



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Klaudija Paliušytė

**TEIGIAMUS KRŪVININKUS TRANSPORTUOJANČIŲ
ORGANINIŲ PUSLAIDININKIŲ SU VINILGRUPĖMIS
SINTEZĖ IR TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Prof. dr. Vytautas Getautis

Kaunas, 2018

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

**TEIGIAMUS KRŪVININKUS TRANSPORTUOJANČIŲ
ORGANINIŲ PUSLAIDININKIŲ SU VINILGRUPĖMIS
SINTEZĖ IR TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

Vadovas

Prof. dr. Vytautas Getautis

Recenzentė

Dr. Jūratė Simokaitienė

Darbą atliko

Klaudija Paliušytė

Kaunas, 2018

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Klaudija Paliušytė

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

„Teigiamus krūvininkus transportuojančių organinių puslaidininkių su
vinilgrupėmis sintezė ir tyrimas“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20__ m. _____ mėn. __ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Klaudijos Paliušytės**, Baigiamasis projektas tema „Teigiamus krūvininkus transportuojančių organinių puslaidininkių su vinilgrupėmis 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.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Turinys

Ižanga	11
1. Literatūros apžvalga	12
1.1. Saulės celės ir jų pagrindinės rūšys	12
1.2. Perovskitai.....	17
1.3. Perovskitinių saulės celių veikimo mechanizmas.....	18
1.4. Perovskitų panaudojimas saulės celėse.....	19
1.5. Perovskitinių saulės celių konstravimas	20
1.6. Perovskitinių saulės celių struktūrų rūšys.....	23
1.7. Skylių transportinės medžiagos	25
1.8. Literatūrinės apžvalgos apibendrinimas	37
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	39
2.1. Aparatūra.....	39
2.2. Medžiagos	40
2.3. Eksperimentų aprašymas	41
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	49
3.1. Skylių transportinės medžiagos, turinčios vinilgrupes ir difenilaminų fragmentus, sintezė.....	49
3.2. Skylių transportinių medžiagų, turinčių vinilgrupes ir difenilaminų su metilgrupėmis grupėmis fragmentus, sintezė.....	52
3.3. Skylių transportinės medžiagos, turinčios vinilgrupes ir trifenilaminų fragmentus, sintezė.....	53
3.4. Junginių HTM1–HTM4 terminės savybės.....	55
3.5. Junginių HTM1–HTM4 optinės savybės.....	61
3.6. Junginių HTM1–HTM4 fotoelektrinės savybės	63
Išvados.....	67
Pranešimai konferencijose.....	68

Literatūros sąrašas	69
Padėkos.....	76

Paliuštė, Klaudija. Teigiamus krūvininkus transportuojančių organinių puslaidininkių su vinilgrupėmis sintezė ir tyrimas. *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Vytautas Getautis; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Organinės chemijos katedra.

Studijų kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, chemija.

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

Kaunas, 2018. 81 p.

Santrauka

Šiomis dienomis sparčiai gerėjant gyvenimo kokybei ir didėjant žmonių poreikiams reikia vis daugiau energetinių išteklių. Naudojant tradicinius energetinius šaltinius, tokius kaip nafta ar akmens anglis, išsiskiria dideli kiekiai anglies dioksido, turintys įtakos klimato kaitai ir skatinantys globalinį atšilimą. Ši problema visuomenei kelia didelį nerimą, kuris skatina ieškoti alternatyvių ekologiškų energijos gavimo būdų, kurie galėtų pakeisti naftą ir akmens anglį. Vienas iš neišsenkančių ir visiškai ekologiškų energetinių išteklių yra Saulės energija. Siekiant ją plačiai panaudoti buvo sukurtos saulės celės, kurios absorbuodamos Saulės šviesos energiją paverčia ją elektros energija. Per pastaruosius metus saulės celių gamyba vis tobulinama, išrandamos naujos rūšys tam, kad saulės energija būtų išnaudota maksimaliai. Tarp jų savo sparčiu vystymusi išsiskiria perovskitinės saulės celės, kuriose teigiamus krūvininkus gali transportuoti tiek mažos molekulės, tiek ir polimeriniai puslaidininkiai. Abi p-tipo organinių puslaidininkių klasės turi savų privalumų bei trūkumų. Šiame darbe buvo susintetinti mažamolekuliniai organiniai puslaidininkiai, galintys polimerizuotis vinilgupėmis bei kurie galėtų būti taikomi perovskitinių saulės celių gamyboje.

Šio projekto metu buvo susintetinti tiksliniai puslaidininkiai **HTM1–HTM4**. Atlikus šių junginių terminę analizę paaiškėjo, jog junginiai **HTM2** ir **HTM4** yra molekuliniai stiklai, o junginys **HTM4** pasižymi tik amorfine būsena. Nauji puslaidininkiai gali polimerizuotis 170–220 °C temperatūros intervale. Atlikus šių puslaidininkių jonizacijos potencialo matavimus buvo nustatyta, jog tikslinių puslaidininkių jonizacijos potencialų vertės 5,04–5,37 eV yra palankios konstruoti perovskitines saulės celes. Išmatavus junginių dreifinių judrių vertes nustatyta, kad geriausia krūvio pernaša ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) pasižymėjo junginys **HTM4**, turintis ilgiausią π konjuguotą dvigubų jungčių sistemą. Kitų puslaidininkų dreifiniai judriai buvo žemesnės eilės, tačiau jų krūvių pernaša yra pakankama juos naudoti minėtuose prietaisuose.

Paliušytė, Klaudija. *Synthesis and investigation of organic hole transporting semiconductors containing vinylgroups*. Master's thesis in Applied Chemistry / supervisor prof. dr. Vytautas Getautis; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area: Physical sciences, Chemistry.

Key words: *hybrid solar cell, perovskite, hole transporting materials*.

Kaunas, 2018. 81 p.

Summary

Improving quality of life and constantly increasing needs of people require more and more energy resources. As a result, energy obtained by combustion of traditional fuel sources such as petroleum and coal produces high amounts of carbon dioxide that influences climate change and causes global warming. This problem get people concerned and they search for alternative ecological energy resources, which could be used instead of petroleum and coal. Solar energy, for example, is one such inexhaustible and completely ecological energy resource. Seeking to make solar energy widely accessible solar cells were invented. Solar cells are systems that absorb solar energy and convert it into electric energy. In recent decades the process of manufacturing solar cells is improving and new types of them are being created in order to maximize the usage of solar energy. Among them perovskite solar cells have emerged and they are showing a great potential. In such type of solar cells, positive charge can be transported either by small molecules or polymer semiconductors. Both types of these p-type semiconductors have some advantages, as well as disadvantages. In this project small organic semiconductors, containing vinyl groups and the capability to polymerize, were synthesized and these compounds could be used for manufacturing solar cells.

During this project semiconductor compounds **HTM1–HTM4** were synthesized. Thermal analysis of these compounds revealed that **HTM2** and **HTM4** are molecular glasses, and the compound **HTM4** has only amorphous state. These new semiconductors are capable of polymerizing in the thermal range between 170–220 °C. Ionization potentials of all compounds were measured, and determined values are in a range of 5,04 eV to 5,37 eV, showing that compounds are suitable for construction of perovskite solar cells. Measurements of drift mobility were performed and showed that semiconductor **HTM4**, which has the longest π conjugated system, demonstrates the best drift mobility value of $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Although drift mobilities of other semiconductors were lower, they are also suitable for the usage in mentioned devices.

Santrumpos

<i>Jsc</i>	trumpojo jungimo srovės stipris
<i>Voc</i>	atviros grandinės įtampa
FF	užpildymo faktorius
HOMO	aukščiausia užpildyta molekulinė orbitalė
LUMO	žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė
MA	metilamonio katijonas
FA	formamidino katijonas
VB	valentinis lygmuo
CB	sužadintas lygmuo
spiro-OMeTAD	2,2',7,7'-tetrakis-(<i>N,N</i> -di- <i>p</i> -metoksifenilaminas)-9,9'- -spirofluorenas
η	našumas
V886	9,9'-(1,2-fenilenebis(metilen))bis(N^2,N^2,N^7,N^7 -tetrakis(4- -metoksifenil)-9 <i>H</i> -karbazol-2,7-diaminas)
PTAA	politriarilaminas
LiTFSI	bis(trifluormetan)sulfonimido ličiodruska
TBP	4- <i>tert</i> -butilpiridinas
PEDOT	politiofeno vienetas
PSS	polistirensulfonato vienetas
TFB	poli[(9,9-dioktilfluorenil-2,7-diil)-co-(4,4'-(<i>N</i> -(4-sek- butilfenil)difenilaminas)]
BMR	branduolių magnetinis rezonansas

^1H BMR	vandenilio ^1H branduolių magnetinis rezonansas
^{13}C BMR	anglies ^{13}C izotopo branduolių magnetinis rezonansas
TMS	tetrametilsilanas
DMSO- d_6	deuteriuotas dimetilsulfoksidas
DSK	diferencinė skanuojančioji kalorimetrija
TGA	termogravimetrinė analizė
TLC	plonasluoksnė chromatografija
HTM	skylių transportinė medžiaga
NaOt-Bu	natrio <i>tert</i> -butoksidas
KOt-Bu	kalio <i>tert</i> -butoksidas
XPhos	2-dicikloheksilfosfin-2',4',6'-triizopropilbifenilas
SPhos	2-dicikloheksilfosfino-2',6'-dimetoksibifenilas
m.d.	milijoninės dalys
E	elektrinis laukas
δ	cheminis poslinkis
P(<i>t</i> -Bu) $_3$	fosforo <i>tert</i> -butilfosfinas
Pd(PPh $_3$) $_4$	tetrakis(trifenilfosfin)paladis
THF	tetrahidrofuranas
RŠ	regimoji šviesa
UV	ultravioletinis
λ	bangos ilgis
\mathcal{E}	ekstinkcijos koeficientas
I_p	jonizacijos potencialas
μ	dreifinis judris

<i>J</i>	sąveikos konstanta
s	singletas
d	dubletas
dd	dubletų dubletas
m	multipletas
<i>T_{lyd.}</i>	lydymosi temperatūra
<i>T_{polim.}</i>	polimerizacijos temperatūra
<i>T_{stikl.}</i>	stiklėjimo temperatūra
<i>T_{5 % masės nuostoliai}</i>	5 % bandinio masės nuostolių temperatūra
Ar	aromatika
Ph	fenil

Ižanga

Kiekvieną dieną didėjantys visuomenės poreikiai reikalauja vis didesnių energetinių resursų, tokių kaip anglis ir gamtinės dujos, kurių kiekis šioje žemėje yra ribotas [1]. Daugiau nei 85 % pasaulinės energijos yra gaunama anglies ir gamtinių dujų deginimo metu, kurio metu išsiskiriančios anglies dioksido dujos didina šiltnamio efektą ir prisideda prie globalinio atšilimo. Todėl lygiagrečiai su didėjančiais žmonių poreikiais ir besiplėtojančia pramone didėja ir susidomėjimas alternatyviais energijos gavimo būdais. Vienas iš tokių neribotų ekologiškų energijos rūšių yra saulės energija [2]. Per vieną minutę Žemę pasiekiančios Saulės šviesos energijos kiekis lygus energijos kiekiui, kurį visa žmonija sunaudoja per vienerius metus [3]. Atsižvelgiant į tai, jog saulės energija yra neribota, saugi ir visiškai ekologiška, buvo sukurtos saulės celės, saulės energiją tiesiogiai verčiančios elektros energija [4]. Per pastaruosius metus saulės celių gamyba vis tobulinama, išrandamos naujos rūšys tam, kad saulės energija būtų išnaudota maksimaliai ir taip būtų žengiama švaresnio pasaulio link [1].

Šio projekto tikslas: susintetinti organinius puslaidininkius, turinčius vinilgrupes bei tinkamus efektyvioms perovskitinėms saulės celėms.

Projekto uždaviniai:

- 1) susintetinti 2,7-bisaminofluoreno darinius, turinčius galinčias polimerizuotis vinilgrupes;
- 2) nustatyti šių junginių termines savybes;
- 3) įvertinti šių junginių optines savybes;
- 4) įvertinti šių junginių fotoelektrines savybes (jonizacijos potencialą ir krūvininkų dreifinį judrį).

1. Literatūros apžvalga

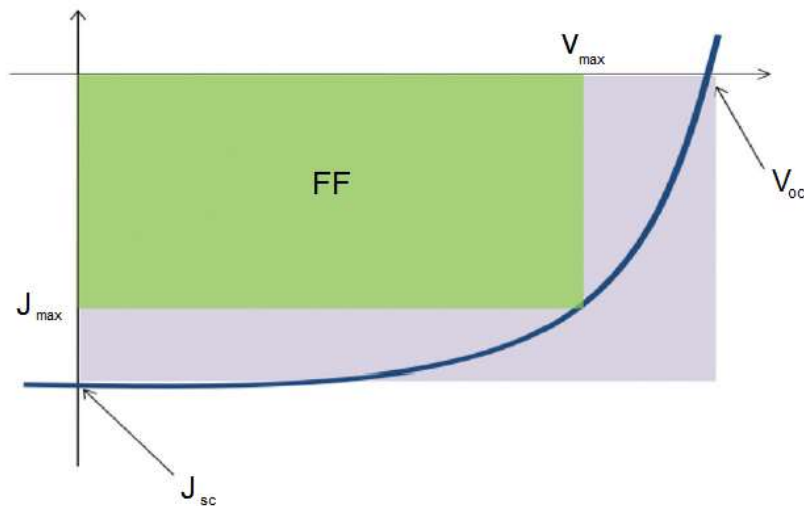
1.1. Saulės celės ir jų pagrindinės rūšys

Saulės celės – tai tokie prietaisai, kurie saulės energiją verčia elektros energija. Energijos generavimo procesas skirtingose saulės celių rūšyse, kurios bus aprašytos vėlesniuose poskyriuose, šiek tiek skiriasi, tačiau bendrai jį galima aprašyti trimis etapais:

- 1) šviesos absorbcija ir eksitono (elektrono ir skylės) susidarymas;
- 2) krūvininkų atsiskyrimas ir judėjimas link atitinkamų elektrodų;
- 3) krūvininkų judėjimas išorine grandine [3].

Pagrindinės charakteristikos (žr. 1.1 pav.), kuriomis remiantis yra nustatoma saulės celių kokybė yra šios:

- Trumpojo jungimo srovės stipris (toliau J_{sc}) – grandine tekančios srovės stipris, kai prietaiso neveikia joks išorinis laukas. Šį dydį lemia sugeriamų šviesos fotonų kiekis, krūvių atsiskyrimo efektyvumas ir krūvininkų judris saulės celėje.
- Atviros grandinės įtampa (toliau V_{oc}) – maksimali saulės celėje pasiekama įtampa, kuriai esant srovės stipris lygus 0. Ši vertė lemiamą elektronų akceptorinio ir teigiamus krūvininkus transportuojančio sluoksnių energetinių lygmenų dydžio.
- Užpildymo faktorius (toliau FF, angl. „*filling factor*“) – dydis, apskaičiuojamas iš J_{sc} ir V_{oc} sandaugos, padalintos iš maksimalios celės galios. Užpildymo faktoriaus vertę labiausiai lemia celėje vykstančių rekombinacijų skaičius [5].
- Našumas (toliau η) – dydis, lygus saulės celėje absorbuotų ir į krūvininkus generuotų fotonų bei į saulės celę kritusių šviesos fotonų santykiui [6].



1.1 pav. Saulės celių charakteristikų grafinis atvaizdavimas [5]

Pagal tai, iš kokių puslaidininkių medžiagų yra pagamintos, saulės celes galima suskirstyti į tris tipus: neorganinės, organinės ir hibridinės. Šie tipai bus aprašyti tolesniuose skyreliuose.

1.1.1. Neorganinės saulės celės

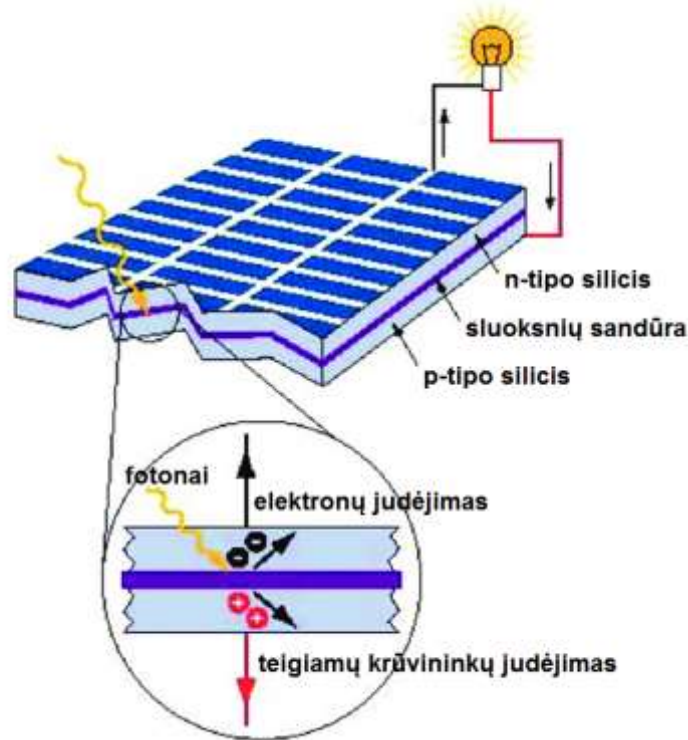
Neorganinėse saulės celėse yra naudojami tokie puslaidininkiai, kaip silicis (kristalinis arba amorfinis), kadmio, telūras, varis, indis, galis, selenas, taip pat įvairūs iš šių junginių sukombinuoti mišiniai [3].

