,6521 \cdot 10^{-8} \cdot \lambda^3 + 1,9557 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^{2-9},2352 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda + 13,25$$
(3.5)

Представлено, що точки мають циліндричну форму з висотою, рівною діаметру.



**Рис. 3.22.** Спектри фотолюмінесценції квантових точок CdS у HBM серії С<sub>А</sub>.



**Рис. 3.23.** Спектри фотолюмінесценції квантових точок CdS у HBM серії С<sub>в</sub>.

При отриманні КТ CdS всі реакції проводили в ідентичних умовах, змінюючи лише співвідношення Cd:S. Залежність інтенсивності фотолюмінесценції від співвідношення Cd:S показано на рис. 3.22. – 3.23. Спектри ФЛ реєстрували в діапазоні довжин хвиль від 300 до 900 нм. Виявлено, що
інтенсивність ФЛ сильно залежить від співвідношення Cd:S, причому надлишок сульфуру зменшує інтенсивність ФЛ КТ, а інтенсивність ФЛ явно зростає, коли збільшується вміст кадмію. Це пов'язано з досконалими в плані структури частинками CdS, оптимального розміру та їх кількості.

Максимум величини піків зсунутий в сторону більш високих довжин хвиль, коли співвідношення Cd:S зростає. Червоний зсув відноситься до діаметра ядра. Для зразків серії № 1, 2 які висихали в атмосфері насиченої Na<sub>2</sub>S, люмінесценції високої (300 – 500 нм) смуга енергії CdS обумовлена забороненою зоною, тоді ЯК смуга низьких енергій люмінесценції (500 – 700 нм) пов'язана з поверхневими дефектами. Довжина хвиль ФЛ піків системи «CdS – C<sub>A</sub>» у цьому дослідженні перевищувала 600 нм, що вказує на те, що вони в основному обумовлені наявністю поверхневих дефектів.

Відповідно для зразків серії № 4, 5, 6 випромінювання КТ CdS включає дві смуги, вузьку смугу з максимумом при 450 нм і широку смугу з максимумом 610 нм. Діапазон випромінювання 450 нм пояснюється власним випромінюванням квантових точок CdS, інша смуга з центром на 610 нм приписується емісії поверхневих станів через малий розмір КТ. Для всіх досліджуваних зразків спектри ФЛ включають дві смуги, власну емісію нанокристалів CdS і випромінювання поверхневих станів.

Діаметри КТ були встановлені з спектрів поглинання. Пік екситонного поглинання, як відомо, пов'язаний з найменшим оптичним переходом, і це забезпечує простий спосіб визначення забороненої зони КТ. Довжини хвиль піків поглинання знаходяться в діапазоні 452 – 500 нм, що відповідає значенню забороненої зони в діапазоні 2,75 – 2,50 еВ. Співставивши ці дані з даними величини об'ємного CdS (2,42 еВ) показує, що ширина забороненої зони отриманого CdS у відповідних вуглецевих матрицях є вищою за значенням, а це вказує на підтвердження квантово-розмірного ефекту в КТ CdS [130,131].

Також слід зазначити, що роль хімічних проміжних сполук, лігандів, температури вирощування, швидкості центрифугування тощо впливають на якість КТ. Збільшення вмісту кадмію призводить до появи більшого числа катіонних мономерів, тому процес зародження КТ швидко завершується. В розмір частинок i збільшується інтенсивність результаті знижується фотолюмінесценції. Надлишковий кадмій адсорбується на поверхнях наночастинок, що збільшення їх розмірів та інтенсивність зумовлює фотолюмінесценції.

Оскільки КТ CdS, що домішували  $C_A$  та  $C_B$ , отримують хімічний ланцюг, він, як очікується, має розподіл за розміром, що своєю чергою, призводить до утворення хвостів у оптичних спектрах поглинання та впливає на властивості люмінесценції. При підготовці напівпровідникових КТ важливим є вибір критичних молекул. Зв'язок між молекулами, що закупорюють, і прекурсором не повинен бути ні занадто слабким, ні занадто сильним. Якщо зв'язок між молекулою закупорки та прекурсором нанокристалів надто слабкий, то ріст часток відбувається швидкими темпами і утворюються більші кристали. Якщо зв'язування є надто сильним, нанокристали не утворюються.

Швидкість, з якою молекули, що закупорюють, приєднуються та з'єднують поверхню, впливає на швидкість росту і, отже, на кінцевий розмір часток. При концентраціях молекул з нижнім обмеженням концентрація молекулярного комплексу катіонів нижча що призводить до швидшого росту частки. При більш високих концентраціях молекул, що обмежуються, реакція сповільнюється, що дає добре пасивовані і більш монодисперсні частки. Спектри емісії наночастинок CdS, що були леговані, показані на рис. 3.22. Можна відзначити, що найвища інтенсивність пов'язана з найбільшою концентрацією молекул, що замикається.

Досліджено вплив концентрації та властивості НВМ при утворенні КТ CdS на люмінесценцію зразків. Фотолюмінесценція, яка охоплює енергетичний діапазон 2,0–2,7 eB енергії електромагнітного спектра, походить від рекомбінації поверхневих станів. В спектрах ФЛ напівпровідникових КТ інкорпорованих у вуглецеву матрицю чітко виражені дві смуги. Спектри ФЛ показують, що інтенсивність випромінювання зменшується при збільшенні вмісту ацетату кадмію і посилюється, оскільки збільшується вміст НВМ.

Методом термохімічної обробки отримано пористий вуглецевий матеріал, дані матеріали володіють високорозвиненою поверхнею 800-1300 м<sup>2</sup>/г та мезо- і мікропористою структурою. Площа мезопор становить від 10 до 40% загальної площі пор та від 25 до 70% загального об'єму пор, залежно від співвідношення маси ортофосфорної кислоти та маси вихідної сировини. Використовуючи циклічні вольтамперограми розраховано питому ємність досліджуваних вуглецевих матеріалів залежно від швидкості зміни прикладеного потенціалу.

З розподілу об'єму пор за розмірами (рис. 3.8) для зразків серії VKT - 1 та VKT - 2, які отримані методом DFT, видно, що практично весь об'єм пор формується за рахунок мікропор, які становлять до 75% загального об'єму пор. Порівнюючи вихідні вуглецеві матеріали (С1) та зразки серій VKT 1 та VKT 2 встановлено, що загальний об'єм пор зменшується в межах 15-30% залежно хімічної обробки вихідного матеріалу. Об'єм мезопор для всіх серій зразків становить 24-26% від загального.

Показано, що в транспортних порах вуглецю можливий синтез квантових точок CdS розміри яких знаходяться в межах 7-8 нм. Раман спектроскопія і люмінесцентне свічення квантових точок CdS вказують на стабільність їх властивостей та трансформацію пористої структури вуглецю.

Оскільки енергетичний спектр КТ CdS залежить від їх розміру, керуючи частотами переходів, тобто довжиною хвилі поглинання або люмінесценції, можна змінювати розмір безпосередньо квантових точок, тобто отримані частинки різного розміру можна впроваджувати саме у вуглецеву матрицю. Методика отримання вуглецевої матриці для інкорпорації напівпровідникових КТ дає можливість отримати HBM з наперед заданими розмірами.

#### Література до розділу

100 – 131.

#### РОЗДІЛ ІV

## ДЕФЕКТНА ПІДСИСТЕМА КРИСТАЛІВ ZnTe. ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КВАНТОВИХ ТОЧОК ZnSe У МАТРИЦІ ВУГЛЕЦЮ

Цинк телурид належить до відносно мало вивчених напівпровідників групи  $A^2B^6$  і викликає інтерес з точки зору розширення елементної бази сучасної електроніки. Крім того, будучи прямозонним напівпровідником, ZnTe має високу фоточутливість і може з успіхом застосовуватися для ефективного перетворення сонячної енергії [132].

Суттєвий вплив на параметри напівпровідникових кристалів, зокрема, оптичні, електричні, термодинамічні, мають точкові дефекти, утворені в результаті порушення періодичності в розташуванні атомів.

При низьких температурах ці коливання атомів кристалічної гратки можна розглядати як гармонічні, оскільки характер взаємодії між атомами близький до параболічного. З підвищенням температури амплітуда коливань атомів зростає і починають виявлятися ефекти ангармонізму. Один із проявів ангармонізму пов'язаний з флуктуаціями енергії, оскільки при високих температурах атоми кристала коливаються не когерентно.

В результаті таких енергетичних флуктуацій довільний атом набуває енергії, необхідної, наприклад, для виходу з вузла кристалічної гратки. З підвищенням температури зростає амплітуда теплового руху, а відтак частота флуктуацій енергії, а отже, й концентрація дефектів. Окрім теплової генерації точкових дефектів, їх присутність у гратці може бути зумовлена й іншими чинниками такими як нестехіометричність, легування, опромінення, та ін.

При отриманні телуриду цинку з розплаву при 1300 К під тиском пари Те в 1 атм всередині кристалів виявляються непрозорі включення телуру. Ці включення зникають при нагріванні кристалів до 1100 °C в атмосфері гелію і пари ZnTe, однак подальший нагрів і швидке охолодження знову приводять до їх появи . При високій температурі кристали ZnTe збагачуються телуром за рахунок часткового випаровування цинку, що призводить до утворення

вакансій цинку. Це явище посилюється при підвищенні тиску пари телуру і зменшується при підвищенні тиску пари цинку. У процесі охолодження вакансії цинку коагулюють, призводячи до осадження частинок телуру вздовж ліній дислокацій. Якщо кристали охолоджувати повільно при низькому тиску пари телуру, то вакансії дифундують в кристал, і частки телуру випаровуються. Саме такий механізм зникнення виділень телуру в процесі відпалу є найбільш ймовірним. У кристалах телуриду цинку, отриманих з парової фази способом перенесення в атмосфері гелію, також відзначені виділенням телуру уздовж ліній дислокацій і двійників [133].

Незважаючи на те що вирощування кристалів телуриду цинку відносно нескладне, досліджений він вкрай недостатньо. Можливо, це пов'язано з тим, що в порівнянні з іншими сполуками типу  $A^2B^6$  його фотопровідні або люмінесцентні властивості не настільки яскраво виражені. Зазвичай ZnTe володіє провідністю p-типу.

Тунелювання електронів з металу через ізолятор в ZnTe p-типу виявляється на перший погляд надзвичайно цікавим методом отримання електролюмінесценції. Бар'єр для електронів, тунелюючих з металу, виявляється значно нижчий для електронів, що йдуть із зони провідності ZnTe, ніж для електронів, що надходять з акцепторних станів, які знаходяться поблизу валентної зони. Останній процес відповідає екстракції основних носіїв (дірок) з ZnTe, і він меншою мірою впливає на повний струм, ніж інжекція електронів із зони провідності ZnTe.

# 4.1. Елементи теорії методу термодинамічних потенціалів4.1.1. Умова рівноваги у системі кристал – пара.

Рівноважні концентрації точкових дефектів у кристалі при двотемпературному відпалі визначаються з термодинамічної умови рівноваги в гетерогенній системі при заданих тиску Р і температурі Т – рівності хімічних потенціалів кожного і-го компоненту у всіх фазах системи (кристалі s та газі g) [134, 135, 136]:

$$\mu_i^s = \mu_i^g, \tag{4.1}$$

Для основних типів дефектів рівняння (4.1) матиме вигляд:

$$\begin{split} -\mu^s_{V_{Zn}} &= \mu^s_{Zn} \qquad \quad \mu^s_{Zn_i} &= \mu^g_{Zn} \\ -\mu^s_{V_{Te}} &= \mu^g_{Te} \qquad \quad \mu^s_{Te_i} &= \mu^g_{Te} \end{split}$$

Якщо утворення дефекту відбувається за участю кількох компонентів системи, або складні дефектні комплекси утворюються з простих точкових дефектів то для розрахунку концентрацій таких дефектів отримуються рівняння [135]:

$$\sum \pm \mu_{D_{i},i}^{s,g} = 0$$
 (4.2)

Зокрема, визначення рівноважних концентрацій антиструктурних дефектів Те<sub>Zn</sub> та Zn<sub>Te</sub>, використовуються рівняння:

$$\mu_{V_{Te}}^{s} + \mu_{Zn}^{g} = \mu_{Zn_{Te}}^{s}, \ \mu_{V_{Zn}}^{s} + \mu_{Te}^{g} = \mu_{Te_{Zn}}^{s}$$

Хімічний потенціал дефекту визначається як похідна від енергії Гіббса кристала по концентрації дефектів

$$\mu_i^s = \frac{dG_i^s}{dN_i^s},\tag{4.3}$$

де G<sup>s</sup>, G<sup>g</sup>, – термодинамічні потенціали Гіббса кристала та газу, N<sup>s</sup>, N<sup>g</sup> – концентрації частинок у кристалі та газі відповідно, і – Zn, Te.

