



UDK:159.9(575.1)

Zarangiz ISLOMOVA,
Samarqand davlat universiteti tayanch doktoranti
Alisher ISHANKULOV,
Samarqand davlat universiteti doktoranti
E-mail: 6ishankulov-alisher@mail.ru
Qadritdin XALILOV,
Samarqand davlat universiteti professori

Turin politexnika universiteti professori, k.f.d. O.Ruzimuradov taqrizi asosida

SYNTHESIS OF MULTICOMPONENT $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ QUANTUM DOTS AND THEIR PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Annotation

This study is devoted to the systematic study of the synthesis, modification and physicochemical properties of multicomponent $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ quantum dots (QDs). Within the framework of the study, the methods for synthesizing CuInS_2 cores and epitaxially growing ZnS shells were optimized. Various ligand exchange and surface modification strategies were used to passivate the surface of QDs, increase colloidal stability and functionalize them for biomedical purposes. The size, shape, crystallographic structure, elemental composition and surface chemistry of the synthesized $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ QDs were studied using various modern instruments. The results of the study proved that the ZnS shell and surface modification play an important role in improving the photostability and quantum yield of $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ QDs. The prospects of QDs in various fields of application, in particular, targeted drug delivery and lighting devices, were evaluated based on experimental data. This research serves as an important basis for the development of QDs technologies and the expansion of their practical application.

Key words: quantum dots, "core/shell", colloidal stability, composite materials, optical properties, size effect, quantum effects, photostability.

СИНТЕЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Аннотация

Данное исследование посвящено систематическому изучению синтеза, модификации и физико-химических свойств многокомпонентных квантовых точек (КТ) $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$. В рамках исследования были оптимизированы методы синтеза ядер CuInS_2 и эпитаксиально растущих оболочек ZnS. Различные стратегии обмена лигандами и модификации поверхности были использованы для пассивации поверхности КТ, повышения коллоидной стабильности и функционализации их для биомедицинских целей. Размер, форма, кристаллографическая структура, элементный состав и химия поверхности синтезированных КТ $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ были изучены с использованием различных современных приборов. Результаты исследования доказали, что оболочка ZnS и модификация поверхности играют важную роль в улучшении фотостабильности и квантового выхода КТ $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$. На основе экспериментальных данных оценены перспективы КТ в различных областях применения, в частности, в устройствах адресной доставки лекарств и осветительных устройствах. Эти исследования служат важной основой для развития КТ-технологий и расширения их практического применения.

Ключевые слова: квантовые точки, «ядро/оболочка», коллоидная стабильность, композитные материалы, оптические свойства, размерный эффект, квантовые эффекты, фотостабильность.

KO'P KOMPOONENTLI $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ KVANT NUQTALAR SINTEZI VA ULARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

Annotatsiya

Mazkur tadqiqot ko'p komponentli $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ kvant nuqtalarining (KN) sintezi, modifikatsiyasi va fizik-kimyoviy xossalari tizimli ravishda o'rganishga bag'ishlangan. Tadqiqot doirasida CuInS_2 yadrolarini sintez qilish va ZnS qobig'ini epitaksial o'stirish usullari optimallashtirildi. KNlar sirt yuzasini passivlash, kolloid barqarorlikni oshirish va biotibbiyot maqsadlarida funktsionallashtirish uchun turli xil ligand almashinuvi va sirt modifikatsiyasi strategiyalari qo'llanildi. Sintez qilingan $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ KNlarining o'lchami, shakli, kristallografik tuzilishi, elementar tarkibi va sirt kimyosi turli zamonaviy asbob-uskunalar yordamida o'rganildi. Tadqiqot natijalari $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ KNlarining fotobarqarorligi, kvant unumini yaxshilash uchun ZnS qobig'i va sirt modifikatsiyasi muhim rol o'ynashi isbotlandi. KNlarning turli xil qo'llanilish sohalaridagi, xususan, dori vositalarini manzilli yetkazib berish va yorituvchi qurilmalardagi istiqbollari eksperimental ma'lumotlar asosida baholandi. Ushbu tadqiqot KN texnologiyalarini rivojlantirish va ularning amaliyotdagi tatbiqini kengaytirish uchun muhim asos bo'lib xizmat qiladi.

