ҒТАМР 29.19.22 https://doi.org/10.26577/RCPh20994426

Д. Ермұхамед[1*], Н. Жылқыбаева[1],
В.В. Лесняк[2,3], Г.К. Мұсабек[1]
[1]Ақпараттық және есептеу технологиялары институты, Алматы, Қазақстан
[2]Украина Ұлттық ғылым академиясының В.И. Чуйко ат. Беттік химия институты, Киев, Украина
[3]Украина Ұлттық ғылым академиясының Макромолекулалық химия институты, Киев, Украина
*e-mail: danayermukhamed92@gmail.com

КӨМІРТЕКТІ НҮКТЕЛЕРДІҢ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯСЫ: ҚАЛЫПТАСУ МЕХАНИЗМДЕРІ, ӘСЕР ЕТУШІ ФАКТОРЛАР ЖӘНЕ РЕТТЕУ ТӘСІЛДЕРІНЕ ШОЛУ

Көміртекті нүктелер соңғы жылдары реттелетін фотолюминесценциясы, жоғары фототұрақтылығы, төмен уыттылығы және дамыған беттік химиясының арқасында қарқынды зерттеліп жатқан көміртекті наноматериалдардың маңызды класына айналды. Соған қарамастан, олардың фотолюминесценциясының табиғаты жөнінде бірыңғай ғылыми көзқарас әлі қалыптасқан жоқ, бұл көміртекті нүктелердің қасиеттерін мақсатты реттеуін шектейді. Осы шолу мақаласында көміртекті нүктелерді синтездеудің негізгі тәсілдері, құрылымдық ерекшеліктері және фотолюминесценциясының қалыптасу механизмдері бойынша заманауи зерттеулер жүйеленді. Кванттық шектеу, беттік күйлер, құрылымдық ақаулар және молекулалық күйлер модельдері талданып, олардың артықшылықтары, шектеулері және өзара байланысы салыстырылды. Беттік функционализацияның және азот, күкірт пен фтор сияқты гетероатомдармен легирлеудің фотолюминесценттік қасиеттерді басқарудағы рөлі қарастырылды. Көміртекті нүктелердің биобейнелеу, биосенсорика, тераностика және оптоэлектроникадағы қолданылу бағыттары олардың құрылымы мен фотолюминесценциялық қасиеттерімен байланыстырыла отырып талданды. Шолудың ғылыми жаңалығы көміртекті нүктелердің фотолюминесценциясына әсер ететін негізгі факторларды бірыңғай ғылыми тұрғыдан жүйелеуінде, құрылым–беттік химия–оптикалық қасиеттер арасындағы өзара байланысты сыни талдауында және фотолюминесценциялық қасиеттерді мақсатты реттеудің қазіргі тәсілдері мен болашақ зерттеу бағыттарын айқындауында жатыр. Талдау нәтижелері фотолюминесценттік қасиеттері алдын ала болжанатын көміртекті нүктелерді әзірлеуге және оларды биомедициналық, сенсорлық әрі оптоэлектрондық технологияларда тиімді пайдалануға теориялық негіз бола алады.

Түйін сөздер: көміртекті нүктелер, фотолюминесценция, беттік күйлер, гетероатомдық модификация, биосенсорика, биобейнелеу, тераностика.

D. Yermukhamed[1*], N. Zhylkibayeva[1], V.V. Lesnyak[2,3], G.K. Mussabek[1]
[1]Institute of Information and Computational Technologies, Almaty, Kazakhstan
[2]Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine
[3]Institute of Macromolecular Chemistry, the National Academy of Science of Ukraine, Kyiv Ukraine
*e-mail: danayermukhamed92@gmail.com

Carbon dot photoluminescence: mechanisms, influencing factors, and modulation strategies: a review

Carbon dots have become an important class of carbon nanomaterials that have been intensively studied in recent years due to their tunable photoluminescence, high photostability, low toxicity, and well-developed surface chemistry. Nevertheless, a unified scientific approach to the nature of their photoluminescence has not yet been established, which limits the targeted regulation of carbon dot properties. This review article systematizes current research on the main approaches to the synthesis of carbon dots, structural features, and mechanisms of

 © 2026 Al-Farabi Kazakh National University

photoluminescence formation. Models of quantum confinement, surface states, structural defects, and molecular states have been analyzed, and their advantages, limitations, and interrelationships have been compared. In addition, the role of surface functionalization and doping with heteroatoms such as nitrogen, sulfur, and fluorine in controlling photoluminescent properties has been examined. The applications of carbon dots in bioimaging, biosensing, theranostics, and optoelectronics have been analyzed in relation to their structure and photoluminescent properties. The scientific novelty of review lies in the unified scientific systematization of the main factors influencing the photoluminescence of carbon dots, critical analysis of the relationships between structural and surface chemical and optical properties, and identification of current approaches to the targeted control of photoluminescent properties and future research directions. The results of presented analysis can serve as a theoretical basis for development of carbon dots with predictable photoluminescent properties and their effective use in biomedical, sensor, and optoelectronic technologies.

Keywords: carbon dots, photoluminescence, surface states, heteroatomic modification, biosensors, bioimaging, theranostics.

Д. Ермухамед[1*], Н. Жылкыбаева[1], В.В. Лесняк[2,3], Г.К. Мусабек[1]
[1]Институт информационных и вычислительных технологий, Алматы, Казахстан
[3]Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, Киев, Украина
[4]Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, Украина
*e-mail: danayermukhamed92@gmail.com

Фотолюменесценция углеродных точек: обзор механизмов формирования, влияющих факторов и способов регулирования

Углеродные точки в последние годы стали одним из наиболее интенсивно исследуемых классов углеродных наноматериалов благодаря их регулируемой фотолюминесценции, высокой фотостабильности, низкой токсичности и развитой поверхностной химии. Несмотря на это, единая научная концепция, объясняющая природу их фотолюминесценции, до настоящего времени не сформирована, что ограничивает возможности целенаправленного управления свойствами углеродных точек. В настоящей обзорной статье систематизированы современные исследования, посвящённые основным методам синтеза углеродных точек, особенностям их структуры и механизмам формирования фотолюминесценции. Проанализированы модели квантового ограничения, поверхностных состояний, структурных дефектов и молекулярных состояний, проведено сравнение их преимуществ, ограничений и взаимосвязи. Кроме того, рассмотрена роль поверхностной функционализации и легирования гетероатомами, такими как азот, сера и фтор, в управлении фотолюминесцентными свойствами углеродных точек. Проанализированы основные направления применения углеродных точек в биовизуализации, биосенсорике, тераностике и оптоэлектронике с учётом взаимосвязи между их структурой и фотолюминесцентными свойствами. Научная новизна заключается в комплексной систематизации основных факторов, влияющих на фотолюминесценцию углеродных точек, критическом анализе взаимосвязей между их структурными, поверхностно-химическими и оптическими свойствами, а также в определении современных подходов к целенаправленному управлению фотолюминесцентными характеристиками и перспективных направлений дальнейших исследований. Результаты анализа могут служить теоретической основой для разработки углеродных точек с прогнозируемыми фотолюминесцентными свойствами и их эффективного применения в биомедицинских, сенсорных и оптоэлектронных технологиях.

Ключевые слова: углеродные точки, фотолюминесценция, состояния поверхности, гетероатомная модификация, биосенсорика, биовизуализация, тераностика.

Кіріспе

Соңғы онжылдықта көміртекті наноматериалдар ғылыми-техникалық тұрғыдан алғанда қарқынды зерттеу нысанына айналды. Әсіресе ғалымдардың назарын көміртекті нүктелер (ағылшын тілінде - carbon dots (CD)) өзіне ерекше аударды. Көміртекті нүктелер (КН) – бұл электрондық орбитальдардың sp^2 және sp^3 гибридтенуі бар көміртек атомдарынан тұратын нөлөлшемді (0D) көміртекті наноматериалдар [1-4]. Алғаш рет олар 2004 жылы доғалық разрядта көміртекті нанотүтікшелерді синтездеу кезінде алынған болатын [5]. Содан бері КН әр түрлі әдістермен синтездеуге, олардың физика-химиялық қасиеттерін талдауға және қолданылу аясын зерттеуге деген қызығушылық ғалымдар тарапынан жылдан жылға артып келеді.

КН-ді синтездеудің негізгі екі тәсілі бар: «жоғарыдан-төмен» және «төменнен-жоғары». Осылардың ішінде «жоғарыдан-төмен» тәсілі физикалық, химиялық немесе электрохимиялық әдістермен [6-9] көлемді көміртекті материалдарды наноөлшемді фрагменттерге ұсақтауға негізделген. Ал «төменнен-жоғары» тәсілі керісінше төмен молекулалы органикалық қосылыстардың карбонизациясы немесе молекулалық прекурсорлардан көміртекті өзектің біртіндеп түзілуі арқылы жүзеге асады [10]. «Жоғарыдан-төмен» тәсілдеріне доғалық разряд, лазерлік абляция, ультрадыбыстық өңдеу және электрохимиялық тотығу [11, 12] әдістері, ал «төменнен-жоғары» тәсілдеріне сольвотермиялық, микротолқынды сәулелену, гидротермалдық, шаблондық әдістер [2, 7] жатады.

Аталған екі тәсілдің ішінде «төменнен-жоғары» тәсілдері алынатын КН-дің құрылымын, өлшемдерін және беттік күйін нақты реттеуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, «төменнен-жоғары» тәсілдері қарапайым синтездеу әдістерімен, қолжетімді прекурсорларды қолдануымен, улы реагенттердің болмауымен және энергия шығынының төмендігімен ерекшеленеді [6]. Тағы да айта кететін бір жайт: «төменнен-жоғары» тәсілдері прекурсорлар мен карбонизация жағдайларын таңдау арқылы синтездеу нәтижесінде алынатын КН-дің оптикалық, фотолюминесценттік қасиеттерін реттеуге мүмкіндік береді. Ал бұл оларды биомедицинада қолдану үшін болашағы зор материал етеді.

Сондай-ақ, КН жоғарғы электрондық өткізгіштікке, бөлме температурасында қарқынды флуоресценцияға, фотолюминесценцияның жоғары кванттық шығысына (КШ), фотоыды-рауға төзімділікке, каталитикалық белсенділікке, сулы ортада жақсы ерігіштікке, биоүйлесімділік, ұзақ мерзімді химиялық тұрақтылыққа ие және улылығы да төмен [13]. Сонымен қатар, КН жоғары сенсорлық қасиеттерді де көрсетеді [14-15]. Бетінде көптеген функционалдық топтардың (мысалы, аминдік, карбоксилдік, гидроксилдік және т.б. топтар) немесе полимер тізбектерінің болуы сулы ерітінділерде жақсы еруіне әкеледі және оларды басқа наноматериалдармен функционализация-лауға мүмкіндік береді [16].

Жоғарыда аталған әмбебап қасиеттерге ие КН биобейнелеуде, биосенсорларда, дәрілік заттарды жеткізу жүйелерінде, фотодинамикалық терапияда, катализде, оптоэлектрондық құрылғыларда және қоршаған орта мониторингінде кеңінен қолданылады [15-21]. Дегенмен, КН-дің тәжірибелік құндылығы ең алдымен олардың фотолюминесценттік қасиеттерімен айқындалады. Бұл қасиеттер синтездеу тәсіліне, бөлшектердің өлшемі мен құрылымына, сондай-ақ беттік химиялық құрамына тікелей тәуелді [22]. Сондықтан көміртекті нүктелердің оптикалық сипаттамаларын қажетті қолдану саласына сәйкес реттеу қазіргі зерттеулердің негізгі бағыттарының біріне айналып отыр.

Көміртекті нүктелердің құрылымы

Жоғарыда айтылғандай, КН-дің құрылымы мен бетінің химиялық құрамы олардың физика-химиялық қасиеттерін, соның ішінде биоүйлесімділігін, цитоуыттылығын, ерігіштігін, тұрақты-лығын, каталитикалық белсенділігін және кейінгі функционализация мүмкіндігін айқындайды. КН-дің құрылымы күрделі әрі гетерогенді болғандықтан, олардың морфологиясы, көміртекті өзектің ұйымдасуы, беттік функционалдық топтардың табиғаты және құрылымдық ақаулар көптеген эксперименттік және теориялық зерттеулердің негізгі нысаны болып табылады.

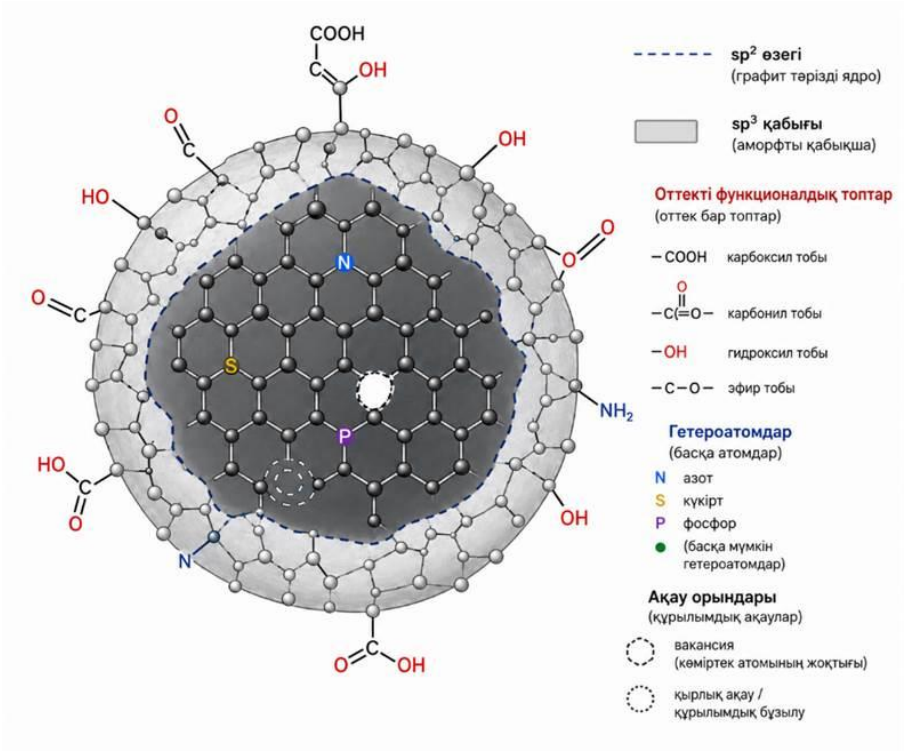
Қазіргі көзқарас бойынша, КН бірнеше өзара байланысты құрылымдық элементтерден тұрады: графиттенген sp^2-гибридтелген көміртекті өзектен, оны қоршаған аморфты sp^3-қабықтан, әртүрлі беттік функционалдық топтардан және құрылымдық ақаулардан. Бұл элементтердің арақатынасы қолданылған прекурсорларға,

синтездеу әдісіне және карбонизация дәрежесіне тәуелді өзгереді [23–25]. 1-суретте жеке алынған көміртекті нүктенің жалпыланған құрылымдық моделі көрсетілген. Сұлбада орталық бөлікті графиттенген sp^2-домендерден тұратын көміртекті өзек құрайды. Өзек ретсіз орналасқан sp^3-гибридтелген аморфты қабықпен қоршалған. Беттік қабатта карбоксил (-COOH), гидроксил (-OH), карбонил (>C=O), эфирлік (-C–O–C-) және амин топтары орналасуы мүмкін. Сонымен қатар, құрылымында азот, күкірт, фосфор сияқты гетероатомдар және вакансиялар мен шеттік құрылымдық бұзылыстар түріндегі ақаулар кездеседі. Осындай көпдеңгейлі құрылым КН-дің жоғары химиялық белсенділігін, суда жақсы диспергирленуін және әртүрлі молекулалармен оңай функционализациялануын қамтамасыз етеді [26, 27].