#### 4.1.2. Термодинамічний потенціал кристала.

Енергію Гіббса кристала з вільними електронами, дірками та власними йонізованими і нейтральними структурними дефектами можна представити:

$$G = G_{0} + n_{i}E_{C} - p_{i}E_{V} - T(S_{n} + S_{p}) + \sum_{i}(E + F_{vib})[D] - TS_{k} + \sum_{donor}(E_{C} - \sum_{i}\epsilon_{i})[D] + \sum_{acceptor}(\sum_{i}\epsilon_{i} - E_{V})[D]$$
(4.4)

де G<sub>0</sub> – енергія Гіббса, що не залежить від наявності дефектів, Е – енергія утворення дефекту,  $F_{vib}$  –коливна вільна енергія дефекту,  $E_C$ ,  $E_V$  – енергія дна зони провідності та верху валентної зони,  $\varepsilon_i$  – енергетичні рівні, утворені внаслідок виникнення точкових дефектів, S<sub>n</sub> та S<sub>p</sub> – ентропія електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні, S<sub>k</sub> – конфігураційна ентропія.

Після проведення серії простих перетворень енергію Гіббса можна представити у такому вигляді:

$$\begin{split} & G = G_{0} + n_{i}E_{C} - p_{i}E_{V} - T(S_{n} + S_{p}) + \\ & + \sum(E + F_{vib})[D] - TS_{k} + \sum_{donor} (E_{C} - \sum \epsilon_{i})[D] + \sum_{acceptor} (\sum \epsilon_{i} - E_{V})[D] = \\ & = G_{0} + \sum(E + F_{vib})[D] + n_{i}E_{C} - p_{i}E_{V} + \\ & + \sum_{donor} (ZE_{C} - \sum_{1}^{Z} \epsilon_{i})[D] + \sum_{acceptor} (\sum_{1}^{Z} \epsilon_{i} - |Z|E_{V})[D] - T(S_{n} + S_{p} + S_{k}) = \\ & = G_{0} + \sum(E + F_{vib})[D] + n_{i}E_{C} - p_{i}E_{V} + \\ & + \sum_{donor} ZE_{C}[D] - \sum_{donor} (\sum_{1}^{Z} \epsilon_{i})[D] + \sum_{acceptor} (\sum_{1}^{Z} \epsilon_{i})[D] - \sum_{acceptor} |Z|E_{V}[D] - T(S_{n} + S_{p} + S_{k}) = \\ & = G_{0} + \sum(E + F_{vib})[D] - \sum_{donor} (\sum_{1}^{Z} \epsilon_{i})[D] + \sum_{acceptor} (\sum_{1}^{Z} \epsilon_{i})[D] + \\ & + n_{i}E_{C} + \sum_{donor} ZE_{C}[D] - p_{i}E_{V} - \sum_{acceptor} |Z|E_{V}[D] - T(S_{n} + S_{p} + S_{k}) = \\ & = G_{0} + \sum(E + F_{vib})[D] - \sum_{donor} (\sum_{1}^{Z} \epsilon_{i})[D] + \sum_{acceptor} (\sum_{1}^{Z} \epsilon_{i})[D] + \\ & + n_{i}E_{C} + \sum_{donor} ZE_{C}[D] - p_{i}E_{V} - \sum_{acceptor} |Z|E_{V}[D] - T(S_{n} + S_{p} + S_{k}) = \\ & = G_{0} + \sum(E + F_{vib})[D] - \sum_{donor} (\sum_{1}^{Z} \epsilon_{i})[D] + \sum_{acceptor} (\sum_{1}^{Z} \epsilon_{i})[D] + \\ & + \left(n_{i} + \sum_{donor} Z[D]\right)E_{C} - \left(p_{i} + \sum_{acceptor} |Z|[D]\right)E_{V} - T(S_{n} + S_{p} + S_{k}) = \\ & = \sum_{z=0}^{Z} ((E + F_{vib}) - \frac{Z}{|Z|}\sum_{i=1}^{Z} \epsilon_{i})[D_{z}] + \left(n_{i} + \sum_{donor} Z[D]\right)E_{C} - \left(p_{i} + \sum_{acceptor} |Z|[D]\right)E_{V} - T(S_{n} + S_{p} + S_{k}) = \\ & = \sum_{z=0}^{Z} ((E + F_{vib}) - \frac{Z}{|Z|}\sum_{i=1}^{Z} \epsilon_{i})[D_{z}] + \left(n_{i} + \sum_{donor} Z[D]\right)E_{C} - \left(p_{i} + \sum_{acceptor} |Z|[D]\right)E_{V} - T(S_{n} + S_{p} + S_{k}) = \\ & = \sum_{z=0}^{Z} ((E + F_{vib}) - \frac{Z}{|Z|}\sum_{i=1}^{Z} \epsilon_{i})[D_{z}] + \left(n_{i} + \sum_{donor} Z[D]\right)E_{C} - \left(p_{i} + \sum_{acceptor} |Z|[D]\right)E_{V} - T(S_{n} + S_{p} + S_{k}) = \\ & = \sum_{z=0}^{Z} ((E + F_{vib}) - \frac{Z}{|Z|}\sum_{i=1}^{Z} \epsilon_{i})[D_{z}] + \left(n_{i} + \sum_{donor} Z[D]\right)E_{C} - \left(p_{i} + \sum_{acceptor} |Z|[D]\right)E_{V} - T(S_{n} + S_{p} + S_{k}) = \\ & = \sum_{z=0}^{Z} ((E + F_{vib}) - \frac{Z}{|Z|}\sum_{i=1}^{Z} \epsilon_{i})[D_{z}] + \left(n_{i} + \sum_{donor} Z[D]\right)E_{C} - \left(n_{i} + \sum_{acceptor} |Z|[D]\right)E_{V} - T(S_{n} + S_{i} + S_{k$$

Якщо є тільки однократно та двократно йонізовані дефекти то:

$$\begin{split} G &= G_0 + \sum \Biggl( (E + F_{vib}) [D^0] + ((E + F_{vib}) - \frac{Z}{|Z|} \varepsilon_1) [D^1] + ((E + F_{vib}) - \frac{Z}{|Z|} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)) [D^2] \Biggr) \\ &+ \Biggl( n_i + \sum_{donor} Z[D] \Biggr) E_C - \Biggl( p_i + \sum_{acceptor} |Z| [D] \Biggr) E_V \end{aligned} \qquad a \\ &- T(S_n + S_p + S_k) \end{split}$$

бо

$$G = G_0 + \sum (E^z + F_{vib})[D^z] + nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_k)$$
(4.6)

де

$$E^{z} = (E - \frac{Z}{|Z|} \sum_{i=1}^{z} \varepsilon_{i}) -$$
енергія утворення дефекту з зарядом z.  
 $n = n_{i} + \sum_{\text{donor}} Z[D] -$ повна концентрація електронів у зоні провідності.

 $p = p_i + \sum_{acceptor} |Z|[D]$  – повна концентрація дірок у валентній зоні.

#### 4.1.3. Умова електронейтральності.

Використовуючи статистику Фермі, повні концентрації електронів та дірок можуть бути визначенні за формулами [137]:

$$n = N_{c}F_{\frac{1}{2}}^{n}(E,\mu,T), \ p = N_{v}F_{\frac{1}{2}}^{p}(E,\mu,T)$$
(4.7)

де μ – хімічний потенціал електронів, N<sub>C</sub>, N<sub>V</sub> – густини станів у зоні провідності та у валентній зоні відповідно, які визначаються як:

$$N_{e} = \left(\frac{2\pi m_{e}^{*} kT}{h^{2}}\right)^{\frac{3}{2}}, \ N_{h} = \left(\frac{2\pi m_{h}^{*} kT}{h^{2}}\right)^{\frac{3}{2}}$$
(3.8)

а  $F_{\frac{1}{2}}^{n}(E,\mu,T)$  та  $F_{\frac{1}{2}}^{p}(E,\mu,T)$  – інтеграли половинного індексу Фермі для електронів та дірок відповідно. Вони визначаються як [138]:

$$F_{1/2}^{n}(E,\mu,T) = \int_{0}^{\infty} \frac{2\sqrt{E}}{\sqrt{\pi} \left(1 + \exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right)\right)} dE$$
(4.9)

$$F_{\frac{1}{2}}^{p}(E,\mu,T) = \int_{0}^{\infty} \frac{2\sqrt{E}}{\sqrt{\pi} \left(1 + \exp\left(\frac{E+\mu + E_{g}}{kT}\right)\right)} dE$$
(4.10)

Якщо рівень Фермі знаходиться далеко від країв зон то одиницею в знаменнику можна знехтувати, інтеграл знаходиться аналітично і в результаті отримується формули для невиродженого напівпровідника.

$$n = N_{c} e^{\frac{\mu}{kT}}, \ p = N_{v} e^{-\frac{\mu + E_{g}}{kT}}.$$
 (4.11)

Положення рівня Фермі визначається з умови електронейтральності, яку необхідно враховувати при визначенні концентрацій дефектів:

$$\sum Z[D] = N_{\rm C} a e^{b\frac{\mu}{kT}} - N_{\rm V} a e^{-b\frac{E_{\rm g}+\mu}{kT}}$$
(4.12)

Розв'язуючирівняннявідносно  $exp(b\frac{\mu}{kT})$ , отримаємо:

$$N_{c}e^{\frac{\mu}{kT}} - N_{v}e^{-\frac{E_{g}}{kT}}e^{-\frac{\mu}{kT}} - \sum Z[D] = 0$$
(3.13)

$$N_{c}e^{\frac{\mu}{kT}}e^{\frac{\mu}{kT}} - N_{v}e^{-\frac{E_{g}}{kT}} - e^{\frac{\mu}{kT}}\sum Z[D] = 0$$
(4.14)

$$(e^{\frac{\mu}{kT}})^2 N_C - e^{\frac{\mu}{kT}} \sum Z[D] - N_V e^{-\frac{E_g}{kT}} = 0$$
(4.15)

$$(e^{\frac{\mu}{kT}})_{1,2} = \frac{\sum Z[D] \pm \sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_C N_V e^{-\frac{E_g}{kT}}}}{2N_C}$$
(4.16)

Другий доданок у чисельнику завжди буде більшим від першого

$$\sum Z_{I}[D]_{I} \le \sqrt{(\sum Z[D])^{2} + 4N_{C}N_{V}e^{-\frac{E_{g}}{kT}}}$$
(4.17)

Тому:

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{\sum Z[D] + \sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_C N_V e^{-\frac{E_g}{kT}}}}{2N_C}$$
(4.18)

$$\mu = kT \ln(\frac{\sum Z[D] + \sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}}}{2N_c}) \quad (4.19)$$

#### 4.1.4. Конфігураційна ентропія (S<sub>k</sub>, S<sub>n</sub>, S<sub>p</sub>,).

Ентропію визначали за формулою Больцмана:

$$\mathbf{S} = \mathbf{k} \ln \mathbf{W} \tag{4.20}$$

де W – термодинамічна ймовірність підґратки. Якщо кристал є сполукою, у якій можна виділити різні підґратки (аніонна, катіонна, ...) то

$$\mathbf{S}_{k} = k \ln(\prod \mathbf{W}_{j}) = \sum k \ln(\mathbf{W}_{j}) = \sum \mathbf{S}_{j}, \qquad (4.21)$$

де W<sub>j</sub> – термодинамічна ймовірність j-ї підгратки. Термодинамічні ймовірності можуть бути визначені за законами комбінаторики, шляхом визначення кількості можливих способів розташування у підґратці з N<sub>J</sub> вузлами [D] дефектів та (N<sub>J</sub> – [D]) власних атомів:

$$W_{j} = \frac{N_{J}!}{(N_{J} - [D])! [D]!},$$
(4.22)

Для підгртки з кількома різними видами дефектів:

$$W_{j} = \frac{N_{J}!}{(N_{J} - \sum[D])! \prod[D]!},$$
(4.23)