Kalit so'zlar: kvant nuqtalar, "yadro/qobiq", kolloid barqarorlik, kompozit materiallar, optik xossalari, o'lcham ta'siri, kvant effektlari, fotostabillik.

Kirish. So'nggi yillarda, o'lchamlari nanometr diapazonida bo'lgan yarimo'tkazgichli kvant nuqtalar o'zlarining noyob optik va elektron xossalari tufayli turli xil sohalarda, xususan, biotibbiyot, energetika va atrof-muhit monitoringida keng e'tiborni

tortmoqda [1-3]. An'anaviy ravishda qo'llanilgan kadmiy (Cd) va qo'rg'oshin (Pb) asosidagi KNlarning zaharli ekanligi, ularni qo'llashni cheklaydi va zaharli bo'lmagan muqobil materiallarni izlashga turtki bo'lmoqda [4].

Ushbu nuqtai nazardan, mis-indiy-sulfid (CuInS_2) asosidagi KNlar, o'zlarining keng sozalanadigan emissiya diapazoni, yuqori fotoluminescent effektivligi va past zaharli darajasi tufayli istiqbolli o'bekt sifatida ajralib turadi [6]. CuInS_2 KNlarining fotoluminescent xossalarini yanada yaxshilash va kolloid barqarorligini oshirish uchun rux sulfid (ZnS) qobig'i bilan qoplash samarali strategiya hisoblanadi [7-9].

$\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ geterostrukturali KNlari yuqori kvant unumi, yaxshilangan fotobarqarorlik va bio-konyugatsiya qulayligi kabi afzalliklarni ta'minlaydi [10]. Ushbu turdagi ko'p komponentli KNlarni sintez qilish usullarini optimallashtirish, ularning sirt xossalarini nazorat qilish va fizik-kimyoviy xossalarini chuqur o'rganish, ularning amaliyotdagi imkoniyatlarini to'liq ro'yobga chiqarish uchun muhim ahamiyatga ega.

Ushbu tadqiqotning maqsadi yuqori sifatli $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ KNlarini sintez qilish, ularning sirtini modifikatsiya qilish va fizik-kimyoviy xossalarini tizimli ravishda o'rganishdan iborat. Asosiy e'tibor sintez usullarini optimallashtirish, qobiq qalinligini nazorat qilish, ligand almashinuvini amalga oshirish va KNlarning optik, elektron va kolloid xossalariga ta'sir etuvchi omillarni aniqlashga qaratiladi. Olingan natijalar biotibbiyot va energetika sohalarida yangi avlod qurilmalarini yaratish uchun asos bo'lib xizmat qilishi kutilmoqda.

Tajribaviy qism

Ko'p komponentli $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ kvant nuqtalarini sintez qilish uchun kolloid issiq in'eksiya usuli qo'llanildi, bu usul o'zining yuqori kristallik darajasi va o'lchamni nazorat qilish imkoniyati bilan ajralib turadi. Sintez inert atmosfera (argon gazi) ostida Shlenk texnikasi yordamida amalga oshirildi. Ishlatilgan prekursorlar va materiallar quyida keltirilgan:

Yadro (CuInS_2) sintezi uchun: Mis (I) xlorid (CuCl): Mis ioni manbai sifatida ishlatildi (Aldrich, 99.999% tozalik). Indiy (III) xlorid (InCl_3): Indiy ioni manbai sifatida ishlatildi (Aldrich, 99.999% tozalik). Oltingugurt (S): Oltingugurt ioni manbai sifatida ishlatildi (Aldrich, 99.999% tozalik). Oleilamin (OA): Sirt faol modda va erituvchi sifatida ishlatildi (Aldrich, 80-90% tozalik). 1-Dodesentiol (DDT): Oltingugurt prekursorining barqarorligini oshirish va o'lchamni nazorat qilish uchun ishlatildi (Aldrich, $\geq 98\%$ tozalik).

