



UDK:546.05.541.18

Qodirbek NORBOYEV,
Samarqand davlat universiteti Biokimyo instituti tayanch doktoranti
Tel: (94)1882880
Xurshid TASHPULATOV,
Samarqand davlat universiteti Biokimyo instituti dotsenti, k.f.d
Otajon NORMURODOV,
Samarqand davlat universiteti Biokimyo instituti tayanch doktoranti
Sherzodbek MIRZAEV,
Samarqand davlat universiteti Biokimyo instituti assistenti, PhD
Doston TOSHPOLATOV,
Samarqand davlat universiteti Biokimyo instituti assistenti, PhD

O'zMU dotsenti, PhD O'.Madatov taqrizi asosida

ARALASH ORGANIK KATIONLI YUQORI FLUORESSENT $\text{MA}_{0.9}\text{FA}_{0.1}\text{PbI}_3$ TARKIBLI PEROVSKIT KVANT NUQTALAR SINTEZI VA SPEKTRAL TADQIQI

Annotatsiya

Ushbu ishda xona haroratida ligandlar yordamida qayta cho'ktirish (LARP) usulida $\text{MA}_{0.9}\text{FA}_{0.1}\text{PbI}_3$ tarkibli yorqin qizil fluoressensiyali perovskit kvant nuqtalar sintezi va spektral tadqiqi yoritilgan. Bundan tashqari foydalanilgan ligandlar nisbatini optimal hajmiy nisbatda olish, "yaxshi" erituvchi hamda "yomon" erituvchini mos tanlanishi muhimligi ham aniqlangan. $\text{MA}_{0.9}\text{FA}_{0.1}\text{PbI}_3$ tarkibli yorqin qizil fluoressensiyali perovskitning elektron yutilish, stasionart nurlanish hamda vaqtga bog'liq fluoressensiya spektrlari o'rganildi. Bunday perovskit materiallar quyosh elementlari uchun keng foydalanish imkoniyatlarini ko'rsatadi.

Kalit so'zlar: LARP usuli, $\text{MA}_{0.9}\text{FA}_{0.1}\text{PbI}_3$, gibrid kvant nuqtalar, ligand, antisolvent, "yaxshi" erituvchi, spektroskopiya.

SYNTHESIS AND SPECTRAL STUDY OF HIGHLY FLUORESCENT $\text{MA}_{0.9}\text{FA}_{0.1}\text{PbI}_3$ PEROVSKITE QUANTUM DOTS WITH MIXED ORGANIC CATION

Annotation

This work describes the synthesis and spectral study of bright red fluorescent perovskite quantum dots containing $\text{MA}_{0.9}\text{FA}_{0.1}\text{PbI}_3$ by the ligand-assisted redeprecipitation (LARP) method at room temperature. In addition, it is important to obtain an optimal volume ratio of the ligands used, and to select a "good" solvent and a "bad" solvent. The UV-vis spectroscopy, steady-state fluorescence, and time-dependent fluorescence spectra of bright red fluorescent perovskite containing $\text{MA}_{0.9}\text{FA}_{0.1}\text{PbI}_3$ were studied. Such perovskite materials have shown wide potential for use in solar cells.

Keywords: LARP method, $\text{MA}_{0.9}\text{FA}_{0.1}\text{PbI}_3$, hybrid quantum dots, ligand, antisolvent, "good" solvent, spectroscopy.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛНО ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ПЕРОВСКИТА $\text{MA}_{0.9}\text{FA}_{0.1}\text{PbI}_3$ СО СМЕШАННЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ КАТИОНОМ

Аннотация

В данной работе описаны синтез и спектральное исследование ярко-красных флуоресцентных перовскитных квантовых точек, содержащих $\text{MA}_{0.9}\text{FA}_{0.1}\text{PbI}_3$, методом лиганд-ассистированного переосаждения (LARP) при комнатной температуре. Кроме того, важно получить оптимальное объемное соотношение используемых лигандов и выбрать «хороший» и «плохой» растворители. Были исследованы спектры электронного поглощения, стационарного излучения и нестационарной флуоресценции ярко-красного флуоресцентного перовскита, содержащего $\text{MA}_{0.9}\text{FA}_{0.1}\text{PbI}_3$. Такие перовскитные материалы продемонстрировали широкий потенциал для использования в солнечных батареях.

