



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Ernestas Kasparavičius

**TEIGIAMUS KRŪVININKUS PERNEŠANČIŲ ORGANINIŲ
PUSLAIDININKIŲ SU „INKARINIAIS“ PIRIDINO IR
FOSFONRŪGŠTIES FRAGMENTAIS SINTEZĖ IR TYRIMAS**

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas

doc. dr. Tadas Malinauskas

KAUNAS, 2016

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**TEIGIAMUS KRŪVININKUS PERNEŠANČIŲ ORGANINIŲ
PUSLAIDININKIŲ SU „INKARINIAIS“ PIRIDINO IR
FOSFONRŪGŠTIES FRAGMENTAIS SINTEZĖ IR TYRIMAS**

Baigiamasis magistro darbas

Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

Vadovas

Doc. dr. Tadas Malinauskas

Recenzentas

Dr. Aušra Tomkevičienė

Darbą atliko

Ernestas Kasparavičius

KAUNAS, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Ernestas Kasparavičius

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

„TEIGIAMUS KRŪVININKUS PERNEŠANČIŲ ORGANINIŲ PUSLAIDININKIŲ SU
„INKARINIAIS“ PIRIDINO IR FOSFONRŪGŠTIES FRAGMENTAIS SINTEZĖ IR TYRIMAS“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20__ m. _____ mėn. __ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano Ernestas Kasparavičius baigiamasis darbas tema „teigiamus krūvininkus pernešančių organinių puslaidininkų su „inkariniais“ piridino ir fosfonrūgšties fragmentais sintezė ir tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardas ir pavardė įrašyti ranka)

(parašas)

Turinys

SANTRAUKA	6
SUMMARY	7
SUTRUMPINIMAI IR PAAIŠKINIMAI	8
ĮVADAS	10
1. LITERATŪROS APŽVALGA	11
1.1 Perovskitai	11
1.2 Perovskitinės saulės celės	11
1.3 Perovskitinės saulės celės konstravimas	12
1.3.1 Vieno žingsnio nusodinimas	13
1.3.2 Nuoseklaus nusodinimo metodas	13
1.3.3 Dvigubas nusodinimas vakuume	14
1.3.4 Sluoksnio formavimas iš garų fazės	15
1.4 Skyles transportuojančios medžiagos	15
1.4.1 Mažamolekulinės organinės skylių transportinės medžiagos	16
1.4.2 Polimerinės skylių transportinės medžiagos	23
1.4.3 Neorganiniai ir metalų kompleksiniai HTM naudojami PSC	24
1.5 Literatūros apžvalgos apibendrinimas	25
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS	26
2.1. Aparatūra	26
2.2. Medžiagos	27
2.3 Ekspermentų aprašymas	28
3. REZULTATŲ APTARIMAS	38
3.1 HTM su piridino ir dietilfosfonato „inkariniais“ fragmentais sintezė	38
3.2.1 HTM su piridino ir dietilfosfonato „inkariniais“ fragmentais terminės savybės	40
3.2.2 HTM su piridino ir dietil fosfonato „inkariniais“ fragmentais optinės savybės	43
3.2.3 HTM su piridino ir dietil fosfonato „inkariniais“ fragmentais fotoelektrinės savybės ..	44
3.3 Dietilfosfonato ir fosfonio rūgštį turintys junginiai	46
3.4 HTM4–7 terminės, optinės bei fotoelektrinės savybės	49
3.5 Medžiagų HTM4–HTM7 sluoksnio suformuoto ant perovskito paviršiaus tyrimai	52
IŠVADOS	59
PRANEŠIMAI KONFERENCIJOSE	60

PADĒKOS.....	61
LITERATŪROS SAĶĀSAS.....	62

Kasparavičius Ernestas. „Teigiamus krūvininkus pernešančių organinių puslaidininkių su „inkariniais“ piridino ir fosfonrūgšties fragmentais sintezė ir tyrimas“. *Chemijos magistro* baigiamasis darbas / vadovas doc. dr. Tadas Malinauskas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, chemija

Reikšminiai žodžiai: *hibridinė saulės celė, perovskitas, skylių transportinės medžiagos.*

Kaunas, 2016. 65p.

SANTRAUKA

Dėl žmonių populiacijos didėjimo ir nuolat augančio energijos sunaudojimo tenka ieškoti švaresnių ir saugesnių alternatyvų iškastinio kuro ir branduolinės energetikos naudojimui. Viena iš ekologiniu ir ekonominiu požiūriu patraukliausių alternatyvų – fotovoltinės sistemos. Perovskitinės saulės celės sulaukė itin didelio mokslininkų susidomėjimo dėl paprastos gamybos ir gerų našumo perspektyvų. Dėl sparčios šio tipo fotovoltinių sistemų raidos, vos per keletą metų pasiektas 21,1 % našumas, perovskitinės saulės celės šiandien yra bene daugiausiai susidomėjimo ir investicijų pritraukianti Saulės energijos konvertavimo į elektros energiją sritis. Atkreipiant dėmesį į pasaulines tyrimų tendencijas, šio darbo tikslas – susintetinti naujus piridino ir fosfonato "inkarines" grupes turinčias skylių transportines medžiagas. "Inkaro" tipo grupės pasirinktos dėl jų gebėjimo prisijungti prie perovskito paviršiaus bei galimybės formuoti itin plonus transportinės medžiagos sluoksnius ir taip pagerinti krūvio perdavimą tarp perovskito ir metalo elektrodo.

Darbo metu susintetinti "inkaro" frgmentą turintys junginiai **HTM1-HTM7**. Šiuolaikinės spektrinės analizės metodais buvo įrodytos jų struktūros. Taip pat buvo atlikti susintetintų junginių terminių, optinių ir fotoelektrinių savybių tyrimai, naudojant puslaidininkius **HTM1-HTM3** buvo sukonstruotos perovskitinės saulės celės.

Optiniais ir fotoelektriniais metodais ištirtas puslaidininkių **HTM4-HTM7** „inkarinių“ grupių veiksmingumas bei suformuoto sluoksnio įtaka perovskito stabilumui. Iš gautų rezultatų nustatyta, kad fosfonato funkcinės grupės sudaro pakankamai tvirtus ryšius su perovskito paviršiumi ir tirti junginiai **HTM4-HTM7** yra tinkami PSC kontravimui.

Kasparavičius Ernestas. „*Synthesis and Investigation of the Organic Hole Transporting Semiconductors Containing Pyridine and Phosphonic Acid Anchoring Groups*“. Master's thesis in Chemistry / supervisor doc. dr. Tadas Malinauskas. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area in: Physical Sciences, Chemistry.

Key words: hybrid solar cell, perovskite, hole-transport materials.

Kaunas, 2016. 65 p.

SUMMARY

Population growth and ever-increasing energy consumption prompts new search for cleaner and safer alternatives to fossil fuels and nuclear energy. One of the most attractive alternatives is photovoltaic systems. Because of simple manufacturing and good performance prospects perovskite solar cells received growing interest from research community. As a result of rapid development in this field, perovskite photovoltaic systems have reached 21.1% efficiency in just a few years.

The purpose of this research is the synthesis of new hole-transporting materials with pyridine and phosphonate "anchoring" groups. These groups have been selected for their ability to bond with perovskite surface and therefore form extremely thin layers of the hole transporting material on the surface and thus improve charge transfer between perovskite and metal electrode.

In this work the new hole-transporting compounds **HTM1** - **HTM7**, containing pyridine and phosphonate "anchoring" fragments, have been synthesized and their thermal, optical, photophysical and photovoltaic properties investigated.

HTM4 - **HTM7** have been employed in the study of the effects a thin HTM film has on the perovskite stability and photoluminescence quenching. The results indicate that the functional phosphonate groups form sufficiently strong links with the perovskite surface and HTMs effectively quench the perovskite photoluminescence. Optical and photophysical investigations indicate that compounds **HTM4** - **HTM7** are eligible for use in the perovskite solar cell construction.

SUTRUMPINIMAI IR PAAIŠKINIMAI

BMR	– branduolių magnetinis rezonansas
DSK	– diferencinė skenuojančioji kalorimetrija
CuPc	– vario ftalocianinas
CD ₃ OD	– deuteriuotas metanolis
d ₈ -THF	– deuteriuotas tetrahidrofuranas
DSSC	– dažikliu sensibilizuota saulės celė
DMF	– <i>N,N</i> -dimetilformamidas
DMSO	– dimetilsulfoksidas
DMSO-d ₆	– deuteriuotas dimetilsulfoksidas
DSSC	– dažikliu sensibilizuota saulės celė
FTO	– fluoru legiruotas alavo oksidas
FV	– fotovoltinės sistemos
GBL	– G-butyrolaktonas
HOMO	– aukščiausia užimta molekulinė orbitalė
HTM	– skyles transportuojanti medžiaga
mp-TiO ₂	– mezoporinis TiO ₂
n. d.	– nėra duomenų
NaO <i>t</i> -Bu	– natrio <i>tert</i> -butoksidas
NBS	– <i>N</i> -bromsukcinimidas
<i>I</i> _p	– jonizacijos potencialas
RŠ	– regimoji šviesa
PCE	– saulės celės efektyvumas
PSC	– perovskitinė saulės celė
spiro-MeOTAD	– 2,2',7,7'-tetrakis-(<i>N,N</i> -di- <i>p</i> -metoksifenilaminas)-9,9'-spirofluorenas
[(<i>t</i> -Bu) ₃ PH]BF ₄	– tri- <i>tert</i> -butilfosfonio tetrafluorboratas
THF	– tetrahidrofuranas
TGA	– termogravimetrinė analizė
TWh	– teravatvalandė
VEB	– valentinė juosta
UV	– ultravioletinis

XPhos Pd G2

– chloro(2-dicikloheksilfosfino-2',4',6'-triizopropil-1,1'-bifenil)[2-(2'-amino-1,1'-bifenil)]paladis(II)

μ

– dreifinis judris

IVADAS

Sparčiai didėjant pasaulio žmonių skaičiui ir augant ekonomikai, didėja energijos poreikis, kuris 2014 metais buvo 153,9 teravatvalandė (TWh)[1]. Dėl iškastinio kuro deginimo atsirandantys klimato pakitimai lėmė visuomenės susidomėjimą alternatyviais energijos šaltiniais, kurie pakeistų naftos produktus ir akmens anglį. Žinoma keletas pagrindinių alternatyvių energijos šaltinių – vėjas, vanduo, biomasė ir Saulė. Mūsų planeta gauna milžinišką kiekį saulės energijos – apie 3×10^{24} J per metus [2]. Fotovoltinėmis sistemomis (FV), kurios saulės energiją verčia į elektros energiją, konvertavus mažiau negu 0,02% mūsų planetai tenkančios energijos, dabartiniai visuomenės poreikiai būtų pilnai patenkinti [3].

Šiuo metu FV rinkoje dominuoja kristalinio silicio saulės elementai, tačiau jų gamyba yra per brangi, norint konkuruoti su iškastiniu kuru, todėl didelis dėmesys skiriamas kainos mažinimui ir technologijos tobulinimui, kas lėmė organinių fotovoltinių sistemų atsiradimą. Tokio tipo saulės celės turi mažesnę savikainą, tačiau dėl sąlyginai mažo našumo, efektyvesnių technologijų paieškos tęsiamos toliau[4]. Tokia technologija galėtų tapti naujo tipo hibridiniai saulės elementai su šviesą į elektros energiją konvertuojančiu perovskito sluoksniu. Per pastaruosius kelis metus perovskitinės saulės celės (PSC) sparčiai progresavo ir tapo viena iš populiariausių mokslinių tyrimų sričių [5].

Darbo tikslas:

Susintetinti naujus HTM su „inkariniais“ piridino ir fosfonrūgšties fragmentais ir ištirti jų optines ir termines savybes.

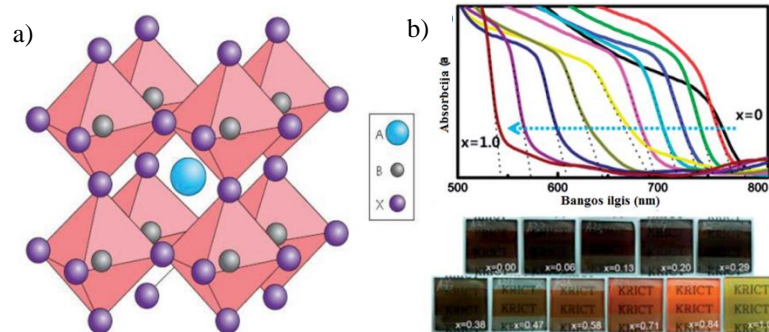
Darbo uždaviniai:

- Susintetinti HTM su „inkariniais“ piridino ir fosfonrūgšties fragmentais;
- Atlikus junginių terminių, optinių, fotoelektrinių savybių analizę, nustatyti molekulinės struktūros įtaką junginių savybėms;
- Preliminariai patikrinti susintetintų junginių tinkamumą perovskitinėms saules celėms.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Perovskitai

Perovskitais vadinamos medžiagos, turinčios ABX_3 bendrąją cheminę formulę, kurioje X yra anijonas, A ir B skirtingo dydžio katijonai (A didesnis už B) (**1.1 pav.** (a)). Dažniausiai saulės celėse naudojami perovskitai yra švino organiniai halogenidai, kurių organinis katijonas yra metilamonio ($CH_3NH_3^+$ (MA)) arba formamidino ($HC(NH_2)_2^+$ (FA)), o anijono vietą dažniausiai užima chlorido (Cl^-), bromido (Br^-) arba jodido (I^-) jonai [6].



1.1 pav. (a) Perovskito kubinės kristalinės struktūros, bendroji cheminė formulė ABX_3 [6], A = mažas organinis katijonas, B = Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , X = Cl^- , Br^- , I^- , modelis. (b) Perovskito UV-RŠ absorbcijos spektras ir $TiO_2/MAPb(I_{1-x}Br_x)_3$ saulės celės.

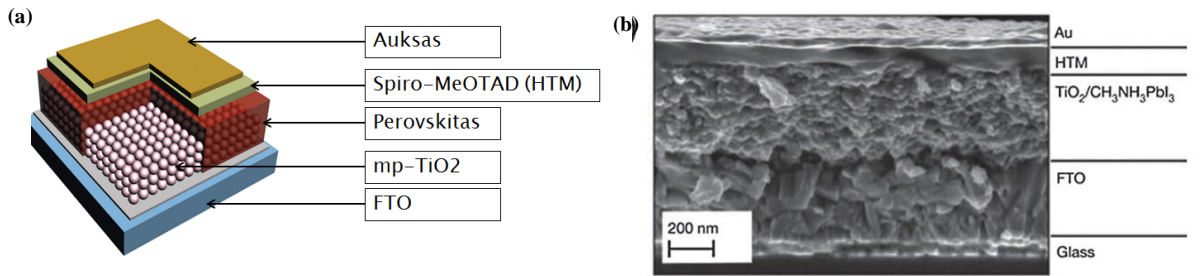
Saulės elementai su šviesą sugeriančiu perovskito sluoksniu pasižymi intensyvia RŠ spinduliuotės absorbcija. Suformuoto perovskito sluoksnio spalva gali skirtis priklausomai nuo jodido ir bromido kiekio; esant dideliame bromido kiekiui, perovskito spalva yra šviesi. Mažėjant bromido ir didėjant jodido kiekiui, perovskitas tamsėja, plėtėja jo šviesos absorbcijos spektras (**1.1 pav.**(b)).

1.2 Perovskitinės saulės celės

Perovskitinės saulės celės pirmą kartą buvo paminėtos 2009 metais, o jų našumas tesiekė 3,8% [7]. Vykdamas aktyvius PSC tyrimus energijos konversijos efektyvumas vis didėjo ir 2016 metais pasiektas 21,1% saulės celės naudingumas [8].

PSC įrenginio struktūra panaši į dažikliu sensibilizuotos saulės celės (DSSC) (**1.2 pav.**), ji sudaro:

- perovskitas, sugeriantis regimosios srities elektromagnetinį spinduliavimą,
- *n*-tipo puslaidininkis – mezoporinis TiO_2 (mp- TiO_2),
- skyles transportuojanti medžiaga (HTM), atliekanti *p*-tipo puslaidininkio funkciją,
- Aukso ir fluoro legiruoto alavo oksido elektrodai.

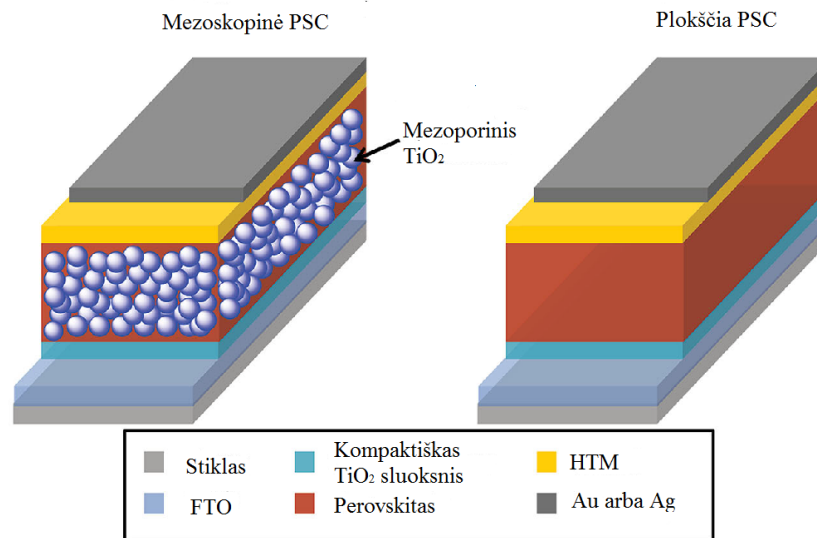


1.2 pav. Perovskitinio saulės elemento sandara, (a) schematinis paveikslėlis [9], (b) SEM nuotrauka [10].

1.3 Perovskitinės saulės celės konstravimas

Kaip jau minėta, PSC prietaiso struktūra labai panaši į DSSC. PSC gaminimas prasideda nuo kompaktinio TiO₂ sluoksnio formavimo ant permatomo, elektrai laidaus fluoru legiruoto alavo oksido (FTO), padengto ant stiklo. Toliau mezoporinis *n*-tipo TiO₂ nusodinamas ant kompaktiško TiO₂ sluoksnio.

Pradinės medžiagos perovskitui sintetinti tirpinamos organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip *N,N*-dimetilformamidas (DMF), γ -butirolaktonas (GBL) arba dimetilsulfoksidas (DMSO). Perovskito plėvelė formuojama ant mezoporinio TiO₂ naudojant „spin-coating“ metodą ir gautą sluoksnį kaitinant 100 °C temperatūroje. Ant suformuoto perovskito padengiamas plonas skyles transportuojančios medžiagos (HTM) sluoksnis, kurio storis gali varijuoti nuo 20 iki 200 nm. Taip atskiriami perovskito ir katodo sluoksniai bei sumažinama krūvio grįžimo iš katodo į perovskitą galimybė. Galiausiai terminio nusodinimo būdu ant HTM sluoksnio užgarinami aukso (Au) arba sidabro (Ag) metalų elektrodai (**1.3 pav.**) [5].

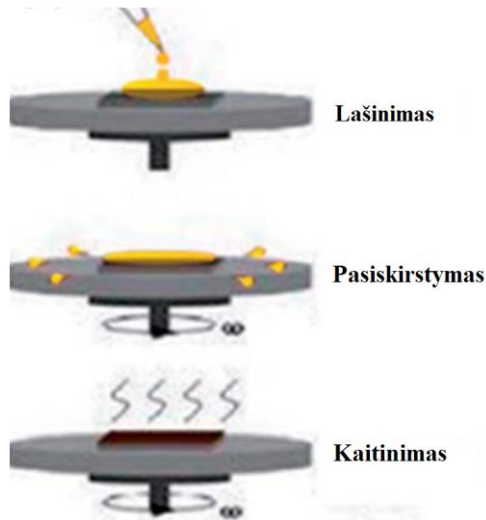


1.3 pav. Mezoskopinės (kairėje) ir kompaktinės (dešinėje) PSC sandara

PSC gaminimui galima panaudoti skirtingus perovskito sluoksnio formavimo metodus, kurie aprašomi skyreliuose 1.3.1 – 1.3.4.

1.3.1 Vieno žingsnio nusodinimas

Dėl savo paprastumo vieno žingsnio nusodinimas iš tirpalo yra populiariausias sluoksnio formavimo metodas, naudojamas perovskitinėms saulės celėms gauti [7] (**1.4 pav.**). Perovskito tirpalas ruošiamas maišant metilamonio bromidą ir švino halogenidą stochiometriškai (moliniu santykiu 1:1) arba nestochiometriškai (3:1) ir tirpinamas aukštos virimo temperatūros poliniame tirpiklyje (DMF, DMSO). Perovskito plėvelė ant *n*-tipo kontaktinio sluoksnio formuojama „spin-coating“ arba „drop-casting“ metodu [11]. Gautas pusfabrikatis kaitinamas, kad susidarytų perovskito kristalinis sluoksnis.



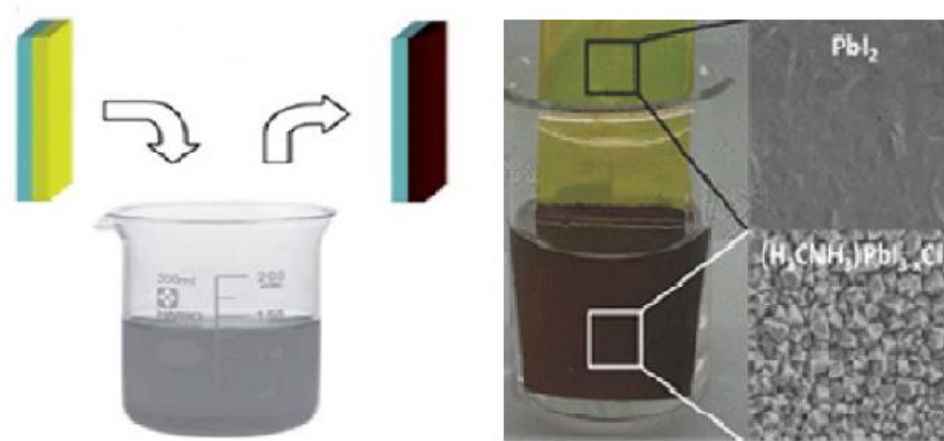
1.4 pav. Vieno žingsnio nusodinimas

Saulės celės našumui daug įtakos turi tirpalo koncentracija [12], tirpiklio tipas [12], perovskito sluoksnio storis [13], kaitinimo temperatūra [14], taip pat HTM sluoksnis ant perovskito [15]. Didžiausias šiuo metodu gautos saulės celės naudingumas yra 21,1 % [8].

