

فرآوری نانوذرات کربنی به روش کندگی لیزری در محیط خلاء

فاطمه کاظمی زاده^۱، رسول ملک فر^۲، پرویز پروین^۳ و صمد مومن بالله^۴

چکیده:

نانوذرات کربنی با ساختار بلوری به روش کندگی لیزری یک هدف گرافیتی با لیزر پالسی پرتوان Nd-YAG در مد اصلی، در محیط خلاء و تحت شارش آهسته گاز آرگون فرآوری شد. نتایج تصویرگیری میکروسکوپ الکترونی (FESEM) ساختار نانوذرات کربنی را نشان می‌دهد. تست‌های طیف سنجی پس پراکندگی رامان و پراش پرتو ایکس (XRD) تشکیل نانوذرات کربنی با ساختار بلوری را تایید می‌کنند. تست فوتولومینسانس (PL) و طیف سنجی جذبی UV/VIS نشان می‌دهند که این ذرات خواص اپتیکی منحصربه‌فرد و تابش در ناحیه مرئی دارند. همچنین بر روی نانوذرات کربنی فرآوری شده عملیات اصلاح سطح انجام شد. اصلاح سطحی به کمک اسید نیتریک و پلی‌اتیلن گلیکول آمین‌دار شده (PEG_{1000N}) انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) نانوذرات کربنی فرآوری شده ساختار بهم پیوسته‌ای را نشان می‌دهد. در صورتیکه نانوذرات کربنی بعد از عملیات اصلاح سطحی کاملاً مجزا از یکدیگر هستند. این مسأله حاکی از آن است که فرآیند اصلاح سطحی باعث جدا شدن ذرات شده و محصورشدگی کوانتومی ذرات را افزایش می‌دهد. علاوه بر آن نتایج تست PL بعد از اصلاح سطح نانوذرات کربنی نشان می‌دهد که این کار در نهایت موجب ارتقاء طیف فوتولومینسانس می‌شود که به دلیل قرار داشتن پیک فوتولومینسانس نانوذرات کربنی در ناحیه مرئی و کاربردهای زیاد آن حائز اهمیت می‌باشد.

کلمات کلیدی: نانوذرات کربنی، کندگی لیزری، اصلاح سطحی.

۱. مقدمه

خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی بدست آمدند [۱]. نانوذرات کربنی به دلیل خصوصیات ممتاز شیمیایی، اپتیکی، گرمایی، مکانیکی و الکتریکی و کاربردهای فراوانی که در این حوزه‌ها دارند توجه زیادی را به خود معطوف کردند. پایداری شیمیایی و سازگاری آنها با بدن، حلالیت ساده در آب و غیرسمی بودن آن زمینه کاربرد آن را در علوم مواد، بیوشیمی و پزشکی فراهم کرده است. اثبات شده است که این ماده برخلاف اقسام دیگر نانو ساختارهای کربنی هیچ گونه سمی در بدن تولید نمی‌کند و بنابراین می‌تواند جایگزین مناسبی برای دیگر آلوتروپ‌های کربن از جمله نانولوله‌های کربنی در حوزه

نانوذرات کربنی نسل جدیدی از اقسام نانومواد کربنی صفر بعدی هستند که در حالت کوانتوم‌دات اندازه آنها از ۱۰ نانومتر کمتر است و اولین بار در سال ۲۰۰۴ در چین

۱. گروه فیزیک اتمی و مولکولی، بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، اتوبان جلال آل احمد، تهران

f.kazemizadeh@modares.ac.ir

۲. گروه فیزیک اتمی و مولکولی، بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، اتوبان جلال آل احمد، تهران

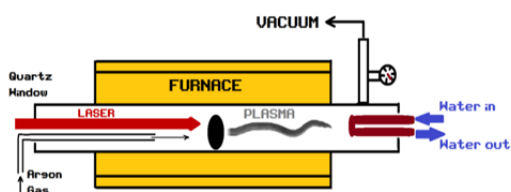
malekfar@modares.ac.ir

۳. دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، دانشگاه امیرکبیر، تهران

p.parvin@aut.ac.ir

۴. پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، تهران s.moemen@ippi.ac.ir