Формула (4.23) значно спрощується якщо використати наближену формулу Стірлінга для факторіалу: х!≈ х<sup>x</sup>е<sup>-x</sup>:

$$W_{J} = \frac{N_{J}^{N_{J}} e^{-N_{J}}}{\prod [D]^{[D]} e^{-[D]} \cdot (N_{J} - \sum [D])^{(N_{J} - \sum [D])} e^{-(N_{J} - \sum [D])}} = \frac{N_{J}^{N_{J}} e^{-N_{J}}}{\prod [D]^{[D]} \cdot e^{-\sum [D]} \cdot (N_{J} - \sum [D])^{(N_{J} - \sum [D])} e^{-(N_{J} - \sum [D])}} = \frac{N_{J}^{N_{J}} e^{-N_{J}}}{\prod [D]^{[D]} \cdot (N_{J} - \sum [D])^{(N_{J} - \sum [D])} e^{-N_{J}}} = \frac{N_{J}^{N_{J}}}{[D]^{[D]} (N_{J} - \sum [D])^{(N_{J} - \sum [D])} e^{-N_{J}}} = \frac{N_{J}^{N_{J}}}{[D]^{[D]} (N_{J} - [D])^{(N_{J} - \sum [D])}}$$
(4.24)

Тоді конфігураційна ентропія:

$$S_{J} = k(N_{J} \ln N_{J} - \sum[D] \ln[D] - (N_{J} - \sum[D]) \ln(N_{J} - \sum[D]))$$
(4.25)

По аналогії до конфігураційної ентропії можна визначити термодинамічні ймовірності та ентропії електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні:

$$W_n = \frac{N_C!}{(N_C - n)!n!}, \ W_p = \frac{N_V!}{(N_V - p)!p!},$$
 (4.26)

$$S_{n} = k(N_{C} \ln N_{C} - n \ln n - (N_{C} - n) \ln(N_{C} - n))$$
(4.27)

$$S_{p} = k(N_{v} \ln N_{v} - p \ln p - (N_{v} - p) \ln(N_{v} - p))$$
(4.28)

#### 3.1.5. Хімічний потенціал дефектів.

Хімічний потенціал дефекту, що дорівнює хімічному потенціалу компоненту взятому з знаком «+» або «-» в залежності від типу дефекту, може бути визначений шляхом диференціювання енергії Гіббса по концентрації дефектів:

$$\mu_{\rm D} = \frac{dG}{d[D]}$$

$$\frac{dG}{dD} = E^{\rm z} + F_{\rm vib} + E_{\rm C} \frac{dn}{dD} - E_{\rm V} \frac{dp}{dD} - T(\frac{dS_{\rm n}}{dD} + \frac{dS_{\rm p}}{dD} + \frac{dS_{\rm k}}{dD})$$

$$118$$

$$(4.29)$$

Похідна від концентрації електронів по концентрації дефектів:

$$\frac{dn}{dD} = \frac{d}{dD} (N_C e^{\frac{\mu}{kT}}) = N_C e^{\frac{\mu}{kT}} \cdot \frac{1}{kT} \frac{d\mu}{dD} = \frac{n}{kT} \cdot \frac{d\mu}{dD}$$
$$\frac{dp}{dD} = \frac{d}{dD} (N_V e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}}) = N_V e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}} \cdot (-\frac{1}{kT}) \frac{d\mu}{dD} = -\frac{p}{kT} \cdot \frac{d\mu}{dD}$$

де, похідна від хімічного потенціалу електронів по концентрації дефектів:

$$\frac{d\mu}{dD} = kT \cdot \frac{d}{dD} \ln(\frac{\sum Z[D] + \sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v e^{\frac{E_g}{kT}}}}{2N_c}) = kT \cdot \frac{2N_c}{\sum Z[D] + \sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v e^{\frac{E_g}{kT}}}} \times \frac{1}{2N_c} (Z + \frac{1}{2\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v e^{\frac{E_g}{kT}}}} \cdot 2\sum Z[D] \cdot Z) = \frac{1 + \frac{\sum Z[D]}{2\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v e^{\frac{E_g}{kT}}}}}{\sum Z[D] \cdot Z} = ZkT \cdot \frac{1 + \frac{\sum Z[D]}{2\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v e^{\frac{E_g}{kT}}}}}{\sum Z[D] + \sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v e^{\frac{E_g}{kT}}}}$$

Оскільки:

$$\frac{1+\frac{a}{b}}{a+b} = \frac{\frac{a+b}{b}}{a+b} = \frac{1}{b},$$

•

отримаємо

$$\frac{d\mu}{dD} = ZkT \cdot \frac{1}{\sqrt{\left(\sum Z[D]\right)^2 + 4N_C N_V e^{-\frac{E_g}{kT}}}}.$$

Похідна від конфігураційної ентропії по концентрації дефектів:

$$\begin{aligned} \frac{dS_{J}}{dD} &= k \cdot \frac{d}{dD} (N_{J} \ln N_{J} - \sum[D] \ln[D] - (N_{J} - \sum[D]) \ln(N_{J} - \sum[D])) = \\ k \cdot (-\frac{d}{dD} \sum[D] \ln[D] - \frac{d}{dD} (N_{J} - \sum[D]) \ln(N_{J} - \sum[D])) = \\ k \cdot (-(\ln[D] + [D] \frac{1}{[D]}) - (-\ln(N_{J} - \sum[D]) + (N_{J} - \sum[D]) \frac{1}{(N_{J} - \sum[D])} (-1))) = \\ k \cdot (-1 - \ln[D] + \ln(N_{J} - \sum[D]) + 1) = k \cdot \ln \frac{N_{J} - \sum[D]}{[D]} \end{aligned}$$

По аналогії, похідна від ентропії електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні по концентрації дефектів:

$$\frac{dS_n}{dD} = k \frac{d}{dD} (N_c \ln N_c - n \ln n - (N_c - n) \ln(N_c - n)) = k \cdot [(-\frac{dn}{dD}) \ln n - n \frac{1}{n} \frac{dn}{dD} + \frac{dn}{dD} \ln(N_c - n) - (N_c - n) \frac{1}{(N_c - n)} (-\frac{dn}{dD})] = k \cdot [(-\frac{dn}{dD}) \ln n - \frac{dn}{dD} + \frac{dn}{dD} \ln(N_c - n) + \frac{dn}{dD}] = k \cdot [(-\frac{dn}{dD}) \ln n + \frac{dn}{dD} \ln(N_c - n)] = k \cdot \ln \frac{N_c - n}{n} \cdot \frac{dn}{dD}$$
$$\frac{dS_p}{dD} = k \cdot \ln \frac{N_v - p}{p} \cdot \frac{dp}{dD}$$

В результаті:

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dD} &= E + F_{vib} - kT \ln\left(\frac{N - \sum[D]}{[D]}\right) + \left[n\left(\frac{E_{c}}{kT} - \ln\frac{N_{c} - n}{n}\right) + p\left(\frac{E_{v}}{kT} + \ln\frac{N_{v} - p}{p}\right)\right] \cdot \frac{d\mu}{dD} = \\ & E + F_{vib} - kT \ln\left(\frac{N - \sum[D]}{[D]}\right) + \\ & + \left[n\left(\frac{E_{c}}{kT} - \ln\frac{N_{c} - n}{n}\right) + p\left(\frac{E_{v}}{kT} + \ln\frac{N_{v} - p}{p}\right)\right] \cdot \frac{ZkT}{\sqrt{(\sum Z[D])^{2} + 4N_{c}N_{v}e^{-\frac{E_{g}}{kT}}} \end{aligned}$$
(4.30)

Отже

$$\mu_{D_{i}}^{s} = E_{i} + F_{vib,i} - kT \ln\left(\frac{N_{J} - \sum[D]}{[D_{i}]}\right) + \left[n\left(\frac{E_{C}}{kT} - \ln\frac{N_{C} - n}{n}\right) + p\left(\frac{E_{V}}{kT} + \ln\frac{N_{V} - p}{p}\right)\right] \cdot \frac{kT \cdot Z_{i}}{\sqrt{(\sum Z[D])^{2} + 4N_{C}N_{V}e^{-\frac{E_{g}}{kT}}}$$

$$(4.31)$$

Згідно [139], хімічний потенціал газу:

$$\mu^{g} = kT \ln P + \mu_{0}. \tag{4.32}$$

)

Для одноатомного газу Cd:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3/(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}})).$$
(4.33)

Для двоатомного газу Te<sub>2</sub>:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3/(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}) + \ln(h^2/(8\pi^2 lkT)) + \ln(h\nu/kT))$$
(4.34)

m — маса атома або молекули,  $I = ml^2$  — момент інерції молекули, l — відстань між ядрами молекули, v — внутрішня частота коливань молекули.

#### 4.1.6. Метод розв'язування системи рівнянь рівноваги.

Таким чином для розрахунку рівноважної концентрації точкових дефектів розв'язується система рівнянь типу:

$$\pm \mu_{\mathrm{D}_{i}}^{\mathrm{s}} = \mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{g}} \tag{4.35}$$

Кожне таке рівняння записується для всіх точкових дефектів, що присутні у кристалі. Систему рівнянь розв'язували шляхом мінімізації квадратичної функції від нев'язок з використанням методу випадкових збурень та випадковою генерацією стартових значень координат.

Домінуючими атомними дефектами вважали вакансії цинку і телуру: V<sub>Zn</sub>, V<sub>Te</sub>,. Кожен з цих дефектів може знаходитись у трьох зарядових станах: нейтральний, однократно або двократно заряджений.

#### 4.2. Впив умов відпалу на електрофізичні властивості ZnTe

Використовуючи отримані формули

$$\sum \mu_i^{\mathrm{s(g)}} = 0 \tag{4.36}$$

$$\mu^{g} = kT\ln P + \mu_{0} \tag{4.37}$$

$$\mu_{D_{i}}^{s} = E_{i} + F_{vib,i} - kT \ln\left(\frac{N_{J} - \sum[D]}{[D_{i}]}\right) + \left[n\left(\frac{E_{c}}{kT} - \ln\left(\frac{N_{c} - n}{n}\right)\right) + p\left(\frac{E_{v}}{kT} + \ln\left(\frac{N_{v} - p}{p}\right)\right)\right] \times$$

$$\times \frac{kT \cdot Z_{i}}{\sqrt{(\sum Z[D])^{2} + 4N_{c}N_{v}} \exp(-E_{g} / kT)}.$$
(4.38)

проведено розрахунок концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду у ZnTe. Результати представлені на рис. 4.1 – рис. 4.6. Переважаючим типом дефектів у діапазоні тисків пари цинку ( $10^3 - 10^5$ ) Па та температур відпалу (1000 - 1200) К є двократно йонізовані вакансії цинку, концентрація яких збільшується як з ростом T так і зменшенням P<sub>Zn</sub>. Одночасно, за таких умов збільшується й концентрація однократно йонізованих вакансій цинку V<sup>1–</sup><sub>Zn</sub>, причому її ріст є різкішим за ріст V<sup>2–</sup><sub>Zn</sub>.

При відпалі кристалів у парі телуру спостерігається домінування однократно йонізованих катіонних вакансій (рис. 4.4 – рис. 4.6). При цьому досить високою є і концентрація нейтральних вакансій телуру, яка при температурах вище ≈ 1100 К навіть перевищує концентрацію однократно йонізованих дефектів цього типу. Така зміна зарядового стану домінуючого дефекту зумовлена зміщенням рівня Фермі в бік валентної зони, що спричинено збільшенням концентрації вільних дірок у зоні з ростом загальної концентрації акцепторних дефектів [140].

Суттєвого впливу донорних вакансій телуру у досліджуваних діапазонах технологічних параметрів не спостерігається. Найбільше вакансій халькогену перебуває у зарядовому стані 2+ (рис.4.2 – рис.4.5, крива 4), а кількість нейтральних та однократно йонізованих вакансій значно менша.



**Рис. 4.1.** Залежність концентрації вільних носіїв заряду р від тиску пари цинку Р<sub>Zn</sub> при двотемпературному відпалі за різних температур Т. Криві розрахунок, точки – експеримент [141].



Рис. 4.2. Залежність концентрації електронів n, дірок p та точкових дефектів [D] від тиску пари цинку  $P_{Zn}$  при двотемпературному відпалі за температури  $T = 1035 \text{ K} (1 - V_{Zn}^0, 2 - V_{Zn}^-, 3 - V_{Zn}^{2-}, 4 - V_{Te}^{2+})$ . Криві розрахунок, точки – експеримент [141].