1.3.2 Nuoseklus nusodinimo metodas

Dviejų žingsnių nuoseklus nusodinimo metodą pirmą kartą panaudojo J. Burschka su kolegomis, gamindami perovskito plėvelę saulės elementams [16]. Nuoseklus nusodinimo metu PbI_2 sluoksnis liejamas ant nanoporėto titano dioksido paviršiaus, o tuomet visa sistema merkiama į

metilamonio bromido tirpalą propan-2-olyje (**1.5 pav.**). Perovskitas greitai formuojasi vietose, kuriose kontaktuoja abi medžiagos.

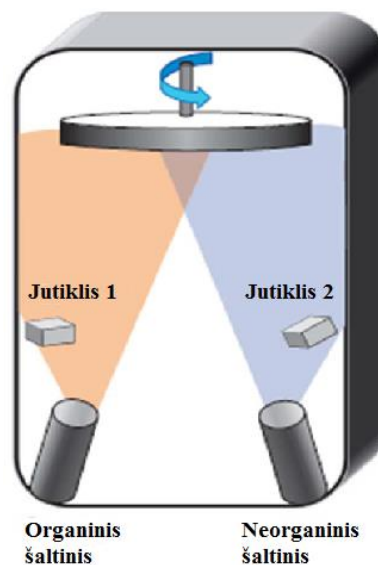


1.5. pav. Nuoseklaus nusodinimo metodas

Dėka švino jodido sąveikos su nanoporėtu TiO_2 , šis metodas suteikia didesnes galimybes keisti perovskito morfologiją negu vieno žingsnio nusodinimas. Konstruojant perovskitines saulės celes šiuo metodu buvo pasiektas 15 % naudingumas [17].

1.3.3 Dvigubas nusodinimas vakuume

Perovskito sluoksnio formavimas pagrindą padengiant vakuume išgarintais komponentais pradėtas naudoti A. M. Salau [18] ir D. B. Mitzi [19]. 2013 metais D. Liu mokslinė grupė modifikavo dengimo sąlygas, naudodami dviejų skirtingų medžiagų (švino jodido ir metilamonio jodido) garų nusodinimo technologiją (**1.6 pav.**).

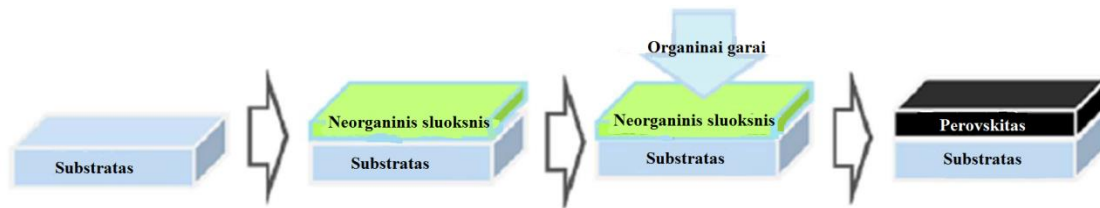


1.6 pav. Dvigubas nusodinimas vakuume

Taip paruoštas sluoksnis pasižymi lygumu ir vienodu kristalų dydžiu. Gauta danga buvo labai geros kokybės, o saulės elementas pasiekė 15,4 % našumą [20].

1.3.4 Sluoksnio formavimas iš garų fazės

Y. Yang ir jo kolegos publikavo straipsnį [21], kuriame aprašomas perovskito sluoksnio gavimas iš garų fazės. Šis metodas paremtas PbI_2 sluoksnio, suformuotokompaktinio TiO_2 paviršiaus, veikimu metilamonio jodido garais 150°C temperatūroje azoto atmosferoje. Šio proceso metu per dvi valandas susiformuoja perovskito sluoksnis (**1.7 pav.**).



1.7 pav. Principinė sluoksnio formavimo iš garų fazės schema

Gautas perovskitas pasižymi didelio dydžio kristalais, o šiuo metodu gamintų PSC efektyvumas siekė 12,1 %. [21].

1.4 Skyles transportuojančios medžiagos

Skyles transportuojančios medžiagos didina PSC naudingumą, jos naudojamos pagerinti skylių migraciją nuo perovskito link metalo elektrodo ir mažinti rekombinacijų kiekį. Celėje esant HTM, pasiekiamas didesnis našumas lyginat su PSC be skyles pernešančios medžiagos.

Pagrindiniai reikalavimai, keliami HTM naudojamoms perovskitiniuose saulės elementuose yra:

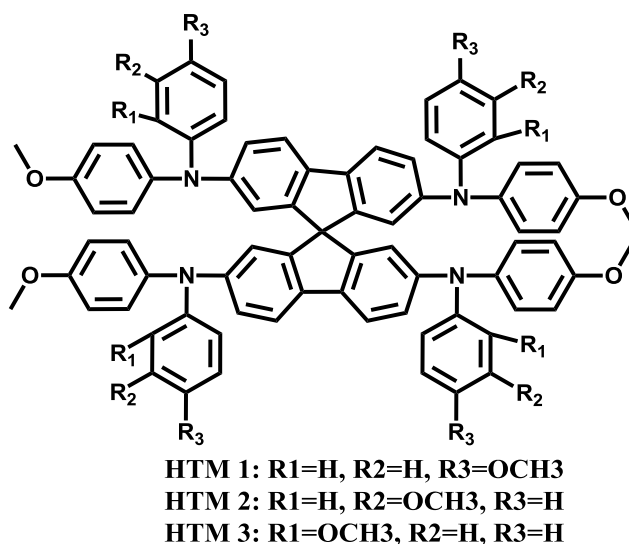
- energetinių lygmenų suderinamumas – norint užtikrinti sklandų krūvininkų judėjimą link elektrodo, individualių medžiagų energetiniai lygmenys turi derėti tarpusavyje, HTM aukščiausia užpildyta molekulinės orbitalės (HOMO) energija turi būti didesnė už perovskito valentinės juostos energiją (VBE),
- pakankamas skylių judrumas,
- puikus terminis ir fotocheminis stabilumas.

Skylių transportines medžiagas pagal struktūrą galima skirstyti į keturias kategorijas: mažos molekulės, polimerai, organometaliniai ir neorganiniai junginiai [5].

1.4.1 Mažamolekulinės organinės skylių transportinės medžiagos

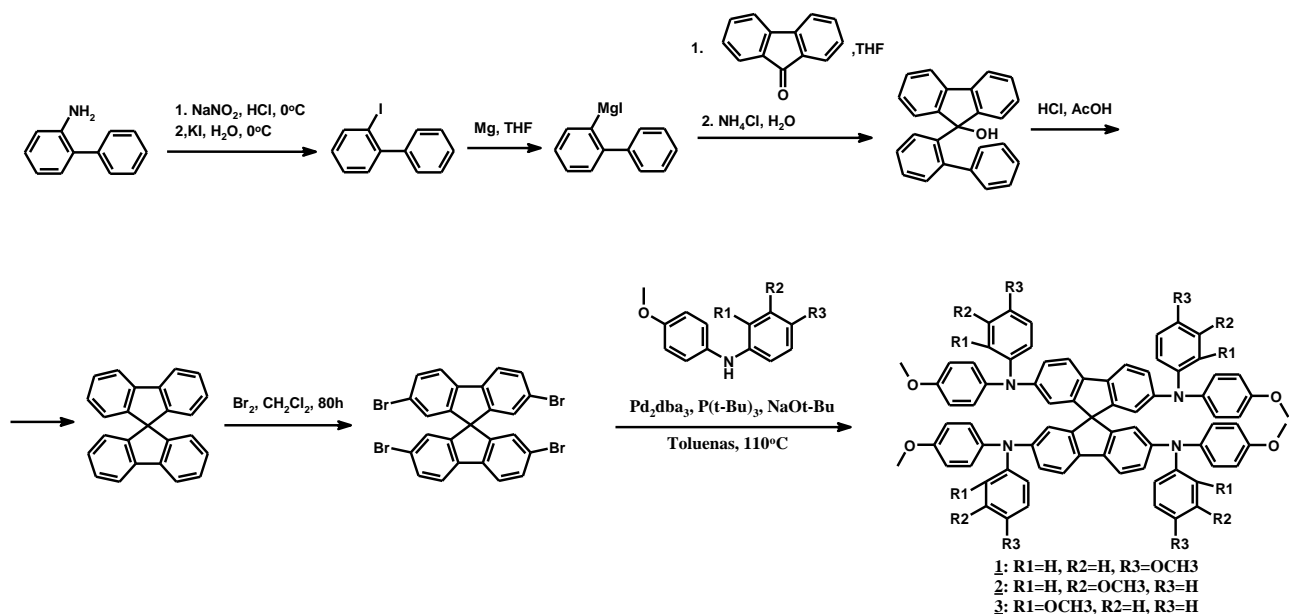
1.4.1.1 Spiro tipo HTM

Viena iš populiariausių HTM skirtų PSC konstravimui yra 2,2',7,7'-tetrakis-(*N,N*-di-*p*-metoksifenilaminas)-9,9'-spirofluorenas (spiro-MeOTAD, **1**). Spiro-MeOTAD pradėtas naudoti kaip HTM dažikliais sensibilizuotose saulės celėse pakeičiant tuo metu plačiai taikytą skystą elektrolitą. Spiro-MeOTAD pasižymi geru skylių laidumu, taip pat terminiu stabilumu [22]. Dauguma PSC efektyvumo rekordų buvo pasiekti naudojant Spiro-MeOTAD. Šiuo metu ši medžiaga įgavus aukštinio standarto statusą ir testuojant saulės celes su naujomis HTM medžiagomis, gauti rezultatai lyginami su tomis pačiomis sąlygomis gamintais įrenginiais, turinčiais Spiro-MeOTAD.



9,9'-spirobifluoreno sintezė pradedama nuo 2-jodobifenilo gavimo. Prijungus metalą (Mg arba Li [23]) susidaręs junginys jungiamas su 9-fluorenonu. Žiedo uždarymo reakciją katalizuoja druskos rūgštis, o gautą 9,9'-spirobifluoreną prijungiamos reaktingos bromo grupės.

Galutiniai junginiai **1** – **3** gaunami Buchwald-Hartwig kopuliavimo reakcijos metu, 2,2',7,7'-tetrabrom-9,9'-spirobifluoreną jungiant su bis-(metoksifenil)aminu turinčiu *p*-, *m*- arba *o*-metoksipakaitus (**1.1 schema**).



1.1 schema. HTM 1, 2 ir 3 sintezė

Analizuojant duomenis pateiktus pirmoje lentelėje, matyti, kad PSC su HTM 1, turintčiu metoksigrupę *para* padėtyje, pasižymi geresne įtampa ir srovės tėkme lyginat su PSC gamintomis naudojant junginius 2 ir 3, kurių metoksigrupės yra atitinkamai *meta* ir *orto* padėtyse. Geriausias saulės elemento efektyvumas – 21,1 % – buvo pasiektas taip pat su junginiu metoksigrupės turinčiu *p*-padėtyje .

1.1 lentelė. Spiro funkcinę grupę turinčių junginių PSC testavimo rezultatai

HTM	HOMO, eV	J_{sc} , mA cm^{-2}	V_{oc} , V	FF	PCE, %	μ , $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
<u>1</u>	-5,22	22,8	1,13	0,75	21,1	$1,6 \times 10^{-4}$
<u>2</u>	-5,31	21,1	1,01	0,65	13,9	n. d.
<u>3</u>	-5,22	21,2	1,02	0,77	16,7	n. d.

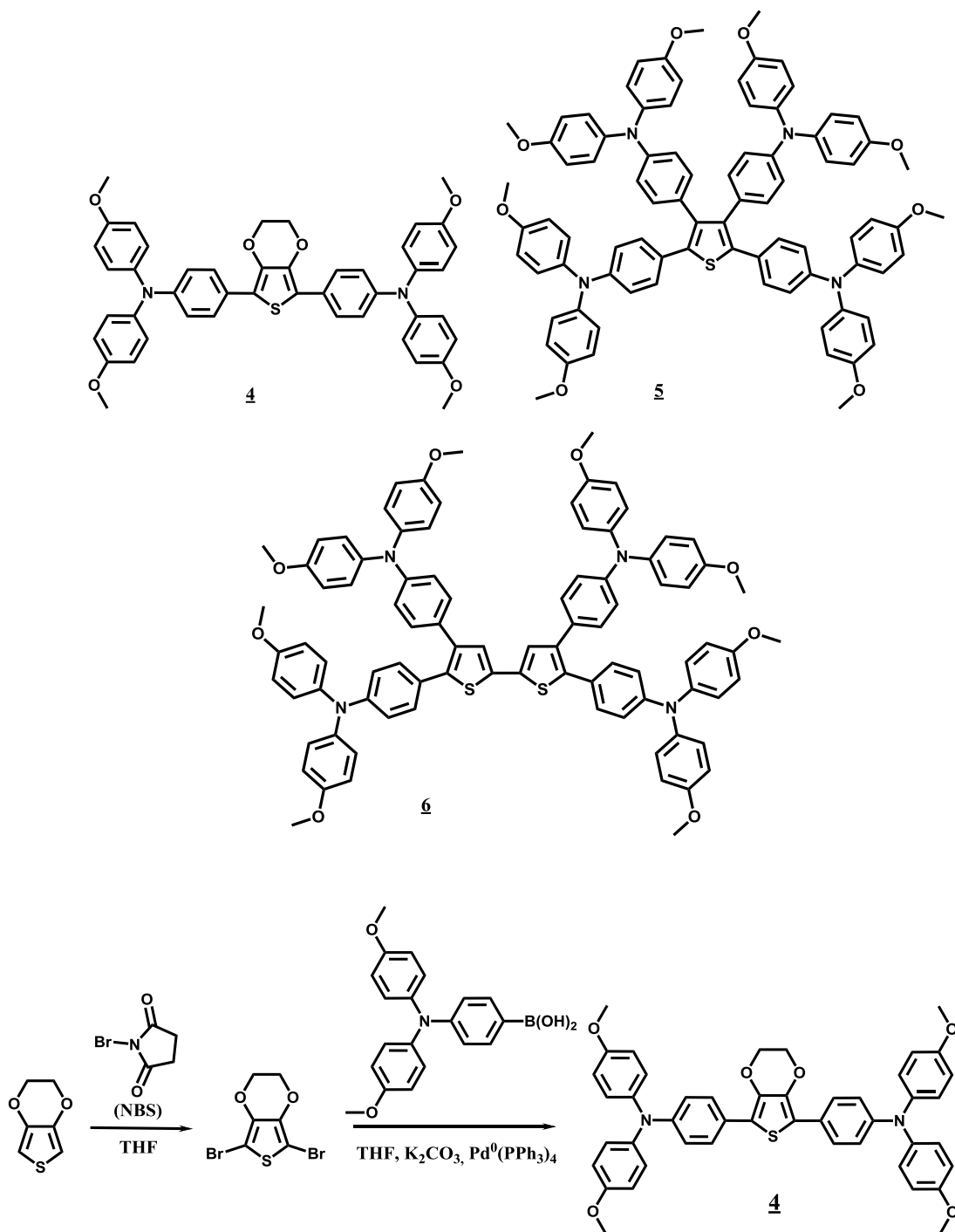
Reiktų pažymėti, kad simetriškas spiro-MeOTAD keliant temperatūrą linkęs kristalintis ir iš amorfinės būsenos pereina į kristalinę, o tai yra vienas iš nepageidaujamų veiksnių, sukeliančių saulės elemento degradaciją [24].

1.4.1.2 Tiofeno pagrindą turintys HTM

A. Grimsdale mokslinė grupė susintetino naujas elektronais praturtintas molekules 4, 5 ir 6. Junginys 4 gautas pakopinės sintezės keliu, vykdant 3,4-etilenodioksitiofeno brominimą su *N*-bromosukcinimidu (NBS) tetrahidrofurane, pastarasis junginys neišskiriant buvo panaudotas Suzuki kopuliavimo reakcijoje su 4-(2,2-dimetoksifenilamino)-fenilhidroksiboratu, junginio 4 išeiga yra

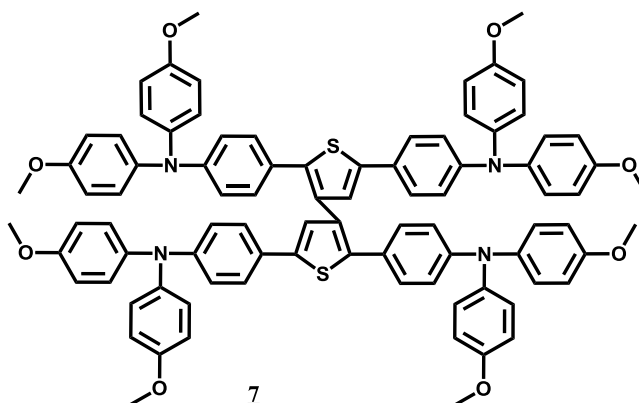
~82% (**1.2 schema**). HTM **4** pasižymėjo žemu HOMO lygmeniu, o PSC demonstravo gerą užpildymo faktorių. Pastarasis parodo santykį tarp gaunamos ir teoriškai galimos galios (**1.2 lentelė**)[25].

Patobulinus molekules struktūrą ir susintetinus tetraprijungtas tiofeno (**5**) ir bitiofeno (**6**) molekules gaunamas dar labiau sumažėjęs aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės lygmuo, taip pat didesnis nei HTM **4** užpildymo faktorius ir labai geras celės naudingumas (PCE).



1.2 schema. Junginio **4** sintezės kelias

Pakeitus spirofluoreno funkcinę grupę į bitiofenu, gaunamas didesnis užpildymo faktorius (0,78) saulės celėje. Tai reiškia, kad krūvis, patekęs į HTM turi mažą galimybę grįžti į perovskitą. Vis dėlto, srovės stipris yra sumažėjęs, ir celė turi mažesnę PCE (11 %) [26].

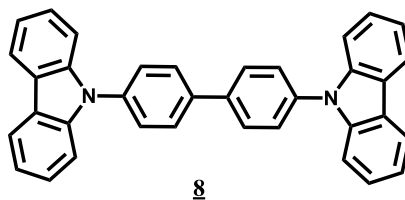


1.2 lentelė. Tiofeno funkcinę grupę turinčių junginių PSC testavimo rezultatai

HTM	HOMO, eV	J_{sc} , mA cm ⁻²	V_{oc} , V	FF	PCE, %
<u>4</u>	-5,16	20,5	1,04	0,65	13,8
<u>5</u>	-5,31	19,8	1,08	0,72	15,4
<u>6</u>	-5,29	20,0	1,07	0,71	15,2
<u>7</u>	-5,29	13,0	1,08	0,78	11,0

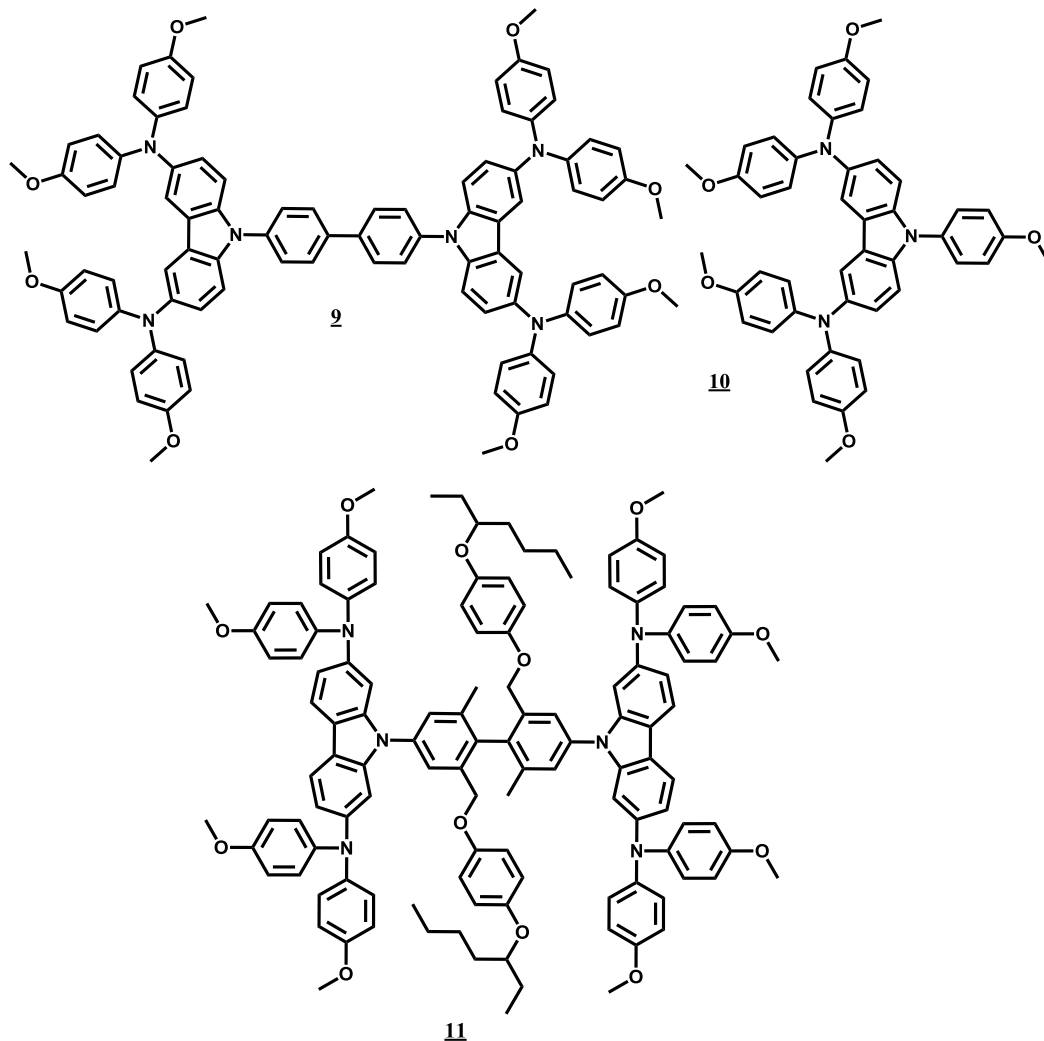
1.4.1.3 Karbazolo fragmentą turintys HTM

Karbazolas dėl gero cheminio stabilumo, mažos kainos ir lengvo funkcionalizavimo, yra vienas iš plačiausiai optoelektronikoje naudojamų molekulių. Naudojant komercinį karbazolo junginį 8, sukonstruotos saulės celės demonstravo palyginti aukštą įtampą (1,5 V), tačiau HOMO lygmuo yra labai žemas (-6,0 eV) ir bendras PSC našumas tesiekė 2,7%, todėl šios molekulės panaudojimas perovskitiniuose saulės elementuose yra labai ribotas [27].

