

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ PhD.03/30.12.2020.К.02.05
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДА БИР МАРТАЛИК
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ҚОЗОН МИЛЛИЙ ТАДҚИҚОТ ТЕХНОЛОГИЯ УНИВЕРСИТЕТИ**

ИШАНКУЛОВ АЛИШЕР ФАРМОНОВИЧ

**ТИОЛ СТАБИЛИЗАТОРЛАР БИЛАН МОДИФИКАЦИЯЛАНГАН
ГИБРИД CdSe/ZnS КВАНТ НУҚТАЛАР СИНТЕЗИ ВА ОПТИК-
ЎЛЧАМ ХОССАЛАРИ**

**02.00.04 – Физик кимё ва 02.00.12 – Нанокимё, нанофизика ва
нанотехнология (кимё фанлари)**

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PHD) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Самарқанд – 2022

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)

Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Ишанкулов Алишер Фармонович

Тиол стабилизаторлар билан модификацияланган гибрид CdSe/ZnS квант нуқталар синтези ва оптик-ўлчам хоссалари..... 3

Ишанкулов Алишер Фармонович

Синтез и размерно-оптические свойства гибридных квантовых точек CdSe/ZnS модифицированные тиольными стабилизаторами..... 21

Ishankulov Alisher Farmonovich

Synthesis and optical-dimensional characteristics of hybrid CdSe/ZnS quantum dots modified with thiol-stabilizers..... 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 42

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ PhD.03/30.12.2020.К.02.05
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДА БИР МАРТАЛИК
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ҚОЗОН МИЛЛИЙ ТАДҚИҚОТ ТЕХНОЛОГИЯ УНИВЕРСИТЕТИ**

ИШАНКУЛОВ АЛИШЕР ФАРМОНОВИЧ

**ТИОЛ СТАБИЛИЗАТОРЛАР БИЛАН МОДИФИКАЦИЯЛАНГАН
ГИБРИД CdSe/ZnS КВАНТ НУҚТАЛАР СИНТЕЗИ ВА ОПТИК-
ЎЛЧАМ ХОССАЛАРИ**

**02.00.04 – Физик кимё ва 02.00.12 – Нанокимё, нанофизика ва
нанотехнология (кимё фанлари)**

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Самарқанд – 2022

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2021.1.PhD/K362 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Самарқанд давлат университети ва Қозон миллий тадқиқот технология университети бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (www.samdu.uz) ва «ZiyoNET» ахборот-таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

| | |
|----------------------------|---|
| Илмий раҳбарлар: | Мухаммадиев Нурали Қурбоналиевич кимё фанлари доктори, профессор Галяметдинов Юрий Геннадьевич кимё фанлари доктори, профессор |
| Расмий оппонентлар: | Рўзимуродов Олим Нарбекович кимё фанлари доктори, профессор Сидиков Абдужалол кимё фанлари доктори, профессор |
| Етакчи ташкилот: | Ўзбекистон миллий университети |

Диссертация химояси Самарқанд давлат университети хузуридаги PhD.03/30.12.2019.K.02.05 рақамли илмий кенгаш асосидаги бир марталик илмий кенгашнинг 2022 йил “31” январь соат 13-00 даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 140104, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15-уй, физика-кимё биноси, 3-қават, 305 хона. Тел.: (+99866) 239-11-40; факс: (+99866) 239-11-40; E-mail: devonxona@samdu.uz).

Диссертация билан Самарқанд давлат университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (9 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 140104, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15-уй, Ахборот-ресурс маркази. Тел.: (+99866) 239-11-51), E-mail: m_nasrullaeva@mail.ru.

Диссертация автореферати 2022 йил «20» 01 куни тарқатилди.
(2022 йил «19» январьдаги 12 - рақамли реестр баённомаси).



Насимов А.М.
Илмий даражалар берувчи бир марталик илмий кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

Сайиткулов Ш.М.
Илмий даражалар берувчи бир марталик илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.н., доцент

Нормахматов Р.
Илмий даражалар берувчи бир марталик илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, т.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда яримўтказгичли нанокристаллар ёки квант нуқталарга асосланган материаллар қуёш батареялари учун фотоэлементлар, оптоэлектрониканинг янги авлод ёруғлик диодлари, турли сенсор ва дисплейлар, лазерли муҳитлар асосини ҳосил қилишда ҳамда тиббиётда биобелгилар ва даволаш тадбирларида дори воситаларини манзилли етказишда ҳамда бошқа соҳаларда кенг қўлланилганлиги учун уларга эътибор йилдан-йилга ортиб бормоқда. Уларнинг қўлланилиш имкониятларини ошириш, янги таркиб ва композитдаги квант нуқталарга асосланган материалларни олиш бўйича тадқиқотлар жадал олиб борилмоқда.

Жаҳонда квант нуқталарнинг олиниши, оптик-ўлчам хоссаларини ўрганиш ва қўлланилиш имкониятларини тадқиқ этиш бўйича бир қатор ишлар амалга оширилган. Жумладан, тизимлаштирилган матрицали муҳитлар (цеолитлар, молекуляр элактар), микроэмульсия мицеллалари, геллар, полимерлар, шиша ва суюқ кристаллар олинган. Уларнинг ўлчам параметрларини текшириш бўйича муҳим натижаларга эришилган. Металлар халкогенидлари асосидаги нанокристаллар, хусусан люминесценция хоссасига эга бўлган ва юқори оптик ҳамда кимёвий барқарорликни намоён қиладиган CdSe ёки “ядро/қобик” тизимли CdSe/ZnS квант нуқталар мукамал ўрганилган. Шу билан бир қаторда квант нуқталарнинг барқарорлигини таъминлаш, оптик хоссаларини барқарорлаштиришда ўлчам монодисперслигини сақлаш, ядро сиртида қобикларнинг ҳосил қилиниши, гидрофоб лигандларни гидрофилларига алмаштириш назарий ва амалий аҳамиятга эга бўлган долзарб муаммолардан биридир.

Республикамизда квант нуқталар ва уларнинг турли композитларини олишнинг янги усулларини ишлаб чиқиш, мавжудларини такомиллаштириш ҳамда уларнинг оптик-ўлчам характеристикаларини тадқиқ этиш бўйича илмий-тадқиқотларга алоҳида эътибор қаратилиб, муайян натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ «маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш, принципадан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш, шу асосда ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлаш» бўйича муҳим вазифалар белгилаб берилган. Шу боис наноматериаллар, квант нуқталар жумладан, CdSe ёки “ядро/қобик” тизимли CdSe/ZnS квант нуқталар синтезининг замонавий усулларини яратиш, уларнинг монодисперслиги ва барқарорлигини таъминлаш, оптик-ўлчам хоссаларини бошқариш, ядро сиртида қобикларнинг ҳосил қилиниши, гидрофоб лигандларни гидрофилларига алмаштириш бўйича олиб бориладиган тадқиқотлар ўта муҳим аҳамият касб этади.

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги Фармони.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги Фармони, 2017 йил 29 августдаги ПҚ-3246-сон “Кимё саноати ташкилотларининг экспорт-импорт фаолиятини такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”, 2018 йил 17 январдаги ПҚ-3479-сон “Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хомашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида” ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон “Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги ҳамда 2021 йил ноябрдаги қарорлари ҳамда бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ҳамда ривожланишнинг VII «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Адабиётлар таҳлили шуни кўрсатдики, дунёнинг барча ривожланган мамлакатларида ўтган асрнинг 90-йилларидан бошлаб молекуляр-нурли эпитақсия усулида квант нуқталарини олишнинг физик-кимёвий усулларини ишлаб чиқишга йўналтирилган тизимли тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Квант нуқталарини олишнинг оддий ва жуда самарали юқори температурали коллоид синтез номли кимёвий усули Муррай, Норрис ва Бавенди каби олимлар номлари билан боғлиқ. Бу борада V.Y. Gak, S.B. Brichkin, V.F. Razumov, O. Chen J. Zhao, V.P. Chauhan, J. Cui, C.Wong, D.K. Haggisлар ҳам катта ҳисса қўшдилар. Россияда Р.Р. Шамилов, А.А. Нугаева, Д.Н. Чаусов, В.В. Беляев, Ю.Г. Галяметдинов ва бошқаларнинг хизматлари салмоқли бўлиб, квант нуқталарни синтез қилиш усулларини ишлаб чиқиш билан бир қаторда янги композит материалларни яратиш, нанозаррачаларни бошқариладиган (назорат қилинадиган) воситалар тизимига киритиш каби соҳаларда ҳам илмий изланишлар олиб боришган.

Ўзбекистонда мазкур йўналиш ривожига ҳисса қўшаётган профессорлар сифатида А.Саримсаков, О.Н.Рўзимуродов, Ҳ.И.Ақбаров, Н.Каттаев, Н.Қ.Мухаммадиев, Қ.Ф.Халилов ва бошқаларни таъкидлаш мумкин. Квант нуқталар синтез усуларини ўрганиш, оптик-ўлчам кўрсаткичларни таҳлил қилиш, турли қўшимчалардан тозалаш каби муаммоларни ҳал этишга қаратилган илмий изланишларни ўзбек олимлари ҳам олиб боришмоқда.

Лекин бугунги кунгача монодисперс ўлчамли ва юқори люминесцент квант унумли барқарор квант нуқталарни синтез қилиш, улар сиртини модификациялаш ҳамда синтез усулларини излаб топиш борасида етарлича тадқиқотлар бажарилмаган.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим муассасаси илмий тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Самарқанд давлат университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг №ОТ-Ф7-83 “Хроматографик жараёнларни моделлаш,

мақбуллаш ва “Ушланиш катталиклари - хоссалари” ўзаро боғлиқликларни ўрганиш ва уларни нанохроматографияда қўлланилиши” мавзусидаги фундаментал (2017-2020) лойиҳаси ҳамда Россия Федерацияси Қозон миллий тадқиқотлар технология университети билан ҳамкорлик шартномаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади тиол стабилизаторлари билан модификацияланган гибрид CdSe/ZnS квант нуқталарни люминесцент-спектрал хоссаларининг ўлчамга боғлиқлигини асослашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

коллоид муҳитда CdSe квант нуқталарини синтез қилиш ва оптик-ўлчам хоссаларини аниқлаш;

гибрид CdSe/ZnS “ядро-қобик” тизимли квант нуқталарни синтез қилиш ҳамда уларнинг ютилиш, люминесцент-флуорисцент спектрларини таҳлил қилиш;

гибрид CdSe/ZnS квант нуқталарни турли стабилизаторлар иштирокида модификациялашни тадқиқ этиш;

CdSe, гибрид CdSe/ZnS, ҳамда “CdSe/ZnS + стабилизатор” дан иборат квант нуқталар кластерларини квант-кимёвий баҳолаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида CdSe ва гибрид CdSe/ZnS квант нуқталари ҳамда турли тиол гуруҳ сақлаган стабилизаторлар олинган.

Тадқиқотнинг предмети. CdSe, гибрид CdSe/ZnS ҳамда турли тиол гуруҳ сақлаган стабилизаторлар билан барқарорлаштирилган квант нуқталарнинг оптик-ўлчам хоссалари ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда спектрофотометрия, спектрофлуориметрия, ИҚ-спектроскопия, трансмиссион электрон микроскопия ва квант-кимёвий ҳисоблаш усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги:

илк бор тиол гуруҳи сақлаган додекантиол-1, меркаптопропион кислотаси, L-цистеин, додецил дигидролипоат кислота эфири билан барқарорлаштирилган гибрид “ядро-қобик” тизимли CdSe/ZnS квант нуқталари модификациялаштирилган;

квант нуқталар ва улар кластерлари ютилиш, люминесцент ҳамда флуоресцент спектрларининг заррача ўлчам параметрларига юқори корреляцион боғлиқликда эканлиги аниқланган;

гибрид тизимли CdSe/ZnS квант нуқталарида олеин кислотанинг бошқа барқарорлаштирувчиларга алмаштирилиши квант унуми қуйидаги қаторда ошиб бориши (меркаптопропион кислота → L-цистеин → додецил дигидролипоат кислота эфири → додекантиол → триоктилфосфин) аниқланган;

илк бор CdSe, CdSe/ZnS ва “CdSe/ZnS+стабилизатор” тизимли квант нуқталар кластерларининг барқарорлиги ҳамда оптик хоссалари квант-кимёвий жиҳатдан баҳоланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

CdSe, CdSe/ZnS ва “CdSe/ZnS+стабилизатор” тизимли квант нуқталар синтези ва уларни модификациялаш услублари ишлаб чиқилган;

CdSe асосида гибрид квант нуқталар синтезининг мақбул шароитлари аниқланган ва улар асосида “CdSe/ZnS+стабилизатор” системалари синтез қилинган;

CdSe асосида олинган гибрид квант нуқталарнинг оптик-ўлчам характеристикалари бўйича олинган маълумотлар уларнинг люминесцент хоссаларини башоратлашда қўлланилган;

ютилиш ва флуоресценция спектрларини ҳамда нанозаррачалар физик-кимёвий хусусиятларини ўрганишда олинган натижалар бўёқлар–протеин комплексларини тадқиқ этишда фойдаланилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Олинган илмий натижалар ва хулосалар замонавий спектрофотометрик, спектрофлуориметрик, ИҚ-спектроскопик, трансмиссион электрон микроскопия, квант-кимёвий ҳисоблаш усулларига асосланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти гибрид “ядро-қобик” тизимли CdSe/ZnS квант нуқталарни модификациялаш, уларни квант-кимёвий нуқтаи назардан асослаш, CdSe, CdSe/ZnS ва “CdSe/ZnS+стабилизатор” тизимли квант нуқталарнинг ўлчам-оптик хоссалари бўйича маълумотларни бойитилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти CdSe, CdSe/ZnS ва “CdSe/ZnS+стабилизатор” тизимли квант нуқталарининг синтези ва уларни модификациялаш услубларининг ишлаб чиқилганлиги, синтез мақбул шароитларининг аниқланганлиги, гидрофоб коллоид тизимлардан гидрофиль тизимларга ўтишда ютилиш ва флуоресценция спектрларининг физик-кимёвий хусусиятларини таҳлил қилишда фойдаланилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши:

Тиол стабилизаторлар билан модификацияланган гибрид CdSe/ZnS квант нуқталар синтези ва оптик-ўлчам хоссалари бўйича олинган илмий натижалар асосида:

CdSe/ZnS квант нуқталарнинг оптик-ўлчам хоссалари №ОТ-Ф2-30 “Органик бўёқларнинг биологик объектлар ва металл нанозаррачалари билан комплексларининг фотоникаси” мавзусидаги илмий лойиҳада металл нанозаррачаларининг органик бўёқлар билан комплексларини аниқлашда фойдаланилган (Самарқанд давлат университетининг 2021 йил 8 ноябрдаги 10-4434-сон маълумотномаси). Натижада, металл нанозаррачаларининг органик бўёқлар билан кластерларини олиш ва уларнинг оптик-ўлчам хоссаларини аниқлаш имконини берган;

“CdSe/ZnS+стабилизатор квант нуқталари ёрдамида оқава сувлар таркибида синтетик бўёқларни идентификациялаш” усули “АНМАД ISROIL TEX” МЧЖ Ўзбекистон-Хитой қўшма корхонасида амалиётга жорий этилган (“АНМАД ISROIL TEX” МЧЖ Ўзбекистон-Хитой қўшма корхонасининг 2021 йил 26 августдаги 54-сон маълумотномаси). Натижада, оқава сувлар таркибидаги синтетик бўёқлар миқдорини мониторинг қилиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 25 та, жумладан 16 та халқаро ва 9 та республика илмий-амалий анжуманларда муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 36 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 5 та мақола, жумладан, 2 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, 4 та боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 109 бетни ташкил этади.

Миннаддорчилик. Муаллиф Қозон миллий тадқиқот университети физик ва коллоид кимё кафедраси доценти, к.ф.н. Р.Р. Шамиловга ва Самарқанд давлат университети физик ва коллоид кимё кафедраси доценти, к.ф.н. Қ. Ф. Халиловларга диссертация ишини бажариш давомида кўрсатган илмий-услубий ёрдами учун миннатдорчилик билдиради.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг биринчи боби “**Квант нуқталарининг олиниши ва синтездан кейинги қайта ишлаш усуллари**” бўйича адабиётлар шарҳига бағишланган бўлиб, унда квант нуқталарини олишнинг физикавий усуллари, коллоид квант нуқталарни олишнинг кимёвий усуллари, коллоид квант нуқталарнинг мицелляр синтези, коллоид квант нуқталарни юқори температурали синтези, гидрофиль қобикли квант нуқталар, гидрофоб лигандларни гидрофильга алмаштириш усули, квант нуқталарнинг спектраль-люминесцент хоссалари, коллоид квант нуқталарни қўлланилиш истиқболлари, *CdSe* квант нуқталарининг структур ва электрон хоссаларини квант-кимёвий баҳолаш бўйича илмий материаллар атрофлича таҳлил этилган, диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати ҳақида хулосалар асосланган.