Qobiq (ZnS) sintezi uchun: Rux atsetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$): rux ioni manbai sifatida ishlatildi (Aldrich, 99.999% tozalik). Oltingugurt (S), Oleilamin (OA):

Erituvchilar va boshqa materiallar: Geksan: KNlarni tozalash va dispersiyalash uchun ishlatildi (Aldrich, $\geq 95\%$ tozalik). Etanol: KNlarni cho'ktirish uchun ishlatildi (Aldrich, $\geq 99.5\%$ tozalik). Toluol: KNlarni eritish va sirt modifikatsiyasi uchun ishlatildi (Aldrich, $\geq 99.5\%$ tozalik). Fosfin oksidi (TOPO): Reaksiya muhitining barqarorligini oshirish uchun ishlatildi (Aldrich, 99% tozalik). Azot gazi (N_2): Inert atmosfera yaratish uchun ishlatildi (99.999% tozalik).

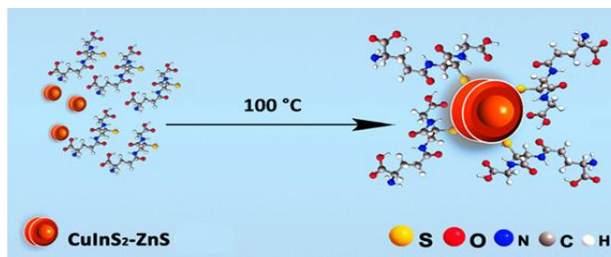
Tajriba usuli:

1. Prekursorlarni tayyorlash: Mis va indiy xloridlar oleilamin eritmasida eritildi va inert atmosfera ostida aralashtirildi. Oltingugurt 1-dodekantiolda eritildi va alohida eritma tayyorlandi. Rux atsetat oleilamin eritmasida eritildi.

2. Yadro sintezi: Mis va indiy prekursorlari bo'lgan eritma yuqori haroratgacha ($200-240^\circ\text{C}$) qizdirildi. Oltingugurt prekursor eritmasi tezda aralashmaga in'eksiya qilindi. Reaksiya harorati ma'lum vaqt davomida saqlab turildi va yadro o'lchamini nazorat qilish uchun monitoring olib borildi.

3. Qobiq sintezi: Yadroning sintezi tugagandan so'ng, rux prekursor eritmasi asta-sekin reaksiyon aralashmaga qo'shildi. ZnS qobiq'ining o'sishi yadro sirtida sodir bo'ldi. Qobiq qalinligi rux prekursorining miqdori va o'sish vaqti bilan nazorat qilindi (1-rasm).

4. Tozalash va dispersiyalash: Sintezlangan KNlar bir nechta geksan va etanol bilan yuvish orqali tozalandi va keyin geksanda qayta dispersiyalandi.



1-rasm. $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ kvant nuqtalarni hosil bo'lish reaksiyasi.

Ushbu usul yordamida yuqori sifatli $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ KNlarni sintez qilish va ularning fizik-kimyoviy xossalarini o'rganish imkoniyati yaratildi. Olingan KNlar turli xil spektroskopik va mikroskopik usullar bilan xarakterlandi.

Tayyorlangan barcha namunalar och sariq rangda edi. Yutilish spektrlari Perkin Elmer Instrumental LAMBDA 35 UV/VIS Spektrometrida olingan.

Lyuminescent spektrlari Cary Eclipse (Varian) spektrofotometrida qayd etilgan. Natijalarni olish 25°C haroratda o'tkazildi.

Kvant nuqtalar (KN) ning gidrodinamik o'lchamlari va nanozarrachalarning o'lchamli taqsimoti Malvern Zetasizer nano qurilmasida aniqlandi.

