

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ
СІКОРСЬКОГО»

Фізико-математичний факультет

Кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла

«На правах рукопису»
УДК 543.429.22,
544.022.343.8, 544.175,
620.3, 661.682

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри
Віталій КОТОВСЬКИЙ
(підпис) (ім'я, прізвище)

“ _ ” _____ 20_р.

Магістерська дисертація

зі спеціальності (спеціалізації) 104 – фізика та астрономія (комп'ютерне моделювання
фізичних процесів)

на тему: Вплив термічного відпалу та умов синтезу на властивості парамагнітних
центрів у кремнеземах, інфільтрованих розчином сахарози

Виконав: студент 2 курсу, II (магістерського) рівня вищої освіти, групи ОФ-91мп
(шифр групи)

Аврамишин Станіслав Степанович

(ПІБ)

(підпис)

Науковий керівник д.ф.-м.н. Савченко Д.В.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Рецензент д.ф.-м.н., професор Решетняк С.О.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, ПІБ)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає
запозичень з праць інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____

(підпис)

Київ – 2020 року

АНОТАЦІЯ

ДО ЗВІТУ З МАГІСТЕРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ

СТУДЕНТА ФМФ, 2 КУРСУ МАГІСТЕРСЬКОГО РІВНЯ ГР. ОФ-91мп

Аврамишина Станіслава Степановича

На тему: «Вплив термічного відпалу та умов синтезу на властивості парамагнітних центрів у кремнеземах, інфільтрованих розчином сахарози»

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, асистент кафедри загальної фізики та фізики твердого тіла Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Савченко Дарія Вікторівна

Актуальність теми: Світловипромінювальні матеріали, що мають широкосмугову видиму фотолюмінесценцію, привертають велику увагу з точки зору застосування у сучасній оптоелектроніці та системах штучного освітлення. Але більшість сучасних матеріалів, що випромінюють денне світло, містять домішки важких металів, включаючи перехідні та рідкоземельні метали, що призводить до небажаного впливу на оточуюче середовище. В якості альтернативи перспективним є застосування нанокompatитів $\text{SiO}_2:\text{C}$, що є екологічно-чистими, мають фотолюмінесценцію у ближньому ультрафіолетовому та видимому діапазоні, а спектральні властивості випромінювального ними світла можуть бути керовані шляхом змін умов синтезу. Вуглецеві наночастинки є домінуючими випромінювальними центрами у нанокompatитах $\text{SiO}_2:\text{C}$, тому вивчення їх фізичних властивостей залежно від умов синтезу є актуальною задачею для подальшого застосування цих матеріалів у сучасних оптичних та оптоелектричних приладах.

Об'єкт дослідження: нанокompозити $\text{SiO}_2\text{:C}$, виготовлені шляхом інфільтрації розчину сахарози різної концентрації (800, 400, 200, 8, 0.8 і 0.08 ммоль/л) із подальшим термічним відпалом за температур 300°C та 400°C в атмосфері азоту.

Предмет дослідження: модифікація електронних та магнітних властивостей нанокompозити $\text{SiO}_2\text{:C}$ в залежності від концентрації сахарози та термообробки.

Мета роботи: з'ясування впливу концентрації сахарози та термообробки на властивості парамагнітних центрів у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$. Аналіз отриманих даних та надання рекомендації щодо подальшого дослідження та застосування досліджених нанокompозитів $\text{SiO}_2\text{:C}$.

Методи дослідження: електронний парамагнітний резонанс.

Відомості про обсяг звіту, кількість ілюстрацій, таблиць, додатків і літературних найменувань за переліком використаних: 85 сторінок звіту, 36 ілюстрацій, 55 літературних найменувань.

Мета індивідуального завдання, використані методи та отримані результати: Методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) дослідити модифікацію електронних та магнітних властивостей нанокompозитів $\text{SiO}_2\text{:C}$, в залежності від концентрації сахарози (800, 400, 200, 8, 0.8 і 0.08 ммоль/л) та термообробки. За допомогою моделювання спектрів ЕПР отримати та проаналізувати температурну залежність параметрів спектрів ЕПР (інтегральної інтенсивності, резонансного положення лінії, ширини лінії та параметра асиметрії лінії).

Встановлено особливості електронних та магнітних властивостей нанокompозитів $\text{SiO}_2\text{:C}$ в залежності від концентрації сахарози та термообробки. Зокрема встановлено, що збільшення концентрації сахарози та термічного відпалу призводить до збільшення спінової концентрації парамагнітних центрів у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$. Встановлено, що

концентрація електронів провідності та обмінна взаємодія між електронами провідності та локалізованими електронами зменшується із збільшенням температури термічного відпалу. Виявлено слабку антиферомагнітну взаємодію між магнітними моментами локалізованих спінів. Встановлено, що в якості електронів провідності у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$ виступають вуглецеві радикали у sp^3 -гібридизованому стані, пов'язані з киснем, причому кількість кисню навколо цих радикалів зменшується зі збільшенням температури відпалу зразків. Виявлено, що роль локалізованих електронів у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$ відіграють вуглецеві точки. Припущено, що за високих температур взаємодія між нелокалізованими та локалізованими центрами зменшується, що призводить до звуження лінії ЕПР.

Результати, отримані в даній роботі, показують, що у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$, отриманих шляхом інфільтрації розчину сахарози, утворюються вуглецеві точки та вуглецевомісткі радикали, пов'язані з киснем, які мають відповідати за фотолюмінесценцію у цих зразках. Нанокompозити $\text{SiO}_2:\text{C}$, інфільтровані розчином сахарози із низькою концентрацією, що мають інтенсивну фотолюмінесценцію, можуть бути застосовані для виготовлення флюорофорів та світлодіодів, в той час як нанокompозити $\text{SiO}_2:\text{C}$, інфільтровані розчином сахарози із високою концентрацією, які мають високу електричну провідність, можуть застосовуватись при виготовленні оптоелектронних приладів, зокрема фотоелементів.

Перелік ключових слів (не більше 20): вуглецевомісткі нанокompозити, кремнезем-вуглецеві нанокompозити, вуглецеві точки, електрони провідності, локалізовані електрони, обмінна взаємодія, електронний парамагнітний резонанс.

Підпис керівника _____

SUMMARY

On the topic «Effect of the thermal annealing and synthesis conditions on the properties of paramagnetic centers in fumed silica infiltrated by sucrose solution»

Scientific supervisor: doctor of physico-mathematical sciences, lecturer assistant at Department of General Physics and Solid State Physics of the National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" Dariya Savchenko

Actuality: Light-emitting materials with broad visible photoluminescence attract attention with regard to their application in modern optoelectronics and artificial light systems. However, most of the daylight-emitting materials contain impurities of the heavy metals, including transition and rare earth metals, leading to undesirable influence on the environment. As an alternative, the perspective $\text{SiO}_2\text{:C}$ nanocomposites can be proposed due to their environmental friendliness, and they also exhibit photoluminescence in the near-infrared and visible range, and the spectral properties of their emitting light can be controlled by varying the synthesis conditions. Carbon nanoparticles are the main emitting centers in the $\text{SiO}_2\text{:C}$ nanocomposites, therefore the study of their physical properties depending on synthesis conditions is an actual task in view of the future application of those materials in the modern optical and optoelectronic devices.

The object of research: $\text{SiO}_2\text{:C}$ nanocomposites prepared by infiltration of sucrose solution of different concentration (800, 400, 200, 8, 0.8, and 0.08 mmol/l) with further thermal annealing at 300°C and 400°C in a nitrogen atmosphere.

The research subject: modification of electronic and magnetic properties of $\text{SiO}_2\text{:C}$ nanocomposites depending on the sucrose concentration and thermal treatment.

Purpose of work: clarification of the effect of the sucrose concentration and thermal treatment on the properties of paramagnetic centers in $\text{SiO}_2\text{:C}$ nanocomposites.

Analysis of the obtained data and providing the recommendation concerning the future study and application of the investigated SiO₂:C nanocomposites.

Research methods: electron paramagnetic resonance

The work contains: references – 55, pages –86, figures –35, tables – 2.

The purpose of the individual task, the methods used and the results obtained: to study the modification of electronic and magnetic properties of SiO₂:C nanocomposites depending on the sucrose concentration (800, 400, 200, 8, 0.8, and 0.08 mmol/l) and thermal treatment by electron paramagnetic resonance technique. To obtain and analyze the temperature dependence of EPR spectra parameters (integral intensity, resonance field position, linewidth, and line asymmetry parameter) using EPR spectra simulation.

The specific electronic and magnetic properties of SiO₂:C nanocomposites, depending on the sucrose concentration and thermal treatment, have been established. In particular, it was found that the increase of sucrose concentration and thermal annealing temperature leads to the increase of spin concentration of paramagnetic centers in SiO₂:C nanocomposites. It was identified that the concentration of conduction electrons and the exchange interaction between conduction electrons and localized electrons decreases as the thermal annealing temperature increases. The weak antiferromagnetic interaction between magnetic moments of the localized spins was found. It was established that the carbon-related radicals in an *sp*³-hybridized state bound to oxygen atoms act as conduction electrons in SiO₂:C nanocomposites and the oxygen amount reduces as the thermal annealing temperature rises. It was identified that the carbon dots play the role of localized electrons in SiO₂:C nanocomposites. It was suggested that at high temperatures the interaction between non-localized and localized centers decreases that results in the EPR line narrowing.

The results obtained in the current work show that in SiO₂:C nanocomposites, obtained by infiltration of sucrose solution, the carbon dots and carbon-related

radicals bound to oxygen are formed that should be responsible for the photoluminescence in those samples. The $\text{SiO}_2\text{:C}$ nanocomposites infiltrated with sucrose solution of low concentration and possess intense photoluminescence can be utilized for the fluorophores and light-emitting diodes fabrication, whereas the $\text{SiO}_2\text{:C}$ nanocomposites infiltrated with sucrose solution of high concentration having high electrical conductivity can be used by production of the optoelectronic devices, in particular solar cells.

Keywords: carbon-containing nanocomposites, silica-carbon nanocomposites, carbon dots, conduction electrons, localized electrons, exchange interaction, electron paramagnetic resonance.

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	9
ВСТУП.....	10
РОЗДІЛ I ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР.....	12
1.1 Гібридизація атомів вуглецю.....	12
1.2. Вуглецеві наноструктури.....	16
1.3 Вуглецеві точки.....	20
1.4 Методи отримання вуглецевих точок.....	26
1.5. Парамагнітні центри у SiO ₂ :C нанокompозитах.....	29
Висновки до I-го розділу.....	33
РОЗДІЛ II ЕЛЕКТРОННИЙ ПАРАМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС.....	34
2.1 Спін електрона, механічний та магнітний моменти електрона.....	34
2.2 Парамагнетизм.....	37
2.3. Ефект Зеемана, основне рівняння ЕПР, g-фактор.....	40
2.4. Інтегральна інтенсивність сигналу ЕПР та спінова концентрація парамагнітних центрів.....	43
2.5. Ширина лінії ЕПР, часи спінової релаксації.....	44
2.6. Форма лінії сигналу ЕПР.....	46
2.7. Взаємодія локалізованих та нелокалізованих електронів.....	50
Висновки до II-го розділу.....	53
РОЗДІЛ III. ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ДОСЛІДЖУВАНІ ЗРАЗКИ	54
3.1. Техніка експерименту ЕПР.....	54
3.2 Досліджувані зразки.....	64
Висновки до III-го розділу.....	66
РОЗДІЛ IV ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ.....	67
4.1. Експериментальні результати.....	67
4.2 Аналіз експериментальних результатів.....	79
Висновки до IV-го розділу.....	82
ВИСНОВКИ.....	84
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	87

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ΔB_{pp} – ширина лінії ЕПР

B_{res} – резонансне значення магнітного поля

C – вуглець

χ_{CW} – парамагнітна сприйнятливність Кюри-Вейса

χ_P – парамагнітна сприйнятливність Паулі

χ_S – спінова сприйнятливність

g_{LS} – значення g-фактора локалізованих центрів

g_{NS} – значення g-фактора нелокалізованих центрів

HOMO – найвища зайнята молекулярна орбіталь

LUMO – найнижча незайнята молекулярна орбіталь

Θ – температура Кюри-Вейса

SiO₂ – пірогенний кремнезем

SiO₂:C – карбосил, кремнезем-вуглецевий наноккомпозит

T₁ – час спін-граткової релаксації

T₂ – час спін-спінової релаксації

T_{ann} – температура відпалу

BZ – валентна зона

ДФПГ – дефінілпикрилгідрозил

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс

ЗП – зона провідності

НВЧ – надвисока частота

ФЛ – фотолюмінесценція

РЧ – радіочастота

ВСТУП

Методи магнітного резонансу є одними з найбільш широко використовуваних при дослідженні матеріалів, за допомогою яких можна отримати інформацію про електронну структуру домішок та дефектів, їх атомну будову, структуру ґратки, локальне оточення, рівні залягання, зарядовий стан, тощо. Так, за допомогою вимірювання спектрів стаціонарного електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) можна визначити тип парамагнітного центра, його спінову концентрацію, константи тонкої, надтонкої та супернадтонкої взаємодії з оточуючими ядрами. Вимірювання кутової залежності спектрів ЕПР дає інформацію про симетрію досліджуваного парамагнітного центра. Аналіз температурної залежності інтегральної інтенсивності та ширини лінії ЕПР дозволяють визначити тип взаємодії між парамагнітними центрами, а температурної залежності значення g -фактора – тип локалізованих та делокалізованих парамагнітних центрів.

Мета роботи полягає у з'ясуванні впливу концентрації сахарози та термообробки на властивості парамагнітних центрів у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$, аналізі отриманих даних та наданні рекомендацій щодо подальшого дослідження та застосування досліджених нанокompозитів $\text{SiO}_2:\text{C}$.

Актуальність теми полягає в тому, що вуглецеві (C) наноточки є новим типом люмінофорів на основі C наночастинок, перевагою яких є їх легкий синтез, дешевизна, низька токсичність та хімічна інертність. Наноструктурований кремнезем (SiO_2) завдяки своїй високій питомій поверхні та прозорості є ідеальною матрицею для диспергування C наноточок. В результаті отримані нанокompозити карбонізованого кремнезему ($\text{SiO}_2:\text{C}$) виявляють інтенсивну фотолюмінесценцію (ФЛ) у видимій та ближній ультрафіолетовій областях. Тому вивчення властивостей C-пов'язаних

дефектів, відповідальних за інтенсивну ФЛ у $\text{SiO}_2 : \text{C}$, є актуальною проблемою сучасної нанофізики.

РОЗДІЛ I ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР

1.1 Гібридизація атомів вуглецю

Атоми вуглецю (C) існують у різних станах гібридизації. Гібридизацією називають змішування атомних орбіталей (електронних хмар) різного типу, в результаті якого утворюються однакові за формою та енергією гібридні орбіталі, причому кількість гібридних орбіталей, які утворюються, дорівнює кількості орбіталей, що приймають участь у гібридизації. Основними типами гібридизації, характерними для атомів C, є sp , sp^2 та sp^3 .

У випадку sp^3 гібридизації атоми C утворюють 4 одинарні зв'язки, тобто валентність атомів C дорівнює IV. Таку валентність атом C має у збудженому стані: $2s^1 2p^3$. В результаті гібридизації однієї $2s$ -орбіталі та трьох $2p$ -орбіталей утворюються 4 sp^3 -гібридні орбіталі, однакові за формою та енергією. Чотири гібридні орбіталі розташовуються під кутом 109.5° одна до одної та напрямлені до вершин тетраедра, в центрі якого знаходиться ядро атома C.

У випадку sp^2 гібридизації одна $2s$ -орбіталь та дві $2p$ -орбіталі утворюють 3 sp^2 -гібридні орбіталі, однакові за формою та енергією, а негібридизована $2p$ атомна орбіталь є вищою за енергією та має форму гантелі. Три гібридні орбіталі розташовуються під кутом 120° одна до одної та напрямлені до вершин правильного трикутника, в центрі якого знаходиться ядро атома C.

У випадку sp гібридизації одна $2s$ -орбіталь та одна $2p$ -орбіталь утворюють 2 sp -гібридні орбіталі, однакові за формою та енергією, а негібридизовані дві $2p$ атомні орбіталі є вищими за енергією та мають форму

гантелі. Дві гібридні орбіталі sp атомні орбіталі розташовуються під кутом 120° одна до одної.

На Рис. 1.1 та Рис. 1.2 приведено основний та збуджений стан атому С у випадку sp^3 , sp^2 та sp гібридизації та їх утворення, відповідно.

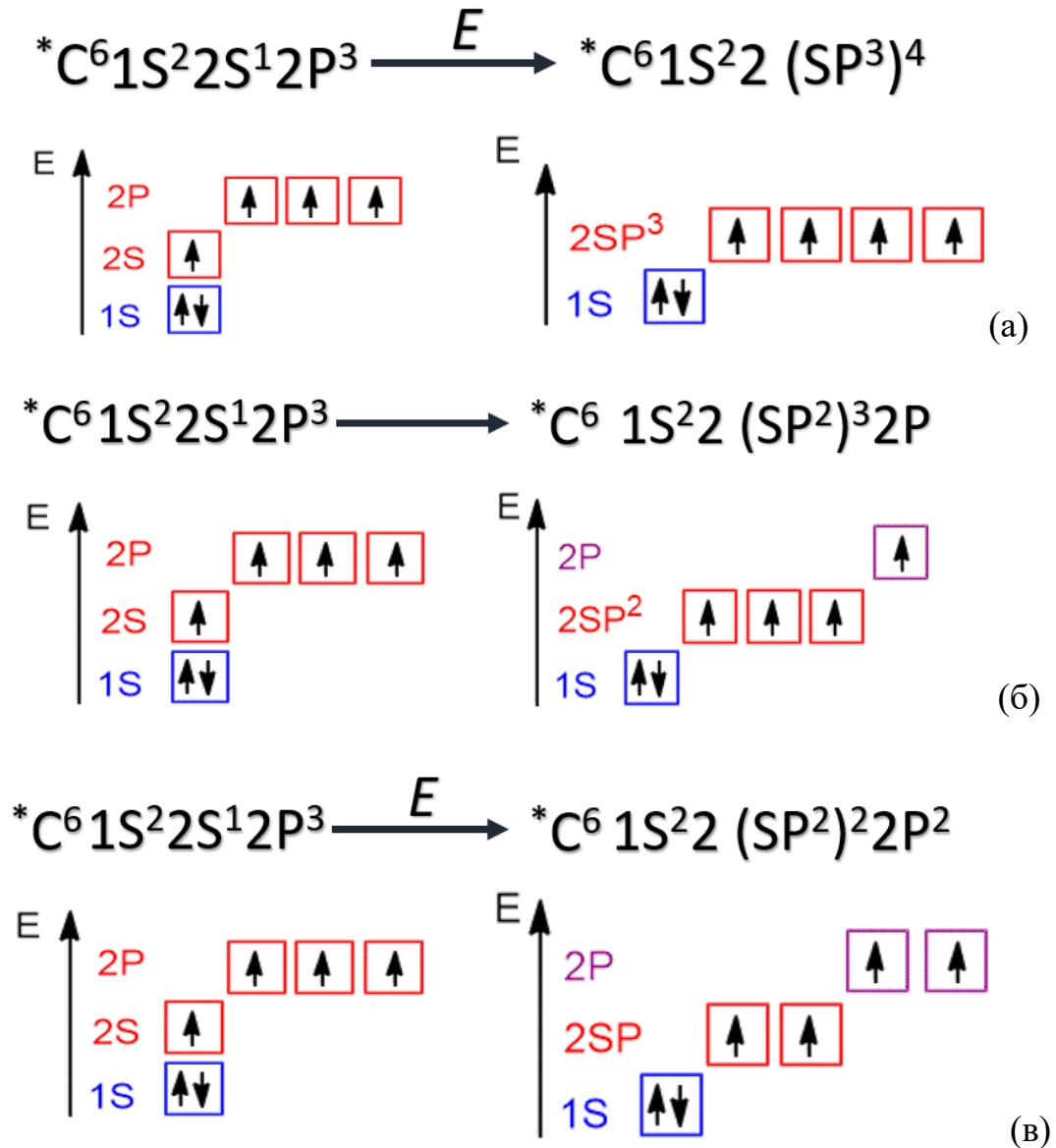


Рисунок 1.1 – Основний (зліва) та збуджений стан (справа) атому С у випадку sp^3 (а), sp^2 (б) та sp (в) гібридизації [1].

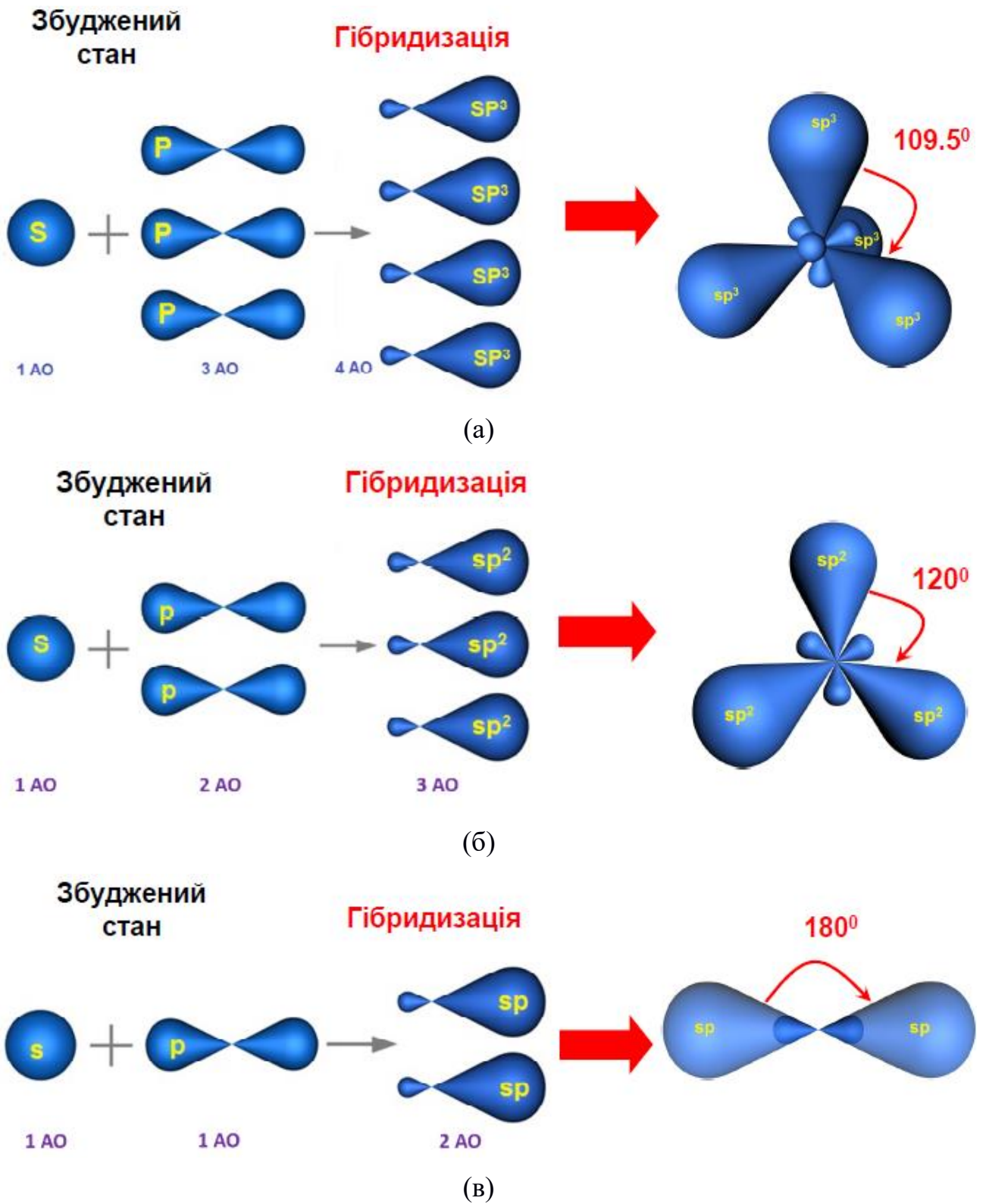


Рис. 1.2 – Утворення sp^3 (а), sp^2 (б) та sp (в) гібридизованих атомних орбіталей (АО) вуглецю.