Didžiausią pasisekimą ir paklausą rinkoje šiomis dienomis turi silicio saulės celės [7]. Lyginant su kitais minėtais metalais silicis turi pranašumų, pavydžiui:

- žemėje šio elemento gausu, priešingai nei tokių retų elementų kaip indis;
- silicis yra netoksiškas, skirtingai nei kadmio ar švinas [3].

Saulės celėje esančio silicio sluoksnis modifikuojamas nedideliais kiekiais kitų elementų ir taip susidaro dviejų tipų silicis: n-tipo, kuris perneša neigiamus krūvininkus (elektronus) ir p-tipo, transportuojantis teigiamus krūvininkus, dar vadinamus „skylėmis“ [8]. N-tipo silicio sluoksnis dažniausiai modifikuojamas fosforu, kad sluoksnyje atsirastų papildomų elektronų. P-tipo sluoksnis papildomas boru, dėl kurio sluoksnyje atsiranda elektronų deficitas [9]. Abu šie sluoksniai lokalizuojami skirtingose blokų pusėse. Iš abiejų pusių prijungiami elektrodai. Kai šviesa krenta į saulės celę, n-p sluoksnių sandūroje iš silicio išmušami elektronai, kurie pradeda judėti n-tipo puslaidininkiu anodo link. Vieta, iš kurios išmuštas elektronas, vadinama „skylė“, kuri juda priešinga kryptimi nei elektronas – p-tipo puslaidininkiu katodo link. Patekęs ant anodo

elektronas keliauja išorine grandine, patenka ant katodo ir per p-tipo puslaidininkį grįžta sluoksnių sandūros link [8]. Principinė silicio saulės celių schema pavaizduota 1.2 paveiksle.



1.2 pav. Silicio saulės celė [9]

Svarbiausias silicio saulės celių privalumas yra aukšti našumai: komercinių silicio celių našumai dažniausiai svyruoja tarp 17–18 % [7], o laboratorijoje gautas rekordinis efektyvumas siekia net 30 %. Taip pat reikia paminėti, kad lyginant su toliau aprašytomis organinėmis ir hibridinėmis saulės celėmis, silicio saulės celės dėl cheminio stabilumo ir atsparumo aplinkos poveikiui yra daug ilgaamžiškesnės [8].

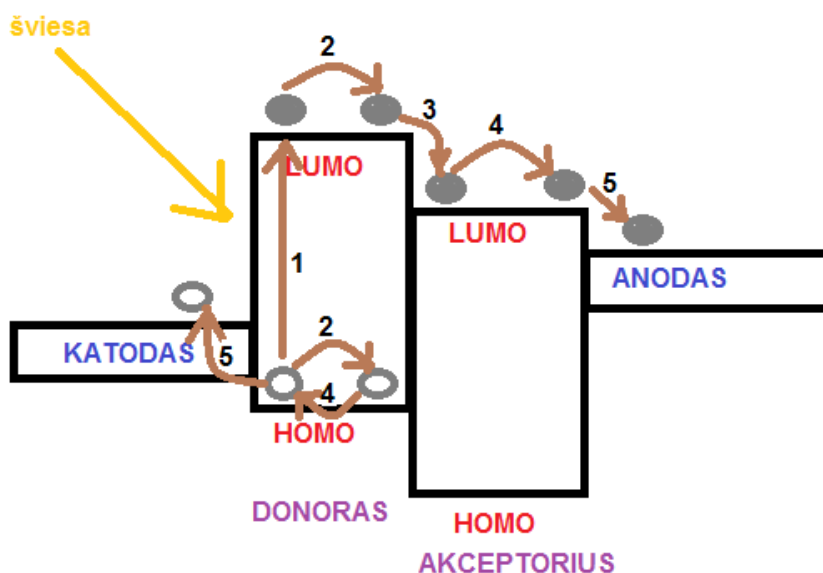
Didžiausias silicio saulės celių trūkumas yra daugelį žingsnių užimantis ir ypač švorių sąlygų reikalaujantis gamybos procesas, kuris yra labai brangus, jam reikia itin aukštos temperatūros (>1000 °C) bei gilaus vakuomo. Tai skatina mokslininkus ieškoti pigesnių, bet ne mažiau efektyvių arba efektyvesnių saulės celių [3].

1.1.2. Organinės saulės celės

Organinės saulės celės – tai tokios saulės celės, kuriose šviesos absorbciją ir krūvininkų pernašą atlieka organinės π konjuguotą sistemą turinčios puslaidininkės medžiagos arba jų mišiniai [1]. Tai gali būti dviejų rūšių atskiros molekulės, iš kurių viena veikia kaip elektronų akceptorius, kita – kaip donoras, arba gali būti naudojama tik viena medžiaga (dažnu atveju – polimeras), turinti struktūroje tiek akceptorinių, tiek donorinių grupių [5].

Organinės tūrio heterosandūros saulės celės veikimo mechanizmą (žr. 1.3 pav.) galima aprašyti 5 etapais:

- 1) donoro molekulėje arba molekulės donorinėje dalyje absorbuojama šviesa ir sužadintas elektronas pereina iš HOMO lygmens į aukštesnį LUMO lygmenį. Susidaro elektrono ir skylės pora – eksitonas;
- 2) elektrono ir skylės pora migruoja donorine dalimi donoro – akceptoriaus sandūros link;
- 3) pasiekęs sandūrą eksitonas disocijuoja: elektronas peršoka ant akceptoriaus LUMO lygmens, skylė pasilieka donorinėje dalyje;
- 4) krūvininkai migruoja atitinkamų elektrodų link: elektronas anodo link, skylė – katodo link;
- 5) krūvininkai susirenka ant elektrodų [10].



1.3 pav. Tūrio heterosandūros organinių saulės celių veikimo mechanizmas

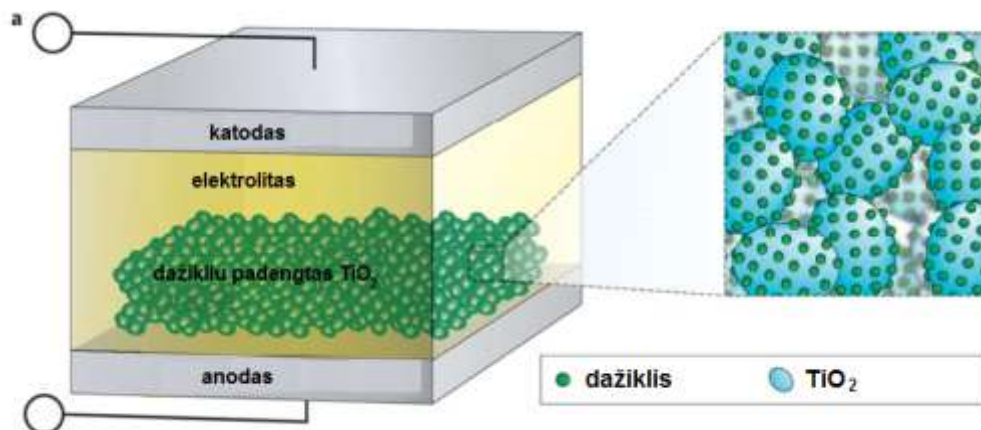
Tūrio heterosandūros organinės saulės celės yra gana perspektyvios dėl palyginti mažos kainos ir paprastos gamybos. Tačiau kol kas didžiausias tokios celės našumas siekia tik 11,7 % [5].

1.1.3. Hibridinės saulės celės

Dažikliais aktyvintos saulės celės

Dažikliais aktyvintos saulės celės buvo atrastos Lozanos politechnikos institute (Šveicarijoje) 1991 metais prof. Michael'io Grätzel'io ir dr. Brian'o O'Regan'o ir dažnai vadinamos vieno iš atradėjų vardu: Grätzel'io saulės celės [3]. Šio išradimo veikimo principas

dažnai įvardijamas kaip „dirbtinė fotosintezė“ dėl panašumo į gamtoje vykstantį natūralų procesą – fotosintezę. Fotosintezės metu šviesa yra absorbuojama augalų lapuose esančio pigmento chlorofilo, o šio tipo saulės celėse šviesa absorbuojama dažiklyje, kuriuo padengtas TiO_2 sluoksnis (žr. 1.4 pav.) [11].



1.4 pav. Dažikliais aktyvintos saulės celės [3]

Dažikliais aktyvintas saulės celes sudaro elektronus transportuojantis sluoksniu (TiO_2), dažiklis, elektrolitas ir du elektrodai: anodas ir katodas. Dažiklio molekulės krentant saulės šviesai ją absorbuoja, dažiklio molekulėse esantys elektronai sužadunami ir pereina į aukštesnį LUMO lygmenį. Iš LUMO lygmens elektronai perduodami TiO_2 , tada migruoja anodo link, toliau teka išorine grandine katodo link. Neorganinis elektrolitas I^-/I_3^- oksiduoja ir regeneruoja išmuštą dažiklio elektroną [11].

Dažikliais aktyvintų saulės celių privalumas yra jų pakankamai paprasta ir didelių investicijų nereikalaujanti gamyba bei gebėjimas absorbuoti šviesą ne tokiose saulėtose ir atšiauresnio klimato vietovėse. Šiuo metu šių saulės celių maksimalus našumas yra apie 13 % [12]. Didelis dažikliais aktyvintų saulės celių trūkumas yra dažiklio „blukimas“ (angl. „bleaching“), dėl kurio silpnėja jo absorbcinė geba [13].

Perovskitinės saulės celės

Perovskitines saulės celes galima pavadinti pakoreguota dažikliais aktyvintų saulės celių versija, kurioje šviesą absorbuojantis dažiklis yra pakeistas perovskitu. Perovskitinės saulės celės šiuo metu yra daugiausia mokslininkų susidomėjimo sulaukianti ir geriausia perspektyva pasižyminti saulės celių rūšis. Vos per kelis metus šių celių našumas padidėjo nuo 5 % iki 22 % [14]. Šioms saulės celėms pirmenybė moksliniuose darbuose dažnai teikiama ne tik dėl gerų našumo perspektyvų, bet ir dėl daug paprastesnės gamybos, lyginant su kitomis anksčiau minėtų

saulės celių rūšimis. Kai kurias perovskitinių saulės celių gamybos technologijas galima pritaikyti net įprastoje chemijos laboratorijoje be specifinių prietaisų [3].

Šiame darbe susintetinti organiniai puslaidininkiai skirti perovskitinėms saulės celėms, todėl jos bus plačiau aprašytos tolesniuose poskyriuose.

1.2. Perovskitai

1839 metais rusų mokslininkas Gustav'as Ros'as atrado kalcio titanatą CaTiO_3 – mineralą, kurio kristalinę struktūrą atitinkantys junginiai mineralogo L. A. Perovski'o garbei vėliau bendrai buvo pavadinti perovskitais. Didelė perovskitų rūšių įvairovė leidžia šios klasės junginius panaudoti tiek laidininkų, tiek izoliatorių gamyboje, tačiau puslaidininkių srityje plačiausiai taikomi hibridiniai perovskitai, turintys struktūroje ir organinę, ir neorganinę dalis [2].

Bendru atveju hibridiniai perovskitai aprašomi viena bendra formule AMX_3 , kurioje

A – monovalentinis organinės kilmės katijonas. Dažniausiai tai būna alifatinis aminas, pvz.: metilamonio CH_3NH_3^+ (toliau MA) arba formamidino $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2^+$ (toliau FA) katijonas;

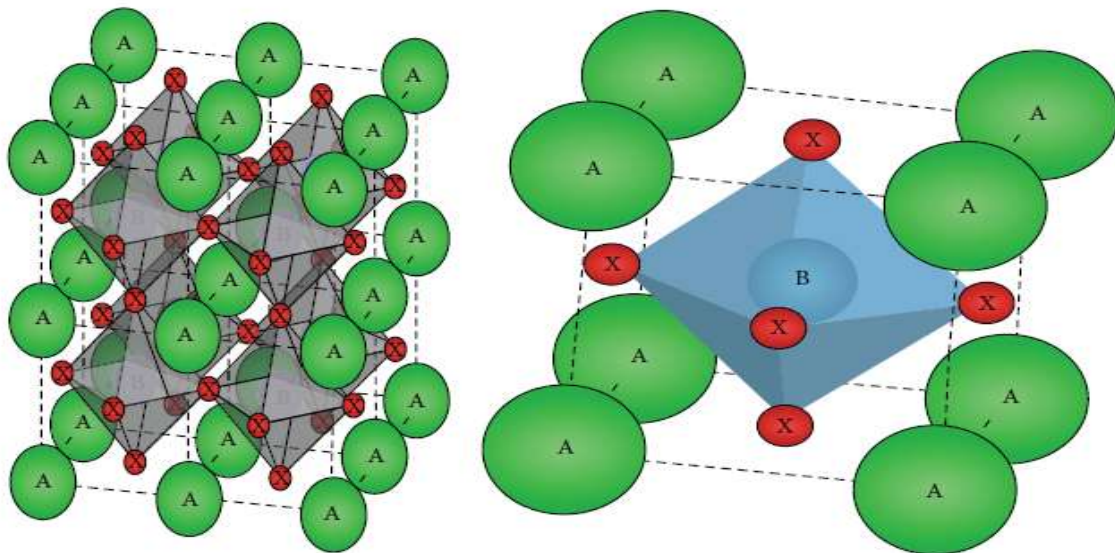
M – tai divalenčių (Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Pd^{+2} , Cd^{+2} , Ge^{+2} , Sn^{+2} , Pb^{+2} , Eu^{+2}) arba trivalenčių (Bi^{+3} , Sb^{+3}) metalų katijonas;

X – halogeno anijonas arba jų mišiniai.

Sudarydami jonines bei kovalentines sąveikas, centrinis metalo katijonas ir jį supantys halogeno anijonai suformuoja oktaedrinę struktūrą (žr. 1.5 pav.) [15]. Idealiu atveju perovskitai sudaro kubinę struktūrą, tačiau natūraliai gamtoje esantys šie junginiai dažniausiai randami deformuotoje kubinėje formoje. Bet kokia struktūros deformacija ar pokytis turi įtakos perovskito elektrinėms, optinėms ar magnetinėms savybėms. Taip pat šias savybes lemia organinio bei metalų katijonų dydis [2].

Perovskitai, turintys FA katijoną, pasižymi platesnio spektro šviesos sugertimi nei turintys MA katijoną, tačiau naudojant pastaruosius gaunami daug stabilesni ir lygesni perovskito sluoksniai. Todėl MAPbI_3 šiuo metu yra plačiausiai taikomas perovskitinių saulės celių gamyboje [17].

Perovskitai šiomis dienomis plačiai naudojami saulės celėse, taip pat yra ir kitų sričių, kuriose jie pritaikomi, tokių kaip: šviesą emituojantys diodai, lazeriai, jutikliai ar fotodetektoriai [18].

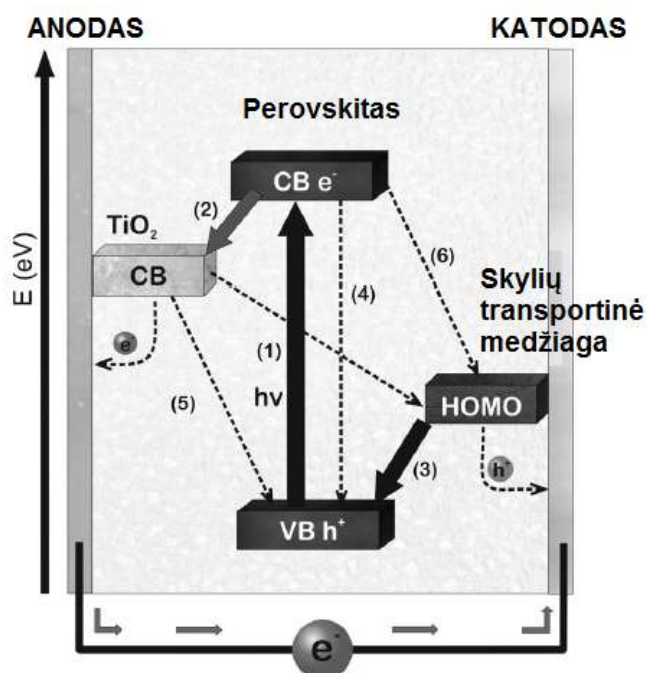


1.5 pav. Bendra perovskitų struktūra, kurioje:
A – MA arba FA
B – metalo katijonas
X– halogenas [16]

1.3. Perovskitinių saulės celių veikimo mechanizmas

1.6 paveiksle galima matyti pavaizduotus perovskitinėje saulės celėje vykstančius reiškinius, kai saulės šviesa krenta į celę:

- 1) krentant šviesai, perovskitiniame sluoksnyje yra absorbuojami fotonai ir perovskito elektronas iš valentinio lygmens (VB) pereina į aukštesnį sužadintą lygmenį (CB). Vieta, iš kurios išlėkė elektronas, vadinama „skylė“ arba teigiamu krūvininku;
- 2) elektronas iš sužadinto perovskito lygmens pereina į TiO_2 laidumo lygmenį (CB), toliau – ant anodo;
- 3) teigiami krūvininkai pereina į skylių transportinės medžiagos HOMO lygmenį, nuo kurio susirenka ant katodo. Taip generuojama elektros srovė.



