

УДК 667.7 + 681.7

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И ИХ ВОЗМОЖНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Савицкий А.А.<sup>1</sup>, Натаров В.О.<sup>1</sup>, Гайдук Ю.С.<sup>1</sup>, Хорт А.А.<sup>2</sup>, Лойко П.А.<sup>3</sup>, Паньков В.В.<sup>1</sup><sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАНБ, Минск Республика Беларусь<sup>3</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Российская Федерация

В последнее десятилетие наблюдается повышенный интерес исследователей к изучению углеродных квантовых точек (УКТ) – наноразмерных объектов на основе углерода, способных во многих случаях заменить квантовые точки на основе полупроводниковых материалов. Углеродные квантовые точки отличаются значительно более легким синтезом и нетоксичностью, хотя в большинстве случаев отличаются сравнительно небольшим квантовым выходом люминесценции (3–25 %) [1]. Обычными методами получения УКТ являются гидротермальный и микроволновый синтез, имеются отдельные публикации о получении УКТ частичным пиролизом, ультразвуковым синтезом, химическим окислением. Люминесценция УКТ связывается с наличием на поверхности графенового ядра УКТ поверхностного слоя, содержащего кратные связи углерод–азот и (или) углерод–сера. В качестве прекурсоров используются легкодоступные органические соединения (кислоты, амины, сахара и т. д.).

**Методика эксперимента.** В качестве источников углерода использовались органические кислоты (лимонная, янтарная, молочная), в качестве источников азота мочевины и (или) этилендиамин, в качестве источника серы – тиомочевина. Спектральные характеристики полученных материалов, включая длину волны и интенсивность люминесценции, различаются в зависимости от выбранных прекурсоров и их молярного соотношения. Ряд комбинаций прекурсоров исследовался впервые. УКТ получали двумя способами – растворением в воде кислот и аминов с выбранными мольными отношениями, последующим выпариванием и сжиганием в микроволновой печи (5–15 минут, 360 W), либо смешением исходных реактивов, тщательным перетираем и сжиганием в муфельной печи (300–350 °С, 0,25–1 ч).

Полученные порошки тщательно измельчались, затем исследовались методами термогравиметрии (ТГ–ДТА), ИК–спектроскопии, флуоресцентной спектроскопии, РФА–анализа.

**Результаты исследования.** Установлено, что ИК–спектры УКТ, синтезированные микроволновым и термическим методом, отличаются весьма незначительно, однако термический способ их синтеза представляется более предпочтительным ввиду простоты масштабирования. Кроме того, водные растворы УКТ, полученные термическим способом, имеют менее выражен-

ную собственную окраску из-за более полного выгорания примесей. Термическая стойкость УКТ составляет 350–360 °С.

Рентгенограммы исследованных материалов отвечают формированию плохо закристаллизованной или близкой к аморфной структуре углерода. На рис. 1 представлена рентгенограмма материала, полученного из смеси лимонной кислоты, ЭДА и мочевины. Рентгенограмма представляет собой sdвоенный широкий пик с максимумами при  $2\theta = 19,0$  и  $23,7^\circ$  (что соответствует наличию двух форм углерода). Полученная дифракционная картина согласуется с литературными данными [2, 3].

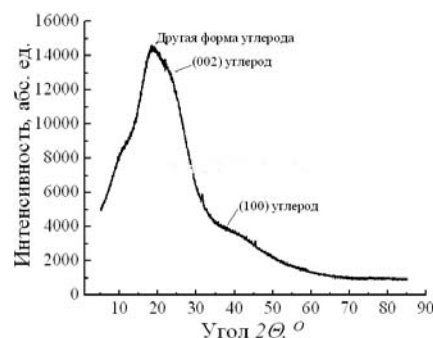


Рисунок 1 – Рентгенограмма материала, полученного из смеси лимонной кислоты, ЭДА и мочевины (UG6)

Спектры поглощения исследованных материалов (рис. 4) имеют характерный для УКТ вид кривых, показывающих сильное поглощение в УФ–области, с хвостом, простирающимся до видимого диапазона. Отдельные пики (максимумы поглощения) могут быть приписаны  $\pi$ – $\pi^*$ –переходу в связях C=C,  $n$ – $\pi^*$ –переходу в связях C=O и ряду других [3].

Максимум излучения УКТ в большинстве случаев зависит от длины возбуждения флуоресценции, что может быть объяснено квантовыми эффектами (оптический отбор наночастиц разного размера) или наличием на поверхности квантовых точек эмиссионных ловушек. Независимость излучения от длины волны возбуждения при 220–400 нм принято связывать с формированием относительно однородной и хорошо пассивированной поверхности квантовых точек [5]. Выбор определённого оптимального времени синтеза УКТ, помимо способа синтеза, состава и соотношения компонентов исходной смеси оказывает влияние на состояние поверхности получаемых наноматериалов.