1.2. Вуглецеві наноструктури

Завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям наночастинки знаходять широке застосування при створенні функціональних наноматеріалів. Це зумовлено тим, що зменшення розмірів частинок до нанометрових призводить до значної зміни властивостей матеріалів, отриманих з їх застосуванням, таких як: температура плавлення, теплоємність, електропровідність, тощо. Також у цих матеріалів з'являються нові оптичні, магнітні та електронні властивості, причому ці зміни проявляються тим сильніше, чим менше розміри частинок.

Відмінність наночастинок від об'ємних матеріалів при одному і тому ж хімічному складі пов'язана із значним збільшенням частки поверхні: для наночастинок частка атомів, що знаходяться у приповерхневому шарі (~ 1 нм), значно зростає у порівнянні з мікрочастинками [2]. Іншою причиною специфічних властивостей наноматеріалів є збільшення об'ємної частки границь поділу зі зменшенням розміру зерен або кристалітів у наноматеріалах. Ще однією важливою властивістю наноматеріалів є схильність до появи кластерів (скупчення атомів, молекул).

Вуглецеві наноструктури є достатньо новими та відносно нещодавно винайденими матеріалами (див. Рис. 1.3), а їх затребуваність обумовлена різноманітністю хімічних та фізичних властивостей та величезним потенціалом практичного застосування, в тому числі завдяки можливості попередньої модифікації та наступного введення до різних матриць.

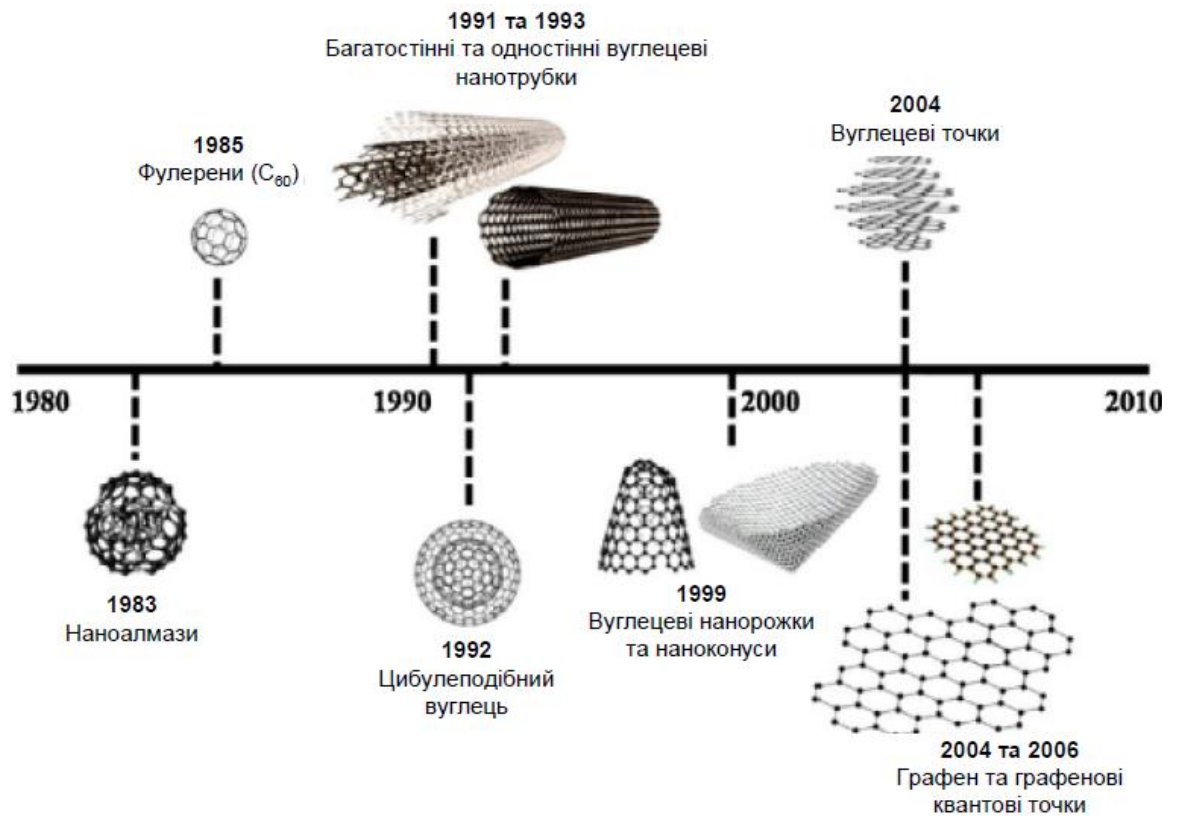


Рис. 1.3 – Основні віхи розвитку вуглецевих наноструктур [3].

Широкий діапазон властивостей вуглецевих наноструктур визначається можливістю знаходження атомів С у різних гібридизованих станах у різних сполуках. На Рис. 1.4 наведено потрійну фазову діаграму алотропних форм вуглецевомістких наноматеріалів відповідно до їх стану гібридизації. Відповідно до цієї діаграми кожен з трьох основних валентних станів характеризує визначену та єдину алотропну форму: sp^3 -гібридизація відповідає алмазу, sp^2 -гібридизація відповідає шаруватому графіту, sp -гібридизація відповідає лінійно-ланцюговому карбіну. Інші форми елементарного С вважаються перехідними, і їх поділяють на дві великі групи – змішані та проміжні. До змішаної групи відносяться гібридні форми С, а проміжна група об'єднує вуглецеві фази та наноструктури з проміжним ступенем гібридизації атомів sp^n , де n – дробове число ($1 < n < 3$, $n \neq 2$) [4].

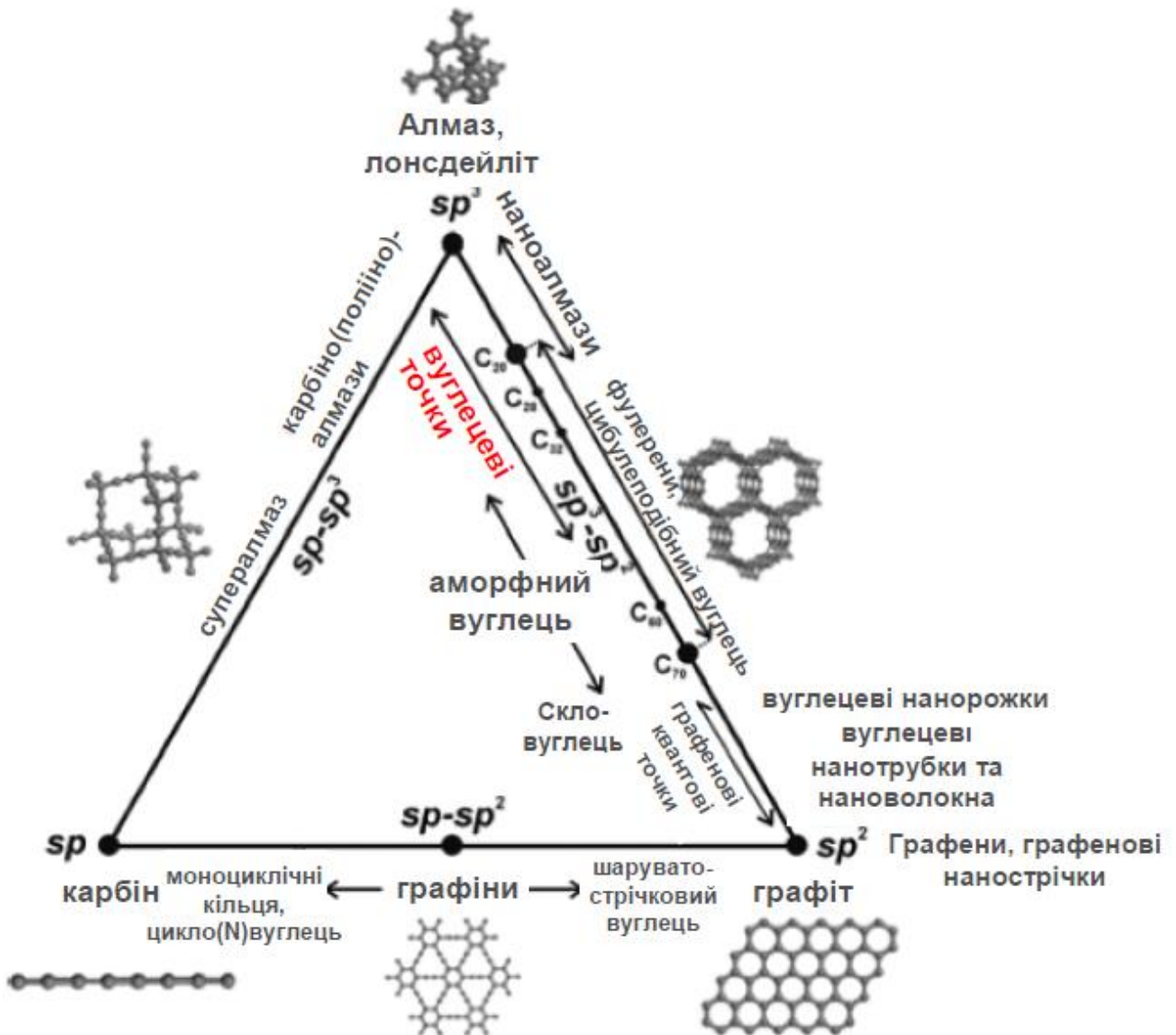


Рис. 1.4 – Потрійна фазова діаграма алотропних форм вуглецевомістких наноматеріалів відповідно до їх стану гібридизації [5].

На Рис. 1.5 показано класифікацію алотропних форм вуглецю відповідно до їх розмірності. Ця класифікація включає:

- структури нульової розмірності (0D), такі як: фулерени, цибулеподібний вуглець, графенові точки, вуглецеві точки та нааноалмази;
- одновимірні (1D) одностінні та багато стінні вуглецеві нанотрубки та нанорожки;

- двовимірні (2D) структури, такі, як: графен, багатошарові графітові наноліста та графенові нанострічки.
- тривимірні (3D) структури: графіт та алмаз

Треба зауважити, що у наноструктурах при переході від окремих вільних атомів до мікрокристалічного твердого тіла відбувається розщеплення енергетичних рівнів та формування енергетичних зон, положення яких визначається кристалічним полем (Рис. 1.6).

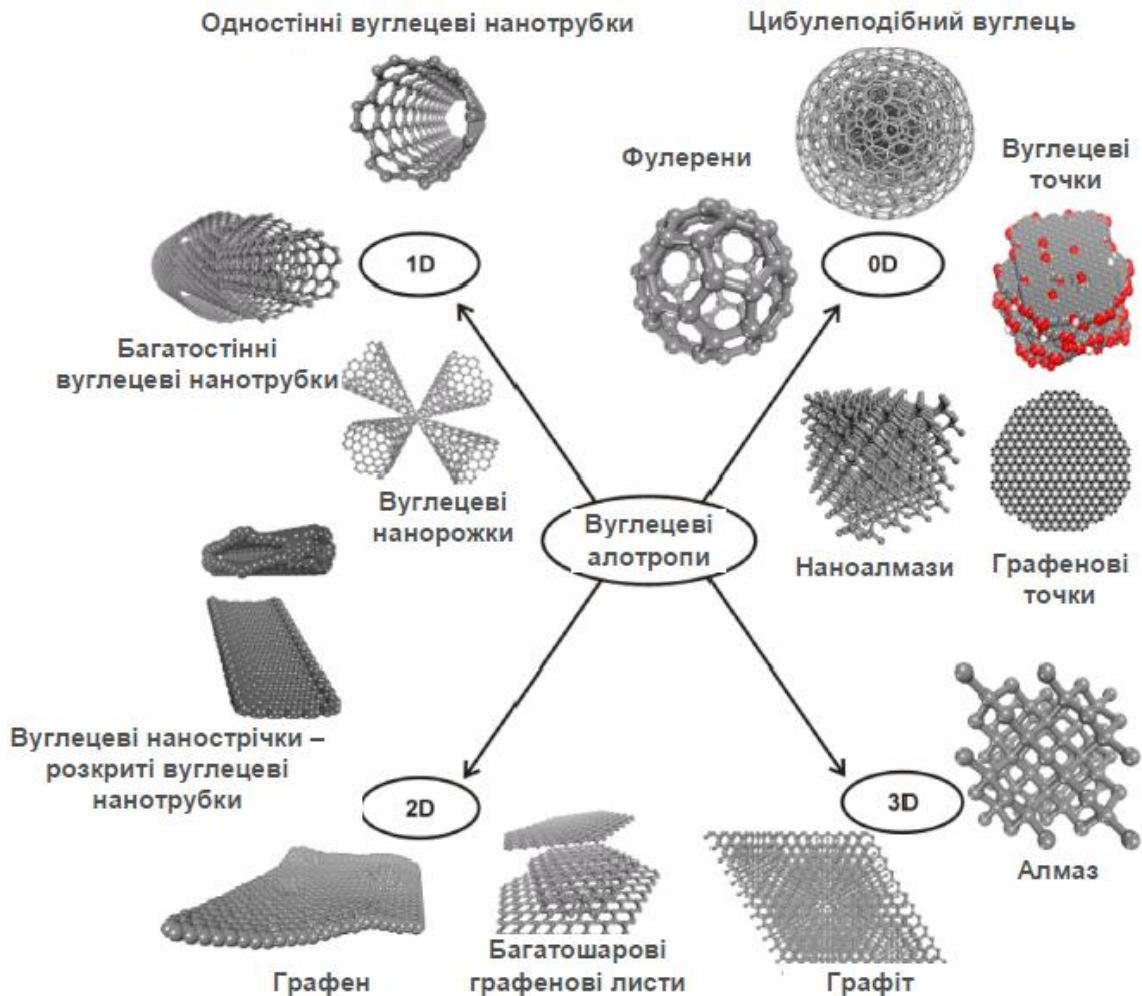


Рис. 1.5 – Класифікація алотропних форм вуглецю відповідно до їх розмірності [5].

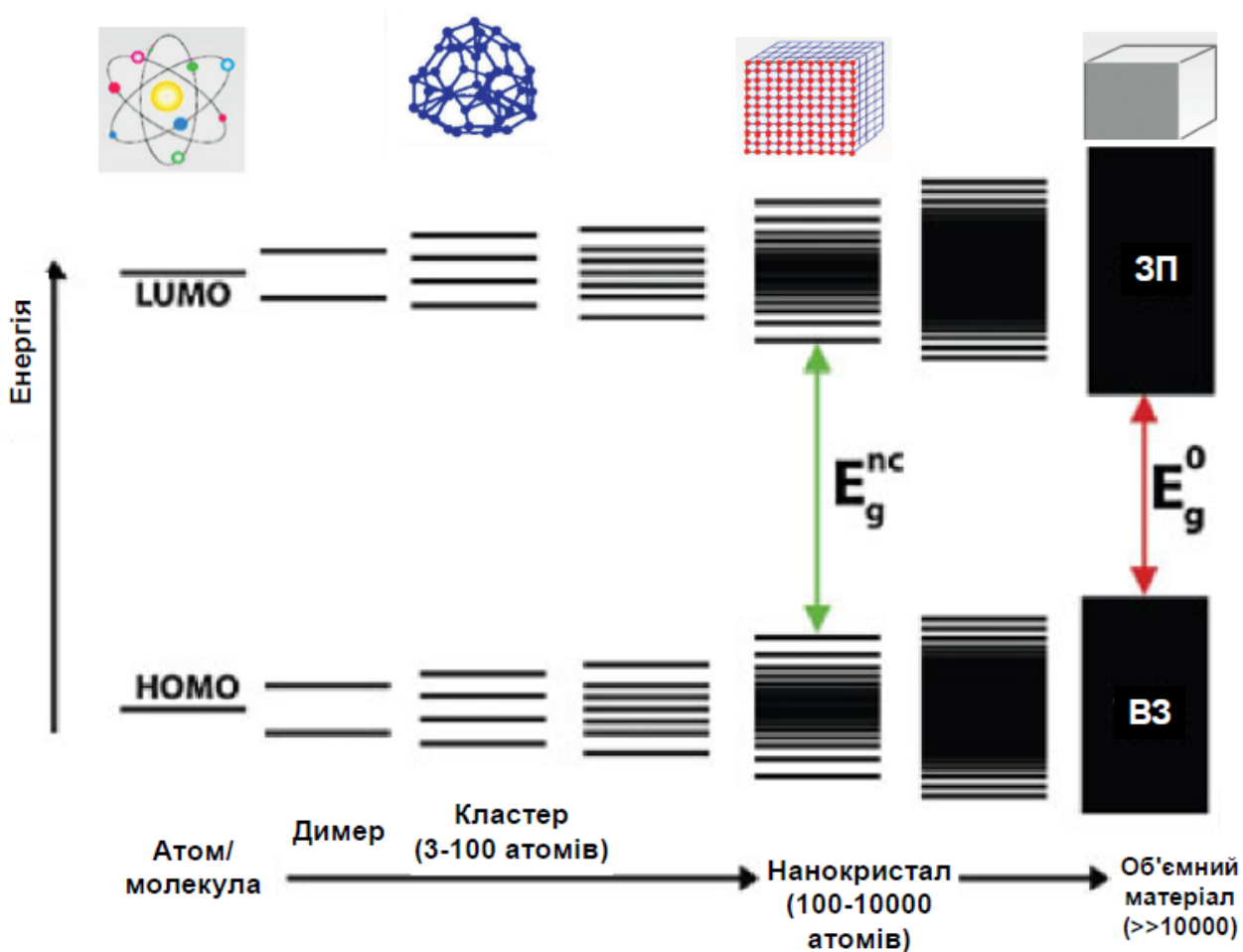


Рис. 1.6 – Зміна структури забороненої зони із зростанням розміру частинок. НОМО – найвища зайнята молекулярна орбіталь, LUMO – найнижча незайнята молекулярна орбіталь, ЗП – зона провідності, ВЗ – валентна зона.

1.3 Вуглецеві точки

В останні роки вуглецеві точки завдяки своїм унікальним властивостям почали широко використовуватись у різних галузях техніки та медицини (Рис. 1.7). Основні віхи дослідження вуглецевих точок після їх винайдення у 2004 році показано на Рис. 1.8.

Термін вуглецеві точки було введено для опису нового класу наноматеріалів на основі вуглецю, які типово є дискретними, квазі-сферичними наночастинками, з діаметром зазвичай менше 10 нм. Завдяки таким своїм унікальним властивостям як перестроювана фотолюмінесценція, хімічна інертність, високий ступінь розчинності у воді, легке та дешеве виготовлення, а також низька токсичність, вуглецеві точки широко застосовуються у фото- та електрокаталізі, хімічних сенсорах, біосенсорах, біоінтроскопії та наномедицині.

Вуглецеві точки – квазі-сферичні вуглецеві наночастинки діаметром 2-10 нм, що мають високий вміст кисню та містять сполуки графітового та турбостратного вуглецю у різних об'ємних співвідношеннях [5].

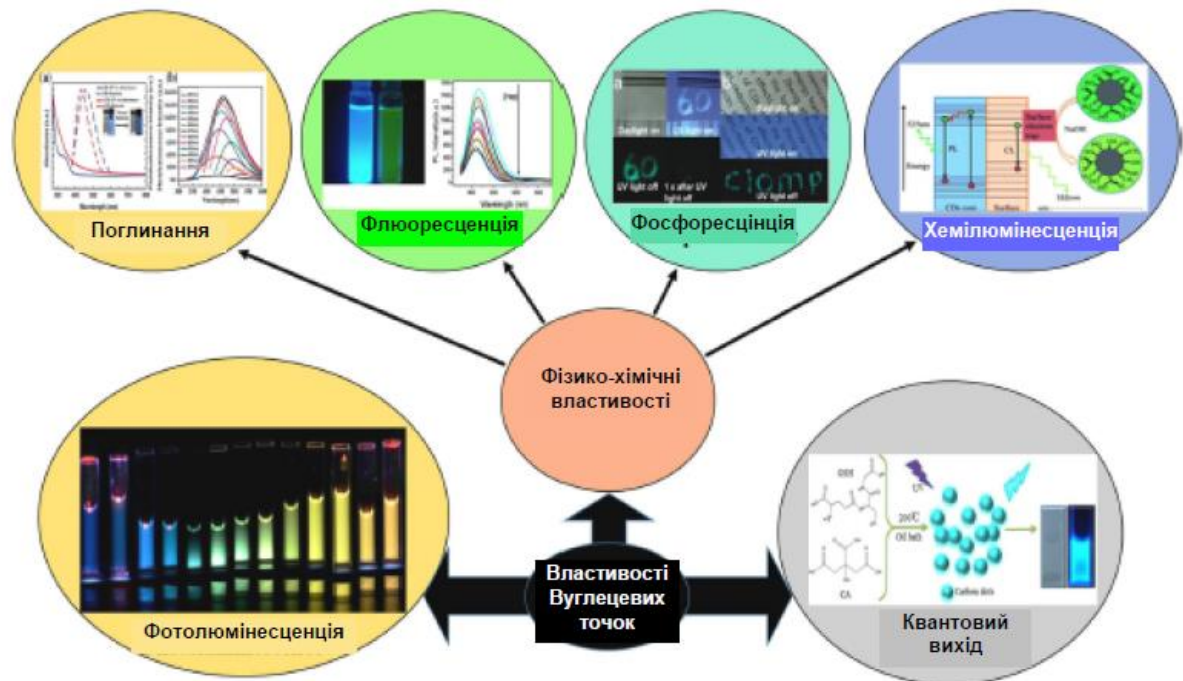


Рис. 1.7 – Властивості вуглецевих точок [6].

Вуглецеві точки містять в основному sp^3/sp^2 -гібридизований вуглець та зазвичай мають аморфний характер.