Көміртекті өзектің өлшемі мен графиттену дәрежесі синтез жағдайларына қарай өзгеріп отырады. Өзек негізінен бір-бірімен байланысқан sp^2-гибридтелген көміртек домендерінен құралса, сыртқы қабықта sp^3-гибридтелген ретсіз көміртек атомдары басым болады. Осындай құрылымдық ұйымдасу нәтижесінде көміртекті нүктелерде кристалдық және аморфты аймақтар қатар кездеседі [25].

КН-дің бетінде орналасқан функционалдық топтардың құрамы да айтарлықтай әртүрлі болуы мүмкін. Көбінесе олардың құрамында карбоксил, гидроксил, карбонил, эпоксид және амин топтары анықталады [28]. Бұл топтар бөлшектердің гидрофильділігін арттырып, олардың коллоидтық тұрақтылығын қамтамасыз етеді, сондай-ақ биомолекулалармен, полимерлермен және металл иондарымен химиялық байланыс түзуге мүмкіндік береді. Сондықтан КН-дің беттік химиясын мақсатты түрде өзгерту олардың қолданылу аясын кеңейтудің маңызды тәсілдерінің бірі болып саналады.

Құрылымдық ақаулар да КН-дің ажырамас бөлігі болып табылады. Оларға көміртек атомдарының вакансиялары, шеттік ақаулар, тордың жергілікті бұзылыстары және гетероатомдардың көміртекті торға енуі жатады [29, 30]. Мұндай ақаулардың саны мен табиғаты синтездеу әдісіне және көміртектену дәрежесіне байланысты өзгеріп отырады. Сонымен қатар азот, күкірт, фосфор және басқа элементтермен легирлеу көміртекті тордың жергілікті құрылымын өзгертіп, жаңа химиялық байланыстардың түзілуіне ықпал етеді.



1-Сурет – sp^2-гибридтелген көміртекті өзектен, аморфты sp^3-қабықтан, беттік функционалдық топтардан және құрылымдық ақаулардан тұратын көміртекті нүктенің сұлбалық құрылымы.

Қорыта келе, КН-дің құрылымы біртекті емес және графиттенген sp^2-көміртекті өзектен, аморфты sp^3-қабықтан, беттік функционалдық топтар мен құрылымдық ақаулардан тұратын

күрделі жүйе болып табылатыны анық. Осы құрылымдық ерекшеліктер КН-дің электрондық құрылымын қалыптастырады және олардың физика-химиялық қасиеттерін анықтайды. Құрылым мен электрондық күйлердің өзара байланысы КН-дегі фотолюминесценцияның қалыптасу механизмдерін түсіндірудің негізі болып табылады, сондықтан олар келесі бөлімде жеке қарастырылады.

Фотолюминесценцияның негізгі механизмдері

КН-дің фотолюминесценция (ФЛ) табиғатын түсіндіруге арналған көптеген эксперименттік және теориялық зерттеулер жүргізілгеніне қарамастан, бүгінгі күнге дейін оның қалыптасуының бірыңғай әмбебап механизмі ұсынылған жоқ. Бұл КН-дің құрылымының гетерогенділігімен, синтездеу әдістерінің алуан түрлілігімен, көміртектену дәрежесінің, беттік функционалдық топтардың, құрылымдық ақаулардың және гетероатомдардың әртүрлі болуымен түсіндіріледі [31-33]. Нәтижесінде ұқсас өлшемдегі КН-дің өзінде ФЛ спектрлері мен кванттық шығымының айтарлықтай ерекшеленуі байқалады, бұл сәуле шығару процесіне бірнеше фактордың бір мезгілде ықпал ететінін көрсетеді [34-36].

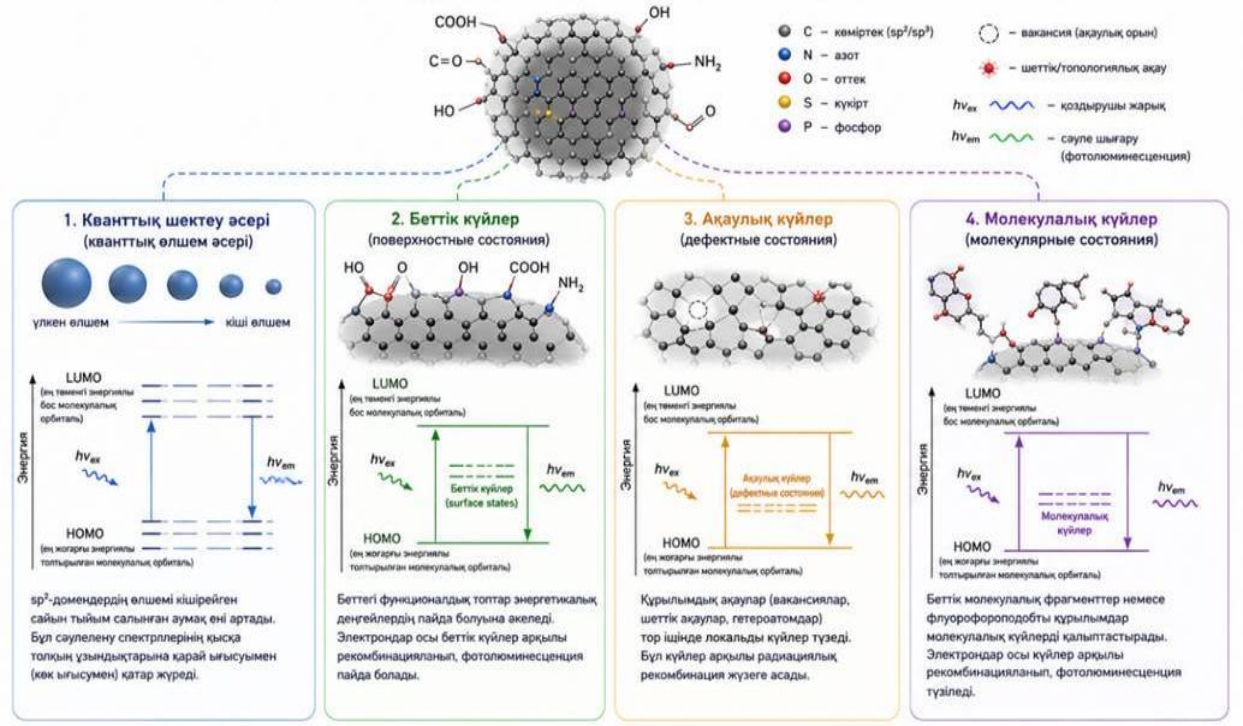
Қазіргі уақытта әдебиетте КН-дің ФЛ-сын түсіндіретін төрт негізгі механизм кеңінен қарастырылады: кванттық шектеу әсері, беттік күйлер моделі, ақаулық күйлер моделі және молекулалық күйлер моделі [37, 38]. Бұл модельдердің әрқайсысы ФЛ-ның белгілі бір заңдылықтарын сәтті түсіндіргенімен, олардың ешқайсысы жеке қарастырылған жағдайда барлық эксперименттік нәтижелерді толық сипаттай алмайды. Сондықтан қазіргі көзқарас бойынша КН-дің ФЛ-сы бірнеше механизмнің бірлескен әсерінің нәтижесі ретінде қарастырылады, ал олардың салыстырмалы үлесі нанобөлшектердің құрылымына, синтездеу жағдайларына және беттік химиясына тәуелді өзгереді [36, 37].

2-суретте КН-дегі ФЛ-ның қазіргі кезде кеңінен қабылданған негізгі механизмдері сұлбалық түрде көрсетілген. Бірінші модель бойынша сәуле шығару көміртекті өзектегі sp^2-домендердің өлшеміне және кванттық шектеу әсеріне байланысты жүзеге асады. Екінші модель ФЛ-ның пайда болуын беттік функционалдық топтар қалыптастыратын беттік энергетикалық күйлермен байланыстырады. Үшінші модельде сәуле шығару орталықтары ретінде вакансиялар, шеттік ақаулар және гетероатомдар түзетін ақаулық күйлер қарастырылады. Ал төртінші модель фотолюминесценцияны көміртекті нүктелердің бетінде немесе құрылымында түзілетін молекулалық флуорофорлармен түсіндіреді. Бұл механизмдердің барлығы HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital – ең жоғарғы энергиялы толтырылған молекулалық орбиталь) және LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital – ең төменгі энергиялы бос молекулалық орбиталь) деңгейлері арасындағы электрондық ауысуларға негізделгенімен, сәуле шығаратын күйлердің табиғаты әрбір модельде өзгеше болады. Сондықтан төменде аталған механизмдердің әрқайсысы жеке қарастырылады.

Көміртек өзегінің құрылымы және өлшемдік әсерлер

КН-дің ФЛ-сын түсіндіруге ұсынылған алғашқы модельдердің бірі – кванттық шектеу моделі. Бұл модель бастапқыда жартылай өткізгіш кванттық нүктелер үшін әзірленген және кейін КН-ге де қолданылды [39, 40]. Оның негізінде көміртекті өзектегі түйіндес sp^2-домендердің өлшемі электрондық құрылымға әсер етеді деген тұжырым жатыр [41, 42]. Домен өлшемі экситон радиусымен салыстырылатын шамаларға дейін кішірейген сайын энергетикалық деңгейлердің дискреттенуі күшейіп, тыйым салынған аумақтың ені артады. Соның нәтижесінде сәулелену спектрлері қысқа толқын ұзындықтары аймағына ығысады, ал sp^2-домендердің өлшемі ұлғайған сайын энергетикалық саңылау кішірейіп, ФЛ максимумдары ұзын толқындар жағына қарай ығысады [39].

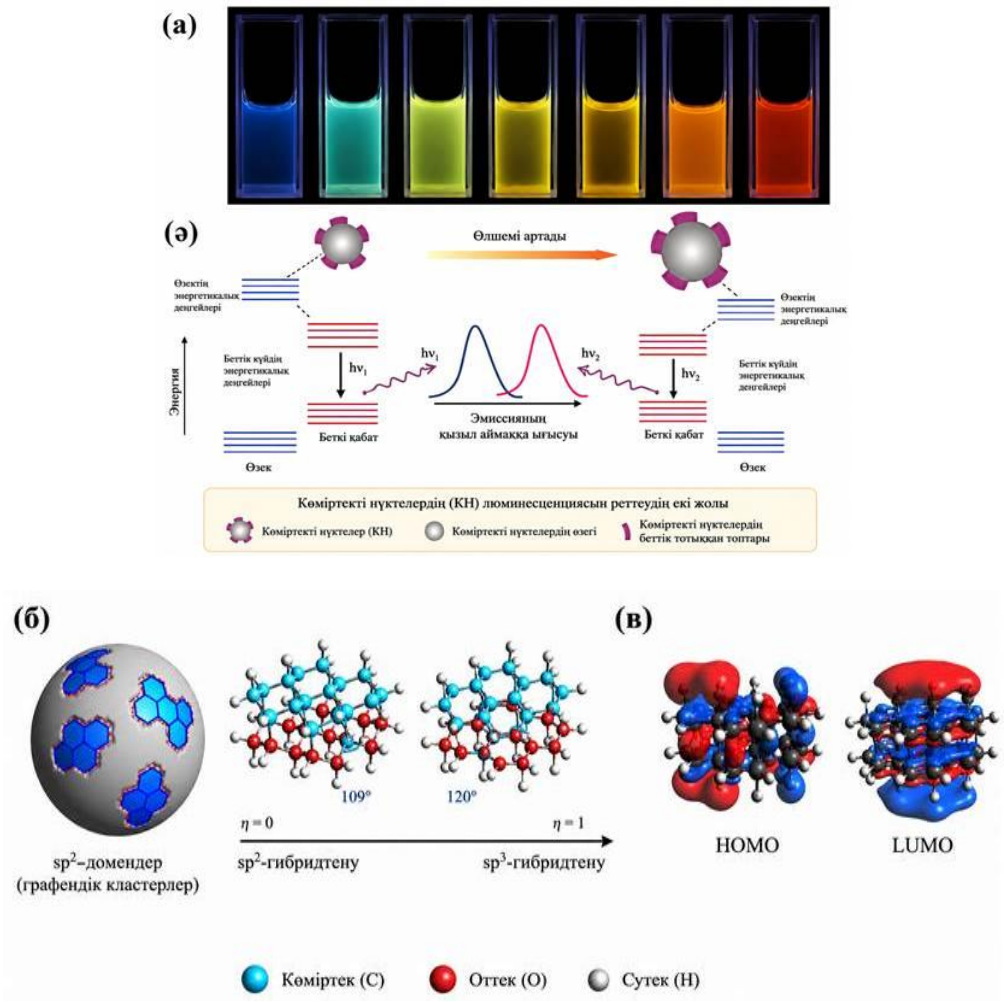
Кванттық шектеу моделі бойынша ФЛ sp^2-гибридтелген көміртекті ядроның π-түйіндес электрондық жүйесіндегі электрондық ауысулар нәтижесінде пайда болады деп болжанады. Сондықтан көміртекті өзектің өлшемі ғана емес, сонымен қатар sp^2-домендерінің өлшемі мен олардың түйіндесу дәрежесі де электрондық құрылымның қалыптасуына ықпал етеді. Графиттенген домендердің ұлғаюы π-электрондардың делокализациясын күшейтіп, HOMO–LUMO деңгейлері арасындағы энергетикалық айырманың азаюына әкеледі. Нәтижесінде сәулелену спектрінің қызыл ығысуы байқалады [43-45].



2-Сурет – Көміртекті нүктелердегі фотолюминесценцияның негізгі механизмдерінің сұлбасы: (1) кванттық шектеу әсері; (2) беттік күйлер; (3) ақаулық күйлер; (4) молекулалық күйлер. Әрбір механизм үшін сәуле шығару орталықтарының табиғаты және HOMO–LUMO деңгейлері арасындағы электрондық ауысулардың сұлбасы көрсетілген.

Кванттық шектеу әсерін растайтын маңызды эксперименттік нәтижелердің бірі Pang және әріптестері жүргізген жұмыста көрсетілген [46]. Авторлар бақыланатын дымқыл тотығу әдісі арқылы фотолюминесценциясы көк түстен қызғылт сарыға дейін өзгеретін көміртекті нүктелер сериясын синтездеді (3а-сурет). Құрылымдық және спектроскопиялық талдау нәтижелері sp^2-домендерінің өлшемі ұлғайған сайын энергетикалық саңылаудың кішірейіп, фотолюминесценция максимумдарының ұзын толқындар аймағына ығысатынын көрсетті. Сонымен қатар, авторлар көміртекті өзектің электрондық құрылымы мен беттік тотығу дәрежесінің өзара байланысын сипаттайтын модель ұсынды (3ә-сурет). Бұл модель бойынша sp^2-домендерінің ұлғаюы π-түйіндес жүйенің кеңеюіне, HOMO–LUMO деңгейлері арасындағы энергетикалық айырманың азаюына және сәулеленудің қызыл ығысуына алып келеді. Осылайша КН-дің бетінің тотығу дәрежесі де беттік энергетикалық күйлердің қалыптасуына ықпал ететіні көрсетілген.