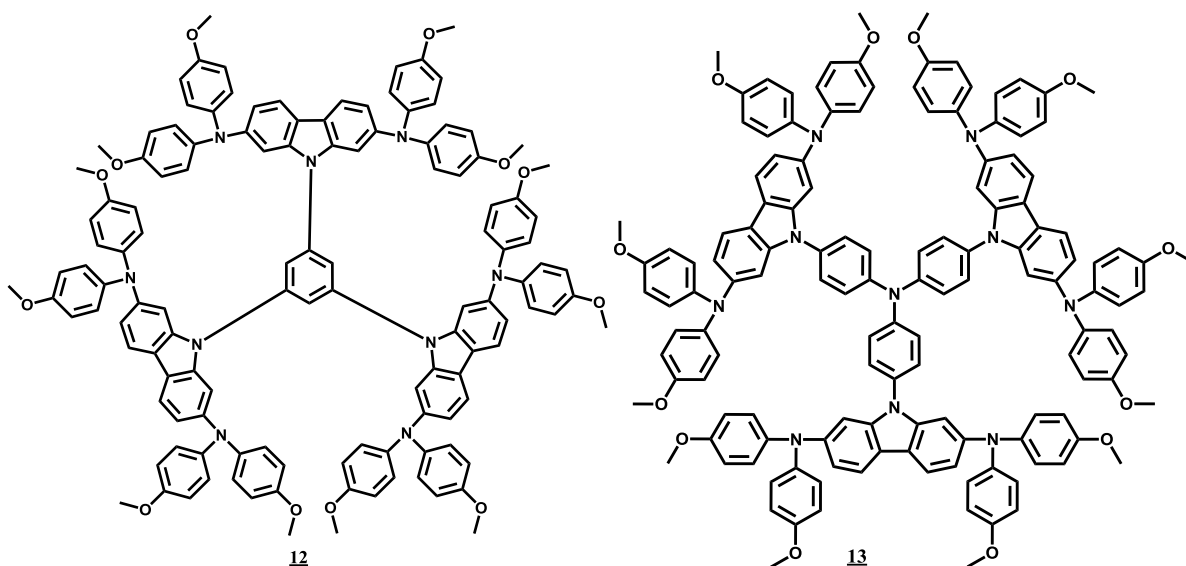


Prijungus metoksidifenilamino fragmentus prie junginio 8, gauta molekulė 9. Ši medžiaga pasižymi geresnėmis savybėmis negu HTM 8 (**1.3 lentelė**). Padidėjus HOMO energijai pagerėjo junginio 9 suderinamumas su kitomis medžiagomis, saulės celė pasižymėjo didesniu srovės stipriu ir užpildymo faktoriumi.

Lyginant medžiagas **10** ir **9**, matome didesnę HOMO lygmenį pusiniame (**10**) junginyje, taip pat didesnę srovės stiprį ir mažesnę užpildymo faktorių perovskitinėje saulės celėje. PSC naudingumas siekė atitinkamai 9,8 ir 7,6 %. Tuo tarpu su minėtiems junginiams struktūriškai artima molekule **11** sukonstruotos saulės celės našumas siekė 13,3% (**1.3 lentelė**).



Gerai rezultatai pasiekti naudojant dendrimerinę struktūrą turinčias medžiagas **12** ir **13**. Abiejų karbazolo fragmentą turinčių junginių našumas perovskitiniame saulės elemente yra virš 13 %, o geresnį rezultatą parodė junginys **12** (14,8 %) [28]

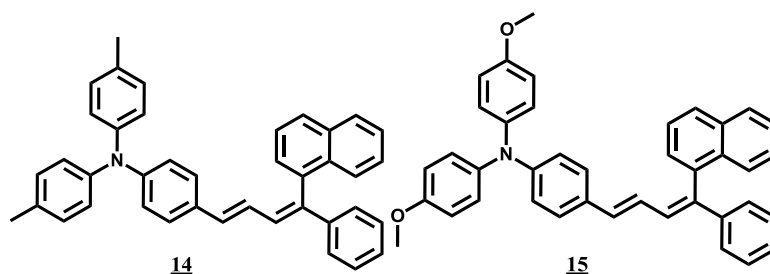


1.3 lentelė. Karbazolo funkcinę grupę turinčių junginių PSC testavimo rezultatai

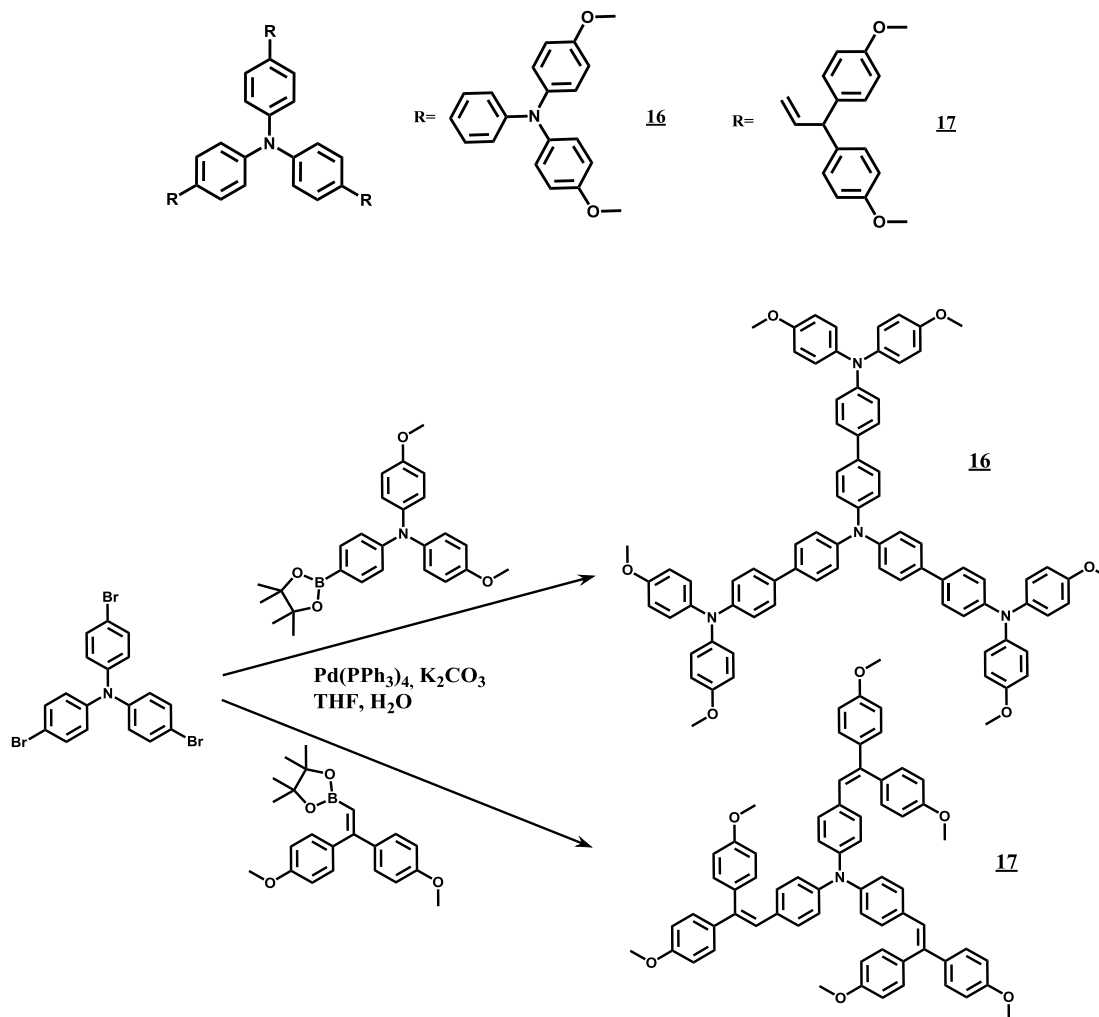
HTM	HOMO, eV	J_{sc} , mA cm ⁻²	V_{oc} , V	FF	PCE, %	μ , cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
<u>8</u>	-6,00	4,0	1,5	0,46	2,7	n. d.
<u>9</u>	-5,32	16,8	0,88	0,66	9,8	n. d.
<u>10</u>	-5,00	17,1	0,76	0,58	7,6	n. d.
<u>11</u>	-5,25	19,8	0,96	0,70	13,3	$3,3 \times 10^{-9}$
<u>12</u>	-5,24	20,3	1,02	0,71	14,8	$4,2 \times 10^{-8}$
<u>13</u>	-5,23	20,4	0,99	0,69	13,9	$1,6 \times 10^{-8}$

1.4.1.4 Trifenilaminio pagrindą turintys HTM

X. Li mokslinė grupė pranešė apie trifenilamino fragmentą ir konjuguotą butadieno sistemą turinčių HTM **14** ir **15** sintezę ir tyrimus. Junginiai **14** ir **15** turi gerą teigiamųjų krūvininkų jūdrį, kuris yra atitinkamai $2,98 \times 10^{-3}$ ir $1,27 \times 10^{-3}$ cm²V⁻¹s⁻¹, o perovskitinių saulės celių efektyvumas atitinkamai siekia 11,3 ir 11,6 % (**1.4 lentelė**).



Neblogi rezultatai pasiekti ir su molekulėmis **16** ir **17**, turinčiomis stiprią elektrodonorinę trifenilamino ar bis-(4-metoksifenil)etenilgrupę. Junginiai **16** ir **17** gaunami naudojant Suzuki–Miyaura reakciją, kurios metu prie tris(4-bromfenil)amino jungiamas boro rūgšties esteris. Ši reakcija vykdoma THF, naudojant paladžio katalizatorių, dalyvaujant K_2CO_3 bazei (**1.3 schema**) [29,30]. Su gautais junginiais sukonstruotų perovskitinių saulės celių našumas buvo apie 11-12% (**1.4 lentelė**).



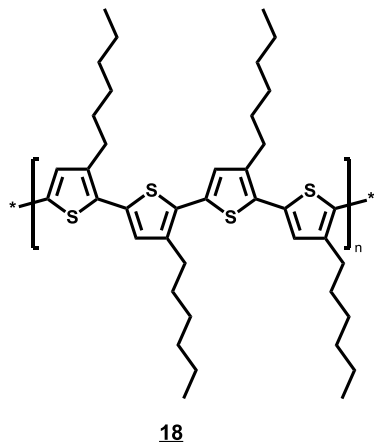
1.3 schema. HTM **16** ir **17** sintezė.

1.4 lentelė. Trifenilamino funkcinę grupę turinčių junginių PSC testavimo rezultatai

HTM	HOMO, eV	J_{sc} , $mA\ cm^{-2}$	V_{oc} , V	FF	PCE, %	μ , $cm^2V^{-1}s^{-1}$
14	-5,35	18,1	0,92	0,68	11,3	$2,98 \times 10^{-3}$
15	-5,23	17,9	0,94	0,69	11,6	$1,27 \times 10^{-3}$
16	-5,13	20,9	0,95	0,62	12,3	n. d.
17	-5,29	17,3	0,99	0,63	10,8	$1,06 \times 10^{-4}$

1.4.2 Polimerinės skylių transportinės medžiagos

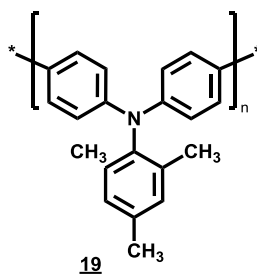
Laidūs polimeriniai junginiai yra kita plati organinių medžiagų, naudojamų perovskitiniuose saulės elementuose, klasė. Vienas pirmųjų tirtų polimerų buvo politiofenas **18**, su šia medžiaga sukonstruota PSC demonstravo 12 %, našumą [31].



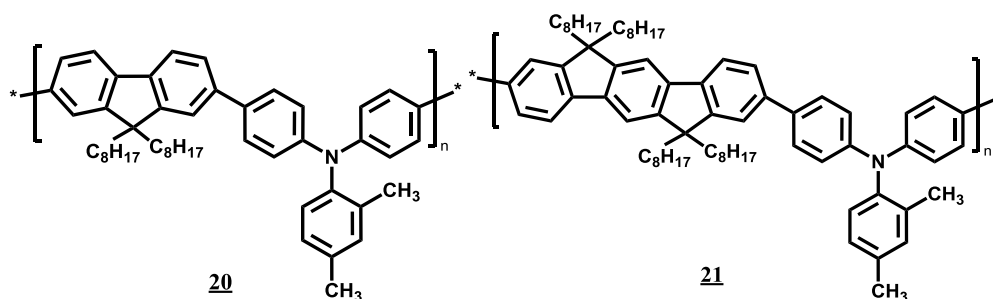
1.5 lentelė. Polimerinių medžiagų PSC testavimo rezultatai

HTM	HOMO, eV	J_{sc} , mA cm ⁻²	V_{oc} , V	FF	PCE, %	μ , cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
18	-5,20	19,1	0,98	0,66	12,4	n. d.
19	-5,20	22,5	1,11	0,73	18,4	1×10^{-2}
20	-5,44	6,1	1,4	0,79	6,7	n. d.
21	-5,51	19,0	1,04	0,46	9,1	n. d.

Naudojant geru skylių dreifiniu judriu (1×10^{-2} cm²V⁻¹s⁻¹) piasižymintį politrifetilaminą **19** buvo pasiekti labai geri rezultatai – PCE net 18,4 % [32].

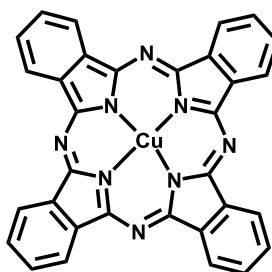


Trifenilamino ir fluoreno ar bifluoreno kopolimerai **20** ir **21** turi mažesnę HOMO negu HTM **19**. Saulės celė su HTM **20** pasižymi didele įtampa (1,4 V) ir geru užpildymo faktoriumi, tačiau dėl žemo srovės stiprio yra gaunamas nedidelis saulės elemento našumas. Prijungus difluoreno funkcinę grupę (HTM **21**) įtampa sumažėja iki 1,04 V, bet padidėja srovės stipris ir saulės elemento našumas (9,1%) (1.5 lentelė).



1.4.3 Neorganiniai ir metalų kompleksiniai HTM naudojami PSC

Vario ftalocianinas (CuPc) **22** dėl savo aukšto absorbcijos koeficiento, didelio skylių judrio ir mažos gamybos savikainos yra plačiai taikomas kaip *p*-tipo puslaidininkis [33].



CuPc, 22

Tiriant CuPc panaudojimą PSC susidurta su medžiagos tirpumo problema, kuri buvo išspręsta junginį nusodinant iš garų fazės ant perovskito paviršiaus. Tokiu būdu sukonstruotos perovskitinės saulės celės charakteristikos buvo gan kuklios ($I = 16,3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $U = 0,75 \text{ V}$, $ff = 40 \%$, $\text{PCE} = 5\%$).

Neorganiniai skylių puslaidininkiai yra įdomi alternatyva organiniams junginiams perovskitinėse saulės celėse. Šios medžiagos pasižymi tokiais savybėmis kaip aukštas skylių judris, lengva sintezė ir maža savikaina. **PbS**, **CuInS₂** kvantiniai taškai yra intensyviai tyrinėjami kaip neorganiniai skylių laidininkai perovskitinėse saulės celėse, geriausias efektyvumas kurį pavyko pasiekti yra 7,88 %. Modifikavus paviršių į **CuInS₂/ZnS** heterostruktūros kvantinius taškus ir naudojant juos kaip HTM, buvo pasiektas 8,38 % PSC efektyvumas [34].

1.7 lentelė. PSC charakteristikos su neorganinėmis *p*-tipo medžiagomis

HTM	VB , eV	J_{sc} , mA cm^{-2}	V_{oc} , V	FF	PCE, %
<u>CuI</u>	-5,20	17,8	0,55	0,62	6,0
<u>Cu₂O</u>		16,52	0,89	0,56	8,23
<u>CuInS₂</u>	-5,05	16,6	0,878	0,45	6,57
<u>CuInS₂/ZnS</u>		18,6	0,924	0,48	8,38
<u>CuSCN</u>	-5,30	19,7	1,02	0,62	12,4
<u>PbS</u>		18,69	0,87	0,49	7,88

PSC gauta ant perovskito paviršiaus suformavus CuI sluoksnį pasižymėjo ne itin geru naudingumu (maksimaliai 6%) lyginant su spiro-MeOTAD, tačiau demonstravo geresnį krūvio laidumą ir stabilumą. Kitos vario druskos - *p*-tipo skylių laidininko vario tiocianato, demonstruojamas PSC efektyvumas (12,4%), šiuo metu yra geriausias pasiektas rezultatas iš visų tirtų neorganinių HTM (**1.7 lentelė**) [35].

1.5 Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Remiantis išnagrinėta literatūra galima teigti, kad perovskitinės saulės celės šiuo metu yra intensyviai tyrinėjamos kaip konkurencinga fotovoltinių sistemų technologija. Optimizavus paprasčiausią „vieno žingsnio“ celių gaminimo metodiką, galima gauti PSC su puikiu našumu. Analizuojant HTM charakteristikas, aišku, kad lemiami faktoriai yra terminis stabilumas, skylių judris, elektrinis laidumas bei HOMO energetinio lygmens padėtis. Geriausias PSC našumas buvo gautas naudojant junginį **1**, turintį spirofluoreno fragmentą, ir siekė 21,1 %. Gerus rezultatus parodė tiofeno centrą turinčios HTM, su junginiu **5** PSC našumas siekė 15,4 %. Tuo tarpu perspektyviausiu polimeriniu HTM galima laikyti politrifenilaminą **23**, su šia medžiaga geriausias pasiektas saulės elemento efektyvumas siekė 18,4%. Atliekant literatūros apžvalgą pastebėta, kad beveik visiškai nėra informacijos apie HTM turinčių „inkarinę“ funkcinę grupę taikymą perovskitinėse saulės celėse. Tikėtina, kad funkcinės grupės, galinčios sudaryti koordinacinius ryšius su perovskito paviršiumi, prijungimas sustiprins HTM sąveiką su perovskito sluoksniu, o tai galėtų pagerinti krūvio perdavimą ir saulės celės efektyvumą.

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1. Aparatūra

Branduolių magnetinis rezonansas (BMR)

Branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektrai užrašyti Bruker Avance III (400 MHz), Bruker Avance III (700 MHz) spektrometrais. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m.d.). Vidiniu standartu naudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.). Junginių spektrinė analizė atlikta deuteriuotų chloroformo (CDCl_3), dimetilsulfoksido ($\text{DMSO-}d_6$), metanolio (CD_3OD) ir tetrahidrofurano (d_8 -THF) tirpaluose.

Ultravioletinė ir regimosios šviesos spektroskopija (UV/RŠ)

Bandinių tirpalų tetrahidrofurane (10^{-4} M) regimosios ir ultravioletinės šviesos spektro srityse sugerties spektrai užrašyti Perkin Elmer Lambda 35 spektrofotometru. Spektų registracijos greitis 1 nm/s. Tirpalo sluoksnio storis $d = 1$ mm. Difrakcinės gardelės plyšio plotis 2 nm. Bangos ilgis λ pateiktas nm.

Fluorescencijos spektroskopija

Bandinių fluorescencijos spektrai užrašyti Edinburgh Instruments fluorescencijos spektrofotometru FLS920.

Elementinė analizė

Junginių elementinė analizė atlikta Exeter Analytical CE-440 aparatu.

Jonizacijos potencialo (I_p) nustatymas

I_p nustatomas elektronų fotoemisijos metodu Vilniaus universiteto Kieto kūno fizikos katedroje. Bandymas atliekamas oro atmosferoje. Bandiniai paruošiami tiriamosios medžiagos tirpalą tetrahidrofurane paliejant ant aliuminio plokštelės, padengtos metilmetakrilato ir metakrilo rūgšties kopolimero adheziniu sluoksniu. Tyrimui atlikti naudojamas spektrofotometro SF-26 kvarcinis monochromatorius su deuterio lempa. Krintančios į bandinį šviesos galingumas $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ W. Prie bandinio prijungiama neigiama įtampa (-330 V) iš lygintuvo B3-3. Pagalbinis elektrodas su plyšiu apšvietimui įtvirtinamas ~ 5 mm atstumu nuo bandinio. Srovės stiprumas matuojamas elektrometru VK2-16 atviro įėjimo režimu, t.y. kaupiant krūvį kondensatoriuje, kurio talpumas ~ 25 pF, ir matuojant kondensatoriaus potencialo kitimo greitį. Registruojama fotosrovės I priklausomybė nuo krintančios spinduliuotės kvantų energijos $h\nu$: nubraižoma $I_{0,5} = f(h\nu)$ priklausomybė, kurios tiesinę dalį ekstrapolijuojant į $h\nu$ ašį randamas I_p . Metodo paklaida $\pm 0,03$ eV.

Krūvininkų dreifinio judrio (μ) matavimai

Dreifinis krūvininkų judris nustatomas lėkio trukmės metodu (XTOF). Bandiniai ruošiami tiriamosios medžiagos tirpalą tetrahidrofurane paliejant ant aliuminiu padengtos poliesterio plėvelės. Bandinys liejamas iš grynos medžiagos tirpalo arba iš mišinio su inertiniu polimeru (bisfenolio-Z polikarbonatu) masių santykiu 1:1 tirpalo. Išlieti sluoksniai 1 val. džiovinami 80°C temperatūroje. Optiniu mikroskopu išmatuojamas transportinio sluoksnio storis, kuris paprastai būna nuo 3 iki 10 μm .

Dreifinis skylių judris (μ_h) nustatomas elektrofotografiniu režimu, esant $0,5 \div 1 \cdot 10^6$ V/cm elektriniam laukui, kuris sukuriamas vainikinio išlydžio būdu. Krūviai generuojami sluoksnio paviršiuje, apšviečiant 2 ns trukmės azoto lazerio impulsais ($\lambda=337$ nm). Sluoksnio paviršiaus potencialas mažėja, kadangi impulsinis apšvietimas sudaro tik 1-5 % pradinio potencialo prieš apšvietimą. Talpinis zondas, prijungtas prie plataus dažnių diapazono elektrometro, matuoja paviršiaus potencialo kritimą dU/dt . Lėkio laikas t bandiniams su tiriamąja medžiaga nustatomas iš kreivės užlinkimo dU/dt dviguboje tiesinėje skalėje. Kitais atvejais, kai srovės sklaida yra didesnė, naudojama logaritminė skalė. Dreifinis krūvininkų judris skaičiuojamas pagal formulę $\mu=d^2/U_{0tt}$, kur d yra sluoksnio storis, U_0 – paviršiaus potencialas apšvietimo metu.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)

Junginių šiluminiai virsmai tirti Q10 diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru azoto atmosferoje. Iš gautų kreivių nustatyta stiklėjimo temperatūra. Kaitinimo ir aušinimo režimas 10 K/min.