Ключевые слова: метод LARP, $\text{MA}_{0.9}\text{FA}_{0.1}\text{PbI}_3$, гибридные квантовые точки, лиганд, антирастворитель, «хороший» растворитель, спектроскопия.

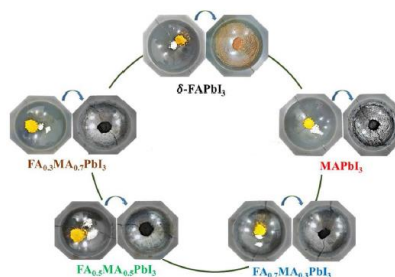
Kirish. Keyingi yillarda perovskit materiallar o'ziga xos xossalari ya'ni mobilligi, yuqori molyar nur yutish koeffitsienti, optoelektronik xususiyatlari tufayli izlanuvchilar e'tiborini o'ziga jalb qilmoqda [1-2]. Perovskit materiallarning sintez qilishning eng keng tarqalgan usullari issiq in'eksiya (HI) hamda xona haroratida ligandlar yordamida qayta cho'ktirish (LARP) usullaridir. Issiq in'eksiya usuli kvant nuqtalarni yuqori harorat hamda inert atmosferada sintez qilishga asoslangan usul hisoblanadi. LARP usuli esa xona haroratida perovskit kvant nuqtalarni kislota-amin ligand jufti asosida sintez qilishga asoslangandir [3-4].

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Xona haroratida ligandlar yordamida qayta cho'ktirish (LARP) usulida perovskit materiallar sintezi uchun asosan qutbli hamda qutbsiz yaxshi erituvchilar ishlatish mumkin [5]. Dimetilformamid (DMF), dimetilsulfoksid (DMSO), gamma butirolakton (GBL) hamda atsetonitril (ACN) kabi erituvchilar qutbli erituvchilar hisoblanib, perovskit kvant nuqtalar sintezida keng qo'llanilmoqda. Bundan tashqari bunday yaxshi erituvchilarga mos keladigan "yomon" erituvchi (antisolvent) tanlash ham sintezda muhim o'rin tutadi. Masalan MAPbI_3 perovskit kvant nuqtalar sintezida asetnitril erituvchisiga mos bo'lgan antisolvent toluol tanlanganligi aniqlangan [6]. Bundan tashqari MAPbI_3 tarkibli perovskit kvant

nuqtalarini sintez qilganimizda asetonitril erituvchisiga mos antisolvent xloroform ishlatilshi barqaror kvant nuqtalar hosil bo'lishiga olib kelishi isbotlandi [7].

Gibrid perovskit kvant nuqtalar bo'yicha bir tadqiqotda $FA_{1-x}MA_xPbI_3$ tarkibli perovskit material erituvchisiz (yashil sintez) sintezi amalga oshirishgan. Bu jarayonda x ning qiymati $x = 0,3 : 0,5$ hamda $0,7$ stexiometrik nisbatlarda olingan. Dastlab tuzlar tegishli stexiometrik miqdorlarda olingan hamda hovonchada xona haroratida birga aralashtirish natijasida $FA_{1-x}MA_xPbI_3$ tarkibli perovskit hosil qilingan. Quruq-qattiq holatdagi tuzlarni aralashtirib maydalash natijasida qora yoki to'q jigarrang kukun hosil bo'lishini kuzatganlar (1-sxema). Olingan namunaning kukun rentgen difraksiyasi namuansi tahlil qilish orqali $FA_{1-x}MA_xPbI_3$ perovskit materiallarning kristallik darajasi yuqori bo'lishini aniqlangan. Bundan tashqari kristal nuqsonlarning nisbatan kamligi hamda yuqor samaradoelikka ega ekanligi haqida bayon qilishgan [8].