Диссертациянинг II боби “**Тадқиқот объектлари, усуллари ва синтези**”га бағишланган бўлиб, унда реактивлар ва материаллар, тадқиқот усуллари, *CdSe* квант нуқта ядросининг синтези, “ядро/қобик” типдаги гибрид *CdSe/ZnS* квант нуқталар синтези, гибрид квант нуқталарни модификациялаш, юқори ҳароратли триоктилфосфин стабилизатори билан

модификацияланган гибрид CdSe/ZnS КНлар синтези, нанокристалларнинг квант унумини ҳисоблаш бўйича маълумотлар ўрин олган.

Диссертациянинг III боби “**CdSe квант нуқталарини молекуляр моделлаш**”га бағишланган бўлиб, унда Cd_nSe_n ($n=3\div 20$) кластерларини молекуляр моделлаштириш, турли стабилизаторлар билан модификацияланган $(CdSe)_{17}$ кластерининг энергетик ҳарактеристикалари, $(CdSe/ZnS)_{17}$ кластерларининг таъқиқланган ҳудуд энергетикасини ўрганиш ҳақидаги маълумотлар берилган.

CdSe квант нуқталарининг оптоэлектрик хоссалари уларнинг ўлчамига боғлиқлиги люминесценция спектрининг кўриш диапазони соҳасида эканлиги молекуляр моделлаш имконини беради. Тадқиқотнинг мақсадидан келиб чиққан ҳолда объект сифатида Cd_nSe_n ($n=3\div 20$) кластерлари олиниб, уларнинг органик стабилизатор молекуласи билан ҳосил қилган системаларининг молекуляр моделлаш механизми қараб чиқилди.

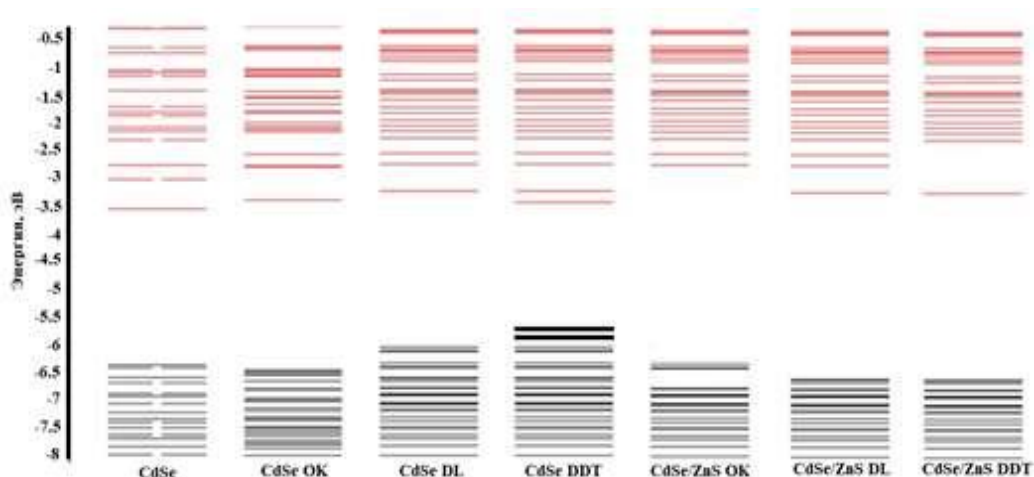
Cd_nSe_n кластери учун n нинг қиймати 3 дан 20 гача ўзгартирилиб дастурий ҳисоблашлар амалга оширилди. Валент $E(HOMO)$ ва ўтказиш $E(LUMO)$ ҳудудлари ўртасидаги “электрон-тирқиш” жуфтлиги энергетик даража фарқи $n=17$ бўлгунча ошиб боргани кузатилди. Мазкур фарқнинг ошиши “электрон–тирқиш” жуфтлиги энергетик даражасининг ошишига олиб келади. Натижада таъқиқланган зонада электроннинг ҳаракатланиш имконияти ошади ҳамда мос равишда жараён люминесценциясининг интенсивлигини, яъни квант унумини оширади. Шу нуқтаи назардан текширилган кластерлардан $(CdSe)_{17}$ таркибли заррача энг катта энергетик даражага, E_g га эга бўлиб, унда квант унуми нисбатан юқори бўлиши аниқланди. Шунинг учун ҳам кейинги текширишлар ва ҳисоблашлар айнан $(CdSe)_{17}$ кластери билан амалга оширилди.

HOMO ва LUMO Cd-Se тизимли молекуляр орбиталларида ўтказиш зонаси (CB) ва валент зонаси (VB) айнан Cd ва Se атомларидан шаклланган турли стабилизаторли кластерларнинг электрон хоссалари улар учун хос бўлган электрон спектрларини таҳлил қилиш усулида ўрганилди. Ҳисоблашлар натижалари “электрон тирқиш” жуфтлиги E_g HOMO ва LUMO энергетик сатҳлари

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

ўртасидаги ҳудудга мос келади (1-расм).

Ҳисоблашлар стабилизатор молекулалари билан қопланган $(CdSe)_{17}$ кластерларнинг комплексларида мақбуллаштирилган энергия кўрсаткичи стабилизаторсиз Cd-Se боғларидан унча фарқ қилмаслигини кўрсатди. Органик молекуланинг иштироки боғни узайтиришга ва электрон булут зичлигининг Cd-Se боғига яқин томонга силжишга олиб келади. Cd-Se боғининг узунлиги олеин кислота билан 2,698 Å, додекантиол билан 2,702 Å, додецилдигидро липоат кислота эфири билан 2,778 Å, цестеин билан 2,633 Å, меркаптопропион кислота билан 2,675 Å ни ташкил этади (1-жадвал).



1-расм. Турли стабилизаторли кластерларнинг таъқиқланган зона кенглиги ва НОМО-ЛОМО молекуляр орбиталларнинг энергетик даражаси

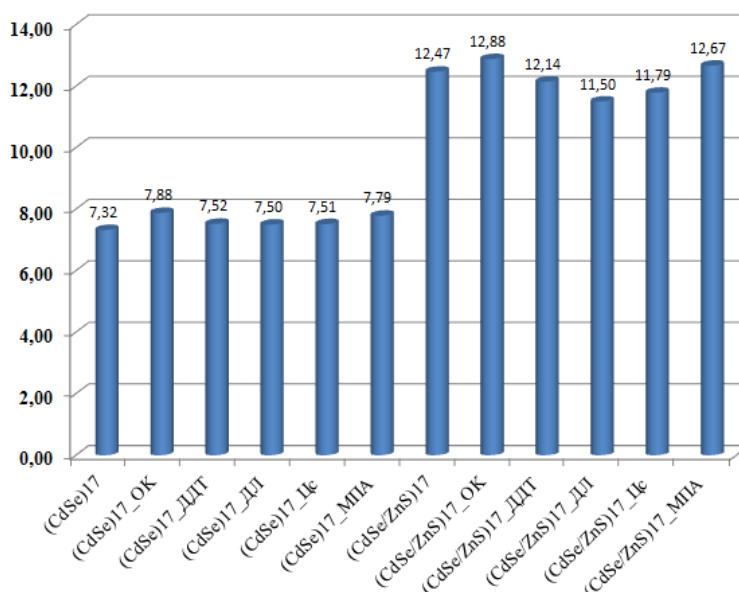
1-жадвал

Турли стабилизаторли $(\text{CdSe})_{17}$ кластеридаги Cd-Se боғ узунлиги ва электрон булути зичлиги

| Стабилизатор | Cd-Se боғ узунлиги Å | Электрон булути зичлиги |
|-------------------------------------|----------------------|-------------------------|
| Олеин кислота | 2,698 | 1,1789 |
| Додекантиол | 2,702 | 1,0932 |
| Додецилдигидро липоат кислота эфири | 2,778 | 1,7265 |
| Цестеин | 2,633 | 0,94256 |
| Меркаптопропион кислота | 2,675 | 1,0012 |

Таърибаларда квант нуқталар стабилизаторлар билан барқарорлаштирилганда улар сиртининг ҳолатига таъсир этиши кузатилади. Бу жараён квант нуқтанинг “электрон – тиркиш” жуфтлик энергетик ҳудуд (зона) кенглигининг қисман ўзгартиришига олиб келади. Олинган натижалар 2-расмда келтирилган. $(\text{CdSe})_{17}$ кластер сиртини ZnS билан қоплаш натижасида таъқиқланган ҳудуд энергияси 7,3217 эВ дан 12,4696 эВ гача, турли органик бирикмалар билан барқарорлаштириш эса энергия қийматини 12,4696 эВ дан 12,8791 эВ гача ошишига олиб келганлиги аниқланди.

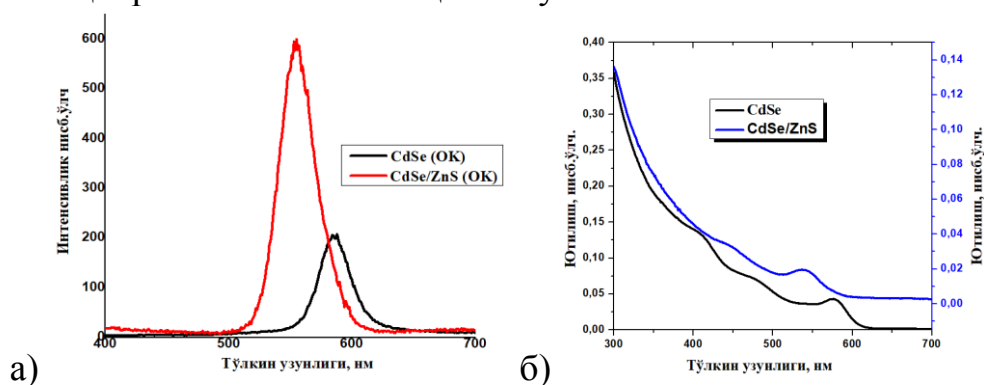
2-расм. $(\text{CdSe})_{17}$ асосидаги квант нуқталар сирти турли стабилизаторлар билан қопланганда “электрон – тиркиш” жуфтлик энергетик даражасининг ўзгариши



2-расмда келтирилган маълумотлардан стабилизатор молекуласи квант нуқталарнинг оптоэлектрик хоссалари, жумладан “электрон – тирқиш” жуфтликнинг энергетик хоссаларига катта таъсир кўрсатишини изоҳлаш мумкин. Шунинг учун $(\text{CdSe})_{17}$ квант нуқталарининг қобиксиз ва ZnS билан қопланган ҳолатдаги турли органик бирикмалар билан ҳосил қилган тизимларини ҳисоблаш ишлари амалга оширилди. Бунда органик бирикма молекуласининг кластерга нисбатан сони ва ўзаро жойлашуви ҳам ўзгартирилди.

Диссертациянинг IV боби “**CdSe асосидаги квант нуқталарнинг оптик-ўлчам хоссалари**” га бағишланган бўлиб, унда коллоид эритмали CdSe ҳамда “ядро/қобик” тизимли гибрид CdSe/ZnS квант нуқталарининг ютилиш ва люминесценция, флуоресценция спектрлари таҳлили, квант унуми ва оптик-ўлчам хоссалари муҳокама қилинган. Квант нуқталарни модификациялаш жараёнида, хусусан триоктилфосфин стабилизатори билан барқарорлаштирилган гибрид CdSe/ZnS квант нуқталарнинг хоссалари, нанозаррачанинг ўлчами ва морфологияси синтезнинг вақти ҳамда ҳароратга боғлиқлиги ўрганилган.

Олеин кислотаси (ОК) стабилизатор сифатида қўлланилиб, октадецен муҳитида юқори ҳароратда CdSe КН лари синтез қилинди. Олинган CdSe нанозаррачаларнинг люминесценция спектрида нисбий интенсивлик диапазони 550-650 нм тўлқин узунлигига мос келмоқда (4а-расм). CdSe КНлар люминесценция спектрининг интенсивлик диапазони тор ва симметрик бўлиб, коллоид квант нуқта нанокристалларида сирт дефектларининг жуда камлигидан далолат бермоқда. Ушбу тадқиқотлар гибрид “ядро/қобик” тизимли CdSe/ZnS квант нуқталари учун ҳам бажарилди. Таъкидлаш лозимки ядро атрофида қобикнинг ўстирилиши люминесценция интенсивлигини сезиларли даражада ошишига олиб келди. Шунингдек спектр максимумини қисқа тўлқин узунлигига томон силжиганлигини кузатиш мумкин (3а-расм). Люминесценция спектри чўққиси 555 нм га кўчмоқда. Бу ҳодисани КН ядроси гидродинамик ўлчамининг қичрайиши билан изоҳлаш мумкин.



3-расм. CdSe (ОК) ва CdSe/ZnS (ОК) КН ларини люминесценция (а) ва ютилиш (б) спектрлари. Стабилизатор олеин кислота (ОК).

CdSe ва CdSe/ZnS КНлари ютилиш спектрларини ҳам қиёсий таққослашдан ядро сирт юзасида қобик ўстирилгандан сўнг экситон чўққисининг қисқа ҳудудга томон силжиганини кўриш мумкин (3б-расм).

Квант нуқталарнинг ўртача гидродинамик ўлчами уларнинг ютилиш спектридаги экситон чўққисининг ҳолатига қараб қуйидаги тенглама орқали аниқланди:

$$D = (1.6122 \cdot 10^{-9}) \cdot \lambda^4 - (2.6575 \cdot 10^{-6}) \cdot \lambda^3 + (1.6242 \cdot 10^{-3}) \cdot \lambda^2 - 0.4277 \cdot \lambda + 41.57$$

бунда D – нанозаррача диаметри, λ – мос равишда спектрлардаги максимум тўлқин узунлиги.

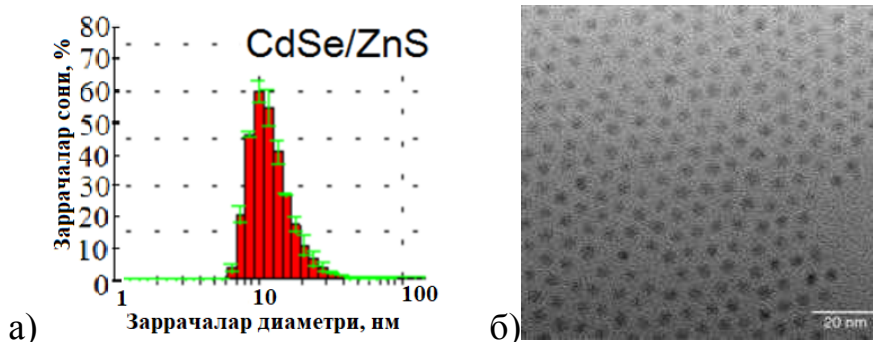
Ҳисоблашларга кўра $CdSe$ КНлар ядросининг ўртача ўлчами 3,7 нм ташкил этди. $CdSe$ сирт юзасида ZnS қобиғининг ўсиш жараёнида ядронинг сирт юзасида жойлашган кадмий ионларининг руҳ ионлари билан алмашилиши натижасида $CdSe$ ядросининг гидродинамик ўлчами 3,7 дан 2,8 нм гача қисқариши кузатилди.

Ундан ташқари $CdSe/ZnS$ квант нуқталарининг люминесценция ва ютилиш спектрлари билан бирга уларнинг ўртача гидродинамик ўлчам тақсимоти гистограммаси ҳам олинди (4а-расм).

Гибрид $CdSe/ZnS$ квант нуқталарнинг ўлчам ва шаклини аниқлаш учун нурлантирувчи электрон микроскопдан фойдаланилди (4б-расм).