Тәжірибелік нәтижелер кейіннен теориялық модельдеулер арқылы да расталды. Мәселен, Teplyakov тобы ұсынған жартылай аналитикалық моделінде sp^2/sp^3-гибридтену дәрежесінің КН-дің электрондық құрылымына әсері молекулалық орбитальдар деңгейінде қарастырылған (3б–в-сурет) [47]. Модельдеу нәтижелері графиттенген sp^2-домендерінің үлесі артқан сайын π-электрондардың делокализациясы күшейетінін, соның нәтижесінде HOMO және LUMO деңгейлері арасындағы энергетикалық айырманың азаятынын көрсетті. Бұл ФЛ энергиясының төмендеуіне және сәулелену спектрінің ұзын толқындар аймағына қарай ығысуына алып келеді. Осылайша, теориялық есептеулер кванттық шектеу моделінің негізгі қағидаларын қолдап, көміртекті өзектің электрондық құрылымы фотолюминесценция сипаттамаларына елеулі ықпал ететінін дәлелдейді. Ұқсас заңдылықтар Cui және Sun топтарының жұмыстарында да байқалды [48]. Синтездеу температурасын және прекурсорлар қатынасын өзгерту арқылы авторлар ФЛ эмиссиясының түсін көк аймақтан қызыл аймаққа дейін біртіндеп реттей алды. Бақыланған қызыл ығысуды олар түйіндес sp^2-домендерінің ұлғаюымен және КН бетіндегі оттегі бар функционалдық топтардың мөлшерінің артуымен байланыстырды. Бұл нәтижелер көміртекті өзектің құрылымы мен беттік химиясының өзара тығыз байланысты екенін және олардың ФЛ-ның спектрлік сипаттамаларын бірлесіп анықтайтынын көрсетеді.



3-Сурет– Көміртекті нүктелердегі кванттық шектеу әсерін түсіндіретін эксперименттік және теориялық модельдер: (а) өлшемі әртүрлі көміртекті нүктелердің ультракүлгін сәуледегі фотолюминесценциясы; (ә) sp^2-домендерінің өлшемі ұлғайған сайын энергетикалық саңылаудың кішіреюі және сәулеленудің қызыл ығысуының сұлбасы; (б–в) sp^2/sp^3 гибритизация дәрежесінің электрондық құрылымға және HOMO–LUMO деңгейлеріне әсерін сипаттайтын теориялық модельдер [46, 47].

Осылайша, көптеген эксперименттік және теориялық зерттеулер көміртекті өзектегі sp^2-домендерінің өлшемі мен олардың түйіндесу дәрежесі ФЛ-ның спектрлік сипаттамаларына елеулі әсер ететінін дәлелдейді. Кванттық шектеу моделі сәулелену максимумдарының көк немесе қызыл ығысуын, сондай-ақ энергетикалық саңылаудың өзгеруін сәтті түсіндіреді. Дегенмен, кейінгі зерттеулер өлшемдері ұқсас КН-дің ФЛ-лық қасиеттері айтарлықтай ерекшеленуі мүмкін екенін көрсетті [31-33]. Бұл көміртекті өзектің өлшемі фотолюминесценцияны анықтайтын жалғыз фактор емес екенін және беттік функционалдық топтар мен құрылымдық ақаулардың да маңызды үлес қосатынын дәлелдейді. Сондықтан қазіргі уақытта кванттық шектеу әсері КН-дің ФЛ-сын түсіндіретін маңызды механизмдердің бірі ретінде қарастырылғанымен, ол әмбебап модель болып саналмайды. Осыған байланысты кейінгі зерттеулерде негізгі назар беттік күйлердің табиғатын анықтауға аударылды.

Беттік күйлер арқылы фотолюминесценцияның қалыптасуы

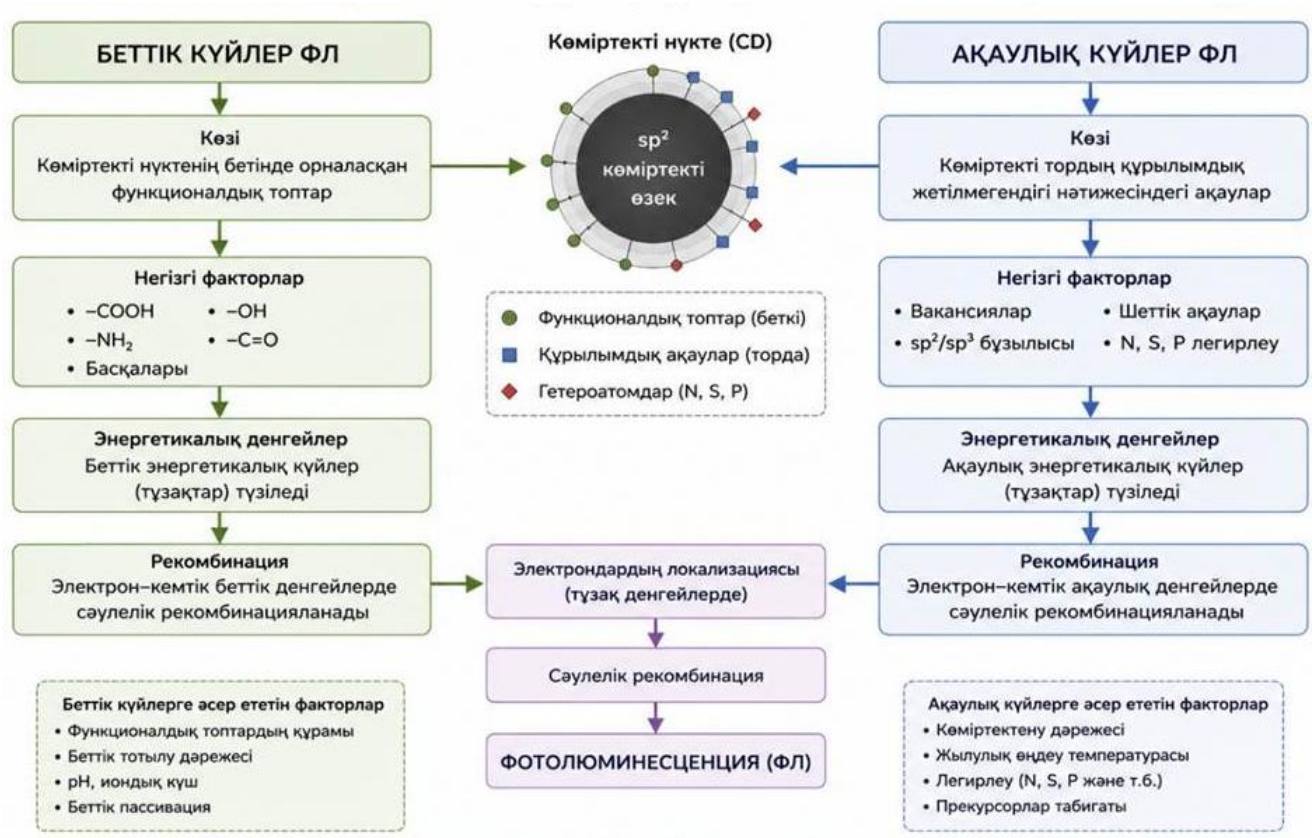
Кейінгі зерттеулер фотолюминесценцияның қалыптасуында көміртекті өзекпен қатар беттік химияның да маңызды рөл атқаратынын көрсетті [49, 50]. Осы негізде беттік күйлер моделі (surface states model) ұсынылып, қазіргі кезде КН-дің сәуле шығару қасиеттерін түсіндіретін негізгі тұжырымдамалардың біріне айналды [51]. Беттік күйлер КН-дің бетінде орналасқан функционалдық топтардың, жетілмеген sp^2/sp^3-

гибридтелген аймақтардың және олардың өзара әрекеттесуінің нәтижесінде қалыптасады. Бұл құрылымдық ерекшеліктер тыйым салынған аумақ ішінде қосымша локализацияланған энергетикалық деңгейлердің пайда болуына алып келеді. Қозған электрондар осы деңгейлерге ауысып, кейін сәулелік рекомбинация нәтижесінде негізгі күйге қайтқанда ФЛ байқалады [52].

КН-дің бетінде жиі кездесетін карбоксил, гидроксил, карбонил, эпоксид және амин топтары электрондық тығыздықтың таралуын өзгертіп, жаңа беттік энергетикалық күйлердің қалыптасуына ықпал етеді. Нәтижесінде бұл күйлер электрондар мен кемтіктердің сәулелік рекомбинациясына қатысып, фотолюминесценцияның спектрлік орналасуына, қарқындылығына және кванттық шығымына әсер етеді [53, 54]. Сондықтан беттік функционалдық топтарды мақсатты түрде модификациялау КН-дің ФЛ-тік қасиеттерін бағытты түрде реттеудің тиімді тәсілдерінің бірі болып табылады.

Беттік күйлер моделінің дұрыстығы көптеген эксперименттік зерттеулермен расталған. Атап айтқанда, синтезден кейінгі химиялық модификация, тотығу немесе әртүрлі функционалдық топтарды енгізу көміртекті өзектің өлшемін өзгертпей-ақ эмиссия максимумының ығысуына және кванттық шығымның өзгеруіне әкелетіні көрсетілген. Мұндай нәтижелер ФЛ-ның беттік энергетикалық күйлермен тығыз байланысты екенін дәлелдейді [55-57]. Ал, осыдан ФЛ КН-дің беттік химиясына жоғары сезімтал болғандықтан, синтездеу шарттары, прекурсорлардың табиғаты және синтезден кейінгі модификация олардың оптикалық қасиеттерін кең ауқымда басқаруға мүмкіндік беретіні жайлы қорытындыға келеміз.

Осылайша, қазіргі көзқарас бойынша беттік күйлер КН-дегі ФЛ-ның маңызды сәуле шығару орталықтарының бірі болып табылады. Алайда, олардың қалыптасуы көбіне құрылымдық ақаулармен өзара байланысты. 4-суретте беттік күйлер мен ақаулық күйлердің ФЛ-ны қалыптастырудағы негізгі айырмашылықтары мен ортақ ерекшеліктері сұлбалық түрде көрсетілген. Бұл екі механизм қазіргі әдебиетте көбіне өзара толықтыратын құбылыстар ретінде қарастырылады [35, 49].



4-Сурет – Көміртекті нүктелердегі фотолюминесценцияның қалыптасуындағы беттік күйлер (surface states) мен ақаулық күйлердің (defect states) салыстырмалы сұлбасы.

Ақаулық күйлер арқылы фотолюминесценцияның қалыптасуы

4-суретте көрсетілгендей, ақаулық күйлер де, беттік күйлер де тыйым салынған аумақта локализацияланған энергетикалық деңгейлердің қалыптасуына әкеледі. Алайда олардың табиғаты әртүрлі. Беттік күйлер КН-дің бетінде орналасқан функционалдық топтармен байланысты болса, ақаулық күйлер көміртекті тордың құрылымдық жетілмегендігі нәтижесінде пайда болады [58, 59]. Қазіргі кезде құрылымдық ақаулар қозған заряд тасымалдаушылардың локализациясы мен сәулелік рекомбинациясына қатысатын маңызды эмиссиялық орталықтардың бірі ретінде қарастырылады [54].

КН-дегі құрылымдық ақауларға вакансиялар, шеттік ақаулар, ретсіз орналасқан sp^2/sp^3-гибридтелген аймақтар, сондай-ақ азот, күкірт, фосфор және басқа гетероатомдардың көміртекті торға енуінен пайда болатын бұзылыстар жатады. Мұндай ақаулар көміртекті тордың симметриясын өзгертіп, электрондық құрылымның қайта ұйымдасуына және локализацияланған ақаулық күйлердің қалыптасуына себеп болады [54, 55]. Қозу кезінде электрондар осы ақаулық деңгейлерде локализацияланып, кейін сәулелік рекомбинация арқылы негізгі күйге өтеді. Осыған орай ақаулық күйлердің энергетикалық орналасуы ФЛ-ның толқын ұзындығын, сәуле шығару қарқындылығын және кванттық шығымын анықтайтын маңызды факторлардың бірі болып табылады [59, 60]. Әсіресе көміртекті тордағы гетероатомдардың болуы электрондық құрылымды өзгертіп, жаңа сәуле шығару орталықтарының қалыптасуына ықпал етеді [61-63].

Көптеген зерттеулер азот, күкірт, фтор және фосфор сияқты гетероатомдармен легирлеу КН-дің ФЛ-тік қасиеттерін айтарлықтай жақсартатынын көрсетті. Мұндай модификация ФЛ қарқындылығы мен кванттық шығымның артуына, сондай-ақ эмиссия спектрінің ығысуына әкеледі [64-66]. Бұл гетероатомдардың көміртекті тордың электрондық құрылымын өзгертіп, қосымша ақаулық энергетикалық күйлердің қалыптасуына ықпал етуімен түсіндіріледі.

Сонымен қатар, құрылымдық ақаулар мен беттік күйлерді бір-бірінен толық ажырату әрдайым мүмкін емес. Көптеген жағдайларда құрылымдық ақаулар КН-дің бетінде немесе оған жақын аймақтарда орналасып, беттік энергетикалық күйлердің қалыптасуына да қатысады. Сондықтан қазіргі көзқарас бойынша бұл механизмдер өзара тығыз байланысты және олардың ФЛ-ға қосатын үлесі синтездеу әдісіне, көміртектену дәрежесіне және көміртекті нүктелердің химиялық құрамына тәуелді болады. Осылайша, құрылымдық ақаулар КН-дегі тәуелсіз эмиссиялық орталықтар ретінде ғана емес, беттік күйлердің қалыптасуына да ықпал етеді. Сондықтан қазіргі әдебиетте бұл екі механизм өзара толықтыратын фотолюминесценция модельдері ретінде қарастырылады.

Молекулалық күйлер арқылы фотолюминесценцияның қалыптасуы

КН-дің ФЛ-сын түсіндіретін тағы бір тұжырымдама – молекулалық күйлер моделі (molecular states model). Бұл модель бойынша сәуле шығару синтез барысында түзілетін молекулалық флуорофорлардың эмиссиясымен байланысты болуы мүмкін. Мұндай флуорофорлар көміртекті нүктелердің бетінде немесе олардың құрылымында орналасады [67, 68].

Ең көп зерттелген молекулалық флуорофорлардың қатарына цитразин қышқылы (citrazinic acid) және оның туындылары, әсіресе IPCA (imidazo[1,2-a]pyridine-7-carboxylic acid) жатады. Бұл қосылыстар лимон қышқылы мен азотқұрамды прекурсорлар негізінде КН-ді синтездеу кезінде түзіліп, көбіне көгілдір немесе жасыл аймақтағы қарқынды фотолюминесценцияның пайда болуына жауап береді [69, 70]. Сонымен қатар, синтез барысында түзілетін басқа молекулалық флуорофорлар мен органикалық фрагменттер де КН-ді КН-дің эмиссиясына белгілі бір үлес қоса алады.

Молекулалық күйлер моделі, әсіресе, көміртектену дәрежесі төмен жүйелер үшін өзекті. Мұндай жағдайда толық қалыптасқан графиттенген көміртекті өзек әлі түзілмегендіктен, полимерленген органикалық құрылымдар (polymer dots) мен молекулалық флуорофорлар ФЛ-ның негізгі көзі болуы мүмкін. Керісінше, көміртектену дәрежесі артқан сайын олардың үлесі азайып, фотолюминесценцияның қалыптасуында көміртекті өзек пен беттік күйлердің рөлі басым бола бастайды [67, 68].

Жоғарыда келтірілген нәтижелерге сүйене отырып, молекулалық күйлер моделі КН-дің барлық түрлеріне бірдей қолданылмайды және көбіне көміртектену дәрежесі төмен жүйелерді сипаттауда маңызды екенін түсінеміз. Сол үшін қазіргі көзқарас бойынша КН-дің ФЛ-сы күрделі көпфакторлы құбылыс болып табылады. Оның қалыптасуына көміртекті өзектің электрондық құрылымы, беттік күйлер, құрылымдық ақаулар және молекулалық флуорофорлар әртүрлі дәрежеде қатысады. Белгілі бір механизмнің басымдығы синтездеу әдісіне, прекурсорлардың табиғатына, көміртектену дәрежесіне және беттік химияның ерекшеліктеріне тәуелді өзгереді.

Сондықтан, қазіргі кезде КН-дің ФЛ-сын осы механизмдердің өзара әрекеттесуінің нәтижесі ретінде қарастыру кеңінен қабылданған ғылыми көзқарас болып табылады.