ابتدا پودر گرافیت با فشار 1000 kg cm^{-2} تحت فشار سرد به قرص تبدیل می‌شود. هدف گرافیتی در یک لوله کوارتز به قطر ۵ و طول ۸۰ سانتی‌متر که درون یک کوره به دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته است جاسازی می‌شود. در ابتدا لوله کوارتز تا ۰/۱ میلی‌بار خلأ شده و فشار آن با عبور گاز آرگون در ۴۰۰ میلی‌بار ثابت نگه داشته می‌شود. پرتو لیزر Nd-YAG در فرکانس هماهنگ اصلی 1064 nm و با پهنای زمانی ۱۰ نانوثانیه و نرخ تکرار ۵ هرتز بر روی هدف کانونی می‌شود به طوری که شارگی (فلوئنس) لیزر در حدود ۱ ژول بر سانتی‌متر مربع است. اتم‌های کربن و پلاسما تولید شده حاصل از کندگی لیزری توسط گاز آرگون از اطراف هدف گرافیتی بلند شده و بر روی جمع‌کننده (کالکتور) جمع می‌شود. جمع‌کننده باید با آب خنک شود تا چگالی دمایی مناسب ایجاد شده و نانوذرات کربنی بتوانند در آن قسمت رشد کنند. دبی آب وارد شده به جمع‌کننده باید بگونه‌ای باشد که دمای صفحه جمع‌کننده را تا دمای اتاق پایین آورد. بنابراین سرعت آب نباید بیش از حد زیاد باشد. از طرف دیگر سرعت آب نباید به حدی کم باشد که هنگام خارج شدن از جمع‌کننده به دمای جوش برسد. در انتها محصول جمع شده و آنالیز می‌شود.



شکل ۱. طرحی از چیدمان آزمایشگاهی سنتز نانوذرات کربنی به روش کندگی لیزری در محیط خلأ.

۳. اصلاح سطحی

عملیات اصلاح سطحی شامل دو مرحله می‌شود. در مرحله اول محصول فرآوری شده با ۷ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۲ مولار مخلوط شده و به مدت ۲۰ دقیقه با آلتراسونیک پخش (دیسپرس) می‌شود. پس از آن

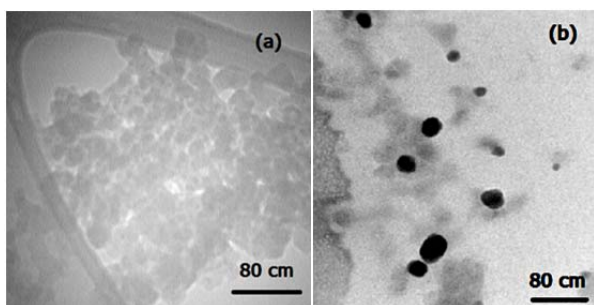
پزشکی و بیوفیزیک باشد [۲]. همچنین به دلیل فلورسانس قوی در طیف مرئی و کوک‌پذیری آن در این محدوده در کاتالیست‌ها، حسگرها و تصویربرداری بایو، کاربرد فراوانی دارد [۳-۷].

روش‌های مختلف سنتز نانوذرات کربنی شامل رهیافت‌های بالا به پایین و پایین به بالا می‌شود. رهیافت‌های بالا به پایین شامل کندگی لیزری، تخلیه الکتریکی، دی‌هیدراته کردن اسیدی، و اکسایش الکتروشیمیایی از منابع کربنی است. در مقابل، کربنیزاسیون گرمایی، میکروموج و یا آلتراسونیک از پیش‌ماده‌ها از روش‌های پایین به بالا هستند [۳]. در رهیافت‌های پایین به بالا پیش‌مواد عالی به عنوان بذر اولیه برای رشد نانوذرات کربنی عمل می‌کنند، ولی در رهیافت‌های بالا به پایین، نانوذرات کربنی از فرآیند خرد کردن میکروساختارهای کربنی بدست می‌آیند که این فرآیندها می‌تواند شامل روش‌های شیمیایی و یا فیزیکی باشد. روش‌های فیزیکی عمدتاً شامل روش تخلیه الکتریکی [۸، ۹] و روش کندگی لیزری [۱۰-۱۲] می‌شود. در این مقاله از رهیافت کندگی لیزری در محیط گازی برای فرآوری نانوذرات کربنی استفاده شده است. در زمینه سنتز نانوذرات کربنی به روش کندگی لیزری مطالعات بسیار کمی صورت گرفته است زیرا روش‌های شیمیایی به نسبت روش‌های فیزیکی ساده و به نسبت ارزان‌تر می‌باشند. با این وجود، روش‌های فیزیکی و بطور مشخص روش کندگی لیزری که در اینجا انجام شده است نسبت به روش‌های شیمیایی مزایایی دارد که کنترل‌پذیری فرآیند سنتز، تولید ذرات بلوری و تک اندازه از جمله آن می‌باشد. بنابراین مطالعه بر این مقوله نتایج ارزشمندی را در فرآوری این نسل جدید مواد نانومواد کربنی در اختیار قرار می‌دهد.