Yana bir guruh tadqiqotchilar tomonidan $FAPbBr_3$ tarkibli perovskit kvant nuqtalariga Cs^+ ioni qo'shish natijasida $FA_{1-x}Cs_xPbBr_3$ tarkibli aralash kationlar sintezi amalga oshirilgan. x ning qiymati tegishli $x = 0,1; 0,15; 0,2$ nisbatlarda olingan hamda tuzlar DMF yoki DMSO kabi yaxshi erituvchilarda eritilib prekursorlar tayyorlangan. Ushbu ishda antisolvent sifatida toluol tanlab olingan hamda prekursorlardan ma'lum hajmda olinib magnitli aralashtirgichda turgan toluolga qo'shish orqali gibrid (aralash kationli) perovskit kvant nuqtalar sintezi amalga oshirilgan [9].



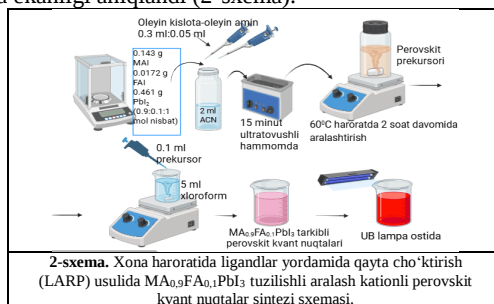
1-sxema. $FA_{1-x}MA_xPbI_3$ tarkibli perovskit materialning erituvchisiz sintez qilish jarayoni ($x = 0,3 : 0,5 : 0,7$) [8].

Boshqa bir tadqiqotda $Cs_{1-x}FA_xPbI_3$ tarkibli perovskit kvant nuqtalari kation almashinish reaksiyasi asosida sintez qilinishi keltirilgan. Bu jarayon $60^\circ C$ haroratda inert bo'lmagan oddiy sharoitda amalga oshirilgan. Bu jarayonni yuqori haroratda olib bormaslikning sababi sifatida FA^+ kationi $80^\circ C$ haroratda bug'lanib ketishi ko'rsatilgan. Birikmadagi x qiymati $0,75 : 0,5$ hamda $0,25$ stexiometrik nisbatda olingan natijada yorqin qizil fluoressensiyali perovskit kvant nuqtalari kolloid holda olingan [10].

Tadqiqot metodologiyasi.

Reaktivlar: metilammoniy yodid (MAI) 99,9%, formamidiy yodid (FAI) 99,9%, qo'rg'oshin(II) yodid (PbI_2), atsetonitril, xloroform, oleyin kislota, oleyl amin.