Фотолюминесценцияға әсер ететін факторлар және реттеу тәсілдері

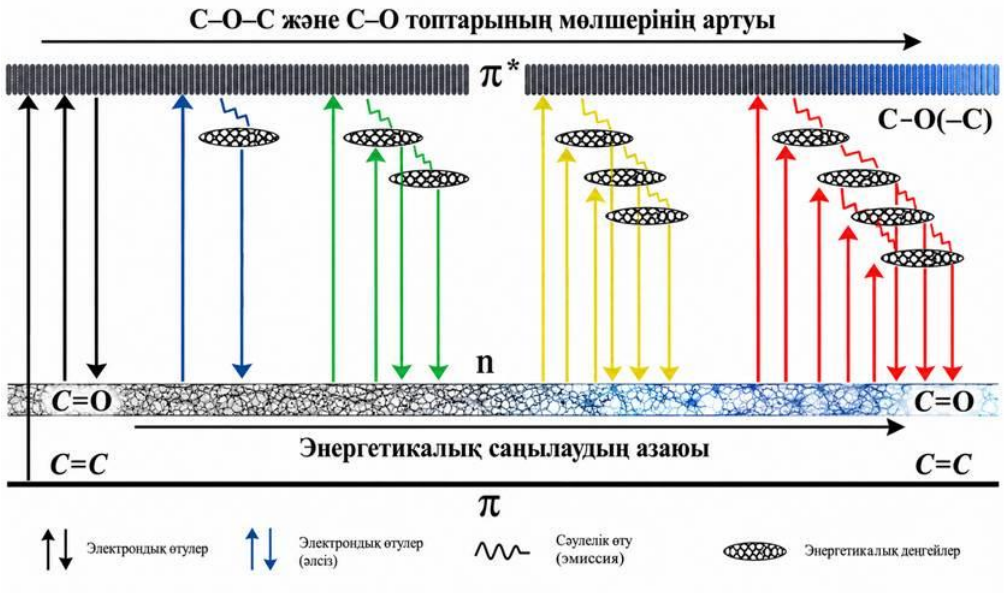
КН-дің ФЛ-тік қасиеттері олардың өлшеміне ғана емес, химиялық құрамына, беттік функционалдық топтарына, көміртектену дәрежесіне және қоршаған орта жағдайларына да тәуелді. Бұл факторлар көміртекті өзектің электрондық құрылымын, беттік және ақаулық энергетикалық күйлердің орналасуын, сондай-ақ заряд тасымалдаушылардың сәулелік және сәулеленусіз рекомбинация процестерін өзгертеді. Сондықтан, ФЛ-ның спектрлік орнын, қарқындылығын және кванттық шығымын реттеу үшін беттік функционализация, гетероатомдармен легирлеу, синтез жағдайларын өзгерту және сыртқы орта параметрлерін басқару тәсілдері кеңінен қолданылады [71, 72].

Құрамында оттегі бар функционалдық топтардың әсері

Құрамында оттегі бар функционалдық топтар КН-дің беттік күйлері мен ФЛ-тік қасиеттерін қалыптастыруда маңызды рөл атқарады. КН-дің бетінде прекурсорлардың көміртектенуі мен тотығуы барысында түзілетін эпоксид, гидроксил, карбонил, карбоксил және басқа да оттегі бар топтар жиі кездеседі [71, 72]. Бұл топтар КН-дің полярлы ортада ерігіштігін арттырып қана қоймай, тыйым салынған аумақ ішінде қосымша локализацияланған энергетикалық деңгейлердің түзілуіне ықпал етеді [73, 74].

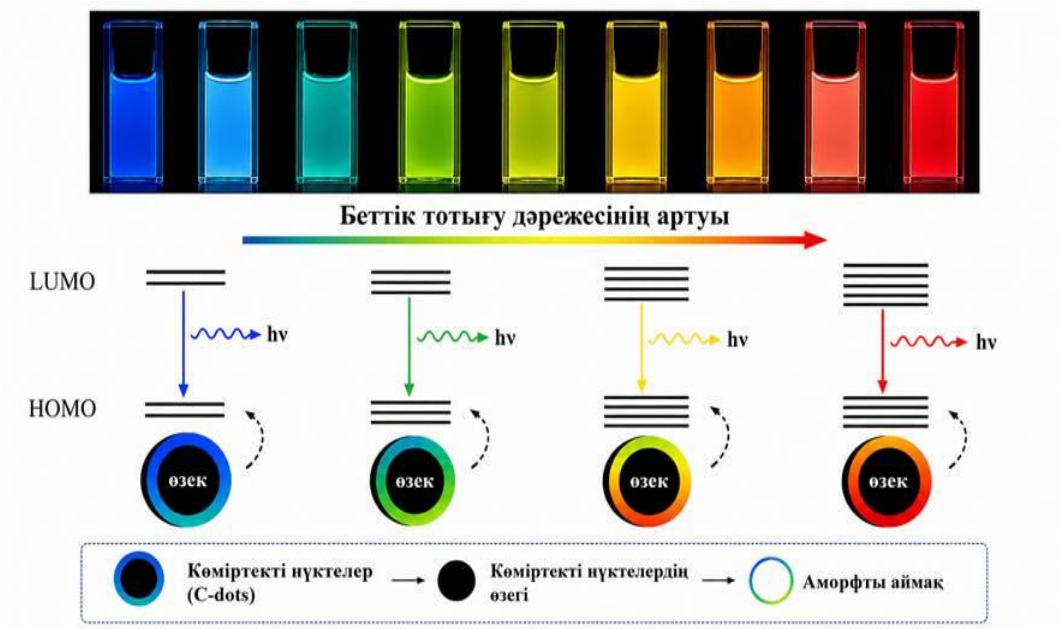
Оттегі бар функционалдық топтардың көміртекті өзектегі π-түйіндес sp^2-домендермен өзара әрекеттесуі электрондық тығыздықтың қайта бөлінуіне және беттік энергетикалық тұзақтардың қалыптасуына алып келеді. Мұндай күйлер қозған электрондар мен кемтіктердің локализациясы және сәулелік рекомбинациясы үшін орталықтар ретінде әрекет етеді. Сондықтан беттің химиялық құрамы мен тотығу дәрежесінің өзгеруі энергетикалық деңгейлердің орналасуына, ФЛ қарқындылығына және эмиссия максимумының спектрлік орнына тікелей әсер етеді [56, 57].

Мысалы, Ху және әріптестерінің зерттеуінде синтез шарттары мен прекурсорлар құрамын өзгерту арқылы ФЛ-сы реттелетін КН-ді алу мүмкіндігі көрсетілді [57]. Авторлардың түсіндіруі бойынша, эпоксид және гидроксил топтары электрондық құрылымның жергілікті бұрмалануын туғызып, n және π* күйлері арасында қосымша энергетикалық деңгейлер қалыптастырады. Бұл кең қозу жолағының пайда болуына және ФЛ-ның қоздыру толқын ұзындығына тәуелді болуына алып келеді. Оттегі бар функционалдық топтардың энергетикалық деңгейлерге әсер ету механизмі 5-суретте сұлбалық түрде көрсетілген.



5-Сурет – Құрамында оттегі бар функционалдық топтардың көміртекті нүктелердегі беттік энергетикалық күйлердің қалыптасуына және энергетикалық саңылаудың өзгеруіне әсерінің сұлбасы [57].

Беттік тотығу дәрежесінің артуы КН-дің ФЛ-тік қасиеттеріне елеулі әсер етеді [60]. Өлшемі мен құрылымы ұқсас, бірақ тотығу дәрежесі әртүрлі КН көк аймақтан қызыл аймаққа дейін өзгеретін эмиссия көрсеткен (6-сурет). Карбонил және карбоксил топтарының мөлшері артқан сайын HOMO мен LUMO деңгейлері арасындағы энергетикалық саңылау азайып, эмиссия ұзын толқындар аймағына ығысатыны анықталды. Бұл құбылыс беттік тотығудың эмиссиялық күйлердің қалыптасуына тікелей ықпал ететінін көрсетеді [60]. Осылайша, оттегі бар функционалдық топтардың құрамы мен беттің тотығу дәрежесін өзгерту КН-дің Фл-тік қасиеттерін реттеудің тиімді тәсілі болып табылады. Карбонил, карбоксил, гидроксил және эпоксид топтарының салыстырмалы мөлшері энергетикалық саңылаудың енін, кванттық шығымды және эмиссияның спектрлік орнын анықтайтын маңызды факторлардың бірі болып саналады.



6-Сурет – Беттік тотығу дәрежесінің көміртекті нүктелердің фотолюминесценциясына әсері: тотығу дәрежесі артқан сайын эмиссия түсінің көк аймақтан қызыл аймаққа ығысуы және HOMO–LUMO энергетикалық саңылауының кішіреюі [60].

Құрамында азот бар функционалдық топтар және азотпен легирлеу

Құрамында азот бар функционалдық топтар КН-дің электрондық және ФЛ-тік қасиеттерін реттейтін ең тиімді модификаторлардың бірі болып саналады. Азот пен көміртек атомдарының өлшемдері мен электрондық конфигурацияларының салыстырмалы жақындығына байланысты азот атомдары sp^2-гибридтелген көміртекті өзекке де, аморфты sp^3-қабыққа да ене алады [64]. КН-дің құрылымында азот, әдетте, аминдік (–NH_2), амидтік (–CONH–), пиридиндік (pyridinic N), пирролдық (pyrrolic N) және графиттік (graphitic N) түрінде кездеседі. Бұл формалардың әрқайсысы электрондық құрылымға және сәуле шығару процестеріне әртүрлі әсер етеді [71, 72].

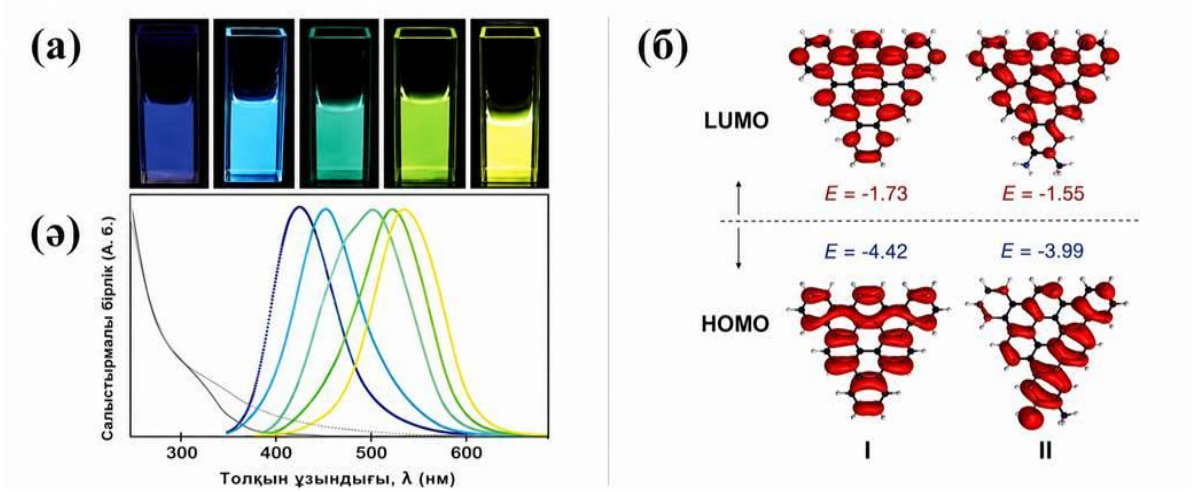
Азотпен легирлеу электрондық тығыздықтың қайта бөлінуіне, электрондық құрылымның өзгеруіне және тыйым салынған аумақ ішінде қосымша энергетикалық деңгейлердің түзілуіне әкеледі. Соның нәтижесінде заряд тасымалдаушылардың қозуы, локализациясы және сәулелік рекомбинациясы өзгереді. Бұл ФЛ қарқындылығының және кванттық шығымының артуына, сондай-ақ эмиссия максимумының спектрлік ығысуына ықпал етуі мүмкін. Сонымен қатар, азотқұрамды функционалдық топтар π-түйіндесу дәрежесін арттырып, көміртекті өзек пен беттік энергетикалық күйлер арасындағы өзара әрекеттесуді күшейтеді [75, 76].

Азоттың пирролдық және графиттік формалары ерекше қызығушылық тудырады. Пирролдық азот π-электрондық жүйенің кеңеюіне және қосымша локализацияланған энергетикалық деңгейлердің қалыптасуына ықпал етуі мүмкін. Осыған байланысты пирролдық азотпен байытылған көміртекті нүктелерде көрінетін және жақын инфрақызыл аймақтардағы жұтылу мен сәуле шығару күшеюі байқалады [66, 75]. Графиттік азот көміртекті торға енгізіліп, электрондық тығыздықтың таралуын және заряд тасымалдау процестерін өзгертеді. Сондықтан

азоттың жалпы мөлшерімен қатар оның химиялық күйі де көміртекті нүктелердің оптикалық қасиеттерін анықтайтын маңызды фактор болып табылады [75].

Құрамында азот бар функционалдық топтардың фотолюминесценцияға әсерін Тецука және әріптестері жүргізген зерттеулер айқын көрсетті [62]. Авторлар бірфотонды ультракүлгін қоздыру кезінде эмиссия түсі көк аймақтан сары аймаққа дейін өзгеретін жоғары люминесцентті КН-ді синтездеген (7а-сурет). Жұтылу және фотолюминесценция спектрлері үлгілердің электрондық құрылымындағы жүйелі өзгерістермен қатар эмиссия максимумының ұзын толқындар аймағына ығысқанын көрсетті (7ә-сурет). Бұл құбылыс көміртекті қаңқаның шеткі бөліктерінде орналасқан амин топтарының π-түйіндес графен тәрізді өзекпен орбитальдық әрекеттесуіне байланысты түсіндірілді.

Спектрлік зерттеулер мен уақытқа тәуелді тығыздық функционалы теориясы бойынша есептеулер азот бар функционалдық топтарды енгізу HOMO және LUMO деңгейлерінің энергетикалық орналасуын өзгертетінін көрсетті [62, 63]. Аминдік функционализация дәрежесінің жоғарылауы амин топтарынан көміртекті өзекке электрондық тығыздықтың тасымалдануын күшейтіп, HOMO–LUMO энергетикалық саңылауының кішіреюіне әкеледі. Нәтижесінде ФЛ спектрі ұзын толқындар аймағына ығысып, сәулелік ауысулардың ықтималдығы артады. 7б-суретте әртүрлі функционалданған құрылымдар үшін HOMO және LUMO орбитальдарының кеңістіктік таралуы мен энергетикалық мәндерінің өзгеруі көрсетілген.



7-Сурет – Құрамында азот бар функционалдық топтардың КН-нің фотолюминесценттік қасиеттеріне әсері: (а) ультракүлгін сәулелену әсерінен КН-нің қайта реттелетін фотолюминесценциясы; (ә) фотолюминесценция және жұтылу спектрлері; (б) нүктелер бетін функционализациялау кезіндегі электрондық күйлердің өзгеруі [66].

Бастапқы амин топтары тиімді беттік пассивация орталықтары ретінде де әрекет ете алады. Олар сәулеленусіз рекомбинацияға жауапты беттік тұзақтарды басып, заряд тасымалдаушылардың сәулелік рекомбинация ықтималдығын арттырады [77]. Сонымен қатар, пирролдық және графиттік азот формалары түйіндес домендердің құрылымдық тұрақтылығын күшейтіп, беттік тербелістермен байланысты сәулеленусіз релаксация арналарын шектеуі мүмкін. Мұның нәтижесінде ФЛ-ның кванттық шығымы мен тұрақтылығы жоғарылайды.