Показовим з точки зору підтвердження адекватності розглянутої моделі дефектної підсистеми є той факт, що енергія утворення нейтральної вакансії цинку отримана шляхом варіювання для найкращого узгодження теоретичної залежності  $p(T, P_{Zn}, P_{Te})$  з експериментальною ( $E_0 = 4,59$  eB) практично рівна теоретично рахованій величині ( $E_0 = 4,39$  eB).



Рис. 4.3. Залежність концентрації електронів n, дірок p та точкових дефектів [D] від тиску пари цинку  $P_{Zn}$  при двотемпературному відпалі за температури  $T = 1194 \text{ K} (1 - V_{Zn}^0, 2 - V_{Zn}^-, 3 - V_{Zn}^{2-}, 4 - V_{Te}^{2+})$ . Криві розрахунок, точки – експеримент [141].



Рис. 4.4. Залежність концентрації електронів n, дірок p та точкових дефектів [D] від температури при двотемпературному відпалі у парі цинку ( $P_{Te} = 13300\Pi a$ ).  $(1 - V_{Zn}^0, 2 - V_{Zn}^-, 3 - V_{Zn}^{2-}, 4 - V_{Te}^{2+})$ . Криві розрахунок, точки – експеримент [141].



**Рис.4.5.** Залежність концентрації електронів n, дірок p та точкових дефектів [D] від температури при двотемпературному відпалі у парі телуру (P<sub>Zn</sub> = 13300 Па).

 $(1 - V_{Zn}^0, 2 - V_{Zn}^-, 3 - V_{Zn}^{2-}, 4 - V_{Te}^{2+})$ . Криві розрахунок, точки – експеримент

[141].



Рис. 4.6. Залежність концентрації вільних носіїв заряду від температури при двотемпературному відпалі кристалів у парі цинку (♦, P<sub>Zn</sub> = 13300 Па) та парі телуру (■, P<sub>Te</sub> = 13300 Па). Криві розрахунок, точки – експеримент [141].

#### 4.3. Розрахунок області гомогенності кристалів

**4.3.1 Уточнення константи рівноваги реакції атомізації ZnTe.** При розрахунку ліній солідусу сполуки з боку надлишку металу і халькогену

важливе значення має точність визначення константи рівноваги реакції атомізації:

Зважаючи на те, що представлена у літературі константа визначена ще у 1962 році [142], з метою її уточнення було проведено розрахунок, використовуючи нові необхідні для цього термодинамічні параметри (табл. 4.1).

Константа рівноваги К<sub>р</sub> реакції

$$ZnTe(s) = Zn(g) + Te(g)$$
(4.39)

може бути розрахована за рівнянням

$$\operatorname{RTlg}(\mathbf{K}_{\mathrm{P}}) = -\Delta_{\mathrm{g}} \mathbf{G}_{\mathrm{T}}^{0} = -\Delta_{\mathrm{g}} \mathbf{H}_{\mathrm{T}}^{0} + \mathrm{T}\Delta_{\mathrm{g}} \mathbf{S}_{\mathrm{T}}^{0}.$$
(4.40)

де  $\Delta_g G_T^0$  – термодинамічний потенціал утворення речовини в стандартному стані при даній температурі.

Залежність величин  $\Delta_g H_T^0$  і  $\Delta_g S_T^0$  від температури описується наступними рівняннями :

$$\Delta_{g}H_{T}^{0} = \Delta_{g}H_{298}^{0} + \int_{298}^{T} \Delta_{g}C_{p}^{0}dT. \qquad (4.41)$$

$$\Delta_{g} S_{T}^{0} = \Delta_{g} S_{298}^{0} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta_{g} C_{p}^{0}}{T} dT. \qquad (4.42)$$

У випадку, коли телур у парі є у вигляді двоатомних молекул (ZnTe(s) = Zn(g) + 1/2Te<sub>2</sub>(g)), величини  $\Delta_{g}H_{298}^{0}$  і  $\Delta_{g}S_{298}^{0}$  і  $\Delta_{g}c_{p}^{0}$  дорівнюють:

$$\Delta H_{298}^{0} = \frac{1}{2}99,7+130,4-(-115,2) = 295,45 \,(\text{ккал/моль}), \tag{4.43}$$

$$\Delta S_{298}^{0} = \frac{1}{2}222,8 + 83,36 - 161 = 34 (кал/(моль \cdot K)), \qquad (4.44)$$

$$\Delta c_{p,298}^{0} = \frac{1}{2} 35,6 + 20,8 - 46,46 = -7,86(\kappa a \pi / (\text{моль} \cdot \text{K})).$$
(4.45)

Тоді

$$\Delta H_{\rm T} = \Delta H_{298} + \Delta c_{\rm p} \cdot ({\rm T} - 298) = 78790 + (-1,813) \cdot ({\rm T} - 298)({\rm кал / моль})$$
(4.46)

$$\Delta S_{\rm T} = \Delta S_{298} + \Delta c_{\rm p} \cdot \ln \frac{\rm T}{298} = 50,59 + (-1,813) \cdot \ln \frac{\rm T}{298} (\kappa a \pi / \text{ моль} \cdot \rm K)$$
(4.47)

$$\ln\left(K_{p}(T)\right) = -\frac{\Delta H_{T}^{0}}{RT} + \frac{\Delta S_{T}^{0}}{R} =$$
  
=  $-\frac{78790 + 540,274 - 1,813 \cdot T}{1.988 \cdot T} + \frac{50,59 - 1,813(\ln T - \ln 298)}{1.988}$  (4.48)

$$\ln(K_{p}(T)) = -\frac{17330,1}{T} + 11,445 + 2,2428\ln T$$
(4.49)

Максимальні значення тиску:

$$lg(P_{Zn \max}) = -6463, 2 \cdot \frac{1}{T} + 5,5754$$
(4.50)

$$lg(P_{Temax}) = -5896, 4 \cdot \frac{1}{T} + 4,6729$$
(4.51)

а мінімальні:

$$P_{Zn\,min} = \frac{K}{P_{Te\,max}^{1/2}}$$
(4.52)

$$P_{\text{Temin}} = \left(\frac{K}{P_{\text{Znmax}}}\right)^2 \tag{4.53}$$

Використовуючи (4.49) та (4.51-4.52)

$$lg(P_{Znmin}) = lg K - \frac{1}{2} lg P_{Temax} = -\frac{17328.6}{T} + 11,445 - 0,3960 \cdot \ln T$$
  
$$-\frac{1}{2} \cdot (-\frac{5896.4}{T} + 4,6729)$$
(4.54)

$$lg(P_{Temin}) = (lg K)^{2} - (lg P_{Znmax})^{2} = 2 lg K - 2 lg P_{Znmax} =$$
  
= 2 \cdot (-\frac{17328,6}{T} + 11,445 - 0,3960 \cdot ln T) - 2 \cdot (-\frac{6463,2}{T} + 5,5754) (4.55)

#### Таблиця 4.1.

#### Zn ZnTe ΔH,298K, S,298K, Cp,298K, ΔH,298K, S,298K, Ср,298К, kJ/mol J/K\*mol $J/(mol^*K)$ kJ/mol J/K\*mol J/(mol\*K)63,9 $49.71 \pm$ 20.8 130.4[144]\* 161.0[144]\* 82,3 [143] 0.42 [145] [144]\* [143] 64,7 96,2 [143] 49.69 [143] Te [144] $10,980 \pm$ $81.94 \pm$ ΔH,298K, S,298K, Ср,298К, 40,57 [143] 0,020 0.17 [145] kJ/mol J/K\*mol J/(mol\*K) [145] -115,2 35,6 46,69[144]\* 222,8[143]\* 83,36[144]\* 99,7 [143]\* [144]\* [143]\*

#### Термодинамічні параметри ZnTe, Zn, Te

\* – параметри використані для розрахунку константи Кр

На рисунку 4.7 представлено Р-Т діаграму ZnTe. В області максимального тиску парів металу чи халькогену до температури ≈ 1200 К експериментальні  $P_{Zn, max}(1000/T)$ дані були апроксимовані прямими i  $P_{\text{Te. max}}(1000/\text{T}).$ Використовуючи їх аналітичні вирази, а також константу з [142] та розраховану константу (4.54),розрахунок мінімальних проведено значень тисків P<sub>Zn, min</sub>(1000/T) і Р<sub>Te, min</sub>(1000/T), експериментальні дані для яких області температур T < 1200 К відсутні. З рис. 4.7 видно, що в околі температури 1200 К з експериментальними даними краще корелюють залежності P<sub>Zn, min</sub>(1000/T) і P<sub>Te, min</sub>(1000/T) отримані з використанням уточненої константи.



Рис.4.7. Р-Т діаграма цинк телуриду. Точки – експкриментальні дані ( $P_{Zn}$  – ■ [142], ▲ [7];  $P_{Te}$  – ◆ [142], **х**[142]), прямі – розрахунок(1 –  $P_{Zn, max}$ , 2 –  $P_{Te, max}$ , 3 –  $P_{Zn, min}$  (розраховано згідно рівняння (3.52) за константою (3.54) ), 4 –  $P_{Zn, min}$  (розраховано згідно рівняння (3.52) за константою [141] ), 5 –  $P_{Te, min}$ (розраховано згідно рівняння (3.53) за константою [141] ), 6 –  $P_{Te, min}$ (розраховано згідно рівняння (3.53) за константою [141] )

#### 4.3.2. Точкові дефекти і область гомогенності цинк телуриду

На рис. 4.8 наведено розраховану область гомогенності цинк телуриду. До температури 1200 К розрахунок мінімальних значень тиску пари компонентів проводили з використанням констант рівноваги реакції (4.49), а при вищих – лише з використанням експериментальних даних. Видно, що в області насичення металом розрахунок лінії солідусу проведений з використанням константи співпадає з розрахунком у якому використано лише експериментальні дані як у випадку використання константи (4.49), так і константи з [142]. В області насичення телуром співпадання є задовільним лише у випадку використання уточненого значення константи, тоді як використання константи з [142] передбачає більш широку область гомогенності ZnTe.



Рис.4.8. Область гомогенності цинк телуриду.1 – розрахунок з використанням експериментальних значень P<sub>Zn</sub>, P<sub>Te</sub>, 2 – розрахунок з використанням константи (4.49), 3 – розрахунок з використанням експериментальних значень P<sub>Zn</sub>, а P<sub>Te</sub>– розраховано з використанням константи [142], 4 – розрахунок з використанням експериментальних значень P<sub>Te</sub>, а P<sub>Te</sub>– розраховано з використанням константи (4.49), 5 – розрахунок з використанням експериментальних значень P<sub>Te</sub>, а P<sub>Zn</sub> – розраховано з використанням константи (4.49), 5 – розрахунок з використанням експериментальних значень P<sub>Te</sub>, а P<sub>Zn</sub> – розраховано з використанням константи (4.49), 5 – розрахунок з використанням експериментальних значень P<sub>Te</sub>, а P<sub>Zn</sub> – розраховано з використанням константи (4.49), 5 – розрахунок з використанням експериментальних значень P<sub>Te</sub>, а P<sub>Zn</sub> – розраховано з використанням константи (4.49), 5 – розрахунок з використанням експериментальних значень P<sub>Te</sub>, а P<sub>Zn</sub> – розраховано з використанням константи (4.49), 5 – розрахунок з використанням експериментальних значень P<sub>Te</sub>, а P<sub>Zn</sub> – розраховано з використанням константи (4.49), 5 – розрахунок з використанням експериментальних значень P<sub>Te</sub>, а P<sub>Zn</sub> – розраховано з використанням константи (4.49), 5 – розрахунок з використанням експериментальних значень P<sub>Te</sub>, а P<sub>Zn</sub> – розраховано з використанням константи (4.49), 5 – розрахунок з використанням експериментальних значень P<sub>Te</sub>, а P<sub>Zn</sub> – розраховано з використанням константи [142].

При розрахунку концентрацій носіїв заряду за максимального значення тиску парів телуру, як і у випадку розрахунку області гомогенності, використання константи [142] передбачає завищені значення. Використовуючи ж уточнене значення константи, теоретична залежність р (Т) значно краще узгоджується з експериментальною (рис.4.9).

Згідно з отриманими результатами, вся область гомогенності цинк телуриду лежить в області надлишку телуру. Максимальне значення відхилення

від стехіометрії спостерігається при температурі ≈ 1500 К і становить 18,96 см<sup>-3</sup> телуру.