1.6 pav. Perovskitinių saulės celių veikimo mechanizmas [19]

Greta pagrindinių minėtų procesų, kuriems vykstant generuojama elektros srovė, celėje vyksta ir nepageidaujami šalutiniai rekombinaciniai reiškiniai:

- Elektrono grįžimas iš sužadinto perovskito lygmens į perovskito nesužadintą lygmenį.
- Elektrono grįžimas iš TiO_2 laidumo juostos į nesužadintą perovskito lygmenį.
- Elektrono rekombinacija su skylių transportinėje medžiagoje esančiu teigiamu krūvininku.

Elektronų ir skylės rekombinacijų skaičius yra vienas iš faktorių, nulemiančių saulės celės našumą. Geru našumu pasižymintiose celėse šie reiškiniai vyksta lėčiau nei pagrindiniai 1–3 etapai [19].

1.4. Perovskitų panaudojimas saulės celėse

2009 metais Miyasaka ir kt. pirmą kartą buvo panaudojo hibridinius perovskitus dažikliais aktyvintose saulės celėse kaip šviesą absorbuojantį sluoksnį [20]. Konstruojant saulės celę su perovskitais $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ir $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ir panaudojant tuo metu įprastus skystus elektrolitus buvo pasiekti celės našumai 3,1 % ir 3,8 %. 2011 metais geresnis našumas (6,5 %) buvo pasiektas Park'o ir kt. mokslinėje grupėje, kai buvo panaudotas TiO_2 , ant kurio buvo padengtas perovskito sluoksnis [21]. Skystų, perovskitą tirpdančių ir prietaisą gadinančių elektrolitų naudojimas tuo metu buvo tikra kliūtis siekiant sukurti stabilias, ilgaamžiškas saulės celes.

Tikras perversmas įvyko 2012 metais, kai Grätzel'io mokslinė grupė vietoj skystų elektrolitų panaudojo skylių transportinę medžiagą spiro-OMeTAD ir pasiekė 9,7 % perovskitinės saulės celės našumą [21]. Pakeitus skystus elektrolitus kietos būsenos skylių transportinėmis medžiagomis per ganėtinai trumpą laiką pavyko saulės celių našumą pavyko pagerinti iki 15% [15].

1.5. Perovskitinių saulės celių konstravimas

Gaminant perovskitinę saulės celę, pirmiausia tolygus TiO_2 sluoksnis suformuojamas ant laidaus elektrodo, padengto ant substrato (stiklo). Jei gaminama mezoskopinė struktūra (žr. 1.8 poskyris), ant viršaus dar papildomai formuojamas porėtas TiO_2 sluoksnis. Kitas etapas yra perovskito sluoksnio formavimas, kurio būdai bus plačiau aptarti 1.5.1.–1.5.4. skyreliuose. Ant perovskito yra dengiama skylių transportinė medžiaga ir iš jos formuojamas 100–200 nm storio sluoksnis. Galiausiai ant skylių transportinės medžiagos užgarinamas metalo elektrodas [22].

Kokybiško perovskito sluoksnio formavimas yra vienas iš svarbiausių celės konstravimo etapų. Pagrindiniai perovskitinio sluoksnio formavimo būdai yra šie: nusodinimas iš tirpalo, nuoseklaus nusodinimo metodas, nusodinimas iš garų fazės ir vakuuminis užgarinimas [23]. Visais atvejais formuojant sluoksnį labai svarbu tinkamai parinkti jo storį. Jei sluoksnis bus per plonas, sumažės absorbuojamos šviesos kiekis. Jei sluoksnis bus per storas, teigiami ir neigiami krūvininkai negalės nukeliauti jiems per didelio atstumo ir nesusirinks ant atitinkamų elektrodų [24].

1.5.1. Nusodinimas iš tirpalo

Nusodinimas iš tirpalo – tai paprasčiausias ir pigiausias būdas paruošti perovskito sluoksnius [3]. Šiame metode taikomas „*spin coating*“ procesas, kurio metu parinkta medžiaga dengiamas substratas yra intensyviai sukamas aplink savo ašį [25].

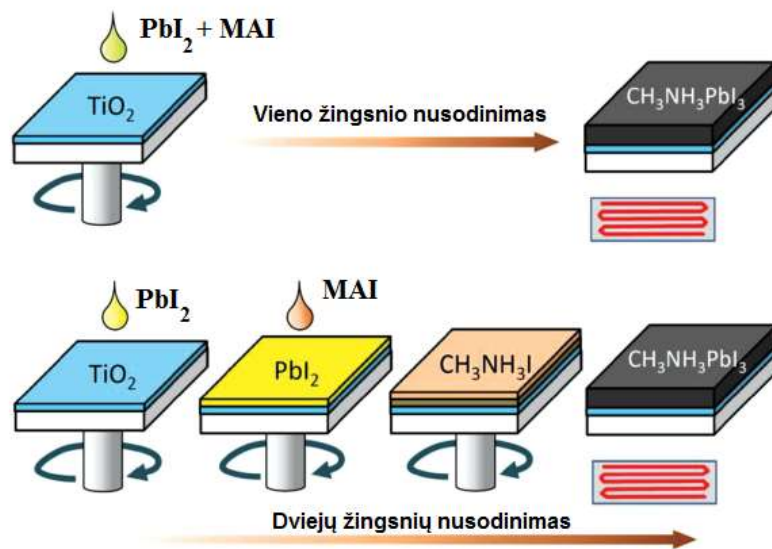
Bendru atveju perovskito pradinių medžiagų MAI arba FAI ir švino halogenido tirpalais padengiamas substratas, kuris toliau dideliu greičiu sukamas aplink savo ašį. Sukimo metu organiniai tirpikliai, kuriuose buvo ištirpdytos medžiagos, išgaruoja. Toliau visa ši sistema pakaitinama, ir ant substrato susiformuoja kietas perovskito sluoksnis [25]. Nusodinimas iš tirpalo gali vykti vienu arba dviem žingsniais:

- **Vieno žingsnio nusodinimas.** PbI_2 ir MAI tirpalai vienu metu yra padengiami ant sukamo substrato. Šis metodas paprastesnis ir greitesnis nei dviejų žingsnių nusodinimas,

tačiau jį taikant sunkiau kontroliuoti susidarančio perovskito sluoksnio storį ir morfologiją [13].

- **Dviejų žingsnių nusodinimas.** Substratas pirmiausia padengiamas PbI_2 tirpalu, po to – MAI tirpalu. Taikant dviejų žingsnių nusodinimo metodą gaunamas geresne morfologija pasižymintis ir tolygesnis perovskito sluoksnis. Nustatyta, jog MAI tirpalo koncentracija tiesiogiai lemia ant substrato susiformuojančių $MAPbI_3$ dalelių dydį: naudojant mažesnės koncentracijos tirpalus, gaunamos didesnės perovskito dalelės. Esant didesnėms perovskito dalelėms, gerėja krūvininkų pernaša ir saulės celės efektyvumas [26].

Taikant nusodinimo iš tirpalų metodą, šiuo metu didžiausias pasiektas celės našumas yra 21,8 % [27].



1.7 pav. Vieno ir dviejų žingsnių nusodinimai iš tirpalo [26]

1.5.2. Nuoseklaus nusodinimo metodas

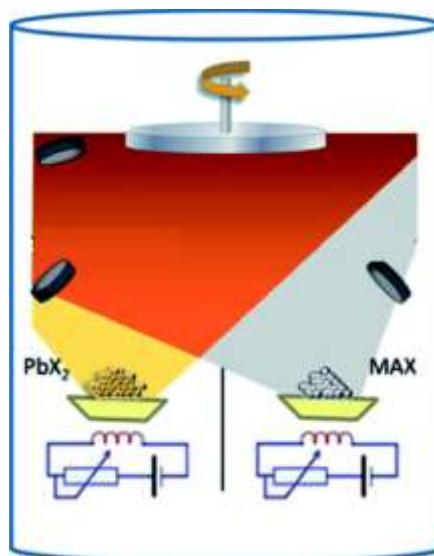
PbX_2 tirpalas sulašinamas ant substrato „*spin coating*“ būdu ir išdžiovinamas. Toks PbX_2 padengtas substratas įmerkiamas į MAX izopropanolio tirpalą. PbX_2 ir MAX sąveikos vietoje formuojasi perovskito kristalai. Galiausiai visa sistema įkaitinama ir, pilnai išgaravus tirpikliams, susiformuoja perovskito sluoksnis [28]. Taikant nuoseklaus nusodinimo metodą Pellet'ui ir kt. pavyko pasiekti 15 % saulės celės efektyvumą [29].



1.8 pav. Nuoseklus nusodinimo metodas [30]

1.5.3. Vakuuminis užgarinimas

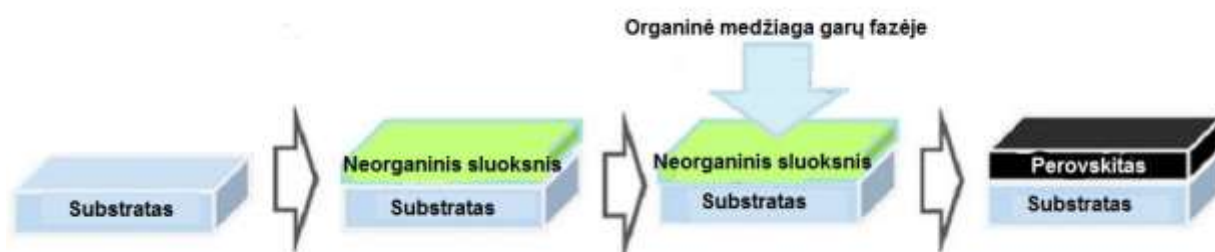
Dviejose talpyklose atskirai paruošiamos pradinės medžiagos: MAX ir PbX_2 . Maždaug 5 minutes abi talpyklos atskirai kaitinamos (talpykla su MAX kaitinama iki $120\text{ }^\circ\text{C}$, talpykla su PbX_2 – iki $325\text{ }^\circ\text{C}$). Aukštos temperatūros panaudojimas užtikrina, jog ant substrato bus užgarinti itin švarūs komponentai, nes kaitinant išgaruoja visos lakios priemaišos. Kameroje slėgį sumažinus iki 10^{-5} mbar, abi medžiagos užgarinamos ant TiO_2 padengto substrato, kuris garinimo metu nepertraukiamai sukamas aplink savo ašį, kad medžiagos padengtų substratą tolygiai ir susiformuotų vienodas perovskito sluoksnis. Tokiu būdu paruoštos saulės celės efektyvumas siekė net 15,4 % [24].



1.9 pav. Vakuuminio užgarinimo metodas [31]

1.5.4. Nusodinimas iš garų fazės

Šis metodas sujungia du minėtus nuoseklaus nusodinimo ir vakuuminio užgarinimo metodus [25]. Iš pradžių substratas padengiamas PbI_2 tirpalu, kuris sukimo būdu paskirstomas ir nugarinamas. Tada N_2 atmosferoje $150\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje užgarinamas MAI ir po dviejų valandų ant substrato susiformuoja kietas perovskitinis sluoksnis. Tokiu būdu suformavus perovskito sluoksnį Chen'ui ir kt. pavyko pasiekti 12,1 % saulės celės našumą [32]. Dideli šio metodo privalumai yra tie, jog jį taikant nereikia naudoti gilaus vakuumo ir aukštų temperatūrų, kas labai palengvina procesą [25]. Lyginant su nusodinimo iš tirpalo metodu, sodinant iš garų fazės, galima suformuoti perovskito sluoksnį ant daug didesnio paviršiaus ploto, tačiau susiformavęs perovskito sluoksnis būna ne toks tankus [3].



1.10 pav. Nusodinimas iš garų fazės [32]

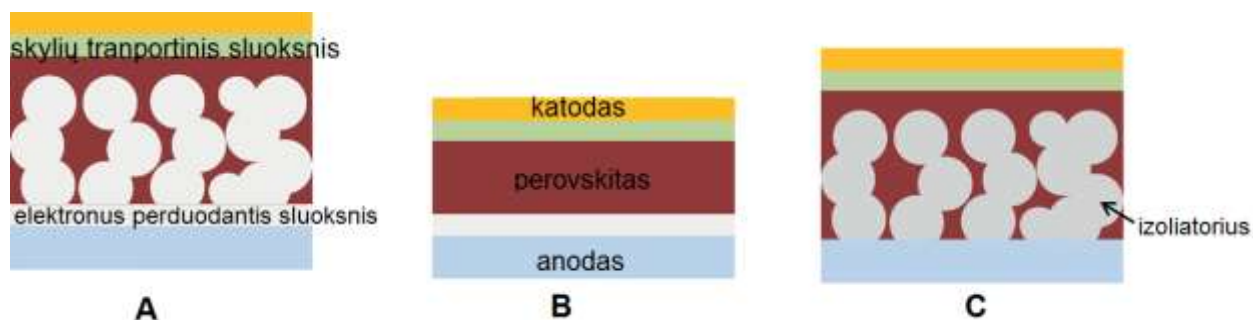
1.6. Perovskitinių saulės celių struktūrų rūšys

Plokščia struktūra (žr. 1.11 pav.). Tai pati paprasčiausia struktūra, kurią naudojant sunkiausia pasiekti gerą celės našumą. Nesant pakankamai tankiam perovskito sluoksniui atsiranda tiesioginis kontaktas tarp elektronų pernešančio sluoksnio (TiO_2) ir skylių transportinio lygmens, todėl yra didelė rekombinacijos tikimybė [25].

Mezoskopinė struktūra (žr. 1.11 pav.). Perovskito poros užpildomas TiO_2 . Taip išvengiama TiO_2 ir skylių transportinio lygmens tiesioginio kontakto, todėl daug mažesnė rekombinacijos tikimybė [25].

Mezo-superstruktūra (žr. 1.11 pav.). Priešingai nei mezoskopinėje ir plokščioje struktūrose, mezo-superstruktūroje nenaudojamas elektronų perduodantis sluoksnis (TiO_2 arba ZnO). Vietoj jo yra naudojamas izoliatorius Al_2O_3 arba ZrO_2 [25]. Šių elementų laidumo juosta yra aukštesnio energetinio lygmens nei perovskito sužadintas lygmuo, todėl šiuo atveju nevyksta elektrono

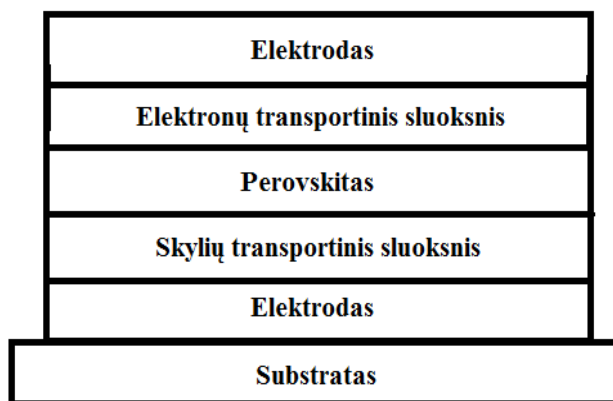
injekcija iš sužadinto perovskito lygmens į Al_2O_3 arba ZrO_2 . Elektrono pernašą elektrodo link užtikrina pats perovskitas, kuris pasižymi ambipolinėmis savybėmis ir puikiai transportuoja tiek teigiamus, tiek neigiamus krūvininkus [33].



1.11 pav. Perovskitinių saulės celių galimos struktūros:

- A – mezoskopinė struktūra
- B – plokštuminė struktūra
- C – mezo-superstruktūra

Invertuota plokščia struktūra (žr. 1.12 pav.). Invertuota (dar vadinama apversta) struktūra skiriasi nuo įprastos tuo, kad šiuo atveju skylių transportinis sluoksnis yra lokalizuotas po perovskito sluoksniu, o elektronų transportinis sluoksnis – virš jo [34]. Invertuotos struktūros naudojimas sulaukė pasisekimo, kai vietoj tradicinio elektronų pernešančio TiO_2 buvo panaudotas organinis fullereno darinys, kuris dėl stiprių hidrofobinių savybių apsaugojo perovskito sluoksnį nuo išorinės drėgmės poveikio [35].



