



Farangiz SOBIROVA,

Tayanch doktorant, Samarqand davlat universiteti, Samarqand, O'zbekiston
farangiz99@mail.ru

Alisher ISHANKULOV,

DSc, dotsent, Samarqand davlat universiteti, Samarqand, O'zbekiston
E-mail: ishankulov-alisher@mail.ru ORCID: 0009-0002-9725-8456

Jingxiang LOW,

DSc, professor, Tiangong universiteti, Xitoy
E-mail: jxlow@tiangong.edu.cn ORCID:0000-0002-2486-6357

Qadritdin XALILOV,

Kimyo fanlari nomzodi, professor, Samarqand davlat universiteti, Samarqand, O'zbekiston
E-mail: qadritdin@mail.ru, ORCID: 0009-0001-4867-8481

Yuriy GALYAMETDINOV,

DSc, professor, Qozon milliy tadqiqot texnologiyalar universiteti, Qozon, Rossiya
E-mail:yugal2002@mail.ru, ORCID: 0000-0002-9128-0700

Professor O. Ruzimuradov taqrizi asosida

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF HYBRID NANOCOMPOSITES BASED ON ZnSe/ZnS AND CARBON QUANTUM DOTS

Annotation

The integration of semiconductor and carbon-based nanomaterials into a single hybrid system is a promising direction in modern nanochemistry and optoelectronics, allowing the discovery of new optical phenomena. The combination of cadmium-free, environmentally friendly ZnSe/ZnS quantum dots (QDs) and highly photostable carbon quantum dots (CQDs) allows the creation of hybrid systems with high synergistic efficiency.

Key words: ZnSe/ZnS quantum dots, carbon quantum dots, hybrid nanocomposites, photoluminescence, band gap.

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ZnSe/ZnS И УГЛЕРОДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Аннотация

Интеграция полупроводниковых и углеродсодержащих наноматериалов в единую гибридную систему является перспективным направлением в современной нанохимии и оптоэлектронике, позволяющим открывать новые оптические явления. Сочетание не содержащих кадмия, экологически чистых квантовых точек ZnSe/ZnS и высокофотостабильных углеродных квантовых точек позволяет создавать гибридные системы с высокой синергетической эффективностью.

Ключевые слова: Квантовые точки ZnSe/ZnS, углеродные квантовые точки, гибридные наноконпозиты, фотолюминесценция, ширина запрещенной зоны.

ZnSe/ZnS VA UGLEROD KVANT NUQTALARI ASOSIDAGI GIBRID NANOKOMPOZITLARNING SINTEZI VA OPTIK XOSSALARI

Аннотация

Yarimo'tkazgichli va uglerod asosli nanomateriallarni yagona gibrid tizimga integratsiya qilish zamonaviy nanokimyo hamda optoelektronikada yangi optik xodisalarni kashf etish imkonini beruvchi istiqbolli yo'nalishdir. Kadmiysiz, ekologik xavfsiz ZnSe/ZnS kvant nuqtalari (KN) va yuqori fotobarqarorlikka ega uglerod kvant nuqtalarining (CKN) birlashtirilishi yuqori sinergik samaradorlikka ega gibrid tizimlar yaratish imkonini beradi.

Kalit so'zlar: ZnSe/ZnS kvant nuqtalari, uglerod kvant nuqtalari, gibrid nanokompozitlar, fotolyuminestsentsiya, taqiqlangan energetik hudud kengligi.

Kirish. Zamonaviy nanokimyoning eng jadal rivojlanayotgan yo'nalishlaridan biri - nanoo'lchamli o'lchov chegaralari hamda sirtqi effektlar hisobiga noyob optik va elektron xususiyatlarni namoyon qiluvchi yarimo'tkazgichli va organik asosli nanomateriallar sintezidir. Kvant nuqtalari o'zlarining tor va yuqori intensiv emissiya spektrlari, keng yutilish profillari hamda o'lchamga bog'liq taqiqlangan energetik hudud kengligi (Eg) tufayli zamonaviy optoelektronika, sensorika, quyosh energetikasi va biotibbiyot kabi sohalarining texnologik taraqqiyotiga sabab bo'ldi [1-3].