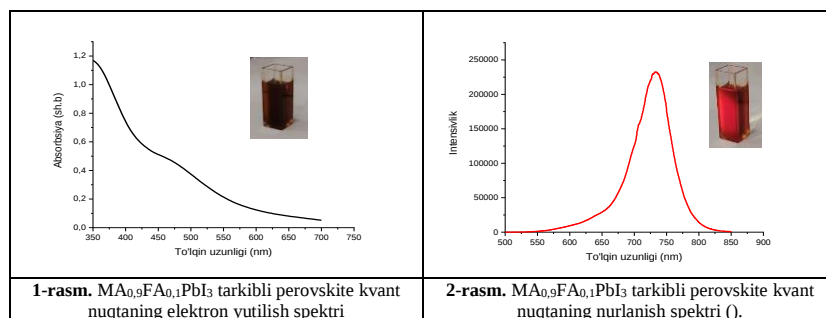
$MA_{0,9}FA_{0,1}PbI_3$ tarkibli perovskit kvant nuqtalar sintezi. $MA_{0,9}FA_{0,1}PbI_3$ aralash kationli perovskit kvant nuqtalari sintezi xona haroratida kislota-amin ligandlari juftligi ishtirokida qayta cho'ktirish (LARP) usulida sintez qilindi. Buning uchun dastlab MAI 0,0009 mol, FAI 0,0001 mol hamda PbI_2 0,001 mol miqdorlar asosida o'lchab olindi. Tegishli miqdorda olingan 3 xil tuz aralashmasiga 2 ml atsetonitril "yaxshi" erituvchi sifatida qo'shildi. Tuzlarning atsetonitrildagi eritmasi joylashgan vial (idish) shtativ yordamida ultratovushli vannaga tushirilib 15 daqiqa davomida ultratovush yordamida aralashtirildi. 15 daqiqadan so'ng idishda qora rangli pastki qatlam va sarg'ish gomogen holatdagi yuqori qatlam hosil bo'lishi kuzatildi. So'ngra 6 : 1 hajmiy nisbatda tegishli oleyin kislota hamda oleyl amin ligandlari qo'shildi. Eritmaga ligand qo'shilgandan so'ng qora rangli pastki qismning erishi ham yaxshilanganligi kuzatildi. Hosil qilingan prekursor $60^\circ C$ haroratda 2 soat davomida magnitli aralashtirgichda aralashtirildi. Lekin idish tubidagi qora rangli qatlam to'liq erimasligi kuzatildi va yuqori qismi tiniq sariq rangli gomogen eritmaga aylanishi kuzatildi. 2 soatdan so'ng hosil bo'lgan prekursorning gomogen qismidan 0,1 ml hajmini olib magnitli aralashtirgichda shiddatli aralashtirib turilgan 5 ml xloroformga ("yomon" erituvchi) qo'shildi. Natijada to'q jigarrang kolloid holatdagi $MA_{0,9}FA_{0,1}PbI_3$ tarkibli yorqin qizil fluoressensiyali perovskit kvant nuqtalari hosil bo'lishi kuzatildi. Bu eritma ultrabinafsha lampa ostida qizil fluoressensiyaga ega ekanligi aniqlandi (2-sxema).



2-sxema. Xona haroratida ligandlar yordamida qayta cho'ktirish (LARP) usulida $MA_{0,9}FA_{0,1}PbI_3$ tuzilishli aralash kationli perovskit kvant nuqtalar sintezi sxemasi.

Yuqorida ta'kidlangandek tajriba davomida haroratning $80^\circ C$ dan yuqori bo'lishi yaxshi natija bermasligi aniqlandi.

Tahlil va natijalar. Sintez qilingan $MA_{0,9}FA_{0,1}PbI_3$ tarkibli perovskit kvant nuqtalarining xloroformli antisolventdagi eritmasi elektron yutilish spektri 300-600 nm oraligida keng yutilish polosasiga ega (1-rasm).



Xona haroratida ligandlar ishtirokida sintez qilingan MA_{0.9}FA_{0.1}PbI₃ tarkibli perovskit kvant nuqtalarining nurlanish maksimum 732 nm ekanligi aniqlandi. Bu qiymat hosil qilingan perovskit kvant nuqtalari quyosh elementlari uchun sensibilizator sifatida mos kelishini ko'rsatadi.

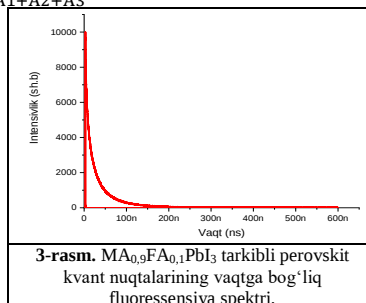
Sintez qilingan MA_{0.9}FA_{0.1}PbI₃ tarkibli perovskit kvant nuqtalarining fluoressensiya yashash davri o'lchandi va quyidagicha natijalar olindi (1-jadval).