1.12 pav. Invertuotos perovskitinės saulės celės struktūra

1.7. Skylių transportinės medžiagos

Perovskitinėse saulės celėse skylių transportinis sluoksnis yra labai svarbus tinkamam krūvių pernašos užtikrinimui, taip pat iki minimumo rekombinacijų skaičiaus mažinimui, kas stipriai pagerina celės našumą. Norint parinkti tinkamą skylių transportinę medžiagą, labai svarbu atsižvelgti į šiuos reikalavimus:

- 1) skylių transportinės medžiagos HOMO lygmuo turi būti šiek tiek ($\sim 0,3$ eV) aukštesnis už perovskito valentinį lygmenį. HOMO lygmens pageidautina vertė nuo $-5,0$ eV iki $-5,3$ eV;
- 2) turi pasižymėti geru krūvininkų judriu (idealiu atveju $>10^{-3}$ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$);
- 3) turi pasižymėti geru terminiu, cheminiu stabilumu, atsparumu drėgmei;
- 4) idealiu atveju turi tirpti organiniuose tirpikliuose, kurie netirpdo perovskito sluoksnio (tai svarbu celės gamybai);
- 5) turi formuoti tvirtą sluoksnį ant perovskito sluoksnio, visiškai užpildyti jo poras. Dėl šios priežasties pirmenybė teikiama amorfinėms medžiagoms. Kristalinės medžiagos lengviau pašalinama nuo perovskito paviršiaus. Vis dėlto kristalinės medžiagos pasižymi geresniu laidumu nei amorfinės, todėl labai svarbu rasti balansą tarp minėtų savybių;
- 6) pageidautina, kad skylių transportinės medžiagos būtų ekologiškos ir netoksiškos bei jų gamyba – kuo palankesnės kainos;
- 7) sugerties spektras turi skirtis nuo perovskito sugerties spektro. Priešingu atveju dalis šviesos bus sugerama skylių transportinės medžiagos, ir celės našumas kris.

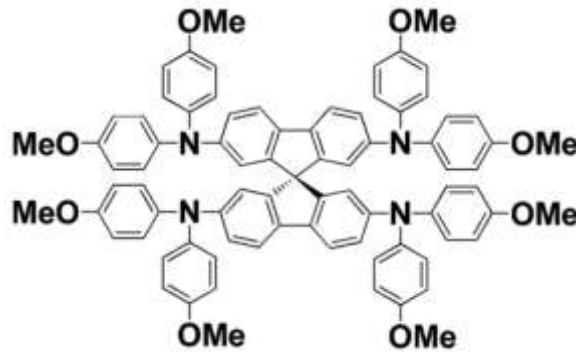
Dėl neatsiejamai svarbaus vaidmens perovskitinėse saulės celėse, nuolatinės naujų skylių transportinių medžiagų paieškos, sintezės ir tyrimai yra daugelio tyrėjų objektas [14].

1.7.1. Mažos organinės molekulės

Mažos molekulinės masės organinės kilmės molekulės – iki šiol daugiausia dėmesio sulaukusi skylių transportinių medžiagų klasė, su kuria kol kas yra atlikta daugiausia mokslinių tyrimų. Lyginant su polimerinėmis medžiagomis, mažos molekulės pasižymi daug geresniu atsikartojamumu vykdant sintezes, taip pat jų gryninimas daug paprastesnis. Perovskitinių saulės celių su mažomis organinėmis skyles transportuojančiomis molekulėmis gamybos metu, pastarosios dažnai yra kombinuojamos su laidumą gerinančiais priedais, tokiais kaip ličio, kobalto druskos ar 4-*tret*-butilpiridinu [36]. Vis dėlto šie priedai ne tik reikalauja papildomų investicijų gamyboje, bet ir dėl savo tirpumo ir hidrofiliųjų savybių ilgainiui ardo perovskitą [20], gadina saulės celę ir mažina prietaiso ilgaamžiškumą [37].

Spiro-OMeTAD junginys

Šiomis dienomis pagrindinė ir rinkoje paklausiausia skylių transportinė medžiaga yra spiro-OMeTAD junginys (žr. 1.13 pav.) [13].



1.13 pav. Junginys spiro-OMeTAD

Spiro-OMeTAD junginio struktūroje yra matoma, jog šis junginys turi 4 teigiamus krūvininkus transportuojančias trifenilamino grupes, taip pat prie jų prijungtas metoksigrupes, kurių dėka gerėja junginio tirpumo savybės. Dėl deguonies ir švino jodido tarpusavio sąveikos užtikrinamas prisijungimas prie perovskito sluoksnio [14].

Geriausi rezultatai su spiro-OMeTAD yra pasiekti Lozanos politechnikos institute, kai celė buvo sukonstruota naudojant hibridinį perovskitą $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbBr}_3)_{1-x}$. o spiro-OMeTAD buvo papildytas ličio ir kobalto druskomis bei *tert*-butilpiridinu. Ši celė pasižymėjo puikiais charakteristikomis: $V_{oc} = 1,16 \text{ V}$, $J_{sc} = 24,6 \text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = 0,75$ ir η (našumas) = 20,8 % [38].

2016 metais publikuotame straipsnyje aprašytas tyrimas, kurį atliekant buvo siekiama pagerinti laidumą ir teigiamų krūvininkų judrį išvengiant minėtų priedų naudojimo. Šiame darbe saulės celė buvo sukonstruota kombinuojant spiro-OMeTAD junginį su neorganinėmis skylių transportinėmis medžiagomis CuSCN ir CuI (plačiau neorganinės skylių transportinės medžiagos aprašytos 1.7.2. skyrelyje). Gauti rezultatai pateisino mokslininkų lūkesčius: įkomponavus neorganines medžiagas į skylių transportinį lygmenį ne tik žymiai pagerėjo laidumas ir krūvininkų judris, taip pat padidėjo natūraliai linkusios kristalintis spiro-OMeTAD medžiagos stabilumas. Lyginant su saulės cele, kurioje teigiamus krūvininkus transportavo nemodifikuotas spiro-OMeTAD junginys, galima teigti, jog būtent neorganinių medžiagų pridėjimas turėjo įtakos minėtiems faktoriams ir kitoms saulės celės charakteristikoms, kurios pateiktos 1.1 lentelėje [39].

1.1 lentelė. Saulės celių su grynu spiro-OMeTAD junginiu ir su spiro-OMeTAD, modifikuoto neorganiniais junginiais, charakteristikos [39]

Skylių transportinė medžiaga	V_{oc} , V	J_{sc} , mA/cm ²	FF	η , %
Spiro-OMeTAD	1,06	20,12	0,69	14,82
Spiro-OMeTAD + CuSCN	1,06	22,01	0,77	18,02
Spiro-OMeTAD + CuI	1,06	21,52	0,73	16,67

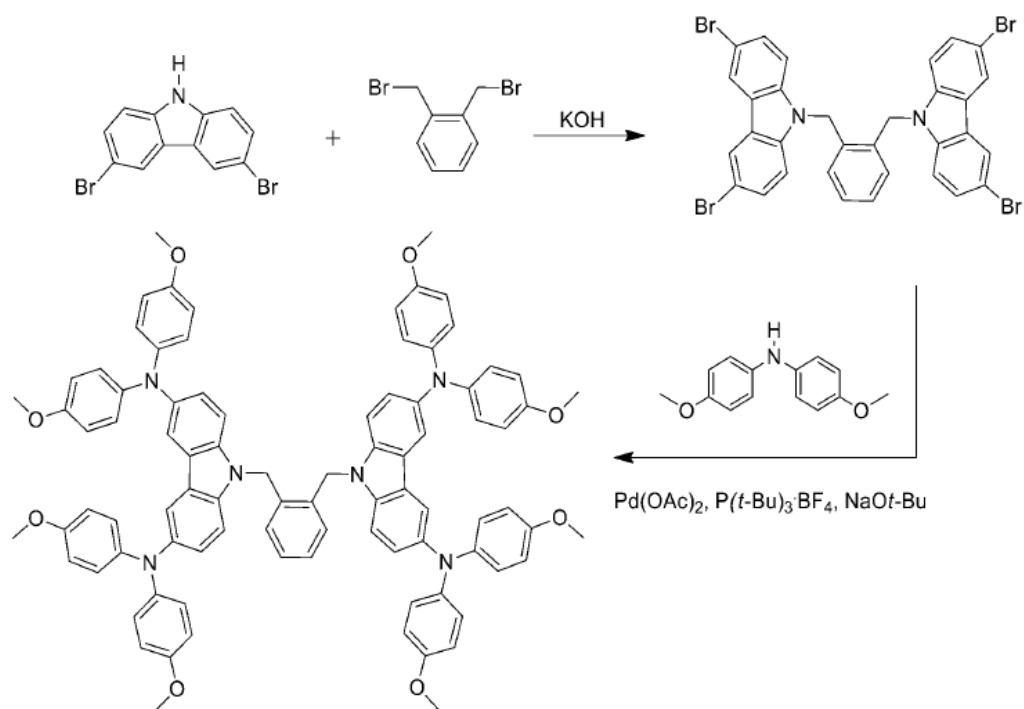
Nepaisant gerų rezultatų, pasiektų naudojant spiro-OMeTAD junginį, ši medžiaga turi daug trūkumų:

- Daug žingsnių turintis ir ilgas sintezės kelias.
- Sudėtingas gryninimas.
- Didelė kaina [18].
- Natūraliai šios medžiagos laidumas teigiamiems krūvininkams nėra pakankamas, todėl neapsieinama be papildomų oksiduojančių priedų naudojimo [13].

Dėl šių priežasčių yra ieškoma pigesnių, bet ne mažiau efektyvių arba efektyvesnių alternatyvų spiro-OMeTAD junginiui.

Dendrimerų ir „žvaigždinės struktūros“ tipo dariniai

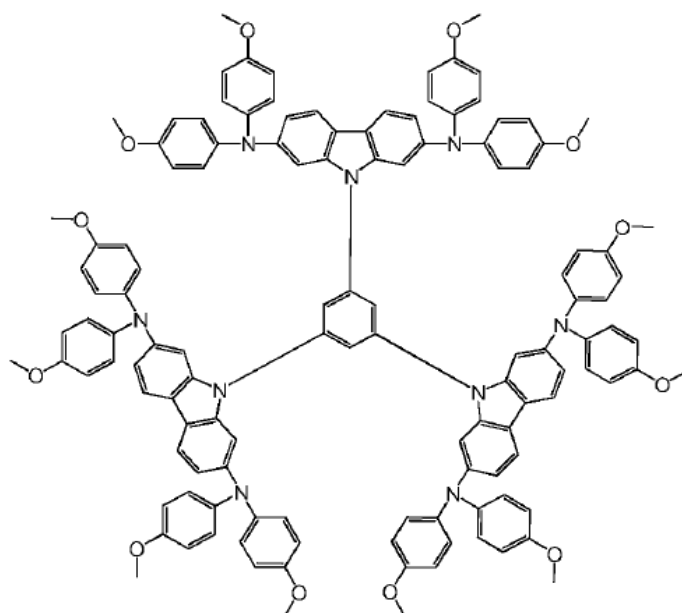
Iš šio tipo junginių didelio susidomėjimo sulaukė KTU mokslininkų susintetintas ir saulės celėse išbandytas junginys V886. Šis junginys, kurio dviejų žingsnių sintezė pavaizduota schemoje 1.1, pasižymėjo itin puikiomis charakteristikomis: $V_{oc} = 1,09$ V, $J_{sc} = 21,4$ mA/cm², FF = 0,73 ir $\eta = 16,91$ % [40].



Schema 1.1. Junginio 886 dviejų žingsnių sintezė [40]

V886 junginio terminė analizė parodė, jog šis junginys turi tik amorfinę būseną ($T_{stikl.}$ (stiklėjimo temperatūra) = 141 °C), todėl ant perovskito paviršiaus nesikristalina [40].

Kiti panašūs dariniai buvo susintetinti 2014 metais Sung'o ir kt. Ši mokslinė grupė susintetino kelis karbazolo darinius, iš kurių geriausiomis savybėmis pasižymėjo junginys, pavadintas SGT-405, kurio struktūra pateikta 1.14 paveiksle.

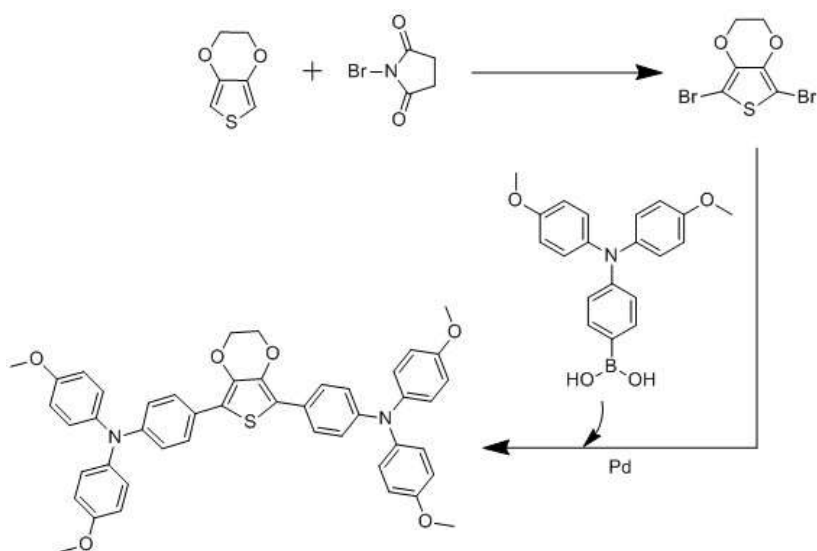


1.14 pav. SGT-405 junginio struktūra

Nors junginys SGT-405 pasižymėjo neblogomis charakteristikomis ($V_{oc} = 1,023$ V, $J_{sc} = 20,28$ mA/cm², FF = 0,713 ir $\eta = 14,79$ %), atlikus terminę analizę paaiškėjo, jog junginys yra kristalinės būsenos.

Tiofeno dariniai

Vieni pirmųjų sėkmingų rezultatų sulaukusių darbų, atliktų su tiofenų dariniais, turinčiais potencialą pasižymėti geromis skylių transportinių medžiagų savybėmis, buvo atlikti Li ir kt. mokslinėje grupėje. 2014 metais ši grupė publikavo straipsnį, kuriame aprašė Suzuki kryžminio kopuliavimo reakcijos metu susintetintą tiofeno ir trifenilamino darinį, pavadintą H101 [41].



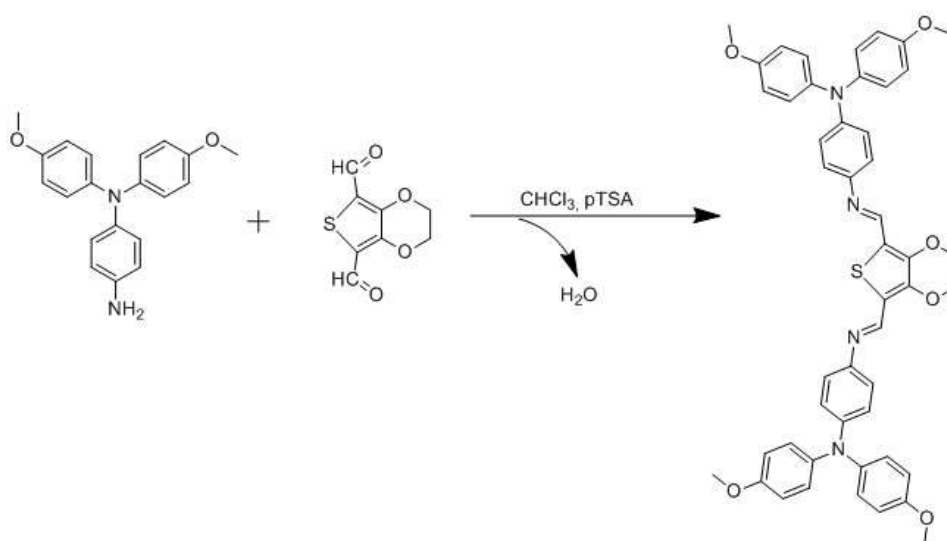
Schema 1.2. H101 junginio sintezė

Susintetintas ir išgrynintas H101 buvo įkomponuotas į saulės celę kaip skylių transportinis sluoksnis. Buvo nustatytos šio junginio su ir be laidumą gerinančių priedų charakteristikos, kurios palyginamos su saulės celės su spiro-OMeTAD, pagamintos taikant tokius pačius metodus, charakteristikomis [41]. Rezultatai pateikti 1.2 lentelėje.

1.2 lentelė. H101 ir spiro-OMeTAD junginių charakteristikos [41]

Skylių transportinė medžiaga	V_{oc} , V	J_{sc} , mA/cm ²	FF	η , %
H101	0,97	18,9	0,57	10,6
H101 + 15 % priedų	1,05	19,0	0,65	13,2
Spiro-OMeTAD + 15 % priedų	1,05	18,9	0,69	13,7

Remiantis lentelėje 1.2 pateiktais duomenimis matoma, jog H101 charakteristikos nedaug skiriasi nuo komercinio spiro-OMeTAD junginio charakteristikų. Tačiau vienas iš Suzuki reakcijos trūkumų yra tas, kad jai reikalingas paladžio katalizatorius, dėl kurio žymiai padidėja sintezės kaina. Atsižvelgdami į tai, Petrus'as ir kt. paprastesniu ir pigesniu sintezės būdu susintetino tiofeno darinius, kuriuos aprašė 2015 metais publikuotame straipsnyje. Kambario temperatūroje buvo įvykdyta kondensacijos reakcija, kurios metu reagavo tiofeno, turinčio dvi karbonilines grupes, ir trifenilamino dariniai. Dideli šios reakcijos privalumai yra tie, jog jai užtenka nedidelių kiekių halogenintų toksiškų tirpiklių bei vienintelis susidarantis šalutinis produktas yra vanduo, todėl tokios sintezės yra gana ekologiškos ir neteršia aplinkos toksiškais tarpiniais produktais [42]. Reakcijos schema pavaizduota schemoje 1.3.



