



UDK:159.9(575.1)

Alisher ISHANKULOV,
Samarqand davlat universiteti doktoranti
E-mail:ishankulov-alisher@mail.ru

Qadritdin XALILOV,
Samarqand davlat universiteti dotsenti
E-mail:qadritdin@mail.ru

Yuriy GALYAMETDINOV,
Qozon milliy tadqiqot texnologiyalar universiteti (Rossiya) professori
E-mail:yugal2002@mail.ru

Nurali MUHAMADIEV,
Samarqand davlat universiteti professori
E-mail:m_nurali@mail.ru

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

SYNTHESIS AND OPTICAL-SIZE PROPERTIES OF HYBRID MULTI-COMPONENT CdSe/CdS/ZnS QUANTUM DOTS

Annotation

Multilayer colloidal CdSe/CdS/ZnS quantum dots based on cadmium and zinc chalcogenides have been obtained by synthesis in "water-organic" solvents. The possibility of studying the luminescent properties of hybrid and triplet systems. High-level view of the emission intensity of samples during the growth of zinc sulfide.

Key words: multi-layer quantum dots, cadmium chalcogenides, luminescence colloidal synthesis, cadmium selenide, zinc sulfide, core-shell nanoparticles.

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ- РАЗМЕРНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ CdSe/CdS/ZnS КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Аннотация

Методом синтеза в «водно-органических» растворителях получены многокомпонентные коллоидные квантовые точки CdSe/CdS/ZnS на основе халькогенидов кадмия и цинка. Возможность изучения люминесцентных свойств гибридных и триплетных систем. Высокоуровневый обзор интенсивности излучения образцов при нарастании сульфида цинка.

Ключевые слова: многослойные квантовые точки, халькогениды кадмия, люминесцентный коллоидный синтез, селенид кадмия, сульфид цинка, наночастицы ядро-оболочка.

GIBRID KO'P KOMPLEMENTLI CdSe/CdS/ZnS KVANT NUQTALARINING SINTEZI VA OPTIK-O'LCHAM XOSSALARI.

Annotatsiya

Kadmiy va rux xalkogenidlari asosidagi ko'p komponentli CdSe/CdS/ZnS kolloid kvant nuqtalari "suv-organik" erituvchilar muhitida sintez qilish yo'li bilan olingan. Gibrid va triplet tizimlarining lyuminesstent xossalarini o'rganish natijalari keltirilgan. Rux sulfidining qo'shimcha qobiq sifatida o'sishi jarayonida namunalarning nurlanish intensivligining sezilarli darajada oshishi ko'rsatilgan.

Kalit so'zlar: ko'p komponentli kvant nuqtalari, kadmiy xalkogenidlari, lyuminesstent kolloid sintezi, kadmiy selenid, rux sulfid, "yadro qobiq" nanozarralari.

Kirish. Kimyo va qattiq jismlar fizikasi sohasidagi tadqiqotlarda yarimo'tkazgichli nanotizimlarga, kvant nuqtalarga (KN) qiziqish ortib bormoqda. KNlar bir qator noyob xususiyatlarga ega bo'lib, ular an'anaviy organik lyuminoforlardan o'zining ijobiy ustunligi bilan muvaffaqiyatli raqobatlashmoqda. Xususan ular o'zining fotostabilligi bo'yicha ulardan ustun bo'lib, simmetriya o'lchamli lyuminesstentlikka hamda keng spektrli diapazonda yorug'likni yutadi va har tomonlama o'rganish uchun juda maqbul bo'lgan kolloid sintez usullari asosida olinadi [1-3].

Odatda, amaliy masalalar uchun ko'pincha gibrid tuzilmalar yaratilib, ular nanoo'lchamli yarimo'tkazgich yadrosi va keng bo'shliqli qobiqdan iboratdir [4]. Ushbu nanoeterotizimlar yuqori lyuminesstent samaradorlikka ega bo'lib, bu jihat ularni turli optik faol materiallarda qo'llash uchun keng imkoniyatlar ochadi.