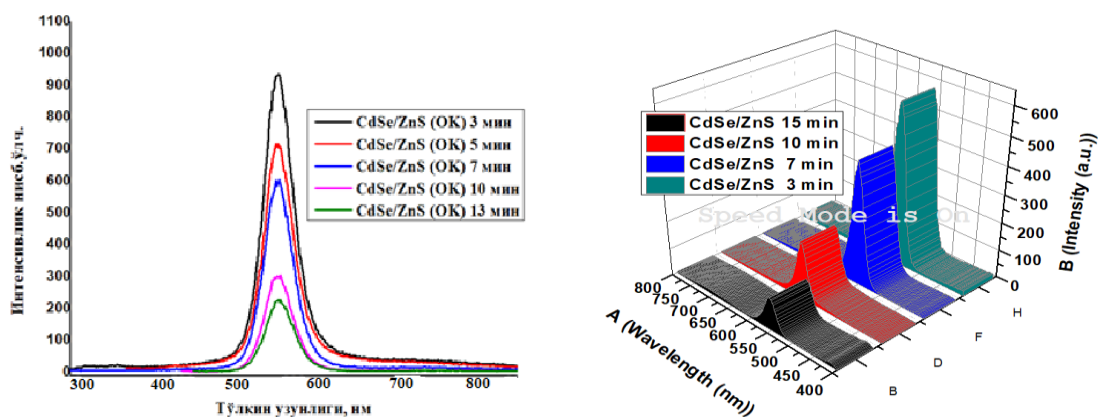
Натижалар таҳлили шуни кўрсатдики, синтез қилинган $CdSe/ZnS$ КНларнинг ўртача гидродинамик ўлчами стабилизатор қобиғини эътиборга олган ҳолда 11,3 нм ни ташкил этди. Умумий ўлчамнинг бундай ошишига асосий сабаб $CdSe$ ядроси сирт юзасида ZnS қобиғининг ўстирилишидир. жараёнда ZnS қобиғи моноқаватининг ўлчами 0,35 нм.ни ташкил этади.

4б-расмдан кўришиб турибдики, “ядро/қобиқ” тизимли КНлар бир жинсли, яъни монодисперслидир. Нанозаралар кристалларининг шакли сферик ҳолда сақланиб қолинган бўлиб, улар ядросининг ўлчами 2,8 нм гача кичрайди.



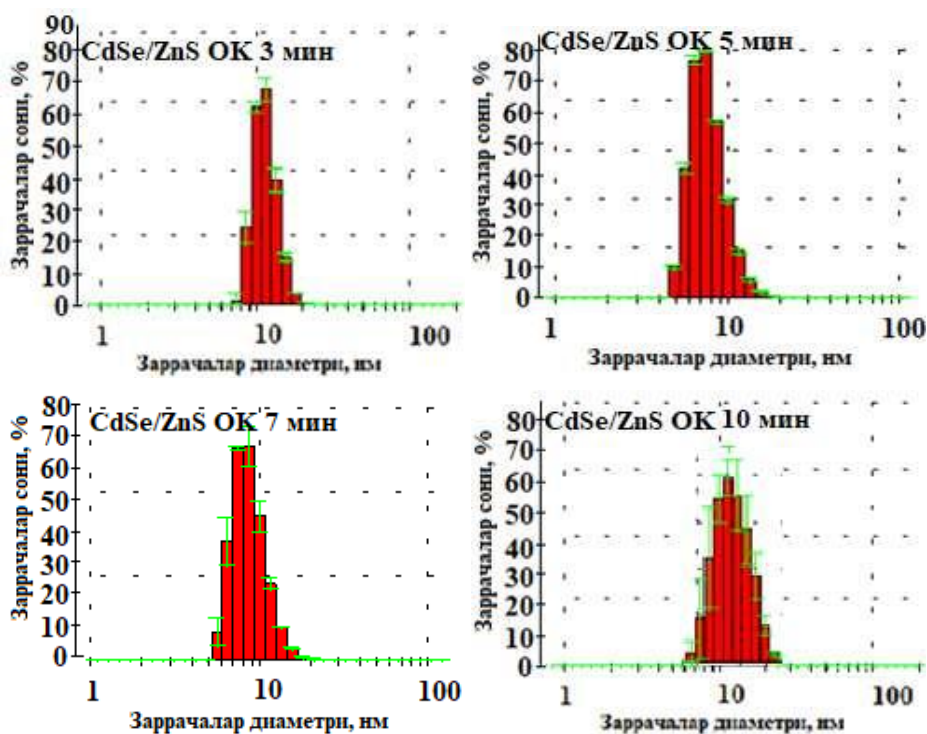
4-расм. $CdSe/ZnS$ (ОК) КНларнинг ўртача гидродинамик ўлчам тақсимоти гистограммаси (а) ва электрон микроскоп (ТЕМ)да олинган тасвири (б)

$CdSe$ нанокристалларининг сирт юзасида ZnS қобиғини ўстириш жараёни олтингугурт прекурсорларини реакцион муҳитга кўшиш вақтини ўзгартириш (3, 5, 7, 10, 13, 15 минут давомида) натижасида КНларнинг люминесценция спектрлари интенсивликларининг ўзгариши кузатилди (5-расм).



5-расм. Гибрид $CdSe/ZnS$ ККНларнинг (турли синтез вақтидаги) люминесценция ва уч ўлчамли люминесценция спектрлари

6-расмда турли синтез вақтида $CdSe/ZnS$ квант нуқталари олеин кислота стабилизатори билан барқарорлаштириш асосида олинган нанозаррачаларнинг ўртача гидродинамик ўлчам тақсимоти гистограммалари келтирилган.

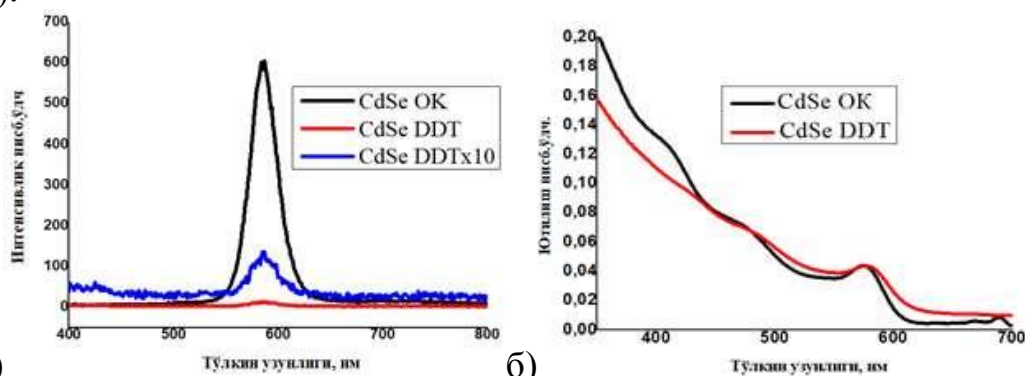


6-расм. Синтезнинг турли вақтида $CdSe/ZnS$ (ОК) КН ларининг ўртача гидродинамик ўлчам тақсимоти гистограммалари.

Гистограммалардан кўриниб турибдики, синтез вақтининг ошиши билан гибрид $CdSe/ZnS$ квант нуқталарнинг улуши сезиларли даражада ўзгармай умумий гидродинамик ўлчами ошмоқда. Бу эса ўз навбатида нанозаррачаларнинг полидисперслиги камайганлигидан далолат беради. Тадқиқотларда ядронинг ўлчами 2,8 нм.да сақланган ҳолда қобикнинг қаватлари сони ошиши сабабли умумий ўртача гидродинамик ўлчам ошганлиги қайд этилди.

Квант нуқталар сирт юзасини модификациялаш. ККНларнинг оптик-ўлчам хоссалари уларнинг сирт юзаси ҳолатига боғлиқ ҳолда ўзгариши тадқиқотларда кузатилди. Гидрофоб лигандларни гидрофильга алмаштириш

жараёнлари хусусан, *CdSe* ядроси сирт юзасидаги гидрофоб лигандли олеин кислотаси гидрофиль лигандли додекантиолга алмаштириш маълум бўлган услубдан фойдаланиб амалга оширилди. Синтез қилинган ККНларнинг люминесценция (а) ва ютилиш (б) спектрлари қуйидаги расмда келтирилган (7-расм).

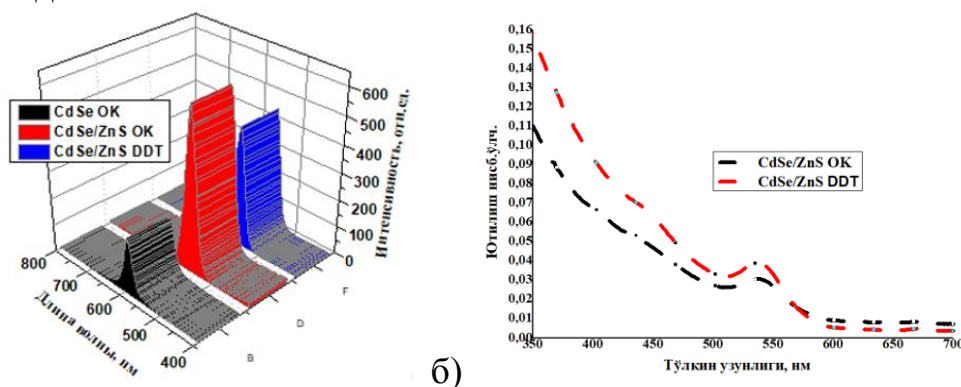


а) б)
7-расм. *CdSe* (ОК) ва *CdSe* (ДТ) ККНларнинг люминесценция (а) ва ютилиш (б) спектрлари. Стабилизатор: ОК – олеин кислота; ДТ- додекантиол

Люминесценция спектрларидан ядро сирти гидрофобдан гидрофильга алмаштирилганда КНларнинг люминесценция интенсивлиги кескин камайганлиги кузатилди (8а-расм). Ютилиш спектрларидан (8б-расм) кўриш мумкинки, ядро сирт юзаси олеин кислота додекантиол лигандига алмаштирилгандан кейин ҳам КНларнинг ютилиш диапазони бир хил тўлқин узунлиги соҳасига мос келмоқда. Бу ҳодиса синтез жараёнида *CdSe* ядросининг сақланиб қолганлигини ва фақатгина лигандлар алмашганлигини англатади.

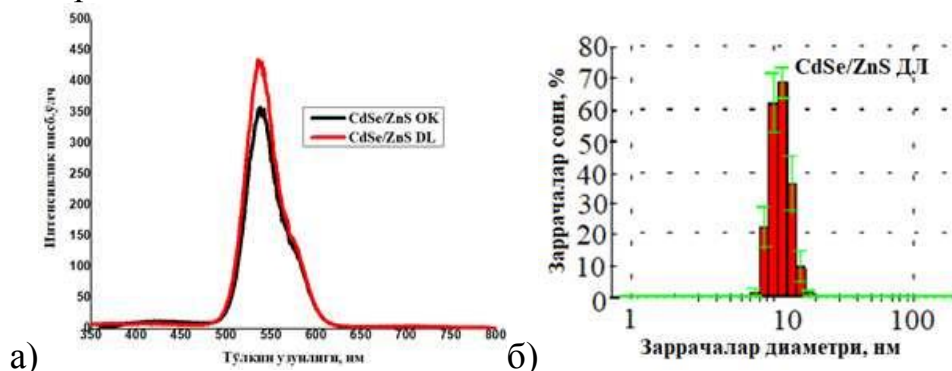
Кейинги тадқиқотларда *CdSe* ва *CdSe/ZnS* гибрид КНлар учун ядро қобиклар ўстирилгандан сўнг гидрофоб олеин кислота лиганд гидрофиль додекантиол лигандига алмаштирилди. Олинган квант нуқталарнинг уч ўлчамли люминесценция (а) ва ютилиш (б) спектрлари 8-расмда тасвирланган.

ККНларни модификациялаш учун реагент сифатида додецилдигидро липоат кислота эфири ҳам қўлланилди. Ядро сирт юзасида қобик ўстирилгандан сўнг олеин кислота додецилдигидро липоат кислота эфирига алмаштирилди.



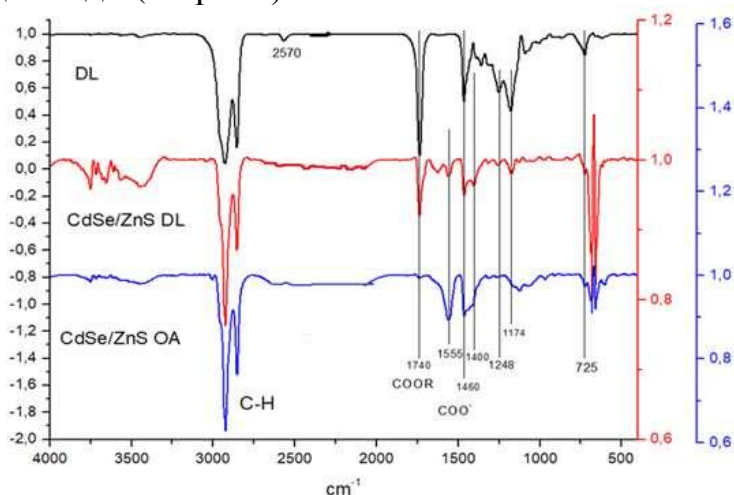
а) б)
8-расм. *CdSe* (ОК), *CdSe/ZnS* (ОК) ва *CdSe/ZnS* (ДТ) ККНларининг уч ўлчамли люминесценция (а) ва ютилиш (б) спектрлари.

Барча ҳисоблашлар юқорида қайд этилган услубиятдаги тенглама ва формулалардан фойдаланиб амалга оширилди. Синтез жараёнида олинган квант нуқталарнинг люминесценция спектрлари ва ўлчамли тақсимоти 9-расмда келтирилган.



9-расм. Гибрид $CdSe/ZnS$ (ОК) ва $CdSe/ZnS$ (ДЛ) КҚНларнинг люминесценция спектрлари (а) ҳамда ўртача гидродинамик ўлчам тақсимоти гистограммаси (б)

КҚНларнинг сирт юзаси олеин кислотасини додецилдигидро липоат кислота эфири билан алмаштириш асосида олинган ИҚ-спектрлари ҳам қиёсий таҳлил қилинди (10-расм).

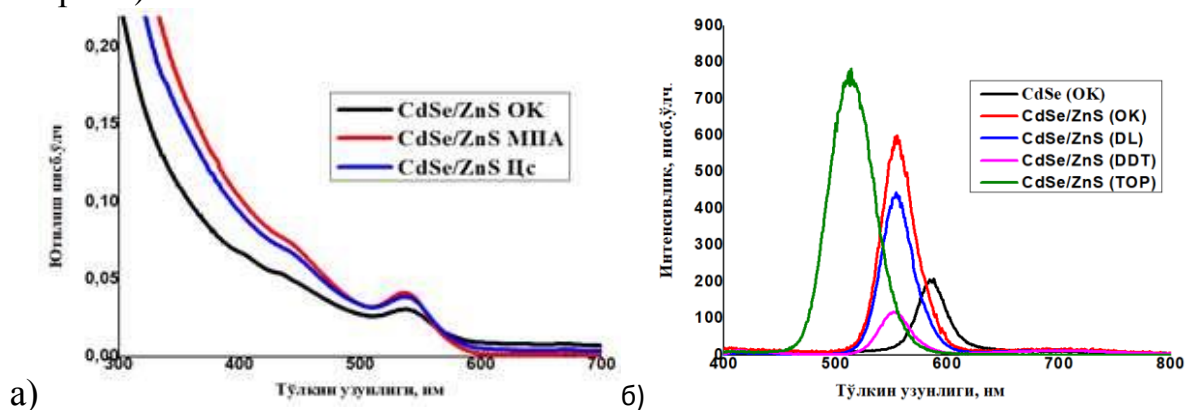


10-расм. $CdSe/ZnS$ (ОК), $CdSe/ZnS$ (ДЛ) ва додецилдигидро липоат кислота эфирли КҚНларнинг ИҚ спектрлари.

ИҚ спектрларидан кўриниб турибдики, олеин кислота билан барқарорлаштирилган $CdSe/ZnS$ гибрид квант нуқталари инфрақизил спектрларида олеат аниони COO^- гуруҳининг интенсив симметрик ва асимметрик тебраниш сигналлари 1546 ва 1456 cm^{-1} частоталарда мавжуд. ДДЛ молекуласи таркибидаги $-COOR$ гуруҳида эса 1734 cm^{-1} қийматли кучли сигнал борлиги ҳамда $C-O$ даги ўртача боғланиш интенсивлиги 1249 ва 1174 cm^{-1} тебраниш частотаси диапазонида кузатилмоқда. Ўз навбатида 2922, 2854 ва 1461 cm^{-1} қийматдаги валент тебранишлар частоталари сигналлари $C-H$ гуруҳларига тегишлидир.