1-jadval

A ₁	A ₂	A ₃	τ ₁	τ ₂	τ ₃	τ o'rtacha
1,11	4,488	4,69	63,42 ns	19,54 ns	2,68 ns	16,59 ns

Jadvaldagi ma'lumotlardan foydalanib quyidagi formula orqali o'rtacha yashash vaqti hisoblanganda 16,59 ns taqriban 17 ns yashash vaqtga ega ekanligi aniqlandi.

$$\tau \text{ (o'rtacha)} = \tau_1 \frac{A_1}{A_1 + A_2 + A_3} + \tau_2 \frac{A_2}{A_1 + A_2 + A_3} + \tau_3 \frac{A_3}{A_1 + A_2 + A_3}$$



Sintez qilingan aralash kationli MA_{0.9}FA_{0.1}PbI₃ tarkibli perovskit kvant nuqtalar 2 oydan ziyod davr mobaynida ham fluoressensiyasini yo'qotmaganligi kuzatildi.

Xulosa va takliflar. MA_{0.9}FA_{0.1}PbI₃ tarkibli perovskit kvant nuqtalari xona haroratida ligandlar yordamida qayta cho'ktirish (LARP) usulida sintez qilindi. Prekursorni aralashtirish davomida yuqori bo'lmagan optimal harorat ya'ni 60 °C gacha bo'lgan harorat tanlab olindi. Chunki MA⁺ hamda FA⁺ kationlari 80 °C haroratdan yuqorida bug'lanib ketish ehtimoli mavjud. Sintez uchun ligandlarning nisbati (kislota-amin) 6: 1 hajmiy nisbatda olinganda kvant nuqtalar shakllanishi yaxshi bo'lishi o'rganildi. "Yaxshi" erituvchi sifatida asetonitril, "yomon" erituvchi (antisolvent) sifatida xloroform yaxshi tandem hosil qilishi aniqlandi.

ADABIYOTLAR

- Huang Y. et al. Recent progress on formamidinium-dominated perovskite photovoltaics //Advanced Energy Materials. – 2022. – T. 12. – №. 4. – C. 2100690.
- Elsayed M. R. A. et al. Synthesis and numerical simulation of formamidinium-based perovskite solar cells: a predictable device performance at NIS-Egypt //Scientific Reports. – 2023. – T. 13. – №. 1. – C. 10115.
- H. Huang, J. Raith, S.V. Kershaw, S. Kalytchuk, O. Tomanec, L. Jing, A.S. Sussha, R. Zboril, A.L. Rogach, Growth mechanism of strongly emitting CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanocrystals with a tunable bandgap, Nat. Commun. 8 (2017) 996, <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00929-2>
- X. Li, Y. Wu, S. Zhang, B. Cai, Y. Gu, J. Song, H. Zeng, CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes, Adv. Funct. Mater. 26 (2016) 2435–2445, <https://doi.org/10.1002/adfm.201600109>
- Facile room-temperature colloidal synthesis of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals by the Emulsion-based ligand-assisted reprecipitation approach: Tuning the color-emission by the demulsification process Govind B. Naira,*, Sumedha Tambolia, R.E. Kroona, S.J. Dhoble, H.C. Swarta
- Zhang F. et al. Colloidal synthesis of air-stable CH₃NH₃PbI₃ quantum dots by gaining chemical insight into the solvent effects //Chemistry of Materials. – 2017. – T. 29. – №. 8. – C. 3793-3799.
- Tashpulatov K. et al. Facile Synthesis of Stable and Highly Luminescent MAPbI₃ Perovskite Quantum Dots //Journal of Fluorescence. – 2025. – C. 1-5.
- Elsayed M. R. A. et al. Synthesis and numerical simulation of formamidinium-based perovskite solar cells: a predictable device performance at NIS-Egypt //Scientific Reports. – 2023. – T. 13. – №. 1. – C. 10115.
- Hu L. et al. Temperature-dependent optical properties of perovskite quantum dots with mixed-a-cations //Micromachines. – 2022. – T. 13. – №. 3. – C. 457.
- Yang H. S. et al. Facile low-energy and open-air synthesis of mixed-cation perovskite quantum dots for high-performance solar cells //Chemical Engineering Journal. – 2023. – T. 457. – C. 141107.