۲. چیدمان آزمایشگاهی

شماتیک چیدمان آزمایشگاهی سنتز نانوذرات کربنی با روش لیزری در شکل (۱) نمایش داده شده است. در

در شکل (۳) تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترون عبوری TEM از نانوذرات کربنی فرآوری شده، قبل و بعد از عملیات اصلاح سطحی نمایش داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود ساختار یکپارچه و متخلخل کربنی (شکل ۳-ا) با برگشت در اسید نیتریک به نانوذرات کربنی با اندازه‌های ۳۰، ۲۰ و ۱۰ نانومتر تقلیل یافته است (شکل ۳-ب). با وجود سانتیفریوژ و حذف پلی‌اتیلن گلیکول هنوز مقداری از این ماده در پیش‌زمینه دیده می‌شود که با تکرار پخش کردن محلول در آب و سانتیفریوژ همچنین استفاده از صافی‌های مناسب زیر میکرومتری قابل برطرف کردن است.



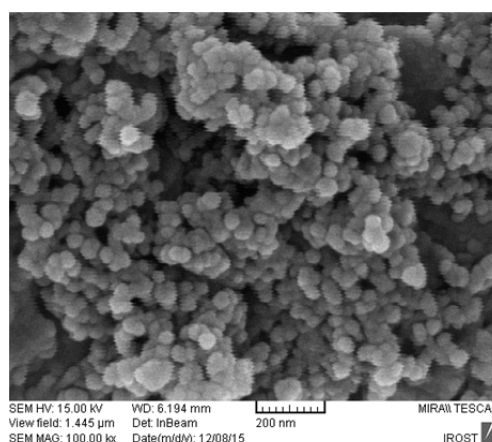
شکل ۳. تصویر TEM ساختار نانوذرات کربنی (a) قبل و (b) بعد از عملیات اصلاح سطحی.

برای بررسی میزان بلورینگی این نانوذرات، تست مشخصه‌یابی پراش پرتو ایکس XRD با آند کبالت (طول موج ۱/۷۹ آنگستروم) گرفته شد (شکل ۴). در منحنی XRD دو پیک مشاهده می‌شود که محل آنها در زوایای ۳۰/۷۷ و ۶۴/۳۷ درجه (مطابق با زوایای ۲۶/۴ و ۵۴/۶۰ آند مس) است. این دو پیک به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۲) و (۰۰۴) گرافیت می‌باشد. عدم وجود پیک‌های دیگر گرافیت در منحنی XRD به دلیل محصورشدگی ساختار در ابعاد نانو می‌باشد. همچنین باریک بودن FWHM پیک (۰۰۲) نشان‌دهنده وجود صفحات گرافنی در ساختار است درحالی‌که کربن بی‌شکل (آمورف) پیک پهنی از خود نشان می‌دهد که نشأت

نانوذرات کربنی به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه در اسید برگشت (رفلاکس) می‌شود. سپس محلول حاوی نانوذرات عمل آمده با اسید در دمای محیط قرار می‌گیرد تا خنک شود. برای اصلاح سطحی نانوذرات باید از مولکول‌های آلی مانند هگزادسیل‌آمین، پلی‌اتیلن‌ایمین و یا پلی‌اتیلن گلیکول استفاده شود [۴] که در اینجا از پلی‌اتیلن گلیکول آمین دار شده (PEG_{1000N}) استفاده شده است. حدود ۱۵ میلی‌گرم پلی‌اتیلن گلیکول با محلول اسیدی حاوی نانوذرات مخلوط شده و به مدت ۷۲ ساعت تحت گاز نیتروژن و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شود. پس از خنک شدن، محلول بدست آمده با آب پخش می‌شود و در دو مرحله سانتیفریوژ می‌شود تا پلی‌اتیلن گلیکول از محلول جدا شود. محلول نهایی یک سوسپانسیون زرد رنگ شفاف و زلال است که حاوی نانوذرات کربنی با پلی‌اتیلن گلیکول های متصل به آن می‌باشد.