Азотпен легирлеудің әсері азоттың мөлшеріне ғана емес, оның КН-дің құрылымында орналасуына да тәуелді. Теориялық зерттеулер көміртекті өзектің орталық бөлігінде орналасқан азот атомдары сәулеленусіз релаксацияға ықпал ететін аралық энергетикалық күйлерді қалыптастырып, кейбір жағдайларда ФЛ-ның әлсіреуіне әкелуі мүмкін екенін көрсетті [78]. Керісінше, шеткі аймақтарда орналасқан аминдік, пиридиндік немесе пирролдық топтар энергетикалық деңгейлерді тиімді реттеп, сәулелік ауысулардың ықтималдығын арттырады [66, 77].

Келтірізген ақпарат КН-ді азотпен легирлеу және құрамында азот бар функционалдық топтарды енгізу олардың ФЛ-тік қасиеттерін бағытты түрде реттеудің тиімді тәсілі екенін көрсетті. Азоттың химиялық формасы, оның көміртекті өзек пен бет арасында таралуы, сондай-ақ функционализация дәрежесі эмиссия қарқындылығына, спектрлік орнына, кванттық

шығымға және фотолюминесценция тұрақтылығына тікелей әсер етеді. Сондықтан, жоғары тиімді сәуле шығаратын КН-ді әзірлеуде азоттың мөлшерін арттырумен қатар, оның қажетті химиялық формаларын және құрылымдағы орналасуын бақылау маңызды.

Құрамында күкірт бар функционалдық топтар және күкіртпен легирлеу

КН-дің құрылымына күкірт енгізу олардың электрондық, ФЛ-тік және химиялық қасиеттерін реттеудің тиімді тәсілдерінің бірі болып саналады. Күкірт көміртекті нүктелердің бетінде немесе көміртекті матрица құрамында тиолдық (–SH), сульфидтік (–S–), сульфоксидтік (–SO–), сульфондық (–SO_2–) және сульфон қышқылды (–SO_3H) топтар түрінде болуы мүмкін. Күкірт атомдарының жоғары поляризацияланғыштығы мен бос электрон жұптарының болуы электрондық тығыздықтың қайта бөлінуіне, КН-дің электрондық құрылымның өзгеруіне және тыйым салынған аумақ ішінде қосымша энергетикалық деңгейлердің қалыптасуына ықпал етеді [79-81]

Күкіртпен легирленген КН-ді алу үшін көбіне L-цистеин, тиомочевина және басқа да күкіртті прекурсорлар гидротермиялық немесе сольвотермиялық синтезде қолданылады. Бұл прекурсорлар күкірт бар функционалдық топтардың түзілуіне және π-түйіндес домендердің дамуына ықпал етеді. Соның нәтижесінде беттік энергетикалық күйлердің құрылымы өзгеріп, заряд тасымалдаушылардың сәулелік рекомбинациясының тиімділігі артады [80, 82]. Мысалы, Ли және әріптестері L-цистеин негізінде суда жақсы еритін және тұрақты ФЛ көрсететін азот және күкіртпен бір мезгілде легирленген КН-ді синтездегені жайлы хабарлаған [28]. Алынған бөлшектер Fe^{3+} иондарын және басқа аналиттерді анықтау үшін пайдаланылған. Тәжірибеде бақыланған сенсорлық әсер күкірт бар беттік топтардың металл иондарымен координациялық әрекеттесуінен туындайды. Соның нәтижесінде заряд тасымалдау үдерістері өзгеріп, көміртекті нүктелердің фотолюминесценциясы әлсірейді.

Көптеген зерттеулер күкіртпен легирленген КН-дің легирленбеген үлгілермен салыстырғанда жоғары кванттық шығым мен қарқынды ФЛ көрсететінін анықтады. Мысалы, кванттық шығымы 18%-дан асатын күкіртпен легирленген көміртекті нүктелердің Fe^{2+} және Fe^{3+} иондарын жоғары сезімталдықпен әрі селективті анықтай алатыны көрсетілген [80]. Бұл күкірт бар функционалдық топтардың металл иондарымен тиімді координациялық әрекеттесуіне және заряд тасымалдау процестерінің өзгеруіне байланысты. Күкіртпен легирлеу көміртекті нүктелердің ФЛ-тік қасиеттерімен қатар олардың беттік химиялық белсенділігіне де әсер етеді. Тиолдық және сульфидтік топтар ауыр металл иондарымен берік кешендер түзіп, беттік энергетикалық күйлерді тұрақтандырады және сәулеленусіз релаксация арналарының ықтималдығын төмендетеді [83, 84]. Соның нәтижесінде ФЛ-ның интенсивтілігі мен тұрақтылығы артып, мұндай КН флуоресценттік сенсорлар мен биосенсорлар үшін перспективті материалдарға айналады.

Алайда, күкірт гетероатомдарын енгізу олардың мөлшеріне ғана емес, химиялық күйі мен КН-дің құрылымындағы орналасуына да тәуелді. Көміртекті матрицаға енген күкірт электрондық құрылымды өзгертсе, беттік тиолдық, сульфидтік және тотыққан күкірт топтары заряд тасымалдауға, беттік пассивацияға және аналиттермен әрекеттесуге тікелей қатысады төмендетеді [80, 81]. Сондықтан күкірттің әртүрлі химиялық формалары ФЛ-ға әртүрлі әсер етеді және оларды спектроскопиялық әдістермен жеке бағалау маңызды.

Құрамында фтор бар функционалдық топтар және фтормен легирлеу

Фтормен легирлеу КН-дің электрондық құрылымын, беттік энергетикалық күйлерін және ФЛ-тік қасиеттерін тиімді реттеуге мүмкіндік береді. Фтор атомының жоғары электртерістілігі, шағын атомдық радиусы және берік C–F коваленттік байланыстар түзу қабілеті электрондық тығыздықтың қайта бөлінуіне және беттік энергетикалық күйлердің өзгеруіне ықпал етеді [85-87]. Соның нәтижесінде ФЛ-ның интенсивтілігі мен кванттық шығымы артып, фототұрақтылығы жақсарады.

Фтормен легирлеу көбіне құрамында фторы бар прекурсорларды гидротермиялық немесе сольвотермиялық синтез кезінде енгізу арқылы жүзеге асырылады [86, 88]. Сонымен қатар, азотпен немесе күкіртпен бір мезгілде легирлеу де кеңінен қолданылады [81]. Фтор атомдарының электрондарды тарту әсері (electron-withdrawing effect) беттік эмиссиялық күйлерді тұрақтандырып, сәулеленусіз рекомбинация арналарының ықтималдығын төмендетеді. Нәтижесінде заряд тасымалдау тиімділігі артып, көміртекті нүктелердің фотолюминесценттік және фотохимиялық тұрақтылығы жақсарады [85].

Фтормен легирленген КН-дің қолданылу мүмкіндіктері соңғы жылдары айтарлықтай кеңейді. Азот, күкірт және фтормен бір мезгілде легирленген көміртекті нүктелер (N,S,F-CDs) жоғары электрохемилюминесценциялық қарқындылық көрсетіп, матрицалық металлопротеиназа-

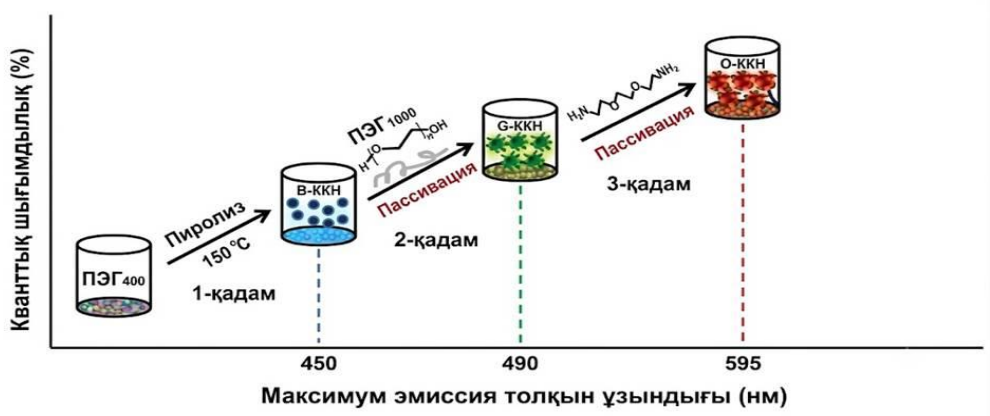
2 (matrix metalloproteinase-2, MMP-2) ферментін жоғары сезімталдықпен анықтайтын биосенсорларда қолданылды [89]. Сонымен қатар азот және фтормен легирленген көміртекті нүктелердің Fe^{3+} иондары мен аскорбин қышқылын анықтауға арналған флуоресценттік сенсорлар ретінде тиімділігі көрсетілген [81]. Бұл олардың өзгерген беттік полярлығына және аналиттермен заряд алмасу процестерінің тиімді жүруіне байланысты.

Қорыта келе, фтормен легирлеу КН-дің ФЛ-тік қасиеттерін ғана емес, олардың химиялық тұрақтылығы мен сенсорлық сипаттамаларын да жақсартады. Сондықтан, фтормен модификацияланған КН биомедициналық диагностикада, электрохемилюминесценттік платформаларда және жоғары сезімтал флуоресценттік сенсорларда қолдануға перспективті материалдар ретінде қарастырылады.

Органикалық молекулалар және беттік полимерлік пассивация

Органикалық молекулалар мен полимерлер КН-дің беттік энергетикалық күйлерін реттеудің тиімді құралдарының бірі болып табылады. Полиэтиленгликоль (ПЭГ), полиэтиленимин (ПЭИ), поливинилпирролидон (ПВП), глюкоза, аргинин, гистидин, аскорбин қышқылы және басқа органикалық қосылыстар көміртекті нүктелердің бетіне жаңа функционалдық топтар енгізіп, олардың электрондық құрылымы мен фотолюминесценттік қасиеттерін өзгертеді [88]. Беттік пассивация сәулеленусіз рекомбинация орталықтарының санын азайтып, кванттық шығымның, фототұрақтылықтың және химиялық тұрақтылықтың артуына ықпал етеді.

Полимерлік пассивацияның ФЛ-ға әсері алғаш рет жүйелі түрде PEG негізіндегі модификацияланған КН үшін көрсетілді [88]. КН-дің бетін PEG1000 және 2,2′-(этилендиокси)бис(этиламинмен) (EDA) кезең-кезеңімен модификациялау эмиссия максиму-мының ұзын толқындар аймағына ығысуына және кванттық шығымның айтарлықтай артуына әкелді (8-сурет). Бұл полимерлік қабықтың беттік энергетикалық күйлерді тиімді пассивациялап, төмен энергиялы эмиссиялық күйлердің қалыптасуына ықпал ететінін көрсетті.



8-Сурет – Көміртекті нүктелердің фотолюминесценттік қасиеттеріне полимерлік беттік пассивацияның әсері: көк эмиссиялы көміртекті нүктелердің кезең-кезеңімен полимерлік модификациялануы нәтижесінде эмиссия максимумының жасыл және қызғылт-сары аймақтарға ығысуы және кванттық шығымның артуы [88].

Кейінгі зерттеулер полимерлік пассивацияның КН-дің фотохимиялық тұрақтылығын да жақсартатынын растады. PEG1500N және ПЭИ негізінде модификацияланған КН-де ФЛ интенсивтілігі мен кванттық шығымның артуы байқалып, олардың фотоағартуға және сыртқы орта әсеріне төзімділігі жоғарылаған [90]. Бұл қорғаныш полимерлік қабықтың сәулеленусіз рекомбинация арналарының үлесін азайтуымен түсіндіріледі. Алайда, оған қарамастан, органикалық молекулалардың ФЛ-ны қалыптастырудағы нақты рөлі әлі де талқылануда. Қазіргі көзқарас бойынша олар дербес эмиссиялық орталықтар ретінде емес, негізінен КН-дің беттік энергетикалық күйлерін тұрақтандырып, электрондық құрылымын реттейтін тиімді пассивациялаушы агенттер ретінде әрекет етеді.

Көміртекті нүктелердің фотолюминесценциясына негізделген қолданылу бағыттары

КН-дің жоғары фототұрақтылығы, реттелетін фотолюминесценциясы, суда жақсы ерігіштігі, төмен уыттылығы және беттік функционализация мүмкіндіктері оларды әртүрлі

биомедициналық және аналитикалық қолданулар үшін перспективалы наноматериалдарға айналдырады [86, 91, 92]. Дәстүрлі ауыр металл негізіндегі жартылайөткізгіш кванттық нүктелермен салыстырғанда КН жоғары биоүйлесімділігімен, төмен уыттылығымен және жақсы коллоидтық тұрақтылығымен ерекшеле-неді, сондықтан оларды in vitro және *in vivo* жүйелерінде қолдану мүмкіндігі жоғары [93].

КН-дің оптикалық қасиеттерін синтездеу жағдайларын өзгерту, гетероатомдармен легирлеу және беттік функционализациялау арқылы кең ауқымда реттеуге болатыны мәлім [94]. Осындай мүмкіндіктердің арқасында олар флуоресценттік биобейнелеуде, биосенсорикада, дәрілік заттарды мақсатты жеткізуде, фототерапияда және оптоэлектроникада кеңінен зерттелуде [95, 96].

Биобейнелеу

Флуоресценциялық биобейнелеу КН-дің ең қарқынды дамып келе жатқан қолданылу бағыттарының бірі болып табылады [97, 98]. Жоғары фототұрақтылығы, төмен уыттылығы, суда жақсы ерігіштігі және реттелетін ФЛ-сының арқасында КН дәстүрлі органикалық бояғыштар мен жартылайөткізгіш кванттық нүктелерге перспективті балама ретінде қарастырылады. Сонымен қатар, олардың бетінің оңай функционалдануы оптикалық қасиеттерді ғана емес, жасушалармен және биологиялық тіндермен өзара әрекеттесу ерекшеліктерін де бағытты түрде басқаруға мүмкіндік береді [91, 98].

Биобейнелеудің тиімділігі көбіне КН-дің беттік химиясына тәуелді. Мысалы, полиэтиленгликольмен (PEG) пассивацияланған КН ФЛ интенсивтілігінің артуын, коллоидтық тұрақтылықтың жақсаруын және цитоуыттылықтың төмендеуін көрсетті [88]. Ал фолий қышқылымен функционалдандырылған КН фолат рецепторлары жоғары экспрессияланатын ісік жасушаларын селективті бейнелеуге мүмкіндік берді [99]. Бұл нәтижелер беттік функционализацияның КН-дің биологиялық таралуын және нысаналы жасушалармен әрекеттесуін тиімді басқаруға мүмкіндік беретінін көрсетеді. Соңғы жылдары көптүсті ФЛ-сы бар КН-ді синтездеуге ерекше назар аударылуда. Синтез шарттарын, еріткіш құрамын және көміртектену дәрежесін өзгерту арқылы эмиссия максимумын көк аймақтан қызыл аймаққа дейін кең диапазонда басқаруға болады [100]. Мұндай КН бірнеше биологиялық нысанды бір мезгілде визуализациялауға мүмкіндік беріп, мультимо-дальды және мультиплексті биобейнелеу жүйелерін дамыту үшін маңызды болып табылады. Еріткіш құрамын өзгерту арқылы әртүрлі эмиссиялық қасиеттері бар көміртекті нүктелерді синтездеу принципі 9-суретте көрсетілген. Сәйкесінше, КН-дің ФЛ-тік қасиеттерін, беттік химиясын және биологиялық селективтілігін бір мезгілде басқару олардың жасушалық және тіндік бейнелеуде, сондай-ақ ерте биомедициналық диагностикада қолданылу мүмкіндіктерін айтарлықтай кеңейтеді.