Termogravimetrinė analizė (TGA)

Junginių skilimo temperatūra tirta Q50 termogravimetrinė analizė azoto atmosferoje. Kaitinimo režimas 10K/min. Kaitinimo metu junginio skilimo temperatūra fiksuojama, kuomet masės nuostoliai siekia 5%.

Lydimosi temperatūros nustatymas

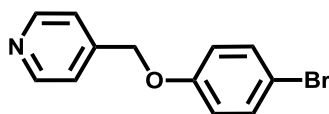
Junginių lydimosi temperatūra buvo nustatoma kapiliariniu aparatu Electrothermal MEL-TEMP.

2.2. Medžiagos

Reagentai buvo pirkti iš "Sigma-Aldrich" ir "TCI Europe" firmų. Reakcijų eiga buvo sekama plonasluoksnės chromatografijos metodu naudojant MACHEREY-NAGEL DC-Fetigfolien ALUGRAM® SIL G/UV₂₅₄ TLC plokšteles. Susintetintų junginių chromatografiniam gryninimui buvo naudojamas silikagelis Merck Grade 9385 (porų dydis 60 Å, 230 – 400 dalelių dydis) pirktas iš "Sigma-Aldrich" kompanijos. Junginiai **1** ir **6** buvo sintetinami pagal žinomas metodikas [36, 37].

Perovskito sluoksnis gaminamas ir medžiagos užnešama ant perovskito buvo pagal žinomas metodikas [8, 38].

2.3 Eksperimentų aprašymas



4-[(4-bromofenoksi)metil]piridinas (1)

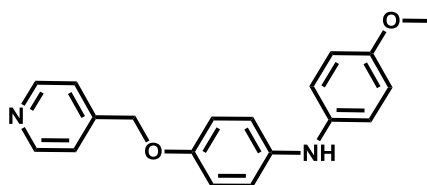
Argono aplinkoje bevandeniame dimetilformamide (30 ml) ištirpinami 4-bromfenolis (2 g, 7,90 mmol) ir 4-(brommetil)piridino hidrobromidas (1,44 g, 8,30 mmol). Subėrus K_2CO_3 (3,27 g, 23,7 mmol) bazę reakcija vykdoma 2 valandas $70^\circ C$ temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – acetonas:heksanas, 1:4) mišinys ekstrahuojamas dietilo eteriu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na_2SO_4 . Tirpiklis nudistiluojamas, o produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – acetonas:heksanas, 3:22). Gauta 1,2 g (57 %) baltų kristalų ($T_{lyd.} = 115 - 117^\circ C$).

Apskaičiuota, %: C 54,57; H 3,82; N 5,30, $C_{12}H_{10}BrNO$ (264,12)

Rasta, %: C 54,50; H 3,95; N 5,18.

1H BMR (700 MHz, $CDCl_3$) δ 8,62 (d, J = 5.5 Hz, 2H); 7,39 (d, J = 8.9 Hz, 2H); 7,33 (d, J = 5.3 Hz, 2H); 6,83 (d, J = 8.9 Hz, 2H); 5,06 (s, 2H).

^{13}C BMR (175 MHz, $CDCl_3$) δ 157,26; 150,10; 145,7; 132,47; 121,41; 116,59; 113,73; 68,35.



4-metoksi-N-{4-[(piridin-4-il)metoksi]fenil}anilinas (2)

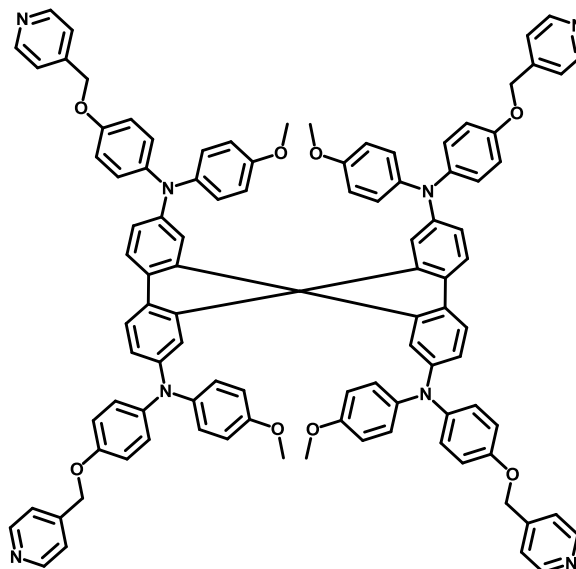
Argono aplinkoje degazuotame 1,4-dioksane (7 ml) ištirpinamas junginys **1** (1,16 g, 4,39 mmol), 4-metoksianilinas (0,65 g, 5,27 mmol) ir XPhos-Pd-G2 (0,03 g, 0,04 mmol). Subėrus natrio *tert*-butoksido (0,63 g, 6,585 mmol) bazę reakcija vykdoma 3 valandas $80^\circ C$ temperatūroje inertinėje aplinkoje. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – acetonas:heksanas, 1:4) mišinys filtruojamas per celitą, plaunant tetrahidrofuranu. Tirpiklis nudistiluojamas, o produktas išskirtas chromatografiškai (eliuentas – acetonas:heksanas, 1:4). Gauta 1,1 g (82 %) baltų miltelių.

Apskaičiuota, %: C 74,49; H 5,92; N 9,14, $C_{19}H_{18}N_2O_2$ (306,37)

Rasta, %: C 74,33; H 5,85; N 9,26.

^1H BMR (700 MHz, DMSO-d_6) δ 8,57 (dd, $J = 4.4, 1.6$ Hz, 2H); 7,56 (s, 1H); 7,42 (dd, $J = 4.5, 1.5$ Hz, 2H); 6,96 – 6,87 (m, 6H); 6,81 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H); 5,09 (s, 2H); 3,69 (s, 3H).

^{13}C BMR (175 MHz, DMSO-d_6) δ 153,48; 151,75; 150,14; 147,12; 139,23; 138,16; 122,26; 118,92; 118,06; 116,17; 115,03; 68,41; 55,69.



N^2, N^2', N^7, N^7' -tetrakis(4-metoksifenil)- N^2, N^2', N^7, N^7' -tetrakis{4-[(piridin-4-il)metoksi]fenil}-9,9'-spirobi[fluorene]-2,2',7,7'-tetraminas (HTM1)

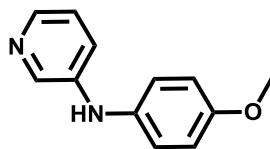
Argono aplinkoje, degazuotame toluene (15 ml) ištirpinamas 2,2',7,7'-tetrabrom-9,9'-spirobifluorenas (0,39 g, 0,62 mmol), junginys **2** (0,95 g, 3,08 mmol), paladžio (II) acetatas (0,01 g, 0,04 mmol), tri-*tret*-butilfosforo tetrafluoboratas (0,02 g, 0,08 mmol) ir natrio-*tret*-butoksidas (0,36 g, 3,71 mmol). Reakcija vykdoma 7 valandas tolueno virimo temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – acetonas:heksanas, 2:3) mišinys filtruojamas per celitą, plaunant tetrahidrofuranu. Tirpiklis nudistiluojamas, o produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – acetonas:heksanas, 1:4). Gauta 0,88 g (92 %) geltonų miltelių.

Apskaičiuota, %: C 79,09; H 5,26; N 7,31, $\text{C}_{101}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_8$ (1533,81)

Rasta, %: C 78,86; H 5,29; N 7,37.

^1H BMR (700 MHz, DMSO-d_6) δ 8,56 (d, $J = 5.5$ Hz, 8H); 7,48 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H); 7,40 (d, $J = 5.4$ Hz, 8H); 6,89 (d, $J = 9.0$ Hz, 8H); 6,87 – 6,79 (m, 24H); 6,70 (dd, $J = 8.3, 1.8$ Hz, 4H); 6,18 (d, $J = 1.7$ Hz, 4H); 5,10 (s, 8H); 3,70 (s, 12H).

^{13}C BMR (175 MHz, DMSO-d_6) δ 155,88; 154,31; 150,18; 149,84; 147,56; 146,60; 141,46; 140,76; 134,54; 126,30; 125,68; 122,28; 121,55; 120,78; 116,27; 116,09; 115,23; 68,27; 55,67.



***N*-(4-metoksifenil)piridin-3-aminas (3)**

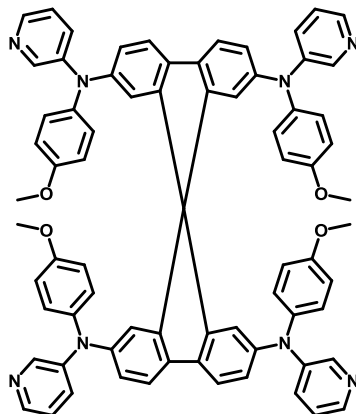
Argono aplinkoje degazuotame 1,4-dioksane (7 ml) ištirpinami 3-bromopiridinas (5 g, 31,6 mmol), 4-metoksianilinas (4,68 g, 37,9 mmol), XPhos-Pd-G2 (0,25 g, 0,31 mmol) ir natrio-*tret*-butoksidas (5,56 g, 47,4 mmol). Reakcija vykdoma 5 valandas 80°C temperatūroje argono aplinkoje. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – acetonas:heksanas, 1:4) mišinys filtruojamas per celitą plaunant tetrahidrofuranu. Tirpiklis nudistiluojamas, o produktas išskirtas chromatografiškai (eliuentas – acetonas:heksanas, 7:18). Gauta 5,44 g (86 %) baltų miltelių.

Apskaičiuota, %: C 71,98; H 6,04; N 13,99, C₁₂H₁₂N₂O (200,24)

Rasta, %: C 72,15; H 6,28; N 13,83.

¹H BMR (700 MHz, CDCl₃) δ 8,26 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H); 8,06 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H); 7,21 (ddd, *J* = 8.3, 2.6, 1.1 Hz, 1H); 7,12 (dd, *J* = 8.3, 4.6 Hz, 1H); 7,10 – 7,06 (m, 2H); 6,91 – 6,87 (m, 2H); 5,63 (s, 1H); 3,81 (s, 3H).

¹³C BMR (175 MHz, CDCl₃) δ 156,07; 141,92; 140,14; 137,92; 134,21; 123,81; 122,91; 121,40; 114,90; 55,59.



***N*²,*N*^{2'},*N*⁷,*N*^{7'}-tetrakis(4-metoksifenil)-*N*²,*N*^{2'},*N*⁷,*N*^{7'}-tetra(piridin-3-il)-9,9'-spirobifluorene-2,2',7,7'-tetraminas (HTM2)**

Degazuotame toluene (15 ml) ištirpinama 2,2',7,7'-tetrabrom-9,9'-spirobifluorenas (1 g, 1,58 mmol), junginys 4 (1,33 g, 6,64 mmol), paladžio (II) acetatas (0,02 g, 0,08 mmol), tri-*tret*-butilfosforo tetrafluoboratas (0,05 g, 0,17 mmol) ir natrio-*tret*-butoksidas (0,91 g, 9,49 mmol). Reakcija vykdoma 17 valandų tolueno virimo temperatūroje argono atmosferoje. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – acetonas:heksanas, 2:3) mišinys filtruojamas per celitą plaunant

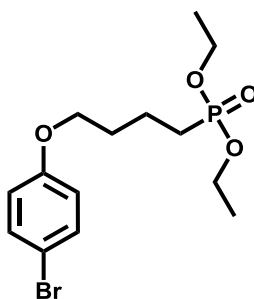
tetrahidrofuranu. Tirpiklis nudistiluojamas, o produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – acetonas:heksanas, 2:3). Gauta 0,49 g (28 %) geltonų miltelių.

Apskaičiuota, %: C 79,04; H 5,09; N 10,10, C₇₃H₅₆N₈O₄ (1109,31)

Rasta, %: C 79,25; H 5,17; N 9,87.

¹H BMR (700 MHz, CDCl₃) δ 8,19 (d, *J* = 2.5 Hz, 4H); 8,11 (d, *J* = 4.1 Hz, 4H); 7,50 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H); 7,21 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H); 7,11 (dd, *J* = 8.3, 4.7 Hz, 4H); 6,98 (d, *J* = 8.9 Hz, 8H); 6,94 (dd, *J* = 8.2, 1.9 Hz, 4H); 6,85 (d, *J* = 8.9 Hz, 8H); 6,60 (d, *J* = 1.9 Hz, 4H); 3,80 (s, 12H).

¹³C BMR (175 MHz, CDCl₃) δ 156,62; 150,01; 146,23; 144,71; 142,83; 141,63; 139,43; 136,73; 127,82; 126,65; 124,37; 123,55; 120,76; 119,15; 115,05; 65,50; 55,52.



Dietil[4-(4-bromofenoksi)butil]fosfonatas (7)

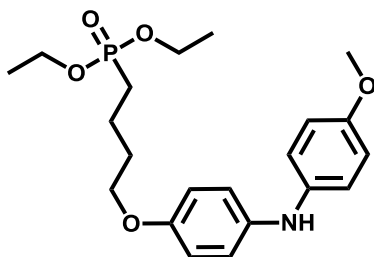
Junginys **6** (7,48 g 24,3 mmol) ištirpinamas trietilfosfite (80 ml). Mišinys virinamas 18 valandų 165°C temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (TLC eliueantas – acetonas:heksanas, 6:19) tirpiklis nudistiluojamas sumažintame slėgyje. Produktas išgryninamas chromatografiškai (eliuentas – acetonas:heksanas, 2:23). Gauta 7,64g (89 %) bespalvės dervos.

Apskaičiuota, %: C 46,04; H 6,07, C₁₄H₂₂BrO₄P (365,21)

Rasta, %: C 46,23; H 6,16.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,40 – 7,32 (m, 2H); 6,79 – 6,73 (m, 2H); 4,17 – 4,02 (m, 4H); 3,93 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H); 1,94 – 1,70 (m, 6H); 1,33 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃) δ 157,99; 132,22; 116,22; 112,75; 67,36; 67,35; 61,55; 61,48; 29,98; 29,82; 26,09; 24,69; 19,36; 19,32; 16,53; 16,47.



Dietil{4-[4-(4-metoksianilino)fenoksi]butil}fosfonatas (8)

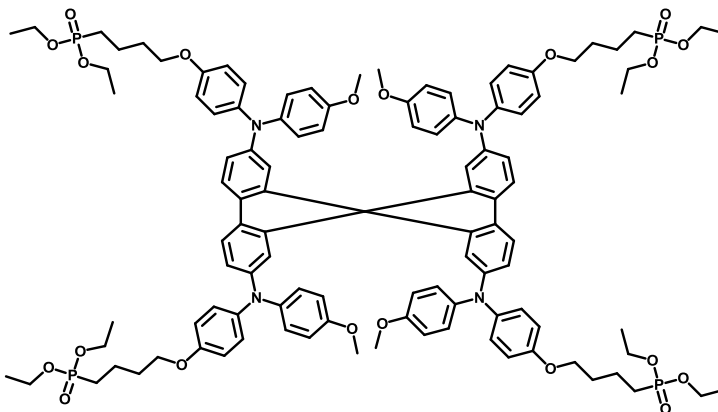
Argono aplinkoje degazuotame 1,4-dioksane (7 ml) ištirpinamas esteris **7** (7,54 g, 20,60 mmol), 4-metoksianilinas (3,05 g, 24,79 mmol), XPhos-Pd-G2 (0,163 g, 0,21 mmol) ir natrio *tret*-butoksidas (2,98 g, 30,99 mmol). Reakcija vykdoma 40 minučių 80°C temperatūroje argono atmosferoje. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – acetonas:heksanas, 1:4) mišinys filtruojamas per celitą, plaunant tetrahidrofuranu. Tirpiklis nudistiluojamas, o produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – acetonas:heksanas, 1:4). Gauta 3,27 g (39 %) gelsvos spalvos dervos.

Apskaičiuota, %: C 61,91; H 7,42; N 3,44, C₂₁H₃₀NO₅P (407,45)

Rasta, %: C 61,85; H 7,54; N 3,57.

¹H BMR (700 MHz, CDCl₃) δ 6,93 (dd, *J* = 12.5, 8.8 Hz, 4H); 6,84 – 6,76 (m, 4H); 5,32 (s, 1H); 4,17 – 4,04 (m, 4H); 3,93 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H); 3,77 (s, 3H); 1,89 – 1,75 (m, 6H); 1,32 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H).

¹³C BMR (175 MHz, CDCl₃) δ 154,27; 153,53; 138,03; 137,93; 119,60; 119,47; 115,46; 114,73; 67,68; 61,51; 61,47; 55,66; 30,19; 30,10; 25,86; 25,06; 19,41; 19,38; 16,51; 16,48.



Heksaetil({7'-[4-{[5-(dietoksifosforil)pentil]oksi}fenil)(4-metoksifenil)amino]-9,9'-spirobi[fluoreno]-2,2',7-triil}tris{[(4-metoksifenil)azanedil]-4,1-fenileneoksibutano-4,1-diil})tris(fosfonatas) (HTM3)

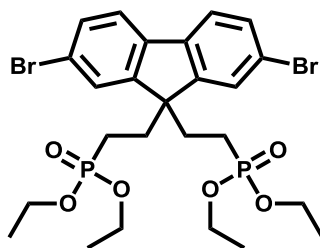
Argono aplinkoje, degazuotame toluene (40 ml) ištirpinamas 2,2',7,7'-tetrabrom-9,9'-spirobifluorenas (1 g, 1,58 mmol), junginys **8** (3,18 g, 8,7 mmol), XPhos-Pd-G2 (0,06 g, 0,21 mmol) ir natrio *tret*-butoksidas (0,90 g, 9,49 mmol). Reakcija vykdoma 7 dienas tolueno virimo temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – THF:heksanas, 23:2) mišinys filtruojamas per celitą, plaunant tetrahidrofuranu. Tirpiklis nudistiluojamas, o produktas išskirtas chromatografiškai (eliuentas – THF:heksanas, 24:1). Gauta 0,38 g (12 %) geltonos dervos.

Apskaičiuota, %: C 67,81; H 6,77; N 2,85, C₁₁₁H₁₃₂N₄O₂₀P₄ (1966,20)

Rasta, %: C 67,94; H 6,95; N 2,98.

^1H BMR (700 MHz, CD_3OD) δ 7,18 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H); 6,79 – 6,46 (m, 40H); 4,04 – 3,96 (m, 17H); 3,69 (s, $J = 31.6$ Hz, 8H); 3,51 (s, $J = 16.6$ Hz, 12H); 1,78 – 1,59 (m, 26H), 1,23 (t, $J = 7.0$ Hz, 24H).

^{13}C BMR (175 MHz, CD_3OD) 155,57; 154,81; 149,80; 147,50; 140,89; 137,78; 134,72; 128,17; 125,66; 125,55; 124,74; 116,28; 114,87; 114,27; 66,99; 61,74; 61,70; 54,55; 54,51; 34,00; 29,51; 24,65; 23,85; 18,92; 18,89; 15,52; 15,49; 15,48; 15,46.



Tetraetil[(2,7-dibrom-9H-fluoreno-9,9-diil)di(etan-2,1-diil)]bis(fosfonatas) (10)

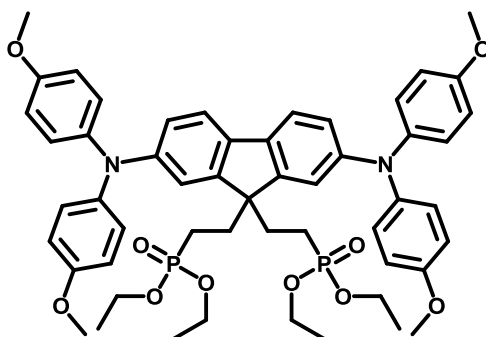
2,7-dibromfluorenas (1 g, 3,08 mmol) ištirpinamas 1,4-dioksane (30 ml), sulašinamas dietil-2-brometilfosfonatas (1,55 ml, 9,25 mmol) ir kas 10 minučių suberiamos trys porcijos natrio *tret*-butoksido (1,18 g, 12,34 mmol). Reakcija vykdoma 3 valandas, temperatūrą keliant kas valandą po 20 laipsnių nuo 30 iki 70°C. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – acetonas:heksanas, 7:18) mišinys ekstrahuojamas dietilo eteriu, organinis sluoksnius džiovinamas bevandeniu Na_2SO_4 . Tirpiklis nudistiluojamas, o produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – acetonas:heksanas, 7:18). Gauta 1,25 g (62 %) baltų kristalų.

Apskaičiuota, %: C 46,03; H 5,25; $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (652,30)

Rasta, %: C 45,87; H 5,12.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,53 (s, 2H); 7,52 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H); 7,46 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H); 4,08 – 3,87 (m, 8H); 2,32 – 2,20 (m, 4H); 1,26 (t, $J = 7.1$ Hz, 12H); 1,02 – 0,88 (m, 4H).

^{13}C BMR (175 MHz, CDCl_3) δ 138,64; 129,24; 123,70; 123,35; 112,49; 110,29; 61,99; 61,95; 37,24; 37,24; 25,59; 24,80; 16,36; 16,33.



Tetraetil[2,7-bis[bis(4-metoksifenil)amino]-9H-fluorene-9,9-diil]di(etan-2,1-diil)

bis(fosfonatas) (HTM4)

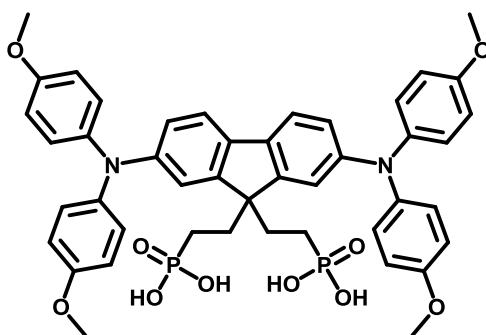
Argono aplinkoje, degazuotame toluene (50 ml) ištirpinamas fosforo rūgšties esteris **10** (1 g, 1,53 mmol), 4-metoksidifenilaminas (1,05 g, 4,59 mmol), paladžio (II) acetatas (0,10 g, 0,46 mmol), tri-*tret*-butilfosforo tetrafluoboratas (0,28 g, 0,95 mmol) ir natrio *tret*-butoksidas (0,44 g, 4,59 mmol). Reakcija vykdoma 6 valandas 100°C temperatūroje argono aplinkoje. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – acetonas:heksanas, 2:3) mišinys filtruojamas per celitą, plaunant tetrahidrofuranu. Tirpiklis nudistiluojamas, o produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – acetonas:heksanas, 7:18). Gauta 0,9 g (62 %) geltonos dervos.