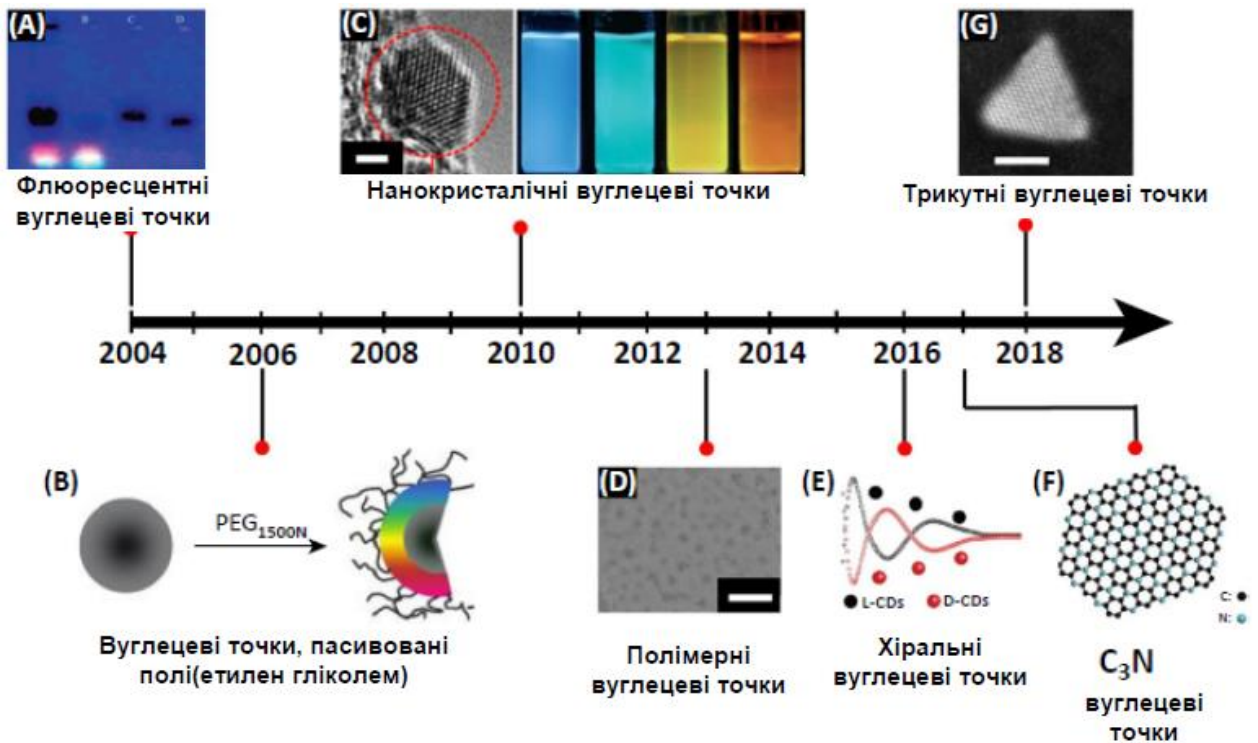


Рис. 1.8 – Основні віхи розвитку вуглецевих точок [7].

Найбільш характерною та визначною властивістю вуглецевих точок є відносно сильна фотолюмінесценція, що залежить від їх розміру, довжини збуджуючої хвилі та функціоналізації поверхні. На Рис. 1.9 показано структурну модель вуглецевої наноточки. На Рис. 1.10 показано три типи вуглецевих точок, до яких відносяться: графенові квантові точки, вуглецеві наноточки та полімерні точки.

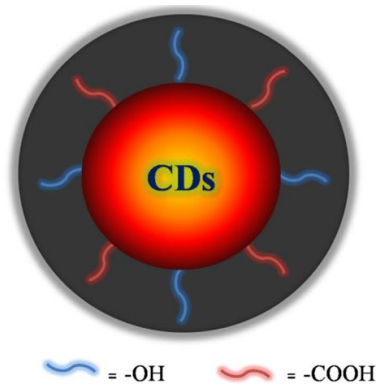


Рис. 1.9 – Структурна модель вуглецевої наноточки [8].

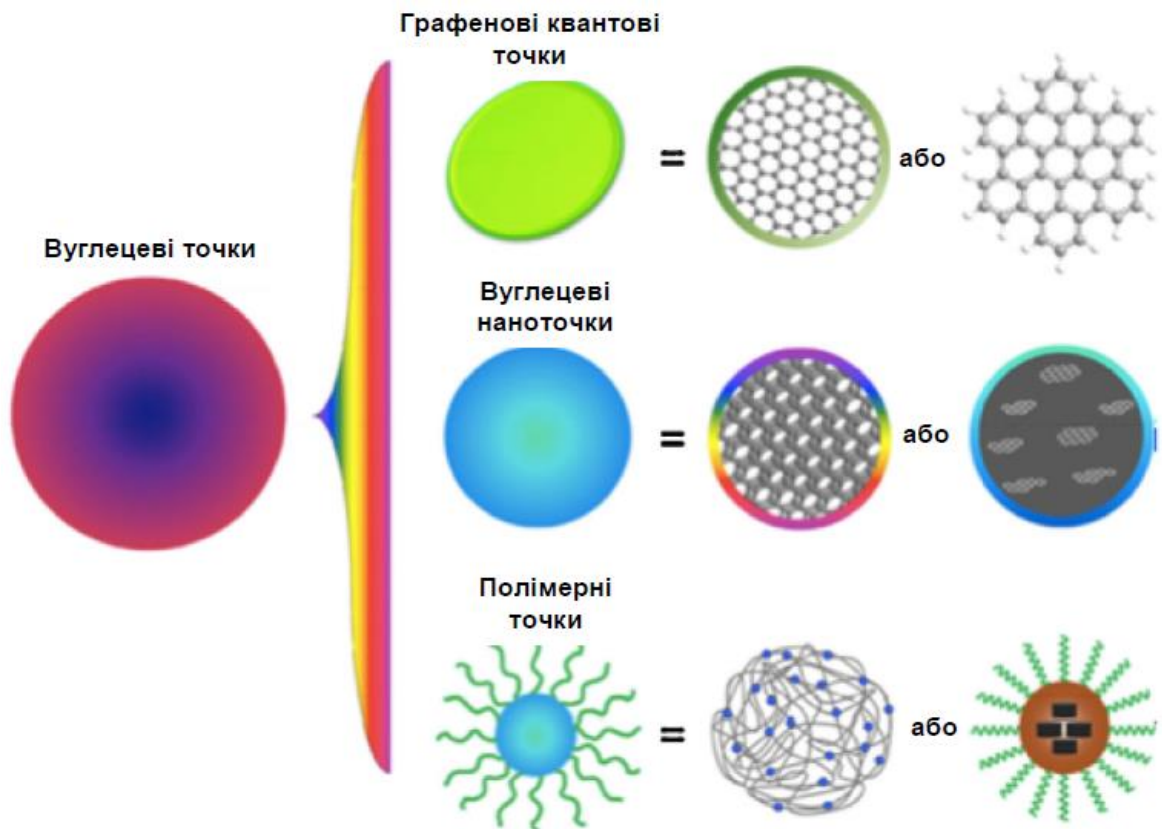


Рис. 1.10 – Типи вуглецевих точок [3].

Графенові квантові точки та вуглецеві квантові точки являють собою новий клас напівпровідникових нанокристалів з розмірами 2-10 нм, що

називають квантовими точками, які отримали значну увагу через їх таку важливу властивість як перестроювана фотолюмінесценція [3]. Нещодавно цей тип квантових точок було використано в якості ефективних, кращих та універсальних флюорофорів [9, 10].

Вуглецеві квантові точки являють собою клас наноматеріалів нульової розмірності, які мають дискретні квантовані енергетичні рівні та різні густини станів, і є обмеженими у просторі по всім трьом напрямкам. На відміну від інших вуглецевих наноструктур, властивості вуглецевих квантових частинок значною мірою визначаються квантово-механічними ефектами та такими параметрами як: ширина забороненої зони, положення краю забороненої зони та густини станів, що є сталими для об'ємного вуглецю, і стають залежними від розмірів вуглецевих наноматеріалів (Рис. 1.11) [11]. Зменшення розмірів вуглецевих квантових точок змінює густину стану до дискретних рівнів енергії, тому вуглецеві квантові частинки широко відомі як вуглецеві квантові точки. Із зменшенням розмірів частинок до розмірів молекул або атомів екситон (електронно-діркова пара) стає обмеженим, а структура забороненої зони стає подібною до молекулярної електронної структури (Рис. 1.11 зліва).

Іншими словами фотолюмінесцентні властивості змінюються суттєво із розміром вуглецевих квантових частинок (через залежність HOMO-LUMO щільності від розміру), із збільшенням розміру призводячи до випромінювання, зміщеного до червоної області [11] (Рис. 1.11 справа).

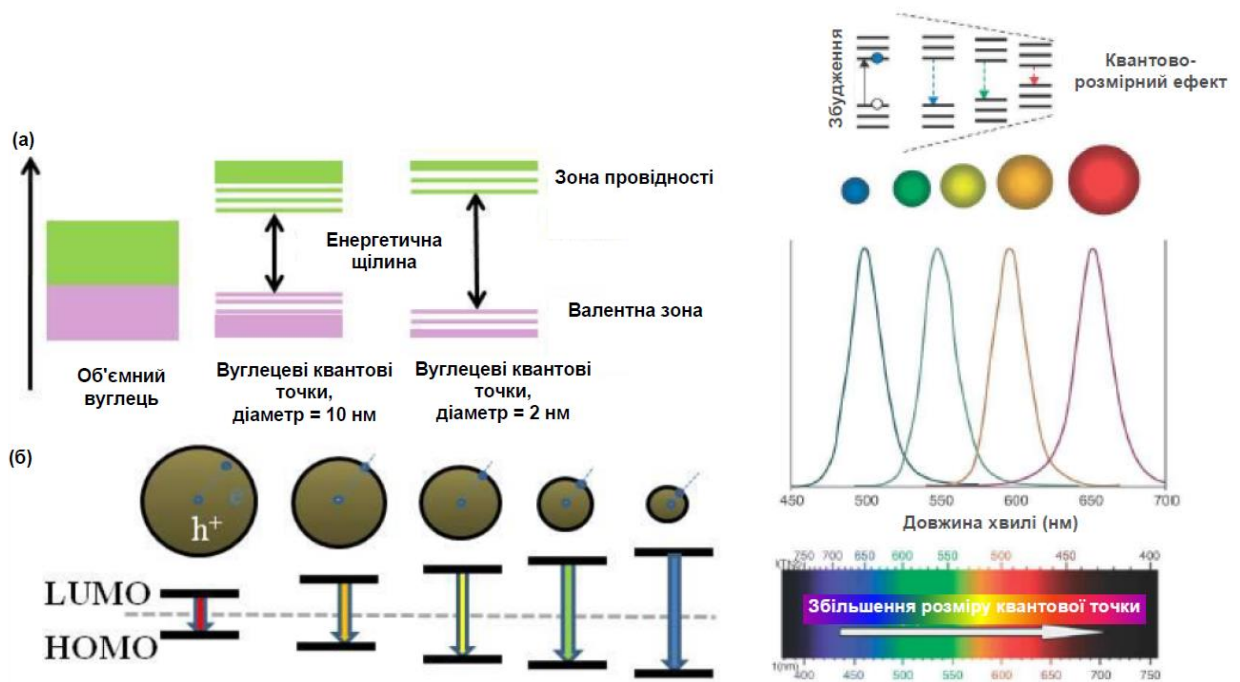


Рис. 1.11 – (Зліва) Квантово-розмірні ефекти у вуглецевих наночастинках: (а) Електронна структура об'ємного вуглецю та вуглецевих квантових точок діаметром 10 нм та 2 нм; (б) Вплив розміру частинок на щілину НОМО-LUMO. [11] (Справа) Зв'язок між оптичними властивостями та розміром квантових точок [12].

Оптичний квантово-розмірний ефект має місце у випадку коли розмір наноструктур наближається до радіусу Бора, що відповідає вуглецевим квантовим частинкам діаметром 2-10 нм.

Наразі однією з широко використовуваних матриць для введення вуглецевих точок є пірогенний кремнезем (SiO_2), а отримані кремнезем-вуглецеві ($\text{SiO}_2:\text{C}$) нанокompозити мають унікальні фотолюмінесцентні властивості, що покривають широкий спектр від зеленого до жовтого, що відрізняється від блакитної флуоресценції традиційних вуглецевих точок, а довжина хвилі фотолюмінесценції нанокompозитів $\text{SiO}_2:\text{C}$ є незалежною від збудження [13].

1.4 Методи отримання вуглецевих точок

На даний час всі методи отримання наноматеріалів розділяють на дві великі групи за типом формування наноструктур: методи «знизу-доверху», які характеризуються ростом наночастинок або зборкою наночастинок з окремих атомів або молекул та методи «зверху-донизу», засновані на «подрібненні» мікрочастинок до нанорозмірів. На Рис. 1.12 наведено схематичне зображення методів отримання вуглецевих точок.

Одним з методів метод «знизу-доверху» є створення вуглецевих точок з використанням вуглеводів. Вуглеводи є одним з найбільш різноманітних та важливих класів біомолекул, які складаються з кисню, водню та вуглецю. Використання вуглеводів як вихідного матеріалу для синтезу вуглецевих точок є особливо привабливим не тільки через їх поширеність, доступність та неоднорідність, але також через їх високу розчинність у воді, низьку температуру карбонізації, низьку вартість та типово низьку токсичність [14]. Тому, нещодавно дослідники почали використовувати переваги вуглеводів для синтезу новітніх флуоресцентних вуглецевих точок з поліпшеними властивостями.

Так, наприклад, такі прості моносахариди як глюкоза, глюкозамін, маноза, фруктоза та їх похідні, а також звичайні дисахариди (сахароза, лактоза та мальтоза) почали застосовуватись для приготування флуоресцентних вуглецевих точок за різними методиками [15-17].

Зокрема багато уваги приділяється виготовленню вуглецевих точок із використанням сахарози [18-24].

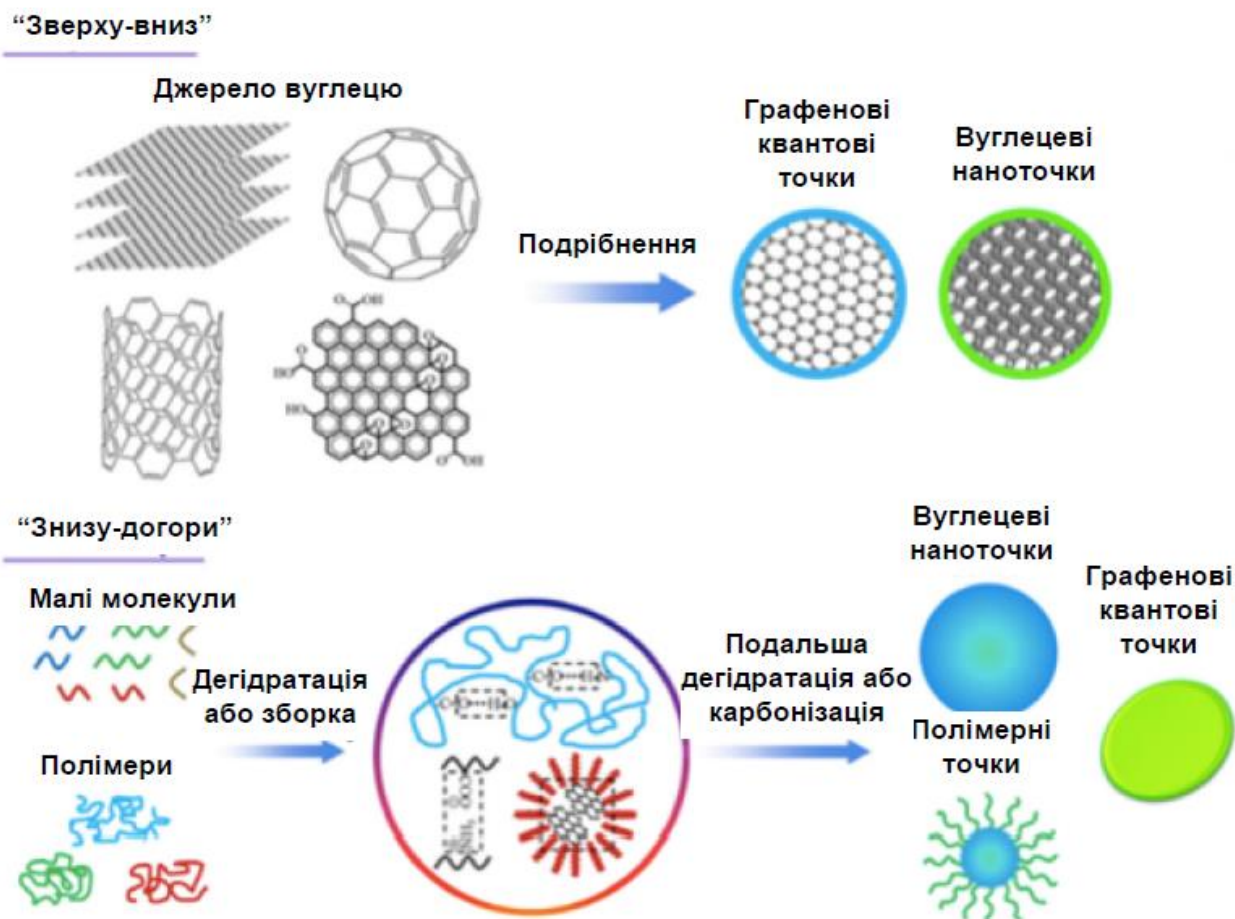


Рис 1.12 – Схематичне зображення методів отримання вуглецевих точок

[3].

Так, у роботі [18] було показано, що вуглецеві точки, виготовлені із використанням сахарози, можуть бути функціоналізовані органічними барвниками шляхом формування амідних зв'язків з карбоксилатами, які покривають поверхню вуглецевих точок. В результаті було поліпшено флюоресценцію від вуглецевих точок та знижено їх цитотоксичність.

Автори у [19] виготовили люмінесцентні вуглецеві точки, використовуючи сахарозу як джерело вуглецю, які показали покращену інтенсивність фотолюмінесценції, а також добру дисперсність у воді, та були застосовані для біовізуалізації.

У [21] отримані вуглецеві точки із застосуванням сахарози показали інтенсивну фотолюмінесценцію та добру біосумісність, що надає перспективу їх застосування у біоаналізі та біомаркуванні.

Автори у [23] із використанням сахарози отримали біосумісні вуглецеві квантові точки, що показали флуоресцентне випромінювання у ближній інфрачервоній області, що є дуже важливим та цінним для біомедичної галузі для дослідження тканин живих організмів.

У [24] було отримано нанокompозити $\text{SiO}_2:\text{C}$ із використанням сахарози та було встановлено, що збільшення концентрації сахарози у поєднанні з термічним відпалом призводить до зсуву максимуму спектру ФЛ у більш довгохвильову область (~ 470 нм), та появи широкої смуги в області 500-600 нм. Появу видимої смуги в області 440-500 нм було віднесено до аморфних вуглецевих преципітатів.



Рис. 1.13 – Люмінесцентні колоїдні розчини, отримані термолізом розчину сахарози у диметилсульфоксиді за температури 200°C (зліва – при освітленні денним світлом, справа – при освітленні ультрафіолетовим випромінюванням) [24].

На Рис. 1.13 показано люмінесцентні колоїдні розчини, отримані шляхом термолізу розчину сахарози у диметилсульфоксиді за температури 200°C при освітленні денним світлом та ультрафіолетовим випромінюванням.

1.5. Парамагнітні центри у SiO₂:C нанокompозитах

В останній час пірогенний кремнезем (SiO₂) (Рис. 1.14) часто використовується у якості матриці для вуглецевих точок (Рис. 1.15), яка сприяє їх дисперсії, що в свою чергу забезпечує захист від таких гасників фотолюмінесценції з оточуючого середовища як вода та кисень. Причому вуглецеві точки утворюють ковалентні зв'язки з матрицею SiO₂, а отримані нанокompозити мають гарну гідрофільність.

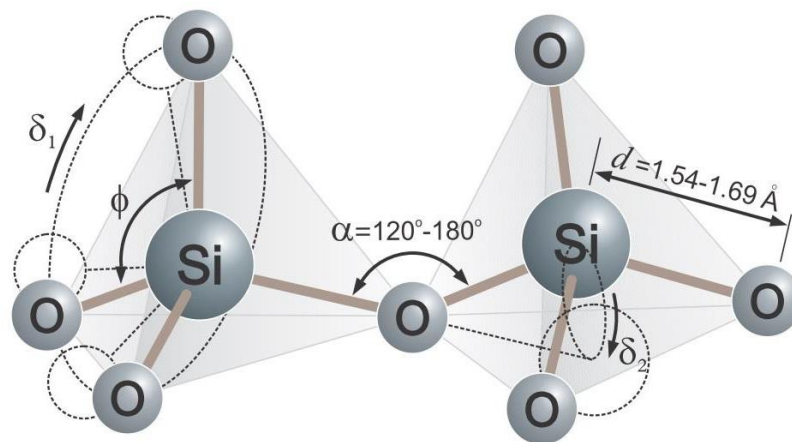


Рис. 1.14 – Трьохвимірна модель фрагменту кремнезему [24].

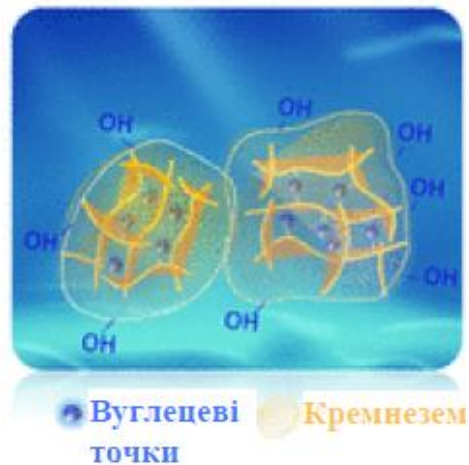


Рис. 1.15 – Схематичне зображення можливого структурного формування вуглецевих точок на поверхні кремнезему [25].

З іншого боку нанокompозити пірогенного кремнезему з вуглецем – карбосили ($\text{SiO}_2:\text{C}$) через високу електричну провідність, високу термічну стабільність та високий опір до органічних розчинників широко застосовуються в промисловості у якості адсорбентів, а також мають сильну ФЛ, тому вони можуть розглядатись як перспективний люмінесцентний матеріал для трансформації ультрафіолетового опромінення у випромінювання білого світла в газорозрядних джерелах світла та світлодіодах [26].

Попередні дослідження методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) нанокompозитів $\text{SiO}_2:\text{C}$, отриманих в результаті хімічної обробки у толуольному розчині фенілтриметоксисилану, виявили сигнал ЕПР від вуглецевомісткого дефекту ($g \sim 2.0042 - 2.0035$) з нелокалізованими електронами, захопленими між вуглецевими наноточками на поверхні наночастинок $\text{SiO}_2:\text{C}$ [27, 28]. Також було виявлено, що термічний відпал нанокompозитів $\text{SiO}_2:\text{C}$, призводить до появи кисню в оточенні вуглецевомісткого дефекту, та зростанню спінової густини електронів провідності від вуглецевомісткого дефекту. Було встановлено, що

нелокалізовані електрони вуглецевомісткого дефекту перебувають у сильній взаємодії з локалізованою спіновою системою, яка відноситься до вуглецевих наноточок ($g \sim 2.0002-1.9994$).

Також було виявлено кореляцію між присутністю наноточок вуглецю у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$ та ефективністю ФЛ: нанокompозити $\text{SiO}_2:\text{C}$, що містять високу концентрацію наноточок вуглецю, показали сильне зростання інтенсивності фотолюмінесценції. [27]

Подальше зниження інтенсивності фотолюмінесценції було спостережено у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$, відпалених за високих температур ($>800^\circ\text{C}$), які мають близьку до нанокристалічного графіту структуру. У [28] було пояснено зміни структури вуглецевого шару у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$ із зростанням температури відпалу тим, що за $T_{\text{ann}} \geq 700^\circ\text{C}$ Н із розірваних метилових груп стає доступним для насичення обірваних зв'язків вуглецю, формуючи CH_n радикали (Рис. 1.16).