An'anaviy ravishda yuqori optik samaradorlik ko'rsatadigan kadmiy saqllovchi (CdSe, CdTe) kvant nuqtalarining o'ta zaharli tabiati va qat'iy ekologik cheklovlar tadqiqotchilarni kadmiysiz barqaror muqobillarni izlashga majbur qilmoqda. Bu borada, ZnSe yarimo'tkazgichi o'zining keng taqiqlangan energetik hududi (2.7 eV) va ekologik xavfsizligi bilan ajralib turadi. ZnSe yadrosining sirtqi energetik nuqsonlarini passivatsiyalash va eksitonlarni yadro ichida samarali cheklash maqsadida uning sirtida rux sulfid (ZnS, Eg = 3.68 eV) qobig'ini o'stirish (yadro/qobiq geterostrukturalari) optik kvant unumini va fotobarqarorligini keskin oshirish imkonini beradi [4].

Parallel ravishda, uglerod kvant nuqtalari o'zining o'ta past toksikligi, yuqori biologik uyg'unligi, suvda yaxshi eruvchanligi hamda sirtini turli funksional guruhlar bilan oson kimyoviy modifikatsiyalash imkoniyati tufayli "yashil" nanomateriallar sinfining yetakchisiga aylandi [5-7]. CKNning lyuminescent xossalari asosan sirtqi holatlarga va sirt faol guruhlarning kimyoviy tabiatiga o'ta sezgirdir.

So'nggi yillarda noorganik va organik nano-tizimlarni bitta gibril nanokompozit materialga birlashtirish g'oyasi yuzaga keldi. Noorganik ZnSe/ZnS va organik uglerod kvant nuqtalarini kovalent yoki elektrostatik o'zaro ta'sirlar orqali integratsiya qilish faqatgina ushbu komponentlarning additiv xossalari emas, balki ularning o'zaro ta'siridan kelib chiqadigan yangi sinergik effektlarni namoyon qiladi. Bunday gibril tizimlarda yutilgan foton energiyasining donor markazidan (masalan, CKN) akseptor markaziga (ZnSe/ZnS) nurlanishsiz uzatilishi sodir bo'ladi. Bu hodisa emissiya spektrini sezilarli darajada kengaytirish, oq yorug'lik hosil qilish va o'ta sezgir optik datchiklar yaratish uchun fundamental asos bo'lib xizmat qiladi.

Biroq, ZnSe/ZnS va CKN gibril tizimlarida sirtqi ligandlarning o'zaro mosligi, faza chegarasidagi kinetik barqarorlik va energiya uzatilish samaradorligining nanostrukturalar o'lchamiga bog'liqlik qonuniyatlari hali to'liq o'rganilmagan va tizimlashtirilmagan.

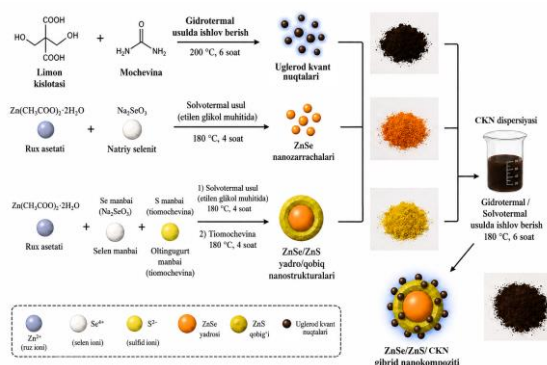
Ushbu tadqiqot ishining maqsadi kolloid usulda sintez qilingan ZnSe/ZnS kvant nuqtalarini gidrotermik usulda olingan uglerod kvant nuqtalari bilan muvofiqlashtirib, yangi gibril nanokompozitlar olish uslubiyatini ishlab chiqish hamda ushbu geterotizimlarda yuzaga keladigan optik-o'lcham xossalari, kinetik ko'rsatkichlar va elektron o'tishlar mexanizmini tizimli ravishda tadqiq etishdan iboratdir.