Shu maqsad uchun mazkur tadqiqotning vazifasi qilib munosabat gibrid va triplet ko'p komponentli CdSe/CdS, CdSe/CdS/ZnS "yadro-qobiq" va "yadro-qobiq-qobiq" tizimli kvant nuqtalarining sintez hamda optik-o'lcham xossalarini olish va o'rganish qilib belgilandi.

Tajribaviy qism. Kadmiy atsetat digidrat (98,0%), selenli metall kukuni (99,5%), rux atsetat digidrat (98,0%), tioatsetamid (98%) (Sigma Aldrich); olein kislotasi (sof, TU 6-09-5290-86), natriy gidroksid (analitik toza, GOST 4328-77), suvsiz natriy sulfit (analitik toza, GOST 195-77), rektifikatsiyalangan etanol (GOST 18300-87), n -geksan (sof, TU 2631-003-05807999-98), distillangan suv (pH=7).

Yutilish spektrlari Perkin Elmer Instrumental LAMBDA 35 UV/VIS Spektrometrida (ikki nurli skanerlash spektrometri) 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 632,8 nm da diapason Malvern Zetasizer nano qurilmasida (uzatish markaziga ega bo'lgan tor yorug'lik filtri bilan jihozlangan) aniqlandi.

Mazkur tadqiqotda CdSe yadrolari glitserinli muhitda adabiyotlarda bayon etilgan usullarga muvofiq bajarildi [5-6].

CdS qobig'ini o'stirish olingan yadro CdSe nanozarracha (NZ) larini o'z ichiga olgan reaksiyon muhitda kadmiy asetat digidrat va tioasetamid eritmalarini o'zaro qo'shish orqali amalga oshirildi [7].

CdS qo'sh qobiqli gibrid tizimlarni olish uchun esa ushbu jarayonda olingan CdSe/CdS KNlar yordamida takrorlandi.

Triplet tizimli CdSe/CdS/ZnS KNlari ham xuddi jarayonlarni takrorlash asosida olingan. Rux asetat digidrat va tioasetamid eritmalarini gibrid CdSe/CdS nanozarrachalarni o'z ichiga olgan reaksiyon aralashmasiga muayyan temperaturada kiritildi. Yadro va qobiqlarni sintez qilish uchun bir xil miqdordagi prekursorlar (0,5 mmol) qo'llanildi. Olingan barcha KNlar n-geksan bilan uch marta cho'ktirish orqali tozalandi.

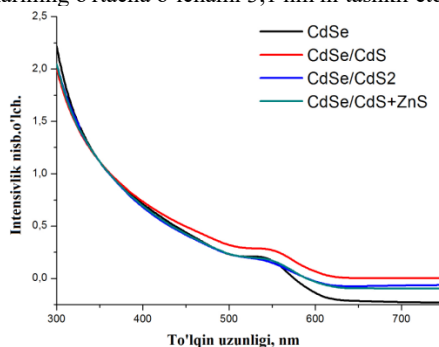
Natijalar muhokamasi. CdSe KNlar suvda eruvchan prekursorlardan foydalangan holda glitserin muhitida kolloid sintez usuli orqali olindi [8]. Sintez qilingan CdSe KNlar namunalari keng diapazonda yorug'likning intensiv yutilishi bilan tavsiflanadi (1-rasm). Olingan nanozarrachalarning yutilish spektrlarida 550-560 nm gacha bo'lgan pik cho'qqisi mavjud bo'lib, bu KNlar energetik qo'zg'alishlarini vujudga keltirish uchun zarur bo'lgan minimal energiyasiga to'g'ri keladi.

Mualliflar [5] 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).

Hisoblashlar natijasi CdSe yadrolarining o'rtacha o'lchami 3,1 nm ni tashkil etdi.



1- rasm. O'rganilayotgan nanozarrachalar namunalarning yutilish spektrlari

Olingan CdSe KNlarning fotolyuminesensiya samaradorligi 2-rasmda keltirilgan. KNlar yadrolari lyuminesensiya unumini oshirish uchun uning atrofida yarimo'tkazgichli CdS va ZnS qobiqlarini o'stirish orqali erishish mumkin. Mazkur qobiqlar KNga sirt nuqsonlarini to'sib qo'yishi va yadro ichidagi "elektron-tirqish" juftligini lokalizatsiya qilishi hamda shu asosda nurlanish intensivligini sezilarli darajada oshirilishi mumkin [8,9].