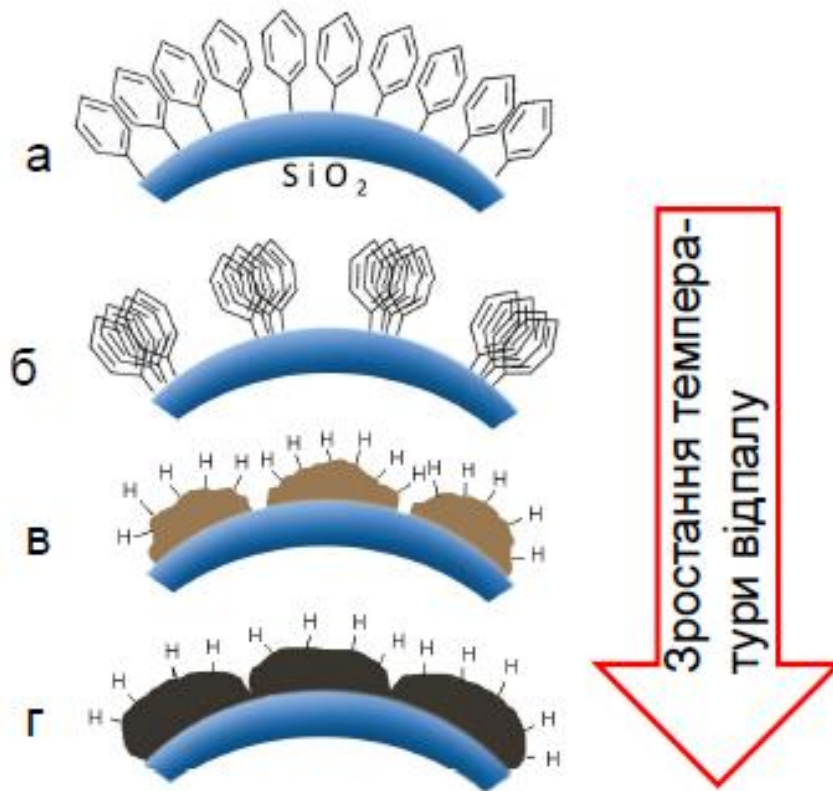


Рис. 1.16 – Структурна модифікація структури шару вуглецю у $\text{SiO}_2:\text{C}$ із зростанням температури відпалу. а – вихідний зразок $\text{SiO}_2:\text{C}$; б – $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$; в – $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$; г – $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$ [28].

Висновки до I-го розділу

1. Приведено типи гібридизації атомів вуглецю та основний і збуджений стан вуглецю у кожному випадку гібридизації.

2. Розглянуто властивості вуглецевих наноструктур, область їх застосування та наведено їх класифікацію відповідно до їх стану гібридизації та відповідно до їх розмірності.

3. Визначено властивості та структуру вуглецевих точок, область їх застосування, класифікацію та методи їх отримання.

4. Із аналізу літературних даних встановлено, що при створенні вуглецевих точок у якості джерела вуглецю може бути застосована сахароза та приведено властивості та область застосування отриманих наноматеріалів.

5. Показано, що однією з найбільш часто використовуваних матриць для введення вуглецевих точок є пірогенний кремнезем, а отримані в результаті нанокompозити $\text{SiO}_2:\text{C}$ мають унікальні фотолюмінесцентні властивості.

6. Визначено, що метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) дає важливу інформацію про електронні та магнітні властивості нанокompозитів $\text{SiO}_2:\text{C}$ та наведено результати попередніх досліджень цих нанокompозитів методом ЕПР.

РОЗДІЛ II ЕЛЕКТРОННИЙ ПАРАМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС

2.1 Спін електрона, механічний та магнітний моменти електрона

Гіпотеза про спін, висунута в 1925 році американськими фізиками Гаудсмітом і Уленбеком, стверджує, що електрон незалежно від руху, має власний момент імпульсу – спін – та відповідний власний (спіновий) магнітний момент.

Розглянемо магнітні властивості вільного парамагнітного атому. Згідно законам квантової механіки, орбітальний механічний момент електрона

$$p_i = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad (2.1)$$

де, l – орбітальне квантове число, $\hbar = h/(2\pi) = 1.0545 \cdot 10^{-27}$ Дж·с – постійна Планка. Орбітальний магнітний момент електрона

$$\mu_i = \sqrt{l(l+1)}\beta, \quad (2.2)$$

де $\beta = e\hbar/(2mc) = 9.274 \cdot 10^{-21}$ Дж/Гс – магнетон Бора. e – заряд електрона, m – маса електрона, c – швидкість світла у вакуумі. Відношення магнітного моменту до механічного моменту електрона, зазвичай виражається в одиницях $e/2mc$ – називається магнітно-механічним відношенням або g -фактором. У випадку магнетизму, обумовленого орбітальним рухом електрона, величина g -фактора становить $g_{\text{орб}} = 1$.

Електрон володіє також власним механічним моментом (спіном) і відповідно власним магнітним моментом. У випадку чисто спінового магнетизму механічний і магнітний момент електрона

$$p_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar \text{ та } \mu_s = 2\sqrt{s(s+1)}\beta, \quad (2.3)$$

де s – спінове квантове число електрона, яке дорівнює $s=1/2$. В системі одиниць $e/2mc$ величина g -фактора вільного електрона $g_s = 2$.

Якщо вільний атом має декілька електронів, то їх орбітальні і спінові моменти складуються. В цьому випадку магнітні властивості атома будуть визначатися значеннями квантових чисел L та S , які характеризують сумарні моменти, обумовлені орбітальним та спіновим рухом електронів в атомі, а також повним квантовим числом J . Для легких атомів $L = \sum_i l_i, S = \sum_i s_i$, а величина J може приймати значення $J = |L+S|, \dots, |L-S|$. В цьому випадку магнітомеханічне відношення можна вирахувати по формулі Ланде:

$$g = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]/2J(J+1) \quad (2.4)$$

При відсутності сумарного спінового моменту ($S=0$) виходить $g=1$; при рівності нулю сумарного орбітального моменту ($L=0$) величина $g=2$, в інших випадках можливі проміжні значення $1 < g < 2$. На Рис. 2.1 показано візуалізацію спінового і квантового числа і орбітального та спінового моментів електрона.

У сферично-симетричному атомі відсутнє будь-яке фізично виділене направлення осей координат. Тому при відсутності зовнішнього магнітного поля енергетичних рівнів атома, що характеризуються різними значеннями магнітних квантових чисел, відповідають. Прийнято говорити, що такі енергетичні рівні вироджені за магнітним квантовим числом.

Якщо атом опиняється у зовнішньому магнітному полі B_0 , то в напрямленні вектору B_0 можна визначити проекції орбітального, спінового та сумарного моменту електронів. У цьому випадку виродження по магнітним квантовим числам знімається - різним значенням m_L , m_S і m_J , які відповідають різним рівням енергії. Експериментально це проявляється в тому, що спектральні лінії парамагнітних атомів у магнітному полі розсіюються. Розщеплення енергетичних рівнів в магнітному полі було виявлено в 1896 році голландським фізиком П. Зеєманом

Спін є властивістю не лише електрона, а й переважної більшості інших елементарних частинок. При цьому існують частинки як з напівцілим, так і з цілим значенням спіну. Зокрема, із добре знайомих частинок електрон, протон і нейтрон мають спін $1/2$, а спін фотона дорівнює 1 .

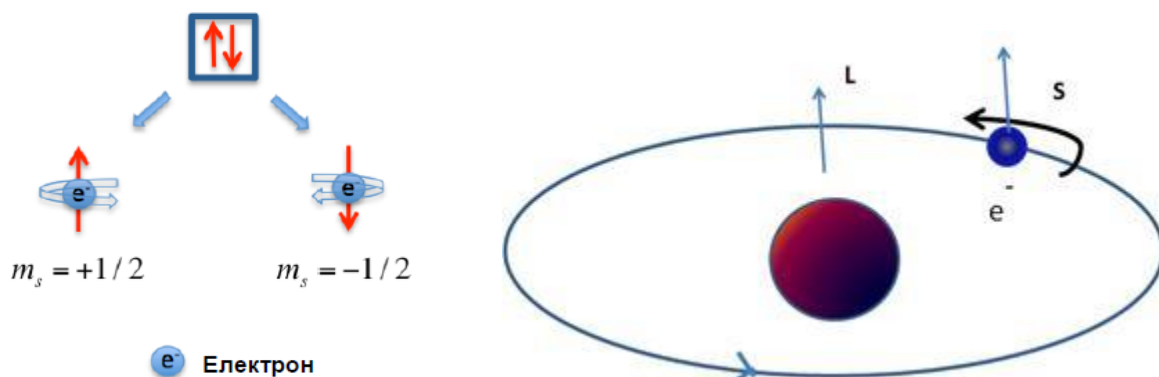


Рис. 2.1 Візуалізація спінового квантового числа [29] (зліва) і орбітального та спінового моментів електрона (справа) [30].

Магнітні моменти атомів і молекул визначають магнітні властивості речовин. У свою чергу, магнітні моменти електронів і нуклонів (протонів і нейтронів) формують магнетизм атомів і молекул. Магнітний момент атомного ядра менше магнітного моменту електрона, ось чому внесок в магнітні

властивості речовин з великим наближенням визначається магнітними моментами електронів. Магнітний момент електрона в атомі пов'язаний з орбітальним механічним моментом відповідно до гіромагнітного співвідношення. Додатково до механічного моменту електрону притаманний спін, власний механічний момент.

2.2 Парамагнетизм

Будь-яка речовина, поміщена у магнітне поле з напруженістю \vec{B} набуває деякого магнітного моменту \vec{M} , тобто намагнічується. Напруженість магнітного поля всередині магнетика \vec{B} складається з напруженості зовнішнього, намагнічуючого поля та з напруженості, утвореної атомами (молекулами) намагніченої речовини [31]. Результируюча напруженість називається індукцією:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{M}, \quad (2.15)$$

де μ_0 – магнітна проникність вакууму.

Намагніченість та макроскопічну напруженість зовнішнього магнітного поля зв'язує безрозмірна величина – магнітна сприйнятливість одиниці об'єму (χ):

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.16)$$

Величину $\mu = 1 + \chi$ називають магнітною проникністю.

Парамагнетиками називають речовини, здатні намагнічуватись у зовнішньому магнітному полі у напрямку поля. Ця здатність називається

парамагнетизмом. До парамагнетиків відносяться речовини з додатною магнітною сприйнятливістю, величина якої не залежить від напруженості магнітного поля ($\chi > 0$, $\mu > 1$). У неоднорідному магнітному полі парамагнетики утягуються в область сильного магнітного поля. Парамагнетизм характерний для речовин, у яких атоми/іони/молекули мають власні магнітні моменти. У відсутності зовнішнього поля ці моменти орієнтовані хаотично і в цілому намагніченість речовини відсутня. Магнітні моменти можуть бути обумовлені орбітальним рухом електронів в оболонках атомів/молекул (орбітальний парамагнетизм), спіновими моментами самих електронів (спіновий парамагнетизм), магнітними моментами ядер атомів (ядерний парамагнетизм). У відсутності магнітного поля парамагнетики не мають магнітної структури. Зовнішнє магнітне поле призводить до впорядкування магнітних моментів, і, як результат, до появи намагніченості вздовж поля.

Явище парамагнетизму – орієнтуюча дія магнітного поля. Електронний парамагнетизм проявляють: атоми, молекули, дефекти ґратки з непарним числом електронів (вільні атоми лужних металів, вільні радикали), вільні (іноді у конденсованому стані) атоми та іони з незаповненою внутрішньою оболонкою (перехідні елементи, рідкоземельні метали, актиніди), сполуки з парною кількістю електронів (молекулярний кисень, сірка, органічні бірадикали), метали [31].

Конкуренція між впорядковуючою дією магнітного поля та розупорядковуючою дією теплового руху частинок речовини (атомів, іонів) призводить до наступної температурної залежності магнітної сприйнятливості (закон Кюри) [32]:

$$\chi_c(T) = C/T, \quad (2.17)$$

де $C = N\mu^2/3k_B$ – стала Кюрі, N – число парамагнітних атомів в 1 молі речовини, μ – величина магнітного моменту атома, k_B – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

При наявності деякої взаємодії між магнітними моментами та їх взаємодією із внутрикристалічним полем температурна залежність магнітної сприйнятливості описується законом Кюрі-Вейса [32]:

$$\chi_{cw}(T) = C/(T - \theta), \quad (2.18)$$

де θ – температура Кюрі-Вейса, що характеризує вплив внутрикристалічного поля.

При $\theta > 0$ взаємодія має феромагнітний характер, при $\theta < 0$ взаємодія – антиферомагнітний характер (див. Рис. 2.2)

Спіновий парамагнетизм (парамагнетизм Паулі), який обумовлено електронами провідності, є температурно-незалежним та визначається густиною станів на поверхні Фермі ($N(E_F)$):

$$\chi_p = g^2\mu_B^2N(E_F)/2, \quad (2.19)$$

де g – фактор спектроскопічного розщеплення, μ_B – магнетон Бора.

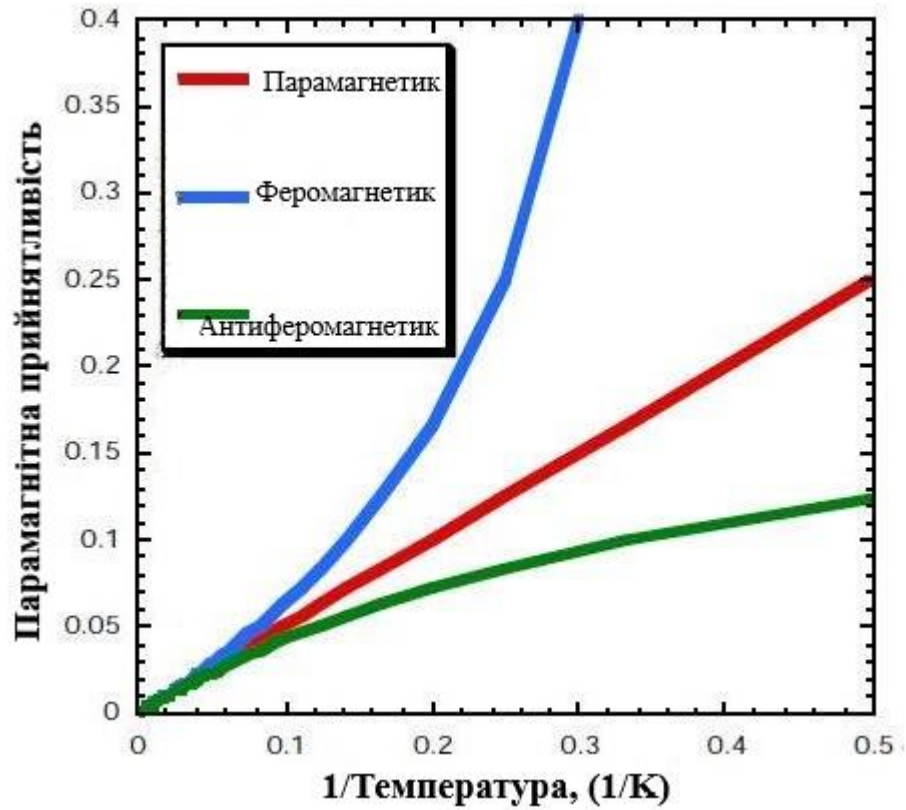


Рис. 2.2 – Залежність парамагнітної сприйнятливості до температури.

2.3. Ефект Зеемана, основне рівняння ЕПР, g-фактор

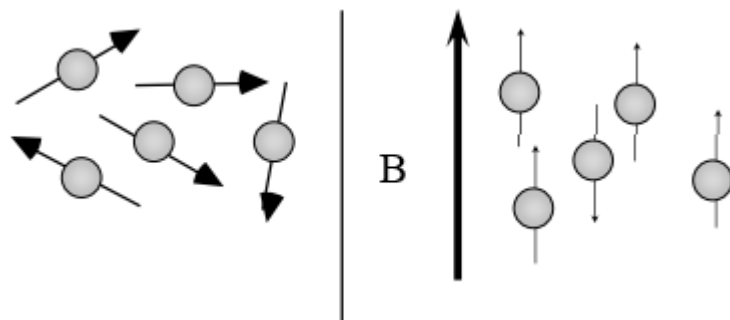


Рис. 2.3 – Орієнтація електронів у зовнішньому магнітному полі (B), у відсутності зовнішнього магнітного поля (зліва) та при прикладанні зовнішнього магнітного поля (справа).

При відсутності зовнішнього магнітного поля магнітні моменти електронів орієнтовані випадковим чином (рис. 2.3 зліва), і їх енергія практично не відрізняється один від одного (E_0). При накладенні зовнішнього магнітного поля магнітні моменти електронів орієнтуються в поле в залежності від величини спінового магнітного моменту (рис. 2.3 праворуч), і їх енергетичний рівень розщеплюється на два (рис. 2.4).

Енергія взаємодії магнітного моменту електрона з магнітним полем виражається рівнянням

$$E = -\mu B = -\mu B \cos(\mu B), \quad (2.20)$$

де μ – сумарний магнітний момент електрона, B – напруженість магнітного поля, $\cos(\mu B)$ – косинус кута між векторами μ та B .

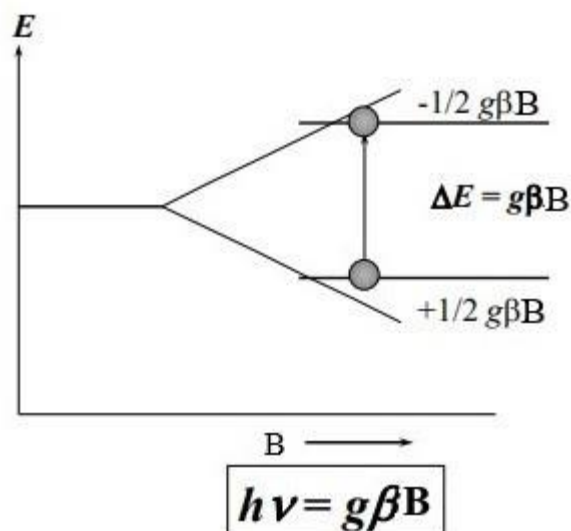


Рис. 2.4 – Розщеплення енергетичних рівнів одиночних електронів в магнітному полі (ефект Зеемана). Пояснення в тексті

У нашому випадку енергія взаємодії електрона із зовнішнім магнітним полем складе величину

$$E = \mu_j B = \pm \frac{1}{2} g \beta B, \quad (2.21)$$

а енергія між двома рівнями зіставить

$$\Delta E = g \beta B \quad (2.22)$$

Таким чином енергетичні рівні електронів, поміщених в магнітне поле, розщеплюються в цьому полі в залежності від величини спінового магнітного моменту і інтенсивності магнітного поля (ефект Зеемана).

Кількість електронів у досліджуваній системі, мають ту чи іншу енергію, буде визначатися відповідно до розподілу Больцмана, а саме

$$\frac{n_{1/2}}{n_{-1/2}} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} = e^{\frac{-g\beta H}{kT}}, \quad (2.23)$$

де $n_{1/2}$ та $n_{-1/2}$ – кількість електронів на більш високому або більш низькому енергетичному рівні, відповідному магнітного моменту електрона зі спіном $+1/2$ чи $-1/2$.

Якщо на систему електронів, що знаходиться в магнітному полі, падає електромагнітна хвиля, то при певних значеннях величини енергії падаючих квантів відбуватимуться переходи електронів між рівнями.

Необхідна умова – рівність енергії падаючого кванта ($h\nu$) і різниці енергій між рівнями електронів з різними спінами ($g\beta B$).

$$\Delta E = h\nu = g\beta B \quad (2.24)$$

Це рівняння виражає основну умову поглинання енергії електронами і називається основним рівнянням резонансу. Під впливом випромінювання електрони, що знаходяться на більш високому енергетичному рівні, будуть випускати енергію і повертатися на нижній рівень, це явище називається індукованою емісією. Електрони ж, що знаходяться на нижньому рівні, будуть поглинати енергію і переходити на більш високий енергетичний рівень, це явище називається резонансним поглинанням. Оскільки ймовірності одиночних переходів між енергетичними рівнями рівні, а загальна ймовірність переходів пропорційна кількості електронів, що знаходяться на даному енергетичному рівні, то поглинання енергії буде переважати над її випромінюванням. Це пов'язане з тим, що як впливає з розподілу Больцмана заселеність нижнього рівня вище заселеності верхнього енергетичного рівня.

Явище електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) полягає в резонансному поглинанні електромагнітного випромінювання в діапазоні радіочастот речовинами, які поміщені в постійне магнітне поле, і обумовлене квантовими переходами між енергетичними підрівнями, пов'язаними з наявністю магнітного моменту у електронних систем.

2.4. Інтегральна інтенсивність сигналу ЕПР та спінова концентрація парамагнітних центрів

Амплітуда сигналу ЕПР (I) збільшується зі зростанням концентрації неспарених електронів у досліджуваній речовині.

Інтегральна інтенсивність сигналу ЕПР (площа під кривою поглинання) визначається як добуток амплітуди сигналу ЕПР на квадрат його ширини (ΔB_{pp}): $I_{int} = I \times (\Delta B_{pp})^2$ і є пропорційною до парамагнітної сприйнятливості у зразку.

Для визначення спінової концентрації парамагнітних центрів у досліджуваній речовині при вимірюваннях спектрів ЕПР на спектрометрах фірми BRUKER застосовують наступний вираз [26]:

$$N_s = \frac{I_{int} \cdot V}{P_{1/2} \cdot B_m \cdot Q \cdot c \cdot S \cdot (S+1) \cdot n_B \cdot f(B_1, B_m)}, \quad (2.25)$$

де V – об'єм зразку,

P – потужність НВЧ,

B_m – значення амплітуди модуляції,

Q – Q -фактор (добротність) резонатора, який відображає як ефективно резонатор зберігає НВЧ енергію,

c – фактор калібровки резонатора,

n_B – множник Больцмана,

$f(B_1, B_m)$ – дані калібровки резонатора.

2.5. Ширина лінії ЕПР, часи спінової релаксації

Ширина спектра ЕПР залежить від взаємодії магнітного моменту електрона з магнітними моментами оточуючих ядер (решітки) (спін-граткових взаємодія) і електронів (спін-спінова взаємодія). За відсутності цих взаємодій енергія, поглинена електронами, приводила б до зниження різниці заселеності рівнів і припинення поглинання.

Однак, в експерименті зміни різниці заселеності рівнів не спостерігається завдяки тому, що існують процеси, в яких поглинена енергія передається оточенню і електрони повертаються на початковий рівень. Такі процеси називаються процесами релаксації, вони підтримують постійної різниці заселеності енергетичних рівнів. Механізм релаксації полягає в передачі електромагнітної енергії кванта решітці або навколишнім електронам і повернення електрона на низькоенергетичний рівень. Час, протягом якого електрон перебуває на високоенергетичному рівні, називається часом релаксації. Відповідно існує час спін-граткової (T_1) і спін-спінової (T_2) релаксації.

Одна з причин розширення смуг поглинання в сигналах ЕПР криється в хвильових особливостях елементарних частинок, які проявляються в існуванні відомого принципу співвідношення невизначеностей Гейзенберга. Згідно з цим принципом, чим точніше задано час спостереження (чим менше Δt), тим більше невизначеність в величині енергії частки (ΔE):

$$\Delta E \geq \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{\Delta t} \quad (2.26)$$

Якщо прийняти, що Δt цей час релаксації T , а ΔE відповідає $g\beta\Delta B_{pp}$, то ми отримаємо, що

$$\Delta B_{pp} \geq \frac{h}{2\pi g\beta} \cdot \frac{1}{\Delta t}, \quad (2.27)$$

тобто невизначеність в ширині лінії обернено пропорційна часу релаксації. Спостережуваний час релаксації вважають сумою часу спін-граткових і спін-спінової релаксації.

$$\Delta B_{pp} \geq \frac{h}{2\pi g\beta} \cdot \frac{1}{T} = \frac{h}{2\pi g\beta} \cdot \frac{2T_1 + T_2}{2T_1T_2} \quad (2.28)$$

Вільні радикали в розчинах мають $T_1 \gg T_2$, отже ширина лінії буде залежати в основному від T_2 . «Природне» розширення сигналу ЕПР, залежне від часу спін-граткових і спін-спінової релаксації - не єдиний механізм, що впливає на ширину лінії сигналу. Важливу роль відіграють також диполь-дипольна взаємодія; анізотропія g-фактора; динамічне розширення лінії і спіновий обмін.