Tajribaviy qism. Reaktivlar va materiallar: Indiy(III) atsetat (98,0%, Reahim, Rossiya), tris(trimetilsilil)fosfin (99%, Sigma Aldrich, AQSH), 1-oktadesen (90 %), rux atsetat (98,0%), dodekantol (98%, Sigma Aldrich, AQSH), Prekursor sifatida limon kislotasi va etilendiamin (99%, Lenreactiv, Rossiya), Analitik tozalikdagi geksan, toluol, etanol va izopropil spirti (Reahim, Rossiya).

ZnSe/ZnS kvant nuqtalarini sintez qilish. ZnSe/ZnS nanokristallari inert azot muhitida kolloid sintez usuli bilan olindi (1-rasm). Uch boshli kolbaga rux atsetati, selen kukuni va olein kislotasi (ODE erituvchida) solindi. Aralashma 120°C da vakuum ostida degazatsiya qilindi. So'ngra N₂ muhitiga o'tkazilib, harorat 240°C gacha ko'tarildi. Ushbu haroratda prekursorlar kiritilib, Zn:Se nisbati nazorat qilindi. ZnSe yadrolari olingandan so'ng, reaksiya aralashmasi harorati 160°C ga tushirildi va unga rux atsetati hamda DDT (oltingugurt manbai) tomchilab qo'shildi. Qobiqning bir tekis o'sishi uchun harorat yana 220°C gacha ko'tarilib, 45 daqiqa davomida termostatlandi.

Uglerod kvant nuqtalarini (CKN) sintez qilish. Limon kislotasi va etilendiamin (1:1 molyar nisbatda) 20 ml distillangan suvda eritildi. Eritma teflon qoplamali avtoklavga joylashtirilib, 180°C haroratda 6 soat davomida qizdirildi. Olingan eritma xona haroratigacha sovutilib, 0.22 mkm filtdan o'tkazildi va dializ membranasi yordamida ortiqcha prekursorlardan tozalandi.

Gibril nanokompozitlarni tayyorlash. Gibril tizimni olish uchun ZnSe/ZnS kvant nuqtalarining toluoldagi eritmasi va CKNlarning etanol/suvdagi eritmasi 1:1, 1:3, 1:5 massaviy nisbatlarda aralashtirildi. Aralashma ultratovushli vannada 30 daqiqa davomida gomogenlashtirildi. Faza chegarasidagi o'zaro ta'sirni kuchaytirish uchun tizim 40°C haroratda 2 soat davomida doimiy aralashtirildi.



1-rasm. ZnSe/ZnS/CKN gibril nanomateriallarini sintez qilishning texnologik sxemasi

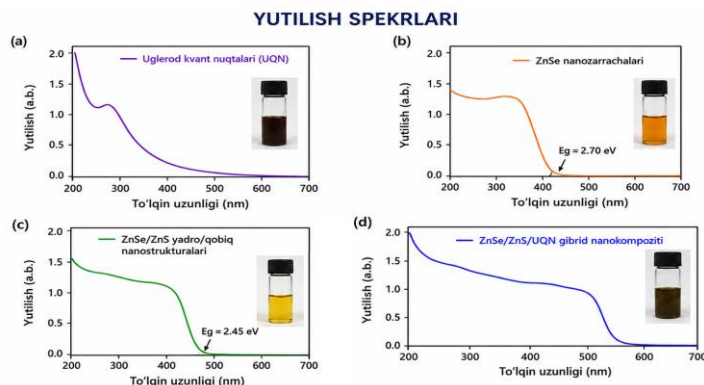
Optik xossalar: Yutilish spektrlari "Perkin Elmer LAMBDA 35" spektrofotometrida, fotolyuminescentiya (PL) spektrlari esa "Cary Eclipse" spektrofotometrida (Excitation = 365 nm) xona haroratida qayd etildi.

Tuzilish tahlili: Namunalarning funksional guruhlari "Perkin Elmer Spectrum One" FTIR spektrometrida 400-4000 cm⁻¹ diapazonda o'rganildi.