۴. مشخصه‌یابی و بحث بر روی نتایج

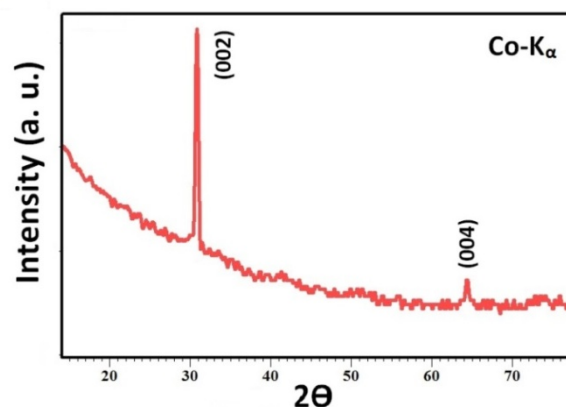
تصاویر بدست آمده از محصول فرآوری شده قبل از اصلاح سطحی که با میکروسکوپ الکترونی FESEM گرفته شده است (شکل ۲) به خوبی تشکیل نانوذرات کربنی با متوسط قطر نانوذرات فرآوری شده ۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد.



شکل ۲. تصویر FESEM ساختار نانوذرات کربنی قبل از اصلاح سطحی.

2D که در فرکانس 2696 cm^{-1} در گرافیت وجود دارد در ساختارهای نانوذرات کربنی ظاهر نمی‌شود [۱۴]. پیک دیگری که در فرکانس 1170 cm^{-1} ملاحظه می‌شود مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C و C-C است. همچنین صفر نبودن شدت رامان در فرکانس 1500 cm^{-1} دلیل دیگری بر شکل‌گیری نانوذرات کربنی است. نسبت شدت پیک رامان باند D به باند G یعنی I_D/I_G در منحنی رامان ساختارهای کربنی از اهمیت زیادی برخوردار بوده و نشان‌دهنده نسبت پیوندهای sp^3/sp^2 است. البته در مورد رامان مرئی به دلیل اینکه سطح مقطع پراکندگی sp^2 نسبت به sp^3 بسیار بالاتر و در حدود ۵۰ تا ۲۳۰ برابر است [۱۵] نمی‌توان بطور مستقیم این نسبت را برای تخمین فراوانی پیوندهای sp^3 بکار برد [۱۶] ولی می‌توان برای مقایسه از آن استفاده کرد. تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری با وضوح بالا (HRTEM) در برخی گزارشات [۱۷] حاکی از آن است که هسته مرکزی نانوذرات کربنی را بیشتر اتم‌های کربن هیبرید شده sp^2 تشکیل می‌دهند، درحالی‌که قسمت‌های خارجی آن شامل اتم‌های کربن هیبریدی sp^3 می‌باشد. شکل (۵) نشان می‌دهد که نانوذرات کربنی شدت I_D بزرگی دارند بطوریکه نسبت I_D/I_G برای آنها بزرگتر از ۱ و برابر با $1/3$ می‌باشد. بزرگتر از ۱ شدن این نسبت در نمودار پراکندگی رامان مرئی که سطح مقطع پراکندگی sp^2 به sp^3 آن بسیار بالا است حاکی از آن است که قسمت عمده‌ای از ساختار نانوذرات کربنی سنتز شده در اینجا بیشتر از پیوندهای sp^3 تشکیل شده است.