2.6. Форма лінії сигналу ЕПР

Добре відомо, що найпоширенішими формами ліній ЕПР є форми ліній Лоренца (однорідне розширення) та Гауса (неоднорідне розширення, що виникає завдяки внеску від надтонких взаємодій із власним та оточуючими ядрами).

Однак у вуглецевомістких матеріалах іноді спостерігається асиметрична форма лінії Дайсона [33], обумовлена появою електронів провідності у зразках. Форма лінії Дайсона залежить від скін-ефекту (ефекту зменшення амплітуди НВЧ хвиль по мірі їх проникнення усередину провідного середовища) та від рухливості електронів.

Вплив скін-ефекту починає суттєво проявлятися для речовин з питомим опором $\leq 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, тобто які мають значну електричну провідність. В цьому

випадку НВЧ поле не буде однорідним по всьому об'єму зразка, а буде зменшуватись усередину від його поверхні, що еквівалентно тому, що об'єм зразка, який ефективно взаємодіє з НВЧ полем, зменшується [34]. Глибина скін-шару (δ) описується як [35]:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi\nu\mu\mu_0\sigma}}, \quad (2.29)$$

де ν – частота НВЧ, μ – відносна магнітна проникність провідника, μ_0 – магнітна стала, σ – провідність.

Час, який потрібен електрону для проходження крізь скін шар (T_D), пов'язаний із товщиною скін-шару як [36]:

$$T_D = \frac{3\delta^2}{2v_e\Lambda}, \quad (2.30)$$

де v_e – середня швидкість електрона, Λ – середня довжина вільного пробігу. Для нормального скін-ефекту $\Lambda \ll \delta$.

Для форми лінії Дайсона важливе значення має співвідношення часу який потрібен електрону для проходження крізь скін шар (T_D) до часу, який потрібен електрону для перетину всього зразка (T_T).

У випадку коли $T_D/T_T \gg 1$, провідний зразок може розглядатись як повністю занурений у збуджуюче РЧ поле V_1 . Ефекти дифузії або дисперсії не спостерігатимуться, оскільки електрони не входять і не виходять зі скін-шару, тобто електрон є локалізований в межах V_1 , а скін-шар є значно більшим за

довжину шляху електронів. У цьому випадку у спектрі ЕПР спостерігатиметься симетрична лінія форми Лоренца.

У випадку коли $T_D/T_T \ll 1$, ефекти дифузії модифікують спектральну форму лінії ЕПР шляхом додавання дисперсійної компоненти, а РЧ поле екранується зарядженими носіями у провідному середовищі. З'являється зсув по фазі між електричною та магнітною компонентами РЧ поля завдяки екрануванню, який створює форму лінії із змішуванням компонент дисперсії (χ') та поглинання (χ'').

У дифузійному режимі важливим стає співвідношення часу T_D до часу дефазування або спін-спінової релаксації (T_2).

Якщо $T_D/T_2 \rightarrow 0$, то дифузія крізь скін-шар є екстремально швидкою у порівнянні з часом T_2 . Ця ситуація має місце у високопровідних металах, за низьких температур, та/або за екстремально тривалих часів спін-спінової релаксації. У цьому випадку у формі лінії здебільшого переважає дисперсія.

Інший випадок, коли $T_D/T_2 \gg 1$, відповідає повільно дифузуючим диполям, проміжній або низькій провідності, та/або парамагнітним домішкам, розповсюдженим по всьому металічному зразку. Вуглецеві матеріали, що мають відносно невелику провідність (у порівнянні з такими металами як алюміній або мідь), також відносяться до цього випадку.

У режимі низької провідності форма лінії Дайсона можна описати рівнянням [37]:

$$\frac{d\chi}{d\mathbf{B}_{pp}} = \left(\frac{\cos\phi}{\Delta\mathbf{B}_{pp}^2} \right) \frac{-2 \times \left(\frac{\mathbf{B} - \mathbf{B}_{res}}{\Delta\mathbf{B}_{pp}} \right) + \left(1 - \left(\frac{\mathbf{B} - \mathbf{B}_{res}}{\Delta\mathbf{B}_{pp}} \right)^2 \right) \times \tan\phi}{\left(1 + \left(\frac{\mathbf{B} - \mathbf{B}_{res}}{\Delta\mathbf{B}_{pp}} \right)^2 \right)^2}, \quad (2.31)$$

де \mathbf{B} – магнітне поле, \mathbf{B}_{res} – резонансне значення магнітного поля, $\Delta\mathbf{B}_{pp}$ – ширина лінії ЕПР, $\tan\phi = \alpha$ – параметр асиметрії, що відповідає співвідношенню дисперсії до поглинання ($\chi = \chi'' \cos\phi + \chi' \sin\phi$).

У випадку коли $\alpha = 0$ ($\phi = 0$) матимемо симетричну форму лінії Лоренца ($A/B = 1$), а у випадку коли $\alpha = 1$ ($\phi = \pi/4$) спостерігатимемо асиметричну лінію форми Дайсона з однаковим внеском дисперсії та поглинання ($A/B = 2.55$) (див. Рис. 2.5). У випадку $\alpha \ll 1$ можна вважати, що: $A/B \approx 1 + \alpha$. Також параметр асиметрії пропорційний до електричної провідності досліджуваної системи: $\alpha^2 \propto \sigma$ [38].

Класична теорія Дайсона зазвичай застосовується до об'ємних провідних зразків (кристалів або плівок), а для наночастинок очікується спостереження симетричної лінії Лоренца оскільки їхній розмір є меншим за товщину скіншару. Але у порошкових зразках із малими частинками реакрегація мікрокристалів може призводити до проникнення електронів між електрично пов'язаними частинками і, як результат, у зразках, що складаються з субмікронних частинок, спінові пакети можуть мати форму лінії Дайсона [39].

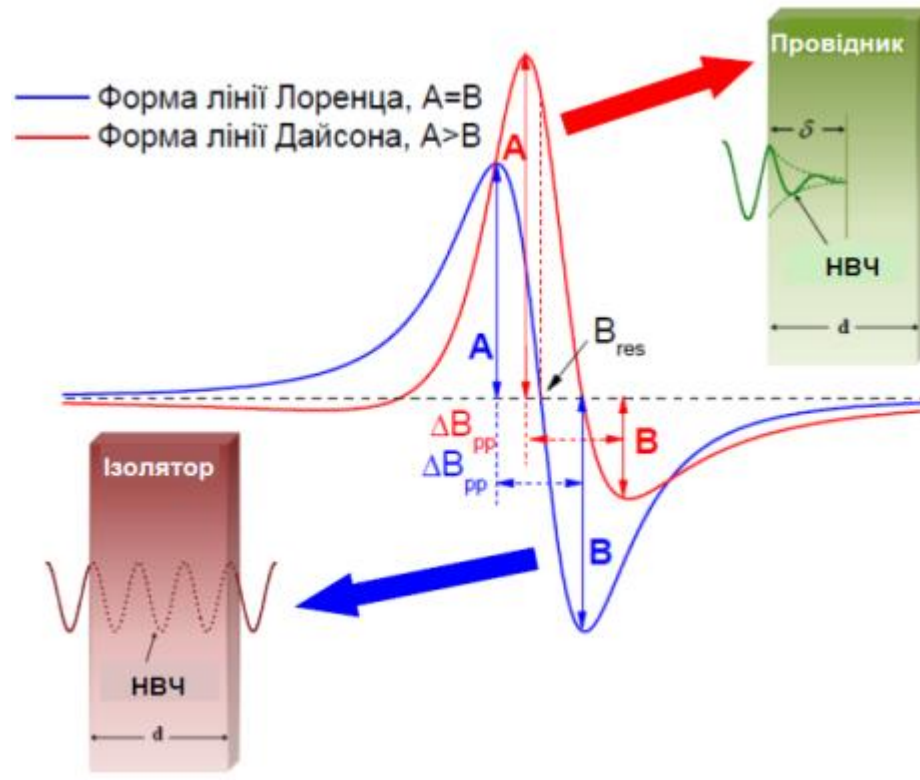


Рис. 2.5 – Порівняння форми ліній Лоренца (синя крива) та форми лінії Дайсона (червона крива).

2.7. Взаємодія локалізованих та нелокалізованих електронів

При взаємодії електронів провідності з локалізованими електронами відбувається обмінна взаємодія. Причому в якості локалізованих центрів можуть виступати або різні домішки, що мають неспарений спін, або ті ж електрони провідності, але локалізовані по тим чи іншим причинам [40].

Для наглядного опису кінетики різних процесів, що відбуваються у подібних системах, зручно представити делокалізовані та локалізовані спіни у вигляді двох підсистем: e та s . На Рис. 2.6 схематично зображено безпосередню взаємодію між підсистемами з відповідними швидкостями V_{es} і V_{se} та їх прямі зв'язки з ґраткою зі швидкостями V_{eL} і V_{sL} . Динаміку таких

систем досліджують за допомогою рівнянь Блоха-Хасегави для намагніченості локалізованих та делокалізованих спінів [41, 42].

У випадку коли обмінна взаємодія підсистем перевищує їх парціальні зв'язки з граткою ($V_{es}, V_{se} \gg V_{eL}, V_{sL}$), виникають зв'язані коливання спінових намагніченостей електронів провідності та локалізованих спінів, тобто спостерігається явище релаксаційного «вузького горла» [41]. При цьому система характеризується одиночною лінією ЕПР форми Лоренца. У протилежному випадку спектр розбивається на дві лінії, що характеризують кожен з підсистем окремо.

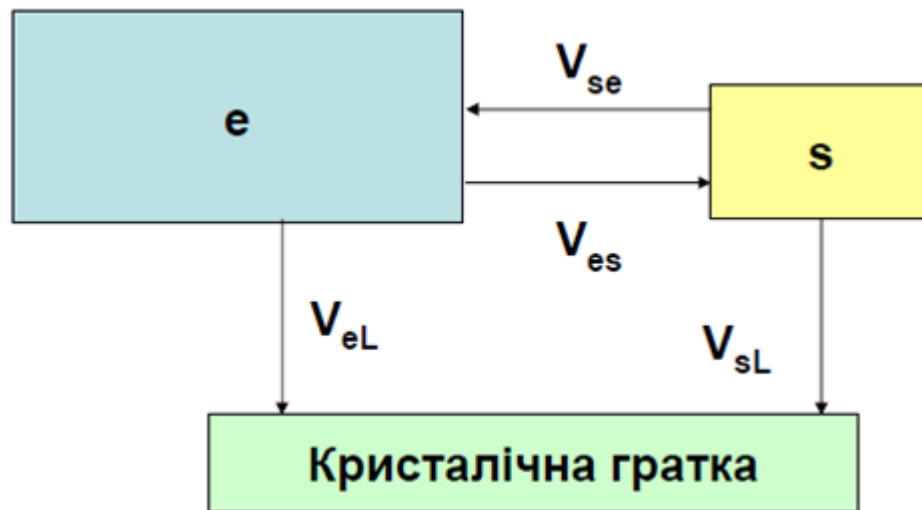


Рис. 2.6 – Схема зв'язків спінових підсистем електронів провідності та локалізованих спінів між собою та з кристалічною граткою [40].

Температурну поведінку резонансного магнітного поля одиночної лінії ЕПР у випадку сильної обмінної взаємодії можна описати з допомогою моделі двох обмінно-пов'язаних систем локалізованих дефектів та електронів провідності у режимі «вузького горла» [43]:

$$B_{\text{res}}(T) = \frac{B_{\text{res,LS}} \cdot \chi_{\text{LS}}^* + B_{\text{res,NS}} \cdot \chi_{\text{NS}}^*}{\chi_{\text{LS}}^* + \chi_{\text{NS}}^*}, \quad (2.32)$$

де $\chi_{\text{LS}}^* = \chi_{\text{CW}}(1 + \alpha \cdot \chi_{\text{P}})$, $\chi_{\text{NS}}^* = \chi_{\text{CW}}(1 + \alpha \cdot \chi_{\text{P}})$, α – безрозмірна константа обмінної взаємодії, χ_{CW} та χ_{P} – парамагнітна сприйнятливість Кюрі-Вейса та Паулі для спінових систем локалізованих та нелокалізованих електронів, відповідно, $B_{\text{res,LS}}$ та $B_{\text{res,NS}}$ це положення резонансного поля для локалізованих та нелокалізованих електронів, відповідно.

Для випадку коли випадку коли $\alpha \cdot \chi_{\text{LS}}, \alpha \cdot \chi_{\text{NS}} \ll 1$ матимемо:

$$B_{\text{res}}(T) = B_{\text{res,NS}} + \frac{(B_{\text{res,LS}} - B_{\text{res,NS}}) \cdot \left(\frac{C^*}{T - \Theta} \right)}{\left(1 + \frac{C^*}{T - \Theta} \right)}, \quad (2.33)$$

де C^* – довільна стала.

Висновки до II-го розділу

1. Наведено фізичні основи метода ЕПР.
2. Розглянуто явище парамагнетизму та температурну поведінку магнітної сприйнятливості в залежності від типу взаємодії у системі.
3. Визначено основні експериментальні параметри спектра ЕПР: інтегральну інтенсивність, ширину і форму лінії ЕПР та їх фізичну природу.
4. Показано, що у випадку присутності електронів провідності у зразку форма лінії ЕПР змінюється на асиметричну форму лінії Дайсона, яка залежить від скін-ефекту та від рухливості електронів.
5. Розглянуто температурну залежність спектрів ЕПР у випадку слабкої та сильної взаємодії локалізованих та нелокалізованих електронів.

РОЗДІЛ III. ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ДОСЛІДЖУВАНІ ЗРАЗКИ

3.1. Техніка експерименту ЕПР

Спектри ЕПР у стаціонарному режимі були виміряні на сучасному спектрометрі ELEXSYS E580 фірми Bruker у X-діпазоні частот (~ 9.4 ГГц).

Спектри ЕПР у температурному інтервалі від 300 К до 120 К були виміряні в центрі колективного користування науковим обладнанням «ЕПР спектроскопія» НАН України із застосуванням кріостату із продуванням газоподібним азотом (Рис. 3.1(а)).

Спектри ЕПР у температурному інтервалі від 120 К до 5 К, виміряні в лабораторії радіоспектроскопії Інституту фізики АН ЧР (м. Прага, Чеська Республіка) із застосуванням кріостату із продуванням газоподібним гелієм (Рис. 3.1(б)), були надані для подальшої обробки та аналізу.

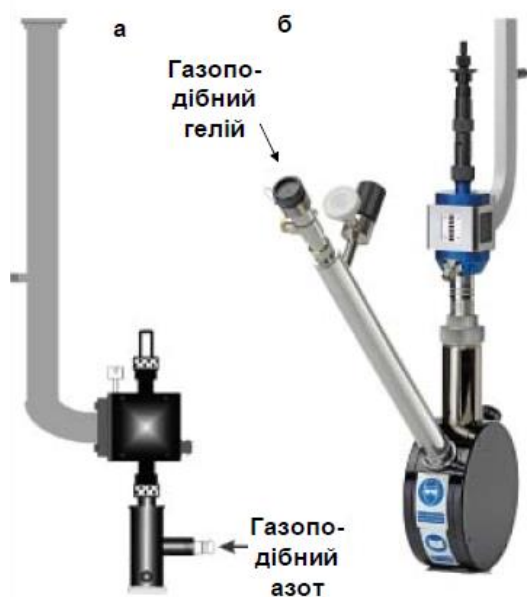


Рис. 3.1 – Зовнішній вигляд кріостатів для продування газоподібним азотом (а) та газоподібним гелієм (б) [44].

На Рис. 3.2 наведено зовнішній вигляд спектрометра ELEXSYS E580 фірми Bruker. Основними компонентами спектрометра є резонатор, магніт, мікрохвильовий міст, блок керування та комп'ютер.



Рис. 3.2 – Зовнішній вигляд спектрометра ELEXSYS E580 фірми Bruker. 1 – мікрохвильовий міст; 2 – резонатор із зразком; 3 – магніт з водяним охолодженням; 4 – блок керування, до якого входять: контролер поля, контролер мосту, цифровий перетворювач, блок збору даних; 5 – комп'ютер.

Резонатор та зразок перебувають в центрі магнітного поля, створюваного магнітом. Спектри ЕПР реєструються при розміщенні зразка у випромінюючому полі НВЧ сталої частоти та при розгортці магнітного поля. У мікрохвильовому мості генеруються хвилі НВЧ, які через хвилевід потрапляють до резонатора, де розміщено зразок. Резонатор має бути критично пов'язаний (коли падаюча потужність повністю поглинається резонатором), а додаткове поглинання зразком НВЧ під час резонансу порушує настройку

резонатора та відбиття потужності НВЧ. Реєстрація відбитої НВЧ потужності як функції магнітного поля за резонансної умови дозволяє зареєструвати спектр ЕПР.

Розглянемо більш детальну роботу основних вузлів ЕПР-спектрометра. В якості джерела НВЧ-випромінювання в даний час використовується генератор на основі діода Ганна (1) (раніше використовувались спеціальні радіолампи-клістри). В основі принципу роботи вказаного діода, що представляє собою в більшості випадків кристал GaAs, лежить ефект Ганна. Перевага такого НВЧ-джерела полягає в тому, що він може генерувати мікрохвильові коливання в вузькому діапазоні частот і має достатньо низьку вартість.

Залежність потужності НВЧ-випромінювання від частоти називається зоною генерації джерела. В наслідок резонансного поглинання в тій частині зони, яка відповідає резонансній частоті резонатора, спостерігається глибокий провал (рис. 3.5), що можна побачити на екрані осцилографа чи комп'ютера.

Напруга, прикладена до діода Ганна, регулюється так, щоб провал знаходився в центрі резонансної кривої (рис. 3.6).

Для стабілізації частоти джерела НВЧ-випромінювання служить автоматична система контролю частоти (18). Від генератора (1) мікрохвилі розповсюджуються по хвильоводу (19). Феритовий ізолятор (2) легко пропускає мікрохвильову потужність в прямому напрямку, але сильно послаблює відбивання хвиль. За допомогою атенюатора (3), який містить поглинаючий елемент, регулюючий рівень мікрохвильової потужності, падаючої на зразок. Атенюатор, як правило, відкалібрований в децибелах.

Циркулятор (4) використовується для направлення мікрохвиль в резонатор (11) (в який, розміщують досліджуваний зразок), а відбитого сигналу – на детектор (6).

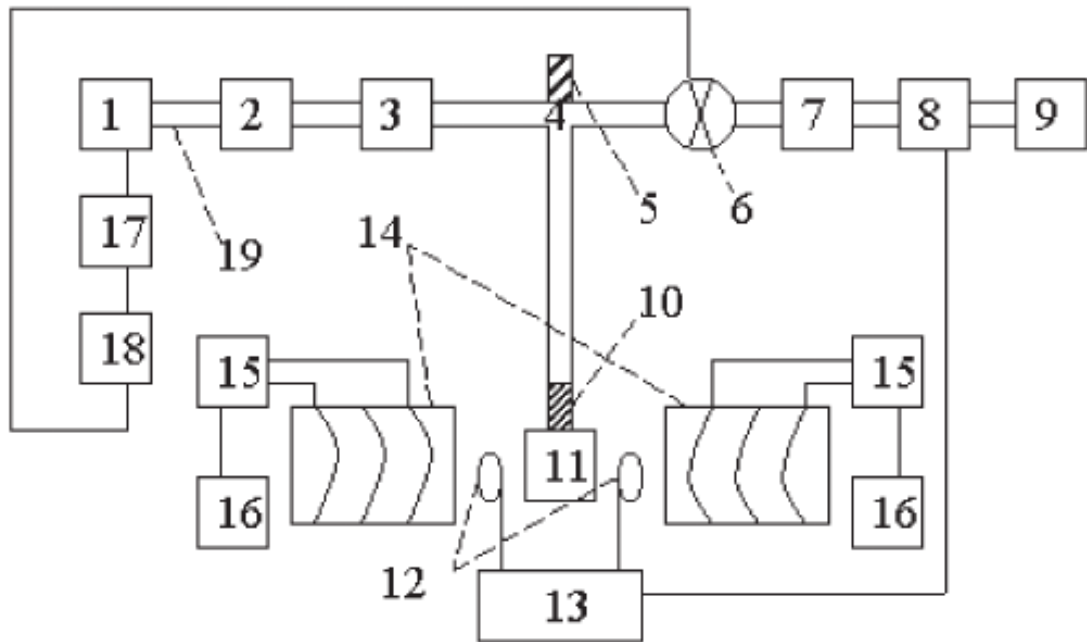


Рис.3.3 – Блок-схема ЕПР-спектрометра Х-діапазону з фазочутливим детектуванням і модуляцією магнітного поля

1. НВЧ-генератор	11. Резонатор
2. Феритовий ізолятор	12. Модуляційні котушки
3. Атенюатор(послаблювач)	13. Модулятор (100 кГц)
4. Циркулятор	14. Електромагніт
5. Кінцева навантаження	15. Джерело живлення
6. Кристалічний детектор	16. Блок розгортки магнітного поля
7. Підсилювач	17. Блок живлення НВЧ-генератора
8. Фазочутливий детектор	18. Блок автоматичного підлаштування частоти
9. Комп'ютер	19. Хвильовід
10. Вікно зв'язку	

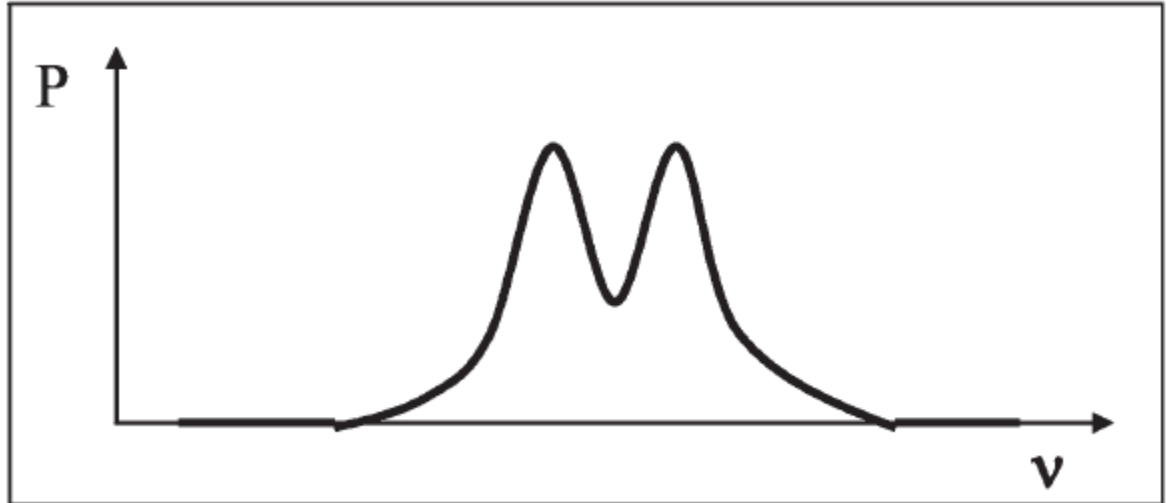


Рис. 3.4 – Зона генерації джерела НВЧ-випромінювання, налаштованого в резонансі з резонатором.