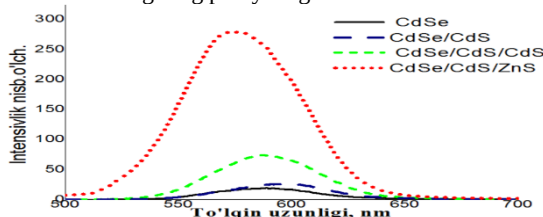
Mualliflar [9] tadqiqotlariga ko'ra, rux sulfidi, kadmiy selenid uchun eng yaxshi qobiq hisoblanadi. Biroq, [10] mualliflarining olgan natijalari shuni ko'rsatdiki rux sulfidi faqat kadmiy selenidning kichik yadrolarida ($d(\text{CdSe}) < 2 \text{ nm}$) samarali o'sadi. Kattaroq diametrlilik CdSe yadrolarida ZnS qobig'ining qiyin o'sishi esa ularning kristall panjara parametrlaridagi katta farq bilan izohlanadi.

Shu bois mazkur tadqiqotda CdSe va ZnS yadrolari orasida kadmiy sulfidning oraliq qatlamini o'stirish orqali ko'p komponentli triplet KNlar olindi. Bu tizimlarda kristall panjara parametrlari yopiq hudud chegarasi oraliq o'rtasida bo'lishi kuzatildi.

Olingan CdSe/CdS/ZnS nanogeterotizimlarining "yadro-qobiq-qobiq" tipidagi KNlarning fotolyuminesensiya xarakteristikalarini olingan namunalarning oraliq turlari bilan solishtirilib o'rganildi. 2-rasmda 350 nm energetik qo'zg'alish to'lqin uzunligida bir xil optik zichlikka ega bo'lgan namunalarning lyuminesensiya spektrlari ko'rsatilgan.

Spektrlardan ko'rinib turibdiki, CdS birlamchi qobiqning o'sishi lyuminesensiya intensivligining sezilarli darajada oshishiga olib kelmaydi. Bu jarayon ehtimol, kattaroq o'lchamga ega bo'lgan CdSe yadrolarining yetarli darajada qoplanmaganligi bilan izohlanishi mumkin.

Shu bois KN yadrosi optimal qalinligini aniqlash maqsadida CdS ning ikkinchi qobig'i qo'shimcha ravishda o'stirildi, bu esa namuna lyuminesensiyasining deyarli 4 barobar oshishiga olib keldi (2-rasm). Kadmiy sulfidning keyingi qatlamlarining o'sishi hosil bo'lgan KNlarning nurlanish intensivligining pasayishiga olib keldi.

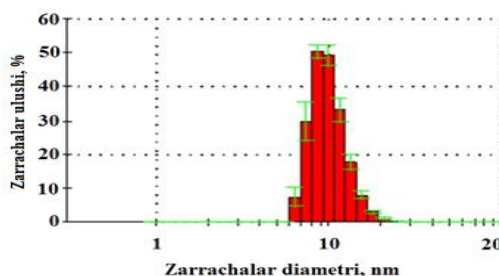


2-rasm. O'rganilayotgan namunalarning lyuminesensiya spektrlari

Ikkinchi qobiq sifatida ZnS qatlamidan foydalanish esa namunalar lyuminesstentsiyasining sezilarli darajada oshishiga yordam berdi (14 marta). Shunday qilib, rux sulfidi o'ziga xos yarimo'tkazgich bo'lib, triplet CdSe/CdS/ZnS nanogeterotizimlarida "elektron-tirqish juftligini yanada samaraliroq darajaga chiqaradi.