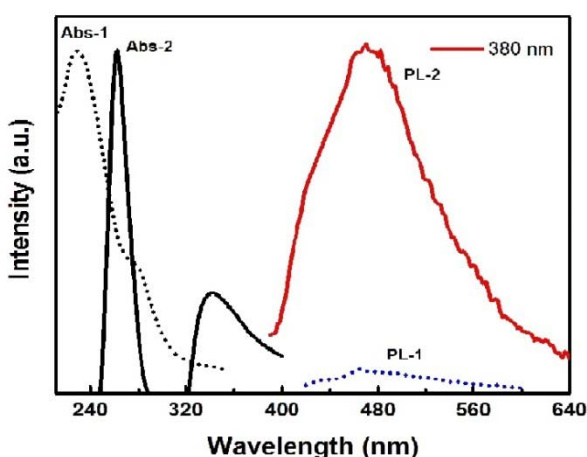
گرفته از رندوم بودن توزیع سلول‌های واحد در کل ساختار می‌باشد. بنابراین این تست به خوبی دلالت بر بلور بودن ساختار نانوذرات کربنی سنتز شده دارد. اندازه بدست آمده برای ذرات که از رابطه شرر محاسبه می‌شود ۶۰ نانومتر است که با عکس‌های بدست آمده از میکروسکوپ FESEM مطابق است.



شکل ۴. منحنی XRD نانوذرات کربنی فرآوری شده.

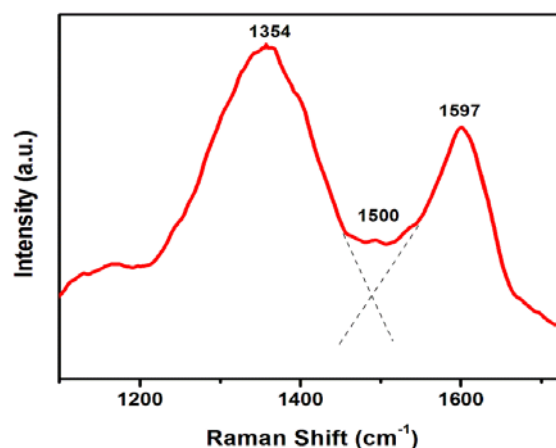
طیف سنجی رامان برای تعیین جزییات بیشتر در مورد ساختار نانوذرات کربنی بکار گرفته شد. شکل (۵) طیف رامان نانوذرات کربنی سنتز شده که با طول‌موج برانگیختگی ۵۳۲ نانومتر انجام شده را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، دو پیک اصلی مربوط به ساختارهای کربنی یعنی باند D و باند G به ترتیب در فرکانس‌های 1354 cm^{-1} و 1597 cm^{-1} قرار دارد. این دو باند که به ترتیب به بی‌نظمی‌های ساختار و ارتعاشات شبکه با تقارن E_{2g} مربوط می‌شوند در مورد گرافیت خالص به مرکزیت 1350 cm^{-1} و 1580 cm^{-1} در طیف رامان ظاهر می‌شوند ولی برای نانو ساختارهای بلوری گرافیتی جابه‌جایی به آبی دارد. زیرا در حالت کلی فرکانس ارتعاشی به اندازه ذرات وابسته بوده و هرچه اندازه ساختار کوچکتر باشد فرکانس ارتعاشی بزرگتر است [۱۳]. انتقال این دو پیک به محدوده فرکانسی بزرگتر نسبت به گرافیت که در شکل (۵) دیده می‌شود دلیلی بر تشکیل نانوذرات کربنی می‌باشد. همچنین پیک

با برانگیخته کردن نمونه با طول موج ۳۸۰ نانومتر، نانوذرات کربنی در ناحیه مرئی طول موج ۴۸۰ نانومتر تابش می‌کنند. به دلیل اینکه نسبت نانوذرات کوچکتر از ۱۰ نانومتر در کل ساختار فرآوری شده کم می‌باشد گسیل نانوذرات به نسبت کم است. ولی همانطور که در شکل دیده می‌شود ذرات اصلاح سطحی شده طیف PL بسیار قوی‌تر (در حدود هزار برابر) نسبت به ذرات کربنی دیگر را دارند. طیف فوتولومینسانس مشاهده شده در دیگر طول موج‌های برانگیختگی بسیار ضعیف بود. از آنجاییکه اندازه ذرات عامل اصلی گسیل نانوذرات کربنی با طول موج‌های برانگیختگی مختلف است [۱۸]، می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات فرآوری شده در اینجا تقریباً تک اندازه هستند.



شکل ۶. نمودار تابش فوتولومینسانس PL نانوذرات کربنی قبل (منحنی آبی رنگ نقطه‌چین) و بعد (منحنی قرمز رنگ) از اصلاح سطحی و نمودار جذب UV/VIS نانوذرات کربنی فرآوری شده قبل (منحنی مشکی نقطه‌چین) و بعد از اصلاح سطحی.