Частота, при якій половина довжини хвилі відповідає одному із розмірів резонатора, називається основною резонансною частотою. Очевидно, що ця частота збільшується при зменшенні розмірів резонатора. У вигляді стоячих хвиль може бути сконцентрована значна енергія. Положення максимумів електричної (E_1) та магнітної (B_1) компонент НВЧ-поля в резонаторі різняться і залежать від типу коливань (моди). В ЕПР-спектроскопії застосовують моди, які дозволяють, по-перше, сконцентрувати високу щільність енергії в резонаторі, по-друге, розташувати зразок в максимумі B_1 (і в той же час в мінімумі E_1), і по-третє, НВЧ-поле B_1 повинно бути направлено перпендикулярно зовнішньому постійному полю B .

Перша вимога очевидна; друга обумовлена тим, що мікрохвильова потужність, що поглинається зразком, пропорційна B_1^2 (за відсутності

насичення), а діелектричні втрати, зв'язані з E_1 , повинні бути мінімізовані. І третя умова витікає із природи дозволених переходів.

Для характеристики «різкості» відгуку будь-якої резонансної системи зазвичай використовують фактор добротності Q . Існує декілька різних визначень добротності, але ми обмежимося тільки одним. Добротність представляє собою наступну величину:

$$Q = 2\pi \cdot \frac{\text{(максимальна мікрохвильова енергія в резонаторі)}}{\text{енергія, яка розсіяна за один цикл}} \quad (3.1)$$

З даного визначення, слідує, що запас енергії в резонаторі збільшується з ростом його об'єму. Q можна також збільшити, якщо послабити втрати, зв'язані зі струмами, що протікають в зразку і по стінкам резонатору. Для цього стінки резонатору покривають товстим шаром срібла, на який наноситься тонкий шар золота, який зберігає срібло від корозії. До зниження Q в наслідок діелектричних втрат призводить попадання зразку в область з помітною компонентою мікрохвильового електричного поля. Тому зразок треба фіксувати завжди чітко в центрі резонатора (де $E_1 = 0$).

Мікрохвильова енергія вводиться і виводиться з резонатора через так званий отвір зв'язку (10). Його роль еквівалентна трансформатору, повного опору в звичайному електричному контурі. Для збільшення потужності сигналу від зразка необхідно зменшити долю потужності, відбитої від резонатора. Для досягнення цієї умови необхідно вибрати оптимальний імпеданс навантаження передаючій лінії. Це досягається за допомогою регулюючого гвинта в вхідному плечі резонатора (рис. 3.7, а). Положення гвинта визначається природою і розмірами зразка в резонаторі.

Резонатор розміщують між полюсами електромагніту (14), який є джерелом постійного магнітного поля. Живлення на електромагніт надходить від джерела, забезпечуючи плавну зміну струму (15). Детектування зміни напруженості постійного магнітного поля здійснюється з використанням датчиків Холла. Флуктуації величини B не перевищують ± 1 мТ в сучасних спектрометрах. Система сканування магнітного поля (16) дозволяє лінійно змінювати поле в часі. Магнітне поле на зразку змінюють, як правило, за допомогою датчика ядерного магнітного резонансу (ЯМР), розміщеного поряд з резонатором. Точність визначення значень B складає $\sim 10^{-5}$.

Перейдемо до обговорення систем модуляції і детектування, використовуваних в ЕПР-спектрометрах. На перший погляд привабливим є пряме детектування, за допомогою якого можна отримати форми ліній, вільні від модуляційних спотворень. Зазначу, що форма лінії поглинаюча ЕПР спотворюється, коли амплітуда (частота) модуляції B_m поля рівна чи перевищує ширину лінії, виражену в гаусах (в одиницях частоти). Повертаючись до прямого детектування, зазначимо, що його суттєвим недоліком є застосування лише для сильно поглинаючих зразків, наприклад феромагнетиків. Тому у всіх ЕПР-спектрометрах застосовують модуляцію сигналу, що дозволяє значно покращити відношення сигнал/шум, оскільки внесок шуму обмежений частотами, близькими до частоти модуляції. Розрізняють два типи модуляції – потужності джерела НВЧ-випромінювання і магнітного поля. Перший з них не знайшов широкого використання внаслідок технічних складнощів. Тому в більшості ЕПР-спектрометрів використовують модуляцію магнітного поля, яка здійснюється розміщенням або котушок Гельмгольца, або аналогічних ним пристроїв (12) з кожної сторони резонатора вздовж осі постійного магнітного поля. Частота модуляції складає 100 кГц, що обумовлено тим, що на цій частоті шум детектора значно менше в порівнянні з власними шумами ЕПР.

Якщо магнітне поле модулюється з кутовою частотою ω_m , то на постійне магнітне поле накладається змінне поле $0.5B_m \sin \omega_m t$. Таким чином, в будь-який момент часу t миттєве значення магнітного поля дорівнює $B_0 + 0.5B_m \sin \omega_m t$. При проходженні через резонанс НВЧ-сигнал, що надходить на детектор (позиція 6 на рис. 3.5), виявляється модуляцією по амплітуді з тією ж частотою модуляції ω_m , що і магнітне поле.

Обговоримо вплив амплітуди модуляції на параметри спостерігаючої резонансної лінії. Вибір оптимального значення B_m залежить від того, якою частиною чутливості можна пожертвувати для отримання надійних даних про форму лінії ЕПР і навпаки. Якщо важко отримати високу роздільну здатність і правильну форму лінії, то величина B_m повинна бути рівна $0.2\Delta B_{pp}$ або навіть менше. Однак, якщо на першому місці стоїть чутливість, необхідно збільшити значення B_m до досягнення максимальної амплітуди похідної поглинання. Розумний компроміс між чутливістю і роздільною здатністю полягає в зменшенні величини B_m приблизно в 4 рази в порівнянні зі значенням, яке забезпечує максимальну амплітуду похідної поглинання, що відповідає приблизно $B_m = 0.4 \div 0.5\Delta B_{pp}$.

В ЕПР-спектрометрах для детектування сигналу використовується, в основному, кристалічні детектори, як правило, на основі кремнію. Кристалічний детектор демодулює НВЧ-коливання, і на підсилювач (7) ЕПР-сигнал подається вже з частотою ω_m . Після підсилення (7) сигнал подається на фазочутливий детектор (8) для подальшого послаблення шуму [45].

Вимірювання спектрів ЕПР проводилися з використанням високодобротного (максимальна добротність $Q = 10000$) резонатора ER

4122SHQE з TE_{011} модою (Рис. 3.5). Зразки розміщувались у резонаторі у кварцовій ампулі діаметром 4 мм.

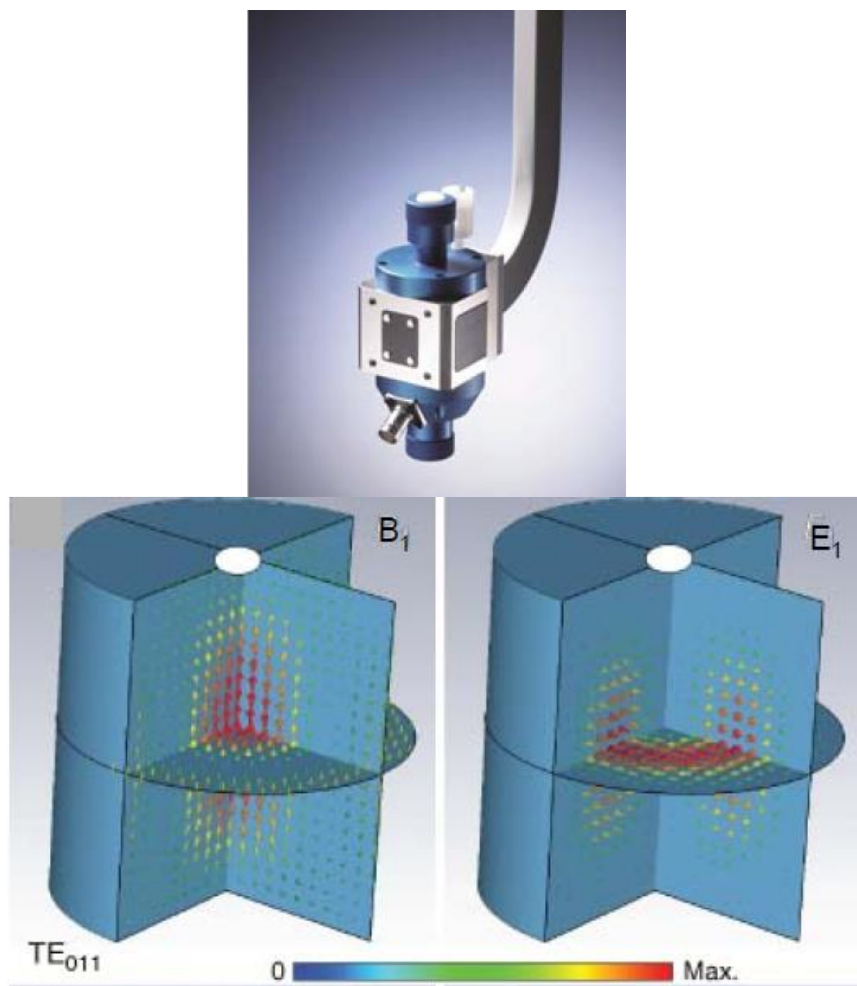


Рис. 3.5 – Зовнішній вигляд резонатора ER 4122SHQE (зверху) та розповсюдження інтенсивності магнітного (B_1) та електричного (E_1) полів у резонаторі з TE_{011} модою (знизу) [44].

У якості еталонного зразка при вимірюванні спектрів ЕПР було використано дефінілпикрилгідразил $C_{18}H_{12}N_5O_6$ (ДФПГ). Структуру молекули наведено на Рис. 3.6. У твердому стані молекули ДФПГ формують

молекулярний кристал. Один з електронів центрального атома азоту (схематично позначено точкою на Рис. 3.6) залишається неспареним, а резонансне поглинання спостерігається на цьому електроні. Спектр ЕПР від ДФПГ являє собою симетричний з ізотропним g -фактором: $g = 2.0036$.

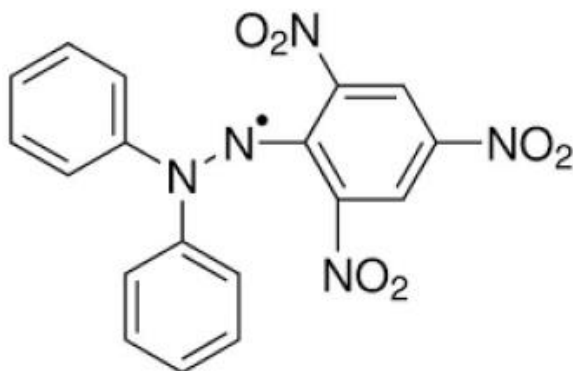


Рис. 3.6 – Хімічна структура молекули ДФПГ.

Експериментальні параметри при вимірюванні спектрів ЕПР були наступними: частота НВЧ ~ 9.4 ГГц, частота модуляції – 100 кГц, амплітуда модуляції – 0.1 мТ, потужність НВЧ – 0.04743 мВт, постійна часу – 80 мс, роздільна здатність – 1024 точок.

Похибка у визначенні g -фактору складала ± 0.0003 , у ширині лінії: ± 0.1 мТ.

Обробка, аналіз та апроксимація експериментальних даних проводилися у програмному середовищі OriginPro. Зокрема було створено апроксимуючі функції для симуляції спектрів з формою лінії Дайсона та для теоретичного аналізу температурної залежності ширини лінії ЕПР.

3.2 Досліджувані зразки

Нанокompозити $\text{SiO}_2\text{:C}$ було отримано у Відділі функціональних матеріалів і наноструктур Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України.

Нанокompозити $\text{SiO}_2\text{:C}$ було виготовлено з використанням в якості вуглецевого прекурсору сахарози ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), молекулярна структура якої показана на Рис. 3.7. Для цього вихідний нанодисперсний порошок пірогенного кремнезему (з питомою поверхнею $295 \text{ м}^2/\text{г}$ та діаметром частинок 10-12 нм) було імпрегновано розчином сахарози у дистильованій воді за кімнатної температури.

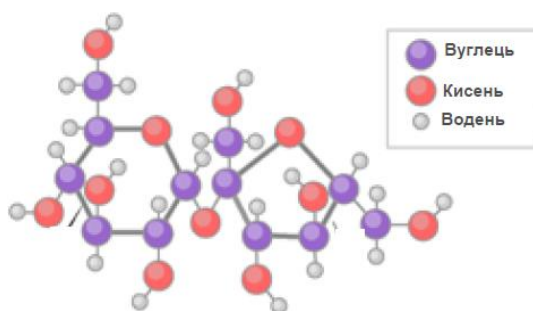


Рис. 3.7 – Молекулярна структура сахарози.

Після просушування за кімнатної температури було отримано кремнеземну матрицю з фізично адсорбованими молекулами сахарози. Кількість адсорбованих наночастинками порошку кремнезему молекул сахарози керувалась зміною концентрації сахарози у водному розчині. Схематично процес виготовлення нанокompозитів $\text{SiO}_2\text{:C}$ показано на Рис. 3.8.

Для імпрегнування використовувалися розчини з концентраціями сахарози 800 ммоль/л, 400 ммоль/л, 200 ммоль/л, 8 ммоль/л, 0.8 ммоль/л та 0.08 ммоль/л. Частину порошку SiO_2 з адсорбованою сахарозою піддавали термічному відпалу у муфельній печі за атмосферного тиску за температур 300°C та 400°C

протягом 120 хв. в атмосфері N_2 . В результаті було отримано нанокompозити $SiO_2:C$.

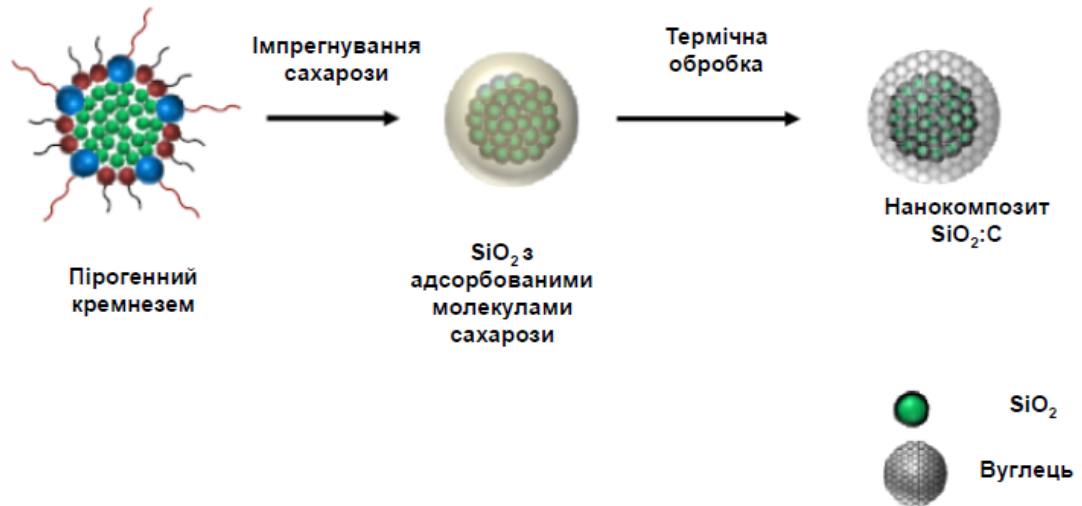


Рис. 3.8 – Схематичне зображення виготовлення нанокompозитів $SiO_2:C$.

Попередні дослідження отриманих нанокompозитів $SiO_2:C$ методом фотолюмінесценції показали, що температура відпалу практично не впливає на положення максимуму спектра ФЛ, що знаходиться у межах 445-455 нм. Збільшення концентрації сахарози у поєднанні з термічним відпалом призводить до зсуву максимуму спектра ФЛ. При концентрації сахарози більше ніж 8 ммоль/л інтенсивність ФЛ починає спадати. Було припущено, що спостережена смуга ФЛ має бути асоційована з аморфними вуглецевими наноструктурами, можливо вуглецевими точками.

Висновки до III-го розділу

1. Представлено детальний опис та блок-схему спектрометра ЕПР ELEXSYS E580 фірми Bruker, резонаторів та кріостатів, на яких проводились дослідження нанокompозитів $\text{SiO}_2\text{:C}$ у широкому температурному інтервалі.

2. Наведено опис дефінілпикрилгідрозила, використаного у якості еталонного зразка при визначенні резонансного магнітного поля.

3. Приведено експериментальні параметри, використані при вимірюванні спектрів ЕПР, та описано процес обробки, аналізу та апроксимації спектрів ЕПР.

4. Описано процес синтезу досліджуваних нанокompозитів $\text{SiO}_2\text{:C}$, їх параметри та результати їх попереднього дослідження методом ФЛ

РОЗДІЛ IV ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

4.1. Експериментальні результати

У вихідних нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$ до термічного відпалу спектри ЕПР не спостерігались. Після термічного відпалу спектри ЕПР було спостережено лише у зразках, що було інфільтрованою сахарозою з концентрацією ≥ 8 ммоль/л, що, вочевидь, обумовлено низькою спіноюю концентрацією у зразках, інфільтрованих з меншою концентрацією сахарози, і є нижчою за ліміт чутливості спектрометра ЕПР (див. Табл. 1).

На Рис. 4.1 показано залежність спінової концентрації парамагнітних центрів, виміряної за кімнатної температури у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$, інфільтрованих сахарозою з концентрацією ≥ 8 ммоль/л із різною температурою відпалу (T_{ann}). З рисунку видно, що спінова концентрація парамагнітних центрів зростає із концентрацією сахарози, а термічний відпал подвоює спінову концентрацію у всіх нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$.

Оскільки спінова концентрація парамагнітних центрів у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$, інфільтрованих сахарозою з концентрацією 8 ммоль/л та 200 ммоль/л, є дуже низькою, то надалі будуть показані результати досліджень лише у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$, інфільтрованих сахарозою з концентрацією 400 ммоль/л та 800 ммоль/л.

Таблиця 1. Значення спінової концентрації парамагнітних центрів, виміряні за кімнатної температури у нанокompозитах SiO₂:C

Концентрація сахарози, ммоль/л	Температура відпалу	Спектр ЕПР	Спінова концентрація, спінів/мм ³
800	300°C	Одиночна лінія	1.293×10^{13}
	400°C	Одиночна лінія	5.083×10^{13}
400	300°C	Одиночна лінія	4.872×10^{12}
	400°C	Одиночна лінія	2.000×10^{13}
200	300°C	Одиночна лінія	6.756×10^{10}
	400°C	Одиночна лінія	2.660×10^{12}
8	300°C	Немає	-
	400°C	Одиночна лінія	2.286×10^{11}
0.8	300°C	Немає	-
	400°C	Немає	-
0.08	300°C	Немає	-
	400°C	Немає	-

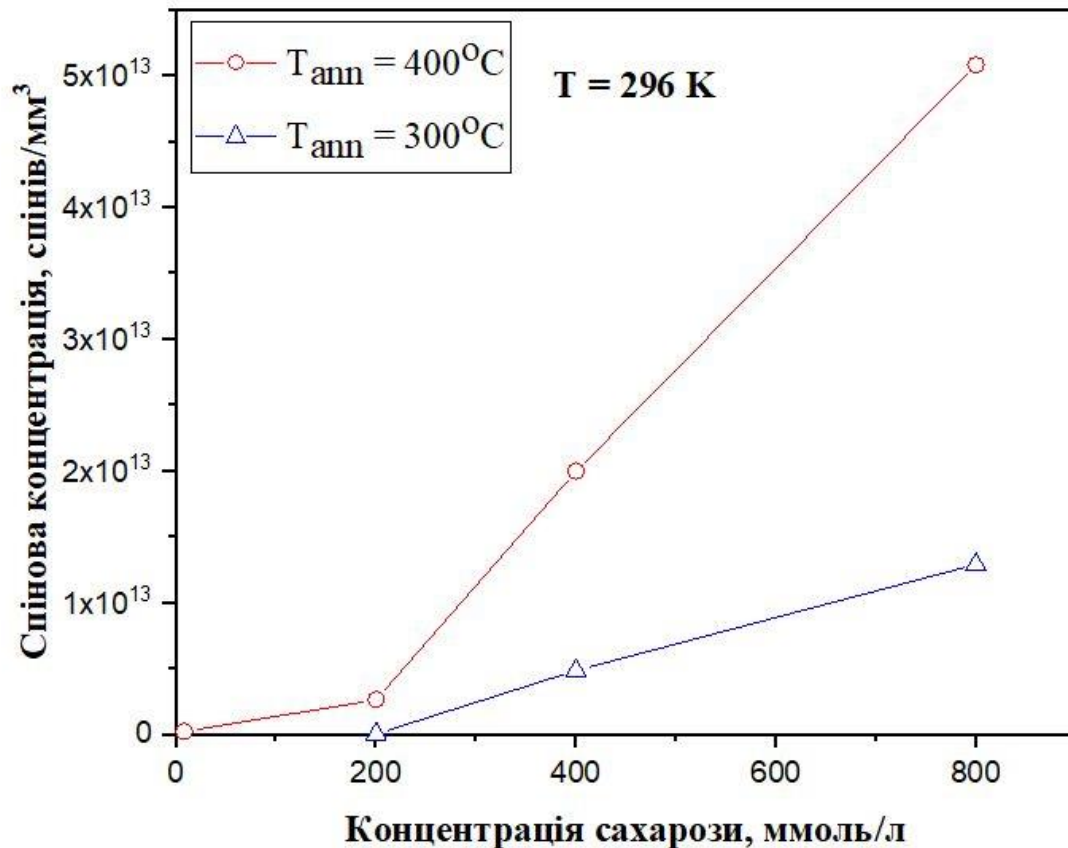


Рис.4.1 – Залежність спінової концентрації парамагнітних центрів, вимірюваної за кімнатної температури у нанокompозитах SiO₂:C, інфільтрованих сахарозою з концентрацією ≥ 8 ммоль/л із різною температурою відпалу (T_{ann}).

На Рис. 4.2 представлено температурну залежність спектрів ЕПР, виміряних у нанокompозитах SiO₂:C, інфільтрованих сахарозою з концентрацією 400 ммоль/л та 800 ммоль/л, та відпалених за 300°C та 400°C. З аналізу даної температурної залежності виявилось, що у спектрі ЕПР спостерігається одиничний сигнал, що має температурно-залежні форму, інтенсивність, положення резонансного магнітного поля та ширину та має відноситись до парамагнітного центру з $S = 1/2$.