**Рис.4.9.**Залежність концентрації вільних носіїв заряду від температури при двотемпературному відпалі кристалів за максимального тиску пари цинку (♦) та максимального тиску пари телуру (■). Криві розрахунок (суцільні – з використанням константи (3.49), штрихова – з використанням константи [142]), точки – експеримент [141].



**Рис.4. 10** Залежність концентрації електронів n, дірок p та точкових дефектів [D] від температури при двотемпературному відпалікристалів за максимального тиску пари цинку (а) та максимального тиску пари телуру (б). $(1 - V_{Zn}^0, 2 - V_{Zn}^-, 3 - V_{Zn}^{2-}, 4 - V_{Te}^{2+})$ . Криві розрахунок (з використанням константи (4.37)), точки – експеримент [141].

Домінуючими дефектами у кристалах при їх відпалі за максимального тиску пари цинку, як і при відпалі за тиску  $P_{Zn} = 13300$  Па, є двократно йонізовані вакансії цинку, а за максимального тиску пари телуру, як і при відпалі за тиску  $P_{Te} = 13300$  Па – однократно йонізовані вакансії цинку.

При використанні для розрахунку концентрацій точкових дефектів за  $P_{Zn,max}$ константи (4.49) та [142] отримані результати практично не відрізняються між собою. У випадку ж розрахунку концентрацій точкових дефектів за умов  $P_{Te,max}$  при використанні константи з [142], (рис.4.10) концентрації нейтральних та однократно йонізованих дефектів є більшими, ніж у випадку використання константи (4.54), що й зумовлює вищі концентрації носіїв та більш широку область гомогенності з боку насичення халькогену.



**Рис.4.** 11 Залежність концентрації електронів n, дірок p та точкових дефектів [D] від температури при двотемпературному відпалікристалів за максимального тиску пари цинку (а) та максимального тиску пари телуру (б). $(1 - V_{Zn}^0, 2 - V_{Zn}^-, 3 - V_{Zn}^{2-}, 4 - V_{Te}^{2+})$ . Криві розрахунок (з використанням константи [142]), точки – експеримент [141].

#### 4.4.1 Квантові точки ZnSe синтезовані у матриці вуглецю.

В останні роки оптичні дослідження квантових точок, елементарного напівпровідника, часто зазначені як "штучні атоми", відкрили нове поле основних фізичних досліджень. На відміну від "справжніх" атомів або молекул, унікальною рисою квантових точок твердого тіла є утворення екситонів Ван'є, що забезпечує експериментальний доступ як до кулонівської, так і електроннодіркової (e-h), обмінної взаємодії в тривимірних замкнутих твердотільних системах. Тому, напівпровідникові квантові точки з розмірами, меншими чи співмірними з радіусом екситону Бора, можуть розглядатися як модельна система для вивчення впливу кулонівської та обмінної взаємодії на оптичні властивості нульвимірних екситонів та екситонних комплексів [146-147].

Квантове утримання як електрона, так і дірки у всіх трьох напрямках збільшення ефективної забороненої зони призводить до матеріалу 3i зменшенням розміру кристалу. Отже, оптичне поглинання та випромінювання КТ зміщуються в область вищих енергій, так званий синій зсув, оскільки розмір точок зменшується. Хімічно синтезовані наноструктури мають фундаментальне значення завдяки їх унікальним властивостям, що залежать від розмірів та їх потенційним застосуванням ЯК будівельних блоків у наноелектроніці, нанооптиці, наносенсорах.

Для реалізації КТ ZnSe з високою квантовою ефективністю розроблено кілька методів, що включають хімічно підготовлені КТ вбудовані в матрицю [148]. Властивості КТ значною мірою залежать від розмірів і форми матеріалів, що потребує керованого синтезу цих функціональних матеріалів. Тому пропонується використовувати отриманий нами нанопористий вуглець з сировини рослинного походження в якості матриці наноточок напівпровідника, який є хімічно інертним для більшості лугів і кислот, і в якому можна контрольовано отримувати необхідні розміри пор для впровадження КТ.

Квантові точки ZnSe є ключовими об'єктами наукових досліджень, із-за їх унікальних оптико-електронних властивостей. Це прямозонний широкозонний напівпровідник з шириною забороненої зони 2,70 eB. Квантові точки на основі ZnSe мають багато застосування в різних областях, зокрема, таких як сонячні елементи, сцинтилятори, діоди Шотткі та ін.

Квантові точки ZnSe синтезували за наступною методикою. Отриманий етиленгліколю та гідразину гідрату v леіонізованій розчин. воді у співвідношенні 6: 3: 1 розділяли на 80 мл і 20 мл. Синтезовано три серії зразків, що мають різне співвідношення між вмістом ацетату цинку і селеном. У відокремлені 20 мл розчину додавали 0,4 г селену, в інших 80 мл змішували безводний ацетат цинку 0,6 г. Обидва розчини змішували і кип'ятили зі зворотним холодильником при температурі 95 °C протягом 8 годин. Після закінчення реакції жовтуватий осад збирали центрифугою і кілька разів промивали етанолом та деіонізованою водою. Зібраний осад витримували для сушіння в печі при температурі 50 °С протягом 6 годин.

Отриманні КТ ZnSe в подальшому синтезували у вуглецевій матриці для отримання комплексу «ZnSe-C». Для синтезу даного комплексу використовували 0,8 г желатину, 0,8 г вуглецю та 50 мл дистильованої води, отриману суміш нагрівали до температури 200°С та витримували протягом 3 годин, з подальшим природнім охолодженням до кімнатної температури. Після чого додавали 1,48 г ZnSe, ретельно перемішували, нагрівали до температури 200°С та витримували протягом 2,5 годин. Центрифугування 1600 об/хв. протягом 30 хв, отриманий матеріал висушували протягом 14 годин, при температурі 74°С.

#### 4.4.2 Оптичні властивості квантових точок ZnSe/C

Оптичні властивості КТ ZnSe характеризуються поглинанням ультрафіолетового випромінювання, результат показаний на рис.4.12, а також залежать від розмірів та форми КТ.

На рис. 4.12 представлені спектри ФЛ, виміряні при різних довжинах хвиль збудження при кімнатній температурі (T = 300 K) та низькій щільності збудження. При збудженні з  $\lambda$  = 488 нм спостерігається одинична інтенсивна смуга ФЛ, центрована при  $\lambda$  = 643 нм (1.928 eB), яка має форму лінії ближньої гаусівської. Враховуючи, що щільність енергетичної зони загалом ZnSe при кімнатній температурі становить 2,7 eB (459 нм), емісія ФЛ спектрально

зміщена в сторону зменшення енергії (червоне зміщення) на 0,772 eВ. Це значне червоне зміщення дає змогу віднести цю ФЛ до глибоких центрів. Раніше така ФЛ спостерігались в нанонитках ZnSe, нанорізонах ZnSe.



**Рис.4.12.** Спектри фотолюмінесценції та фотолюмінесцентного збудження квантових точок ZnSe у HBM серії С<sub>A</sub>.

Показано, що таке глибинне випромінювання сильно залежить від інтенсивності збудження та температури. Форма лінії перетворюється на багатогранну структуру, яка виникає внаслідок насичення стану (ДД) від глибшого до меншого енергетичного рівня в нанорибках ZnSe. Такий механізм може бути актуальним і для структури ZnSe/C. Щоб отримати більше інформації про походження випромінювання  $\lambda = 643$  нм, спектр збудження ФЛ був записаний при  $\lambda = 643$  нм. і при кімнатній температурі. Як видно з рис.4.12, має місце сильний резонанс при  $\lambda = 466$  нм. Проте, енергія зв'язування екситону в ZnSe становить ~ 14 меВ, при кімнатній температурі екситони будуть дисоційовані. З другого боку, ми не бачимо будь-якої зонної емісії на рис.4.12.

Таким чином, пік біля краю смуги в спектрі збудження може бути призначений для найбільшої ефективності передачі фотогенерованих носіїв у корельованих ділянках піддіапазону (близько 34 меВ нижче зони провідності ZnSe) у глибині центральних станів. З рисунка 4.12 також видно, що зміна довжини хвилі збудження практично не зміщує положення максимуму ФЛ, і тільки ця коротка довжина хвилі у зоні ФЛ слабо реагує на цю зміну.

Спектри комбінаційного розсіяння світла отримані при кімнатній температурі для зразків ZnSe/C виміряні при  $\lambda = 488$  нм дозволяють оцінти їх вигляд для KT ZnSe у вуглецевій матриці, та розглянути окремо всі складові зразків «ZnSe-C» (рис. 4.13), а саме 1- ZnSe; 2,3 – ZnSe/C; 4 – вуглецева матриця.



**Рис.4.13.** Спектри комбінаційного розсіяння світла квантових точок ZnSe у HBM серії C<sub>A</sub>. 1-ZnSe, 2,3-ZnSe/C, 4-вуглецева матриця.

При вивченні трьохкомпонентного зразка, такого як комплекс "ZnSe-C", за допомогою комбінаційної спектроскопії важливо враховувати відносну поляризацію кожного компонента, а саме 1- ZnSe; 2, 3 – ZnSe/C; 4 – вуглецева матриця. Р-зв'язки, утворені sp<sup>2</sup>-гібридизованими атомами вуглецю, є більш поляризуючими, ніж σ-зв'язок, утворена sp<sup>3</sup>-гібридизованим вуглецем, і тому мають більш великий поперечний перетин Раману. При використанні видимих лазерів для збудження р-стани резонансно посилюються, тоді як  $\sigma$ -стани не посилюються. В результаті видимий спектр раманів вмісту sp<sup>3</sup> переважає сигнал sp<sup>2</sup>. Визначення вмісту sp<sup>3</sup>-зв'язків у досліджуваних зразках відіграє ключову роль, оскільки кількість sp<sup>3</sup>-зв'язків істотно впливає на фізичні властивості КТ.

Для встановлення велечини відношення sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>-зв'язків широко використовується комбінаційне розсіяння з різними довжинами хвиль збудження, зокрема видимими  $\lambda = 514$  нм і УФ  $\lambda = 266$  нм. Раманівська спектроскопія у видимому діапазоні довжин хвиль збудження (514 нм) більш чутлива до sp<sup>2</sup>-зв'язків, ніж до sp<sup>3</sup>, оскільки фотони у видимому діапазоні резонансно посилюють  $\pi$ -стан, утворені sp<sup>2</sup>-гібридизованими атомами вуглецю, а не  $\sigma$ -станів, утворених sp<sup>3</sup> -гібридизованим вуглецем [149].

Спектр КРС у видимому діапазоні довжин хвиль характеризується двома спектральними сигналами: D-піком, який є дихальним режимом симетрії  $A_{1g}$ , і G-піком, що відповідає симетрії  $E_{2g}$  [150]. У комбінаційній спектроскопії з УФдіапазоном хвиль збудження (266 нм) і вищих енергій фотонів, і  $\pi$ -стани, і  $\sigma$ стан ефективно збуджуються. Як видно з рис.4.13 спектри, отримані при видимому діапазоні збудження, для вуглецевої матриці містять смугу з центром навколо 1650 см<sup>-1</sup> (G-пік) і смугу розташовану на 1350 см<sup>-1</sup> (D-пік). Метод КРС дає можливість отримати більш розгорнуту інформацію про внутрішню структуру вуглецевих кульок. Великі значення G-піку, отримані для довжини хвилі  $\lambda = 514$  нм, свідчать про те, що наші КТ синтезовані у вуглецевій матриці мають високий вміст sp<sup>3</sup>-зв'язків.

Для вивчення фононних мод, досліджено вимірювання раманівського розсіювання КТ ZnSe/C. У спектрах ZnSe чітко спостерігаються чотири піки при 150 см<sup>-1</sup>, 170 см<sup>-1</sup>, 280 см<sup>-1</sup> і 470 см<sup>-1</sup>. Загалом спостерігаються поздовжні оптичні (LO) і поперечні оптичні (TO) фонони поряд з поверхневими модами в полярних нанокристалах спектрами КРС. LO та TO режими спостерігаються одночасно тільки у випадково орієнтованих наночастинках.

Резонансні раманові спектри наночастинок ZnSe дають смугу за рахунок поздовжніх оптичних (LO) фононів при 280 см<sup>-1</sup> (LO), 470 см<sup>-1</sup> (2LO). Встановлено, що частота мод зміщується внаслідок квантово-розмірного ефекту. Поперечний оптичний (TO) фонон спостерігається при 170 см<sup>-1</sup> та 2TO при 150 см<sup>-1</sup> і його положення інваріантне до зменшення розміру частинок, оскільки крива дисперсії для фононної гілки TO майже плоска.