Биосенсорикаға арналған көміртекті нүктелер

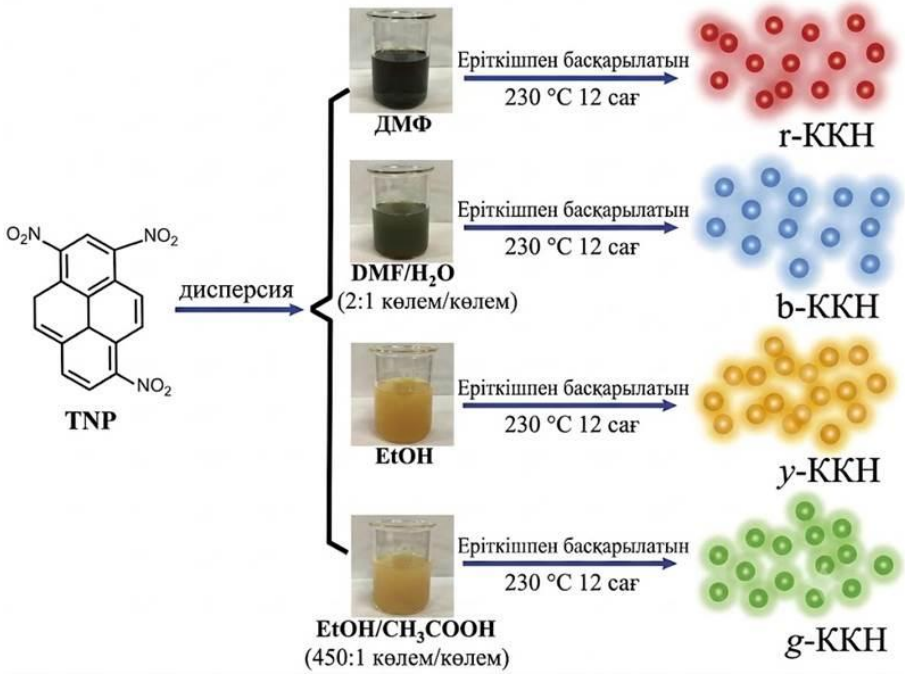
КН-дің ФЛ-сының сыртқы ортаның өзгерістеріне жоғары сезімтал болуы оларды флуоресценттік биосенсорлар әзірлеуге арналған болашағы зор наноматериалдардың біріне айналдырды [72]. Беттік функционалдық топтардың әртүрлі аналиттермен селективті әрекеттесуі нәтижесінде олардың ФЛ интенсивтілігі немесе спектрлік сипаттамалары өзгеріп, сезімтал сенсорлық жауап қалыптасады.

КН негізіндегі сенсорлардың жұмысы ФЛ интенсивтілігінің немесе эмиссия спектрінің өзгеруіне негізделген. Сенсорлық жауап көбіне флуоресценциялық резонанстық энергия тасымалы (fluorescence resonance energy transfer, FRET), фотоиндукцияланған электрон тасымалы (photoinduced electron transfer, PET), ішкі сүзгі әсері (inner filter effect, IFE) немесе аналиттердің көміртекті нүктелердің беттік функционалдық топтарымен тікелей әрекеттесуі нәтижесінде қалыптасады [101]. Бұл механизмдер төмен анықтау шегі мен кең сызықтық диапазонға ие сенсорлық жүйелерді жасауға мүмкіндік береді.

Қазіргі уақытта КН негізіндегі сенсорлардың басым бөлігі металл иондарын және биологиялық маңызды молекулаларды анықтауға бағытталған. Әсіресе Fe^{3+}, Hg^{2+}, Cu^{2+} және Ag^{+} иондарын анықтауға арналған флуоресценттік платформалар кеңінен зерттелуде. Fe^{3+} иондары көміртекті нүктелердің карбоксил және гидроксил топтарымен кешен түзіп, фотолюминесценцияның тиімді сөнуін тудырады, соның арқасында темір иондарын наномолярлық деңгейге дейін анықтауға мүмкіндік береді [28, 80, 81]. Сонымен қатар, КН глюкозаны, глутатионды, аскорбин қышқылын, допаминді, сутек асқын тотығын және әртүрлі ферменттерді анықтайтын флуоресценттік биосенсорларда сәтті қолданылуда [95, 96].

Соңғы жылдары КН-ді нуклеин қышқылдарын, ақуыздарды және патогендік микроорганизмдерді анықтауға пайдалану белсенді дамып келеді. Аптамерлермен, антиденелермен немесе олигонуклеотидтермен функционалдандырылған КН ісік биомаркерлерін, ДНҚ мен микроРНҚ-ны, сондай-ақ

Escherichia coli және Staphylococcus aureus сияқты бактерияларды жоғары селективті анықтауға мүмкіндік береді [102]. Мұндай жүйелерде аналиттің танылуы көміртекті нүктелердің беттік күйлерін немесе электрон тасымалдау процестерін өзгертіп, ФЛ сигналының күшеюіне немесе әлсіреуіне әкеледі.



9-Сурет – Синтездеу шарттарын өзгерту арқылы әртүрлі эмиссия түстеріне ие көміртекті нүктелерді алудың сұлбалық көрінісі [100].

Қазіргі зерттеулердің маңызды бағыты көміртекті нүктелерді көпфункционалды диагностикалық платформаларға біріктіру болып табылады. Бір наножүйеде бірнеше аналитті бір мезгілде анықтау, флуоресценттік бейнелеуді сенсорлық талдаумен біріктіру және нақты уақыт режимінде жасушаішілік мониторинг жүргізу мүмкіндігі дәл медицина мен экспресс-диагностиканың жаңа бағыттарын дамытуға жол ашуда.

Тераностикалық платформалар және нысаналы дәрілік жеткізу

КН-дің жоғары биоүйлесімділігі, төмен уыттылығы және оңай функционализацияланатын беті оларды диагностикалық және терапевтік функцияларды бір материалда біріктіретін тераностикалық платформалар үшін маңызды наноматериалдарға айналдырды [103]. Дәстүрлі химиотерапиямен салыстырғанда мұндай жүйелер дәрілік заттарды мақсатты жеткізуге, жүйелік жанама әсерлерді азайтуға және емдеу үдерісін нақты уақыт режимінде бақылауға мүмкіндік береді.

Қазіргі кезде КН дәрілік заттарды жеткізу жүйелерінде кеңінен қолданылуда. Олардың бетіне доксорубицин, цисплатин және басқа ісікке қарсы препараттар ковалентті немесе ковалентті емес байланыстар арқылы бекітіледі. Препараттардың босап шығуы ісік микроортасының pH мәніне, тотығу-тотықсыздану жағдайына немесе ферменттердің әсеріне тәуелді басқарылып, олардың тиімділігін арттыруға және сау тіндерге түсетін жүктемені төмендетуге мүмкіндік береді [95, 103].

КН-дің өзіндік ФЛ-сы дәрілік заттардың жасушаларға жеткізілуі мен таралуын қосымша таңбалаушысыз визуализациялауға жағдай жасайды. Сондықтан бір наноплатформа бір мезгілде флуоресценттік белгі, дәрілік тасымалдаушы және терапия тиімділігін бақылау құралы қызметін атқара алады [98, 101].

Соңғы жылдары көміртекті нүктелер фотодинамикалық (photodynamic therapy, PDT) және фототермиялық (photothermal therapy, PTT) терапия үшін де белсенді зерттелуде [63, 103, 104]. Кейбір КН жарықтың әсерінен реактивті оттегі түрлерін (reactive oxygen species, ROS) тиімді түзіп, фотодинамикалық агент ретінде әрекет етеді, ал басқалары жақын инфрақызыл сәулені жұтып, оны жылуға айналдыру арқылы ісік жасушаларын селективті жоя алады. Қазіргі зерттеулерде бұл тәсілдер дәрілік заттарды мақсатты жеткізу және флуоресценттік

бейнелеумен біріктіріліп, көпфункционалды тераностикалық платформалар әзірленуде. Осының нәтижесінде КН диагностика, мақсатты дәрі жеткізу және фототерапияны бір жүйеде біріктіретін әмбебап наноплатформа ретінде қарастырылады. Мұндай материалдарды клиникалық практикаға енгізу үшін олардың ұзақ мерзімді биологиялық қауіпсіздігін, фармакокинетикасын және терапиялық тиімділігін бағалау бағытындағы зерттеулерді жалғастыру қажет.

Оптоэлектроника

Оптоэлектрондық құрылғыларда КН ФЛ-тік түрлендіргіштер, жарық шығарушы қабаттар және интерфейстік материалдар ретінде кеңінен зерттелуде. Мұндай қызығушылық олардың эмиссия толқын ұзындығын синтез шарттары, беттік функционализация және гетероатомдармен легирлеу арқылы кең ауқымда реттеу мүмкіндігімен байланысты [48, 49, 96].

Қазіргі уақытта көміртекті нүктелер жарық шығаратын диодтарда (LED), ақ жарық көздерінде, люминесценттік конвертерлерде, күн элементтерінде және фотодетекторларда қолданылып келеді [10, 48, 74]. Жарық шығаратын диодтарда олар ФЛ-тік түрлендіргіш немесе белсенді электролюминесценттік қабат ретінде қолданылады. Әртүрлі түсте сәуле шығаратын нүктелерді алу толық түсті және ақ жарық көздерін әзірлеуге мүмкіндік берді. Бұл бағыттағы негізгі міндеттер жоғары кванттық шығымға, тар эмиссия жолағына және тұрақты түстік сипаттамаларға қол жеткізумен байланысты [105, 106]. Күн элементтерінде КН жарық жұтылуын кеңейту, ультракүлгін сәулені көрінетін диапазонға түрлендіру және заряд тасымалдау процестерін жақсарту үшін пайдаланылады [10, 48, 74]. Перовскиттік күн элементтерінде олар интерфейстік қабаттарды модификациялап, ақаулық күйлерді пассивациялау және зарядтардың сәулеленусіз рекомбинациясын азайту қызметін атқара алады. Мұндай модификация құрылғының тиімділігі мен жұмыс тұрақтылығын арттыруға бағытталған [107, 108].

Кең спектрлік жұтылуы мен фотожауабы КН-ді фотодетекторлар мен икемді оптоэлектрондық жүйелерде қолдануға да мүмкіндік береді. Бұл құрылғылардың одан әрі дамуы үшін көміртекті нүктелердің электрондық құрылымын дәл басқару, заряд тасымалдауын жақсарту және жұмыс жағдайындағы ұзақ мерзімді тұрақтылығын қамтамасыз ету қажет. Осы міндеттердің шешілуі оларды жарық шығаратын құрылғыларда, күн энергиясын түрлендіру жүйелерінде және икемді фотоникада кеңінен қолдануға жол ашады.

Қорытынды және болашақ зерттеу бағыттары

Жасалған әдеби шолу КН-дің ФЛ-тік қасиеттерінің олардың құрылымына, беттік химиясына және синтез шарттарына тығыз тәуелді екенін көрсетті. Соңғы жылдары КН-ді синтездеу, беттік функционализациялау және гетероатомдармен легирлеу бағытында айтарлықтай жетістіктерге қол жеткізіліп, олардың ФЛ-сын, кванттық шығымын және қолданбалы қасиеттерін тиімді реттеу мүмкіндігі кеңейді. Соның нәтижесінде КН биобейнелеу, биосенсорика, тераностика және оптоэлектроника салаларындағы өте маңызды наноматериалдардың біріне айналды.

Оған қарамастан, бұл бағытта шешімін толық таппаған бірқатар мәселелер сақталуда. Ең алдымен, КН-дің ФЛ-сының әмбебап механизмі әлі анықталған жоқ. Сонымен қатар синтез параметрлері, құрылымдық ерекшеліктер, беттік функционалдық топтар және оптикалық қасиеттер арасындағы өзара байланыс жеткілікті деңгейде сандық сипатталмаған. Практикалық қолдану тұрғысынан синтездің қайта жаңғыртылуын қамтамасыз ету, қасиеттерді стандарттау және КН-дің ұзақ мерзімді биологиялық қауіпсіздігін бағалау өзекті міндеттердің қатарында қалып отыр.

Алдағы зерттеулер құрылым–қасиет байланысын тереңірек түсіндіруге, ФЛ-ны мақсатты басқару стратегияларын әзірлеуге және қасиеттері алдын ала болжанатын КН-ді синтездеуге бағытталуы тиіс. Бұл міндеттердің шешілуі КН-ді биомедицинада, интеллектуалды сенсорлық жүйелерде және жаңа буын оптоэлектрондық құрылғыларда кеңінен қолдануға ғылыми негіз қалыптастырады.

Қаржыландыру

Бұл зерттеу Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитеті тарапынан қаржыландырылады (2024-2026 жылдарға арналған «Жас ғалым» жобасы №AP22683909 - «Азот және оттегі гетероатомдары бар көміртекті кванттық нүктелерін синтездеу мен олардың колиморфты бактериялар тобына қатысты фотоынталандырған антибактериалдық белсенділігін зерттеу»).

Авторлардың үлесі

Д. Ермұхамед: тұжырымдама жасау, әдебиеттерді іздеу және талдау, әдістемені әзірлеу, ғылыми жетекшілік, мақаланың бастапқы нұсқасын жазу; **Н. Жылқыбаева:** деректерді жүйелеу және өңдеу, формалды талдау, көрнекі материалдарды дайындау, мақаланы редакциялау және толықтыру; **В.В. Лесняк:** ғылыми кеңес беру, мақаланы редакциялау және толықтыру, жобаны ғылыми сүйемелдеу; **Г.К. Мұсабек:** тұжырымдаманы жетілдіру, ғылыми жетекшілік, жобаны үйлестіру, мақаланы редакциялау және толықтыру.