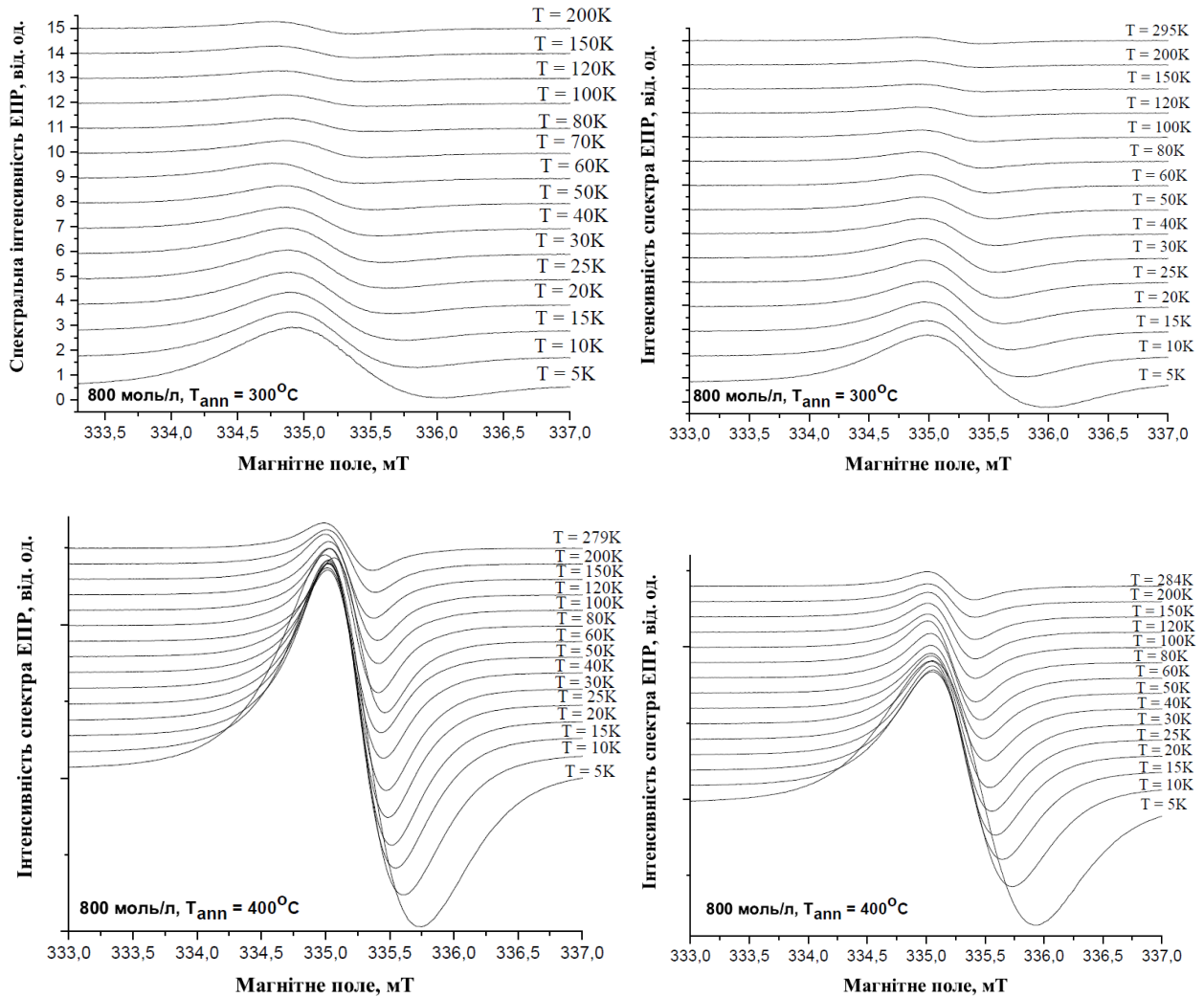


Рис. 4.2 – Температурна залежність спектрів ЕПР, виміряних у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$, інфільтрованих сахарозою з концентрацією 800 ммол/л (а,в) та 400 ммол/л (б,г) та відпалених за 300°C (а,б) та 400°C (в,г).

З аналізу форми лінії було виявлено, що вона є асиметричною та описується формою лінії Дайсона за допомогою рівняння (2.31). На Рис. 4.3 наведено приклади симуляції спектрів ЕПР асиметричною формою Дайсона.

На Рис. 4.4 наведено температурну залежність інтегральної інтенсивності спектрів ЕПР (яка є пропорційною до парамагнітної сприйнятливості, χ_s), виміряну у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$, інфільтрованих сахарозою з концентрацією

400 ммоль/л та 800 ммоль/л, та відпалених за 300°C та 400°C. Інтегральна інтенсивність була обчислена як площа під кривою у програмному середовищі OriginPro.

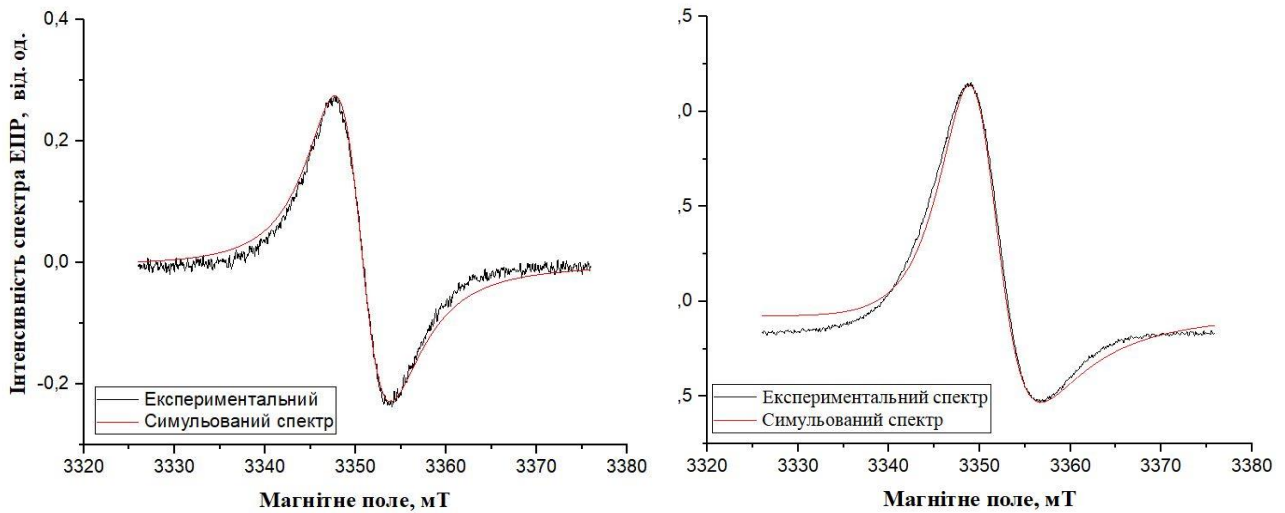


Рис. 4.3 – Експериментальні спектри ЕПР (чорні лінії) та симульовані за допомогою рівняння (червоні лінії) спектри ЕПР, виміряні у нанокompозитах SiO₂:C, інфільтрованих сахарозою з концентрацією 800 ммоль/л та відпалених за 300°C. $T = 293$ К (а) та $T = 20$ К (б).

З теоретичного аналізу парамагнітної сприйнятливості виявилось, що вона описується сумою двох внесків – температурно-незалежної сприйнятливості Паулі (χ_p) та температурно-залежної сприйнятливості Кюрі-Вейса (χ_{CW}):

$$\chi_s(T) = \chi_p + \chi_{CW} = \chi_p + \frac{C}{T - \Theta}. \quad (4.1)$$

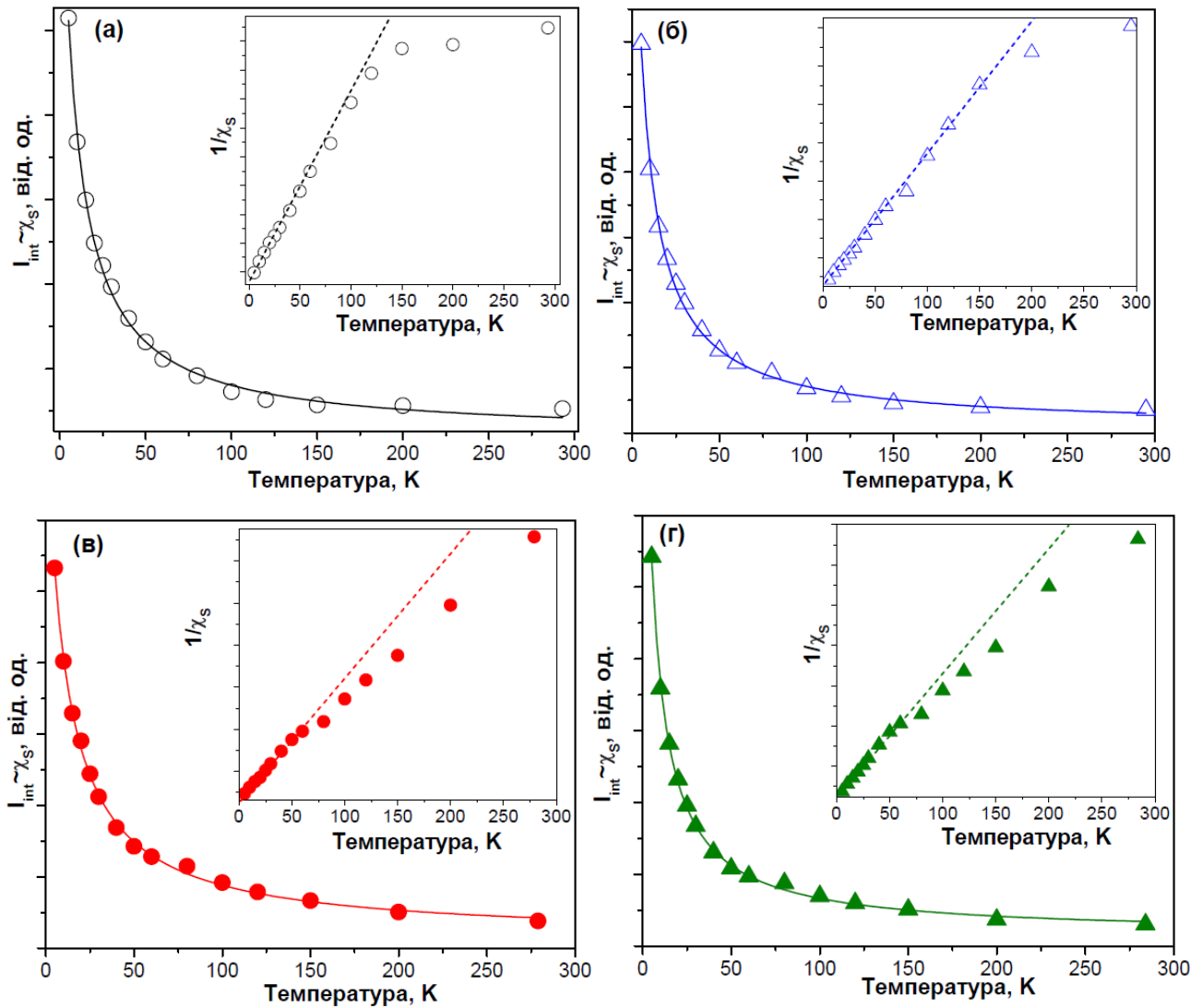


Рис. 4.4 – Температурна залежність загальної спінової сприйнятливості для нанокompatивів $\text{SiO}_2\text{:C}$, інфільтрованих сахарозою з концентрацією 800 ммоль/л (а,в) та 400 ммоль/л (б,г) та відпалених за 300°C (а,б) та 400°C (в,г). На вкладках на графіках показано температурну залежність оберненого значення спінової сприйнятливості. Точки – експериментальні значення, суцільні лінії – результат погодження теорії з експериментом.

Температурна залежність оберненого значення парамагнітної сприйнятливості, наведена на вкладках на Рис. 4.4, також явно показує її

відхилення від закону Кюрі-Вейса за рахунок внеску від парамагнетизму Паулі, що проявляється за $T > 50$ К.

Із апроксимації рівняння з експериментальними даними, представленими на Рис. 4.4, було отримано значення температури Кюрі-Вейса для нанокompatитів $\text{SiO}_2:\text{C}$, інфільтрованих із різною концентрацією сахарози та різною температурою відпалу.

Для побудови температурної залежності значень резонансного магнітного поля, їх було нормовано на одну і ту ж мікрохвильову частоту (9.4 ГГц). На Рис. 4.5 показана температурна залежність значень резонансного магнітного поля, отриманих із симуляції спектрів ЕПР формою лінії Дайсона за формулою для нанокompatитів $\text{SiO}_2:\text{C}$, інфільтрованих сахарозою з концентрацією 800 ммоль/л та 400 ммоль/л та відпалених за 300°C та 400°C .

З Рис. 4.5 видно, що значення резонансного магнітного поля збільшується із зменшенням температури. Така температурна залежність є типовою для нелокалізованих електронів (електронів провідності), пов'язаних зі спінами локалізованих електронів. Отже, спостережену температурну поведінку резонансного магнітного поля спостережених у нанокompatитів $\text{SiO}_2:\text{C}$ спектрів ЕПР можна описати з допомогою моделі двох обмінно-пов'язаних систем локалізованих дефектів та електронів провідності у режимі «вузького горла»

Із погодження рівняння з експериментальними даними, наведеними на Рис. 4.5, використовуючи попередньо отримані значення, було отримано резонансні значення магнітного поля, і, отже, значення g-факторів, для локалізованих та нелокалізованих електронів.

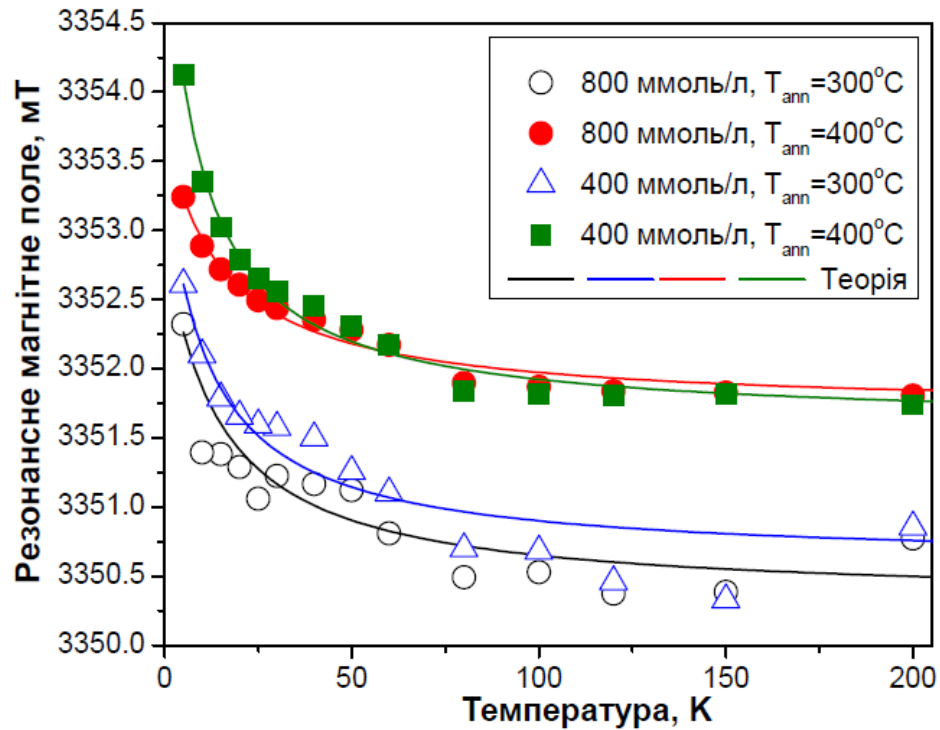


Рис. 4.5 – Температурна залежність значень резонансного магнітного поля, отриманих для нанокompatитів $\text{SiO}_2:\text{C}$, інфільтрованих сахарозою з концентрацією 800 ммоль/л та 400 ммоль/л та відпалених за 300°C та 400°C . Точки – експериментальні значення, лінія – результат погодження теорії з експериментом.

У Таблиці 2 наведено значення температури Кюрі-Вейса та значення g -факторів для локалізованих та нелокалізованих електронів.

На Рис. 4.6 показано температурну залежність значень ширини лінії ЕПР, отриманих із симуляції спектрів формою лінії Дайсона за формулою для нанокompatитів $\text{SiO}_2:\text{C}$, інфільтрованих сахарозою з концентрацією 800 ммоль/л та 400 ммоль/л та відпалених за 300°C та 400°C .

Спостережене зменшення ширини лінії ЕПР із зростанням температури може бути пояснено ефектом рухового звуження [46, 47], який виникає через те, що час дефазування спінів може змінюватись при зміні їх поступової енергії.

Таблиця 2. Значення температури Кюри-Вейса та g -факторів для локалізованих та нелокалізованих електронів, отримані із погодження експериментальних даних із рівняннями (4.1) та (2.32) для нанокompозитів $\text{SiO}_2:\text{C}$.

Концентрація сахарози, ммоль/л	$T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	Θ, K	g_{NS}	g_{LS}
800	300	-8.1	2.0046(3)	2.0009(3)
	400	-10.8	2.0038(3)	1.9998(3)
400	300	-6.6	2.0045(3)	2.0005(3)
	400	-5.2	2.0039(3)	1.9985(3)

За високих температур спіни рухаються швидко, що дозволяє менше часу проводити біля дефазуючих центрів, таким чином зменшується взаємодія між досліджуваними спінами та дефазуючими центрами. Ця взаємодія, що зменшується, дає довший час спінового дефазування, який в свою чергу звужує ширину лінії. І навпаки за низьких температур спіни рухаються повільніше, що призводить до розширення лінії ЕПР.

Таким чином спостережена температурна поведінка ширини лінії ЕПР у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$ може бути пояснена ефектом рухового звуження, як і у випадку для вуглецевих нанотрубок у [48, 49], що для теоретичного опису спінового руху поєднує співвідношення Андерсона для рухового звуження зі стрибковою хвильовою функцією :

$$\Delta B_{pp}(T) = \Delta B_0 + \frac{A}{\Delta E \times \left[1 + \coth\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) \right]}, \quad (4.2)$$

де $\Delta B_0 = (\hbar/g \cdot \mu_B)(1/T_2)$ високотемпературний («металічний») асимптотичний ліміт ширини лінії,

A – температурно-незалежна змінна,

$T_2 = n \cdot \tau$ – час спінового дефазування/повздожньої релаксації/спін-спінової релаксації,

τ – час, що показує скільки (в середньому) кожен спін проводить на кожному положенні стрибка,

n – кількість стрибків до моменту, коли зникає фазова когерентність,

$\Delta E = \hbar/\tau$ – енергія, необхідна для переміщення з одного положення у інше (енергія активації).

З погодження рівняння (4.3) з експериментальними даними, отриманими у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$, інфільтрованих сахарозою з концентрацією 800 ммоль/л та 400 ммоль/л та відпалених за 300°C та 400°C , були отримані параметри ΔB_0 , A , T_2 , τ , ΔE та n (Таблиця 3).

На Рис. 4.7 зображено температурну залежність параметра асиметрії α , отриману в результаті симуляції спектрів ЕПР формою лінії Дайсона у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$, інфільтрованих сахарозою з концентрацією 800 ммоль/л та 400 ммоль/л та відпалених за 300°C та 400°C .

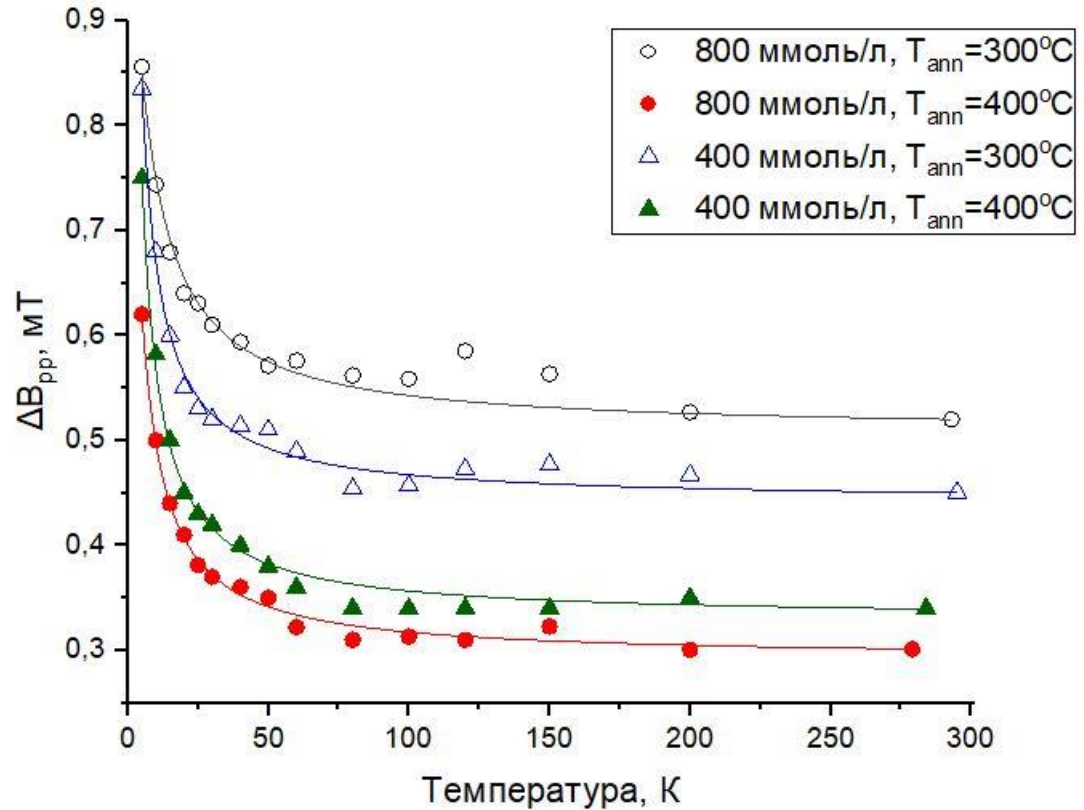


Рис. 4.6 – Температурна залежність ширини лінії, отримана для нанокompозитів SiO₂:C, інфільтрованих сахарозою з концентрацією 800 ммоль/л та 400 ммоль/л та відпалених за 300°C та 400°C.

Точки – експериментальні значення, лінія – результат погодження теорії з експериментом.

З Рис. 4.7 видно, що найбільше значення параметру асиметрії лінії ЕПР спостерігається у нанокompозитах SiO₂:C, інфільтрованих сахарозою з концентрацією 800 ммоль/л та відпалених за 300°C, що свідчить про те, що концентрація електронів провідності (а, отже і електрична провідність) у цих зразках є найвищою.