به اثبات رسیده است که مولکول آلی پلی‌اتیلن گلیکول باعث حذف ترازهای میانی اتمهای سطحی کربن شده و مانع از فروافت غیرتابشی می‌شود [۱۱]. بنابراین پایدارسازی و گسیلنده کردن سطوح انرژی با PEG_{1000N} مهمترین دلیل افزایش طیف PL بعد از اصلاح سطحی است. همچنین درحالت کلی هرچقدر



شکل ۵. منحنی رامان نانوذرات کربنی. پیک‌های ظاهر شده در ۱۳۵۴ و ۱۵۹۷ به ترتیب مربوط به باند G و باند D هستند.

به منظور بررسی خصوصیات اپتیکی نانوذرات کربنی فرآوری شده، مطالعات گسیل فوتولومینسانس PL و جذب UV/VIS بر روی نمونه‌ها انجام شد. شکل (۶) طیف جذبی UV/VIS و PL قبل و بعد از اصلاح سطحی را با طول موج برانگیختگی ۳۸۰ نانومتر نشان می‌دهد. نمودار نشان داده شده با Abs-1 و Abs-2 به ترتیب مربوطه به طیف جذبی نانوذرات کربنی قبل و بعد از اصلاح سطحی و نمودارهای PL-1 و PL-2 به ترتیب مربوط به طیف فوتولومینسانس نانوذرات قبل و بعد از اصلاح سطحی می‌باشد. نانوذرات کربنی که با روشهای بالا به پایین فرآوری می‌شوند معمولاً جذب نوری با قله‌ای در ناحیه فرابنفش دارند که طیف جذبی آنها تا محدوده مرئی کشیده می‌شود [۱]. این رفتار در منحنی جذبی UV/VIS شکل (۶) نیز مشاهده می‌شود. همانطور که در شکل دیده می‌شود بعد از اصلاح سطحی قله طیف جذبی از ۲۴۰ نانومتر به طول موج‌های بلندتر (۲۷۰ نانومتر) منتقل شده و جابه‌جایی به قرمز دارد. باریک بودن این نوار جذبی دلیلی بر کوچک بودن گستره توزیع اندازه ذرات در نمونه است. نوار جذبی دیگری با شدت بسیار کمتر با پیک ۳۴۰ نانومتر نیز مشاهده می‌شود که مربوط به ذرات با اندازه‌های متفاوت است. این نتایج با شکل (۳) و تصاویر TEM ذرات تطابق دارد.

مراجع

- [1] H. Li, Z. Kang, Y. Liu, and S.-T. Lee, "Carbon nanodots: synthesis, properties and applications," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, 2012, pp. 24230.
- [2] S.-T. Yang, X. Wang, H. Wang, F. Lu, P. G. Luo, L. Cao, et al., "Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, 2009, pp. 18110-18114.
- [3] M. L. Bhaire, A. Talib, M. S. Khan, S. Pandey, and H.-F. Wu, "Synthesis of fluorescent carbon dots via microwave carbonization of citric acid in presence of tetraoctylammonium ion, and their application to cellular bioimaging," *Microchimica Acta*, vol. 182, 2015, pp. 2173-2181.
- [4] K. Dimos, "Carbon Quantum Dots: Surface Passivation and Functionalization," *Curr. Org. Chem.*, vol. 20, 2016, pp. 682-695.
- [5] P. Zhang, Z.-A. Qiao, and S. Dai, "Recent advances in carbon nanospheres: synthetic routes and applications," *Chemical Communications*, vol. 51, 2015 pp. 9246-9256.
- [6] L. Cao, X. Wang, M. J. Meziani, F. Lu, H. Wang, P. G. Luo, et al., "Carbon dots for multiphoton bioimaging," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, 2007, pp. 11318-11319.
- [7] S.-T. Yang, L. Cao, P. G. Luo, F. Lu, X. Wang, H. Wang, et al., "Carbon dots for optical imaging in vivo," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, 2009, pp. 11308-11309.
- [8] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, et al., "Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, 2004, pp. 12736-12737.