Apskaičiuota, %: C 67,08; H 6,58; N 2,95, C₅₃H₆₂N₂O₁₀P₂ (949,04)

Rasta, %: C 67,31; H 7,09; N 2,79.

¹H BMR (700 MHz, CDCl₃) δ 7,30 (dd, *J* = 16,8, 9,4 Hz, 2H); 7,26 (s, 1H); 7,24 – 6,71 (m, 19H); 3,96 (p, *J* = 7,2 Hz, 8H); 3,80 (s, *J* = 14,1 Hz, 12H); 1,99 (dd, *J* = 16,6, 7,2 Hz, 4H); 1,25 (t, *J* = 7,1 Hz, 12H); 1,13 – 1,05 (m, 4H).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃) δ 155,85; 146,59; 141,60; 141,04; 127,85; 126,38; 122,47; 120,62; 119,17; 114,76; 61,44; 61,41; 61,37; 55,48; 54,85; 54,75; 54,64; 32,23; 32,21; 29,70; 20,84; 20,04; 16,45; 16,41;



[2,7-bis[bis(4-metoksifenil)amino]-9H-fluorene-9,9-diil]di(etane-2,1-diil)bis(fosfonio rūgštis) (HTM5)

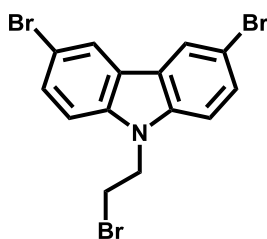
Argono aplinkoje, bevandeniame 1,4-dioksane (20 ml) ištirpinamas HTM **IV** (0,88 g, 0,93 mmol) ir sulašinamas bromtrimetilsilanas (1,96 ml, 14,88 mmol). Reakcija vykdoma 20 valandų 25°C temperatūroje argono aplinkoje, po to tirpiklis nudistiluojamas, produktas ištirpinamas metanolyje (10 ml) ir lašinamas vanduo (20 ml), kol mišinys susidrumsčia. Tirpalas maišomas 3 valandas, gauta suspensija nufiltruojama plaunant vandeniu. Gauta 0,671 g (86 %) rausvų miltelių.

Apskaičiuota, %: C 64,59; H 5,54; N 3,35, C₄₅H₄₆N₂O₁₀P₂ (836,82)

Rasta, %: C 64,56; H 5,67; N 3,48.

¹H BMR (400 MHz, d₈-THF) δ 7,34 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); 7,19 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H); 7,02 (d, *J* = 8.9 Hz, 8H); 6,80 (d, *J* = 8.9 Hz, 8H); 6,74 (dd, *J* = 8.2, 1.7 Hz, 2H); 3,71 (s, *J* = 11.7 Hz, 12H); 2,09 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H); 0,99 – 0,85 (m, 4H).

¹³C BMR (100 MHz, d₈-THF) δ 155,78; 148,68; 147,61; 141,09; 134,71; 125,67; 120,66; 118,88; 115,96; 114,59; 54,65, 31,70; 28,37.



3,6-Dibrom-9-(2-bromoetil)-9H-karbazolas (13)

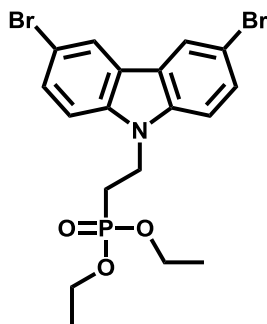
3,6-dibromkarbazolas (2 g, 6,15 mmol) ištirpinamas 1,2-dibrometane (40 ml), sudedamas tetrabutilamonio bromidas (0,198g, 0,62 mmol) ir supilamas 50 % kalio šarmo vandeninis tirpalas (1,72 ml, 30,77 mmol). Reakcija vykdoma 3 dienas 60°C temperatūroje kasdien pridedant 0,198g tetrabutilamonio bromido ir 1,72 ml 50 % kalio šarmo tirpalo. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – acetonas:heksanas, 1:24) mišinys ekstrahuojamas dichlormetanu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Tirpiklis nudistiluojamas, o produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – acetonas:heksanas, 3:22). Gauta 2,4 g (90 %) baltų kristalų (*T*_{lyd.} = 153 – 155 °C).

Apskaičiuota, %: C 38,93; H 2,33; N 3,24, C₁₄H₁₀NBr₃ (431,95)

Rasta, %: C 38,78; H 2,42; N 3,11.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,07 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H); 7,54 (dd, *J* = 8.7, 1.9 Hz, 2H), 7,25 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H); 4,59 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H); 3,62 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃) δ 138,83; 129,28; 123,65; 123,38; 112,71; 110,16; 44,75; 27,94.



Diethyl[2-(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il)etil]fosfonatas (14)

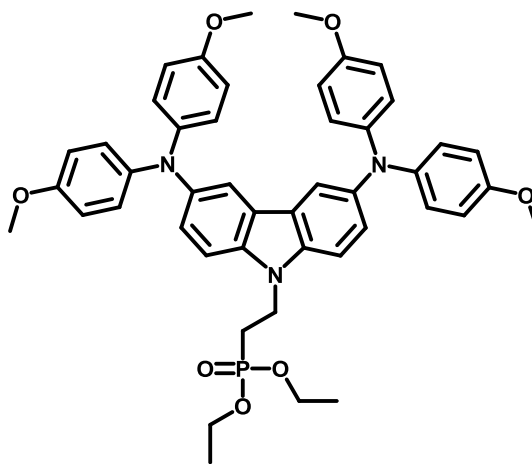
Trietilfosfite (20 ml) ištirpinamas junginys **13** (2,4g 5,55 mmol). Mišinys virinimas 18 valandų 165°C temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – acetonas:heksanas, 2:3), tirpiklis nudistiluojamas sumažintame slėgyje. Produktas išgryninamas chromatografiškai (eliuentas – acetonas:heksanas, 7:18). Gauta 2,56g (95 %) baltų kristalų ($T_{lyd.} = 118 - 119$ °C).

Apskaičiuota, %: C 44,20; H 4,12; N 2,86, C₁₈H₂₀NBr₂O₃P (489,15)

Rasta, %: C 44,09; H 4,26; N 3,02.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,11 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H); 7,56 (dd, $J = 8.7, 1.9$ Hz, 2H); 7,30 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H); 4,60 – 4,49 (m, 2H); 4,04 (dq, $J = 14.2, 7.1$ Hz, 4H); 2,28 – 2,16 (m, 2H); 1,24 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃) δ 138,66; 129,26; 123,72; 123,38; 112,51; 110,31; 62,02; 61,96; 37,27; 37,25; 25,89; 24,51; 16,38; 16,32.



Diethyl(2-{3,6-bis[bis(4-metoksifenil)amino]-9H-karbazol-9-il}etil)fosfonatas (HTM6)

Argono aplinkoje, degazuotame toluene (50 ml) ištirpinamas esteris **14** (1 g, 2,04 mmol), 4,4'-dimetoksidifenilaminas (1,37 g, 6,13 mmol), paladžio (II) acetatas (0,137 g, 0,613 mmol), tri-*tret*-butilfosforo tetrafluorboratas (0,35 g, 1,23 mmol) ir natrio-*tret*-butoksidas (0,59 g, 6,13 mmol). Reakcija vykdoma 5 valandas 100°C temperatūroje argono aplinkoje. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – acetonas:heksanas, 2:3) mišinys filtruojamas per celitą, plaunant tetrahidrofuranu.

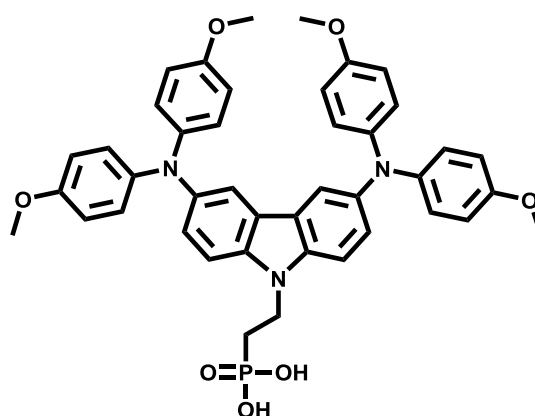
Tirpiklis nudistiluojamas, o produktas išvalytas chromatografiškai (eliuentas – acetonas:heksanas, 7:18). Gauta 1 g (62,5 %) žalsvos spalvos miltelių.

Apskaičiuota, %: C 70,30; H 6,16; N 5,35, C₄₆H₄₈N₃O₇P (785,89)

Rasta, %: C 70,14; H 6,29; N 5,56.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,62 (s, 2H); 7,26 (d, *J* = 9.7 Hz, 2H); 7,19 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H); 6,96 (s, 8H); 6,77 (d, *J* = 8.7 Hz, 8H); 4,54 (s, 2H); 4,18 – 4,03 (m, 4H); 3,77 (s, 12H); 2,33 – 2,20 (m, 2H); 1,31 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃) δ 154,62; 142,52; 141,07; 136,65; 125,52; 124,39; 123,62; 116,98; 114,51; 109,19; 61,93; 61,87; 55,51; 30,32; 26,91; 16,48; 16,42.



(2-{3,6-bis[bis(4-metoksifenil)amino]-9H-karbazol-9-il}etil)fosfonio rūgštis (HTM7)

Argono aplinkoje, bevandeniam 1,4-dioksane (15 ml) ištirpinamas HTM VI (EK-112-) (0,4 g, 0,51 mmol), sulašinamas bromtrimetilsilanas (0,67 ml, 5,08 mmol). Reakcija vykdoma 24 valandas 25°C temperatūroje argono aplinkoje, po to tirpiklis nudistiluojamas, produktas ištirpinamas metanolyje (10 ml) ir lašinamas vanduo (10 ml), kol mišinys susidrumsčia, tirpalas maišomas 15 valandų. Produktas nufiltruojamas ir milteliai plaunami vandeniu. Gauta 0,321 g (86 %) žalsvos spalvos miltelių.

Apskaičiuota, %: C 69,13; H 5,52; N 5,76, C₄₂H₄₀N₃O₇P₁ (729,78)

Rasta, %: C 68,89; H 5,38; N 5,53.

¹H BMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,41 (s, 2H); 7,19 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H); 6,88 (s, 2H); 6,57 (d, *J* = 14.3 Hz, 16H); 4,25 (s, 2H); 3,44 (s, 12H); 1,81 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H).

¹³C BMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ 154,16; 142,09; 140,22; 136,66; 124,60; 123,66; 122,88; 117,15; 114,63; 110,01; 66,36; 55,16.

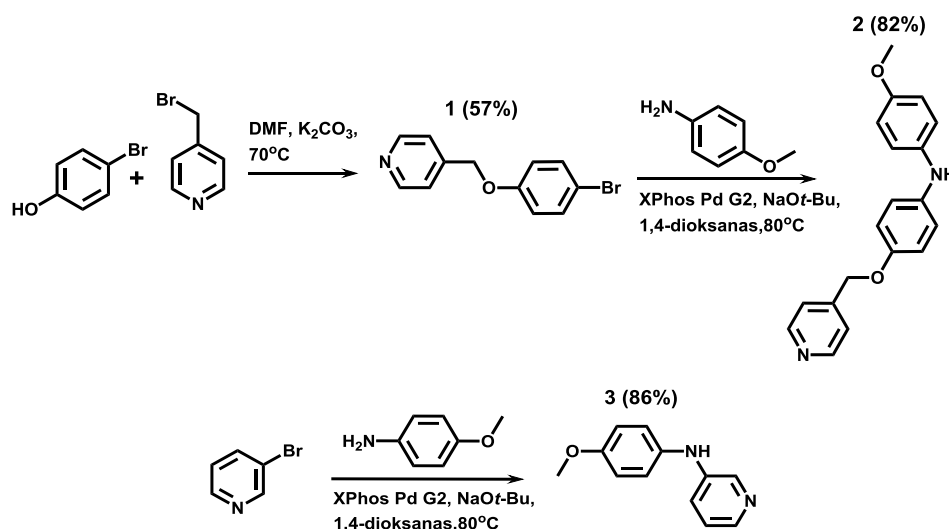
3. REZULTATŲ APTARIMAS

Siekiant plačiai taikyti perovskitines saulės celes kaip elektros energijos gavimo būdą, reikalingas geras šių įrenginių našumas ir stabilumas. Literatūros apžvalgoje buvo nagrinėtos skylių transportinės medžiagos, kurios naudojamos gaminant perovskitines saulės celes ir turi didelę įtaką jų efektyvumui. Geriausiu našumu pasižymėjo PSC, sukonstruoti naudojant spiro-MeOTAD, tačiau norint, kad pastarasis efektyviai funkcionuotų būtini priedai, dėl kurių nukenčia perovskitinių saulės celių ilgaamžiškumas. Galimas šios problemos sprendimo būdas: ypač plono HTM sluoksnio formavimas ant perovskito paviršiaus. Sluoksnio plonumas leistų užtikrinti gerą laidumą be priedų panaudojimo. Lengviausia monosluksnius gauti naudojant junginius su funkcinėmis grupėmis, sudarančiomis kovalentinius, koordinacinius ar vandenilinius ryšius su paviršiumi, taip vadinamas „inkarines“ grupes.

Šiame skyrelyje aprašoma naujų piridino ir fosfonato „inkarinių“ grupių turinčių skylių transportinių medžiagų sintezė. Taip pat aptariamos junginių terminės, optinės ir fotofizikinės savybės bei sąveika su perovskito sluoksniu.

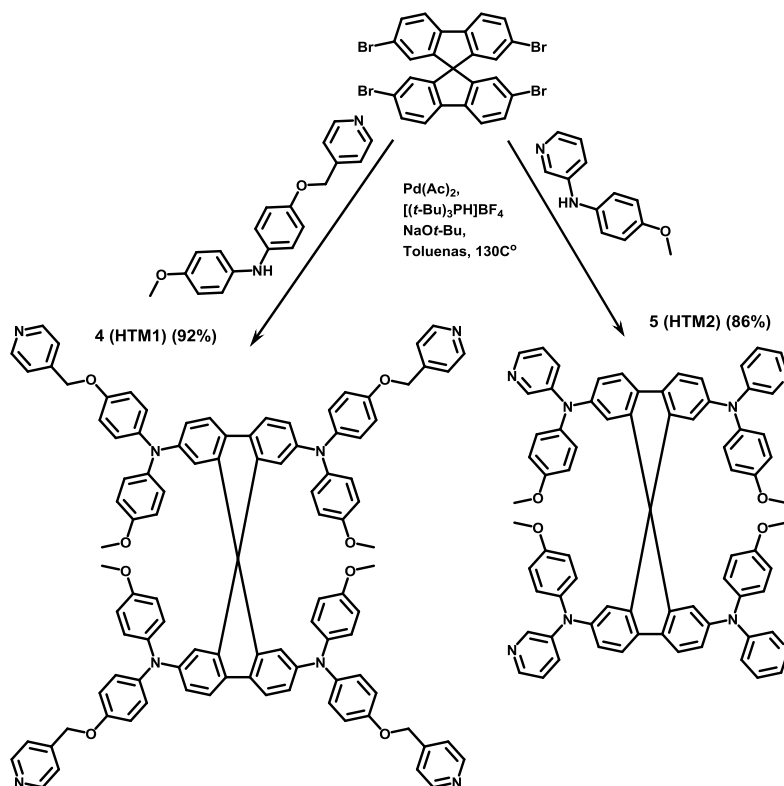
3.1 HTM su piridino ir dietilfosfonato „inkariniais“ fragmentais sintezė

Nauji piridino fragmentus turintys junginiai buvo gauti atlikus daugiapakopę sintezę. Alkilinant 4-bromfenolį susintetintas junginys **1**, pastarasis buvo panaudotas difenilamino **2** gavimui. Reakcija buvo vykdoma 80°C temperatūroje, bevandeniame 1,4-dioksane, reakcijoje dalyvaujant paladžio katalizatoriui ir natrio *tert*-butoksido bazei. Tokiomis pačiomis sąlygomis gautas ir difenilaminas **3** (**3.1 schema**).



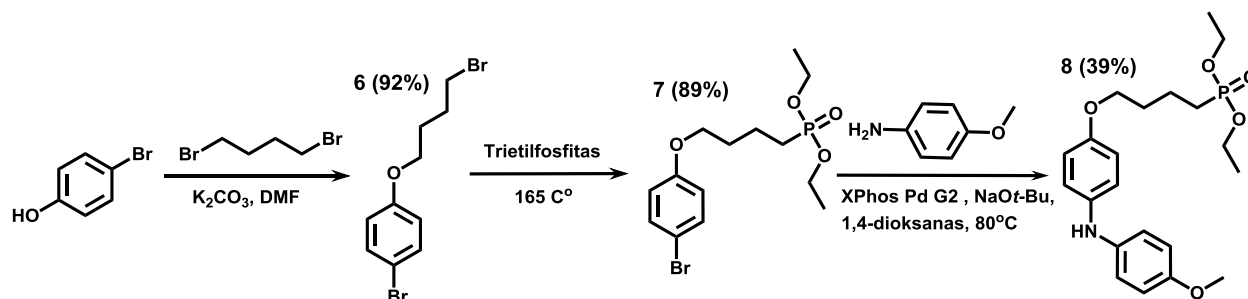
3.1 schema. Difenilaminų **2** ir **3** sintezė

HTM su piridino fragmentais **4** (HTM1) ir **5** (HTM2) buvo susintetinti Buchwald–Hartwig kopuliavimo metu, reaguojant 2,2',7,7'-tetrabrom-9,9'-spirobifluoreniui su difenilaminais **2** ar **3**, 130°C temperatūroje, degazuotame toluene, dalyvaujant paladžio katalizatoriui ir natrio *tert*-butoksido bazei (**3.2 schema**).



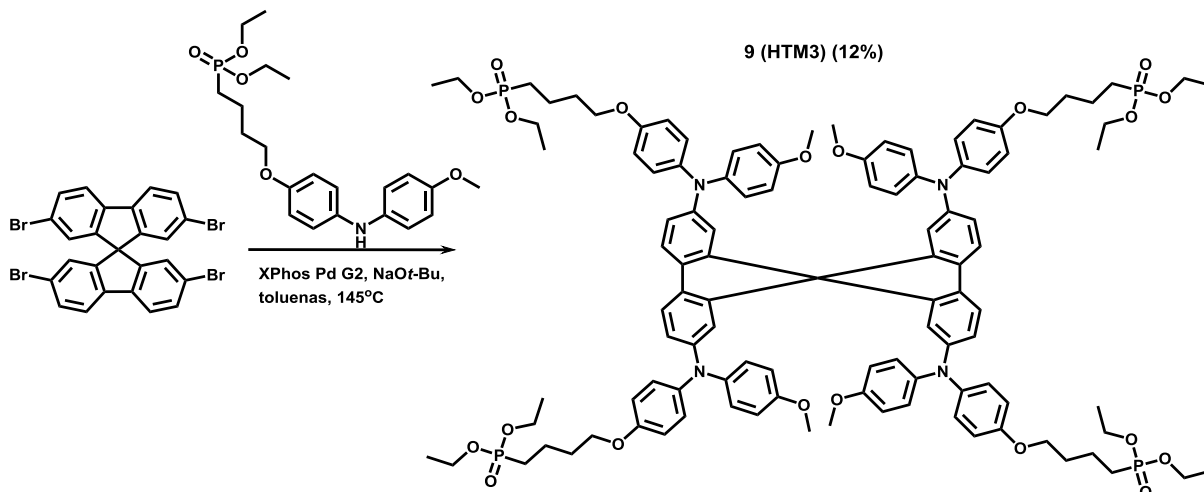
3.2 schema. Junginių **4** ir **5** sintezė

Spirofluoreno centrinę fragmentą ir fosfonio rūgšties esterines grupes turintis naujas junginys **9** gautas atlikus keturių pakopų sintezę. Alkilinant 4-bromofenolį 1,4-dibromobutanu išskirtas junginys **6**. Pastarąjį veikiant trietilfosfitu, Michaelis–Arbuzov reakcijos metu, susintetintas fosfonatas **7**. Buchwald–Hartwig kopuliavimo metu esteriumi **7** reaguojant su 4-metoksianilinu gaunamas difenilaminas **8** (**3.3 schema**).



3.3 schema. Difenilamino su fosfonato funkicine grupe **8** sintezė

2,2',7,7'-tetrabrom-9,9'-spirobifluoreną jungiant su difenilaminu **8**, susidaro junginys **9** (**3.4 schema**). Ši reakcija vykdoma degazuotame toluene dalyvaujant antros kartos paladžio katalizatoriui XPhos Pd G2, 145°C temperatūroje 7 dienas. Gauta skylių transportinė medžiaga **9** (**HTM3**), turinti dietil fosfonato funkcinės grupes.