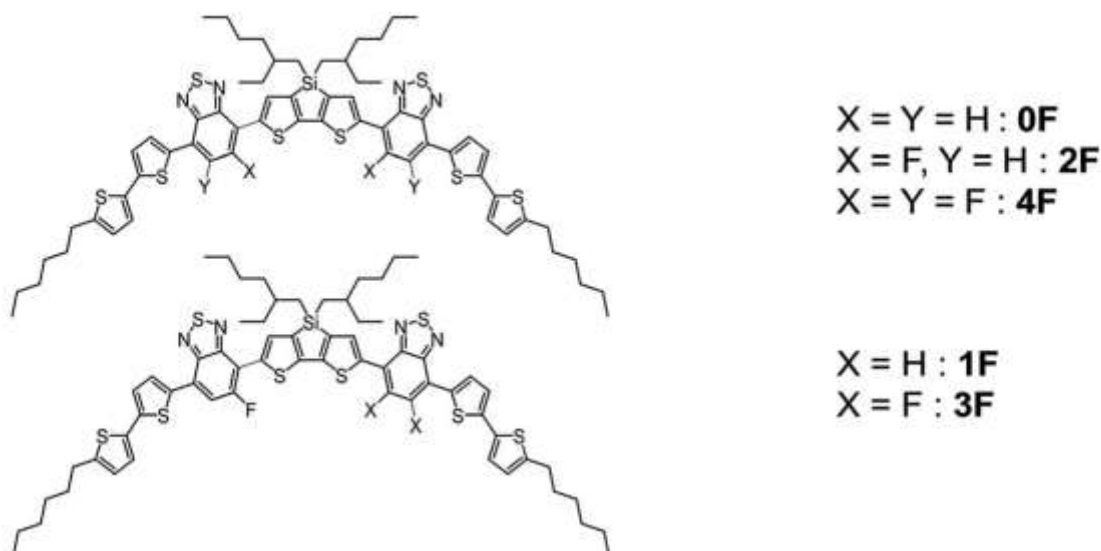
Schema 1.3. EDOT-OMeTPA sintezė

Reakcijos metu susidaręs produktas, pavadintas EDOT-OMeTPA, savo struktūroje turi Šifo bazę – azometino grupę (–CH=N=). Dauguma šių grupę turinčių junginių plačiai naudojami optoelektronikoje dėl puikių elektronų donorinių savybių, kas leido tikėtis, jog EDOT-OMeTPA pasižymės geromis skylių transportinėmis savybėmis. Panaudojant šį junginį saulės celėse buvo gautas 11,0 % našumas (palyginimui atliktų spiro-OMeTAD ir H101 našumai buvo lygūs 11,9 %

ir 10,9 %). Nustatytas HOMO lygmuo lygus $-5,28$ eV (palyginimui pamatuotas H101 HOMO lygmuo lygus $-5,09$ eV) [42].

Geriausi rezultatai, pasiekti naudojant tiofeno darinius kaip teigiamus krūvininkus pernešančias medžiagas, buvo gauti 2016 metais Yun'o ir kt. mokslinėje grupėje. Ilgu, net 6 žingsnių sintezės keliu buvo susintetinti įvairų skaičių fluoro atomų turintys tiofeno dariniai, kurių struktūros pateiktos 1.15 paveiksle [43].

Geriausiomis saulės celės charakteristikomis pasižymėjo 2F junginys ($V_{oc} = 0,99$ V, $J_{sc} = 20,1$ mA/cm², FF = 0,74 ir $\eta = 14,45$ %). Tokiu pačiu sintezės būdu susintetinto junginio 0F (neturinčio fluoro atomų) savybės panašios: $V_{oc} = 0,94$ V, $J_{sc} = 17,4$ mA/cm², FF = 0,74, tik našumas ženkliai prastesnis ($\eta = 8,95$ %). Šį našumų skirtumą galima paaiškinti tuo, kad turintis dvi elektronų akceptorines (fluoro) grupes junginys 2F pasižymėjo geru krūvininkų judriu ($\mu = 0,176$ cm²V⁻¹s⁻¹), nes, būdamas tvarkingos kristalinės būsenos, sudarė stabiliausią konformaciją, kurioje geriausiai persidengė π orbitalės. Papildomų akceptorinių grupių neturintis 0F junginys buvo amorfinio būvio ir krūvininkus pernešė daug lėčiau ($\mu = 3,68 \cdot 10^{-5}$ cm²V⁻¹s⁻¹). Geros 2F junginio laidumo savybės leido išvengti oksiduojančių priedų naudojimo, todėl naudojant su šia medžiaga sukonstruotą saulės celę galima tikėtis geresnio prietaiso ilgaamžiškumo [43].



1.15 pav. Tiofeno dariniai [43]

1.7.2. Neorganinės skylių transportinės medžiagos

Neorganiniai vario junginiai

Vieni iš neorganinių junginių, pritaikomų saulės celių gamyboje yra vario turintys junginiai, kurie dėl savo kur kas žemesnės kainos, lengvesnės sintezės ir gerų laidumo savybių dažnai panaudojami kaip alternatyva organinėms skylių transportinėms medžiagoms. Vienas iš tokių junginių yra CuI. Atsižvelgdami į neblogas perspektyvas, Christians'as ir kt. panaudojo šį junginį perovskitinių saulės celių gamyboje, tačiau pasiektas našumas buvo tik 6 % [44].

Kiek geresni rezultatai buvo gauti su kitu vario turinčiu junginiu – vario tiocianatu CuSCN. Ši medžiaga pasižymėjo puikiu krūvininkų judriu ($1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o palyginimui pamatuotas spiro-OMeTAD judris buvo $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), taip pat jos panaudojimas saulės celėse leido pasiekti ~19,22 % našumą. Vis dėlto prietaiso stabilumas nebuvo geras: jau po 24 valandų našumas sumažėjo net 50 %. Manoma, kad taip nutiko dėl cheminių reakcijų, vykstančių tarp tiocionato jonų ir metalo elektrodo [45].

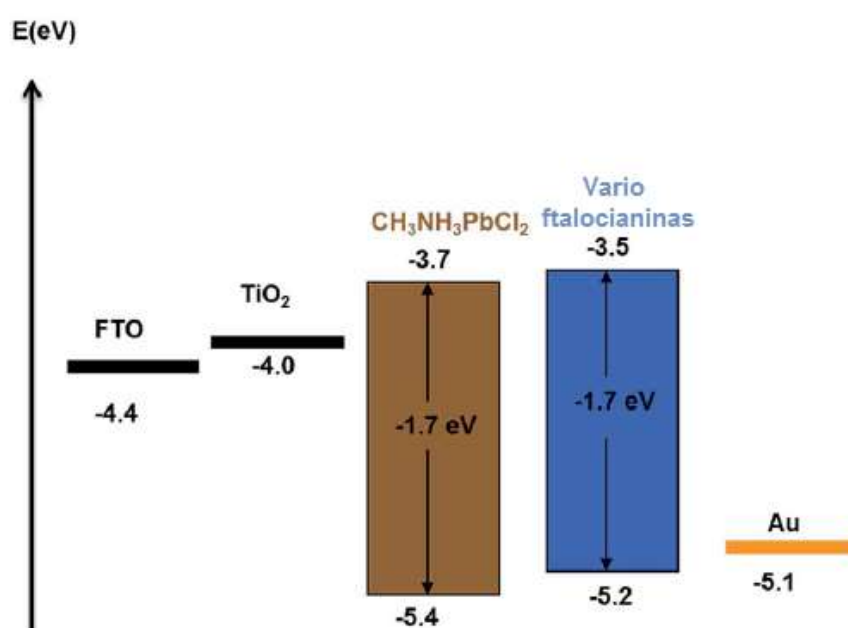
Ftalocianinai

Kiti susidomėjimo sulaukę junginiai yra ftalocianinai. Ftalocianinai yra dažniausiai plokštuminės struktūros chelatinės kompleksinės molekulės, turinčios centrinį jungiamąjį metalo atomą. [46]. Dauguma ftalocianinų yra chemiškai ir termiškai stabilios puslaidininkės medžiagos [4], pasižyminčios geromis absorbcinėmis savybėmis (absorbuoja mažos energijos šviesos bangas) [46].

2015 metais Kumar'as ir kt. panaudojo vario ftalocianiną kaip skylių transportinę medžiagą perovskitinėse saulės celėse. Dėl itin ilgos konjuguotos π dvigubų jungčių sistemos (žr. 1.16 pav.) ši medžiaga sunkiai tirpsta organiniuose tirpikliuose, kas apsunkina jos padengimą ant substrato taikant įprastas technikas, tokias kaip nusodinimas iš tirpalo. Todėl šiame darbe buvo pritaikytas brangesnis metodas: vakuuminis nusodinimas iš garų fazės. Gautas maksimalus saulės celės našumas nedidelis, tik 5 %, kas gali būti lemiamas per mažo energetinių lygmenų skirtumo tarp dviejų krūvininkų pernešančių sluoksnių: TiO_2 sužadinto lygmens (-4.0 eV) ir skylių transportinės medžiagos (vario ftalocianino) LUMO lygmens ($-3,5 \text{ eV}$) (žr. 1.17 pav.) [4].

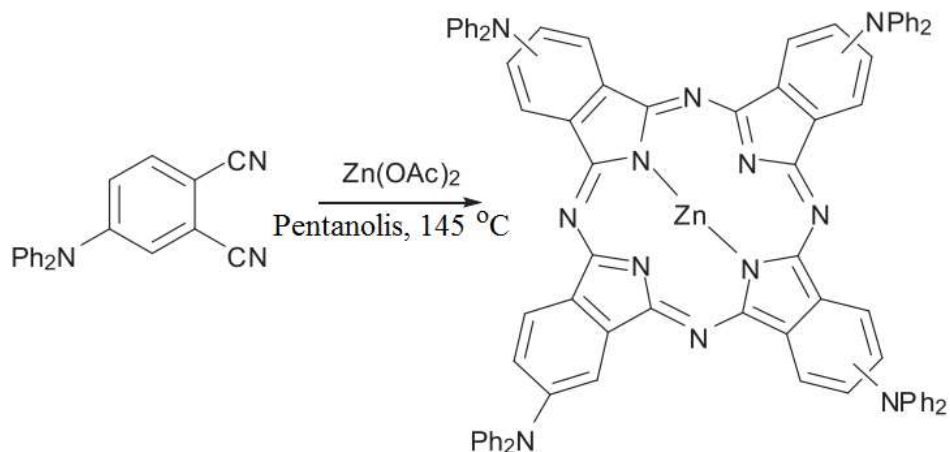


1.16 pav. Vario ftalocianinas [47]



1.17 pav. Energetinių lygmenų diagrama [47]

Kiek geresni rezultatai buvo gauti 2016 metais Cho et. al. mokslinėje grupėje, kai buvo panaudotas cinko ftalocianinas, kurio sintezė pateikta schemoje 1.4.



Schema 1.4. Cinko ftalocianino sintezė [48]

Buvo nustatytos gauto junginio charakteristikos: $V_{oc} = 1,01$ V, $J_{sc} = 16,67$ mA/cm², FF = 0,68 ir $\eta = 11,75$ %. Šis našumas yra gerokai didesnis nei minėto vario ftalocianino, tačiau kitos vertės stipriai atsilieka nuo tolesniame skyrelyje aprašytų polimerinių skylių transportinių medžiagų. Manoma, kad gana prastas charakteristikas šiuo atveju lemia didelis rekombinacijų skaičius [48].

1.7.3. Polimerinės skylių transportinės medžiagos

Polimerinės medžiagos jau kurį laiką yra sulaukusios pasisekimo optoelektronikoje dėl dažniausiai itin gero krūvininkų judrio. Tai daugeliu atveju leidžia išvengti laidumą gerinančių priedų naudojimo. Kitas pranašumas yra tas, jog naudojant polimerines medžiagas galima lengviau sukurti stabilų, tankų ir tvirtą perovskitą dengiantį sluoksnį, ką padaryti yra sunkiau su mažomis organinėmis molekulėmis [13].

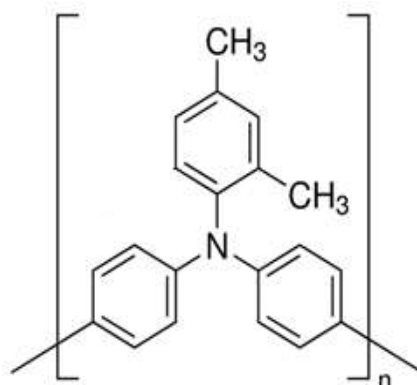
Pagrindinė problema, išskylanti polimerinių medžiagų taikymo srityje, yra prasti polimerizacijos reakcijų atsikartojamumai. Vykdamas pakartotines polimerų sintezes tomis pačiomis sąlygomis, yra gaunami kiek skirtingos molekulinės masės produktai, kas gali stipriai pakeisti jų savybes [14].

Vis dėlto dėl minėtų pranašumų ir neblogų rezultatų, kurie bus aprašyti šiame skyrelyje, galima spręsti, jog polimerinės medžiagos turi didelį potencialą organinių puslaidininkių srityje.

Politriarilaminas (PTAA) ir kiti šio tipo junginiai

Geriausi rezultatai su polimerinėmis skylių transportinėmis medžiagomis buvo pasiekti Seok'o ir kt. mokslinėje grupėje, kai buvo panaudotas politriarilaminas (PTAA) (žr. 1.18 pav.). Šiuo polimeru, kombinuotu su laidumą gerinančiais priedais ličio druska (LiTFSI) ir 4-*tret*-

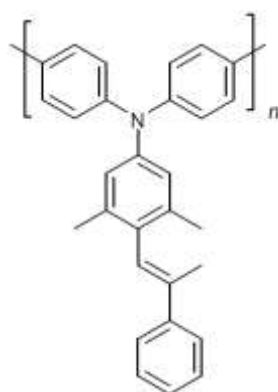
butilpiridinu (TBP), buvo padengtas maišytas hibridinis perovskitas $(\text{FAPbI}_3)_{1-x}(\text{MAPbBr}_3)_x$. Šios skylių transportinės medžiagos HOMO lygmuo buvo tinkamas saulės celių gamybai ($-5,1$ eV), kitos charakteristikos taip pat buvo labai geros: $V_{oc} = 1,06$ V, $J_{sc} = 24,3$ mA/cm², FF = 0,77, $\eta = 20,1$ %. Šis 20,1 % našumas kol kas yra didžiausias, pasiektas dirbant su polimerinėmis skylių transportinėmis medžiagomis.



1.18 pav. Politriarilamino (PTAA) struktūra [14]

Nepaisant tokių puikių rezultatų, dėl minėtų priedų naudojimo ši saulės celė buvo neilgaamžė, gana greitai pasireiškė įvairūs gedimai [17].

Kitą neblogą rezultatą 2016 metais Matsui ir kt. pasiekė panaudoję panašų į minėtą PTAA junginį. Yamamoto polimerizacijos reakcijos būdu buvo susintetintas polimeras V873, turintis ilgesnę nei jo pirmtakas konjuguotą π jungčių sistemą (žr. 1.19 pav.) [49].



1.19 pav. V873 junginio struktūra [14]

V873, priešingai nei PTAA, nebuvo maišomas su laidumą gerinančiais priedais. Šis polimeras pasižymėjo geresnėmis charakteristikomis nei palyginimui ištirtas PTAA, kuris taip pat nebuvo maišytas su jokiais priedais. Rezultatai pateikti 1.3 lentelėje.

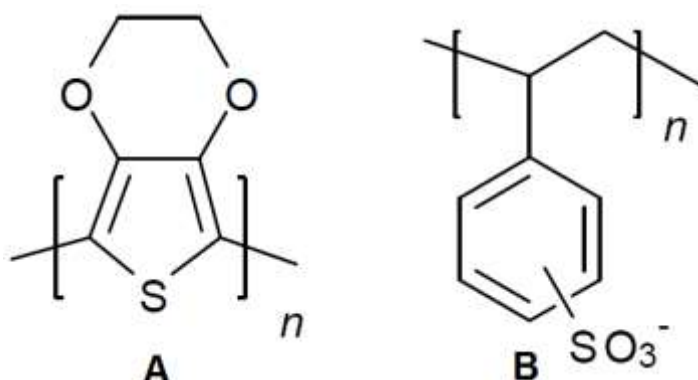
1.3 lentelė. V873 ir PTAA charakteristikos [49]

Polimeras	V_{oc} , V	J_{sc} , mAcm ⁻²	FF	η , %
V873	1,06	19,23	0,61	12,29
PTAA	1,11	17,92	0,54	10,72

Svarbus V873 junginio privalumas yra jo veikimas be laidumą gerinančių priedų. Palyginimui buvo atlikti tyrimai, kai V873 buvo modifikuotas priedais LiTFSI ir tBP. Priedais paveikto junginio našumas, esant 85 °C temperatūrai, smarkiai nukrito maždaug po 60 valandų. Grynu V873 padengtos saulės celės našumas net po 140 valandų beveik nepakito [49].

Politiofeno ir polistirensulfonato vienetus turintys polimeriniai junginiai

Kiti geru našumu pasižymėję polimerai buvo politiofeno (PEDOT) ir polistirensulfonato (PSS) vienetus turintys polimeriniai junginiai (žr. 1.20 pav.).