Morfologiya: Zarrachalarning o'lchami va dispersiyalanishi dinamik yorug'lik sochish (DLS) va TEM (trasmission elektron mikroskopiya) usullari bilan baholandi.

Natijalar muhokamasi. Olingan nanozarrachalarning eritmasining UB-Vis yutilish spektri keltirilgan (2a-rasm). Spektrda 270 nm atrofida birinchi yutilish cho'qqisi va 330 nm atrofida sezilarli "yelka" kuzatildi. 270 nm dagi cho'qqi CKN tarkibidagi aromatik (C=C) bog'lanishlar va $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlariga mos keladi. 330 nm dagi yelka esa CKN sirtida mavjud bo'lgan turli funksional guruhlarning (masalan, C=O karbonil yoki C-OH gidroksil guruhlari) bilan bog'liq $n \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlari bilan izohlanadi. Bu CKNlarning sirti samarali funksionallashtirilganligini va ularning optik xossalari sirt holatlariga bog'liqligini ko'rsatadi. Spektrning 400 nm dan keyin yutilishning sezilarli darajada kamayishi CKNlarning ko'rinadigan spektrda yuqori shaffoflikka ega ekanligini bildiradi. 2b-rasmda sof ZnSe nanozarrachalarining yutilish spektri aks etgan. Spektrda 460 nm atrofida aniq yutilish qirasi kuzatildi. Ushbu yutilish qirasi yordamida ZnSe nanozarrachalarining taqiqlangan energetik hudud kengligi 2.70 eV deb hisoblangan. Ma'lumki, hajmiy ZnSe materialining taqiqlangan energetik hudud kengligi taxminan 2.70 eV ni tashkil etadi. Bu shuni ko'rsatadiki, sintez qilingan ZnSe nanozarrachalarining o'lchami Bor eksiton radiusidan sezilarli darajada kichik emas, ya'ni kvant cheklanish effekti juda kuchli emas. Eritmaning to'q sariq rangda ekanligi 2d-rasmda ZnSe yadrosini ZnS qobig'i bilan qoplash natijasida olingan ZnSe/ZnS nanostrukturalarining yutilish spektri keltirilgan. Bu spektrda yutilish qirasi 490 nm ga

siljigan bo'lib, bu uning taqiqlangan energetik hudud kengligi energiyasi 2.45 eV gacha qisqartirganligini ko'rsatdi. ZnS qobig'ining o'sishi ZnSe yadrosi o'lchamining biroz ortishiga olib kelishi mumkin, bu esa taqiqlangan energetik hudud kengligi qisqarishiga sabab bo'ladi. Shuningdek, qobiq yadroni passivatsiyalaganligi sababli, sirtqi energetik nuqsonlar kamayadi, ammo spektrning umumiy shakli ZnSe ga o'xshash bo'lib qoladi. Eritmaning och sariq rangda ekanligi ham optik xossalari o'zgarishini tasdiqlaydi. 2c-rasmda ZnSe/ZnS va CKNni birlashtirish natijasida olingan gibrid nanokompozitning yutilish spektri ko'rsatilgan. Bu spektr murakkab ko'rinishga ega bo'lib, CKN ning 270 nm atrofidagi cho'qqisi va ZnSe/ZnS ning 490 nm atrofidagi yutilish qirasi birgalikda namoyon bo'ladi. Kompozitda yutilish spektrining 200 nm dan 500 nm gacha bo'lgan keng diapazonda yuqori intensivlikda ekanligi har ikki komponentning yorug'likni yutish qobiliyatini aks ettiradi. Bu holat kompozitning quyosh energiyasini yutish samaradorligini oshirishi mumkinligini taxmin qilish imkonini beradi. Eritmaning to'q jigarrang tusga kirishi CKN ning to'qroq rangi va ZnSe/ZnS ning och sariq rangining aralashmasi natijasidir.