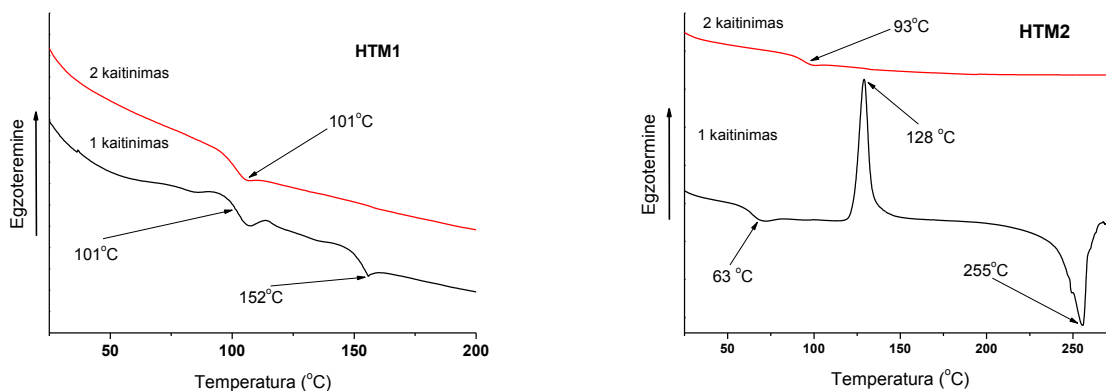


3.4 schema. Skylių transportinės medžiagos **9** sintezė

3.2.1 HTM su piridino ir dietilfosfonato „inkariniais“ fragmentais terminės savybės

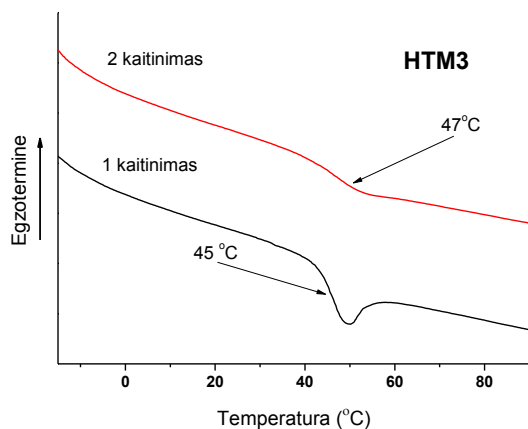
Konstruojant optoelektroninius prietaisus pegeidautina, kad organiniai fotopulsaidininkiai sudarytų stabilius amorfinius sluoksnius. Kuo aukštesne stiklėjimo temperatūra pasižymi tiriamosios medžiagos, tuo didesnė stabilaus amorfinio būvio tikimybė. Terminiai susintetintų junginių tyrimai buvo atlikti rašant jų diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos (DSK) ir termogravimetrinės analizės (TGA) kreives. DSK tyrimų eigoje visi junginiai buvo kaitinami du kartus: pirmojo kaitinimo metu nustatant lydimosi (T_{lyd}), antruoju – stiklėjimo temperatūras (T_s).

Darbo eigoje susintetintų junginių su piridino „inkaru“ **HTM1** ir **HTM2** lydimosi temperatūros buvo atitinkamai $T_{lyd} = 152$ °C ir $T_{lyd} = 256$ °C. HTM2 pirmo kaitinimo DSC kreivėje ties 128 °C matome piką rodantį, kad temperatūrai pakilus virš T_s junginys kristalinasi. Antro kaitinimo metu stebimas tik virsmas stiklas skystis (**HTM1**: $T_s=101$ °C ir **HTM2**: $T_s=93$ °C), todėl galime teigti, kad puslaidininkiai **HTM1** ir **HTM2** pasižymi stabilia amorfine būsena (**3.1 pav.**).



3.1 pav. Junginių HTM1 ir HTM2 DSK kreivės

Tuo tarpu puslaidininkio HTM3, nuo junginio HTM1 besiskiriančio liaunesnėmis alifatinėmis „inkarinėmis“ grupėmis, pirmojo kaitinimo metu lydymosi taškas neužfiksuotas, o T_g sumažėjo per 60°C temperatūra, taigi galima teigti, kad fosfonato funkcinių grupių prijungimas keičia HTM3 morfologines charakteristikas ir junginys yra visiškai amorfinis (3.2 pav.).

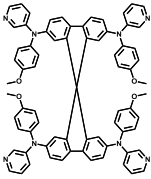
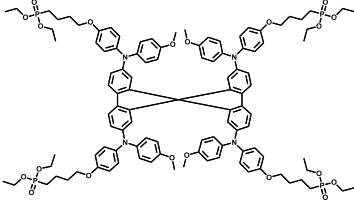
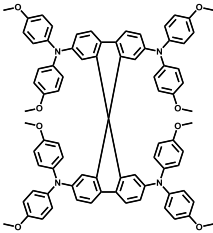


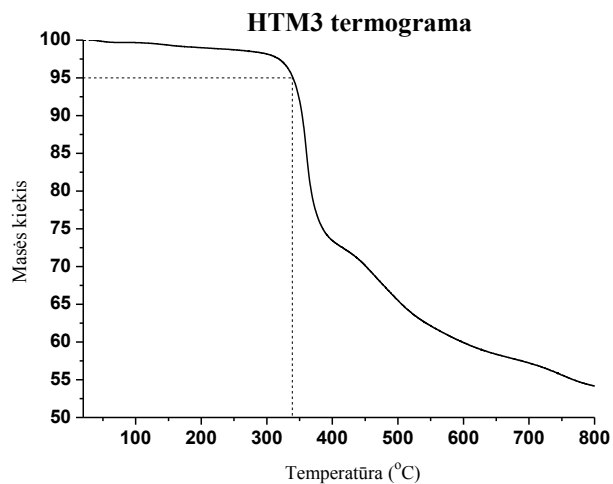
3.2 pav. Junginio HTM3 DSK kreivė

Terminis junginių stabilumas buvo nustatytas termogravimetrinės analizės metodu (TGA).

3.1 lentelė. Junginių HTM1–HTM3 ir Spiro-MeOTAD terminės ir optinės savybės.

	T_{skil} , °C	T_{lyd} , °C	T_g , °C	λ_A , nm	ϵ , ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
<p style="text-align: center;">HTM1</p>	315	152	101	385	74400

<p style="text-align: center;">HTM2</p> 	297	256	93	379	89700
<p style="text-align: center;">HTM3</p> 	339	–	47	362	65500
<p style="text-align: center;">Spiro–MeOTAD</p> 	449	246	124	383	83500

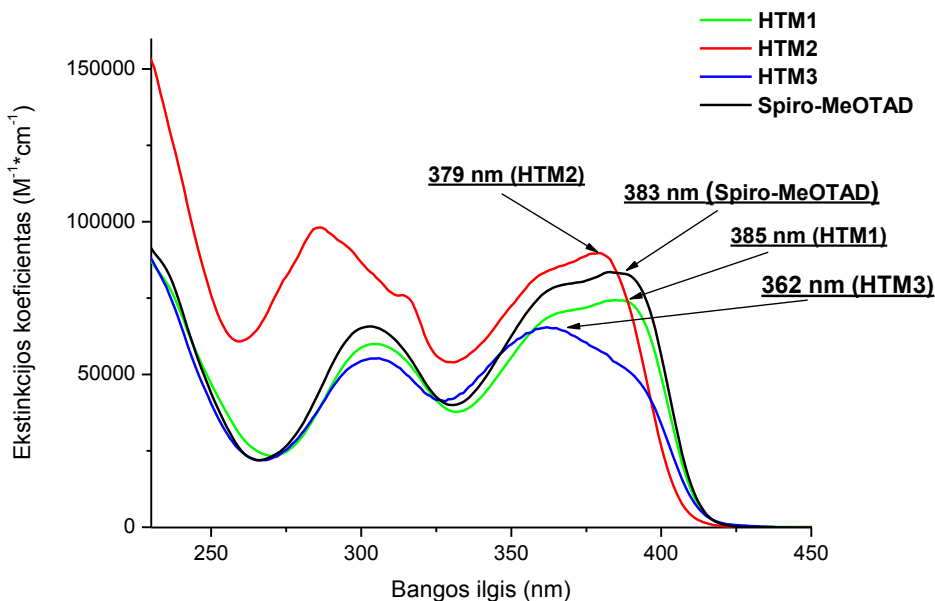


3.3 pav. Junginio **HTM3** TGA kreivė

Paveiksle **3.3** matome termiškai stabiliausio junginio **HTM3** TGA kreivę, kurioje užfiksuotas 5% masės pokytis esant 339°C temperatūrai. Iš atliktų TGA tyrimų matome (**3.1 lentelė**), kad visi junginiai pasižymi geru terminiu stabilumu, jų skilimo temperatūra yra 297–339°C intervale.

3.2.2 HTM su piridino ir dietil fosfonato „inkariniais“ fragmentais optinės savybės

Organinių puslaidininkių savybes, tokias kaip krūvininkų dreifinis judris, galima numatyti žinant jų konjuguotos π -elektronų sistemos dydį. Patikimiausias būdas tirti junginių konjuguotos π -elektronų sistemos dydį yra ultravioletinės ir regimosios šviesos spinduliuotės sugerties spektroskopija.

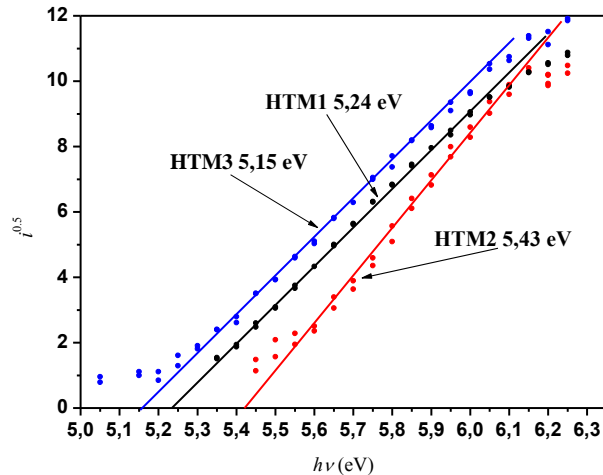


3.4 pav. Spirobifluoreno centrą turinčių **HTM1**, **HTM2** ir **HTM3** elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrai

Užrašius tiriamų medžiagų **HTM1**, **HTM2** ir **HTM3** UV–RŠ spinduliuotės sugerties spektrus galima matyti, kad jie gana panašūs į spiro-OMeTAD spektrą (**3.4 pav.**). Junginio **HTM1**, turinčio nekonjuguotas piridino „inkarines“ funkcines grupes, UV–RŠ sugerties spektre π – π^* šuolis yra matomas ties 385 nm. Tuo tarpu **HTM2** su keturiais konjuguotais piridino fragmentais, stebimas nedidelis (6 nm) hipsochrominis π – π^* absorbcijos maksimumo poslinkis, kuris atsiranda dėl donorinių metoksibenzeno grupių pakeitimo akceptoriniais piridino žiedais. Organinio puslaidininkio **HTM3**, su ilgais alifatiniais dietilfosfanato inkariniais fragmentais, UV–RŠ spektre, palyginus su spiro-OMeTAD, matomas hipsochrominis 21 nm poslinkis. Greičiausiai pastarasis atsiranda dėl „inkarinių“ grupių sukuriamų erdvinių trugdžių, molekulių fragmentai pasisuka vienas kito atžvilgiu ir galutinė struktūra būna ne tokia plokščia.

3.2.3 HTM su piridino ir dietil fosfonato „inkariniais“ fragmentais fotoelektrinės savybės

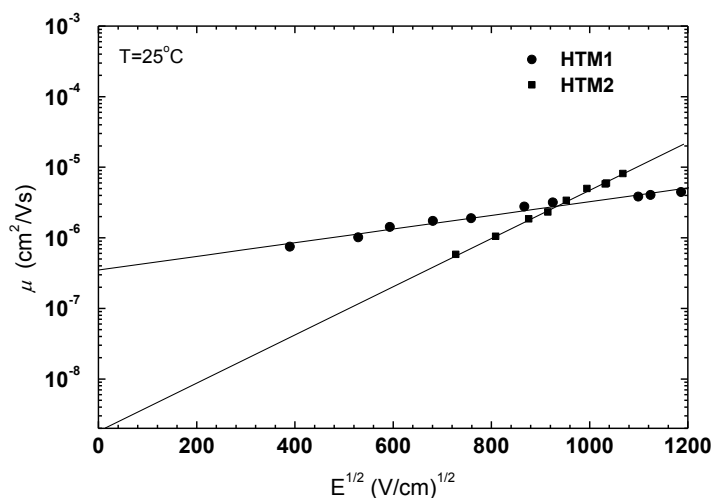
Konstruojant perovskitines saulės celės svarbu, kad derėtų komponentų energetiniai lygmenys. Vilniaus Universiteto Kieto kūno fizikos katedroje buvo atlikti darbo metu susintetintų puslaidininkių **HTM1**, **HTM2** ir **HTM3** jonizacijos potencialo (I_p) matavimai kietoje būsenoje. Jonizacijos potencialai buvo nustatyti amorfinėse plėvelėse, gautose liejant junginių tirpalus tetrahidrofurane.



3.5 pav. Puslaidininkių **HTM1** – **HTM3** jonizacijos potencialai

PSC geriausiai veikiančios skylių transportinės medžiagos spiro-MeOTAD jonizacijos potencialas yra 5,0 eV. Išnagrinėję jonizacijos potencialo duomenis (3.5 pav.) matome, kad junginio **HTM1**, su piridino „inkarinėmis“ grupėmis prijungtomis prie difenilamino fragmento, jonizacijos potencialas yra sąlyginai aukštas (5,24 eV). Lyginant **HTM2** ir spiro-MeOTAD jonizacijos potencialus matome žymų padidėjimą nuo 5,0 eV iki 5,43 eV. Šiam padidėjimui didelę įtaką turėjo donorinio anizolo fragmento pakeitimas silpnomis akceptorinėmis sąvybėmis pasižyminčiu piridino fragmentu. Esant aukštam jonizacijos potencialui skylių perėjimas nuo perovskito iki aukso elektrodo per skylių transportinę medžiagą yra labai ribotas ir perovskitines saulės celės praranda nemažą dalį savo efektyvumo. Prie difenilamino fragmento prijungus dietilfosfonatą, puslaidininkio **HTM3** jonizacijos potencialo reikšmė sumažėjo iki 5,15 eV.

Naudojant organinius junginius puslaidininkinių prietaisų sluoksniams kurti svarbu žinoti ar minėti junginiai geba efektyviai pernešti teigiamus krūvininkus. Taigi, svarbu išsiaiškinti pagrindinius junginių krūvio pernašos parametrus – krūvininkų judrį μ_0 , matuojamą esant nuliniam elektrinio lauko stipriui, ir judrį esant stipriam elektriniam laukui (400–1200 V/cm) – μ (3.6 pav.).

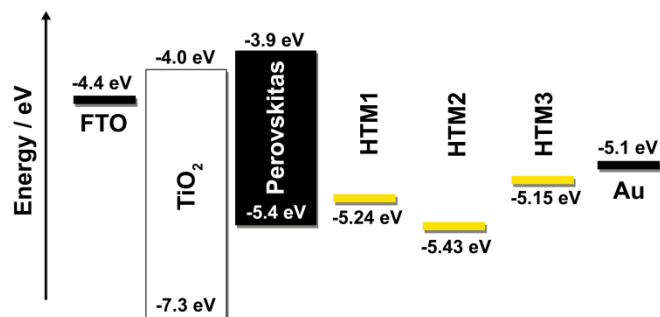


3.6 pav. Puslaidininkių **HTM1** ir **HTM2** dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

Analizuojant teigiamųjų krūvininkų pernašos tyrimo rezultatus (**3.2 lentelė**) matome, kad junginio **HTM1**, su difenilamino žiede prijungtomis piridino „inkarinėmis“ grupėmis, dreifinis judris μ_0 yra $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, o tai 100 kartų mažiau nei spiro-MeOTAD. Žymiam rezultatų sumažėjimui įtaką galėjo turėti piridino grupių prijungimas dėl ko molekulės negali taip glaudžiai susipakuoti kietoje būsenoje, o atsiradę didesni tarpai tarp molekulių lėtina krūvio šokinėjimą nuo molekulės ant molekulės. Lyginant **HTM2** ir spiro-MeOTAD dreifinius judrius matome, kad silpnuose laukuose teigiamų krūvių judris net 10000 kartų mažesnis. Galima teigti, kad donorines anizolo grupes pakeitus akceptoriniais piridiniais sumažėjo sužadintoje būsenoje gaunamo oksiduoto junginio stabilumas ir dalis krūvininkų prarandama vykstant rekombinacijai. Kai elektrinio lauko stipris $6,4 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ junginių **HTM1** ir **HTM2** krūvininkų judriai supanašėja ir siekia $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

3.2 lentelė. Susintetintų junginių fotofizikiniai parametrai (μ vertės nustatytos esant elektrinio lauko stipriui $E = 6,4 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$)

Junginys	$\mu, \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\mu_0, \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	$I_p, \text{ eV}$
HTM1	$2 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	5,24
HTM2	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-9}$	5,43
HTM3	–	–	5,15
Spiro-MeOTAD	$5 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	5,0



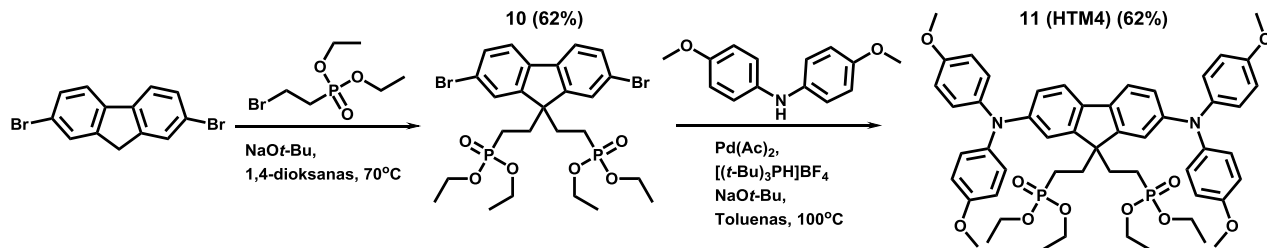
3.7 pav. PSC sukonstruotų naudojant **HTM1**, **HTM2** ir **HTM3** struktūros ir energetinių lygmenų schematinis pavaizdavimas

Naudojant susintetintus junginius **HTM1-3** buvo sukonstruotos perovskitinės saulės celės, kurių sandara pavaizduota paveiksle 7. Dėja tirti HTM neparodė gerų rezultatų, PSC našumas tesiekė 1%. Greičiausiai papildomos „inkarinės“ grupės, prijungtos prie difenilamino fragmentų, riboja krūvininkų judėjimą tarp molekulių ir skatina jų rekombinaciją.

3.3 Dietilfosfonato ir fosfonio rūgščių turintys junginiai

Dėl prastų perovskitinių saulės celių našumų su **HTM1–HTM3**, buvo nutarta koreguoti tiriamų molekulių struktūrą. Yra žinoma nemažai puikiai PSC veikiančių junginių turinčių karbazolo ar fluoreno centrinius fragmentus su prijungtomis 4,4'-dimetoksidifenilamino grupėmis. Tai ir literatūroje nagrinėtas junginys spiro-MeOTAD bei V859 [39] ir V886 [40]. Atsižvelgiant į tai buvo susintetinti nauji junginiai turintys panašią struktūrą prie kurios prijungtos dietilfosfonato ir fosfonio rūgštis „inkarinės“ grupės. Taip pat pakeista pastarųjų jungimo vieta, iš difenilamino fragmento jos perkeltos į centrinius fluoreno ir karbazolo fragmentus.

Fluoreno centrinį fragmentą ir dvi dietilfosfonato „inkarines“ grupes turintis junginys **11** buvo gautas atlikus trijų pakopų sintezę. Alkilinant dibromfluoreną dietil-2bromoetilfosfonatu šarminėje terpėje išskiriamas tarpinis junginys **10**. Atlikus alkilinto fluoreno **10**, Buchwald–Hartwig kopuliavimą su 4,4'-dimetoksidifenilaminu susidaro galutinis junginys **11**. Ši reakcija buvo vykdoma toluene, dalyvaujant paladžio katalizatoriui (**3.5 schema**).



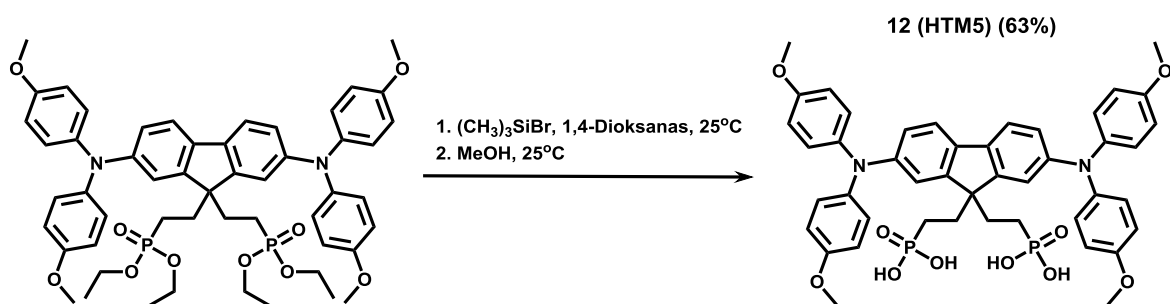
3.5 schema. Junginio **11 (HTM4)** gavimo schema

Pastebėta, kad vykdant šią reakciją labai svarbus Pd katalizatoriaus kiekis, didinant paladžio katalizatoriaus kiekį nuo 5% iki 30% produkto išeiga padidėja keturis kartus (lentelė 3). Greičiausiai koordinacinius ryšius linkusios sudaryti fosfonato grupės neleidžia sklandžiai vykti kopuliavimo reakcijai.

3.3 lentelė. Junginio **11** išeiga priklausomai nuo Pd katalizatoriaus kiekio

Pd katalizatoriaus kiekis moliniais procentais	Produkto išeiga, η (%)
5	11
10	16
30	62

Gautas fosfonatas **11** buvo hidrolizuojamas 1,4-dioksane, naudojant bromotrimetilsilaną. Po 24 valandų lašinamas metanolis, kol tirpalas susidrumsčia. Suspensija filtruojama ir gaunamas junginys **12 (HTM5)**, turintis fosfonio r. funkcinę grupę (**3.6 schema**).

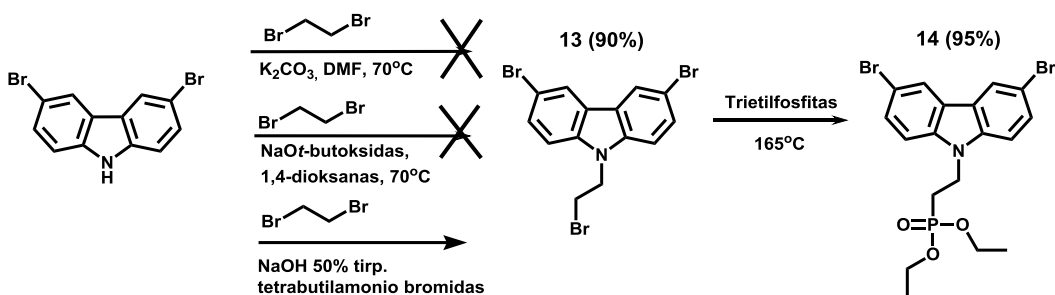


3.6 schema. Junginio **12** su fosfonio rūgštimi gavimo shema

Ši reakcija taip pat buvo vykdoma ir kituose tirpikliuose pvz., chloroforme, dichlormetane. Tačiau, dėl žemo medžiagos **11** jonizacijos potencialo, minėtuose tirpikliuose ji linkusi oksiduotis, todėl 1,4–dioksano terpė hidrolizės reakcijai yra tinkamesnė.