Таблиця 3. Значення параметрів ΔB_0 , A , T_2 , τ , ΔE та n для нанокompозитів $\text{SiO}_2:\text{C}$, отриманих з погодження рівняння з експериментальними даними, представленими на Рис. 4.6

Концентрація сахарози	$T_{\text{ann.}}$	A , меВ·мТ	ΔB_0 , мТ	T_2 , нс	ΔE , меВ	τ , пс	n , К-ТЬ стрибків
800 ммоль/л	300 ⁰ С	0.612	0.51	11.1	0.738	0.89	$1.3 \cdot 10^4$
	400 ⁰ С	0.425	0.29	19.6	0.394	1.67	$1.2 \cdot 10^4$
400 ммоль/л	300 ⁰ С	0.446	0.44	12.8	0.246	2.67	$4.8 \cdot 10^3$
	400 ⁰ С	0.462	0.33	17.2	0.210	3.14	$5.5 \cdot 10^3$

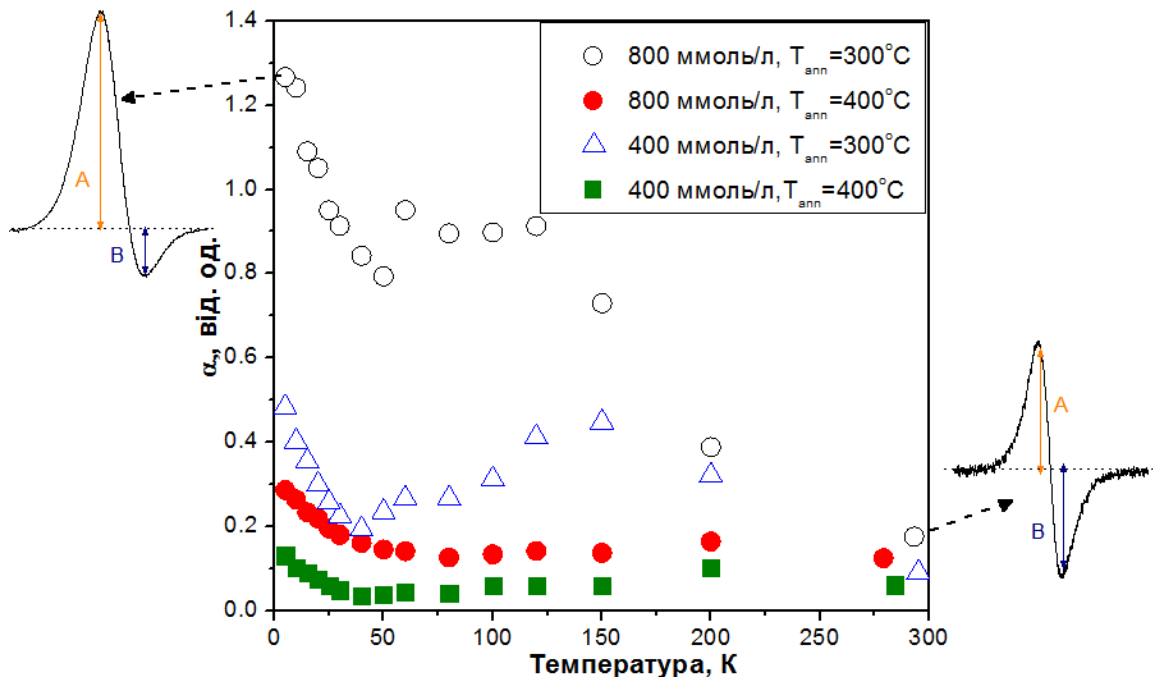


Рис. 4.7 – Температурна залежність параметра асиметрії α отримана, нанокompозитів $\text{SiO}_2:\text{C}$, інфільтрованих сахарозою з концентрацією 800 ммоль/л та 400 ммоль/л та відпалених за 300⁰С та 400⁰С.

4.2 Аналіз експериментальних результатів

У спектрах ЕПР, виміряних у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$, інфільтрованих сахарозою з концентрацією ≥ 8 ммоль/л, було виявлено одиночний сигнал ЕПР асиметричної форми Дайсона з $S = 1/2$ та температурно-залежною формою, інтенсивністю, положенням резонансного магнітного поля та шириною.

Збільшення концентрації сахарози, що використовувалась в якості прекурсорів вуглецю при синтезі нанокompозитів $\text{SiO}_2:\text{C}$, призводить до збільшення спінової концентрації парамагнітних центрів у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$, відпалених за температури 300°C , в той час як зростання температури відпалу з 300°C до 400°C подвоює спінову концентрацію парамагнітних центрів.

З аналізу температурної залежності інтегральної інтенсивності спектрів ЕПР, що є пропорційною до парамагнітної сприйнятливості, виміряної у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$, інфільтрованих сахарозою з концентрацією 400 ммоль/л та 800 ммоль/л, та відпалених за 300°C та 400°C , було встановлено, що вона описується сумою двох внесків – температурно-незалежної сприйнятливості Паулі (що проявляється за $T > 50$ К) та температурно-залежної сприйнятливості Кюрі-Вейса. Отримане значення температури Кюрі-Вейса для нанокompозитів $\text{SiO}_2:\text{C}$ виявилось малим та від'ємним, що вказує на слабку антиферомагнітну взаємодію між магнітними моментами у системі. Причому значення температури Кюрі-Вейса незначно зростає при збільшенні концентрації сахарози у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$.

Було виявлено, що зі зменшенням температури збільшується параметр асиметрії одиночної лінії ЕПР у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$, який пропорційний до концентрації електронів провідності. Виявилось, що найбільше значення параметру асиметрії лінії ЕПР спостерігається у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$,

інфільтрованих сахарозою з концентрацією 800 ммоль/л та відпалених за 300°C, що свідчить про те, що електрична провідність у цих зразках є найвищою.

Отриману температурну залежність резонансного магнітного поля теоретично було описано в рамках моделі «вузького горла», при якому виникає сильна обмінна взаємодія між електронами провідності та локалізованими центрами, а у спектрі ЕПР спостерігається одиночна лінія.

Значення g -факторів для електронів провідності у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$ знижуються при збільшенні температури відпалу. Отримане значення за $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$ $g = 2.0046$ можна віднести до кисень-центрованого вуглецево-пов'язаного радикала, в той час як значення, отримане за $T_{\text{ann}} = 400^\circ\text{C}$ значення $g = 2.0038$ можна віднести до вуглець-центрованого радикала із розташованим поряд атомом кисню [50]. Тобто із підвищенням температури відпалу зменшується кількість кисню навколо вуглець-центрованого радикала. Оцінена ширина одиночної лінії ЕПР у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$ за високої температури є меншою за 1 мТ, що відповідно до [51-53] дозволяє віднести цей радикал до sp^3 -гібризованого стану вуглецю.

Отримані значення g -факторів для локалізованих центрів у досліджених нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$ є близькими до тих, що було раніше повідомлені для вуглецевих точок ($g = 1.9903-1.9879$ [54], 1.9990 [55], $g = 2.0002-1.9994$ [26]). Такі значення g -фактора у [54, 55] було віднесені до однозаселеної орбіталі (та, на якій є один електрон) вуглецевих точок у основному стану, що означає, що вуглецеві точки можуть виступати в ролі донорів або акцепторів. Тому у досліджених нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$ локалізовані центри також можна віднесені до вуглецевих точок.

Температурну залежність ширини одиночної лінії ЕПР у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$ було описано ефектом рухового звуження. Із погодження теорії з експериментальними даними було отримано зокрема значення часу спінового

дефазування, кількості стрибків до моменту, коли зникає фазова когерентність, енергії активації, а також часу, який показує скільки в середньому кожен спіні проводить на кожному положенні стрибка. З аналізу отриманих параметрів можна встановити, що час спінового дефазування не залежить від концентрації сахарози та температури відпалу, в той час як енергія активації збільшується зі збільшенням концентрації сахарози.

Найбільшу кількість стрибків та найшвидший час, який в середньому кожен спіні проводить на кожному положенні стрибка було спостережено у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$, інфільтрованих сахарозою з концентрацією 800 ммоль/л та відпалених за 300°C , що підтверджує припущення, що саме ці зразки мають найбільшу провідність. Водночас із збільшенням температури відпалу нанокompозитів $\text{SiO}_2\text{:C}$ кількість стрибків зменшується, а час скільки в середньому кожен спіні проводить на кожному положенні стрибка збільшується.

Отримана температурна залежність параметра асиметрії лінії ЕПР є цікавим та незвичайним фактом, оскільки очікується, що провідність має зменшуватись зі зниженням температури.

Можна припустити, що попередньо спостережений зсув смуги ФЛ та подальше її гасіння у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$ із збільшенням концентрації сахарози, обумовлено добре відомим квантово-розмірним ефектом. Тоді можна вважати, що зі збільшенням концентрації сахарози розмір вуглецевих точок збільшується, а ширина зони зменшується, наближаючи їх властивості до металічних, що обумовлює появу форми лінії Дайсона у спектрі ЕПР.

Висновки до IV-го розділу

1. Досліджено вплив концентрації сахарози, яка була використана у якості вуглецевого прекурсору для синтезу $\text{SiO}_2\text{:C}$ нанокompозитів, а також термічного відпалу на магнітні та електронні властивості отриманих $\text{SiO}_2\text{:C}$ нанокompозитів.

2. У спектрах ЕПР, виміряних у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$, інфільтрованих сахарозою з концентрацією більшою, ніж 8 ммоль/л, було виявлено одиночний сигнал ЕПР з $S = 1/2$ асиметричної форми Дайсона (характерною для присутності електронів провідності) із температурно-залежною формою, інтенсивністю, положенням резонансного магнітного поля та шириною.

3. Збільшення концентрації сахарози та термічного відпалу призводить до збільшення спінової концентрації парамагнітних центрів у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$.

4. Температурна залежність спінової сприйнятливості, вимірної у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$ описується сумою двох внесків – температурно-незалежної сприйнятливості Паулі (за $T > 50$ К) та температурно-залежної сприйнятливості Кюрі-Вейса.

5. Отримане значення температури Кюрі-Вейса у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$ вказує на слабку антиферомагнітну взаємодію між магнітними моментами локалізованих спінів.

6. Найбільша концентрація електронів провідності міститься у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$, інфільтрованих сахарозою з концентрацією 800 ммоль/л та відпалених за 300°C .

7. Отримана температурна залежність резонансного магнітного поля одиночної лінії ЕПР, спостережена у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$, була пояснена сильною обмінною взаємодією між електронами провідності та локалізованими центрами.

8. Електрони провідності у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$ були віднесені до киснево-центрованих вуглецево-пов'язаних радикалів (у зразках з температурою відпалу 300°C) та до вуглецево-центрованих радикалів із розташованим поряд атомом кисню (у зразках з температурою відпалу 400°C) у sp^3 -гібридизованому стані.

9. Локалізовані центри у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$ були віднесені до вуглецевих точок.

10. Спостережену температурну залежність ширини одиночної лінії ЕПР у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$ було пояснено ефектом рухового звуження.

11. Припущено, що зі збільшенням концентрації сахарози розмір вуглецевих точок збільшується, а ширина зони зменшується, наближаючи їх властивості до металічних, що обумовлює появу форми лінії Дайсона у спектрі ЕПР.

ВИСНОВКИ

Дана робота присвячена вирішенню актуальної наукової проблеми, а саме: встановленню фізичних властивостей парамагнітних центрів у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$, інфільтрованих розчином сахарози. У роботі розкрито основні властивості вуглецевих наноструктур, вуглецевих точок, методи їх отримання та властивості парамагнітних центрів у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$. Також розкрито основні фізичні та експериментальні аспекти методу ЕПР, який був застосований для дослідження властивостей нанокompозитів $\text{SiO}_2\text{:C}$. Зроблено опис експериментального обладнання для дослідження ЕПР та методики синтезу зразків.

Основні висновки по роботі:

1. Встановлено, що збільшення концентрації сахарози та термічного відпалу призводить до збільшення спінової концентрації парамагнітних центрів у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$.

2. Встановлено, що концентрація електронів провідності та обмінна взаємодія між електронами провідності та локалізованими електронами зменшується із збільшенням температури термічного відпалу.

3. Виявлено слабку антиферомагнітну взаємодію між магнітними моментами локалізованих спінів.

4. Встановлено, що в якості електронів провідності у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$ виступають вуглецеві радикали у sp^3 -гібридизованому стані, пов'язані з киснем, причому кількість кисню навколо цих радикалів зменшується зі збільшенням температури відпалу зразків.

5. Виявлено, що роль локалізованих електронів у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C}$ відіграють вуглецеві точки.

6. Припущено, що за високих температур взаємодія між нелокалізованими та локалізованими центрами зменшується, що призводить до звуження лінії ЕПР.

7. Припущено, що зі збільшенням концентрації сахарози розмір вуглецевих точок збільшується, а ширина зони зменшується, наближаючи їх властивості до металічних, що обумовлює появу форми лінії Дайсона у спектрі ЕПР

На основі результатів, отриманих у даній роботі, можна визначити такі основні задачі для подальших досліджень даних наноккомпозитів $\text{SiO}_2:\text{C}$:

1. Для пояснення температурної залежності параметра асиметрії форми лінії Дайсона, спостереженої для одиночної лінії ЕПР у наноккомпозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$, потрібно провести вимірювання температурної залежності провідності безконтактними методами.

2. Для точного визначення розміру вуглецевих точок у наноккомпозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$ і їх залежності від концентрації сахарози та термічного відпалу потрібно провести їх дослідження мікроскопічними методами із високою роздільною здатністю.

3. Для більш детального дослідження електронної структури парамагнітних центрів у наноккомпозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$ потрібно провести термічний відпал за більш високих температур, що збільшить концентрацію цих центрів та можливо дозволить дослідити їх лігандну структуру.

4. Для детального вивчення структури зв'язків, що утворюються у наноккомпозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$ залежно від концентрації сахарози та температури відпалу, потрібно провести дослідження методами рентгенівської фотоелектронної та інфрачервоної спектроскопії, спектроскопії Раманівського розсіювання.

Результати, отримані в даній роботі, показують, що у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}$, отриманих шляхом інфільтрації розчину сахарози, утворюються вуглецеві точки та вуглецевомісткі радикали, пов'язані з киснем, які мають відповідати за фотолюмінесценцію у цих зразках. Нанокompозити $\text{SiO}_2:\text{C}$, інфільтровані розчином сахарози із низькою концентрацією, що мають інтенсивну фотолюмінесценцію, можуть бути застосовані для виготовлення флюорофорів та світлодіодів, в той час як нанокompозити $\text{SiO}_2:\text{C}$, інфільтровані розчином сахарози із високою концентрацією, які мають високу електричну провідність, можуть застосовуватись при виготовленні оптоелектронних приладів, зокрема фотоелементів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Гібридизація атома вуглецю [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://foxford.ru/wiki/himiya/gibridizatsiya-atoma-ugleroda>.
2. Шашок Ж. С. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук. – Минск : БГТУ, 2014. – 232 с. – ISBN 978-985-530-317-7.
3. Namdari, P., Negahdari, B., & Eatemadi, A. (2017). Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 87, 209-222.
4. Беленков Е. А., Грешняков В. А. Классификация структурных разновидностей углерода //Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – №. 8. – С. 1640-1650.
5. Georgakilas, V., Perman, J. A., Tucek, J., & Zboril, R. (2015). Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chemical reviews*, 115(11), 4744-4822.
6. Mishra, V., Patil, A., Thakur, S., & Kesharwani, P. (2018). Carbon dots: emerging theranostic nanoarchitectures. *Drug discovery today*, 23(6), 1219-1232.
7. Yao, B., Huang, H., Liu, Y., & Kang, Z. (2019). Carbon dots: a small conundrum. *Trends in Chemistry*, 1(2), 235-246.
8. Vithalani, R., Patel, D., Modi, C. K., & Suthar, D. H. (2020). Glowing photoluminescence in carbon-based nanodots: current state and future perspectives. *Journal of Materials Science*, 1-24.
9. S.N. Baker, G.A. Baker, Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (38) (2010) 6726–6744;

10. J. Shen, Y. Zhu, X. Yang, C. Li, Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices, *Chem. Commun.* 48 (31) (2012) 3686–3699.
11. Nekoueian, K., Amiri, M., Sillanpää, M., Marken, F., Boukherroub, R., & Szunerits, S. (2019). Carbon-based quantum particles: an electroanalytical and biomedical perspective. *Chemical Society Reviews*, 48(15), 4281-4316.
12. Perini, G., Palmieri, V., Ciasca, G., De Spirito, M., & Papi, M. (2020). Unravelling the Potential of Graphene Quantum Dots in Biomedicine and Neuroscience. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(10), 3712.
13. Tian, Y., Ran, Z., & Yang, W. (2017). Carbon dot-silica composite nanoparticle: an excitation-independent fluorescence material with tunable fluorescence. *RSC advances*, 7(69), 43839-43844.
14. Hill S., Galan M. C. Fluorescent carbon dots from mono-and polysaccharides: synthesis, properties and applications //Beilstein journal of organic chemistry. – 2017. – Vol. 13., № 1. – P. 675-693.
15. Lim S. Y., Shen W., Gao Z. Carbon quantum dots and their applications //Chemical Society Reviews. – 2015. – Vol. 44., №. 1. – P. 362-381
16. Li, H., Kang, Z., Liu, Y., & Lee, S. T. (2012). Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of materials chemistry*, 22(46), 24230-24253
17. Sahu, S., Behera, B., Maiti, T. K., & Mohapatra, S. (2012). Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents. *Chemical communications*, 48(70), 8835-8837.
18. Chandra S, Das P, Bag S, Laha D, Pramanik P. Synthesis, functionalization and bioimaging applications of highly fluorescent carbon nanoparticles. *Nanoscale*. 2011;3(4):1533-1540;

19. Jaiswal A, Ghosh SS, Chattopadhyay A (2012) Quantum dot impregnated-chitosan film for heavy metal ion sensing and removal. *Langmuir* 28(44):15687–15696;
20. Gude, V., Das, A., Chatterjee, T., & Mandal, P. K. (2016). Molecular origin of photoluminescence of carbon dots: aggregation-induced orange-red emission. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(40), 28274-28280;
21. Xu, Z. Q., Yang, L. Y., Fan, X. Y., Jin, J. C., Mei, J., Peng, W., ... & Liu, Y. (2014). Low temperature synthesis of highly stable phosphate functionalized two color carbon nanodots and their application in cell imaging. *Carbon*, 66, 351-360;
22. Chang, M. M. F., Ginjom, I. R., Ngu-Schwemlein, M., & Ng, S. M. (2016). Synthesis of yellow fluorescent carbon dots and their application to the determination of chromium (III) with selectivity improved by pH tuning. *Microchimica Acta*, 183(6), 1899-1907;
23. Ansi, V. A., & Renuka, N. K. (2019). Sucrose Derived Luminescent Carbon Dots as a Promising Bio-Medical Agent. *Materials Today: Proceedings*, 18, 1724-1728;
24. Кисіль Д. В. Фотолюмінесцентні та структурні властивості піролітичних вуглецевих нанопреципітатів, диспергованих у пірогенному оксиді кремнію : дис. канд. фіз.-мат. наук : 01.04.07 / Кисіль Д. В. – Київ, 2019. – 181 с.
25. Li, W., Wu, S., Xu, X., Zhuang, J., Zhang, H., Zhang, X., ... & Liu, Y. (2019). Carbon dot-silica nanoparticle composites for ultralong lifetime phosphorescence imaging in tissue and cells at room temperature. *Chemistry of Materials*, 31(23), 9887-9894.

26. Савченко Д. В. Електронні та магнітні властивості парамагнітних центрів у вуглецевомістких матеріалах: дис. докт. фіз.-мат. наук : 01.04.07 / Савченко Д. В. – Київ, 2019. – 334 с.
27. D. Savchenko, B. Shanina, E. Kalabukhova, A. Sitnikov, V. Lysenko and V. Tertykh, "Electron paramagnetic resonance study of paramagnetic centers in carbon-fumed silica adsorbent", J. Appl. Phys. **115**(13), 133704 (2014);
28. D. Savchenko et al., "Infrared, Raman and Magnetic Resonance Spectroscopic Study of SiO₂:C Nanopowders", Nanoscale Res. Lett. **12**(1), 292 (2017).
29. Spin Quantum Number [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://study.com/academy/lesson/spin-quantum-number-definition-example-quiz.html>.
30. Спин электрона и тонкая структура спектров [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://online.mephi.ru/courses/physics/atomic_physics/data/course/5/5.4.html.
31. С.Н. Трухан, О.Н. Мартьянов. Магнитные свойства вещества. Часть 1. Основы строения /Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Боресков а СО РАН, 2012. 75 с.
32. Вонсовский С. В., Магнетизм, М., 1971; Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, пер. с англ., М., 1978
33. F. Dyson, "Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect", Phys. Rev. **98**(2), 349-359 (1955)
34. Зюзин А. М., Карпеев А. А., Янцен Н. В. Влияние скин-эффекта и активных потерь на интенсивность линий ЭПР в полупроводящих веществах //Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – №. 2. – С. 241-246
35. Tadyszak, K., Strzelczyk, R., Coy, E., Maćkowiak, M., & Augustyniak-Jabłokow, M. A. (2016). Size effects in the conduction electron spin resonance

- of anthracite and higher anthraxolite. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 54(3), 239-245
36. G. Feher and A. F. Kip, "Electron spin resonance absorption in metals. I. Experimental," *Phys. Rev.*, vol. 98, pp. 337-348, 1955
37. Sitaram, V., Sharma, A., Bhat, S. V., Mizoguchi, K., & Menon, R. (2005). Electron spin resonance studies in the doped polyaniline PANI-AMPSA: Evidence for local ordering from linewidth features. *Physical Review B*, 72(3), 035209.
38. Rice W. D. *Electron dynamics in single-walled carbon nanotubes : Master of Science / Rice W. D. – Houston, 2009. – 158 p.*
39. Barbon A., Brustolon M. An EPR study on nanographites // *Applied Magnetic Resonance*. – 2012. – Т. 42. – №. 2. – С. 197-210
40. В.А. Ацаркин, В.В Демидом Эволюция спектра ЭПР при переходе металл диэлектрик в квазиодномерных системах / *ЖТЭФ*, 1998, т. 113, вып. 3, стр. 1048-1057
41. Barnes S. E. Theory of electron spin resonance of magnetic ions in metals / S. E. Barnes. // *Advances in Physics*. – 1980. – Vol. 30. – С. 801–938.
42. Hasegawa H. Dynamical Properties of s-d Interaction / H. Hasegawa. // *Progress of Theoretical Physics*. – 1959. – Vol. 21. – С. 483–500.
43. E. Friebele, D. Griscom and T. Hickmott, "Nitrogen-associated paramagnetic defect centers in sputtered SiO₂ films", *J. Non Cryst. Solids* 71(1-3), 351-359 (1985).
44. Reijerse, E., & Savitsky, A. (2007). Electron Paramagnetic Resonance Instrumentation. *eMagRes*, 187-206.
45. Константинова Е. А. ЭПР-диагностика полупроводниковых наноматериалов / Е. А. Константинова. – Москва: Янус-К, 2013. – 82 с.

46. Bloembergen N. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption / N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound. // *Phys. Rev.* – 1948. – Vol. 73. – P. 679.
47. Kubo R. A General Theory of Magnetic Resonance Absorption / R. Kubo, K. Tomita. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1954. – Vol. 9. – P. 888–919.
48. Rice, W. D., Weber, R. T., Leonard, A. D., Tour, J. M., Nikolaev, P., Arepalli, S., ... & Kono, J. (2012). Enhancement of the electron spin resonance of single-walled carbon nanotubes by oxygen removal. *ACS nano*, 6(3), 2165-2173;
49. Rice, W. D., Weber, R. T., Nikolaev, P., Arepalli, S., Berka, V., Tsai, A. L., & Kono, J. (2013). Spin relaxation times of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 88(4), 041401.
50. K. Haenen et al., "Phonon-assisted electronic transitions in phosphorus-doped n-type chemical vapor deposition diamond films", *Diam. Relat. Mater.* **10**(3-7), 439-443 (2001).
51. S. Trassl, G. Motz, E. Rössler and G. Ziegler, "Characterization of the Free-Carbon Phase in Precursor-Derived Si-C-N Ceramics: I, Spectroscopic Methods", *J. Am. Ceram. Soc.* **85**(1), 239-244 (2004);
52. B. Prasad et al., "Heat-treatment effect on the nanosized graphite π -electron system during diamond to graphite conversion", *Phys. Rev. B* **62**(16), 11209-11218 (2000);
53. E. Erdem et al., "Defect structure in lithium-doped polymer-derived SiCN ceramics characterized by Raman and electron paramagnetic resonance spectroscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**(27), 5628 (2009)
54. Lin, Z., Xue, W., Chen, H., & Lin, J. M. (2012). Classical oxidant induced chemiluminescence of fluorescent carbon dots. *Chemical communications*, 48(7), 1051-1053.

55. Lin, Z., Dou, X., Li, H., Chen, Q., & Lin, J. M. (2014). Silicon-hybrid carbon dots strongly enhance the chemiluminescence of luminol. *Microchimica Acta*, *181*(7-8), 805-811