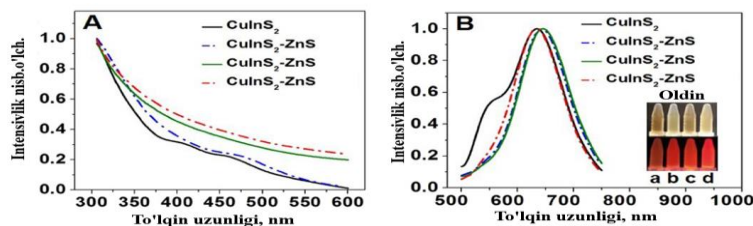
Natijalar muhokamasi

Mualliflar [7] ma'lumotlariga ko'ra, energetik qo'zg'alish cho'qqisining holati quyidagi formula yordamida KNlarning o'rtacha o'lchamini baholash uchun ishlatilishi mumkin:

$$D = (1,6122 \cdot 10^{-9}) \cdot \lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6}) \cdot \lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3}) \cdot \lambda^2 - 0,4277 \cdot \lambda + 41,57 \quad (1)$$

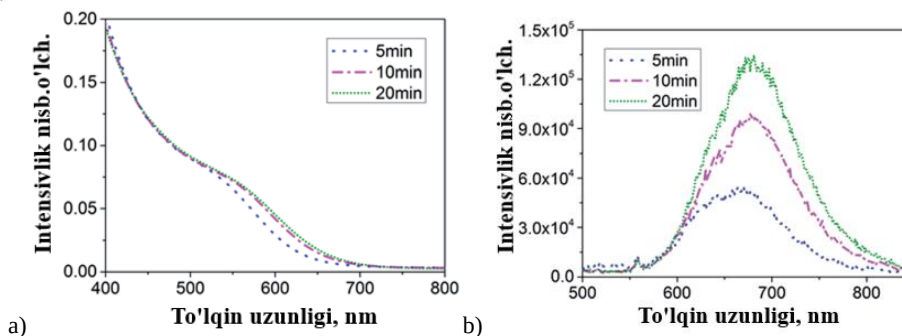
bu erda λ - yutilish spektrlaridagi birinchi qo'zg'alish cho'qqisining to'lqin uzunligi (1-rasm).

CuInS_2 yadrosining sirt yuzasida ZnS qobiq'ini o'stirgandan keyin yutilish spektrlarining maksimumlari qisqa to'lqin uzunligi tomon siljidi (2a-rasm). Lyuminescentiya spektrlari (2b-rasm) to'lqin uzunligi maksimumida ozgina o'zgarish bo'lganligini kuzatish mumkin.



2-rasm. CuInS_2 va gibril $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ kvant nuqtalarining yutilish (a) hamda lyuminestsentsiya (b) spektrlari

$\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ kvant nuqtalarining turli sintez vaqtlarida (5 daqiqa, 10 daqiqa va 20 daqiqa) olingan yutilish spektrlari ham olindi (3-rasm). Yutilish intensivligining o'sishi: To'lqin uzunligining qisqarishi (400 nm dan) bilan yutilish intensivligi keskin ortadi. Bu kvant nuqtalarining asosiy yutilish xarakteristikasi hisoblanadi. Yutilish qirrasini: Har bir spektrda yutilish qirrasini kuzatiladi. Yutilish qirrasini - bu kvant nuqtalari yorug'likni eng ko'p yutadigan to'lqin uzunligi. KN o'lchami kattalashganda, yutilish qirrasini uzunroq to'lqin uzunliklariga siljiydi (qizil siljish). Sintez vaqtining ortishi bilan yutilish qirrasini uzunroq to'lqin uzunliklariga siljiydi. Bu shuni ko'rsatadiki, sintez vaqti ortishi bilan kvant nuqtalarining o'lchami ham kattalashadi. Sintez vaqti ortishi bilan yutilish intensivligi ham biroz o'zgaradi. Bu KN konsentratsiyasining oshishi yoki kristallik darajasining o'zgarishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin.