Fotolyuminesstensiya spektrlaridan ham ko'rish mumkinki, CdS birlamchi qobig'ining o'sishi jarayonida "electron-tirqish" juftliklarning qisman energetik sath darajalari o'zgarishi natijasida CdSe/CdS KNlar intensivligi maksimal lyuminesstensiya spektrlarining uzoq diapason to'lqin hududi bo'ylab biroz siljishi sodir bo'ladi. O'z navbatida, CdS yoki ZnS ning "ikkinchi qobig'i" ning o'sishi lyuminesstensiya spektrini qisqa to'lqin uzunliklari diapazoni hududiga siljitadi. Bu esa o'sish jarayonida geterotizimlar sirt yuzasida ionlarning almashinuvi bilan bog'liq bo'lib, lyuminesstent yadro o'lchamining pasayishiga olib keladi [11].

CdSe va CdSe/CdS KNlar uchun mos bo'lgan 44 va 45 nm ga teng lyuminesstensiya cho'qqisining kengligi qo'shimcha ZnS qobig'ining o'sishi natijasida 51 nm gacha oshadi. Cho'qqining siljishi, asosan, qisqa to'lqinli lyuminesstentsiyaning kuchayishi bilan bog'liq bo'lib, bu kichikroq zarrachalardagi zaryad tashuvchilarni yanada samarali himoyalanganligini ko'rsatmoqda.



3- rasm. CdSe/CdS/ZnS KNlarning o'lchamli taqsimot gistogrammasi

Olingan triplet CdSe/CdS/ZnS KNlar uchun yorug'lik nuri sochilishining (dinamik tarqalishi usuli bilan aniqlangan) o'rtacha o'lchami 9,5 nm ni tashkil etdi (3-rasm).

Xulosa. Kadmiy selenid KNlar yadrolarida kadmiy va rux sulfidining qobiqlarini o'stirish orqali gibril va triplet nanogeterotizimlarni sintez qilishning kolloid usuli taqdim etmoqda. Ko'p komponentli gibril va triplet nanozarrachalarning hosil bo'lishi ularning fotolyuminesstentsiyasi intensivligining sezilarli darajada o'sishiga yordam beradi. Rux sulfid qobig'ining o'sishi emissiya spektrining qisqa diapazon hududida spektr cho'qqisining kengayishiga olib keladi.

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

ADABIYOTLAR

1. Drbohlavova J. Adam V., Kizek R., and Hubalek J. Quantum dots—characterization, preparation and usage in biological systems //International journal of molecular sciences. – 2009. – V. 10. – №. 2. – P. 656-673.
2. Gill R., Zayats M., Willner I. Semiconductor quantum dots for bioanalysis //Angewandte Chemie International Edition. – 2008. – T. 47. – №. 40. – C. 7602-7625.
3. Шамилов Р.Р., Гарайшина Р.Р., Галяметдинов Ю.Г. // Вестник Казан. технол. ун-та. 17, 60-63 (2014).
4. Хомяков Е. Г., Галяметдинов Ю. Г. Коллоидный синтез люминесцентных наночастиц CdSe и CdSe/CdS в водно-этанольной среде //Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №. 5.
5. Hines M.A., Guyot-Sionnest P. // Phys J. Chem. 1996. V. 100. P. 468 – 471.
6. Li H., Wang Z., He Y., Meng S., Xu Y., Chen S., Fu X. // Journal of colloid and interface science. 2019, 535. p. 469-480.
7. Ishankulov A. F. Shamilov, R. R., Galyametdinov, Y. G., & Mukhamadiev, N. K. Modified hybrid CdSe/ZnS quantum dots and their size dependent unique characteristics //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – V. 1008. – №. 1. – P. 012033.
8. Ishankulov A.F. Khalilov R.F., Shamilov R.R., Galyametdinov Y.G., Mukhamadiev N.R.. Size-optical characteristics of CdSe/ZnS quantum dots modified by thiol stabilizers //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2023. – C. 1-6.
9. Li S., Meng D., Hou L., Wang D., Xie T. // Applied Surface Science. 2016, 371. p. 164-171.
10. Reiss P., Protiere M., Li L. Core/shell semiconductor nanocrystals //small. – 2009. – T. 5. – №. 2. – C. 154-168
11. 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.