“Ядро/қобик” тизимли гибрид $CdSe/ZnS$ коллоид квант нуқталарни барқарорлаштиришни давом эттириш мақсадида олеин кислотаси меркаптопропион кислота (МПА) ва цистеин (Цс) стабилизаторлари билан

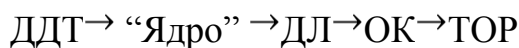
хам алмаштирилди. Стабилизаторлари олеин кислота, меркаптопропион кислота ва цистеин гибрид $CdSe/ZnS$ ККНларнинг ютилиш спектрлари қиёсий солиштирилди (11а-расм). Қайд этилган стабилизаторларда ККНларнинг ютилиш спектрларида экситон чўққисининг ҳолати ўзгармаганлигини кўриш мумкин. Стабилизатор табиатининг таъсирини ўрганиш мақсадида уларнинг спектрлари ҳам олинди ва қиёсий таққосланди (11б-расм).



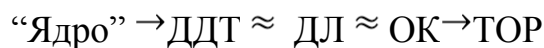
11-расм. Гибрид $CdSe/ZnS$ (OK), $CdSe/ZnS$ (Цс) ва $CdSe/ZnS$ (MHA) ККНларнинг ютилиш (а) ҳамда $CdSe/ZnS$ ККНларининг турли стабилизаторли люминесценция (б) спектрлари.

Ютилиш спектрларидан кўришиб турибдики, турли стабилизаторлар учун $CdSe/ZnS$ ККНларнинг “ядро/қобик” тизимида экситон чўққиларининг ҳолатида ўзгариш кузатилмаяпти. Бу ҳолат коллоид тизимда $CdSe/ZnS$ квант нуқтаси сақланиб қолганлигидан далолатдир.

11б-расмдаги спектрлар асосида стабилизаторларнинг люминесценция интенсивлигини ошиб бориш тартибини қуйидаги қатор сифатида ифодаллаш мумкин:



Тўлқин узунлигининг қисқа худудга кўчиш тартибини эса қуйидагича ифолалаш мумкин:



Синтез қилинган CdSe ва гибрид $CdSe/ZnS$ нанокристалларининг квант унуми кумарин усулида, родамин 6G (96% ли) нинг этанолдаги эритмаси асосида қуйидаги тенглама орқали аниқланди:

$$QY = QY_{\text{род}} \cdot S_{\text{КН}}/S_{\text{род}}$$

CdSe ва гибрид $CdSe/ZnS$ нанокристаллар квант унумининг турли эритувчиларда олинган қийматлари 2-жадвалда келтирилган.

Жадвалда келтирилган маълумотлар қуйидагиларни таъкидлайди:

биринчидан – стабилизаторли коллоид квант нуқтанинг квант унуми стабилизаторсиз ККНга нисбатан тахминан 5 маротаба юқоридир;

иккинчидан – турли стабилизаторлар қўлланилганда квант унумининг 19% дан 96% гача ошганлиги қайд этилмоқда. Хусусан, юқори кўрсаткич “ядро/қобик” тизимли квант нуқталарда намоён бўлмоқда.

учинчидан – эритувчининг табиати ҳам квант унуми кўрсаткичига сезиларли даражада таъсир этмоқда. Бу катталиқ сувли муҳитда 66% гача бўлган бўлса, толуол муҳитида 96% гача ошмоқда.

тўртинчидан – турли стабилизаторлар ва эритувчилар муҳити учун люминесценция спектрининг тўлқин узунлиги диапазони фарқ қилаётганлиги кузатилмоқда. Сувли муҳитда эса стабилизатор таъсири мавжуд эмас, лекин ККНларнинг квант унуми кўрсаткичларида сезиларли ўзгариш мавжуддир.

2-жадвал

CdSe ва гибрид CdSe/ZnS нанокристалларининг квант унуми

| Квант нуқталар | λ (Флуор.) | Эритувчи | Стабилизатор | Квант унуми |
|----------------|--------------------|----------|-------------------------------------|-------------|
| CdSe | 590 | Толуол | | 4.9% |
| CdSe | 584 | Толуол | Олеин кислота | 19% |
| CdSe/ZnS | 540 | Толуол | Олеин кислота | 72% |
| CdSe/ZnS | 540 | Сув | Додекантиол | 66% |
| CdSe/ZnS | 540 | Сув | Додецилдигидро липоат кислота эфири | 62% |
| CdSe/ZnS | 540 | Сув | Цестеин | 59% |
| CdSe/ZnS | 540 | Сув | Меркаптопропион кислота | 54% |
| CdSe/ZnS | 490 | Толуол | Триоктилфосфин | 96% |

Турли стабилизаторлар билан барқарорлаштирилган КНларининг ўлчами назарий ҳисоблашлар асосида ҳамда ёруғлик нурунинг динамик сочилиш усулида бажарилган амалий натижалардан олинган қийматлари 3-жадвалда келтирилган. Кўриниб турибдики, CdSe квант нуқтаси ядро сирт юзасида ZnS қобиғи ўстирилгандан сўнг ядронинг ўлчами 3,7 нм дан 2,8 нм гача кичраймоқда. Тадқиқотларда ядро сирт юзасида ZnS қобиғи иккинчи қобик қилиб ўстирилди. Қобиклар сонининг ошиши билан люминесценция спектри интенсивлигининг камайиши ҳам кузатилди. Турли стабилизаторлар қўлланилганда эса лиганд занжирининг узунлигига қараб (1,35 нм.дан 2,35 нм.гача) нанозаррача гидродинамик ўлчамининг ўзгарганлиги (8,2 нм.дан 9,6 нм.гача) ҳам қайд этилди.

Тадқиқотларда синтез жараёни учун прекурсорни реакцион муҳитга қўшиш вақти кинетикасини баҳолаш мақсадида муҳит сифатида олинган октодецин ўрнига глицерин ҳам қўлланилди. Синтез вақти ўзгартирилиб глицеринли эритма учун ҳам olein кислотаси стабилизатор сифатида танланди.

3-жадвал**ККНларнинг дастурий ҳисоблаш ва ёруғлик нурунинг динамик сочилиш асосида бажарилган натижаларда олинган ўлчамлари (нм)**

| Заррача | CdSe (ОК) | CdSe/ZnS (ОК) | CdSe/ZnS (ДТ) | CdSe/ZnS (ДДЛ) | CdSe/ZnS (Цс) | CdSe/ZnS (МПА) |
|--------------|--------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| CdSe | 3,7 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 |
| ZnS | - | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| Стабилизатор | 2,35 | 2,35 | 1,7 | 2,5 | 1,35 | 1,65 |
| CdSe ГД | 8,4 | 9,3 | 8,0 | 9,6 | 8,2 | 8,8 |

Синтез қилинган ККНлар оптик-ўлчам хоссаларининг синтез жараёни вақтига боғлиқлиги бўйича олинган натижалар 4-жадвалда келтирилган.

4-жадвал**ККНлар оптик-ўлчам хоссаларининг синтез жараёни вақтиги боғлиқлиги**

| КН синтез вақти | 3 мин | 5 мин | 15 мин | 25 мин |
|--|-------|-------|--------|--------|
| Ютилиш чўққисининг ҳолати (экситон чўққи), нм | 555 | 582 | 592 | 599 |
| Ютилиш чўққисидан аниқланган заррачалар ўлчами, нм | 3,7 | 3,9 | 4,2 | 4,6 |
| Люминесценция чўққисининг ҳолати, нм | 576 | 604 | 613 | 617 |
| Люминесценция чўққисининг ярим кенглиги, нм | 37 | 41 | 44 | 43 |
| Гидродинамик ўртача ўлчам, нм | 8,4 | 8,8 | 10,0 | 10,6 |

Мазкур жадвал маълумотлари асосида шуни қайд этиш мумкинки, синтез вақтининг ошиши ютилиш спектри экситон чўққиси ҳолатининг ўнг томонга силжишига ва нанозаррачаларнинг ўртача ўлчамининг катталашшига сабаб бўлмоқда. Люминесценция спектри чўққиси ҳолатининг ўнг томонга силжиши ва чўққи ярим кенглигининг кенгайиши эса ўртача гидродинамик ўлчамнинг ошишига олиб келмоқда. Бу ҳолат олинадиган ККНларнинг ўлчамини синтез вақти бўйича бошқариш имкониятини яратди.

“Тиол стабилизаторлар билан модификацияланган гибрид CdSe/ZnS квант нуқталар синтези ва оптик-ўлчам хоссалари” мавзуси бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижалари асосида қуйидаги хулосалар қилинди.

ХУЛОСАЛАР

1. CdSe ва гибрид “ядро/қобик” тизимли CdSe/ZnS коллоид квант нуқталари синтезининг мақбул шароитлари ўрганилди ҳамда уларнинг оптик-ўлчам параметлари ўрнатилди. Синтезининг мақбул шароитларида ККНларнинг спектраль ва морфологик характеристикалари аниқланди.

2. Гидрофоб агент сифатида қўлланилган олеин кислота лиганди додекантиол, додецилдигидролипоат кислота эфири, цистеин, меркоптопропион кислота қаба гидрофиль агентлар билан алмаштириш натижасида ККНларнинг сувли муҳитда эрувчанлиги ва барқарорлигининг ошиши ҳамда нанозарралар сферик шаклининг сақланиб қолинганлиги қайд этилди.

3. ККНларни қўлланилган усулда модификациялаш жараёнида квант унумининг эритувчи ва стабилизатор табиатига боғлиқ ҳолда ўзгариши кузатилди. Жумладан, квант унумининг юқори кўрсаткичи “ядро/қобик” тизимли квант нуқталарда 19 % дан 96 % гача ошганлиги қайд этилди.

4. CdSe ядроси атрофида ZnS қобиғини ўстириш натижасида ҳосил бўлган “ядро/қобик” тизимли коллоид квант нуқта ядроси гидродинамик ўлчамининг 3,7 нм дан 2,8 нм гача кичрайишига ва монодисперс нанозаррачалар олинишига олиб келди. Уларда люминесценция интенсивлиги ҳамда флуоресценция хоссаларининг сезиларли даражада ошганлиги кузатилди.

5. Модификациялаштирилган “ядро/қобик” тизимли ККНлар кластерларининг оптик-ўлчам параметрлари квант-кимёвий дастурлар асосида баҳоланди. Cd_nSe_n кластерларида $n=17$ та молекуладан ташкил топган квант нуқта нанозаррачаси учун “электрон – тирқиш” жуфтлигининг таъқиқланган ҳудуд энергияси энг катта қийматга эга эканлиги, $(CdSe)_{17}$ кластер сиртини эса ZnS билан қоплаш натижасида таъқиқланган ҳудуд энергиясининг 7,3217 эВ дан 12,4696 эВ гача ошишига, турли органик бирикмалар билан барқарорлаштирилганда унинг қиймати 12,4696 эВ дан 12,8791 эВ гача ошишига олиб келинганлиги кўрсатилди.

6. Олеин кислотали CdSe/ZnS нанозаррачадаги стабилизатор синтетик органик бўёк молекулаларига алмаштирилгандан кейинги ютилиш спектри чўққисининг ҳолати 526 нм, заррачалар ўлчами 3,6 нм, люминесценция чўққисининг ҳолати 572 нм, чўққининг ярим кенглиги 28 нм, ўртача гидродинамик ўлчами 8,6 нм, органик бўёк қобиғининг ўлчами 2,40 нм ҳамда квант унуми 72 % ни ташкил этганлиги қайд этилди ва CdSe/ZnS квант нуқталарини органик бўёқлар учун нишон сифатида ишлатиш имконининг борлиги исботланди.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ НА ОСНОВЕ НАУЧНОГО СОВЕТА
PhD.03/03/30.12.2019.K.02.05 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ
СТЕПЕНЕЙ ПРИ САМАРКАНДСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
УНИВЕРСИТЕТЕ**

**САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

ИШАНКУЛОВ АЛИШЕР ФАРМОНОВИЧ

**СИНТЕЗ И РАЗМЕРНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ
КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ТИОЛЬНЫМИ СТАБИЛИЗАТОРАМИ**

**02.00.04 - Физическая химия
02.00.12 - Нанохимия, нанофизика и нанотехнология
(химические науки)**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Самарканд – 2022

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2021.1.PhD/К362

Диссертация выполнена в Самаркандском государственном университете и Казанском национальном исследовательском технологическом университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекском, русском, английском (резюме)) размещен на веб-странице Ученого совета по адресу www.samdu.uz и информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziyonet.uz).

Научные руководители:

Мухамадиев Нурали Курбаналиевич
доктор химических наук, профессор
Галяметдинов Юрий Геннадьевич
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Рўзимуродов Олим Нарбекович
доктор химических наук, профессор
Сидиков Абдужалол
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

Национальный университет Узбекистана

Защита диссертации состоится « 31 » 01 2022 года в 13-00 часов на заседании разового Научного совета на основе Научного совета PhD.03/30.12.2019.К.02.05 при Самаркандском государственном университете (адрес: 140104, г. Самарканд, Бульвар “Университет”, 15, физико-химический корпус, 3-й этаж, 305 комната. Тел.: (99866)239-11-40; Факс: (99866)239-11-40. E-mail: devonxona@samdu.uz).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Самаркандского государственного университета за № 9. С диссертацией можно ознакомиться в ИРЦ (адрес: 140104, г. Самарканд, Бульвар “Университет”, 15, ИРЦ. Тел.: (99866)239-11-51. E-mail: m_nasrullaeva@mail.ru

Автореферат диссертации разослан « 20 » 01 2022 года.
(реестр протокола рассылки № 12 от « 19 » 01 2022 г)



Насимов А.М.

Председатель разового научного совета
по присуждению учёной степени,
д.т.н., профессор

Сайиткулов Ш.М.

Ученый секретарь разового научного
совета по присуждению учёной степени,
к.х.н., доцент

Нормахматов Р.

Председатель разового научного
семинара при Научном совете
по присуждению учёной степени,
д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире год за годом растет внимание к полупроводниковым нанокристаллам или квантовым точкам. Поскольку полупроводниковые нанокристаллы и материалы на их основе широко используются в фотоэлементах для солнечных элементов, оптоэлектронике при создании светодиодов нового поколения, различных сенсоров и дисплеев, лазерных носителей и биомедицинских и терапевтических вмешательств в медицине и других областях. Квантовые точки имеют высокий молярный коэффициент экстинкции и стабильную фотостабильность, с которой поддерживается плотность движущегося заряда, поэтому они также используются в качестве люминесцентных символов с особыми свойствами. Кроме того, уникальные оптические свойства квантовых точек позволили контролировать синтез заданных конкретных наночастиц, поскольку их размер зависит от квантования.

Во всем мире был проведен ряд исследований для изучения получения квантовых точек и оптически размерных свойств. В частности, были получены систематизированные матричные среды (целлюлиты, молекулярные сита), микроэмульсионные мицеллы, гели, полимеры, стекло и жидкие кристаллы. Значительные результаты были достигнуты при изучении их размерных параметров. Нанокристаллы на основе халкогенидов металлов, в частности, CdSe или структурные квантовые точки CdSe/ZnS типа "ядро/оболочка", обладающие свойством люминесценции и высокой оптической и химической стабильностью, были досконально изучены. В то же время изучение стабильности квантовых точек и поддержание их оптических свойств является одной из актуальных проблем теоретического и практического значения при формировании размерных монодисперсных, формировании оболочек на поверхности ядра, замене гидрофобных лигандов гидрофильными.

В нашей стране особое внимание уделяется и достигаются определенные результаты по разработке новых методов получения квантовых точек и их различных композитов, совершенствованию существующих и изучению их оптико-размерных характеристик. Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определяет важные задачи по "производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местного сырья, разработки принципиально новых продуктов и технологий, тем самым обеспечивая конкурентоспособность национальных товаров в внутреннем и внешнем рынке".¹

Исследования по разработке современных методов синтеза наноматериалов, квантовых точек, включая квантовые точки типа CdSe или "ядро/оболочка" CdSe/ZnS, обеспечение их монодисперсности и

¹ Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года "О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан".

стабильности, контроль оптико-размерных свойств, формирование оболочки на поверхности ядра, превращение гидрофобных в гидрофильные лиганды имеет большое практическое значение.

Постановление Президента Республики Узбекистан №ПП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии дальнейшего развития Республики Узбекистан», №ПП-3246 от 29 августа 2017 года «О мерах по совершенствованию экспорта и импортной деятельности организаций химической промышленности» № ПП-3479 от 17 января 2018 года «О мерах по обеспечению устойчивого снабжения народного хозяйства востребованной продукцией и сырьем» и № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года» Дальнейшее реформирование химической отрасли и повышение ее инвестиционной привлекательности Результаты данного диссертационного исследования послужат в той или иной степени реализации задач, поставленных в постановлениях «О мерах» и ноябрьских 2021 г., а также других нормативных актах.