Спектр комбінаційного розсіяння КТ ZnSe (синього кольору) показує два чітко визначених піки при 170 і 280 см<sup>-1</sup>, які можуть бути віднесені до фононних режимів TO і LO ZnSe. Дефекти в кристалічній структурі ZnSe можуть призводити до збурень в системі, це як наслідок призводить до збільшення щільності фононних станів. Фононні процеси, близько 100 см<sup>-1</sup> в ZnSe спостерігаються внаслідок високої щільності станів при цих енергіях на краю зони Бріллюена [151]. Інший внесок у розширення раманівських піків розподіл фононних енергій в ансамблі КТ, на фононні енергії також впливають міжфазні деформації, форма та розмір КТ.

Методом термодинамічних потенціалів досліджено дефектну підсистему кристалів ZnTe в умовах двотемпературного відпалу у парі компонентів. Розраховано концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду в залежності від температури відпалу T та парціального тиску пари компонентів  $P_{Zn, Te}$ .

Дослідження оптичних властивостей КТ ZnSe/C показали, що максимуми спектрів ФЛ зміщені в сторону довгих хвиль (червоне зміщення). Це істотне зміщення дає змогу віднести цю ФЛ до глибоких центрів. Показано, що таке глибинне випромінювання сильно залежить від інтенсивності збудження та температури.

#### Література до розділу

132-151.

#### Основні результати та висновки

1. Розроблено спосіб отримання НВМ шляхом карбонізації вихідної сировини рослинного походження з наступною термохімічною активацією з метою отримання пористого вуглецю, придатного для інкорпорації КТ CdS в його матрицю. Показано, що термохімічна активація дозволяє отримати HBM з питомою площею поверхні 1100 м<sup>2</sup>/г, сумарним об'ємом 0,5 см<sup>3</sup>/г. Досліджено питому електропровідність вуглецевих матеріалів серії зразків C1, C2, C3. Збільшення провідності, очевидно, зумовлене активацією поверхневих позицій вуглецю (дефекти, тріщини чи інші поверхневі утворення). Попри те, основними в реалізації такого типу провідності є пори певного розміру, зокрема мезопори та мікропори. Для вуглецю серії C2 зафіксоване максимальне збільшення провідності при збільшенні частоти (провідність зростає практично на половину за найвищої частоти в порівнянні з провідністю при частоті 0,01 Гц).

2. Методом термохімічної обробки отримано пористий вуглецевий матеріал, в якому пори розміром 5-15 нм становлять 15 %. Показано, що в транспортних порах вуглецю можливий синтез квантових точок CdS, розміри яких знаходяться в межах 7-8 нм. Раман спектроскопія і люмінесцентне свічення квантових точок CdS, інкорпорованих у вказані пори, вказують на стабільність їх властивостей.

3. Вперше отримано КТ ZnSe у вуглецевій матриці. Представлені оптичні дослідження комплексу «ZnSe-C» вказують на те, що максимуми спектрів ФЛ зміщені в сторону довгих хвиль (червоне зміщення). Це істотне зміщення дає змогу віднести цю ФЛ до глибоких центрів. Показано, що таке глибинне випромінювання сильно залежить від інтенсивності збудження та температури. Форма лінії перетворюється на багатогранну структуру, яка виникає внаслідок насичення стану дефектів домішок від глибшого до меншого енергетичного рівня для структури ZnSe/C.

4. Встановлено, що домінуючими дефектами у кристалах ZnTe при їх відпалі за температури T >1000 К та максимального тиску пари цинку, як і при відпалі за тиску  $P_{Zn} = 13300$  Па, є двократно йонізовані вакансії цинку, а за максимального тиску пари телуру, як і при відпалі за тиску  $P_{Te} = 13300$  Па, – однократно йонізовані вакансії цинку. Область гомогенності цинк телуриду розміщена в області надлишку телуру, а максимальне значення відхилення від стехіометрії становить 18,96 см<sup>-3</sup> при температурі ≈ 1500 К.

5. Вперше методом термодинамічних потенціалів досліджено дефектну підсистему кристалів ZnTe в умовах двотемпературного відпалу у парі компонентів. Розраховано концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду в залежності від температури відпалу T та парціального тиску пари компонентів P<sub>Zn,Te</sub>. Показано, що точкові дефекти, утворені в результаті порушення періодичності в розташуванні атомів мають суттєвий вплив на параметри напівпровідникових кристалів, зокрема, оптичні, електричні, термодинамічні. Вказані дефекти є глибокими центрами, що відображено на спектрах ФЛ.

6. Встановлені технологічні умови отримання ВКТ, при яких спектр ΦЛ є суперпозицією двох джерел випромінювальної рекомбінації. Перебудована флуоресцентна емісія вуглецевих квантових точок може бути досягнута або шляхом контролю розміру домену sp<sup>2</sup>-кон'югації або модифікації хімічних груп, утворених на поверхні ВКТ. Показано, що у короткохвильовій області реєструється смуга, зумовлена екситонним механізмом рекомбінації, тоді як у довгохвильовій області вона пов'язана станом дефектів. Кінетика згасання ФЛ не є строго експоненційною, що свідчить про розподілений характер згасання від окремих емітерів.

### ПЕРЕЛІК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

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

nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodotsas an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu (II) ions. Adv. Mater. 2012. V. 24, № 15. P. 2037–2041.

- 11 Qiao Z. A., Huo Q., M. Chi, Veith G. M., Binder A. J., and Dai S. A "ship-ina-bottle" approach to synthesis of polymer dots@silica or polymer dots@carbon core-shell nanospheres. Adv. Mater. 2012. V. 24, № 45. P. 6017–6021.
- 12 Qu D., Zheng M., Zhang L., Zhao H., Xie Z., Jing X., Haddad R. E., Fan H., and Sun Z. Formation mechanism and optimization of highly luminescent Ndoped graphene quantum dots. Sci. Rep. 2014. V.4. P. 5294.
- 13 Wang L., Zhu S.-J., Wang H.-Y., Qu S.-N., Zhang Y.-L., Zhang J.-H., Chen Q.-D., Xu H.-L., Han W., Yang B., and Sun H.-B. Common origin of green luminescence in carbon nanodots and graphene quantum dots. ACS Nano. 2014. V.8, № 3. P. 2541–2547.
- 14 Chang K., Liu Z., Chen H., Sheng L., Zhang S. X., Chiu D. T., Yin S., Wu C., and Qin W. Conjugated polymer dots for ultra-stable full-color fluorescence patterning. Small. 2014. V.10, № 21. P. 4270–4275.
- 15 Sun C., Zhang Y., Sun K., Reckmeier C., Zhang T., Zhang X., Zhao J., Wu C., Yu W. W., and Rogach A. L. Combination of carbon dot and polymer dot phosphors for white light-emitting diodes. Nanoscale. 2015. V.7, № 28. P. 12045–12050.
- 16 Baker S. N. and Baker G. A. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2010. V.49, № 38. P. 6726–6744.
- 17 Li H., Kang Z., Liu Y., and Lee S.-T. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. J. Mater. Chem. 2012. V. 22, № 46. P. 24230–24253.
- Wang Y. and Hu A., "Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices. 2014. V. 2, № 34. P. 6921–6939.
- 19 Kargbo O., Jin Y., and Ding S.-N. Recent advances in luminescent carbon dots. Curr. Anal. Chem. 2014. V.11, № 1. P. 4 –21.

- 20 Zhao Q. L., Zhang Z. L., Huang B. H., Peng J., Zhang M., and Pang D. W. Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite. Chem. Commun. (Camb.). 2008. V. 41. P. 5116 -5118.
- 21 Wang X., Qu K., Xu B., Ren J., and Qu X. Microwave assisted one-step green synthesis of cell-permeable multicolor photoluminescent carbon dots without surface passivation reagents. J. Mater. Chem. 2011. V.21, № 8. P. 2445–2450.
- Liu W., Li C., Ren Y., Sun X., Pan W., Li Y., Wang J. and Wang W. J. Mater.Chem. B. 2016. V.4. P. 5772.
- 23 Yu H., Shi R., Zhao Y., Waterhouse G. I. N., Wu L.-Z., Tung C.-H. and Zhang T. Adv. Mater. 2016. DOI: 10.1002/adma. 20160258.
- 24 Baker S. N. and Baker G. A. Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 6726.
- Yang G. A., Wang X., Wang H., Lu F., Luo P. G., Cao L., Meziani M. J., Liu J.-H., Liu Y., Chen M., Huang Y. and Sun Y.-P. J. Phys. Chem. C. 2009. V.113. P. 18110.
- Yang S.-T., Cao L., Luo P.G., Lu F., Wang X., Wang H., Meziani M. J., Liu Y., Qi G. and Sun Y.-P. J. Am. Chem. Soc. 2009. V.131. P.11308.
- 27 Yuan C., Liu B., Liu F., Han M.-Y. and Zhang Z. Anal. Chem. 2014. V. 86.P.1123.
- 28 Wang M., Cao L., Lu F., Meziani M. J., Li H., Qi G., Zhou B., Harruff B. A., Kermarrec F. and Sun Y.-P. Chem. Commun. 2009. P. 3774.
- 29 Lin L. X., Zhang S. W. Creating high yield water soluble luminescent graphene quantum dots via exfoliating and disintegrating carbon nanotubes and graphite flakes. Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 10177–10179.
- 30 Shoujun Zhu, Yubin Song, Xiaohuan Zhao, Jieren Shao, Junhu Zhang, and Bai Yang The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymerdots): Current state and future perspective. Nano Research 2015. V. 8, № 2. P. 355–38148.
- Nie H., Li M. J., Li Q. S., Liang, S. J., Tan Y. Y., Sheng L., Shi, W., Zhang S.X.-A. Carbon dots with continuously tunable full-color emission and their

application in ratiometric pH sensing. Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 3104–3112.

- 32 Bottini M.; Balasubramanian C.; Dawson M. I.; Bergamaschi A.; Bellucci S.; Mustelin T. Isolation and characterization of fluorescent nanoparticles from pristine and oxidized electric arc-produced single-walled carbon nanotubes. J. Phys.Chem. B 2006. V.110. P. 831–836.
- Li H., He X., Kang Z., Huang H., Liu Y., Liu J., Lian S., Tsang C. H. A.,Yang X. and Lee S.-T. Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V.49. P. 4430.
- 34 Ma Z., Zhang Y.-L., Wang L., Ming H., Li H., Zhang X., Wang F., Liu Y., Kang Z. and Lee S.-T. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. P. 5080.
- 35 Bourlinos A. B., Stassinopoulos A., Anglos D., Zboril R., Karakassides M. and Giannelis E. P. Small. 2008. V. 4. P. 455.
- Hola K., Bourlinos A. B., Kozak O., Berka K., Siskova K. M., Havrdova M.,
  Tucek J., Safarova K., Otyepka M., Giannelis E. P. and Zboril R. Carbon.
  2014. V. 70. P. 279.
- Sun Y.-P., Wang X., Lu F., Cao L., Meziani M. J., Luo P. G., Gu L. and Veca
   L. M. J. Phys. Chem. C. 2008. V.112. P. 18295.
- 38 Hu S.-L., Niu K.-Y., Sun J., Yang J., Zhao N.-Q. and Du X.-W. J. Mater. Chem. 2009. V.19. P. 484.
- Bao M., Zhang Z. L., Tian Z. Q., Zhang L., Liu C., Lin Y., Qi B. and Pang D.
   W. Adv. Mater. 2011. V.23. P. 5801.
- 40 Zhu S., Meng Q., Wang L., Zhang J., Song M, Jin H., Zhang K., Sun H., Wang H. and Yang B. Angew. Chem. 2013. V. 125. P. 4045.
- 41 Shang J. Z., Ma L., Li J. W., Ai W., Yu T., Gurzadyan G. G. The origin of fluorescence from graphene oxide. Sci. Rep. 2012. V.2. P. 792.
- 42 Park Y., Yoo J., Lim B., Kwon W. and Rhee S.-W. J. Mater. Chem. A. 2016.V.4. P.11582.
- Qian, J., Wang, D., Cai F.-H., Xi W., Peng, L., Zhu Z.-F., He H., Hu M.-L.,
  He S. L. Observation of multiphoton-induced fluorescence from graphene oxide nanoparticles and applications in in vivo functional bioimaging. Angew.
Chem. Int. Ed. 2012. V.51. P.10570–10575.