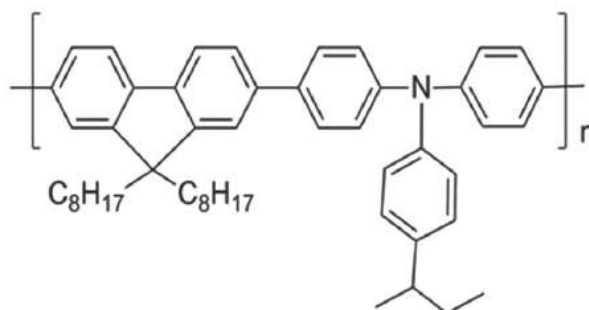
1.20 pav. A – politiofeno vienetas, B – polistirensulfonato vienetas [14]

2015 metais Heo ir kt. panaudojo šio tipo polimerą kaip skylių transportinę medžiagą invertuotoje plokščios perovskito struktūros saulės celėje. Gautos charakteristikos buvo gana geros: $V_{oc} = 1,03$ V, $J_{sc} = 20,6$ mA/cm², FF = 0,81, $\eta = 18,1$ %. Didelį našumą ir prietaiso stabilumą šiose celėse galėjo lemti ir tai, jog šioje sistemoje elektronų transportinį vaidmenį atliko fullereno darinys, kuris ne tik pasižymi geresniu laidumu nei TiO₂, bet ir yra stipriai hidrofobiškas, kas gali užtikrinti geresnę perovskito sluoksnio apsaugą nuo drėgmės poveikio [35].

Polifluoreno chromoforą turintys polimerai

2014 metais Yang'o ir kt. publikuotame straipsnyje buvo aprašyti fluoreno fragmentą turintys polimerai, pasižymintys gera perspektyva kaip saulės celių skylių transportinės

medžiagos. Šie mokslininkai susintetino polifluoreno darinį turintį polimerą TFB su papildomomis konjuguotą π jungčių sistemą prailginančiomis ir stipriomis elektronų donorinėmis savybėmis pasižyminčiomis trifenilamino grupėmis (žr. 1.21 pav.).



1.21 pav. TFB junginio struktūra

TFB junginys pasižymėjo geresniu krūvininkų judriu bei šiek šiek didesniu našumu nei palyginimui panaudotas komercinis spiro-OMeTAD junginys. Kitos nustatytos jų charakteristikos pakankamai panašios (žr. 1.4 lentelę). Vis dėlto šio junginio laidumo gerinimui buvo naudojami priedai, kurie, kaip jau buvo minėta, yra vengtini saulės celių gamyboje dėl daromos žalos prietaisui [50].

1.4 lentelė. TFB ir spiro-OMeTAD junginių charakteristikos [50]

Junginys	μ (krūvininkų judris), $\text{cmV}^{-1}\text{s}^{-1}$	V_{oc} , V	J_{sc} , mAcm^{-2}	FF	η , %
TFB	$1 \cdot 10^{-2}$	0,96	17,5	0,65	10,92
Spiro-OMeTAD	$2 \cdot 10^{-5}$	0,93	16,7	0,63	9,78

1.8. Literatūrinės apžvalgos apibendrinimas

Remiantis išnagrinėta literatūra, galima teigti, jog perovskitinės saulės celės šiuo metu yra tiriamos potencialios ekologiškos elektros energijos gavimo sistemos. Lyginant su kitomis saulės celių rūšimis, pirmenybė perovskitinėms saulės celėms teikiama dėl gerų našumo perspektyvų, gamybos būdų įvairovės, plataus tiek organinių, tiek neorganinių junginių panaudojimo spektro, kas didina pasirinkimų įvairovę ir suteikia galimybę sumažinti gamybos kainas. Analizuojant skylių transportinių medžiagų charakteristikas, galima matyti, jog pagrindiniai faktoriai, lemiantys perovskitinių saulės celių našumą, yra krūvininkų judris, terminis bei cheminis stabilumas, HOMO energetinio lygmens padėtis bei elektrinis laidumas. Naudojant neorganines skylių transportines medžiagas, geriausias našumas ($\eta = 19,22$ %) buvo pasiektas panaudojus

medžiagą CuSCN. Iš mažų organinių molekulių didžiausias našumas atitenka komerciniam spiro-OMeTAD junginiui ($\eta = 20,8 \%$), o našiausia polimerinė skylių transportinė medžiaga yra PTAA polimeras ($\eta = 20,1 \%$). Lyginant su neorganinėmis medžiagomis, vis didesnis dėmesys skiriamas organinėms mažoms arba polimerinėms molekulėms, nes jas naudojant išvengiama neigiamo poveikio elektrodams, ko išvengti sunku naudojant neorganinius junginius. Atliekant literatūrinę analizę buvo pastebėta, jog mažų organinių molekulių sintezės pasižymi gerais atsikartojamumais ir paprastesniais gryninimais, lyginant su polimerinėmis medžiagomis. Tačiau mažoms molekulėms dažnai reikalingi laidumą gerinantys priedai, kurie yra vengtini dėl žalos prietaisui. Polimerinės medžiagos dažnai pasižymi natūraliai didesniu laidumu, taip pat jas naudojant galima ant perovskito sluoksnio suformuoti itin stabilias, tolygias plėveles. Tolygūs skylių transportinių medžiagų sluoksniai ne tik užtikrina gerą krūvininkų judėjimą, bet ir apsaugo perovskitinį sluoksnį nuo neigiamo aplinkos poveikio ir taip didina prietaiso ilgaamžiškumą.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Aparatūra

Branduolių magnetinis rezonansas (BMR)

Branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektrai užrašyti BrukerAvance III (400 MHz), BrukerAvance III (700 MHz) spektrometrais. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m.d.). Vidiniu standartu naudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.). Junginių spektrinė analizė atlikta deuteriuoto dimetilsulfoksido (DMSO- d_6) tirpaluose.

Ultravioletinė ir regimosios šviesos spektroskopija (UV/RŠ)

Bandinių tirpalų toluene (10^{-4} M) regimosios ir ultravioletinės šviesos spektro srityse sugerties spektrai užrašyti PerkinElmer 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.

Elementinė analizė

Junginių elementinė analizė atlikta ExeterAnalytical CE-440 aparatu.

Jonizacijos potencialo (I_p) nustatymas

I_p nustatomas elektronų fotoemisijos metodu Vilniaus universiteto Kieto kūno elektronikos katedroje. Bandyamas 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 medžiagos tirpalo. Išlieti sluoksniai 1 val. džiovinami 80 °C temperatūroje. Optiniu mikroskopu išmatuojamas transportinio sluoksnio storis, kuris paprastai būna nuo 3 μm iki 10 μm .

Dreifinis skylių judris (μ) 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 $\mu = d^2/U_{0t}$, 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.

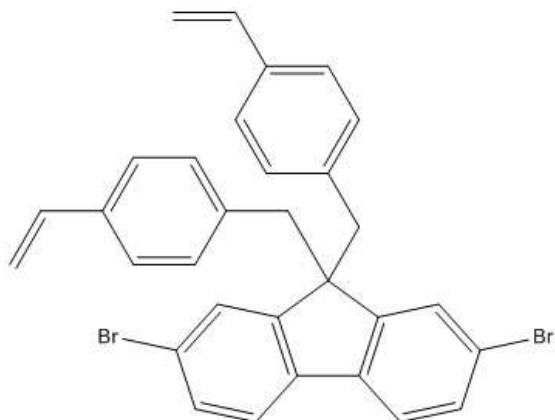
Termogravimetrinė analizė (TGA)

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

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 grynimui buvo naudojamas silikagelis MerckGrade 9385 (porų dydis 60 Å, 230–400 dalelių dydis), pirktas iš "Sigma-Aldrich" kompanijos.

2.3. Eksperimentų aprašymas



2,7-dibrom-9,9-bis(vinilbenzil)-9H-fluorenas (1)

Argono aplinkoje 50 ml dimetilsulfoksido ištirpinama 2,00 g (6,18 mmol) 2,7-dibromfluoreno. Gautas tirpalas argonuojamas 30 minučių. Tada sudedama 0,141 g (0,617 mmol) benziltriethylamonio chlorido ir 0,62 ml (50 wt %) NaOH tirpalo. Po to, kai tirpalas tampa tamsiai raudonos spalvos, į reakcijos mišinį įdedama 2,07 g (13,57 mmol) 4-chlormetilstireno. Reakcija vykdoma 12 valandų kambario temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – heksanas-acetonas 4:1) mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnius džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Toliau tirpiklis nudistiliuojamas, o gauti kristalai 10 kartų išplaunami metanoliu. Gauta švelniai gelsvų kristalų išeiga 1,73 g (60,4 %).

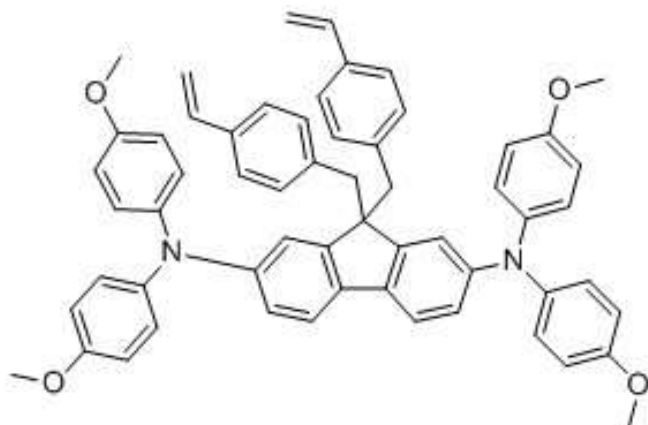
Elementinė analizė:

Apskaičiuota, %: C 66,93; H 4,35; C₃₁H₂₄Br₂ (554,02).

Rasta, %: C 67,12; H 4,28.

¹H BMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 8,11 (s, 2H, (fluoreno 1H ir 8H)); 7,39 (m, 4H, (fluoreno 3H, 4H, 5H, 6H)); 6,99 (d, J = 8,1 Hz, 4H, p-Ph); 6,53 (d, J = 8,1 Hz, 4H, p-Ph); 6,50–6,42 (dd, J = 17,7 Hz, J = 11,1 Hz, 2H, =CH=); 5,62 (d, J = 17,7 Hz, 2H, =CH₂); 5,08 (d, J = 11,1 Hz, 2H, =CH₂); 3,52 (s, 4H, –CH₂–).

¹³C BMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ 150,66; 139,28; 136,92; 136,66; 135,11; 130,57; 130,23; 128,41; 125,41; 122,23; 120,57; 113,97; 58,28; 44,25.



N², N², N⁷, N⁷ -tetrakis-(4-metoksifenil)-9,9-bis(4-vinilbenzil)-9H-fluoren-2,7-diaminas
(HTM1)

Argono aplinkoje 25 ml bevandeniame toluene ištirpinama 0,500 g (0,899 mmol) junginio **1** ir 0,455 g (1,99 mmol) bis(4-metoksifenil)amino. Gautas tirpalas argonuojamas 20 minučių. Tada sudedama 0,0203 g (0,0904 mmol) paladžio (II) acetato ir 0,0546 g (0,270 mmol) fosforo tri-*tret*-butilfosfino ir argonuojama 10 minučių. Subėrus 0,263 g (2,34 mmol) kalio *tret*-butoksido, dar argonuojama kelias minutes. Reakcija vykdoma 24 valandas virimo temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – heksanas-tetrahidrofuranas 4:1) mišinys papildomas per celitą, praplaunant tetrahidrofuranu. Gautas organinis tirpalas ekstrahuojamas etilacetatu. Organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Toliau tirpiklis nudistiljuojamas, o gauta liekana valoma chromatografiškai (eliuentas – heksanas-tetrahidrofuranas 22:3). Gauta derva ištirpinama 2 ml tetrahidrofurano ir intensyviai maišant išpilama į 40 ml metanolio. Iškritę balti amorfiniai milteliai nufiltruojami bei praplaunami kelis kartus metanolio. Produkto **HTM1** išeiga 0,488 g (63,7 %).

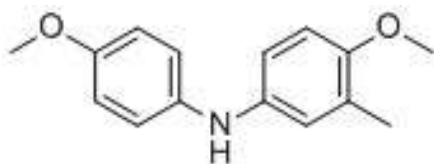
Elementinė analizė:

Apskaičiuota, %: C 83,07; H 6,14; N 3,28; C₅₉H₅₂N₂O₄ (852,39)

Rasta, %: C 82,90; H 6,20; N 3,11.

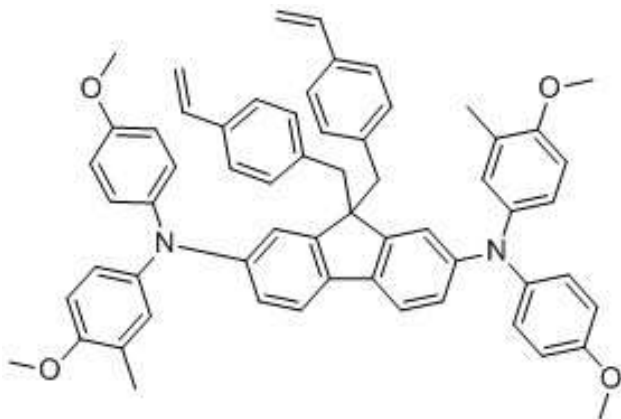
¹H BMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,24 (s, 2H, (*fluoreno 1H ir 8H*)); 7,16 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, (*fluoreno 3H ir 6H*)); 7,08 (d, *J* = 7,8 Hz, 4H, *p-Ph*); 6,97 (m, 16H, Ar); 6,70 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, (*fluoreno 4H ir 5H*)); 6,57 (m, 6H (*p-Ph ir -CH=*)); 5,71 (d, *J* = 17,7 Hz, 2H, =CH₂); 5,15 (d, *J* = 11,0 Hz, 2H, =CH₂); 3,76 (s, 12H, -O-CH₃); 3,19 (s, 4H, -CH₂-).

^{13}C BMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ 155,34; 149,63; 146,82; 141,78; 137,44; 136,90; 135,34; 135,05; 130,66; 125,32; 125,26; 123,04; 120,31; 120,24; 115,26; 113,83; 57,37; 55,74; 44,72.



4-metoksi-N-(4-metoksifenil)-3-metilanilinas (3)

Argono aplinkoje sumaišoma 9 ml bevandenio dioksano ir 3,04 μl distiliuoto vandens. Argonuojama 20 minučių. Užkaitinus iki 80 $^{\circ}\text{C}$ į mišinį sudedami 0,01 g (0,0445 mmol) paladžio (II) acetato ir 0,0604 g (0,127 mmol) XPhos. Mišinys argonuojamas 1,5 minutės, per kurias jis tampa tamsiai raudonos spalvos. Kol reakcijos reakcijos temperatūra keliama iki 110 $^{\circ}\text{C}$, sudedama 1,25 g (10,15 mmol) *para*-anizidino, 1,70 g (8,46 mmol) 4-brom-2-metilanizolo ir 1,14 g (11,92 mmol) natrio *tret*-butoksido. Reakcija vykdoma 110 $^{\circ}\text{C}$ inertinėje aplinkoje 1 valandą. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – heksanas-acetonas 4:1) mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na_2SO_4 . Tirpiklis nudistiliuojamas, o produktas gryninimas chromatografiškai (eliuentas – heksanas-tetrahidrofuranas 24:1). Gautų šviesiai pilkų kristalų masė 1,66 g (80,5 %). Produkto **3** spektrinės bei elementinės analizės duomenys atitinka literatūroje [51] nurodytus duomenis.



***N*²,*N*⁷-bis(4-metoksi-3-metilfenil)-*N*²,*N*⁷-bis(4-metoksifenil)-9,9-bis(4-vinilbenzil)-9H-fluoren-2,7-diaminas (HTM2)**

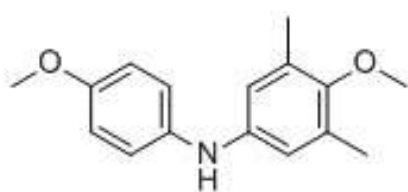
Argono aplinkoje 25 ml bevandeniame toluene ištirpinama 0,500 g (0,899 mmol) junginio **1** ir 0,483 g (1,99 mmol) junginio **3**. Gautas tirpalas argonuojamas 20 minučių. Tada sudedama 0,0203 g (0,0904 mmol) paladžio (II) acetato ir 0,0546 g (0,270 mmol) fosforo tri-*tret*-butilfosfino ir argonuojama 10 minučių. Subėrus 0,263 g (2,34 mmol) kalio *tret*-butoksido, dar argonuojama kelias minutes. Reakcija vykdoma 24 valandas virimo temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – heksanas-tetrahidrofuranas 22:3) mišinys prapilamas per celitą, praplaunant tetrahidrofuranu. Gautas organinis tirpalas ekstrahuojamas etilacetatu. Organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Toliau tirpiklis nudistiliuojamas, o gauta liekana valoma chromatografiškai (eliuentas – heksanas-tetrahidrofuras 22:3). Gauta derva ištirpinama 3 ml tetrahidrofurano ir intensyviai maišant išpilama į 80 ml etanolio. Iškritę balti amorfiniai milteliai nufiltruojami bei praplaunami kelis kartus etanolio. Produkto **HTM2** išeiga 0,372 g (47,0 %).

Elementinė analizė:

Apskaičiuota, %: C 83,15; H 6,41; N 3,18; C₆₁H₅₆N₂O₄ (880,42).

Rasta, %: C 82,69; H 6,43; N 3,42.