Соответствие исследования приоритетных направлений развития науки и технологии в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики VII. «Химическая технология и нанотехнология».

Степень изученности проблемы. Анализ литературных данных показал, что с 1990-х годов во всех развитых странах мира проводятся систематические исследования по разработке физико-химических методов получения квантовых точек методом молекулярно-световой эпитаксии.

Простой и очень эффективный химический метод получения квантовых точек, называемый высокотемпературным коллоидным синтезом, связан с именами таких ученых, как Мюррей, Норрис и Бавенди, В.Я. Гак, С. Бричкин, В.Ф. Разумов, О. Чен Дж. Чжао, В. Чаухан, Дж. Цуй, К. Вонг, Д. К. Харрис, Р. Шамилов, А.А. Нугаева, Д. Чаусов, В. Беляев, Ю.Г. Галяметдинова. Значительными были заслуги и других учёных в разработке методов синтеза квантовых точек, а также создание новых композиционных материалов и внедрение наночастиц в систему аналитического контроля.

Узбекские ученые также проводят исследования, направленные на изучение методов синтеза квантовых точек и анализа оптико-размерных свойств. Можно отметить работы профессоров А.Саримсакова, О.Н.Рузимуродова, Х.И.Акбаров, Н.Каттаев, Н.К. Мухамадиева, К.Ф. Халилова и других, внесших вклад в развитие этого направления в Узбекистане.

Однако на сегодняшний день недостаточно исследований по синтезу и поиску методов синтеза монодисперсных и высоколюминесцентных квантостабильных квантовых точек а также модификации их поверхности.

Связь темы диссертации с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена работа. Диссертация выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Самаркандского государственного университета фундаментальному гранту ОТ-Ф7-83 «Моделирование, оптимизация хроматографических процессов и

исследование взаимосвязей “Параметры удерживания – свойства” и их применение в нанохроматографии” (2017-2020 г.г.) а также в рамках договора о трудовом сотрудничестве между Самаркандском государственным университетом и Казанским национальным технологическим университетом Российской Федерации.

Цель исследования: Зависимости люминесцентно-спектральных свойств гибридных квантовых точек CdSe/ZnS, модифицированные тиоловыми стабилизаторами от размера.

Задачи исследования:

синтез квантовых точек CdSe в коллоидной среде и определение их оптико-размерных свойств;

синтез гибридных структурных квантовых точек типа "ядро-оболочка" CdSe/ZnS и анализ их спектров поглощения, люминесцентно-флуоресцентных спектров;

исследование модификации гибридных квантовых точек CdSe/ZnS в присутствии различных стабилизаторов;

кванто-химическая оценка кластеров квантовых точек, состоящих из CdSe, гибридного CdSe/ZnS и “CdSe/ZnS+ стабилизаторы”.

Объектами исследования: являются CdSe, гибридные квантовые точки CdSe/ZnS и стабилизаторы с разными тиоловыми группами.

Предметом исследования: являются оптико-размерные свойства CdSe, гибридных квантовых точек CdSe/ZnS и стабилизированных квантовых точек с различными тиоловыми группами.

Методы исследований. В диссертации использовались методы: спектрофотометрия, спектрофлуориметрия, ИК-спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия и квантово-химические методы расчета.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые модифицированы квантовые точки CdSe/ZnS гибридной системы «ядро-оболочка», стабилизированные додекантиолом-1, меркаптопропионовой кислотой, L-цистеином, эфиром додецилдигидролипоевой кислоты с тиольными группами;

обнаружена высокая корреляционная зависимость спектров поглощения, люминесценции и флуоресценции от размерных параметров квантовых точек и их кластеров;

обнаружено, что замена олеиновой кислоты на другие стабилизаторы в гибридных структурных квантовых точках CdSe/ZnS увеличивает квантовый выход в следующем порядке: меркаптопропионовая кислота→L-цистеин→эфир додецилдигидролипоевой кислоты→додекантиол триоктилфосфин;

впервые квантово-химически оценены стабильность и оптические свойства кластеров гибридных квантовых точек CdSe, CdSe/ZnS и «CdSe/ZnS + стабилизатор».

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны методы синтеза и модификации квантовых точек системы CdSe, CdSe/ZnS и “CdSe/ZnS + стабилизатор”;

определены оптимальные условия синтеза гибридных квантовых точек CdSe и на основе них получены системы “CdSe/ZnS+ стабилизатор”;

полученные данные по оптико-размерным характеристикам гибридных квантовых точек, полученных на основе CdSe, были использованы для предсказания их люминесцентных свойств;

результаты, полученные при изучении спектров поглощения и флуоресценции, а также физико-химических свойств наночастиц, были использованы при изучении комплексов краситель-белок.

Достоверность результатов исследования. Полученные научные результаты и выводы обосновывается применением методов современных спектрофотометрии и спектрофлуориметрии, ИК-спектроскопии, трансмиссионной электронной микроскопии и квантово-химические.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований модифицированных квантовых точек CdSe/ZnS гибридной системы “ядро-оболочка», их обоснования с квантовохимической точки зрения, обогащение данных по размерно-оптическим свойствам систем квантовых точек CdSe, CdSe/ZnS и «CdSe/ZnS +стабилизатор”.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что разработаны методов синтеза и модификация систем квантовых точек CdSe, CdSe/ZnS и «CdSe/ZnS + стабилизатор», а также определены оптимальные условия синтеза, анализа спектров поглощения и флуоресценции.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов «Синтез и оптико-размерные свойства модифицированных гибридных CdSe/ZnS квантовых точек, с тиоловыми стабилизаторами»:

оптико-размерные свойства квантовых точек CdSe/ZnS использованы в научном проекте по теме OT-F2-30 “Фотоника комплексов органических красителей с биологическими объектами и металлическими наночастицами” при исследовании комплексов металлических наночастиц с органическими красителями (справка ректората №. 10-4434 СамГУ от 8 ноября 2021 года). В результате были получены кластеры металлических наночастиц с органическими красителями и определены их оптико-размерные свойства;

разработанная методика идентификации синтетических красителей из сточных вод квантовыми точками “CdSe/ZnS + стабилизатори” была реализована на Узбекско Китайском СП ООО “AHMAD ISROIL TEX” (справка, выданная Узбекско-Китайским СП ООО “AHMAD ISROIL TEX” от 26 августа 2021 года, №54). В результате создана возможность мониторинга количество синтетических красителей в сточных водах предприятия.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования представлены и обсуждены в 25 научно-практических, в том числе 16 международных и 9 национальных конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы 36 научных трудов, в том числе 3 статьи в республиканских и 2 международных журналах рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 109 страниц.

Благодарность. Автор выражает благодарность доценту кафедры физической и коллоидной химии Казанского национального исследовательского университета к.х.н. Р.Р. Шамилову и доценту кафедры физической и коллоидной химии Самаркандского государственного университета к.х.н. К.Ф. Халилову за оказанную научно-методическую помощь при выполнении диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введение обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, выявлены объекты, предмет и методы исследования, определено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, приведен обзор международных научных исследований по теме диссертации, степень изученности проблемы изложена научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлены результаты апробации работы, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе под названием **“Методы получения и постсинтезирующая обработка квантовых точек”**, включая физические методы получения квантовых точек, химические методы получения коллоидных квантовых точек, мицеллярный синтез коллоидных квантовых точек, высокотемпературный синтез коллоидных квантовых точек. Синтез квантовых точек, квантовых точек с гидрофильной оболочкой, метод преобразования гидрофобных лигандов в гидрофильные, спектрально-люминесцентные свойства квантовых точек, перспективы применения коллоидных квантовых точек, научные материалы по квантовой химии. оценка структурных и электронных свойств квантовых точек CdSe и обоснована цель, задачи и методов исследования диссертационной работы.

Во второй главы диссертации «Объекты исследования, методы и синтез», показаны материалы и методы анализа для синтеза ядер квантовой точки CdSe, синтез гибридных квантовых точек CdSe/ZnS типа “ядро/оболочка”, модификации квантовых точек CdSe/ZnS. гибридные квантовые точки, высокотемпературный синтез гибридных квантовых точек CdSe/ZnS, модифицированных триоктилфосфиновым стабилизатором, и данные по расчету квантового выхода нанокристаллов.

Глава в третьей главы диссертации посвящена «Молекулярному моделированию квантовых точек CdSe», в котором приведены молекулярное моделирование кластеров Cd_nSe_n ($n=3\div 20$), энергетические характеристики кластера $(CdSe)_{17}$, модифицированного различными стабилизаторами $(CdSe/ZnS)_{17}$.

Молекулярное моделирование того факта, что оптоэлектрические свойства квантовых точек CdSe зависят от их размера, находится в поле зрения спектра люминесценции. Исходя из цели исследования, в качестве объекта были взяты кластеры Cd_nSe_n ($n=3\div 20$) и рассмотрено мезанизм молекулярное моделирование их систем, образованных молекулой органического стабилизатора.

Для кластера Cd_nSe_n программные расчеты проводились путем изменения значения n от 3 до 20. Было обнаружено, что разница пары «электрон-щель» уровней энергии между областями валентности E (HOMO) и проводимости E (LUMO) увеличивалась до $n = 17$. Увеличение этой разницы приводит к увеличению энергетического уровня пары «электрон-щель». В результате подвижность электрона в запрещенной зоне увеличивается и, соответственно, в процессе увеличивается интенсивность люминесценции, т.е. квантовый выход. В связи с этим частица с компонентами из исследованных кластеров $(CdSe)_{17}$ имела наивысший уровень энергии E_g , на котором квантовый выход оказался относительно высоким. Поэтому дальнейшие исследования и расчеты проводились именно с кластерами $(CdSe)_{17}$.

Электронные свойства HOMO и LUMO Cd-Se структурных молекулярных орбиталей (SV) и валентной зоны (VB) кластеров- с различными стабилизаторами, образованных из атомов Cd и Se, были изучены путем анализа специфических для них электронных спектров. Результаты расчетов парных уровней энергии HOMO и LUMO «электронная щель» E_g соответствует нижедующей разнице (рис. 1).

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

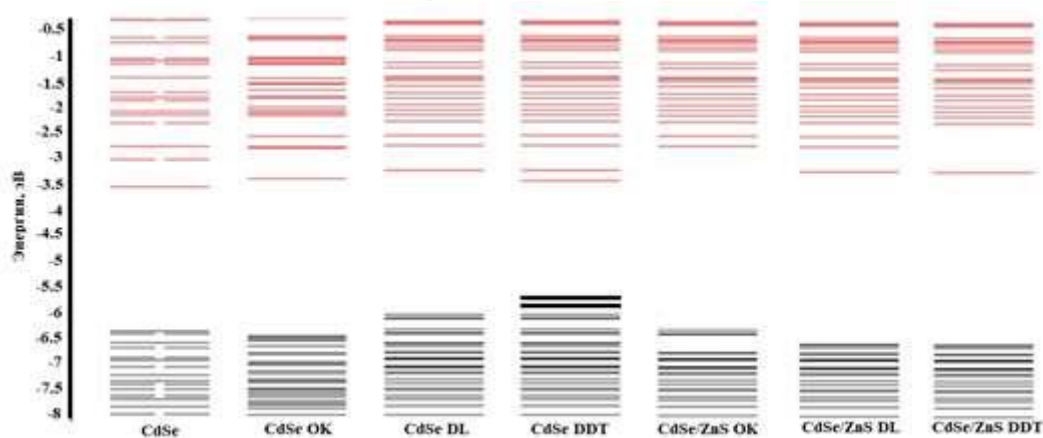


Рис.1. Ширина запрещенной зоны кластеров с различными стабилизаторами и степень энергетических уровней молекулярных орбиталей HOMO-LUMO.

Расчеты показали, что оптимизированная геометрия комплексов из 17 кластеров, покрытых молекулами стабилизатора (CdSe)₁₇, существенно не отличается от геометрии связей Cd-Se без стабилизатора. Присутствие органической молекулы заставляет связь удлиняться, и плотность электронного облака смещается ближе к связи Cd-Se. Длина связи Cd-Se составляет с олеиновой кислотой 2,698 Å, с додекантиолом 2,702 Å, с эфиром додецилдигидролипоевой кислоты 2,778 Å, с цистеином 2,633 Å и с меркаптопропионовой кислотой 2,675 Å (Таблица-1).

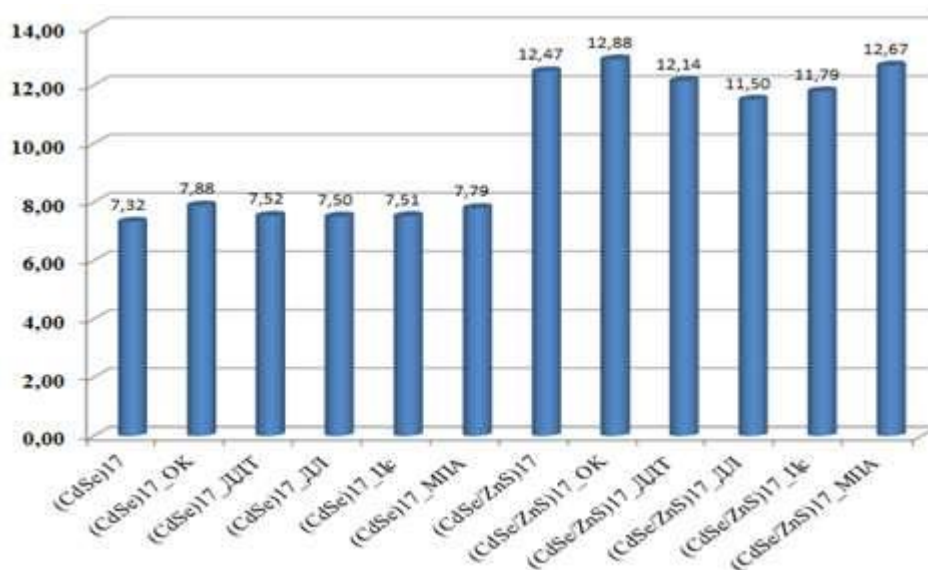
Таблица-1

Длина Cd-Se связи и плотность электронного облака кластеров (CdSe)₁₇ с различными стабилизаторами

| Стабилизатор | Длина Cd-Se связи Å | Плотность электронной облака |
|-------------------------------------|---------------------|------------------------------|
| Олеиновая кислота | 2,698 | 1,1789 |
| Додекантиол | 2,702 | 1,0932 |
| Эфир додецилдигидролипоевой кислоты | 2,778 | 1,7265 |
| Цистеин | 2,633 | 0,94256 |
| Меркаптопропионовая кислота | 2,675 | 1,0012 |

В экспериментах были наблюдаемы при стабилизации квантовых точек с стабилизаторами влияние их на состояние поверхности. Этот процесс приводит к частичному изменению ширины энергетической зоны пары «электрон-щель» квантовой точки. Полученные результаты приведены на рисунке-2. При покрытие поверхности (CdSe)₁₇ кластеров с ZnS приводило к увеличению значения энергии запрещенной зоны с 7,3217 эВ до 12,4696 эВ и при стабилизации с различными органическими соединениями с 12,4696 эВ до 12,8791 эВ.

Рис 2. Изменение степени энергетических уровней пары «электронной щели» при покрытия поверхности квантовых точек (CdSe)₁₇ с различными стабилизаторам



и.

Данные приведенные на рис. 2 показывают, что молекула стабилизатора может оказывать значительное влияние на опто-электрические свойства квантовых точек, включая энергетические свойства “электронной щели”. Поэтому вычислительные работы проводились на системах, в которых квантовые точки (CdSe)₁₇ образованы различными органическими соединениями в безоболочечном и покрытом ZnS состоянии. При этом изменилось положение молекулы органического соединения относительно кластера.

Четвертая глава диссертации посвящена **“Опτικο-размерным свойствам квантовых точек на основе CdSe”**, в которых проанализированы поглощение и люминесценция квантовых точек коллоидного раствора CdSe, анализ спектра флуоресценции, опτικο-размерные свойства коллоидного раствора “ядро/оболочка”. Опτικο-размерные свойства гибридного CdSe, модификация квантовых точек, стабилизатор триоктилфосфина, стабилизированные свойства гибридных квантовых точек CdSe/ZnS, размер и зависимости формы наночастиц от времени и температуры синтеза.