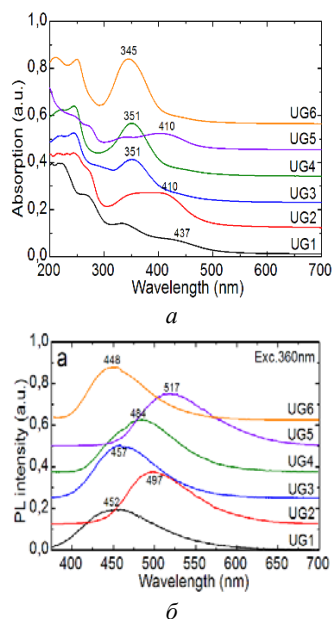


Рисунок 2 – а) Спектры поглощения ряда образцов УКТ (водный раствор) б) спектры люминесценции водных растворов (возбуждение 360 нм):  
 UG1 – лимонная кислота + тиомочевина;  
 UG2, UG5 – лимонная кислота + мочеви́на;  
 UG3, UG4 – лимонная кислота + этилендиамин;  
 UG6 – лимонная кислота + мочеви́на + этилендиамин

Недостаточное время синтеза является причиной неполной карбонизации, что снижает интенсивность флюоресценции конечного материала, избыточное время ведет к ухудшению спектральных характеристик в результате перегрева частиц и разрушения поверхностной структуры. Как показали проведенные нами сравнения, в случае микроволнового синтеза оптимальное время составляет 5–10 минут, в случае термического (270 °C) – 15–30 минут. В таблице 1 представлены характеристики ряда исследованных УКТ в зависимости от длины волны возбуждения флюоресценции.

Максимум поглощения в ультрафиолетовой области исследуемых образцов UG1–UG6 (рис. 2) наблюдался в области 343–358 нм. При этом квантовый выход люминесценции УКТ в водных растворах составлял 20–79 %. Высокий квантовый выход для UG5 (люминесценция в зелёной

области спектра) и UG6 (бело-голубоватое свечение) позволяет использовать полученные материалы в качестве люминесцентных пигментов печатных красок и чернил. Пигменты показали долговременную стабильность в плёнках поливинилового спирта, поливинилбутираля, в печатных лаках на водной основе. С использованием беспигментной прозрачной основы производства Worldwide Manufacturing, E.D. (Киев, Украина) были изготовлены маркировочные люминесцентные чернила для струйных принтеров Canon.

Образец UG6 может представлять интерес в качестве эффективного оптического отбеливателя для бумаги, тканей и других материалов. Стоимость его производства более чем на порядок ниже, чем традиционных отбеливателей на основе стильбена и его производных.

Исследованные материалы могут найти применение в биомедицинских приложениях, в качестве флуоресцентных кислотно-основных индикаторов, в фотокатализе, производстве солнечных элементов и светоизлучающих устройств, пигментов струйных чернил и печатных лаков на водной основе. УКТ, полученные пиролизом смеси лимонной кислоты и ЭДА, щавелевой кислоты и ЭДА, обладающие бело-голубоватым свечением с высоким квантовым выходом (79 %) могут представлять интерес в качестве эффективного оптического отбеливателя для бумаги, тканей и других материалов. Стоимость производства указанных материалов может быть более чем на порядок ниже, чем традиционных отбеливателей на основе стильбена и его производных.

### Литература

1. Lim Sh. Y. Carbon quantum dots and their applications / Sh. Y. Lim, W. Shen, Zh. Gao // Chem. Soc. Rev. – 2015. – Vol. 44. – P. 362–381.
2. Zhai, X. Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis / X. Zhai [at al.] // Chem. Commun. – 2012. – Vol. 48. – P. 7955–7957.
3. Wang, Ch. Upconversion fluorescent carbon nanodots enriched with nitrogen for light harvesting / Ch. Wang [at al.] // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. – P. 15522–15525.

УДК: 621.373:535

## КИРАЛЬНАЯ И АКИРАЛЬНАЯ СИММЕТРИЯ В АНИЗОТРОПНЫХ ЛАЗЕРНЫХ СИСТЕМАХ Свирина Л.П.

*Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь*

Учет векторного характера электромагнитного поля предполагает появление радикально нового свойства инвариантности лазерной системы по отношению к преобразованию состояния поляризации излучения. Эффекты симметрии носят междисциплинарный характер, их исследование в оптических и лазерных системах мо-

жет оказаться полезным для объяснения подобных эффектов в нелинейных системах различного физического происхождения: в биологии, экономике, информатике, медицине, и т. д.

Как показано в [1], в анизотропных лазерных системах, обладающих инволютивной симметрией, возможны периодические колебания с различ-