- Chien C.-T., Li S.-S., Lai W.-J., Yeh Y.-C.; Chen H.-A., Chen, I.-S.; Chen, L.-C.; Chen, K.-H.; Nemoto, T.; Isoda, S. et al. Tunable photoluminescence from graphene oxide. Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V.51. P. 6662–6666.
- 45 Zhang R. Q., Bertran E. and Lee S. T. Diamond Relat. Mater. 1998. V.7. P.1663.
- 46 Sudolska M., Dubecky M., Sarkar S., Reckmeier C. J., Zboril R., Rogach A. L., and Otyepka M. "Nature of absorption bands in oxygen-functionalized graphitic carbon dots" J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119, № 23. P. 13369–13373.
- 47 Ming H., Ma Z., Liu Y., Pan K., Yu H., Wang F. and Kang Z. Dalton Trans.2012. V.41. P. 9526.
- Reckmeier C. J., Schneider J., Susha A. S., and Rogach A. L. Luminescent colloidal carbon dots: optical properties and effects of doping [Invited]. Nanomaterials. 2015. V.24, № 2.
- 49 Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. Solid State Commun. 2007. V. 143, № 1–2. P. 47–57.
- 50 Dong Y., Pang H., Yang H. B., Guo M, Shao J., Chi Y., Li C. M., and Yu T. Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2013. V. 52, № 30. P. 7800–7804.
- 51 Hu S.-L., Niu K.-Y., Sun J., Yang J., Zhao N.-Q. and Du X.-W. J. Mater. Chem. 2009. V.19. P. 484.
- 52 Ding H., Yu S.-B., Wei J.-S. and Xiong H.-M. ACS Nano. 2016. V.10. P. 484.
- 53 Baker S. N. and Baker G. A. Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V.49. P. 6726.
- 54 Gokus T., Nair R., Bonetti A., Bohmler M., Lombardo A., Novoselov K., Geim A., Ferrari A. and Hartschuh A. ACS Nano. 2009. V. 3. P. 3963.
- 55 Alexander P.D. and Mariia O.D. Methods Appl. Fluoresc. 2013. V.1. P. 042001.

- 56 Cao L., Meziani M. J., Sahu S. and Sun Y.-P. Acc. Chem. Res. 2013. V.46. P.171.
- Sun Y.-P., Zhou B., Lin Y., Wang W., Fernando K. A. S., Pathak P., Meziani M. J., Harruff B. A., Wang X., Wang H., Luo M, Yang H., Kose M. E., Chen B., Veca L. M. and Xie S.-Y. Quantum sized Carbon Dots for Bright and Colorful J. Am. Chem. Soc. 2006. V.128. P. 7756.
- 58 Wang Ru, Kang-Qiang Lu, Tang Zi-Rong and Xu Yi-Jun. Recent progress on carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis. Journal of Materials Chemistry A. 2013. № 1. P. 1-19.
- 59 Tang L.B., Ji R. B., Teng, K. S., Lau S. P. Size-dependent structural and optical characteristics of glucose-derived graphene quantum dots. Part. Part. Syst. Charact. 2013. V. 30. P.523–531.
- 60 Li H. T.; He X. D.; Kang, Z. H.; Huang H.;and all. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photo-catalyst design. J.Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V.49.P. 4430–4434.
- Barati A., Shamsipur M. and Abdollahi H. J. Iran. Chem. Soc. 2014. V.12. P.441.
- John F. Callan, Francisco M.Raymo. Technology and Commercial Applications Quantum Dot Sensors. International Standard Book Number-13. 2013.
- 63 Васильев Р., Дирин Д. Квантовые точки: синтез, свойства, применение ФНМ. Москва. 2007.
- 64 Klimov V. Semiconductor and metal nanocrystals. Marcel Dekker Inc. New York. 2004.
- 65 Gaponenko S.V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystal University Press Cambridge. 1998.
- Klimov V.I., Ivanov S.A., Nanda J., Achermann M., Bezel I., McGuire J.A.,
   Piryatinski A., Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals.
   Nature. 2007. V. 447. P. 441-446
- 67 Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и

свойства. Монография. Екатеринбург: УрО РАН. 1998.

- 68 Majumder M., Karan S., Mallik B. Study of steady state and time resolved photoluminescence of thiol capped CdS nanocrystalline powders dispersed in N, N-dimethyl for mamide. Journal of Luminescence. 2011. V.131. P. 2792.
- 69 Unni C., Philip D., Smitha S.L., Nissamudeen K.M., Gopchandran K.G. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2009. V.72. P. 827.
- 70 Бардашевська С.Д., Будзуляк І.М., Будзуляк С.І. Напівпровідникові квантові точки, як матеріали для лазерів на їх основі. Фізика і хімія твердого тіла. 2017. Т.19, №2. С.113-129.
- 71 Васильев Р.Б., Дирин Д.Н., Гаськов А.М. Успехи химии. 2011.V. 80,
   № 12. Р. 1190.
- 72 Mastai Y. and Hodes G. J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 2685.
- 73 Masumoto Y., Sonobe K. Phys. Rev. 1997. V. 56. P. 9734.
- 74 Kapitonov A.M., Stupak A.P., Gaponenko S.V. et al. J. Phys. Chem. 1999.V. 103. P. 10109.
- 75 Ekimov A.I. and Onushchenko A.A. Sov. Phys.-Semiconductors. 1982.V. 16. P. 775.
- Murray C.B., Norris D.J., and Bawendi M.G. J. Am.Chem. Soc. 1993. V. 115.P. 8706.
- Xuan T., Liu J., Xie R., Li V, Sun Z. Chemistry of Materials. 2015. V. 27,
   № 4. P. 1187.
- 78 Uddin A., Teo C.C. Fabrication of high efficient organic/CdSe quantum dots hybrid OLEDs by spin-coating method, SPIE Proceedings. Organic Photonic Materials and Devices XV. 2013. 8622, 86220X.
- 79 Витухновский А.Г., Ващенко А.А., Бычковский Д.Н., Дирин Д.Н., Тананаев П.Н, Вакштейн М.С., Коржонов Д.А. Физика и техника полупроводников. 2013. V. 47, № 12. Р. 1591.
- 80 Сторонський О.В., Міца В.М. Фізика і техологія нанообєктів. Курс лекцій. Частина 1. Ужгородський національний університет. Ужгород.

2009.

- 81 Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Успехи химии. 2000. Т. 69, №11. С. 995.
- Ivanov S.A., Piryatinski A., Nanda J., Tretiak S., Zavadil K.R., Wallace W.O.,
   Werder D., Klimov V.I. J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129, № 38. P. 11708.
- Mekis I., Talapin D.V., Kornowski A., Haase M., Weller H. J. Phys. Chem.
  2003. V 107. P. 7454 –7462.
- 84 Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Издательство СО РАН. 2002.
- 85 Bullen C.R., Mulvaney P.V. Nanoletters. 2004. V. 4, № 12. P. 2303.
- 86 O'Brien Paul, and Pickett Nigel L. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives. Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 3843-3858.
- 87 Chestnoy N., Harris T. D., Hull R., Brus L. E. J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P.
   3393.
- 88 Peng X., Wilson T. E., Alivisatos A. P., Schultz P. G. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997. V. 36. P. 145.
- 89 Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Мир. 1984. С. 310.
- 90 Horvath G, Kawazoe .Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. J. of Chemical Engineering of Japan. 1983. V. 16, № 5. P. 470–475.
- 91 Неймарк И. Е. Адсорбция и пористость. Наука. 1976. С. 27-34.
- 92 Brunauer S., Emmett M, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society. 1938. V. 60, № 2. P. 309-319.
- 93 NOVA operating manual. «Quantachrome Instruments». 2010.
- 94 Джейкобс П., Томпкинс М. Поверхность твердых тел. Химия твердого состояния. 1961. С. 125–166.
- 95 Дубинин М. М., Радушкевич Л. В. К вопросу об уравнении

характеристической кривой для активных углей. Доклады АН СССР. 1947. Т. 55, № 4. С. 331–334.

- 96 Тарасевич М. Р., Сереженко Е. Д., Дрибинский А. В., Шулепов С. В. Потенциодинамические исследования на углеродных образцах с разной температурой обрабтки. Электрохимия. 1986. Т. 22, № 2. С. 188–192.
- 97 Горлов В.А., Погортина Л. А., Шилекова С. Е., Федосеев С.Д. Применение потенциодинамических кривих для оценки окислительновосстановительных свойств поверхности углеродных адсорбентов. Известие АН СССР серия химическая. 1990. № 3. С. 713–720.
- 98 Кардона М. Рассеяние света в твердых телах. 1979.
- 99 Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- 100 Nasieka Yu.M., Bardashevska S.D., Budzuliak I.M., Budzuliak S.I., Stubrov Yu.Iu. Structural phase transformations mixture of paraffin and carbon nanoparticles.XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем. Івано-Франківськ, 15-20 травня, 2017, Україна. C.106.
- Yang S.-T., Wang X., Wang M, Lu F., Luo P. G., Cao L., Meziani M. J., Liu J.-H., Liu M, Chen M, Huang Y. and Sun Y.-P. J. Phys. Chem. 2009. V.113, Nº 24, P.18110.24.
- 102 Brunanue S. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. American Chemical Society. 1983. V. 60, № 2. P. 309-319.
- 103 Киселев А.В. Поверхносние явления. Адсорбция. Химия. 1969. С. 435.
- 104 Nova operating manul. Quantachrome Instruments. 2010. P. 90.
- 105 Плаченов Т.Г. Порометрия. Химия. 1988. С.176.
- 106 Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Мандзюк В.І., Кузишин М.М. Пориста структура вуглецю, активованого калій гідроксидом. Всеукраїнська конференція «Хімія, фізика та нанотехнологія поверхні». 2013. С.135.
- 107 Welsher K., Liu Z., Sherlock S. P., Robinson J. T., Chen Z., Daranciang D.,

Dai H. J. A route to brightly fluorescent carbon nanotubes for near-infrared imaging in mice. Nat. Nanotechol. 2009. № 4. P. 773–780.

- 108 Zhu S. J., Tang S. J., Zhang J. H., Yang B. Control the size and surface chemistry of graphene for the rising fluorescent materials. Chem. Commun. 2012. № 48. P. 4527–4539.
- 109 Бардашевська С.Д., Будзуляк І.М., Будзуляк С.І., Рачій Б.І., Ільницький Р.В., Кульчицький Б.Н., Старчук Ю.Ю. Методика отримання та дослідження оптичних властивостей вуглецевих квантових точок. Фізика і хімія твердого тіла. 2018. Т.19, №3. С.226-229.
- 110 Li L. L., Wu G. H., Yang G. H., Peng J., Zhao J. W., Zhu J.-J. Focusing on luminescent graphene quantum dots: Current status and future perspectives. Nanoscale 2013. № 5. P. 4015–4039.
- 111 Qiao Z.-A., Wang Y. F., Gao Y., Li H. W., Dai T. Y., Liu Y. L., Huo Q. S. Commercially activated carbon as the source for producing multicolor photoluminescent carbon dots by chemical oxidation. Chem. Commun. 2010. № 46. P. 8812–8814.
- Wang H., Pilon L. Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances. Electrochimica Acta. 2012.
   V. 64. P. 130–139.
- Ardizzone S., Fregonara G., Trasatti S. "Inner" and "outer" active surface of RuO<sub>2</sub> electrodes. Electrochimica Acta. 1990. V. 35. P.263–267.
- Alivisatos A.P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nano crystals. J. Phys. Chem. 1996. V. 100, № 31. P. 13226–13239.
- Alivisatos A.P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots.
   Science. 1996. V. 271, №5251. P. 933–937.
- 116 Brus L.E. Electron–electron and electron–hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the low estexcited electronic state. J. Chem. Phys. 1984. V 80. P. 4403–4409.
- 117 Colvin V. L., Alivisatos A. P., Tobin J. G. SuperlatticesMicrostruct. Phys. Rev. Lett. 1991. V 66. P. 2786.