Используя в качестве стабилизатора олеиновую кислоту были синтезированы в среде октадецена при высоких температурах квантовые точки CdSe. Диапазон относительной интенсивности в спектре люминесценции полученных наночастиц CdSe соответствует длине волны 550–650 нм (рис. 4а). Интенсивность спектра люминесценции КТ CdSe узкая и симметричная, что указывает на очень небольшое количество поверхностных дефектов в коллоидных нанокристаллах квантовых точек. Такие исследования проводились также для квантовых точек CdSe/ZnS с гибридным “ядром/оболочкой”. Следует отметить, что рост оболочки вокруг ядра привел к значительному увеличению интенсивности люминесценции. Также пик спектра люминесценции смещается на 555 нм. Это явление можно объяснить зудом от гидродинамических размеров ядра КТ. Видно, что после роста оболочки на поверхности ядра максимум спектра смещается в коротковолновую сторону (рис. 3а).

Сравнение спектров поглощения CdSe и CdSe/ZnS КТ показывает, что пик экситона сместился в короткую область после выращивания оболочки на поверхности ядра (рис. 3б).

Средний гидродинамический размер квантовых точек определяется в зависимости от положения экситонного пика в их спектре поглощения по следующему уравнению:

$$D = (1.6122 \cdot 10^{-9}) \cdot \lambda^4 - (2.6575 \cdot 10^{-6}) \cdot \lambda^3 + (1.6242 \cdot 10^{-3}) \cdot \lambda^2 - 0.4277 \cdot \lambda + 41.57$$

Здесь D – диаметр наночастиц, λ – максимум длина волн в спектах. Согласно приведенных расчетам, размер ядра CdSe КТ составлял 3,7 нм. В процессе роста оболочки ZnS на поверхности CdSe в результате обмена ионов кадмия, расположенных на поверхности ядра гидродинамический размер ядра CdSe уменьшился с 3,7 до 2,8 нм.

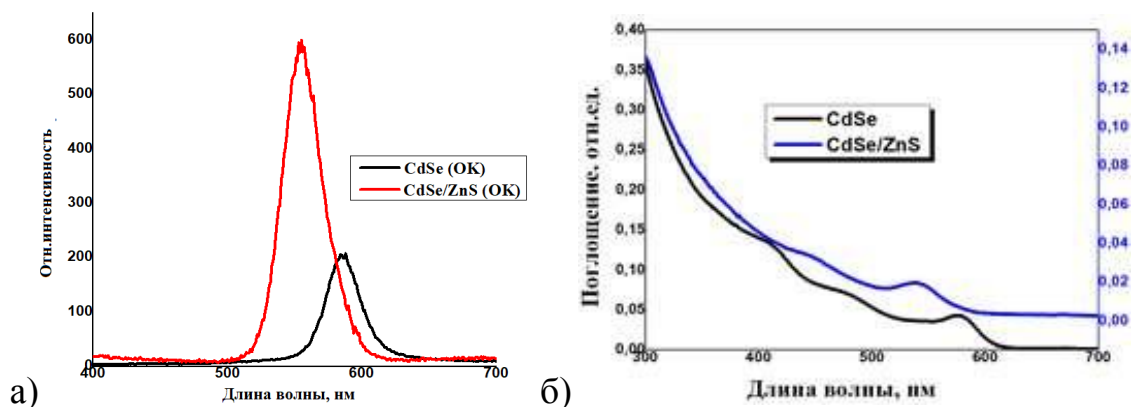


Рис.3. Спектры люминесценции (а) и поглощения (б) CdSe ОК и CdSe/ZnS ОК КТ

После получения спектров люминесценции и поглощения квантовых точек CdSe/ZnS, была также получена гистограмма среднего гидродинамического распределения наночастиц по размерам (рис. 4а).

Облучающий электронный микроскоп был использован для определения размера и формы гибридных квантовых точек CdSe/ZnS (рис. 4б).

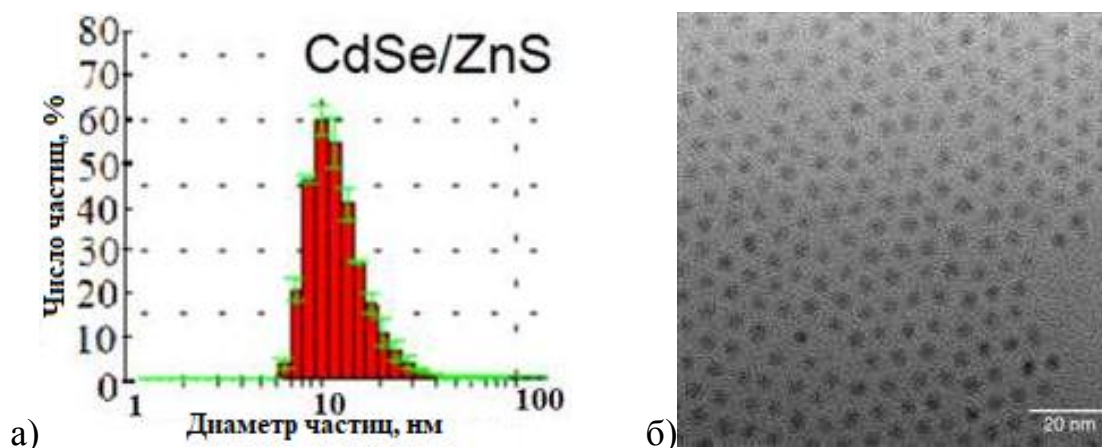


Рис.4. Гистограмма среднего гидродинамического размерного распределения CdSe/ZnS ОК КТ (а) и изображение, полученное с помощью ПЭМ (б)

Как видно из рис. 4а, средний гидродинамический размер (ГД) синтезированных КТ CdSe/ZnS составляет 11,3 нм с учетом оболочки стабилизатора. Основная причина такого увеличения габаритных размеров - рост оболочки ZnS на поверхности ядра CdSe. Это связано с тем, что размер монослоя оболочки ZnS составляет 0,35 нм.

Из рисунка 4б видно, что КТ со структурой “ядро/оболочка” являются однородными, то есть монодисперсными. Форма кристаллов наночастиц сохранялась сферической, а размер зародышей уменьшался до 2,8 нм.

Время добавления прекурсоров серы проводили без модификации (3, 5, 7, 10, 13, 15 минут) при росте оболочки ZnS на поверхности нанокристаллов CdSe. В результате наблюдались изменения интенсивности люминесценции ККТ (рис. 5).

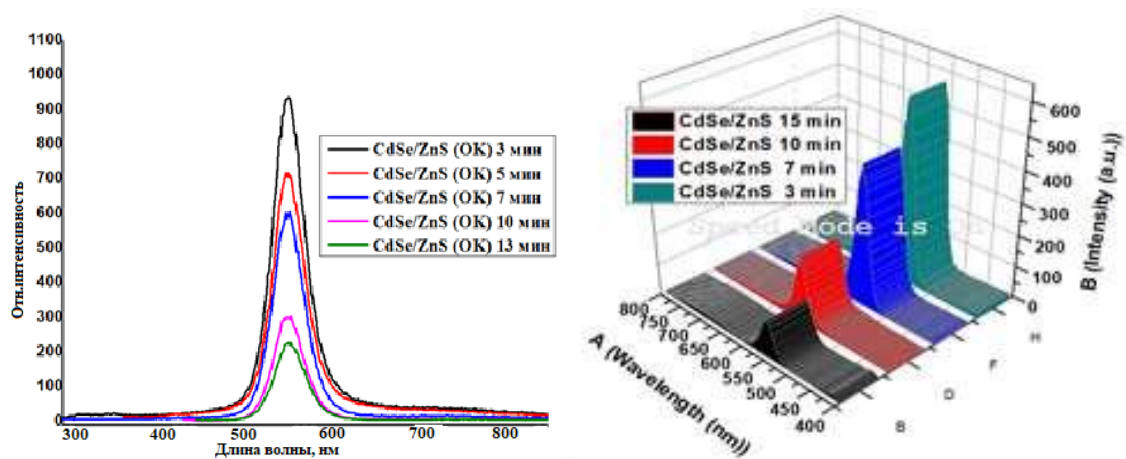


Рис.5. Люминесценция и трехмерные спектры люминесценции гибридных CdSe/ZnS ККТ (процесс синтеза проводились в разное время)

Среднее гидродинамическое распределение частиц в виде гистограммы по размерам, полученное при различных синтезах, основанных на стабилизации квантовой точки CdSe/ZnS олеиновой кислотой, показано на рисунок-6.

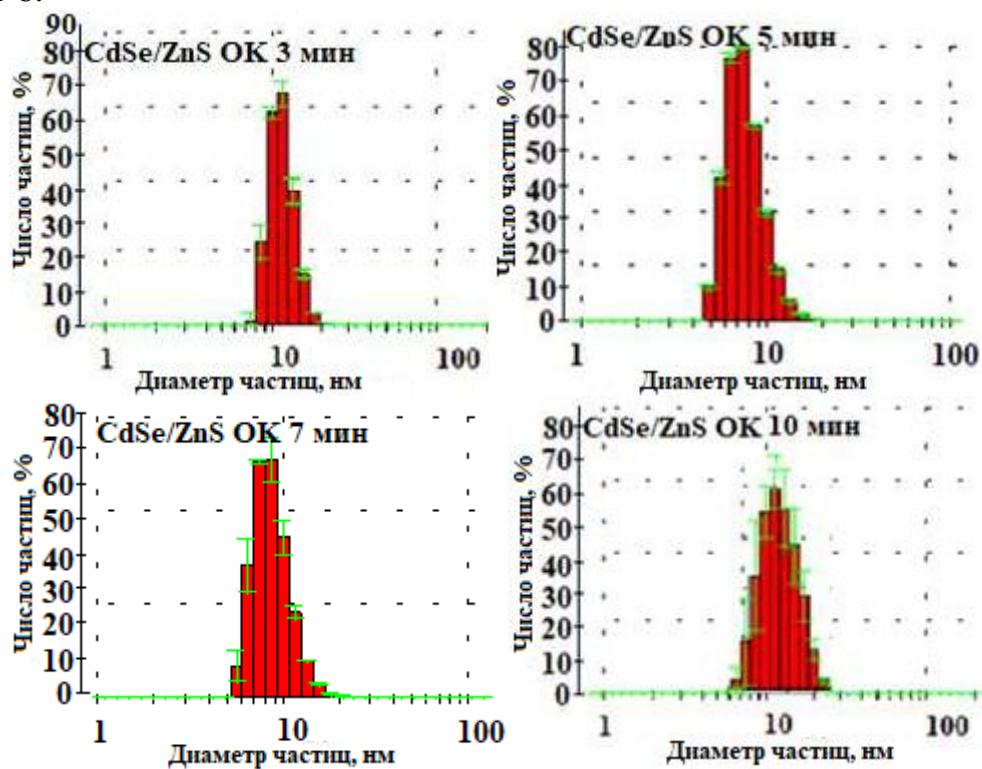


Рис.6. Среднее гидродинамическое распределение по размерам CdSe/ZnS ОК КТ в разное время синтеза.

Как видно из гистограмм, общий гидродинамический размер гибридных квантовых точек CdSe/ZnS увеличивается с увеличением времени синтеза, что, в свою очередь, указывает на уменьшение полидисперсности наночастиц. Исследования показали, что общий средний гидродинамический размер увеличивается за счет увеличения количества слоев оболочки при сохранении размера ядра на уровне 2,8 нм.

Модификация поверхности квантовых точек. В ходе исследований наблюдались изменения оптико-размерных свойств ККТ в зависимости от состояния их поверхности. В частности, влияние замены гидрофобного лиганда на превращение гидрофобного лиганда гидрофобного лиганда на поверхности гидрофобного лиганда гидрофильного лиганда в гидрофильный лиганд додекантиол проводили с использованием известного метода. Спектры люминесценции (а) и поглощения (б) синтезированных ККТ показаны на следующем рисунке (рисунок 7).

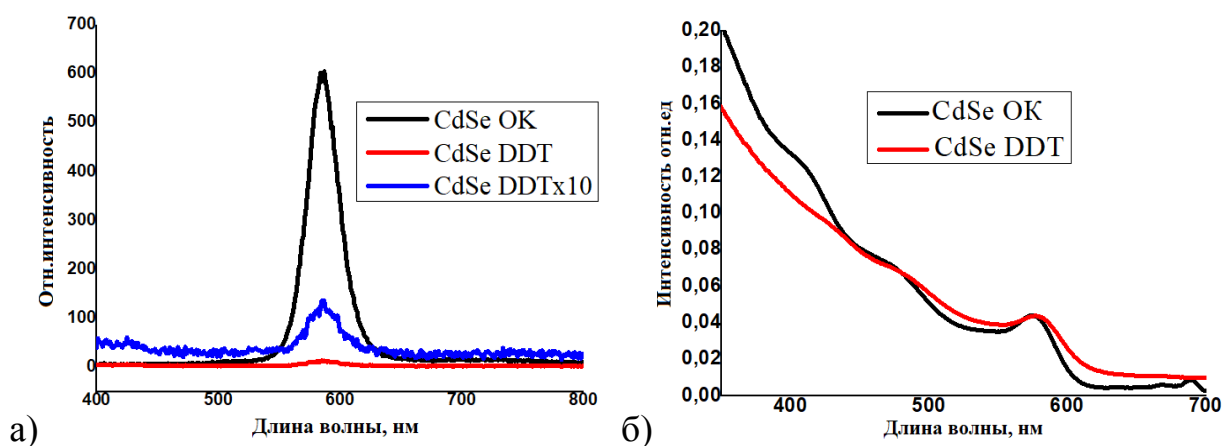


Рис.7. Спектры люминесценции (а) и поглощения (б) CdSe OK и CdSe DDT ККТ.

Из спектров люминесценции видно, что рис-8, интенсивность люминесценции КТ резко уменьшалась после того, как олеиновая кислота на поверхности ядра была заменена стабилизатором додекантиола (рис.8а). Из спектров поглощения (рис.8б) видно, что после замены олеиновой кислоты на поверхности ядра додекантиоловым лигандом диапазон поглощения КТ соответствует тому же диапазону длины волн. Это явление означает, что в процессе ядро CdSe сохраняется и происходит обмен только лигандами.

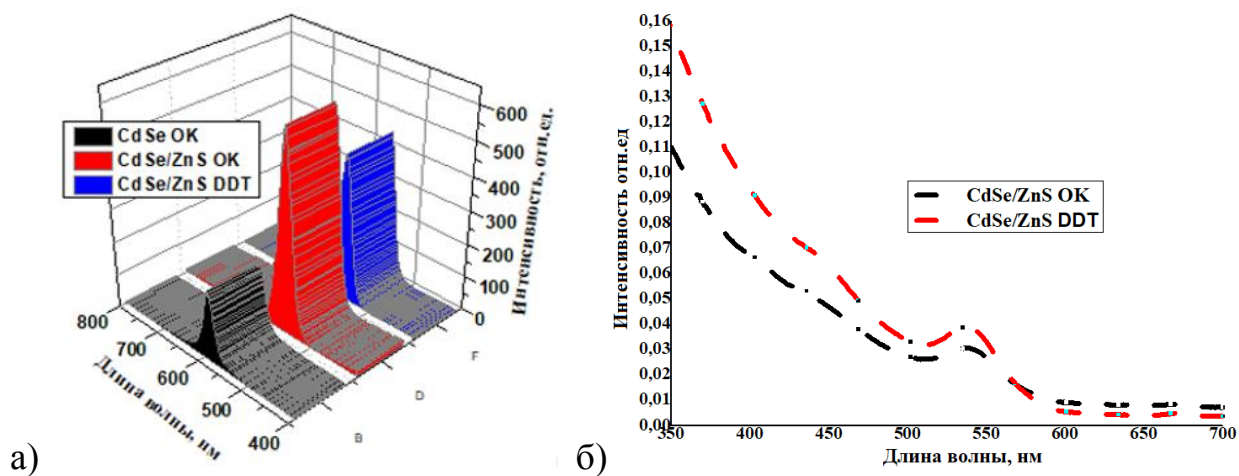


Рис.8. Трехмерные спектры люминесценции (а) и поглощения (б) CdSe OK, CdSe/ZnS OK и CdSe/ZnS DDT ККТ.