Әдебиет

1. D. Ozyurt, M. Al Kobaisi, R.K. Hocking, B. Fox, Properties, synthesis, and applications of carbon dots: A review, *Carbon Trends* **12**, 100276 (2023). https://doi.org/10.1016/j.cartre.2023.100276
2. S. Tajik, Z. Dourandish, K. Zhang, H. Beitollahi, Q. van Le, H.W. Jang, M. Shokouhimehr, Carbon and graphene quantum dots: A review on syntheses, characterization, biological and sensing applications for neurotransmitter determination, *RSC Advances* **10**, 15406 (2020). https://doi.org/10.1039/D0RA00799D
3. P. Roy, P.C. Chen, A.P. Periasamy, Y.N. Chen, H.T. Chang, Photoluminescent carbon nanodots: Synthesis, physicochemical properties and analytical applications, *Materials Today* **18**, 447 (2015). https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.04.005
4. M. Tuerhong, Y. Xu, X.B. Yin, Review on Carbon Dots and Their Applications, *Chinese Journal of Analytical Chemistry* **45**, 139 (2017). https://doi.org/10.1016/S1872-2040(16)60990-8
5. X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H.J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W.A. Scrivens, Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments, *Journal of the American Chemical Society* **126**, 12736 (2004). https://doi.org/10.1021/ja040082h
6. H. Liu, X. Zhong, Q. Pan, Y. Zhang, W. Deng, G. Zou, H. Hou, X. Ji, A review of carbon dots in synthesis strategy, *Coord. Chem. Rev.* **498**, 215468 (2024). https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215468
7. T.V. de Medeiros, J. Manioudakis, F. Noun, J.-R. Macairan, F. Victoria, R. Naccache, Microwave-assisted synthesis of carbon dots and their applications, *Journal of Materials Chemistry C* **7**, 7175 (2019). https://doi.org/10.1039/C9TC01440G
8. A. Khayal, V. Dawane, M.A. Amin, V. Tirth, V.K. Yadav, A. Algahtani, S.H. Khan, S. Islam, K.K. Yadav, B.-H. Jeon, Advances in the Methods for the Synthesis of Carbon Dots and Their Emerging Applications, *Molecules* **28**, 5562 (2023). https://doi.org/10.3390/molecules28155562
9. M. Alafeef, I. Srivastava, T. Aditya, D. Pan, Carbon Dots: From Synthesis to Unraveling the Fluorescence Mechanism, *Small* **19**, 2303937 (2023). https://doi.org/10.1002/smll.202303937
10. B.C.M. Martindale, G.A.M. Hutton, C.A. Caputo, E. Reisner, Solar hydrogen production using carbon quantum dots and a molecular nickel catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 6018 (2015). https://doi.org/10.1021/jacs.5b01650
11. S. Anwar, H. Ding, M. Xu, X. Hu, Z. Li, J. Wang, L. Liu, L. Jiang, D. Wang, C. Dong, et al., Recent advances in synthesis, optical properties, and biomedical applications of carbon dots, *ACS Applied Bio Materials* **2**, 2317 (2019). https://doi.org/10.1021/acsabm.9b00112
12. D.R. Contreras, O.A. De Fuentes, E. Prokhorov, E. Reguera, Carbon quantum dots by submerged arc discharge in water: Synthesis, characterization, and mechanism of formation, *JAP* **129**, 163301 (2021). https://doi.org/10.1063/5.0040322
13. C. Tan, S. Zuo, Y. Zhao, B. Shen, Preparation of multicolored carbon quantum dots using HNO_3/$HClO_4$ oxidation of graphitized carbon, *J. Mater. Res.* **34**, 3428–3438 (2019). https://doi.org/10.1557/jmr.2019.261
14. D. Xu, Q. Lin, H.-T. Chang, Recent Advances and Sensing Applications of Carbon Dots, *Small Methods* **4**, 1900387 (2020). https://doi.org/10.1002/smtd.201900387
15. B.D. Mansuriya, Z. Altintas, Enzyme-free electrochemical nano-immunosensor based on graphene quantum dots and gold nanoparticles for cardiac biomarker determination, *Nanomaterials* **11**, 578 (2021). https://doi.org/10.3390/nano11030578
16. A. Sciortino, A. Cannizzo, F. Messina, Carbon nanodots: A review—From the current understanding of the fundamental photophysics to the full control of the optical response, *Journal of Carbon Research* **4**, 67 (2018). https://doi.org/10.3390/c4040067
17. Z. Kang, S.-T. Lee, Carbon dots: Advances in nanocarbon applications, *Nanoscale* **11**, 19214 (2019). https://doi.org/10.1039/C9NR05647E
18. J. Liu, R. Li, B. Yang, Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications, *ACS Central Science* **6**, 2179 (2020). https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c01306
19. S. Sagbas, N. Sahiner, Carbon dots: Preparation, properties, and application, *in:* Nanocarbon and its composites, 651 (2019). https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102509-3.00022-5
20. Z. Li, L. Wang, Y. Li, Y. Feng, W. Feng, Frontiers in carbon dots: Design, properties and applications, *Mater. Chem. Front.* **3**, 2571 (2019). https://doi.org/10.1039/C9QM00415G
21. M.R. Cui, F. Gao, Z.Y. Shu, S.K. Ren, D. Zhu, J. Chao, Nucleic acids-based functional nanomaterials for bioimaging, *J Analytical Testing* **5**, 142 (2021). https://doi.org/10.1007/s41664-021-00169-w

22. C. Xia, S. Zhu, T. Feng, M. Yang, B. Yang, Evolution and synthesis of carbon dots: From carbon dots to carbonized polymer dots, *Advanced Science* **6**, 1901316 (2019). https://doi.org/10.1002/advs.201901316

23. Y. Liu, H. Huang, W. Cao, B. Mao, Z. Kang, Advances in carbon dots: From the perspective of traditional quantum dots, *Mater. Chem. Frontıo* **4**, 1586 (2020). https://doi.org/10.1039/D0QM00090F

24. S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, B. Yang, The photoluminescence mechanism in carbon dots: Current state and future perspective, *Nano Research* **8**, 355 (2015). https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3

25. S. Lu, L. Sui, M. Wu, S. Zhu, X. Yong, B. Yang, Graphitic Nitrogen and High-Crystalline Triggered Strong Photoluminescence and Room-Temperature Ferromagnetism in Carbonized Polymer Dots, *Advanced Science* **6**, 1801192 (2019). https://doi.org/10.1002/advs.201801192

26. V. Georgakilas, J.A. Perman, J. Tuček, R. Zbořil, Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures, *Chem. Rev* **115**, 4744 (2015). https://doi.org/10.1021/cr500304f

27. Y. Segawa, H. Ito, K. Itami, Structurally Uniform and Atomically Precise Carbon Nanostructures, *Nat. Rev. Mater* **1**, 15002 (2016). https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.2

28. H. Shabbir, E. Csapó, M. Wojnicki, Carbon Quantum Dots: The Role of Surface Functional Groups and Proposed Mechanisms for Metal Ion Sensing, *Inorganics* **11**, 262 (2023). https://doi.org/10.3390/inorganics11060262

29. R. Rabeya, S. Mahalingam, A. Manap, M. Satgunam, M. Akhtaruzzaman, C.H. Chia, Structural defects in graphene quantum dots: A review, *Int. J. Quantum Chem* **122**, e26900 (2022). https://doi.org/10.1002/qua.26900

30. Z. Zhao, H. Chen, W. Zhang, S. Yi, H. Chen, Z. Su, B. Niu, Y. Zhang, D. Long, Defect engineering in carbon materials for electrochemical energy storage and catalytic conversion, *Materials Advances* **4**, 835–867 (2023). https://doi.org/10.1039/D2MA01009G

31. Y. Wang, A. Hu, The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): Current state and future perspective, *J. Mater. Chem. C* **3**, 6921–6939 (2015). https://doi.org/10.1039/C4TC00988J

32. L. Ai, Y. Yang, B. Wang, J. Chang, Z. Tang, B. Yang, S. Lu, Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: Advances and perspectives, *Science Bulletin* **66**, 839–856 (2021). https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.12.015

33. B. Zhi, X. Yao, Y. Cui, G. Orr, C.L. Haynes, Synthesis, applications and potential photoluminescence mechanism of spectrally tunable carbon dots, *Nanoscale* **11**, 20411–20428 (2019). https://doi.org/10.1039/C9NR05028K

34. Y. Xu, M. Wu, Y. Liu, X.-Z. Feng, X.-B. Yin, X.-W. He, Y.-K. Zhang, Nitrogen-Doped Carbon Dots: A Facile and General Preparation Method, Photoluminescence Investigation, and Imaging Applications, *Chemistry – A European Journal* **19**, 2276 (2013). https://doi.org/10.1002/chem.201203641

35. M.K. Barman, A. Patra, Current status and prospects on chemical structure driven photoluminescence behaviour of carbon dots, *JPPC* **37**, 1 (2018). https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2018.08.001

36. B. van Dam, H. Nie, B. Ju, E. Marino, J.M.J. Paulusse, P. Schall, M. Li, K. Dohnalová, Excitation-Dependent Photoluminescence from Single-Carbon Dots, *Small* **14**, 1702098 (2018). https://doi.org/10.1002/smll.201702098

37. C. He, P. Xu, X. Zhang, W. Long, The synthetic strategies, photoluminescence mechanisms and promising applications of carbon dots: Current state and future perspective, *Carbon* **186**, 91 (2022). https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.10.002

38. X. Yang, L. Ai, J. Yu, G.I.N. Waterhouse, L. Sui, J. Ding, B. Zhang, X. Yong, S. Lu, Photoluminescence mechanisms of red-emissive carbon dots derived from non-conjugated molecules, *Science Bulletin* **67**, 2101 (2022). https://doi.org/10.1016/j.scib.2022.06.013

39. S. Zhu, Y. Song, J. Wang, H. Wan, Y. Zhang, Y. Ning, B. Yang, Photoluminescence mechanism in graphene quantum dots: Quantum confinement effect and surface/edge state, *Nano Today* **13**, 10 (2017). https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.12.006

40. A. Bhattacharya, S. Chatterjee, R. Prajapati, T.K. Mukherjee, Size-dependent penetration of carbon dots inside the ferritin nanocages: Evidence for the quantum confinement effect in carbon dots, *Phys. Chem. Chem. Phys* **17**, 12833–12840 (2015). https://doi.org/10.1039/C5CP00543D

41. L. Lan, Z. Gan, Y. Ma, R. Bao, X. Kong, L. Liu, J. Yi, Spatial confinement-enabled full-color emission from carbon dots via controlled sp^2 domain assembly in spray pyrolysis, *Chem. Eng. J* **511**, 164408 (2025). https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.164408

42. S.L. Hu, Q. Zhao, Y. Guo, J. Liu, Size and Sp^2 Fraction Dependence of Energy Gaps in Carbon Dots, *AMM* **217–219**, 707 (2012). https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.217-219.707

43. N. Zhylkybayeva, K. Paliienko, A. Topchylo, A. Zaderko, A. Géloën, T. Borisova, L. Grishchenko, R. Mariychuk, V. Skryshevsky, G. Mussabek, V. Lysenko, Size dependent properties of Gd^{3+}-free versus Gd^{3+}-doped carbon dots for bioimaging application, *Scientific Reports* **14**, 27812 (2024). https://doi.org/10.1038/s41598-024-78633-3

44. Y. Zhou, E.M. Zahran, B.A. Quiroga, J. Perez, K.J. Mintz, Z. Peng, P.Y. Liyanage, R.R. Pandey, C.C. Chusuei, R.M. Leblanc, Size-dependent photocatalytic activity of carbon dots with surface-state determined photoluminescence, *Appl. Catal. B: Environ* 248, 157–166 (2019). https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.019

45. S. Sarkar, D. Banerjee, U.K. Ghorai, N.S. Das, K.K. Chattopadhyay, Size dependent photoluminescence property of hydrothermally synthesized crystalline carbon quantum dots, *J Lumin.* **178**, 314–323 (2016). https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.05.033

46. Y. Pan, Z. Zhang, Y. Fang, Y. Zhu, J. Chen, C. Yi, Tuning photoluminescence and surface properties of carbon nanodots for chemical sensing, *Nanoscale* **8**, 15245 (2016). https://doi.org/10.1039/C5NR06534H

47. N.V. Tepliakov, E.V. Kundelev, P.D. Khavlyuk, Y. Xiong, M.Y. Leonov, W. Zhu, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, A.L. Rogach, I.D. Rukhlenko, sp^2–sp^3-Hybridized Atomic Domains Determine Optical Features of Carbon Dots, *ACS Nano* **13**, 10737 (2019). https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05444

48. L. Cui, X. Ren, M. Sun, H. Liu, L. Xia, Carbon Dots: Synthesis, Properties and Applications, *Nanomaterials* **11**, 3419 (2021). https://doi.org/10.3390/nano11123419

49. H. Ding, X.-H. Li, X.-B. Chen, J.-S. Wei, X.-B. Li, H.-M. Xiong, Surface states of carbon dots and their influences on luminescence, *J. Appl. Phys.* **127**, 231101 (2020). https://doi.org/10.1063/1.5143819

50. L. Bao, C. Liu, Z.-L. Zhang, D.-W. Pang, Photoluminescence-Tunable Carbon Nanodots: Surface-State Energy-Gap Tuning, *Adv. Mater.* **27**, 1663 (2015). https://doi.org/10.1002/adma.201405070

51. B.B. Chen, M.L. Liu, C.M. Li, C.Z. Huang, Fluorescent carbon dots functionalization, *Adv. Colloid Interface Sci* 270, 165 (2019). https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.06.008

52. B. Zhang, B. Wang, E.V. Ushakova, B. He, G. Xing, Z. Tang, A.L. Rogach, S. Qu, Assignment of Core and Surface States in Multicolor-Emissive Carbon Dots, *Small* **18**, 2204158 (2022). https://doi.org/10.1002/smll.202204158

53. Y. Wang, A. Hu, Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications, *J. Mater. Chem. C* **2**, 6921 (2014). https://doi.org/10.1039/C4TC00988F

54. J. Gao, M. Zhu, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang, Advances, challenges and promises of carbon dots, *Inorg. Chem. Front* **4**, 1963 (2017). https://doi.org/10.1039/C7QI00614D

55. K.K. Liu, S.Y. Song, L.Z. Sui, S.X. Wu, P.T. Jing, R.Q. Wang, Q.Y. Li, G.R. Wu, Z.Z. Zhang, K.J. Yuan, C.X. Shan, Efficient Red/Near-Infrared-Emissive Carbon Nanodots with Multiphoton Excited Upconversion Fluorescence, *Adv. Sci* **6**, 1900766 (2019). https://doi.org/10.1002/advs.201900766

56. D. Li, C. Liang, E.V. Ushakova, M. Sun, X. Huang, X. Zhang, P. Jing, S.J. Yoo, J.G. Kim, E. Liu, W. Zhang, L. Jing, G. Xing, W. Zheng, Z. Tang, S. Qu, A.L. Rogach, Thermally Activated Upconversion Near-Infrared Photoluminescence from Carbon Dots Synthesized via Microwave Assisted Exfoliation, *Small* **15**, 1905050 (2019). https://doi.org/10.1002/smll.201905050

57. S. Hu, A. Trinchi, P. Atkin, I. Cole, Tunable Photoluminescence Across the Entire Visible Spectrum from Carbon Dots Excited by White Light, *Angew. Chem. - Int. Ed* **54**, 2970 (2015). https://doi.org/10.1002/anie.201411004

58. A. Mehmood, C.V. Hetherington, Z. Zaidi, B.G. Levine, Chemical and Conformational Control of the Spectroscopic Properties of Multi-Layer and Multi-Defect Carbon Dots, *Phys. Chem. C* **129**, 21673 (2025). https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c05888

59. H. Li, S. Han, B. Lyu, T. Hong, S. Zhi, L. Xu, F. Xue, L. Sai, J. Yang, X. Wang, B. He, Tunable light emission from carbon dots by controlling surface defects, *Chin. Chem. Lett* **32**, 3915 (2021). https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.03.051

60. C.T. Chien, S.S. Li, W.J. Lai, Y.C. Yeh, H.A. Chen, I.S. Chen, L.C. Chen, K.H. Chen, T. Nemoto, S. Isoda, M. Chen, T. Fujita, G. Eda, H. Yamaguchi, M. Chhowalla, C.W. Chen, Tunable Photoluminescence from Graphene Oxide, *Angew. Chem. - Int. Ed* 51, 6662–6666 (2012). https://doi.org/10.1002/anie.201200474

61. V.V. Lisnyak, A.N. Zaderko, R. Mariychuk, V. Lysenko, O.Yu. Boldyrieva, V.A. Skryshevsky, G. Mussabek, Ye. Taurbayev, N. Zhylkybayeva, O.Yu. Tananiko, Preparation and characterization of F-, O-, and N-containing carbon nanoparticles for pH sensing, *Appl. Nanosci* **12**, 795–803 (2022). https://doi.org/10.1007/s13204-021-01725-7

62. L. Li, T. Dong, Photoluminescence Tuning in Carbon Dots: Surface Passivation or/and Functionalization, Heteroatom Doping, *J. Mater. Chem C* **6**, 7944 (2018). https://doi.org/10.1039/C8TC02297F

63. F.A. Permatasari, H. Fukazawa, T. Ogi, F. Iskandar, K. Okuyama, Design of Pyrrolic-N-Rich Carbon Dots with Absorption in the First Near-Infrared Window for Photothermal Therapy, *ACS Applied Nano Materials* **1**, 2368 (2018). https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00320

64. D. Li, P. Jing, L. Sun, Y. An, X. Shan, X. Lu, D. Zhou, D. Han, D. Shen, Y. Zhai, S. Qu, R. Zbořil, A.L. Rogach, Near-Infrared Excitation/Emission and Multiphoton-Induced Fluorescence of Carbon Dots, *Adv. Mater.* **30**, 1705913 (2018). https://doi.org/10.1002/adma.201705913

65. L. Sciortino, A. Sciortino, R. Popescu, R. Schneider, D. Gerthsen, S. Agnello, M. Cannas, F. Messina, Tailoring the Emission Color of Carbon Dots through Nitrogen-Induced Changes of Their Crystalline Structure, *Phys. Chem. C* **122**, 19897 (2018). https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05521