Literatūroje [40] paskelbta perspektyvi skylių transportinė medžiaga, turinti centrinį karbazolo fargmentą, perovskitinių saulės elementų su šia medžiaga našumas siekia 17%. Atsižvelgiant į tai buvo susintetinti nauji junginiai, prie karbazolo centro prijungus dietilfosfonato ar fosfonio rūgšties grupes.

Alkilinant 3,6-dibromkarbazolą 1,2-dibrometanu buvo išbandyti keli metodai ir norimas produktas gautas reakciją vykdant pačiame alkilavimo agente, naudojant tarpfazinį katalizatorių ir natrio šarmo vandeninį tirpalą, 60°C temperatūroje. Fosfonato grupė buvo prijungta Michaelis–Arbuzov reakcijos metu, junginį **13** veikiant trietilfosfitu (**3.7 schema**).



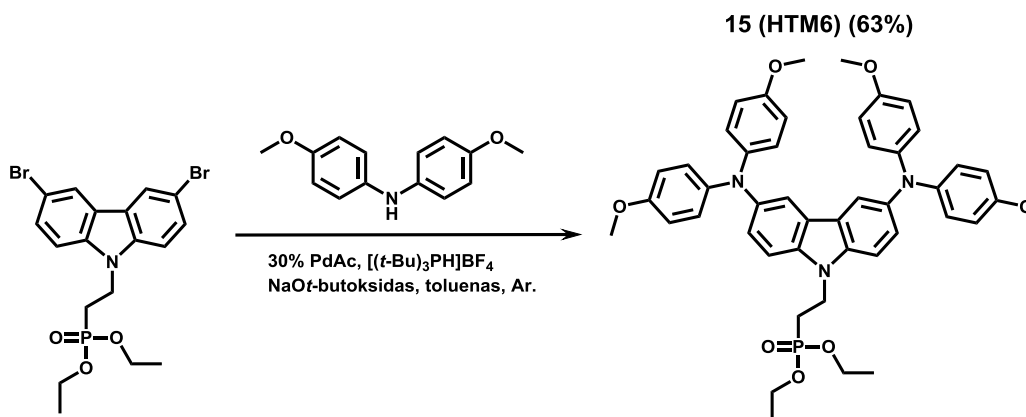
3.7 schema. 3,6–dibromokarbazolo su dietilfosfonato „inkaru“ **14** sintezė.

Skylių transportinė medžiaga su dietilfosfonato fragmentu **15** (**HTM6**) buvo susintetinta reaguojant 3,6-dibromkarbazolui **14** su 4,4'-dimetoksidifenilaminu (**3.8 schema**). Kaip ir su junginiu 11, vykdant reakciją pastebėta, kad produkto išeigai didelę įtaką turi paladžio katalizatoriaus kiekis reakcijoje.

3.4 lentelė. Junginio **15** išeiga priklausomai nuo Pd katalizatoriaus kiekio

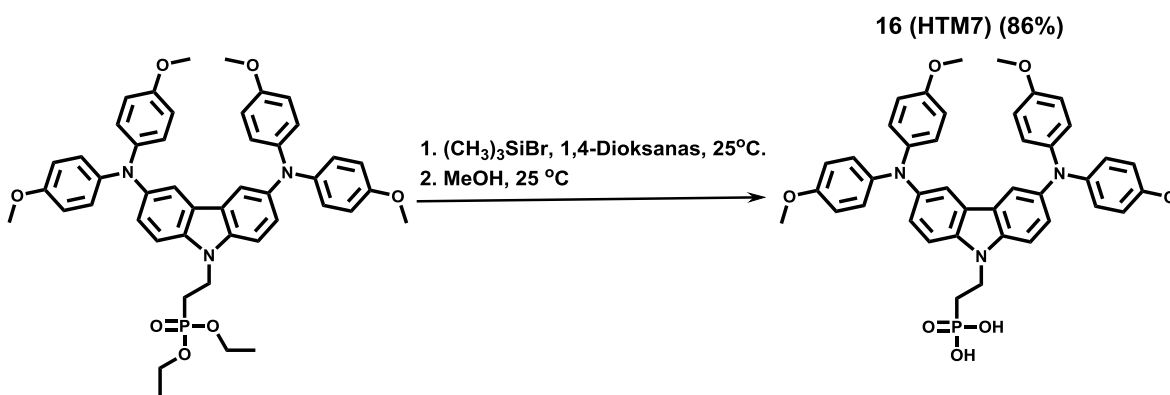
Pd katalizatoriaus kiekis moliniais procentais	Produkto išeiga, η (%)
5	10
15	14
30	63

Atliktas tyrimas parodė, kad naudojant 5 ir 15 molinius procentus paladžio katalizatoriaus produkto išeiga buvo apie 10%, tačiau padidinus jo kiekį iki 30 molinių procentų, išeiga padidėjo iki 63% (**3.4 lentelė**).



3.8 schema. Junginio **16** (**HTM6**) sintezės schema

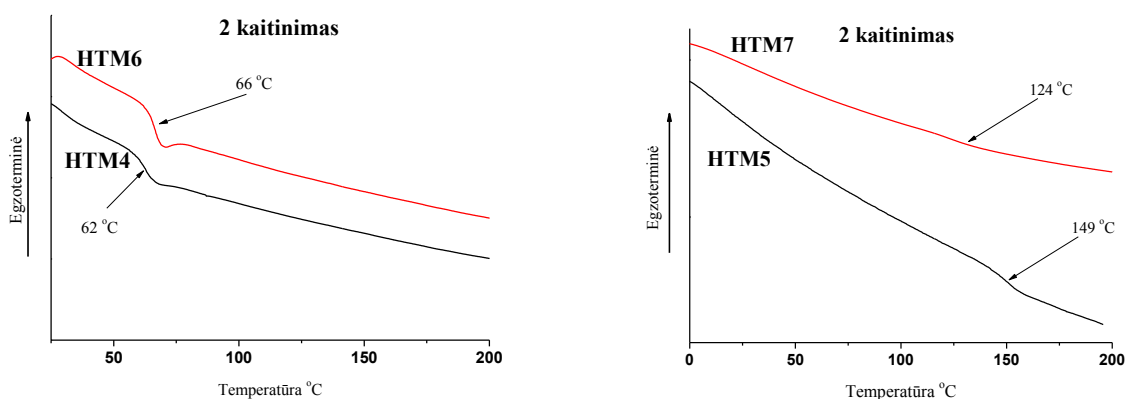
Dietilfosfonato **15** hidrolizė buvo vykdoma 1,4–dioksane naudojant bromotrimetilsilano perteklių, reakcija vykdoma 24h. Po paros lašinamas metanolis ir gautas junginys **16** (**HTM7**), turintis fosfonio rūgšties funkcinę grupę, buvo filtruojamas ir džiovinamas (**3.9 schema**).



3.9 schema. Junginio **16 (HTM7)** su fosfonio rūgštimi gavimo shema

3.4 HTM4–7 terminės, optinės bei fotoelektrinės savybės

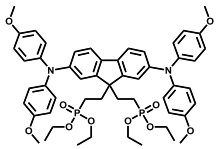
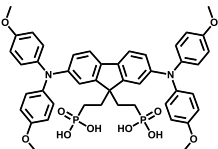
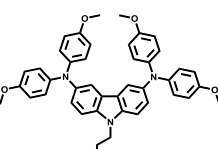
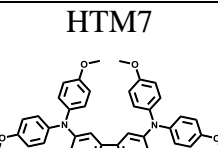
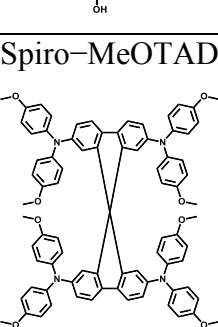
Atlikus susintetintų junginių DSK analizę matome, kad **HTM4** ir **HTM6** stebimas tik virsmas stiklas skystis atitinkamai $T_s=62$ °C ir $T_s=66$ °C temperatūrose. Tai parodo, kad medžiagos yra visiškai amorfinės.



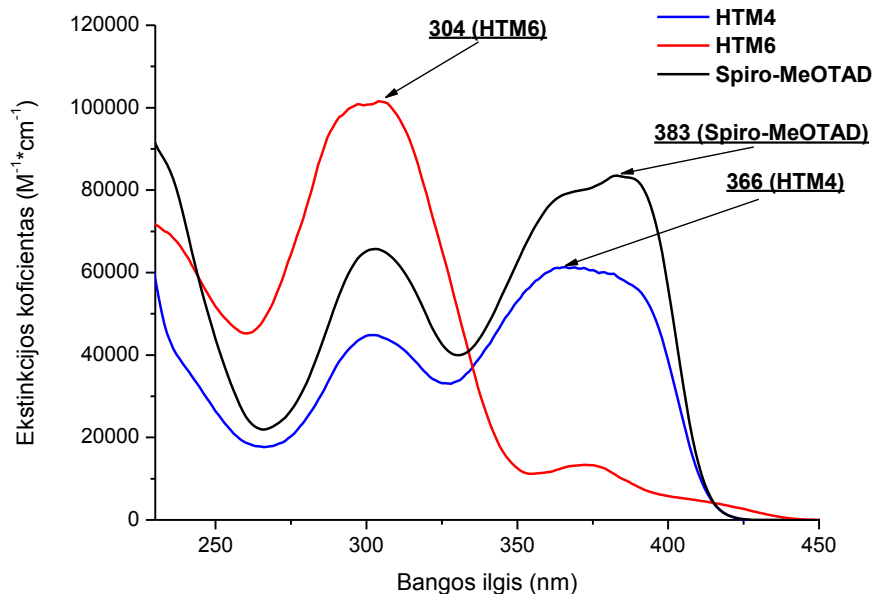
3.8 pav. Junginių **HTM4 – HTM 7** DSK antrojo kaitinimo kreivės

Junginio **HTM5**, turinčio fosfonio rūgšties grupę, T_s 149 °C. Lyginant su puslaidininkiu **HTM4**, junginio **HTM5** stiklėjimo temperatūra žymiai padidėja. Fosfonato „inkarinės“ grupės hidrolizė padidino T_s 85°C. Panaši situacija stebima ir su karbazolo junginiais, medžiagos **HTM7** stiklėjimo temperatūra yra 124°C, t.y. dvigubai didesnė už junginio **HTM6** turinčio dietilfosfonato grupę. Taigi galima teigti, kad fosfonato rūgšties grupės tarpusavyje sąveikauja daug stipriau nei esteriniai fragmentai, o tai padidina junginio stiklėjimo temperatūrą. Tarpusavyje lyginant abu puslaidininkius su fosfonio r. „inkarinėmis“ grupėmis matome, kad junginio su dviem „inkarinėmis“ grupėmis stiklėjimo temperatūra yra didesnė už junginio **HTM7**, turinčiu vieną fosfonio rūgšties grupę (**3.8 pav.**).

3.5 lentelė. Junginių **HTM4** – **HTM7** ir spiro-MeOTAD terminės ir optinės savybės.

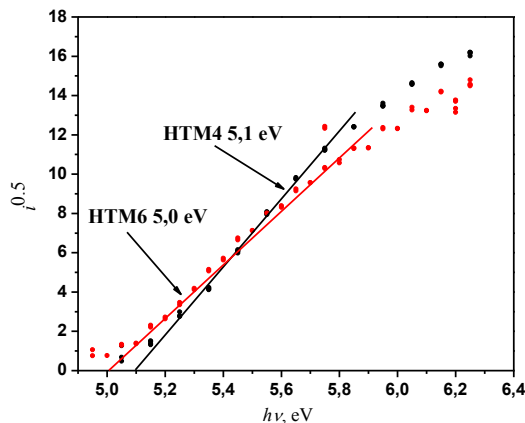
	T_{skil} , °C	T_{lyd} , °C	T_s , °C	λ_A , nm	ϵ , ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
<p>HTM4</p> 	302	–	62	366	61400
<p>HTM5</p> 	334	–	149	366	61400
<p>HTM6</p> 	322	–	66	304	101600
<p>HTM7</p> 	331	–	124	304	101600
<p>Spiro-MeOTAD</p> 	449	246	124	383	83500

Iš junginių **HTM4** – **HTM7** termogravimetrinės analizės duomenų, pateiktų lentelėje 5, matome, kad medžiagos pasižymi vidutiniu terminiu stabilumu, jų skilimo temperatūra yra 302–334 °C intervale.



3.9 pav. Junginių **HTM4** ir **HTM6** elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrai

Susintetintų junginių **HTM4** ir **HTM5** su fluoreno centriniu fragmentu ir dietilfosfonato bei fosfonio r. funkcinėmis grupėmis absorbcijos spektrai (**3.9 pav.**) yra vienodi dėl nepakitusios konjuguotos π -elektronų sistemos, taigi esterio eliminavimas neturi žymios įtakos absorbcijos spektrui. Identiška situacija stebima lyginant puslaidininkių su karbazolo centriniu fragmentu **HTM6** ir **HTM7** spektrus. **HTM4** UV–RŠ spektre π – π^* šuolis yra matomas ties 366 nm, o **HTM6** ties 304 nm. Lyginant su spiro–MeOTAD, fluoreno **HTM4** UV–RŠ spektras išlieka mažai pakitęs, tuo tarpu karbazolo **HTM6** absorbcijos spektras hipsochromiškai pasislinkęs per 80 nm. Junginio **HTM6** UV–RŠ spektre taip pat gerai matomas azoto nepadalintai elektronų porai priskiriamas n – π^* šuolis, stebimas ties 375 nm.



3.10 pav. Pusalaidininkių **HTM4** ir **HTM6** jonizacijos potencialai

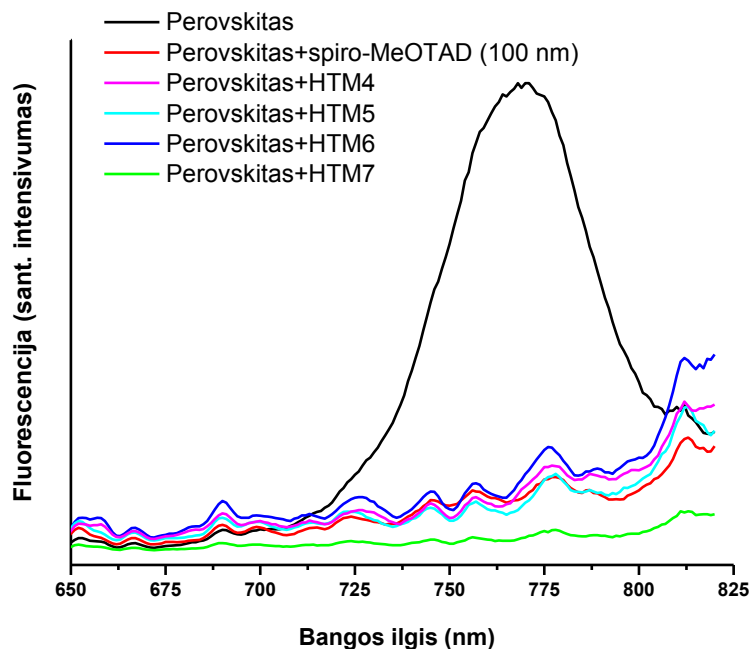
Darbo metu susintetintų puslaidininkių **HTM4** ir **HTM6** jonizacijos potencialiai buvo išmatuoti amorfinėse plėvelėse, gautose liejant junginių tirpalus tetrahidrofurane (**3.10 pav.**). Puslaidininkių **HTM4** ir **HTM6** I_p reikšmės yra atitinkamai 5,1 eV ir 5,0 eV. Tirtų junginių jonizacijos potencialų reikšmės panašios į spiro-MeOTAD ($I_p = 5,0$ eV), su kuriuo yra pasiekti patys geriausi PSC našumai. Tikimasi, kad ir su šiais junginiais sukonstruotos saulės celės pasižymės geru našumu.

3.5 Medžiagų HTM4–HTM7 sluoksnio suformuoto ant perovskito paviršiaus tyrimai

Konstruojant perovskitines saulės celės labai svarbus yra tinkamo HTM parinkimas. Vienas iš faktorių, nusakančių HTM tinkamumą perovskitinėms saulės celėms, yra perovskito fluorescencijos gesinimo intensyvumas. Jei tiriamos medžiagos sluoksnis, palietas ant perovskito, gesina pastarojo fluorescensiją, tuomet vyksta našus krūvio perdavimas ir galima tikėtis gero HTM funkcionavimo saulės celėje. Tai pat iš fluorescencijos gesinimo spektro galima daryti išvadas ar skylių transportinė medžiaga yra padengusi visą perovskito paviršių.

Atliekant tyrimus su „inkarines“ grupes turinčiais junginiais pirmiausia ant stiklo suformuojamas perovskito, o ant jo – HTM sluoksnis. Formuojant HTM sluoksnį, prie perovskito paviršiaus iš tirpalo turi prisikabinti HTM su fosfonato arba fosfonio rūgštis „inkarinėmis“ grupėmis, taip sudarant skylių transportinės medžiagos monosluoksnį. Palyginus skirtingų HTM fluorescencijos gesinimo efektyvumus galima patikrinti, ar jie gali sudaryti pakankamai stiprų ryšį su perovskito paviršiumi ir nenusiplauti organiniu tirpikliu.

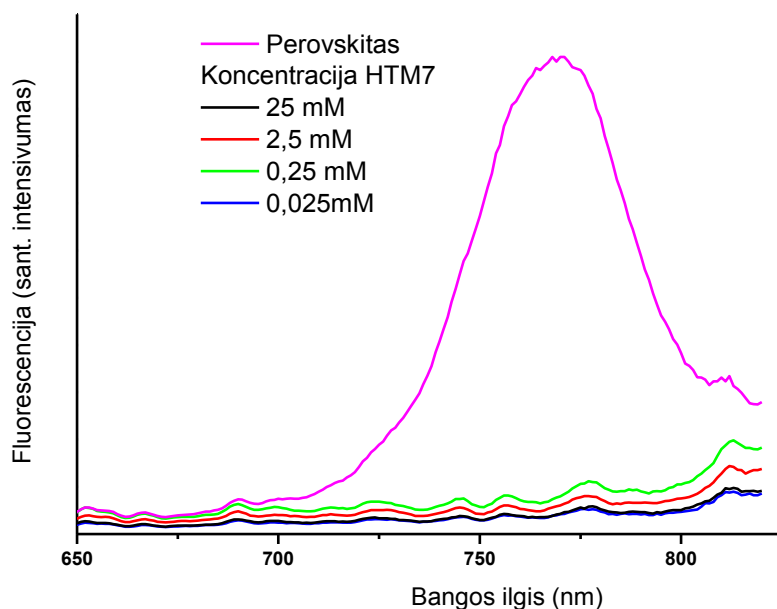
Perovskito sluoksnis formuojamas „spin-coating“ metodu iš DMSO ir DMF tirpalo, kuriame ištirpintos pradinės medžiagos (formamidino jodidas, švino jodidas, metilamonio bromidas, švino bromidas ir cezio jodidas). Ant stiklo suformuotas perovskitas minutei merkiamas į tiriamos skylių transportinės medžiagos tirpalą, plaunamas tirpikliu ir džiovinamas.



3.11 pav. Perovskito fluorescencijos spektras esant skirtingoms HTM dangoms

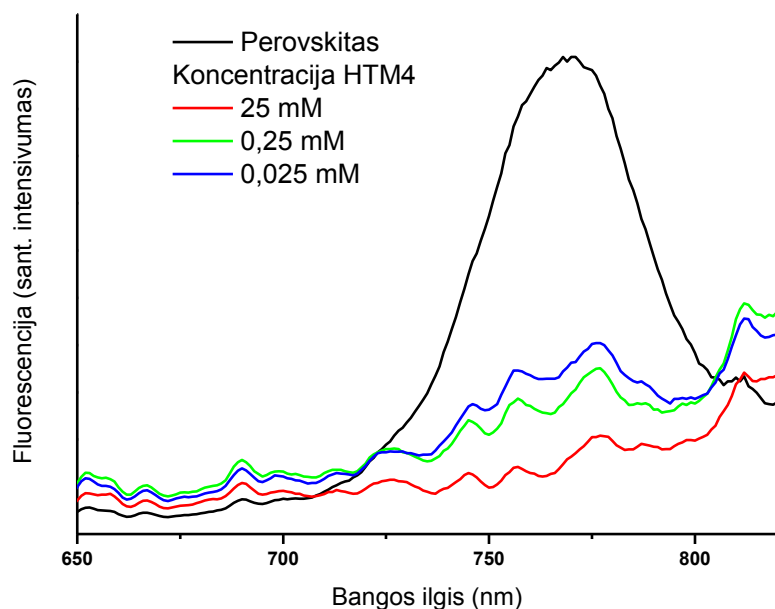
Iš fluorescencijos spektro matyti (**3.11 pav.**), kad tirtų medžiagų monosluoksniai labai gerai gesina perovskito fluorescenciją ir savo efektyvumu nenusileidžia 100 nm storio spiro-MeOTAD sluoksniui. Geriausiu fluorescencijos gesinimo efektu pasižymėjo karbazolo junginys **HTM7**. Iš gautų duomenų galima teigti, kad junginiai gali prisijungti prie perovskito sluoksnio ir ant jo išlieka po plovimo organiniu tirpikliu. Taip pat efektyvus perovskito fluorescencijos gesinimas leidžia tikėtis, kad junginiai gerai veiks perovskitinėse saulės celėse kaip skylių transportinės medžiagos.

Taipogi buvo atliktas tyrimas, siekiant nustatyti, ar HTM medžiagų koncentracija tirpale turi įtakos fluorescencijos gesinimui. Ant perovskito buvo formuojamas **HTM7** monosluoksnis esant skirtingoms jo koncentracijoms (25 mM, 2,5 mM, 0,25 mM, 0,025 mM). Pagal paveiksle **12** pateiktus duomenis matome, kad medžiagos kiekis tirpale neturi didelės įtakos monosluoksnio susiformavimui ir puikius rezultatus galima gauti net iš mažos koncentracijos tirpalų. Tokie patys rezultatai stebimi ir su fluoreno junginiu **HTM5** turinčiu fosfonio rūgšties „inkarines“ grupes.