В по сующих исследованиях гибридные КТ CdSe и CdSe/ZnS гидрофобная олеиновая кислота была заменена на гидрофильный додекантиолом после выращивания ядерных оболочек. Трехмерные спектры люминесценции (а) и поглощения (б) полученных квантовых точек показаны на рисунке 8.

Эфир додецилгидро липоевой кислоты также использовался в качестве стабилизирующего и модифицирующего реагента для ККТ. После выращивания оболочки на поверхности ядра олеиновую кислоту заменили эфиром додецилдигидро липоевой кислоты. Все расчеты проводились с использованием вышеупомянутой методики, уравнений и формул. Спектры люминесценции полученных квантовых точек показаны на рисунке 9.

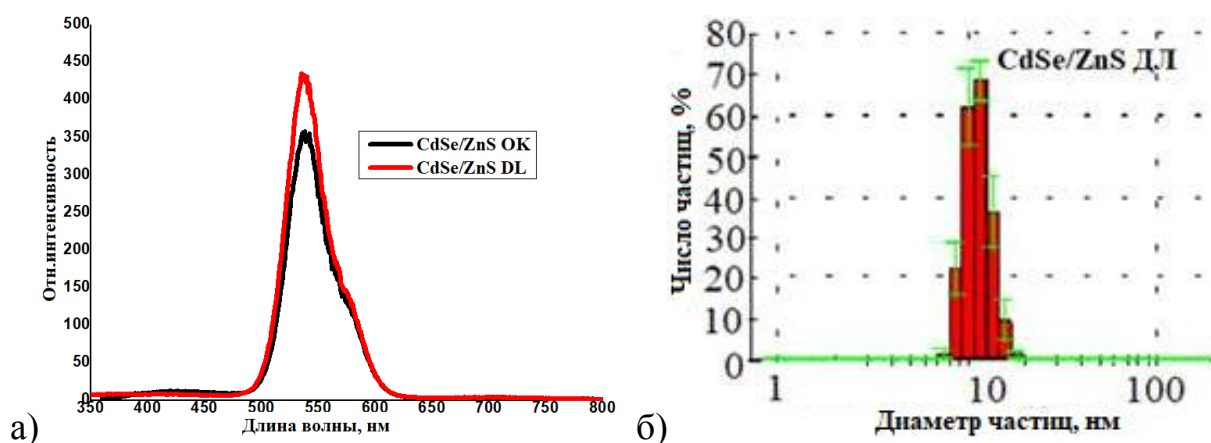


Рис.9. Спектров люминесценции CdSe/ZnS ОК (а) и CdSe/ZnS DL КТ и гистограмма среднего гидродинамического размерного распределения гибридных CdSe/ZnS DL ККТ (б).

КТ полученных при замене поверхности олеиновой кислоты на эфир додецилдигидро липоевой кислоты (рис. 10). Сравнительно проанализированы на основании ИК-спектри.

Из ИК-спектров видно, что в инфракрасных (ИК) спектрах гибридных квантовых точек CdSe/ZnS, стабилизированных олеиновой кислотой, присутствуют интенсивные симметричные и асимметричные колебательные сигналы олеатной анионной группы COO^- на частотах 1546 и 1456 см^{-1} . В свою очередь, наличие сильного сигнала со значением 1734 см^{-1} в группе $-\text{COOR}$ молекулы DDL и средняя интенсивность связывания в С-О находятся в диапазоне частот колебаний от 1249 до 1174 см^{-1} . Сигналы валентных колебаний 2922 , 2854 и 1461 см^{-1} соответственно относятся к группам С - Н.

Олеиновая кислота была также заменена на стабилизаторы меркаптопропионовой кислоты (МПА) и цистеина (Цс) для продолжения стабилизации системных гибридных коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS "ядро/оболочка". Были проведены сравнения спектров поглощения стабилизаторов олеиновой кислоты, меркаптопропионовой кислоты и гибридных цистеиновых ККТ CdSe/ZnS (рис. 11а).

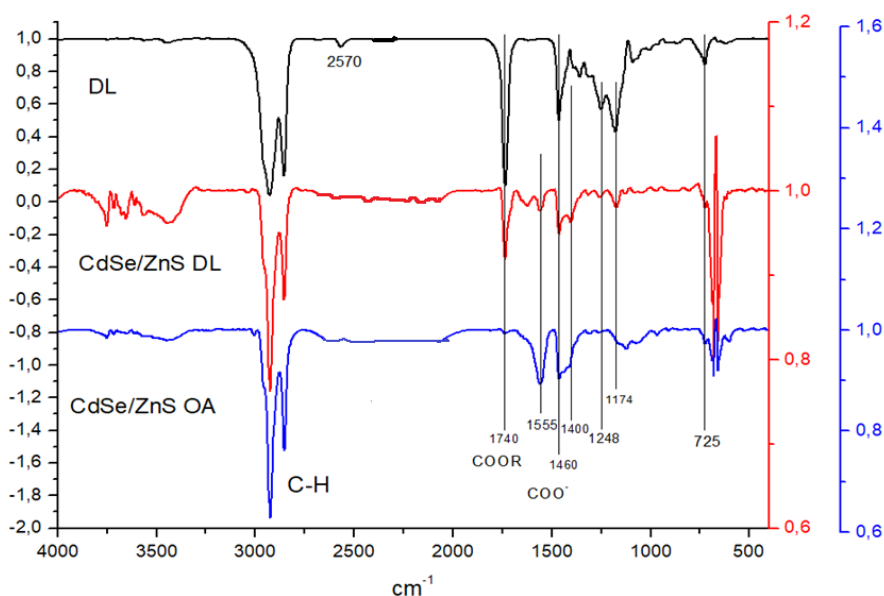


Рис.10. CdSe/ZnS ОК, CdSe/ZnS DL и додецилдигидро ИК-спектр эфира липоевой кислоты

Видно, что положение экситонного пика в спектрах поглощения КТ в указанных стабилизаторах не изменилось (рис.11а). Для изучения влияния природы стабилизатора на спектр люминесценции их спектры были сняты и сопоставлены (рис. 11б).

Спектры поглощения показывают, что в системе «ядро/оболочка» ККТ CdSe/ZnS для различных стабилизаторов наблюдается изменение положения экситонных пиков. Это свидетельствует о сохранении квантовой точки CdSe/ZnS в коллоидной системе.

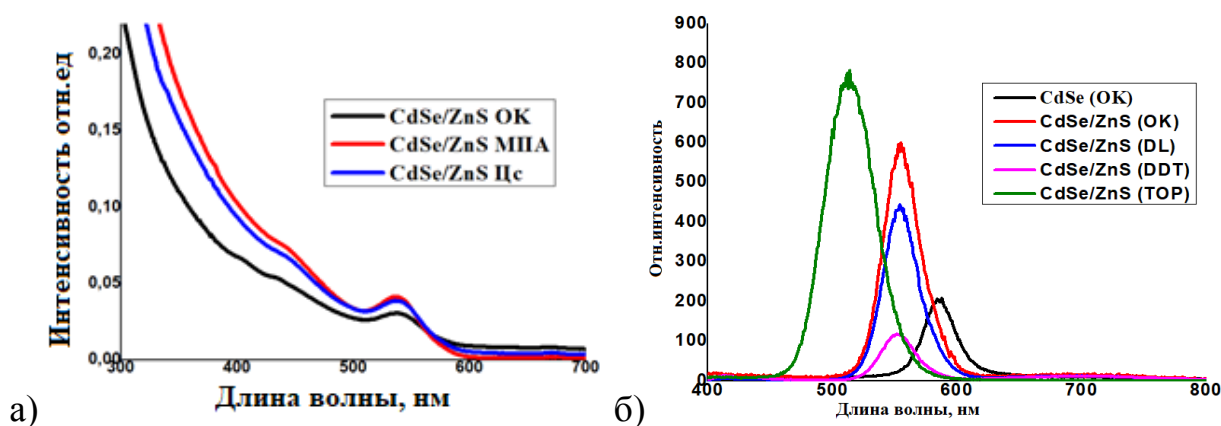


Рис.11. Спектры поглощения гибридных ККТ CdSe/ZnS (ОК), CdSe/ZnS (Цс) CdSe/ZnS (МПА) и спектры люминесценции различных стабилизаторов ККТ CdSe/ZnS.

Как видно из рисунка 11б видно, что порядок увеличения интенсивности люминесценции стабилизаторов можно выразить следующим рядом:

$$\text{ДДТ} \rightarrow \text{«Ядро»} \rightarrow \text{ДЛ} \rightarrow \text{ОК} \rightarrow \text{ТОР}$$

Порядок коротковолновой миграции можно выразить следующей линией:

$$\text{«Ядро»} \rightarrow \text{ДДТ} \approx \text{DL} \approx \text{OK} \rightarrow \text{TOP}$$

Квантовый выход синтезированных нанокристаллов CdSe и гибридных CdSe/ZnS определяли кумариновым методом с использованием раствора родамина 6G (96%) в этаноле по формуле:

$$QY = QY_{\text{род}} \cdot S_{\text{КН}}/S_{\text{род}}$$

Значения квантового выхода CdSe и гибридных нанокристаллов CdSe/ZnS, полученных в различных растворителях, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Квантовый выход CdSe и гибридных нанокристаллов CdSe/ZnS

| Квантовые точки | λ (Флуор.) | Растворитель | Стабилизатор | Квантовый выход |
|------------------------|--|---------------------|---------------------------------------|------------------------|
| CdSe | 590 | Толуол | | 4.9% |
| CdSe | 584 | Толуол | Олеиновая кислота | 19% |
| CdSe/ZnS | 540 | Толуол | Олеиновая кислота | 72% |
| CdSe/ZnS | 540 | сув | Додекантиол | 66% |
| CdSe/ZnS | 540 | сув | Эфир додецилдигидролипоатовой кислоты | 62% |
| CdSe/ZnS | 540 | сув | Цистеин | 59% |
| CdSe/ZnS | 540 | сув | Меркаптопропионовая кислота | 54% |
| CdSe/ZnS | 490 | Толуол | Триоктилфосфин | 96% |

Данные таблицы показывают ниже следующие:

в первых - квантовый выход коллоидной квантовой точки со стабилизатором значительно выше, чем у ККТ без стабилизатора;

во-вторых, отмечается увеличение квантового выхода с 19% до 96% при использовании различных стабилизаторов. В частности, высокий индекс отражается в системных квантовых точках «ядро/оболочка».

в-третьих, природа растворителя также оказывает существенное влияние на показатель квантового выхода. Эта величина составляет до 66% в водной среде и до 96% в среде толуола.

в-четвертых, наблюдается, что диапазон длин волн спектра люминесценции варьируется для разных стабилизаторов и сред растворителей. В водной среде стабилизирующий эффект отсутствует, но наблюдается значительное изменение квантового выхода ККТ.

Таблица 3

Размеры ККТ, рассчитанные из расчетов, выполненных с использованием динамического рассеяния света (нм)

| Частицы | CdSe (OK) | CdSe/ZnS (OK) | CdSe/ZnS (ДТ) | CdSe/ZnS (ДДЛ) | CdSe/ZnS (Цс) | CdSe/ZnS (МПА) |
|--------------|-----------|---------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
| CdSe | 3,7 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 |
| ZnS | - | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| Стабилизатор | 2,35 | 2,35 | 1,7 | 2,5 | 1,35 | 1,65 |
| CdSe ГД | 8,4 | 9,3 | 8,0 | 9,6 | 8,2 | 8,8 |

В таблице 3 на основании теоретических расчетов и практических результатов, полученных методом динамического рассеяния света значения КТ, стабилизированные различными стабилизаторами. Видно, что размер ядра уменьшается с 3,7 нм до 2,8 нм после выращивания оболочки ZnS на поверхности ядра квантовой точки CdSe. В ходе исследования оболочка из ZnS была выращена на поверхности ядра в качестве второй оболочки. По мере увеличения количества оболочек наблюдалось уменьшение интенсивности спектра люминесценции. Также было отмечено, что гидродинамический размер наночастиц (от 8,2 нм до 9,6 нм) варьировался в зависимости от длины цепи лиганда (от 1,35 нм до 2,35 нм) при использовании различных стабилизаторов.

В качестве среды для оценки кинетики процесса синтеза путем добавления предшественника в реакционную среду. Использовали глицерин вместо октодецина. Олеиновая кислота также была выбрана в качестве стабилизатора для раствора глицерина с измененным временем синтеза.

Полученные результаты по зависимости оптико-размерных свойств синтезированных ККТ от времени процесса синтеза приведены в таблице 4.

Таблица 4

Зависимость оптико-размерных свойств от времени ККТ при процесса синтеза

| Время синтеза КТ | 3 мин | 5 мин | 15 мин | 25 мин |
|--|-------|-------|--------|--------|
| Состояние пика поглощения (экситонный пик) нм | 555 | 582 | 592 | 599 |
| Размер частиц, определяемый по пику поглощения, нм | 3,7 | 3,9 | 4,2 | 4,6 |
| Положение пика люминесценции, нм | 576 | 604 | 613 | 617 |
| Полуширина пика люминесценции, нм | 37 | 41 | 44 | 43 |
| Средний гидродинамический размер, нм | 8,4 | 8,8 | 10,0 | 10,6 |

Основываясь на данных в этой таблице, можно отметить, что увеличение времени синтеза вызывает смещение спектра поглощения вправо от состояния пика экситона и увеличение среднего размера наночастиц. Сдвиг состояния пика спектра люминесценции вправо и расширение полуширины пика приводят к увеличению среднего гидродинамического размера. Это позволяет контролировать размер ККТ с помощью времени синтеза.

В результате исследования “Синтез и размерно-оптических особенностей гибридных квантовых точек CdSe/ZnS модифицированные тиольными стабилизаторами” были сделаны следующие ВЫВОДЫ:

1. Исследованы оптимальные условия синтеза CdSe и гибридных системных коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS «ядро/оболочка» и установлены их оптико - размерные параметры. Спектрально-морфологические характеристики ККТ определены в оптимальных условиях синтеза.

2. Замена лиганда олеиновой кислоты додекантиолом, сложным эфиром додецилгидролипоевой кислоты, цистеином, меркоптопропионовой кислотой, используемой в качестве гидрофобного агента, на гидрофильные агенты увеличила растворимость и стабильность ККТ в воде и сохранила сферическую форму наночастиц.

3. В процессе модификации ККТ применяемым методом было обнаружено, что квантовый выход изменяется в зависимости от природы растворителя и стабилизатора. В частности, было обнаружено, что высокий уровень квантового выхода увеличился с 19% до 96% в системных квантовых точках «ядро/оболочка».

4. Структурное ядро коллоидной квантовой точки «ядро/оболочка», образованное ростом оболочки ZnS вокруг ядра CdSe, привело к уменьшению гидродинамического размера ядра с 3,7 нм до 2,8 нм и образованию монодисперсных наночастиц. Они показали значительное увеличение интенсивности люминесценции и флуоресцентных свойств.

5. Оптико-размерные параметры кластеров модифицированной системы ККТ «ядро/оболочка» оценены на основе квантово-химических программ. Для наночастицы квантовой точки, состоящей из $n = 17$ молекул в кластерах Cd_nSe_n , энергия пары «электрон-щель» имеет наибольшее значение, а энергия запрещенной области $(CdSe)_{17}$ от 7,3217 эВ до 12,4696 эВ, когда стабилизированный различными органическими соединениями, его значение увеличивалось с 12,4696 эВ до 12,8791 эВ.

6. Состояние пика поглощения после преобразования стабилизатора наночастиц CdSe/ZnS олеиновой кислоты в молекулы синтетического органического красителя составляет 526 нм, размер частиц составляет 3,6 нм, пик люминесценции составляет 572 нм, полуширина пика составляет 28 нм, среднее значение 8,6, среднее значение При этом размер оболочки красителя составлял 2.40 нм, квантовый выход - 72%, а также доказана возможность использования квантовых точек CdSe/ZnS в качестве мишеней для органических красителей.

**ONCE-ONLY SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC
DEGREES PhD.03/30.12.2019.K.02.05 AT SAMARKAND
STATE UNIVERSITY**

**SAMARKAND STATE UNIVERSITY
KAZAN NATIONAL RESEARCH TECHNOLOGICAL UNIVERSITY**

ISHANKULOV ALISHER FARMONOVICH

**SYNTHESIS AND OPTIC-SIZE CHARACTERISTICS OF HYBRID
CdSe/ZnS QUANTUM DOTS MODIFIED WITH THIOL-STABILIZERS**

**02.00.04 - Physical chemistry and
02.00.12 - Nanochemistry, nanophysics and nanotechnology
(Chemical sciences)**

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF
PHILOSOPHY (PhD) ON CHEMICAL SCIENCES**

Samarkand – 2022

The title of the doctoral of philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration under number of B2021.1.PhD/K362.