66. H. Tetsuka, R. Asahi, A. Nagoya, K. Okamoto, I. Tajima, R. Ohta, A. Okamoto, Optically Tunable Amino-Functionalized Graphene Quantum Dots, *Adv. Mater.* **24**, 5333(2012). https://doi.org/10.1002/adma.201201930

67. T. Zhang, J. Zhu, Y. Zhai, H. Wang, X. Bai, B. Dong, H. Wang, H. Song, A novel mechanism for red emission carbon dots: Hydrogen bond dominated molecular states emission, *Nanoscale* **9**, 13042 (2017). https://doi.org/10.1039/C7NR03570E

68. M. Shamsipur, A. Barati, A.A. Taherpour, M. Jamshidi, Resolving the multiple emission centers in carbon dots: From fluorophore molecular states to aromatic domain states and carbon-core states, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 4189–4198 (2018). https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02043

69. F. Ehrat, S. Bhattacharyya, J. Schneider, A. Lof, R. Wyrwich, A.L. Rogach, J.C. Stolarczyk, A.S. Urban, J. Feldman, Tracking the source of carbon dot photoluminescence: Aromatic domains versus molecular fluorophores, *Nano Lett.* **17**, 7710 (2017). https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04077

70. W. Kasprzyk, T. Świergosz, S. Bednarz, K. Walas, N.V. Bashmakova, D. Bogdał, Luminescence phenomena of carbon dots derived from citric acid and urea – a molecular insight, *Nanoscale* **10**, 13889 (2018). https://doi.org/10.1039/C8NR03605D

71. S.N. Baker, G.A. Baker, Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **49**, 6726 (2010). https://doi.org/10.1002/anie.200906623

72. S.Y. Lim, W. Shen, Z. Gao, Carbon quantum dots and their applications, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 362 (2015). https://doi.org/10.1039/C4CS00269E

73. H. Li, Z. Kang, Y. Liu, S.-T. Lee, Carbon Nanodots: Synthesis, Properties and Applications, *J. Mater. Chem.* **22**, 24230 (2012). https://doi.org/10.1039/C2JM34690G

74. J. Shen, Y. Zhu, X. Yang, C. Li, Graphene Quantum Dots: Emergent Nanolights for Bioimaging, Sensors, Catalysis and Photovoltaic Devices, *ChemComm* **48**, 3686–3699 (2012). https://doi.org/10.1039/C2CC00110A

75. Y. Park, Y. Kim, H. Chang, S. Won, H. Kim, W. Kwon, Biocompatible Nitrogen-Doped Carbon Dots: Synthesis, Characterization, and Application, *J. Mater. Chem B* **8**, 8935 (2020). https://doi.org/10.1039/D0TB01334J

76. M.K. Barman, B. Jana, S. Bhattacharyya, A. Patra, Photophysical Properties of Doped Carbon Dots (N, P, and B) and Their Influence on Electron/Hole Transfer in Carbon Dots–Nickel (II) Phthalocyanine Conjugates, *Phys. Chem. C* **118**, 20034 (2014). https://doi.org/10.1021/jp507080c

77. E.V. Kundelev, N.V. Tepliakov, M.Y. Leonov, V.G. Maslov, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, I.D. Rukhlenko, A.L. Rogach, Amino Functionalization of Carbon Dots Leads to Red Emission Enhancement, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 5111 (2019). https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b01844

78. Z. Qian, J. Ma, X. Shan, H. Feng, L. Shao, J. Chen, Highly Luminescent N-Doped Carbon Quantum Dots as an Effective Multifunctional Fluorescence Sensing Platform, *Chem. - Eur. J.* **20**, 2254 (2014). https://doi.org/10.1002/chem.201304311

79. D. Mombru, M. Romero, R. Faccio, A.W. Mombru, Electronic and optical properties of sulfur and nitrogen doped graphene quantum dots: A theoretical study, *Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **113**, 130 (2019). https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.05.004

80. H. Li, Y. Zhang, X. Pang, X. Niu, D. Zhang, H. Feng, H. Fan, and K. Wang, Nitrogen and Sulfur-Doped Carbon Quantum Dots Used as Fluorescent Probes, *J. Appl. Spectrosc.* **89**, 761 (2022). https://doi.org/10.1007/s10812-022-01471-5

81. Y.-Z. Guo, Y.-T. Yang, Y.-F. Chen, J.-L. Liu, Y.-Q. Chai, R. Yuan, Nitrogen-, Sulfur-, and Fluorine-Codoped Carbon Dots with Low Excitation Potential, *Anal. Chem.* **95**(17), 7021 (2023). https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c00676

82. Q. Fu, N. Li, K. Lu, Z. Dong, Y. Yang, The emerging development of nitrogen and sulfur co-doped carbon dots: Synthesis methods, influencing factors and applications, *Mater. Today Chem.* **37**(8), 102032 (2024). https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102032

83. F.K. Algethami, H.N. Abdelhamid, Heteroatoms-doped carbon dots as dual probes for heavy metal detection, *Talanta* **273**, 125893 (2024). https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.1258933

84. Y. Shen, M. Rong, X. Qu, B. Zhao, J. Zou, Z. Liu, Y. Bao, Y. He, S. Li, X. Wang, M. Chen, K. Chen, Y. Zhang, L. Niu, Graphene oxide-assisted synthesis of N, S Co-doped carbon quantum dots for fluorescence detection of multiple heavy metal ions, *Talanta* **241**, 123224 (2022). https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123224

85. F. Du, Z. Cheng, W. Tan, L. Sun, G. Ruan, Development of Sulfur Doped Carbon Quantum Dots for Highly Selective and Sensitive Fluorescent Detection of Fe^{2+} and Fe^{3+} Ions, *Spectrochim. Acta Part A* **226**, 117602 (2020). https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117602

86. G. Mussabek, S. Baktygerey, Ye. Taurbayev, D. Yermukhamed, N. Zhylkybayeva, V.E. Diyuk, A.N. Zaderko, S. Afonin, R.T. Mariychuk, M. Kanuchova, V. Lisnyak, Fluorine and Bromine Dual-Doped Nanoporous Carbons: Preparation and Surface Chemistry Studies, *ACS Omega,* **9** (37), 38618 (2024). https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04179

87. G. Mussabek, S. Baktygerey, Ye. Taurbayev, D. Yermukhamed, N. Zhylkybayeva, A.N. Zaderko, V.E. Diyuk, S. Afonin, L.M. Grishchenko, V.V. Lisnyak, Gas-phase approach to the modification of carbon surfaces by F-, Cl- and Br-containing groups and their selective substitution for catalytic sulfo groups, *Appl. Surf. Sci.* **690** (1), 162285 (2025). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.162285

88. Y. Zhao, X. Zhu, L. Liu, Z. Duan, Y. Liu, W. Zhang, J. Cui, Y. Rong, C. Dong, One-Step Synthesis of Nitrogen/Fluorine Co-Doped Carbon Dots for Use in Ferric Ions and Ascorbic Acid Detection, *Nanomaterials* **12**, 2377 (2022). https://doi.org/10.3390/nano12142377

89. Z.M. Marković, M. Labudová, M. Danko, D. Matijašević, M. Mičušík, V. Nádaždy, M. Kováčová, A. Kleinová, Z. Špitalský, V. Pavlović, D.D. Milivojevic, M. Medic, B.M.T. Markovic, Highly Efficient Antioxidant F- and Cl-Doped Carbon Quantum Dots for Bioimaging, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **8**, 16327 (2020). https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c062560

90. C.X. Wang, Z.Z. Xu, and C. Zhang, Polyethyleneimine-Functionalized Fluorescent Carbon Dots: Water Stability, pH Sensing, and Cellular Imaging, *ChemNanoMat* **1**, 122 (2015). https://doi.org/10.1002/cnma.201500015

91. J. Zhan, B. Geng, W. Wu, G. Xu, L. Wang, R. Guo, B. Lei, F. Zheng, D. Pan, M. Wu, A solvent-engineered molecule fusion strategy for rational synthesis of carbon quantum dots with multicolor bandgap fluorescence, *Carbon* **130**, 153 (2018). https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.075

92. H.H. Jing, F. Bardakci, S. Akgöl, K. Kusat, M. Adnan, M.J. Alam, R. Gupta, S. Sahreen, Y. Chen, S.C.B. Gopinath, S. Sasidharan, Green Carbon Dots: Synthesis, Characterization, Properties and Biomedical Applications, *J. Funct. Biomater.* **14** (1), 27 (2023). https://doi.org/10.3390/jfb14010027

93. X. Li, W. Wang, Q. Li, H. Lin, Y. Xu, L. Zhuang, Design of Fe_3O_4@SiO_2@mSiO_2-organosilane carbon dots nanoparticles: Synthesis and fluorescence red-shift properties with concentration dependence, *Mater. Des.* **151**, 89 (2018). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.051

94. H. Ding, S.-B. Yu, J.-S. Wei, and H.-M. Xiong, Full-Color Light-Emitting Carbon Dots with a Surface-State-Controlled Luminescence Mechanism, *ACS Nano* **10**, 484 (2016). https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05406

95. T. Yang, J.L. Huang, Y.T. Wang, A.-Q. Zheng, Y. Shu, J.-H. Wang, β-Cyclodextrin-Decorated Carbon Dots Serve as Nanocarriers for Targeted Drug Delivery and Controlled Release, *ChemNanoMat* **5**, 479 (2019). https://doi.org/10.1002/cnma.201800528

96**.** E.A. Stepanidenko, E.V. Ushakova, A.V. Fedorov, A.L. Rogach, Application of carbon dots in optoelectronics, Nanomaterials **11**(2), 364 (2021). https://doi.org/10.3390/nano11020364

97. C. He, X. Lin, Y. Mei, Y. Luo, M. Yang, Y. Kuang, X. Yi, W. Zeng, Q. Huang, B. Zhong, Recent Advances in Carbon Dots for In Vitro/Vivo Fluorescent Bioimaging: A Mini-Review, *Frontiers in Chemistry* **10**, 905475 (2022). https://doi.org/10.3389/fchem.2022.905475

98. J. Hu, Y. Sun, A.A. Aryee, L. Qu, K. Zhang, Z. Li, Mechanisms for carbon dots-based chemosensing, biosensing, and bioimaging: A review, *Analytica Chimica Acta* **1209**, 338885 (2022). https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338885

99. X. Wang et al., Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7756 (2006). https://doi.org/10.1021/ja062677d

100. D. Qu, M. Zheng, J. Li, Z. Xie, and Z. Sun, Tailoring color emissions from N-doped graphene quantum dots for bioimaging applications, *Light Sci. Appl.* **4**, e364 (2015). https://doi.org/10.1038/lsa.2015.137

101. J. Zhang and S.-H. Yu, Carbon dots: large-scale synthesis, sensing and bioimaging, *Mater. Today* **19**, 382 (2016). https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.008

102. J. Liang, W. Li, J. Chen, X. Huang, Y. Liu, X. Zhang, W. Shu, B. Lei, H. Zhang, Antibacterial Activity and Synergetic Mechanism of Carbon Dots against Gram-Positive and -Negative Bacteria, *ACS Appl. Bio Mater.* **4**(9), 6937 (2021). https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00618

103. J. Ge, M. Lan, B. Zhou, W. Liu, L. Guo, H. wang, Q. Jia, G. Niu, X. Huang, H. Zhou, X. Meng, P. Wang, C.-S. Lee, W. Zhang, X. Han, A graphene quantum dot photodynamic therapy agent with high singlet oxygen generation, *Nat. Commun.* **5**, 4596 (2014). https://doi.org/10.1038/ncomms5596

104. G. Mussabek, N. Zhylkybayeva, I. Lysenko, P.O. Lishchuk, S. Baktygerey, D. Yermukhamed, Ye. Taurbayev, G. Sadykov, A.N. Zaderko, V.A. Skryshevsky, V.V. Lisnyak, V. Lysenko, Photo- and radiofrequency-induced heating of photoluminescent colloidal carbon dots, *Nanomaterials* **12**, 2426 (2022). https://doi.org/10.3390/nano12142426

105. K. Reivanth, A. Sangeetha, M. Palanivel, V. Muthuvelan, D. Nataraj, Solvothermal Synthesis of Multicolor-Emitting Carbon Quantum Dots for White Light and Optoelectronic Applications, *ACS Omega* **11** (4), 5592 (2026). https://doi.org/10.1021/acsomega.5c09229

106. Y. Fang, Zh. Zhao, M. Zhu, Z. Weng, Ch. Fang, X. Jia, High-Responsivity Solar-Blind Ultraviolet Photodetectors Based on Carbon Nanodots/Graphene Hybrids, *IEEE T-ED* **68**(3), 1101 (2021). https://doi.org/10.1109/TED.2021.3051111

107. X. Li, L. Yan, C. Ding, H. Song, Y. Yang, Ch.-Q. Ma, Carbon Dots in Perovskite Solar Cells: Properties, Applications, and Perspectives, *Energy Fuels* **37**(2), 876 (2023). https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03362

108. S. Pandey, M. Karakoti, D. Bhardwaj, G.Tatrari, R. Sharma, L. Pandey, M.-J. Lee, N.G. Sahoo Recent advances in carbon-based materials for high-performance perovskite solar cells: gaps, challenges and fulfillment, *Nanoscale Adv.* **5** (6), 1492 (2023). https://doi.org/10.1039/d3na00005b

Авторлар туралы мәлімет:

Дана Ермұхамед (автор-корреспондент) – Ақпараттық және есептеу технологиялары институты (Алматы, Қазақстан, e-mail: danayermukhamed92@gmail.com).

Назым Жылқыбаева – әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті (Алматы, Қазақстан, e-mail: naz-30@mail.ru).

Владислав Лесняк – Украина Ұлттық ғылым академиясының В.И. Чуйко ат. Беттік химия институты, Украина Ұлттық ғылым академиясының Макромолекулалық химия институты (Киев, Украина, e-mail: vladyslav.lisnyak@knu.ua).

Гауһар Мұсабек – PhD, Ақпараттық және есептеу технологиялары институты, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті (Алматы, Қазақстан, e-mail: gauharmussabek@gmail.com).

Information about authors:

Dana Yermukhamed (corresponding author) – PhD student, Institute of Information and Computational Technologies (Almaty, Kazakhstan, e-mail: danayermukhamed92@gmail.com).

Nazym Zhylkibayeva – Farabi University (Almaty, Kazakhstan, e-mail: naz-30@mail.ru).

Vladislav Lesnyak – Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, Institute of Macromolecular Chemistry, the National Academy of Science of Ukraine (Kyiv, Ukraine, e-mail: vladyslav.lisnyak@knu.ua).

Gaukhar Mussabek – PhD, Institute of Information and Computational Technologies, Farabi University (Almaty, Kazakhstan, e-mail: gauharmussabek@gmail.com).

Сведения об авторах:

Дана Ермухамед (автор-корреспондент) – Институт информационных и вычислительных технологий (Алматы, Казахстан, e-mail: danayermukhamed92@gmail.com).

Назым Жылкыбаева – Казахский национальный университет имени аль-Фараби (Алматы, Казахстан, e-mail: naz-30@mail.ru).

Владислав Владиславович Лесняк – Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины (Киев, Украина, e-mail: vladyslav.lisnyak@knu.ua).

Гаухар Мусабек – PhD, Институт информационных и вычислительных технологий, Казахский национальный университет имени аль-Фараби (Алматы, Казахстан, e-mail: gauharmussabek@gmail.com).

Мақала тарихы: *түсті: 25 мауысым 2026; түзетілді:10 тамыз; қабылданды: 12 қазан 2026.*
Article history: *received: 25 June 2026; revised: 10 August; accepted: 12 October 2026.*
История статьи: *поступила: 25 июня 2026; после доработки: 10 августа; принята: 12 октября 2026.*