3-rasm. Turli sintez vaqtida olingan $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ kvant nuqtalarining yutilish (a) va lyuminestsentsiya spektrlari

Spektral tahlil $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ kvant nuqtalari sintezining kinetikasini o'rganish va KN o'lchamini nazorat qilish uchun muhim ma'lumot beradi. Sintez vaqtini optimallashtirish orqali ma'lum o'lchamdagi va optik xususiyatlarga ega bo'lgan KNlarni olish mumkin.

Olingan kvant nuqtalarining kvant unumi CuInS_2 yadrosida 27% dan gibril tuzilishli $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ kvant nuqtalarda 82% ni tashkil etdi. Nanozarxalarning o'lchami esa 8,7 nm dan 9,2 nm ga oshdi.

Xulosa. Sintez usullarini optimallashtirish: CuInS_2 yadrolarini sintez qilish va ZnS qobig'ini epitaktial o'stirish usullari optimallashtirildi, bu esa o'lchami bir xil va yuqori sifatli KNlarni olish imkonini berdi. Sirt modifikatsiyasi ya'ni sirtini passivlash va ligand almashinuvi orqali KNlarning kolloid barqarorligi va fotolyuminestsentsiya effektivligi sezilarli darajada oshirildi. Biotibbiyot maqsadlarida KNlarni funktsionallashtirish usullari ishlab chiqildi. Fizik-kimyoviy xossalarni o'rganish orqali KNlarning o'lchami, shakli, kristall tuzilishi, elementar tarkibi, optik va elektron xossalari zamonaviy spektroskopik va mikroskopik usullar bilan batafsil tahlil qilindi.

Ushbu tadqiqot Rossiya fundamental tadqiqotlar fondi va Tatariston Respublikasi hukumati tomonidan 15-37-20441 - raqamli ilmiy loyiha doirasida moliyaviy qo'llab-quvvatlandi.

ADABIYOTLAR

1. Fu M., Luan W., Tu S. T., Mleczko L. Green synthesis of $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ nanocrystals with high photoluminescence and stability // *Journal of Nanomaterials*. – 2015. – T. 2015. – №. 1. – P. 842365.
2. Chantal S. et al. Synthesis of Hydrophilic $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ Quantum Dots with Different Polymeric Shells and Study of Their Cytotoxicity and Hemocompatibility. – 2016.
3. Sobhanan J., Rival J. V., Anas A., Shibu E. S., Takano Y., Biju V. (2023). Luminescent quantum dots: Synthesis, optical properties, bioimaging and toxicity. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 197, 114830.
4. Gill R., Zayats M., Willner I. Semiconductor quantum dots for bioanalysis // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – T. 47. – №. 40. – C. 7602-7625.
5. Zou Y., Shi Y., Wang T., Ji S., Zhang X., Shen T., Zou X. Quantum dots as advanced nanomaterials for food quality and safety applications: A comprehensive review and future perspectives // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. – 2024. – T. 23. – №. 3. – C. e13339.
6. Ishankulov A.F., Khalilov R.F., Shamilov R.R., Galyametdinov Y.G.. Size-optical characteristics of CdSe/ZnS quantum dots modified by thiol stabilizers // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2023. – C. 1-6.
7. Martindale B. C. M. et al. Solar hydrogen production using carbon quantum dots and a molecular nickel catalyst // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 137. – №. 18. – C. 6018-6025.
8. Reiss P., Protiere M., Li L. Core/shell semiconductor nanocrystals // *small*. – 2009. – T. 5. – №. 2. – C. 154-168
9. Saidzhonov B.M., Zaytsev V.B., Vasiliev R.B. Effect of PMMA polymer matrix on optical properties of CdSe nanoplatelets // *Journal of Luminescence*. – 2021. – T. 237. – C. 118175.
10. Shamilov R. R., Ishankulov A. F., Galyametdinov Yu. G. Dimensional and optical characteristics of CdSe/ZnS quantum dots modified with thiol stabilizers // *Bulletin of the Technological University*. – 2020. – T. 23. – No. 3. – S. 19-22.