The dissertation was completed at Samarkand State University and Kazan National Research Technological University.

The abstract of dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online www.samdu.uz Scientific Council and on the website «ZiyoNet» information-education portal (www.ziyo.net).

Scientific supervisor: **Mukhamadiev Nurali Qurbonalievich**
doctor of chemical sciences, professor
Galyametdinov Yuriy Genadievich
doctor of chemical sciences, professor

Official pponents: **Ruzimuradov Olim Norbekovich**
doctor of chemical sciences, professor
Sidikov Abdujalal
doctor of chemical sciences, professor

Leading organization: **National university of Uzbekistan**

Defense of the dissertation will be held on “ 31 ” 01 2022 at « 13-00 » at a meeting of the once-only Scientific Council on awarding scientific degrees of PhD.03/30.12.2019.K.02.05 at Samarkand State University (address: 140104, Samarkand city, University Blvd., 15, Building of the Physics-Chemistry Department, 3rd floor, room 305. Ph: (99866) 239-11-40, fax; (99866) 239-11-40. e-mail: devonxona@samdu.uz)

The dissertation has been registered at the Information Resource Centre of the Samarkand State University № 9 (Address; 140104, Samarkand city, University Blvd., 15, IRC, Ph.: (99866) 239-11-51. E-mail: m_nasrullaeva@mail.ru)

The abstract of the dissertation has been distributed on « 20 » 01 2022 y.
(Protocol at the register № 12 dated « 19 » 01 2022 y.)



Nasimov A.M.

Chairman of once-only Scientific Council awarding scientific degrees, doctor of technical sciences, professor

Sayitkulov Sh.M.

Scientific Secretary of once-only Scientific Council awarding scientific degrees, candidate of chemical sciences, docent

Normakhmatov R.

Chairman of once-only Scientific Seminar under Once-only Scientific Council awarding scientific degrees, doctor of technical sciences, professor

INTRODUCTION (Doctor of Philosophy (PhD) dissertation annotation)

Purpose of the research was to establish the dimensional dependence of the luminescent-spectral properties of synthesized and modified hybrid CdSe/ZnS structural quantum dot nanocomposites.

Research objectives:

synthesis of CdSe quantum dots in a colloidal medium and study of optical-dimensional properties;

synthesis of hybrid CdSe/ZnS structural quantum dots and their absorption, analysis of fluorescent-fluorescent spectra;

modification of hybrid CdSe/ZnS quantum dots in the presence of various stabilizers;

quantum chemical evaluation of quantum dot clusters consisting of CdSe, Hybrid CdSe/ZnS, hybrid CdSe/ZnS + stabilizer;

The scientific novelty of the research is:

modification of CdSe/ZnS quantum dots of hybrid "core-shell" system was carried out for the first time on the basis of dodecanthiol-1, mercaptopropionic acid, L-cysteine, dodecyl dihydrolipoate stabilizers stored in the thiol group;

the absorption, luminescent, and fluorescent spectra of quantum dots and clusters were analyzed, and dimensional parameters and morphology were studied;

for the first time the optical properties of clusters of quantum dots CdSe, CdSe/ZnS and CdSe/ZnS + stabilizers were quantum-chemically evaluated;

determination of optical-spectral, morphological and physicochemical parameters of hybrid structural CdSe/ZnS quantum dots stored in the thiol group was performed for the first time.

Implementation of research results. Based on the scientific results obtained on "Synthesis and optical-dimensional characteristics of hybrid CdSe/ZnS quantum dots modified with thiol-stabilizers":

some results of the dissertation were used in the study of complexes of metal nanoparticles with organic dyes in the scientific project OT-F2-30 - "Photonics of complexes of organic dyes with biological objects and metal nanoparticles" (SamSU Certificate No. 10-4434 of November 8, 2021). As a result, clusters of metal nanoparticles with organic dyes were obtained and their optical-dimensional properties were studied;

The development of "CdSe/ZnS + stabilizer quantum dots in the identification of synthetic dyes from wastewater" was implemented at the Uzbek-Chinese joint venture "AHMAD ISROIL TEX" LLC (Uzbek-Chinese joint venture "AHMAD ISROIL TEX" on August 26, 2021, reference No.54). As a result, the amount of synthetic dyes in the wastewater was monitored.

The structure and volume of the dissertation. The content of the dissertation consists of an introduction, 4 chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation is 109 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Ишанкулов А.Ф. Халилов Қ.Ф., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Гибрид CdSe/ZnS квант нукталар синтези, модификацияси ва люминесценция хоссалари. ЎзМУ хабарлари - 2021 йил, №1. 293-297 б. (02.00.00, №12).

2. Ишанкулов А.Ф. Халилов Қ.Ф., Шамилов Р.Р., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. CdSe квант нукталарининг синтези ва оптик-ўлчам хоссаларини ўрганиш. Илмий ахборотнома, СамДУ - 2020, Т.119. – №1, 22-26 б. (02.00.00, №9).

3. Ишанкулов А.Ф. Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Модифицированные гибридные квантовые точки CdSe/ZnS и их размерно-оптические особенности. Международная научная конференция «Тенденции развития современной физики полупроводников: проблемы, достижения и перспективы» 28 мая. 2020 Тошкент. С.173-178 (ЎЗР ОАК раисининг 2020 13-майдаги 118-сон қарори).

4. Ишанкулов А.Ф., Шамилов Р.Р., Халилов Қ.Ф., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Синтез и исследование размерно-оптических особенностей квантовых точек CdS/ZnS, модифицированные тиольными стабилизаторами. Илмий ахборотнома, СамДУ. 2021, Т.119. – 3 сон, 39-41 бет. (02.00.00, №9)

5. Ishankulov A.F. Shamilov R.R., Galyametdinov Y.G., Mukhamadiev N.K. Modified hybrid CdSe/ZnS quantum dots and their size dependent unique characteristics //Central asian journal of medical and natural sciences. – 2021. – V. 2. – №. 6. – P. 157-163 (02.00.00, № 23, GIF – 5,5).

II бўлим (II часть; II part)

6. Ishankulov A.F., Khalilov K.F., Shamilov R.R, Galyametdinov Yu.G, Mukhamadiev N.K Synthesis and modification of hybrid CdSe/ZnS quantum dots. International Journal of Advanced Science and Technology. – 2020. - Vol. 29.- N 9s. - pp. 2140-2148.

7. Ishankulov A.F. Khalilov K.F., Shamilov R.R, Galyametdinov Yu.G, Mukhamadiev N.K. Synthesis and Optical-dimensional Properties of Hybrid CdSe/ZnS Nanocrystals. Journal of Advanced Research in Dynamical and Control Systems [JARDS]. 2020. - Volume 12, 07- Issue Pages: 2201-2207.

8. Ишанкулов А.Ф. Шамилов Р.Р., Галяметдинов Ю.Г. Размерно-оптические характеристики квантовых точек CdSe/ZnS, модифицированных тиольными стабилизаторами // Вестник технологического университета. – 2020. – Т. 23. – №. 3. – С. 19-22.

9. Ishankulov A.F. Synthesis of nanocrystals in the core/shell. III International book edition of the countries of the commonwealth of independent states “Best young scientist – 2021” Nursulton 2021. Vol. 4. pp-9-12.

10. Ishankulov A.F. Synthesis of nanocrystals in the core/shell. International Journal of Innovations in Engineering Research and Technology [IJIERT] – 2020. ISTC-2K20, Page No. 231-235.

11. Ishankulov A.F., Shamilov R.R., Xalilov Q.F., Muhamadiev N.Q., Galyametdinov Yu.G. Synthesis points luminescence characteristics of CdSe and hybrid CdSe/ZnS quantum dots. "Science and Education" Scientific Journal – 2020. – Т.1. №1.- С. 152-157.

12. Ishankulov A.F. Hybrid CdSe/ZnS quantum dots synthesis and luminescence properties. Modern scientific challenges and trends. Wydawnictwo Naukowe "I Science" 30th April 2020 Warsaw, Poland pp.16-20.

13. Ishankulov A.F. Synthesis of nanocrystals in the core/shell. International conference "Problems and Prospects of Innovative Technique and Technology in Agri-Food Chain" 30th April 2020 India. Page No. 231-233.

14. Ишанкулов А.Ф. Халилов Қ.Ф., Шамилов Р.Р., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Оптические особенности квантовых точек CdSe, модифицированных додекантиольными стабилизаторами. Симпозиум «Химия в народном хозяйстве» Дубровицы - 2020 г Москва. С. 48-49.

15. Ишанкулов А.Ф. Синтез и люминесцентные свойства квантовых точек CdSe и гибридов CdSe/ZnS модифицированные тиольными стабилизаторами. Материалы XXVII Международной научной конференции аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», секция Химия. с 1096. Москва 2020.

16. Ishankulov A.F. Hybrid CdSe/ZnS quantum dots synthesis and luminescence properties. Modern scientific challenges and trends. Wydawnictwo Naukowe "I Science" 30th April 2020 Warsaw, Poland pp.16-20.

17. Ишанкулов А.Ф. Халилов Қ.Ф., Шамилов Р.Р., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Гибрид CdSe/ZnS квант нукталар синтези. "Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари" VI Республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. 24-26-апрел Термиз.2020. С.240

18. Ишанкулов А.Ф. Халилов Қ.Ф., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Додекантиол стабилизаторлари билан модификацияланган CdSe квант нукталарининг синтези ва уларнинг оптик хоссалари. XXI asr – интеллектуал ёшлар асри мавзусидаги Республика илмий ва илмий-назарий анжуман. 24-апрел Тошкент 2020. 20-21 бетлар

19. Ишанкулов А.Ф. Халилов Қ.Ф., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Гибрид CdSe/ZnS квант нукталар синтезида стабилизаторнинг ахамияти. "Актуальные проблемы и инновационные технологии в области естественных наук" 20-21 ноября 2020 год. Тошкент. 564-566 ст.

20. А.Ф.Ишанкулов, К.Ф.Халилов, Ю.Г.Галяметдинов, Н.Қ.Мухамадиев. CdSe квант нукталарининг синтези ва люминесценция хоссалари. Материалы научно-практической конференции "Современное состояние и перспективы науки о функциональных полимерах" Тошкент-2020. С.130.

21. А.Ф.Ишанкулов, К.Ф.Халилов, Ю.Г.Галяметдинов, Н.Қ.Мухамадиев. "Ядро-қобик" тузилишли CdSe/ZnS нанокристалларини синтези. "Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари" мавзусидаги Республика микёсидаги

хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжумани. 4-5-декабр. Бухоро-2020 й. 121-122 б.

22. Ishankulov A.F., Shamilov R.R, Galyametdinov Yu.G, Muhamadiev N.K., Kvant nuqtalar sintezida stabilizatorlarning ahamiyati. Международная конференция «Инновационные пути решения актуальных проблем развития пищевой и нефтегазохимической промышленности». 12-14 ноября 2020 года. г.Бухаре.

23. А.Ф.Ишанкулов. Халилов Қ.Ф., Шамилов Р.Р., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Размерно-оптические особенности модификации квантовых точек CdSe/ZnS тиольными стабилизаторами. Достижения молодых ученых: химические науки. V Всероссийская молодежная конференция. г. Уфа, 21-22 июль 2020 г. С. 249-251

24. Ишанкулов А.Ф. Халилов Қ.Ф., Шамилов Р.Р., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Модифицированные гибридные квантовые точки CdSe/ZnS и их размерно-оптические характеристики. «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы (УМЗНМ)-2020», 5 - 9 октября г.Уфа. Россия

25. Ишанкулов А.Ф. Шамилов Р.Р., Халилов Қ.Ф., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Тиол стабилизаторлари билан барқарорлаштирилган гибрид CdSe/ZnS квант нуқталар синтези. “Кимё-технология фанларининг долзарб муаммолари” мавзусидаги халқаро олимлар иштирокидаги республика илмий-амалий анжумани. 10-11 март 2021 йил Тошкент.

26. Ишанкулов А.Ф., Халилов Қ.Ф., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Гибрид CdSe/ZnS квант нуқталарлар синтезида вақтнинг ўрни. «Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари» мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами. Тошкент 2021 йил 14-15 сентябрь. 90-91-бет.

27. Ishankulov A.F., Shamilov R.R., Khalilov K.F., Galyametdinov Yu.G., Mukhamadiev N.K. Size-optical features of modification of CdSe/ZnS quantum dots by thiol stabilizers. Usbik international congress on natural sciences 26-28-february Turkey-2021. Vol. 84.

28. Ишанкулов А.Ф., Халилов Қ.Ф., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Модификацияланган гибрид CdSe/ZnS квант нуқталар синтези ва люминесценция хоссалари. Кимёнинг долзарб муаммолари мавзусидаги Республика амалий анжумани. 4-5 февраль Тошкент 2021. 23-24 бет.

29. Ишанкулов А.Ф., Халилов Қ.Ф., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Синтез и люминесцентные свойства квантовых точек CdSe и гибридов CdSe/ZnS модифицированные тиольными стабилизаторами. Товарлар кимёси ҳамда халқ таъбири муаммолари ва истиқболлари. Мавзусидаги VIII-республика илмий-амалий конференция материаллари. Андижон 2021 йил 15-16 сентябрь. 103-104-бетлар.

30. Ишанкулов А.Ф., Халилов Қ.Ф., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Синтез и исследование размерно-оптических особенностей квантовых точек CdSe/ZnS, модифицированные тиольными стабилизаторами. Международной научно-практической конференции: на тему «Современные

инновационные технологии в легкой промышленности: проблемы и решения» Бухаре 19-20 ноября 2021 года.

31. Ишанкулов А.Ф., Раҳманова М.О., Халилов Қ.Ф., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Юқори люминесценцияли гибрид CdSe/ZnS нанокристаллар синтези. Қорақалпоғистон Республикасида кимё ва Кимёвий технология соҳалари ривожининг долзарб муаммолари мавзусидаги Халқаро конференция. 24 март 2021 йил. 112-114 бетлар.

32. Ишанкулов А.Ф. Халилов Қ.Ф., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Оптические особенности квантовых точек CdSe, модифицированных додекантиольными стабилизаторами Материалы XXVIII Международной научной конференции аспирантов и молодых учёных «Ломоносов -2021», секция Химия. с 1096. Москва 2021.

33. Ишанкулов А.Ф., Раҳмонова М.О., Исломова З.Р., Мухамадиев Н.Қ. Синтез и люминесцентные свойства квантовых точек CdSe и гибридов CdSe/ZnS модифицированные тиольными стабилизаторами. Современная медицина и фармацевтика: новые подходы и актуальные исследования: материалы 75-ой Международной научно-практической конференции студентов-медиков и молодых учёных (г. Самарканд, 18 мая 2021г. ст.35-36.

34. Ишанкулов А.Ф., Халилов Қ.Ф., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Гибрид CdSe/ZnS квант нуқталар синтези ва модификацияси. II международной научно-теоретической конференции «Актуальные вопросы естественных наук» 19 мая, 2021 г. Нукус.

35. Ишанкулов А.Ф., Исоқжонов Ш.Ш., Халилов Қ.Ф., Галяметдинов Ю.Г., Мухамадиев Н.Қ. Гибрид CdSe/ZnS квант нуқталарнинг спектралл-люминесценция хоссалари. “Маҳаллий хомашёлар ва иккиламчи ресурслар асосида инновацион технологиялар” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция. 19-20 апрель 2021 йил Урганч.

36. Ishankulov A.F., Khalilov K.F., Galyametdinov Yu.G., Mukhamadiev N.K. Gibrid CdSe/ZnS kvant nuqtalari sintezi va optik xossalari. Международной научной конференции Международной научной конференции “Тенденции развития физики конденсированных сред” Фергана, 25 май, 2021 год.

Автореферат Самарқанд давлат университетининг “Илмий ахборотнома” журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилди (5.01.2022 йил).

2022 йил 17 январда босишга рухсат этилди:
Офсет босма қоғози. Қоғоз бичими 60×84_{1/16}.
“Times” гарнитураси. Офсет босма усули.
Ҳисоб-нашриёт т.: 2,8. Шартли б.т. 2,1.
Адади 100 нусха. Буюртма №17/01.

СамДЧТИ нашр-матбаа марказида чоп этилди.
Манзил: Самарқанд ш, Бўстонсарой кўчаси, 93.