2-rasm. Olingan CKN (2a-rasm), ZnSe (1b-rasm), ZnSe/ZnS (2c-rasm) va ZnSe/ZnS/CKN gibrid nanokompozitlarning yutilish spektrlari

3a-rasmda CKNlarning fotoluminesstsiya spektri tasvirlangan. Spektrda 450 nm atrofida birinchi lyuminesstsiya cho'qqisi kuzatildi. CKNlarning ko'k sohada nur taratishi ularning sirt funksional guruhlari va yadro tarkibidagi sp^2 gibridlangan uglerod fragmentlari bilan bog'liqdir. Ushbu cho'qqining kengligi CKN tarkibida o'lcham va sirt holatlarining geterogen taqsimlanganligidan dalolat beradi. 3b-rasmda ZnSe nanozarrachalarining lyuminesstsiya spektri keltirilgan. Bu spektrda 580 nm atrofida yagona va nisbatan past intensivlikdagi cho'qqi ko'rindi. ZnSe ning ko'rinadigan spektrning sariq-qizil sohasida nur taratishi sirtqi energetik nuqsonlar va ularning nurlanishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin. Sof ZnSe ning kvant unumi nisbatan past ekanligi sirt nuqsonlari sonining ko'pligini tasdiqlaydi. 3c-rasmda ZnSe/ZnS "yadro/qobiq" nanostrukturallari (yashil rangda) va ZnSe/ZnS/CKN gibrid nanokompozitining (ko'k rangda) PL spektrlari solishtirib berilgan. Ushbu spektrda 550 nm atrofida yuqori intensivlikdagi cho'qqi kuzatiladi. ZnS qobig'ining o'stirilishi ZnSe yadrosidagi sirt nuqsonlarini samarali passivatsiyalaganligi sababli lyuminesstsiya intensivligi ZnSe ga nisbatan sezilarli darajada (3b-rasmdagi 580 nm cho'qqiga nisbatan) ortgan. Emissiya cho'qqisining biroz ko'k sohaga siljishi (580 nm dan 550 nm ga) qobiq hosil bo'lishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin. Gibrid kompozitning PL spektrida 590 nm atrofida yana bir cho'qqi paydo bo'lgan bo'lib, uning intensivligi ZnSe/ZnS nanostrukturasi o'zidan ham yuqoriroqdir. Bu holat CKN va ZnSe/ZnS o'rtasidagi rezonansli energiya uzatilishi jarayoni sodir bo'lishidan dalolat beradi. CKN donor vazifasini bajarib, o'zining yutilgan energiyasini ZnSe/ZnS (akseptor) ga uzatadi. Natijada ZnSe/ZnS ning lyuminesstsiyasi kuchaydi. Lyuminesstsiya cho'qqisining 550 nm dan 590 nm ga siljishi esa CKN bilan o'zaro ta'sir natijasida yuzaga kelgan yangi sirt holatlari yoki kompozitning umumiy kvant cheklanishi o'zgarishidan dalolat berishi mumkin. Ushbu keng spektrli lyuminesstsiya oq yorug'lik hosil qilish uchun potentsial imkoniyatlarni ko'rsatdi.



3-rasm. CKN (3a-rasm), ZnSe nanozarrachalari (3b-rasm) va ZnSe/ZnS/CKN (3c-rasm) gibrid nanokompozitlarning lyuminesstsiya spektrlari

Sintez qilingan nanotizimlarning geometrik o'lchami, eritmadagi gidrodinamik diametri, polidispersligi va morfologiyasi dinamik yorug'lik sochish (DLS) hamda transmission elektron mikroskopiya (TEM) usullari yordamida har tomonlama tadqiq qilindi. DLS usuli zarrachalarning eritmadagi solvatlangan (gidrodinamik) o'lchamini ko'rsatsa, TEM mikrosuratlar ularning quruq holatdagi haqiqiy kristallik yadrosining o'lchamini belgilaydi.