- Goldstein A. N., Echer C. M., Alivisatos A. P. Science. 1992. V.256. P.1425– 1427.
- 119 Бардашевська С.Д., Будзуляк І.М., Будзуляк С.І., Рачій М. Оптичні властивості квантових точок CdS, синтезованих у вуглецевій матриці. Журнал нано- та електронної фізики. 2018. Т.10, №6. 06024(5сс).
- Huynh W.V., Dittmer J.J., Alivisatos A.P. Hybrid nanorod-polymer solarcells.
   Science. 2002. V. 295. № 5564. P. 2425–2427.
- Brus L.E. Quantum crystallites and nonlinearoptics. Appl. Phys. A: Mater.Sci. Process. 1991. V. 53. № 2283. P.465–474.
- 122 Burova L. I., Pelukhov D. I., Eliseev A. A. Preparation and properties of ZnO nano particles in the mesoporous silicamatrix. Superlattices and Microstructures. 2006. V.39. P. 257-266.
- 123 Shvets R.Ya., Grygorchak I.I., Borysyuk A.K., Shvachko S.G., Kondyr A.I., Baluk V.I., Kurepa A.S., and B.I. Rachiy. New Nanoporous Biocarbons with Ironand Silicon Impurities: Synthesis, Properties, and Application to Supercapacitors. Physics of the Solid State. 2014. V. 56, №.10. P. 2021– 2027.
- 124 Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический імпеданс. Наука. 1991. С. 336.
- 125 Bobnar V., Lunkenheimer P., Paraskevopoulos M., Loidl A. Separation of gra effects and in trinsic in boundary properties in perovskite-like Gd0.6Y0.4BaCo2O5.5 using dielectric high-frequency spectroscopy. Phys.Rev. B. 2002. V. 65. P. 184403–184403.
- 126 Бардашевська С.Д., Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Будзуляк С.І. Отримання та властивості системи «нанопористий вуглецевий матеріал – квантові точки CdS». Фізична інженерія поверхні. 2018. Т.3, №1. С.37-45.
- 127 Лебовка М., Гончарук А., Бойко Ю. Міжфазові взаємодії та електрична провідність в композитах вуглецеві нанорурки/рідкий кристал. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2009. Т.7, № 3. С. 701–715.
- 128 Орешкин П. Т. Физика полупроводников и диэлектриков. Москва:

Высшая школа. 1977. С.448.

- 129 Achermann M., Petruska M., Kos S., Smith D., Koleske D., Klimov V., J. Nature. 2004. P. 429.
- 130 Maity R. and Chattopadhyay K. K. J. Nanopart. Res. 2006. V. 8. P. 125.
- 131 Chuu D. and Dai C. Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1992. V. 45. P. 11805.
- 132 GorichokI.V., BardashevskaS.D., LysakA.V., Korzchenevskyj O.Y.Thermodynamics of Crystal Defectsin Crystals of Zinc Telluride. XIV International conference "Physics and technology of thin films and nanosystems". (20 -25 may 2013, Ivano-Frankivsk, 2013). P. 548.
- 133 Фреїк Д.М., Чобанюк В.М., Возняк О.М., І.В. Горічок І.В., Паращук Т.О., Бардашевська С.Д. Локалізовані стани електронів у напівпровідниках. III. Енергетичні рівні точкових дефектів у цинк, кадмій і плюмбум телуридах. Фізика і хімія твердого тіла. 2011. Т. 12, № 4. С.834-848.
- 134 Медведев С.А. Физика и химия соединений А<sup>II</sup>В<sup>VI</sup>. М.: Мир. 1970. С. 624.
- 135 Семенченко В. К. Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение. 1966. С. 396.
- 136 Horichok I. V., Nykyruy L. I., Parashchuk T. O., Bardashevska S. D. and Pylyponuk M. P. Thermodynamics of defect subsystem in zinc telluride crystals. Modern Physics Letters B 2016. V.30, № 16. 1650172 (10).
- 137 Горічок І., Бардашевська С. Термодинаміка дефектних підсистем кристалів сполук ІІ-VІ, ІV-VІ. «Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики» АПТЕПФ (2012 Тернопіль, Україна. 20 – 22 вересня, 2012). С.75-76.
- 138 Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука. 1977. С. 678.
- 139 Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел: Физика химической связи. М.: Мир. 1983. С. 332.
- 140 Бардашевська С.Д., Годлевська М.А.. Термодинаміка дефектної підсистеми кристалів цинк телуриду. Конференція Шевченківська весна

2014. (Київ, 25–28 березня, 2014, Україна). С. 127–129.

- 141 Фреїк Д.М., Горічок І.В., Бардашевська С.Д., Гургула Г.Я. Термодинаміка дефектної підсистеми кристалів цинк телуриду. Фізика і хімія твердого тіла. 2013. Т. 14, № 2. С. 378-382.
- 142 Медведева С.А. Физика и химия соединений А<sup>п</sup>В<sup>IV</sup>. Мир, М. 1970.
   С. 418–460.
- 143 Sharma R. C. and Chang Y. A. Bull. Alloy Phase LXagrums. N. 198. V. 14.
- 144 Горічок І.В., Фреїк Н.Д., Бардашевська С.Д. Термодинаміка точкових дефектів і область гомогенності ZnTe. Фізика і хімія твердого тіла. 2014.
   Т. 15, № 2. С.378-381.
- Gavrichev, K.S., Sharpataya, G.A., Guskov, V.N., et al. Thermodynamics properties of ZnTe in the temperature range 15–925 K. Phys. Status Solidi. 2002. V. 229, № 1. P. 133–135.
- 146 Nirmal M. et al. Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. P. 3728.
- 147 Gammon D. et al. Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 3005.
- 148 Woggon U. et al. Phys. Status Solidi (a). 1997. V. 164. P. 505.
- Prawer S., Nugent K.W., Lifshitz Y., Lempert G.D., Grossman E., Kulik J.,
  Avigal I., Kalish M. Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of sp<sup>2</sup> :sp<sup>3</sup> composition. Diam. Relat. Mater. 1996. V. 5, № 3-5.
  P. 433-438.
- 150 Neuville S. Carbon Structure Analysis with Differentiated Raman Spectroscopy: Refined Raman Spectroscopy Fundamentals For Improved Carbon Material Engineering. LAP Lambert Academic Publishing. 2014.
- Hou H.-J., Kong, F.-J. Theoretical Investigation on the Structural, Dynamical, and Thermodynamic Properties of the Zinc Blende InX (X = P, As, Sb). Phys. Status Solidi B. 2011. V. 248. P. 1399–1404.

## **ДОДАТКИ**

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. С.Д. Бардашевська, І.М. Будзуляк, С.І. Будзуляк, Б.І. Рачій, Р.В.Ільницький, Б.Н.Кульчицький, Ю.Ю.Старчук. Методика отримання та дослідження оптичних властивостей вуглецевих квантових точок. // Фізика і *хімія твердого тіла.* 2018. Т.19, №3. С.226-229.

2. С.Д. Бардашевська, І.М. Будзуляк, С.І. Будзуляк, Б.І. Рачій. Оптичні властивості квантових точок CdS, синтезованих у вуглецевій матриці.//Журнал нано- та електронної фізики. 2018. Т.10, №6. 06024(5сс).

3. С.Д.Бардашевська, І.М.Будзуляк, Б.І.Рачій, С.І.Будзуляк. Отримання та властивості системи «нанопористий вуглецевий матеріал – квантові точки CdS».// Фізична інженерія поверхні. 2018. Т.З, №1. С.37-45.

4. V. Horichok, L. I. Nykyruy, T. O. Parashchuk, **S. D. Bardashevska** and M. P. Pylyponuk. Thermodynamics of defect subsystem in zinc telluride crystals. // *Modern Physics Letters B* 2016. V. 30, No 16. 1650172 (10).

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

6. І.В.Горічок, Н.Д. Фреїк, С.Д. Бардашевська. Термодинаміка точкових дефектів і область гомогенності ZnTe. // Фізика і хімія твердого тіла. 2014.
Т. 15, № 2. С.378-381.

7. Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, С.Д. Бардашевська, Г.Я. Гургула. Термодинаміка дефектної підсистеми кристалів цинк телуриду. // Фізика і хімія *твердого тіла*. 2013. Т. 14, № 2. С. 378-382.

8. Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, О.М. Возняк, І.В. Горічок, Т.О. Паращук, С.Д. Бардашевська. Локалізовані стани електронів у напівпровідниках. III. Енергетичні рівні точкових дефектів у цинк, кадмій і плюмбум телуридах. // Фізика і хімія твердого тіла. 2011. Т. 12, № 4. С.834-848.

9. Yu.M.Nasieka, **S.D.Bardashevska**, I.M.Budzuliak, S.I.Budzuliak, Yu.Iu.Stubrov. Structural phase transformations mixture of paraffin and carbon

154

nanoparticles. // XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем, (Івано-Франківськ, 15-20 травня, 2017, Україна). С.106.

10. С.Д.Бардашевська, І.М.Будзуляк, І.В.Горічок. Область гомогенності і дефектна підсистема у кристаллах цинк телуриду // VII Українська наукова конференція з фізикина пів провідників, (Дніпро, 26-30 вересня 2016, Україна). С. 304 – 305.

11. І. Горічок, **С. Бардашевська**. Термодинаміка дефектних підсистем кристалів сполук ІІ-VI, IV-VI. // «Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики» АПТЕПФ (2012 Тернопіль, Україна. 20 – 22 вересня, 2012). С.75-76.

12. І.В.Горічок, С.Д. Бардашевська, В.І. Маковишин. Термодинаміка дефектної підсистеми кристалів самарій моно сульфіду. // Шістнадцята відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету "Львівська Політехніка" з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем. (Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2-4 квітня, 2013). С. 27.

13. GorichokI.V., **BardashevskaS.D.,** LysakA.V., Korzchenevskyj O.Y. Thermodynamics of Crystal Defectsin Crystals of Zinc Telluride. // XIV International conference "Physics and technology of thin films and nanosystems". (20 -25 may 2013, Ivano-Frankivsk, 2013). P.548.

14. Дмитро Фреїк, Ігор Горічок, **Світлана Бардашевська**. Термодинаміка дефектних підсистем кристалів бінарних напівпровідників II-VI і IV-VI. // XIV наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2013", (Львів 26-29 травня, 2013). С. У5.

15. I.V. Gorichok, V.V. Prokopiv, **S.D. Bardashevska**, V.Y. Potyak. Thermodynamics impurity-vacancy complexes in halogens doped crystals of cadmium telluride. // VIII Міжнародна школа – конференція «Актуальні проблеми фізики напівпровідників», (Дрогобич, Україна, 25-28 червня 2013).

16. Бардашевська С.Д. Термодинаміка власних точкових дефектів у кристаллах цинк телуриду. // Збірник тез конференці їмолодих вчених з фізики

155

напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2013» з міжнародною участю. (Київ, 2-4 квітня 2013, Україна). С. 169.

17. С.Д. Бардашевська, М.А. Годлевська, Т.О.Семко. Формування дефектної підсистеми кристалів цинк телуриду в умовах двотемпературного відпалу. // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2014» з міжнародною участю. (Київ, 2-4 квітня 2014, Україна). С. 177-179.

18. С.Д. Бардашевська, М.А. Годлевська. Термодинаміка дефектної підсистеми кристалів цинк телуриду. // Конференція Шевченківська весна 2014. (Київ, 25–28 березня, 2014, Україна). С. 127–129.

19. Горічок І.В., Лисюк Ю.В., Маковишин В.І., Бардашевська С.Д. Синтез і фізико-хімічні властивості РbTe:Вi. // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2012» з міжнародною участю. (Київ, 3-5 квітня, 2012, Україна). С. 278.

20. D.M. Freik, I.V. Gorichok, T.O. Parashchuk, V.I. Makovushun, **S.D. Bardashevska**. Thermodynamics of crystal defects in cadmium and lead telluride. // XIII International conference "Physics and technology of thin films and nanosystems". (16-21 may 2011, Ivano-Frankivsk. 2011). V. 2, P. 108.

## Відомості про апробацію результатів дисертації

- XIII International conference "Physics and technology of thin films and nanosystems", 16-21 (Ivano-Frankivsk, Ukrainie 2011);
- Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» (Київ, Україна 2012, 2013, 2014);
- «Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики» АПТЕПФ (Тернопіль, Україна, 2012);
- Шістнадцята відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету "Львівська Політехніка" з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем. (Львів, Україна, 2013);
- XIV International conference "Physics and technology of thin films and nanosystems", (Ivano-Frankivsk, Ukrainie 2013);
- XIV наукова конференція "Львівські хімічні читання 2013" (Львів, Україна, 2013);
- VIII Міжнародна школа конференція «Актуальні проблеми фізики напівпровідників» (Дрогобич, Україна, 2013);
- «Шевченківська весна 2014». (Київ, Україна, 2014);
- «VII Українська наукова конференція з фізики на півпровідників», (Дніпро, Україна 2016);
- «XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем» (Івано-Франківськ, Україна, 2017).