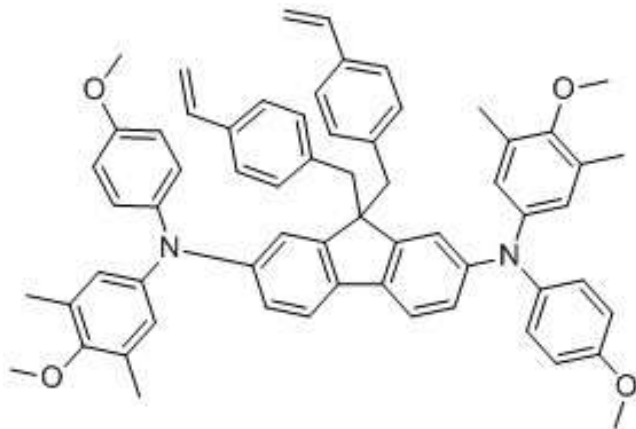
¹H BMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,25 (s, 2H, (*fluoreno 1H ir 8H*)); 7,20–6,48 (m, 28H, Ar); 5,69 (d, J = 17,6 Hz, 2H, CH₂=); 5,14 (d, J = 10,9 Hz, 2H, CH₂=); 3,79 (s, 6H, –O–CH₃); 3,76 (s, 6H, –O–CH₃); 3,19 (s, 4H, –CH₂–); 2,13 (s, 6H, –CH₃).



4-metoksi-N-(4-metoksifenil)-3,5-dimetilanilinas (5)

Argono aplinkoje sumaišoma 9 ml bevandens dioksano ir 3,04 μl distiliuoto vandens. Argonuojama 20 minučių. Užkaitinus iki 80 °C į mišinį sudedami 0,01 g (0,0445 mmol) paladžio (II) acetato ir 0,0604 g (0,127 mmol) XPhos. Mišinys argonuojamas 1,5 minutės, per kurias jis tampa tamsiai raudonos spalvos. Kol reakcijos temperatūra keliama iki 110 °C, sudedama 1,25 g (10,15 mmol) *para*-anizidino, 1,70 g (8,46 mmol) 4-brom-2,6-dimetilanizolo ir 1,14 g (11,92 mmol) natrio *tret*-butoksido. Reakcija vykdoma 110 °C inertinėje aplinkoje 1 valandą. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – heksanas-acetonas 4:1) mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Tirpiklis

nudistilijuojamas, o produktas gryninimas chromatografiškai (eliuentas – heksanas-tetrahidrofuranas 24:1). Gautų šviesiai pilkų kristalų masė 1,64 g (73,0 %). Produkto **5** spektrinės bei elementinės analizės duomenys atitinka literatūroje [52] nurodytus duomenis.



N²,N⁷-bis(4-metoksi-3,5-dimetilfenil)-N²,N⁷-bis(4-metoksifenil)-9,9-bis(4-vinilbenzil)-9H-fluoreno-2,7-diaminas (HTM3)

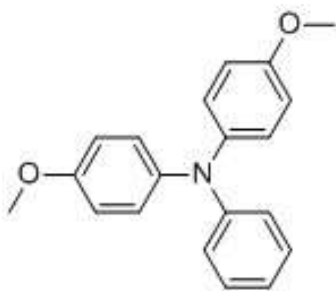
Argono aplinkoje 72 ml bevandeniame toluene ištirpinama 1,42 g (2,55 mmol) junginio **1** ir 1,64 g (6,38 mmol) junginio **5**. Gautas tirpalas argonuojamas 20 minučių. Tada sudedama 0,0575 g (0,256 mmol) paladžio (II) acetato ir 0,154 g (0,762 mmol) fosforo tri-*tert*-butilfosfino ir argonuojama 10 minučių. Subėrus 0,746 g (6,65 mmol) kalio *tert*-butoksido, dar argonuojama kelias minutes. Reakcija vykdoma 24 valandas virimo temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – heksanas-tetrahidrofuranas 22:3) mišinys prapilamas per celitą, praplaunant tetrahidrofuranu. Gautas organinis tirpalas ekstrahuojamas etilacetatu. Organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Toliau tirpiklis nudistilijuojamas, o gauta liekana valoma chromatografiškai (eliuentas – heksanas-tetrahidrofuranas-acetonas 21:1:3). Gauta derva ištirpinama 5 ml tetrahidrofurano ir intensyviai maišant išpilama į 100 ml etanolio. Iškritę balti amorfiniai milteliai nufiltruojami bei praplaunami kelis kartus etanoliumi. Produkto **HTM3** išeiga 1,31 g (56,6 %).

Elementinė analizė:

Apskaičiuota, %: C 83,23; H 6,65; N 3,08; C₆₃H₆₀N₂O₄ (908,46).

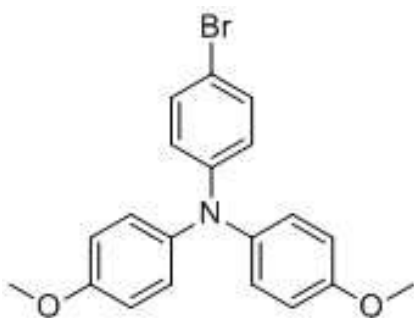
Rasta, %: C 83,85; H 6,43; N 3,20.

¹H BMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,36 (s, 2H, (fluoreno 1H ir 8H)); 7,17–6,57 (m, 26H, Ar); 5,66 (d, *J* = 18,2 Hz, 2H, CH₂=); 5,13 (d, *J* = 10,6 Hz, 2H, CH₂=); 3,77 (s, 6H, –O–CH₃); 3,65 (s, 6H, –O–CH₃); 3,24 (s, 4H, –CH₂–); 2,17 (s, 12H, –CH₃).



4-metoksi-N-(4-metoksifenil)-N-fenilanilinas (7)

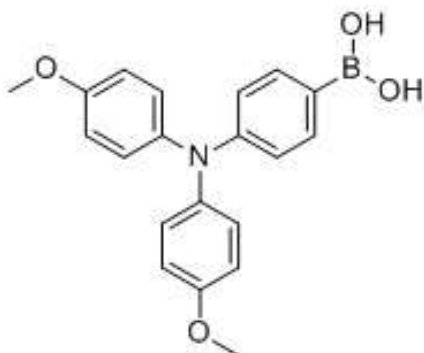
Argono aplinkoje sumaišoma 50 ml bevandenio dioksano ir 0,018 ml distiliuoto vandens. Gautas tirpalas argonuojamas 20 minučių. Pašildžius iki 80 °C į mišinį sudedami 0,056 g (0,249 mmol) paladžio (II) acetato ir 0,308 g (0,750 mmol) SPhos. Mišinys argonuojamas 1,5 minutės, per kurias jis tampa tamsiai raudonos spalvos. Kol reakcijos temperatūra keliamą iki 110 °C, sudedama 1,94 g (20,83 mmol) anilino, 11,70 g (49,99 mmol) 4-jodanizolo ir 6,73 g (70,03 mmol) natrio *tret*-butoksido. Reakcija vykdoma 110 °C inertinėje aplinkoje 1 valandą. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – heksanas-acetonas 4:1) mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Tirpiklis nudistiliuojamas, o produktas sukristalinamas etanolyje. Gautų šviesių kristalų masė 5,84 g (91,8 %). Produkto **7** spektrinės bei elementinės analizės duomenys atitinka literatūroje [53] nurodytus duomenis.



4-brom-N,N-bis(4-metoksifenil)anilinas (8)

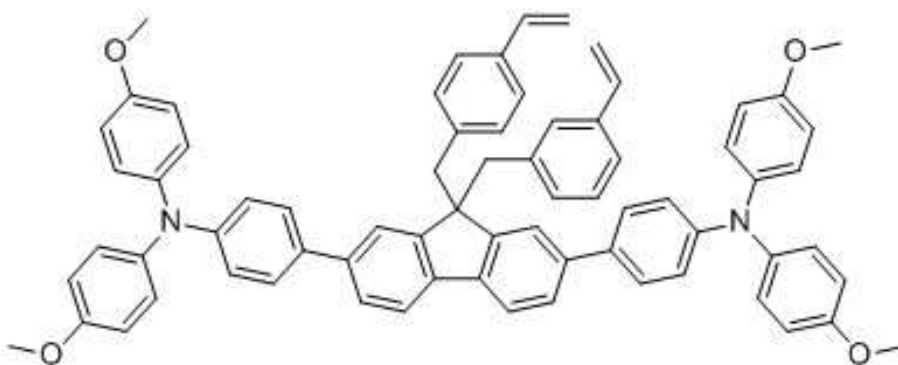
58,35 ml dimetilformamide ištirpinama 5,84 g (19,12 mmol) junginio **7**. Reakcijos kolba įstatoma į ledų vonią. Atskiroj stiklinėj 3,41 g (19,13 mmol) N-bromsukcinimido ištirpdoma 16,85 ml dimetilformamido. Kada junginio **7** tirpalo temperatūra nukrenta <0 °C, į jį lėtai sulašinamas N-bromsukcinimido tirpalas, stebint, kad temperatūra nepakiltų >0 °C. Toliau reakcija vykdoma 3 valandas kambario temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – heksanas-acetonas 24:1) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Nudistilivus tirpiklį, gaunami švarūs šviesūs kristalai, kurių

išeiga 7,10 g (96,9 %). Produkto **8** spektrinės analizės duomenys atitinka literatūroje [54] nurodytus duomenis.



(4-(bis(4-metoksifenil)amino)fenil)borono rūgštis (9)

Argono aplinkoje 7,10 g (18,53 mmol) junginio **8** ištirpinama 24,0 ml bevandenio tetrahidrofurano. Į gautą tirpalą, atšaldytą iki $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, lėtai sulašinama 8,85 ml 2,5 M butillicio tirpalo, stebint, kad temperatūra nepakiltų aukščiau $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sulašinus butillicio tirpalą reakcijos mišinys maišomas 1 valandą minėtoje temperatūroje. Tada sulašinama 2,53 ml trimetilborato ir reakcijos mišinys maišomas 2 valandas kambario temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – heksanas-acetonas 18:7) į mišinį įpilama 45 ml distiliuoto vandens ir lašinamas 6 M HCl tirpalas tol, kol mišinio terpė tampa stipriai rūgšti. Mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na_2SO_4 . Tirpiklis nudistilijuojamas, o produktas valomas chromatografiškai (eliuentas – heksanas-acetonas 9:1). Gautų šviesių kristalų masė 0,978 g (15,1 %). Produkto **9** spektrinės bei elementinės analizės duomenys atitinka literatūroje [55] nurodytus duomenis.



4,4'-(9-(3-vinilbenzil)-9-(4-vinilbenzil)-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(N,N-bis(4-metoksifenil)anilinas) (HTM4)

0,858 g (2,46 mmol) junginio **9** ir 0,271 g (1,23 mmol) junginio **1** ištirpdoma 8,6 ml bevandenio tetrahidrofurano ir 4,3 ml bevandenio tolueno mišinyje ir sumaišoma su 5,16 ml 2N K₂CO₃. Gautas tirpalas argonuojamas 30 minučių. Tada sudedama 0,063 g (0,0545 mmol) Pd(PPh₃)₄ ir dar 15 minučių argonuojama. Po to mišinys užvirinamas ir minėtoje temperatūroje reakcija vykdoma 3 valandas. Reakcijai pasibaigus (TLC eliuentas – heksanas-acetonas 18:7) mišinys prapilamas per celitą, praplaunant tetrahidrofuranu. Gautas organinis tirpalas ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Toliau tirpiklis nudistilijuojamas, o gautas produktas valomas chromatografiškai (eliuentas – heksanas-tetrahidrofuranas 22:3). Gauta derva ištirpinama 1,7 ml tetrahidrofurano ir intensyviai maišant išpilama į 36 ml etanolio. Iškritę geltoni amorfiniai milteliai nufiltruojami ir kelis kartus praplaunami etanolio. Produkto **HTM4** išeiga 0,346 g (28,4%).

Elementinė analizė:

Apskaičiuota, %: C 84,83; H 6,02; N 2,79; C₇₁H₆₀N₂O₄ (1004,46).

Rasta, %: , C 84,98; H 5,87; N 2,89.

¹H BMR (400 MHz, DMSO - d₆) δ 7,98 (s, 2H, (*fluoreno1H* ir *8H*)); 7,64 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, *p-Ph*); 7,44 (s, 4H, Ar); 7,08 (d, *J* = 8,8 Hz, 8H); 7,01–6,82 (m, 16H, Ar); 6,57 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, *p-Ph*); 6,50–6,30 (dd, *J* = 17,7 Hz, *J* = 11,1 Hz, 2H, –CH=); 5,56 (d, *J* = 17,7 Hz, 2H, =CH₂); 5,03 (d, *J* = 11,1 Hz, 2H, =CH₂); 3,77 (s, 12H, –O–CH₃); 3,55 (s, 4H, –CH₂–).

¹³C BMR (101 MHz, DMSO - d₆) δ 156,17; 149,30; 148,18; 140,65; 139,39; 138,19; 137,74; 136,79; 134,89; 132,84; 130,51; 127,82; 126,96; 126,36; 125,30; 122,53; 120,62; 120,40; 115,45; 113,68; 57,57; 55,74; 44,91.

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Siekiant plačiai taikyti perovskitines saulės celes kaip efektyvų elektros energijos gavimo būdą, labai svarbu užtikrinti gerą šių prietaisų našumą ir stabilumą. Kaip buvo minėta literatūros apžvalgoje, vienas iš esminių celės našumą lemiančių prietaiso komponentų yra skylių transportinių medžiagų sluoksnis. Šiomis dienomis plačiausiai taikomas mažamolekulinis skyles transportuojantis junginys yra spiro-OMeTAD, tačiau, norint naudoti šį junginį, reikalingi laidumą gerinantys priedai, kurie gadina prietaisą ir mažina jo stabilumą. Laidumo problema būdinga ir daugeliui kitų mažamolekulinių organinių junginių. Kita vertus, mažų organinių molekulių sintezės pasižymi gerais atsikartojamumais ir paprastesniu gryninimu, ko negalima pasakyti apie polimerines skylių transportines medžiagas. Vis dėlto daugelis polimerinių medžiagų pasižymi didele perspektyva dėl gerų laidumo savybių, kurios leidžia išvengti prietaiso stabilumui kenkiančių priedų naudojimo. Taip pat jas naudojant galima padengti perovskitą tolygiu, stabiliu polimerinės plėvelės sluoksniu, kuris ne tik užtikrintų nenutraukiamą efektyvų krūvininkų judėjimą, bet ir apsaugotų perovskitą nuo drėgmės poveikio ir taip didintų prietaiso stabilumą ir ilgaamžiškumą.

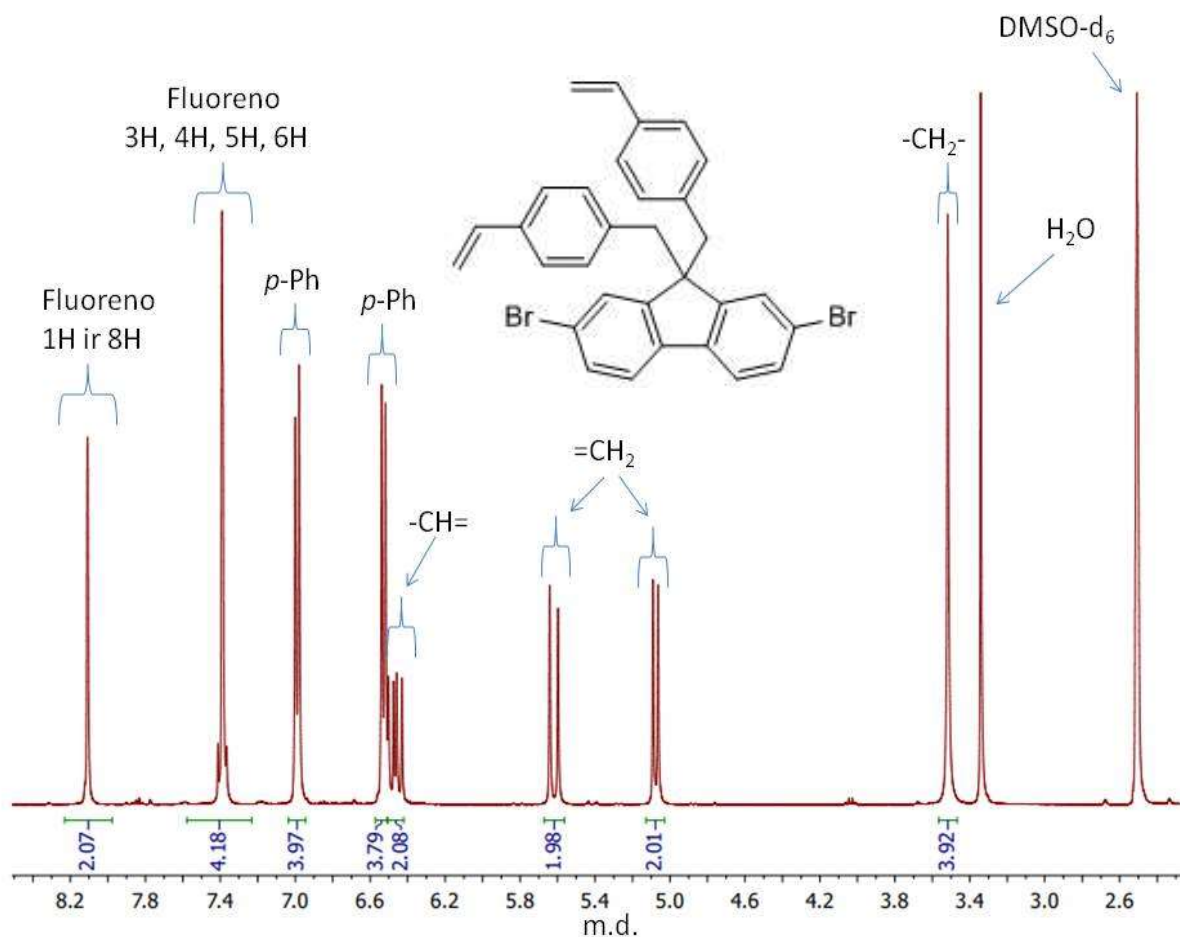
Remiantis minėtais faktoriais ir atsižvelgiant į spiro-OMeTAD struktūrą, šiame darbe buvo susintetintos mažos organinės molekulės, kurių pagrindą sudaro 9H-pakeistas fluorenas. Fluoreno fragmentą turi ir minėtasis spiro-OMeTAD junginys, kas leidžia tikėtis, jog šiame darbe susintetinti fluoreno dariniai kaip mažesni spiro-OMeTAD analogai pasižymės panašiomis arba geresnėmis skylių transportinių medžiagų savybėmis. Prie fluoreno darinių chemiškai aktyvios 9H padėties buvo prijungtos stirilgrupės, kurios esant tam tikrai temperatūrai reaguoja ir sudaro tinklinės struktūros polimerą. Padengus tokiomis molekulėmis perovskito sluoksnį ir įvykdžius polimerizacijos reakciją, galima tikėtis, jog susiformuos tolygi ir vientisa plėvelė.