UQN eritmasining DLS spektri o'ta tor va simmetrik monomodal taqsimot egri chizig'iga ega bo'lib, o'rtacha gidrodinamik diametri 12.4 ± 3.1 nm ni tashkil etdi. Polidisperslik indeksining ($PDI = 0.21$) pastligi tizimning monodispers tabiatini tasdiqlaydi. TEM mikrosuratlar CKNlarning sferik shaklga va yuqori darajadagi bir jinslilikka ega ekanligini ko'rsatdi. Gistogramma tahliliga ko'ra, zarrachalarning o'rtacha fizik o'lchami 12.1 ± 2.9 nm ga teng. Gidrodinamik o'lcham (12.4 nm) va TEM o'lchamining (12.1

nm) deyarli tengligi CKN sirtida gidratatsiya (solvatlanish) qobig'ining o'ta yupqa ekanligini hamda zarrachalararo sterik to'siqlar minimal bo'lsada, ularning sirt zaryadi barqaror dispersiyani ta'minlayotganini ko'rsatadi.

ZnSe yadrolarining o'rtacha gidrodinamik o'lchami 24.7 ± 5.6 nm ga teng ($PDI = 0.19$). Mikrosuratlarda ZnSe zarrachalari sferik va bir-biri bilan fizikaviy bog'lanmagan (yaxshi barqarorlashgan) holatda ekanligi ko'rindi. Statistik gistogramma bo'yicha o'rtacha geometrik o'lcham 25.3 ± 5.2 nm ni tashkil etdi. Ushbu namuna uchun ham DLS va TEM o'lchamlari mukammal darajada o'zaro mos keladi. Bu holat ZnSe sirtidagi olein kislotasi ligandlarining erituvchida zich zich joylashuvga ega ekanligini ko'rsatdi. ZnSS qobig'i o'stirilgandan so'ng, gidrodinamik o'lcham mos ravishda 34.6 ± 6.8 nm gacha ortgan ($PDI = 0.18$). TEM tasvirlarida zarrachalar o'lchamining yaqqol yiriklashgani ko'rinadi va o'rtacha fizik o'lcham 33.8 ± 6.1 nm ga yetgan. Gistogramma taqsimoti 15 nm dan 60 nm gacha kengaygan. ZnSe yadrosi (25.3 nm) va ZnSe/ZnS yadro/qobiq (33.8 nm) o'lchamlari farqiga ko'ra, o'stirilgan ZnS qobig'ining o'rtacha qalinligi (δ) quyidagicha hisoblandi:

$$\delta = \frac{D_{\left(\frac{yadro}{qobiq}\right)} - D_{(yadro)}}{2} = \frac{33.8 - 25.3}{2} = 4.25 \text{ nm}$$

Xulosa. Ushbu ishda limon kislotasi asosidagi amorf va uglerod nuqtalarining strukturaviy va optik xususiyatlari 180 dan 320 °C gacha bo'lgan sintez haroratida olingan va o'rganilgan. Atom kuchlari spektroskopiyasidan foydalanish dializ jarayonidan oldin va keyin (2.4 ± 0.8) amorf va uglerod nuqtalarining o'lchamlarini olish imkonini berdi. g-C3N4/CdZnS kompozitining uglerod nuqtalarini sintez qilish orqali yaxshilangan fotokatalitik xususiyatlarga ega fotokatalizatorni olishning samarali usuli muvaffaqiyatli ishlab chiqildi.

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

ADABIYOTLAR

1. Hong J. et al. Mesoporous carbon nitride with in situ sulfur doping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – T. 22. – №. 30. – C. 15006-15012.
2. Gill R., Zayats M., Willner I. Semiconductor quantum dots for bioanalysis //Angewandte Chemie International Edition. – 2008. – T. 47. – №. 40. – C. 7602-7625.
3. 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.
4. 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.
5. Reiss P., Protiere M., Li L. Core/shell semiconductor nanocrystals //small. – 2009. – T. 5. – №. 2. – C. 154-168
6. Sobirova F., Ishankulov A., Khalilov K. Synthesis, modification, and physicochemical properties of carbon quantum dots //Advanced Materials for Optics and Photonics: Chemistry and Engineering Perspectives (AMOP 2025). – 2025. – T. 14014. – C. 407-411.
7. Berdimurodov E., Ishankulov A.F.. Sustainable Carbon Quantum Dots: Green Synthesis, Photophysics, and Advanced Sensing Architectures for Food Safety //Sensors and Actuators A: Physical. – 2026. – C. 118365.