محصولرشدگی نانوذرات بیشتر باشد به دلیل افزایش سطح به حجم و محصولرشدگی کوانتومی بیشتر سطوح انرژی، طیف فوتولومینسانس قوی تر می شود. در این مقاله نشان داده شد که برگشت در اسید موجب افزایش محصولرشدگی کوانتومی می شود. بنابراین دو سازوکار اصلی که برای افزایش فوتولومینسانس نانوذرات کربنی بعد از اصلاح سطحی پیشنهاد می شود گسیل تابشی در اثر حذف ترازهای میانی با مولکول های آلی و همچنین محصولرشدگی کوانتومی با برگشت در اسید است.

۵. نتیجه گیری

نانوذرات کربنی به روش کاندگی لیزری در محیط خلاء و تحت جریان گاز آرگون فرآوری شد. در این تحقیق با استفاده از مشخصه یابی های انجام شده نشان داده شد که تک انداز و بلوری بودن محصول فرآوری شده از مزایای روش لیزری می باشد. عکس های تصویربرداری FESEM و منحنی رامان تشکیل نانوذرات را تأیید کرد. نمودار XRD نشان داد که ساختار نانوذرات کربنی بلوری می باشد. سپس نانوذرات کربنی با فرآیند برگشت در اسید و با مولکول های آلی پلی اتیلن گلیکول اصلاح سطحی شدند. نتایج تصاویر میکروسکوپ TEM نشان داد برگشت نانوذرات در اسید باعث جدا شدن ذرات از یکدیگر در ساختار پیوسته کربنی می شود. همچنین طیف فوتولومینسانس ذرات نشان داد که اصلاح سطح نانوذرات کربنی با PEG_{1000N} باعث افزایش محصولرشدگی کوانتومی ذرات و افزایش سطح به حجم ساختار شده، ترازهای میانی از سطح نانوذرات را حذف کرده و در نتیجه طیف PL را ارتقاء می دهد. افزایش نهایی تابش فوتولومینسانس نانوذرات کربنی با عملیات اصلاح سطحی در حدود هزار برابر است. خواص اپتیکی جالب توجه این ذرات، یعنی جذب در ناحیه فرابنفش و طیف فوتولومینسانس در ناحیه مرئی امکان تعریف کاربردهای فراوانی را برای آنها ایجاد می کند.

- [9] J. Shen, Y. Zhu, X. Yang, and C. Li, "Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices," *Chemical Communications*, vol. 48, 2012, pp. 3686-3699.
- [10] X. Li, H. Wang, Y. Shimizu, A. Pyatenko, K. Kawaguchi, and N. Koshizaki, "Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents," *Chem. Commun.*, vol. 47, Jan 21, 2011 pp. 932-4.
- [11] Y.-P. Sun, B. Zhou, Y. Lin, W. Wang, K. S. Fernando, P. Pathak, et al., "Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, 2006, pp. 7756-7757.
- [12] S.-L. Hu, K.-Y. Niu, J. Sun, J. Yang, N.-Q. Zhao, and X.-W. Du, "One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, 2009, pp. 484-488.
- [13] S. Z. Mortazavi, P. Parvin, A. Reyhani, S. Mirershadi, and R. Sadighi-Bonabi, "Generation of various carbon nanostructures in water using IR/UV laser ablation," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, 2013, pp. 165303.
- [14] H. Ming, Z. Ma, Y. Liu, K. Pan, H. Yu, F. Wang, et al., "Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property," *Dalton Transactions*, vol. 41, 2012, pp. 9526-9531.
- [15] F.-C. Tai, S.-C. Lee, C. Wei, and S. Tyan, "Correlation between ID/IG Ratio from visible Raman spectra and sp²/sp³ ratio from XPS spectra of annealed hydrogenated DLC film," *Materials transactions*, vol. 47, 2006, pp. 1847-1852.
- [16] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon," *Physical review B*, vol. 61, 2000, pp. 14095.
- [17] P. Miao, K. Han, Y. Tang, B. Wang, T. Lin, and W. Cheng, "Recent advances in carbon nanodots: synthesis, properties and biomedical applications," *Nanoscale*, vol. 7, 2015, pp. 1586-1595.
- [18] Q.-L. Zhao, Z.-L. Zhang, B.-H. Huang, J. Peng, M. Zhang, and D.-W. Pang, "Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite," *Chem. Commun.*, 2008, pp. 5116-5118.