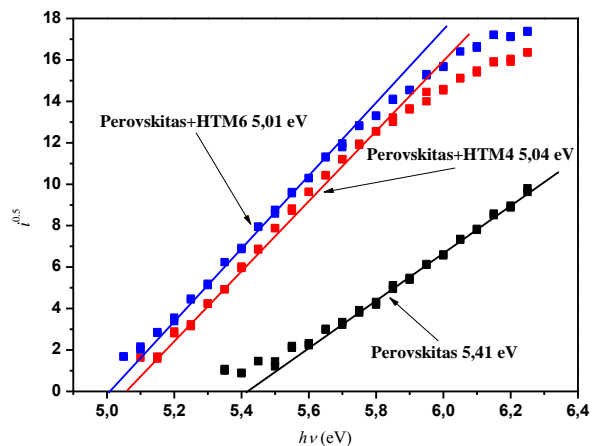
3.12 pav. HTM7 monosluoksnių, gautų naudojant skirtingų koncentracijų tirpalus, perovskito fluorescencijos gesinimo spektrai

Ant perovskito paviršiaus buvo suformuotas junginio **HTM4**, turinčio fosfonato esterio „inkarinės“ grupės, monosluoksnis esant skirtingoms koncentracijoms (25 mM, 0,25 mM, 0,025 mM). Pagal paveiksle **13** pateiktus duomenis matome, kad medžiagos kiekis tirpale turi įtakos monosluoksnio susiformavimui. Esant 25 mM koncentracijai stebimas intensyvus fluorescencijos gesinimas, tačiau mažinant tirpalo koncentraciją efektas nebebūna toks geras. Tai rodo, kad dietilfosfonato „inkarinės“ grupės nesijungia taip efektyviai kaip fosfonio rūgšties analogai ir sumažinus koncentraciją dalis paviršiaus lieka nepadengta HTM molekulių sluoksniu. Toks pat dėsniumas stebimas ir su junginiu **HTM6** turinčiu vieną dietilfosfonato „inkarinę“ grupę.



3.13 pav. HTM4 monosluoksnių, gautų naudojant skirtingų koncentracijų tirpalus, perovskito fluorescencijos gesinimo spektrai

Norint papildomai įsitikinti, ar skylių transportinė medžiaga padengia perovskitą, buvo nustatytas perovskito, dengto tiriamų medžiagų monosluoksniu, jonizacijos potencialas. Tyrimų metu buvo remiamasi prielaida, kad gryno perovskito jonizacijos potencialas yra 5,41 eV, o padengus paviršių HTM monosluoksniu I_p turėtų pakisti.



3.14 pav. Perovskito sluoksnių jonizacijos potencialai



















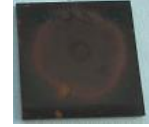










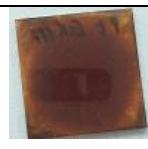










3.6 lentelė. Bandinių jonizacijos potencialo parametrai

Bandinys	Jonizacijos potencialas, eV
Perovskitas	5,41
Perovskitas+ HTM4	5,04
Perovskitas+ HTM6	5,01
HTM4	5,1
HTM6	5,0

Perovskito su junginių **HTM4** ir **HTM6** monosluoksniais jonizacijos potencialai atitinkamai buvo 5,04 eV ir 5,01 eV (**3.14 pav.**). Lyginant I_p duomenis (**3.6 lentelė**) galima matyti, kad perovskito su HTM monosluoksniumi jonizacijos potencialas ne daug skiriasi nuo grynos medžiagos I_p . Iš to galima daryti išvadą, kad tiriami junginiai su „inkarinėmis“ grupėmis sėkmingai suformavo monosluoksnį ant perovskito paviršiaus.

Perovskitas yra jautrus drėgmei, todėl gaminant perovskitines saulės celes pageidautina jo sluoksnį apsaugoti padengiant medžiagomis, kurios apsaugo nuo drėgmės patekimo ir pagerina perovskito stabilumą. Idealu jei sintetamos naujos medžiagos, galėtų veikti kaip skyles transportuojanti medžiaga ir tuo pat metu apsaugotų perovskito sluoksnį nuo degradacijos. Dėl šios priežasties buvo atliktas tyrimas norint išsiaiškinti, kokią įtaką **HTM4-HTM7** monosluoksnis turi perovskito stabilumui. Perovskito, padengto HTM medžiagos monosluoksniumi, atsparumas drėgmei buvo lyginamas su neapsaugotu pavyzdžiu (**3.7 lentelė**).

3.7 lentelė. Perovskito su junginių **HTM4–HTM7** sluoksniu stabilumo palyginimas

Dienos	Perovskitas	Perovskitas +HTM4	Perovskitas +HTM5	Perovskitas +HTM6	Perovskitas +HTM7
0					
1					
2					
3					
4					
5					
7					
8					

Iš 7-toje lentelėje matomų nuotraukų galime pastebėti, kad perovskitų atsparumas drėgmei pagerėja, kuomet ant jų paviršiaus yra suformuojamas skylių transportinės medžiagos sluoksnis. Po 5 dienų grynas perovskitas pilnai suiręs, o bandiniai padengti puslaidininkio sluoksniu tik padėjo degraduoti. Perovskito bandiniai su HTM monosluoksniais pilnai degraduoja po 7-8 dienų, t.y. matomas akivaizdus stabilumo pagerėjimas. Galima daryti prielaidą, kad ant perovskito suformuotas hidrofobinis medžiagų sluoksnis neleidžia drėgmei taip lengvai prasiskverbti gilyn ir taip pagerina

pastarojo atsparumą. Apibendrinant galima pasakyti, kad ant perovskito galima suformuoti puslaidininkių **HTM4** – **HTM7** monosluoksnius, o junginių optinės bei fotoelektrinės savybės yra palankios PSC konstravimui. Šiuo metu atliekami susintetintų junginių tyrimai perovskitinėse saulės celėse.

IŠVADOS

Susintetinus naujas skyles transportuojančias medžiagas, turinčias piridino arba fosfonio „inkaro“ fragmentą ir jas ištyrus buvo padarytos šios išvados:

- sintetinant junginius **HTM4** ir **HTM6**, pagal Buchwald–Hartwig kopuliavimo reakcijos metodiką, produkto išeigai didelę įtaką turi paladžio katalizatoriaus kiekis reakcijoje. Padidinus paladžio katalizatoriaus kiekį nuo 5 iki 30 molinių procentų, produkto išeiga padidėjo nuo 10% iki 63%;
- junginiai **HTM1-3** funkcionuoja kaip skyles pernešančios medžiagos perovskitinėse saulės celėse, tačiau nerodo gerų rezultatų, PSC našumas tesiekia 1%;
- remiantis optinių ir fotoelektrinių savybių tyrimo rezultatais nustatyta, kad junginių **HTM4-HTM7** „inkarinės“ grupės su perovskito paviršiumi sudaro pakankamai tvirtus ryšius ir medžiagų **HTM4-HTM7** sluoksniai nenusiplauna organiniais tirpikliais;
- formuojant medžiagų sluoksnį ant perovskito nustatyta, kad junginiai **HTM5** ir **HTM7**, turintys fosfonio r. „inkarinius“ fragmentus sudaro stipresnius ryšius negu **HTM4** ir **HTM6** su dietilfosfonato grupėmis;
- iš atliktų perovskito stabilumo tyrimų aišku, kad medžiagų **HTM4-HTM7** monosluoksniai ant perovskito pagerina jo atsparumą drėgmei;
- skylių transportinių medžiagų **HTM4-HTM7** optinės bei fotoelektrinės savybės yra tinkamos jų panaudojimui konstruojant perovskitines saulės celes.

PRANEŠIMAI KONFERENCIJOSE

1. **Kasparavicius E.**, T. Malinauskas, E. Kamarauskas, V. Gaidelis, V. Getautis. Dyes with 3-pyrrolin-2-one electron accepting moiety: synthesis and investigation in the dye-sensitized solar cells. *Book of abstracts chemistry and chemical technology*. Vilnius, 2016, p.163.
2. **Kasparavicius E.**, T. Malinauskas, E. Kamarauskas, V. Gaidelis, V. Getautis. Dyes possessing 3-pyrrolin-2-one electron accepting moiety for application in the dye-sensitized solar cells. *13th European Conference on Molecular Electronics*. Strasbūras (Prancūzija), 2015.
3. **Kasparavicius E.**, T. Malinauskas. 3-pirolin-2-ono fragmentą turinčių dažiklių sintezė ir tyrimas. *Chemija ir cheminė technologija : studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga*. Klaipėdos universiteto leidykla, Klaipėda, 2015, p. 58-59. ISBN 978-9955-18-582-0
4. **Kasparavičius E.**, T. Malinauskas. Synthesis and investigation of 3-pyrolin-2-onebased dyes. *50-ųjų Chemikų dienu konferencija*. Vilnius, 2015.

PADEKOS

Darbo vadovui **dr. T. Malinauskui** už perduotas žinias ir įgūdžius dirbant laboratorijoje, visapusišką pagalbą, patarimus ir kantrybę rašant bei redaguojant šį darbą.

Prof. dr. V. Getaučiui už suteiktą galimybę dirbti mokslinėje grupėje, teorines ir praktines chemijos žinias.

Dokt. I. Petrikytei už pagalbą redaguojant šį darbą.

Dr. M. Daškevičienei, dr. S. Urnikaitei, M. Steponaičiui, A. Magomedov už praktiškus patarimus ir pagalbą.

I. Liutvinienei, L. Pečiulytei, A. Bieliauskui, G. Ragaitei už atliktus UV/RŠ, DSK ir BMR matavimus

Prof. habil. dr. V. Gaideliui, dr. V. Jancauskui ir E. Kamarauskui už atliktus jonizacijos potencialo ir krūvininkų dreifinio judrio matavimus

LITERATŪROS SARAŠAS

1. <https://yearbook.enerdata.net/energy-consumption-data.html> [žiūrėta 2016-03-06]
2. GRÄTZEL M. Photoelectrochemical cells. *Nature* [interaktyvus]. 2001, vol. 414, p. 338-344. [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi:10.1038/35104607.
3. HAMMARSTRÖM L., S. HAMMES-SCHIFFER. Artificial Photosynthesis and Solar Fuels. *Accounts of chemical research* [interaktyvus]. 2009, vol. 42, p. 1859-1860. [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1021/ar900267k.
4. KAMAT P. V., Quantum Dot Solar Cells. The Next Big Thing in Photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [interaktyvus]. 2013, vol 4, p. 908-918. [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1021/jz400052e.
5. YU Z., L. SUN. Recent Progress on Hole-Transporting Materials for Emerging Organometal Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced energy materials* [interaktyvus]. 2015, Article no. 1500213. [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1002/aenm.201500213.
6. GREEN M. A., A. HO-BAILLIE, H. J. SNAITH. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics* [interaktyvus]. 2014, vol. 8, p. 506-514 [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1038/nphoton.2014.134.
7. KOJIMA A., K. TESHIMA, Y. SHIRAI and T. MIYASAKA, *Journal of the American Chemical Society* [interaktyvus]. 2009, vol. 131, p. 6050–6051 [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1021/ja809598r.
8. SALIBA M., T. MATSUI, Ji-Youn SEO, K. DOMANSKI, Juan-Pablo CORREA-BAENA, M. K. NAZEERUDDIN, S. M. ZAKEERUDDIN, W. TRESS, A. ABATE, A. HAGFELDT and M. GRÄTZEL. Cesium-containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency. *Energy & Environmental Science* [interaktyvus]. 2016. [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1039/C5EE03874J.
9. LI X., M. I DAR, C. YII, J. LUO, M. TSCHUMI, S. M. ZAKEERUDDIN, M. K. NAZEERUDDIN, H. HAN and M. GRÄTZEL. Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid ω -ammonium chlorides. *Nature Chemistry* [interaktyvus]. 2015, vol. 7, p. 703-711 [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1038/nchem.2324.
10. KIM H., Kyung-Geun LIM and Tae-Woo LEE. Planar heterojunction organometal halide perovskite solar cells: roles of interfacial layers. *Energy & Environmental Science* [interaktyvus]. 2016, vol. 9, p. 12-30 [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1039/C5EE02194D.
11. KU Z., Y. RONG, M. XU, T. LIU and H. HAN. Full Printable Processed Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells with Carbon Counter Electrode. *Scientific Reports* [interaktyvus]. 2013, vol. 3 (3132) [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1038/srep03132.
12. CONINGS B., L. BAETEN, C. De DOBBELAERE, J. D'HAEN, J. MANCA and H. G. BOYEN. Perovskite-Based Hybrid Solar Cells Exceeding 10% Efficiency with High Reproducibility Using a Thin Film Sandwich Approach. *Advanced materials* [interaktyvus]. 2013, vol. 26, p. 2041–2046 [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1002/adma.201304803.
13. EPERON G. E., V. M. BURLAKOV, P. DOCAMPO, A. GORIELY and H. J. SNAITH, Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction

- Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials* [interaktyvus]. 2014, vol. 24 (1), p. 151–157 [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1002/adfm.201302090.
14. DUALEH A., N. T'ETREAUULT, T. MOEHL, P. GAO, M. K. NAZEERUDDIN and M. GRÄTZEL. Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells *Advanced Functional Materials* [interaktyvus]. 2014, vol. 24 (21), p. 3250–3258 [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1002/adfm.201304022.
 15. SCHULZ P., E. EDRI, S. KIRMAYER, G. HODES, D. CAHEN and A. KAHN. Interface energetics in organo-metal halide perovskite-based photovoltaic cells. *Energy & Environmental Science* [interaktyvus]. 2014, vol. 7, p. 1377–1381 [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1039/C4EE00168K.
 16. BURSCHKA J., N. PELLET, S. J. MOON, R. HUMPHRY-BAKER, P. GAO, M. K. NAZEERUDDIN and M. GRÄTZEL. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* [interaktyvus]. 2013, vol. 499, p. 316–319 [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1038/nature12340.
 17. SHI J., J. DONG, S. LV, Y. XU, L. ZHU, J. XIAO, X. XU, H. WU, D. LI, Y. LUO and Q. MENG. Hole-conductor-free perovskite organic lead iodide heterojunction thin-film solar cells: High efficiency and junction property. *Applied Physics Letters* [interaktyvus]. 2014, vol. 104 (6) 063901 [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1063/1.4864638.
 18. SALAU A. M. Fundamental absorption edge in PbI₂:KI alloys. *Solar Energy Materials* [interaktyvus]. 1980, vol. 2 (3), p. 327–332 [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1016/0165-1633(80)90008-8.
 19. MITZI D. B., M. T. PRIKAS and K. CHONDROUDIS, Thin Film Deposition of Organic–Inorganic Hybrid Materials Using a Single Source Thermal Ablation Technique. *Chemistry of Materials* [interaktyvus]. 1999, vol. 11 (3), p. 542–544 [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1021/cm9811139.
 20. LIU M., M. B. JOHNSTON and H. J. SNAITH. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* [interaktyvus]. 2013, vol. 501 (7467), p. 395–398 [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1038/nature12509.
 21. CHEN Q., H. ZHOU, Z. HONG, S. LUO, H. S. DUAN, H. H. WANG, Y. LIU, G. LI and Y. YANG, Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process. *Journal of the American Chemical Society* [interaktyvus]. 2014, vol. 136 (2), p. 622–625 [žiūrėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1021/ja411509g.
 22. SNAITH H. J., M. GRÄTZEL. Electron and Hole Transport through Mesoporous TiO₂ Infiltrated with Spiro-MeOTAD. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2007, vol. 19 (21), p. 3643–3647 [žiūtėta 2016-05-21]. Prieiga per doi: 10.1002/adma.200602085.
 23. WU X.M., X.C. CHEN, X.P. CAO, X.F. PAN. A practical method to synthesize 2,2',7,7'-tetraiodo-9,9'-spirobifluorene. *Imaging Science and Photochemistry* [interaktyvus] 2001, vol. 19 (3), p. 161–164 [žiuretās 2016-05-22]. Prieiga per 10.7517/j.issn.1674-0475.2001.03.161.
 24. MALINAUSKAS T., D. TOMKUTĖ-LUKŠIENĖ, R. SENS, M. DASKEVICIENE, R. SEND, H. WONNEBERGER, V. JANKAUSKAS, I. BRUDER, and V. GETAUTIS. Enhancing Thermal Stability and Lifetime of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells via Molecular Engineering of the Hole-Transporting Material Spiro-OMeTAD. *ACS Appl. Mater. Interfaces* [interaktyvus]. 2015, vol. 7(21), p. 11107–11116 [žiūrėta 2016-05-22]. Prieiga per doi: 10.1021/am5090385.
 25. LI H., K. FU, A. HAGFELDT, M. GRÄTZEL, S. G. MHAISALKAR, A. C. GRIMSDALE. A simple 3,4-ethylenedioxythiophene based hole-transporting material for perovskite solar

- cells. *Angewandte Chemie International Edition* [interaktyvus]. 2014, vol. 53 (16), p. 4085-4088 [žiūrėta 2016-05-22]. 10.1002/anie.201310877.
26. KRISHNAMOORTHY T., F. KUNWU, P. P. BOIX, H. LI, T. M. KOH, W. L. LEONG, S. POWAR, A. GRIMSDALE, M. GRÄTZEL, N. MATHEWS, S. G. MHAISALKAR. A swivel-cruciform thiophene based hole-transporting material for efficient perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2014, vol. 2 (18), p. 6305-6309 [žiūrėta 2016-05-22]. Prieiga per doi: 10.1039/C4TA00486H.
 27. EDRI E., S. KIRMAYER, M. KULBAK, G. HODES, D. CAHEN. Chloride Inclusion and Hole Transport Material Doping to Improve Methyl Ammonium Lead Bromide Perovskite-Based High Open-Circuit Voltage Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [interaktyvus]. 2014, vol. 5 (3), p. 429-433 [žiūrėta 2016-05-22]. Prieiga per doi: 10.1021/jz402706q.
 28. SUNG S. D., M. S. KANG, I. T. CHOI, H. M. KIM, H. KIM, M. HONG, H. K. KIM, W. I. LEE. 14.8% perovskite solar cells employing carbazole derivatives as hole transporting materials. *Chemical Communications* [interaktyvus]. 2014, vol. 50 (91), p. 14161-14163 [žiūrėta 2016-05-22]. Prieiga per doi: 10.1039/C4CC06716A.
 29. CHOI H., S. PAEK, N. LIM, Y. H. LEE, M. K. NAZEERUDDIN, J. KO. Efficient Perovskite Solar Cells with 13.63 % Efficiency Based on Planar Triphenylamine Hole Conductors. *Chemistry A European Journal* [interaktyvus]. 2014, vol. 20 (35), p. 10894-10899 [žiūrėta 2016-05-22]. Prieiga per doi: 10.1002/chem.201403807.
 30. CHOI H., S. PARK, S. PAEK, P. EKANAYAKE, M. K. NAZEERUDDIN, J. KO. Efficient star-shaped hole transporting materials with diphenylethenyl side arms for an efficient perovskite solar cell. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2014, vol. 2 (45), p. 19136-19140 [žiūrėta 2016-05-22]. Prieiga per doi: 10.1039/C4TA04179H.
 31. GUO Y., C. LIU, K. INOUE, K. HARANO, H. TANAKA, E. NAKAMURA. Enhancement in the efficiency of an organic-inorganic hybrid solar cell with a doped P3HT hole-transporting layer on a void-free perovskite active layer. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2014, vol. 2 (34), p. 13827-13830 [žiūrėta 2016-05-22]. Prieiga per doi: 10.1039/C4TA02976C.
 32. JEON N. J., J. H. NOH, W. S. YANG, Y. C. KIM, S. RYU, J. SEO, S. I. SEOK. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature* [interaktyvus]. 2015, vol. 517 (7535), p. 476-480 [žiūrėta 2016-05-22]. Prieiga per doi: 10.1038/nature14133.
 33. SUN Y., Y. LIU, D. ZHU. Advances in organic field-effect transistors. *Journal of Materials Chemistry* [interaktyvus]. 2005, vol. 15 (1), 53-65 [žiūrėta 2016-05-22]. Prieiga per doi: 10.1039/B411245H.
 34. LV M., J. ZHU, Y. HUANG, Y. LI, Z. SHAO, Y. XU, and S. DAI. Colloidal CuInS₂ Quantum Dots as Inorganic Hole-Transporting Material in Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* [interaktyvus]. 2015, vol. 7 (31), p. 17482-17488 [žiūrėta 2016-05-22]. Prieiga per doi: 10.1021/acsami.5b05104.
 35. ITO S., S. TANAKA, H. VAHLMAN, H. NISHINO, K. MANABE, P. LUND. Carbon-Double-Bond-Free Printed Solar Cells from TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/CuSCN/Au: Structural Control and Photoaging Effects. *ChemPhysChem* [interaktyvus]. 2014, vol. 15 (6), p. 1194-1200 [žiūrėta 2016-05-22]. Prieiga per doi: 10.1002/cphc.201301047
 36. Henry C. Nields. Pyrroline derivative [interaktyvus]. Inventors: Hiroyuki MATUMOTO, et al. Int. CI: C07D 207/38. US patent, 4845235. 1989 07 4. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2016-05-22]. Prieiga per: USPTO Patent Full-text and Image Database.
 37. VILSMEIER, A.; A. HAACK. Action of phosphorus halides on alkylformanilides. A new method for the preparation of secondary and tertiary p-alkylaminonobenzaldehydes. *Berichte*

- der deutschen chemischen Gesellschaft A/B [interaktyvus]. 1927, vol. 60 (1), p. 119-122 [žiūrėta 2016-05-22]. Prieiga per doi: 10.1002/cber.19270600118.
38. YANG S., Y. WANG, P. LIU, Y. CHENG, H. ZHAO and H. YANG. Functionalization of perovskite thin films with moisture-tolerant molecules. *Nature energy* [interaktyvus]. 2016. 15016 [žiūrėta 2016-05-22]. Prieiga per doi: 10.1038/nenergy.2015.16
39. MALINAUSKAS T., M. SALIBA, T. MATSUI, M. DASKEVICIENE, S. URNIKAITE, P. GRATIA, R. SEND, H. WONNEBERGER, I. BRUDER, M. GRAETZEL, V. GETAUTIS and M. K. NAZEERUDDIN. Branched methoxydiphenylamine-substituted fluorene derivatives as hole transporting materials for high-performance perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science* [interaktyvus]. 2016, vol 9 (5), p. 1681-1686 [žiūrėta 2016-05-22]. Prieiga per doi: 10.1039/C5EE03911H.
40. GRATIA P., A. MAGOMEDOV, T. MALINAUSKAS, M. DASKEVICIENE, A. ABATE, S. AHMAD, M. GRÄTZEL, V. GETAUTIS, M. K. NAZEERUDDIN. A Methoxydiphenylamine-Substituted Carbazole Twin Derivative: An Efficient Hole-Transporting Material for Perovskite Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition* [interaktyvus]. 2015, vol 54 (39), p. 11409-11413 [žiūrėta 2016-05-22]. Prieiga per doi: 10.1002/anie.201504666