3.1. Skylių transportinės medžiagos, turinčios vinilgrupes ir difenilaminų fragmentus, sintezė

Pirmiausia iš 2,7-dibromfluoreno ir 4-chlormetilstireno, dalyvaujant benziltriethylamonio chloridui ir NaOH bazei, buvo susintetintas 2,7-dibrom-9,9-bis(vinilbenzil)-9H-fluorenas (**1**), 9H padėtyje turintis dvi nesočias ir galinčias polimerizuotis vinilgrupes.

Susidariusio produkto struktūra patvirtinta ^1H ir ^{13}C spektrų bei elementinės analizės pagalba. Pvz., ^1H (DMSO- d_6) spektro (žr. 3.1 pav.) stipriuose laukuose ties 3,52 m.d. išsidėsčiusios alifatinių $-\text{CH}_2-$ grupių singletas. Dviejų $=\text{CH}_2$ grupių dubletai užfiksuoti ties 5,08 m.d. ($J = 11,1$ Hz) ir 5,62 m.d. ($J = 17,7$ Hz). Ties 6,50–6,42 m.d. matomi dubletų dubletai,

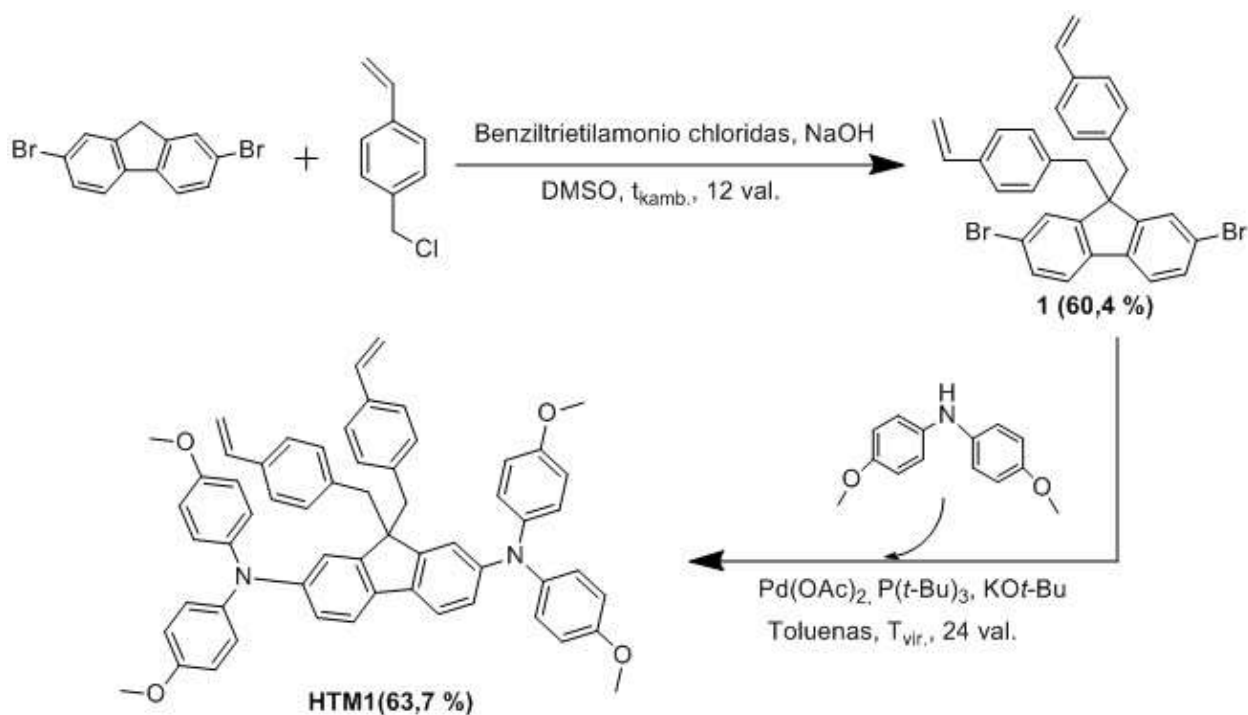
kuriuos duoda dvi $-\text{CH}=\text{}$ grupės, sąveikaujančios su dviem $=\text{CH}_2$ grupės protonais ($J = 17,7 \text{ Hz}$, $J = 11,1 \text{ Hz}$). Keturi *para*-pakeisto benzeno žiedo protonai duoda dubleto signalą ties 6,53 m. d. ($J = 8,1 \text{ Hz}$), o kiti keturi – ties 6,99 m. d. ($J = 8,1 \text{ Hz}$). Ties 7,39 m.d. fiksuojamas multipletų signalas, kuris priskiriamas fluoreno 3H, 4H, 5H, 6H. Singletas, užfiksuotas silpniausiuose laukuose ties 8,11 m.d., priskiriamas dviem fluoreno protonams 1H ir 8H.



3.1 pav. Junginio 1 ^1H BMR spektras (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)

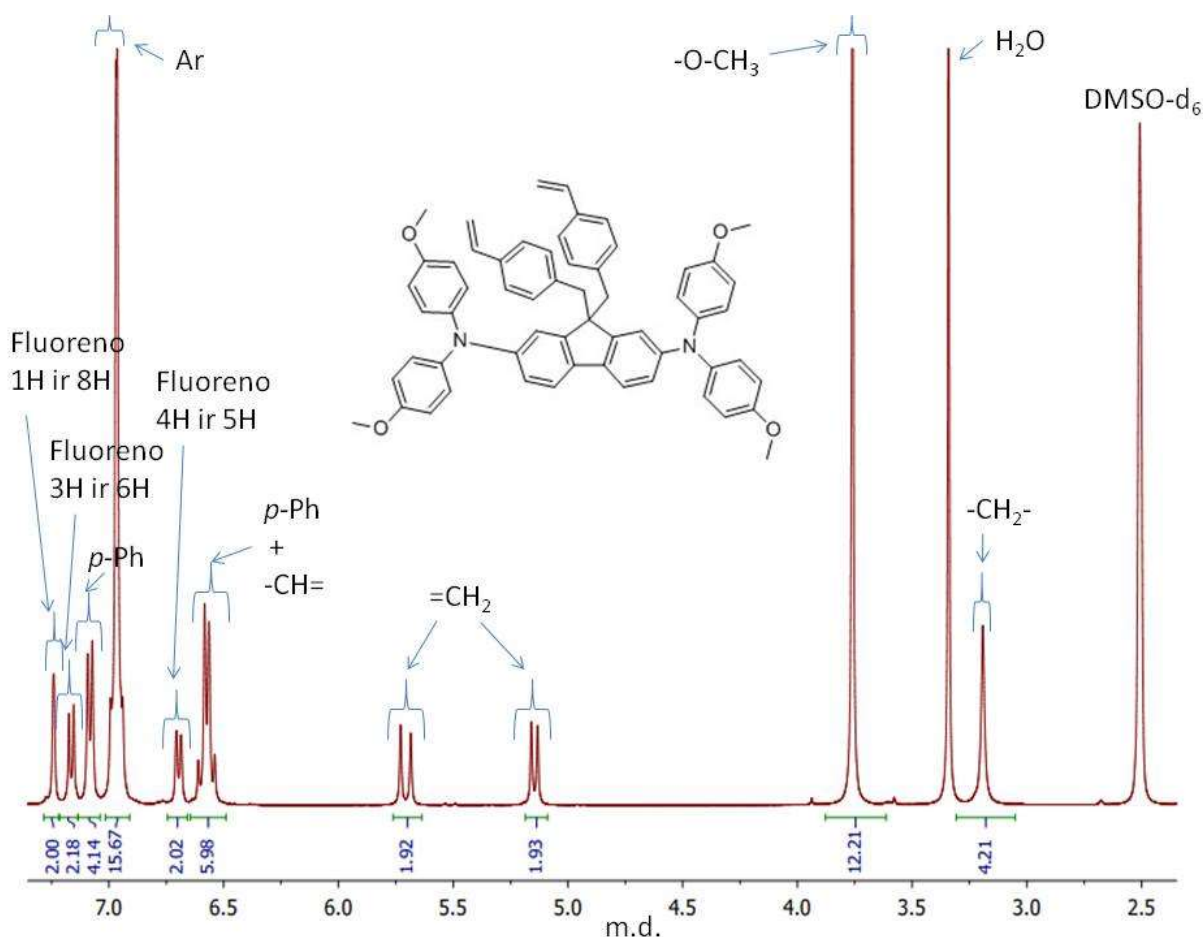
Šis junginys toliau buvo naudojamas tolimesnėse reakcijose su di- ir trifenilaminų dariniais, norint gauti skylių transportines medžiagas.

Pirmasis tikslinis junginys **HTM1** buvo gautas vykdant Pd-katalizuojamą reakciją, kurios metu prekursorius **1** reagavo su bis(4-metoksifenil)aminu (žr. schemą 3.1).



Schema 3.1. Organinio puslaidininkio **HTM1** sintezė

Susintetinto **HTM1** išeiga 63,7 %. Šio junginio struktūra buvo patvirtinta atlikus ^1H ir ^{13}C spektrinę analizę ir elementinę analizę. ^1H (DMSO- d_6) spektro (žr. 3.2 pav.) stipriausiuose laukuose ties 3,19 m.d. užfiksuotas singletas, kuris priskiriamas dviejų $-\text{CH}_2-$ grupių protonams. Dvylikos $-\text{O}-\text{CH}_3$ grupių protonų singletas užfiksuotas ties 3,76 m.d. Du dubletai ties 5,15 m.d. ($J = 11,0$ Hz) ir ties 5,71 m.d. ($J = 17,7$ Hz) priskiriami dviejų $=\text{CH}_2$ grupių protonams. Keturi *para*-pakeisto benzeno žiedų protonai ir du $-\text{CH}=\text{}$ grupių protonai fiksuojami multipletu signalu ties 6,57 m.d. Dubletas ties 6,70 m.d. ($J = 8,1$ Hz) priskiriamas fluoreno $4H$ ir $5H$. Aromatinių žiedų 16 protonų duoda multipletą ties 6,97 m.d. Kitas dubletas ties 7,08 m.d. ($J = 7,8$ Hz) priskiriamas keturiems *para*-pakeistų benzeno žiedų protonams. Fluoreno $3H$ ir $6H$ protonų saveika užfiksuota dubletu ties 7,16 m.d. ($J = 8,1$ Hz). Silpniausiuose laukuose ties 7,24 m.d. užfiksuotas singletas priskiriamas fluoreno $1H$ ir $8H$.

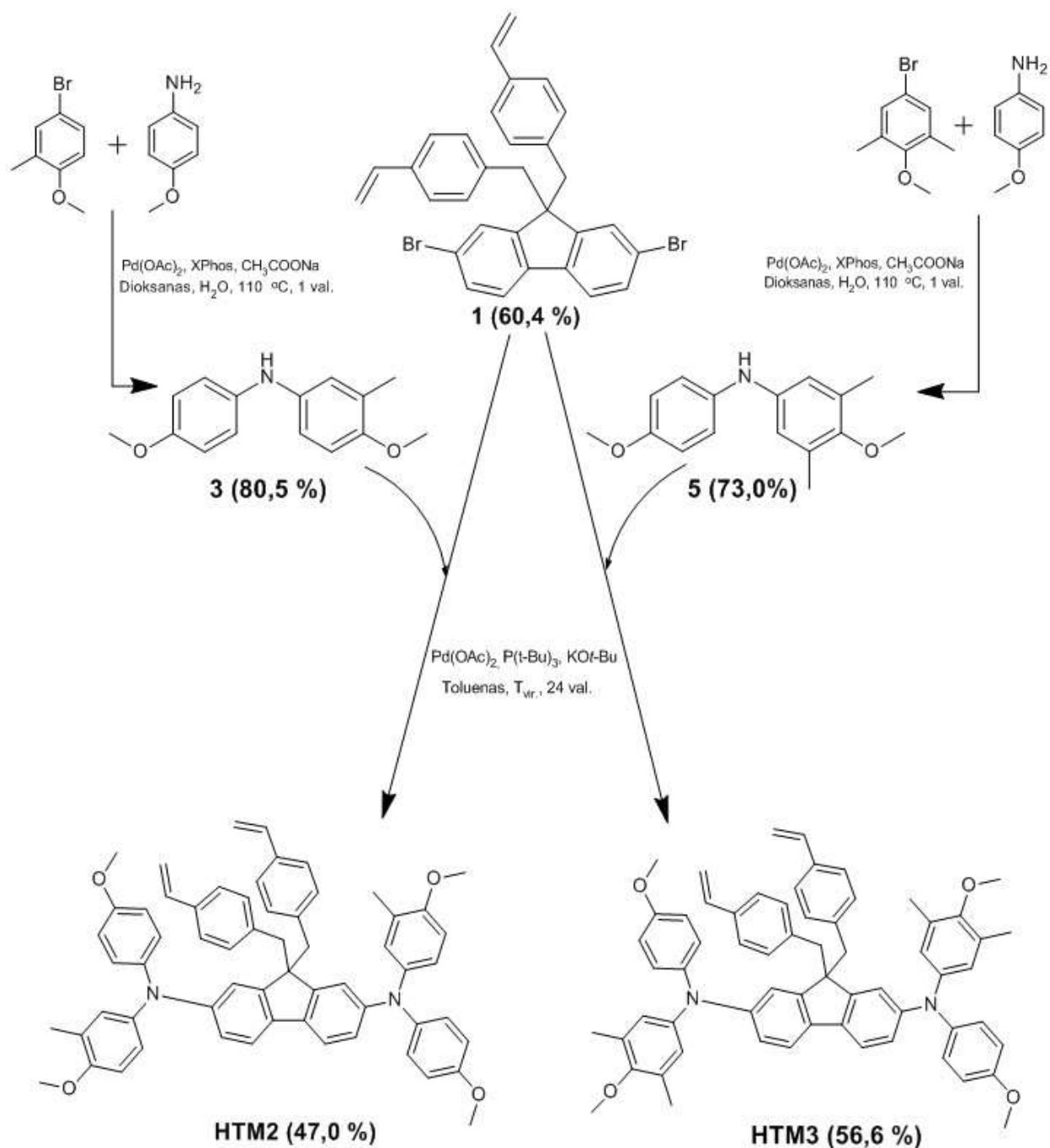


3.2 pav. Organinio puslaidininkio **HTM1** ^1H BMR spektras (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

3.2. Skylių transportinių medžiagų, turinčių vinilgrupės ir difenilaminų su metilgrupėmis grupėmis fragmentus, sintezė

Remiantis literatūra [56], kurioje aprašyta, kad metilpakaitai fenilaminų dariniuose pagerino puslaidininkių krūvininkų dreifinį jūdrį bei padidino amorfinės būsenos stabilumą, buvo susintetinti **HTM1** analogai **HTM2** ir **HTM3**, difenilaminų fragmentuose turintys vieną ar dvi metilgrupes *m*-padėtyse.

Pirmiausia *Buchwald-Hartwig* reakcijų būdu buvo susintetinti difenilaminų dariniai, turintys vieną arba dvi metilgrupes viename difenilamino aromatiniam žiede: 4-metoksi-*N*-(4-metoksifenil)-3-metilanilinas (**3**) ir 4-metoksi-*N*-(4-metoksifenil)-3,5-dimetilanilinas (**5**). Kitame etape, vykdant Pd-katalizuojamas reakcijas, prie junginio **1** prijungiami difenilaminai **3** arba **5** ir gaunami tiksliniai junginiai **HTM2** ir **HTM3**.



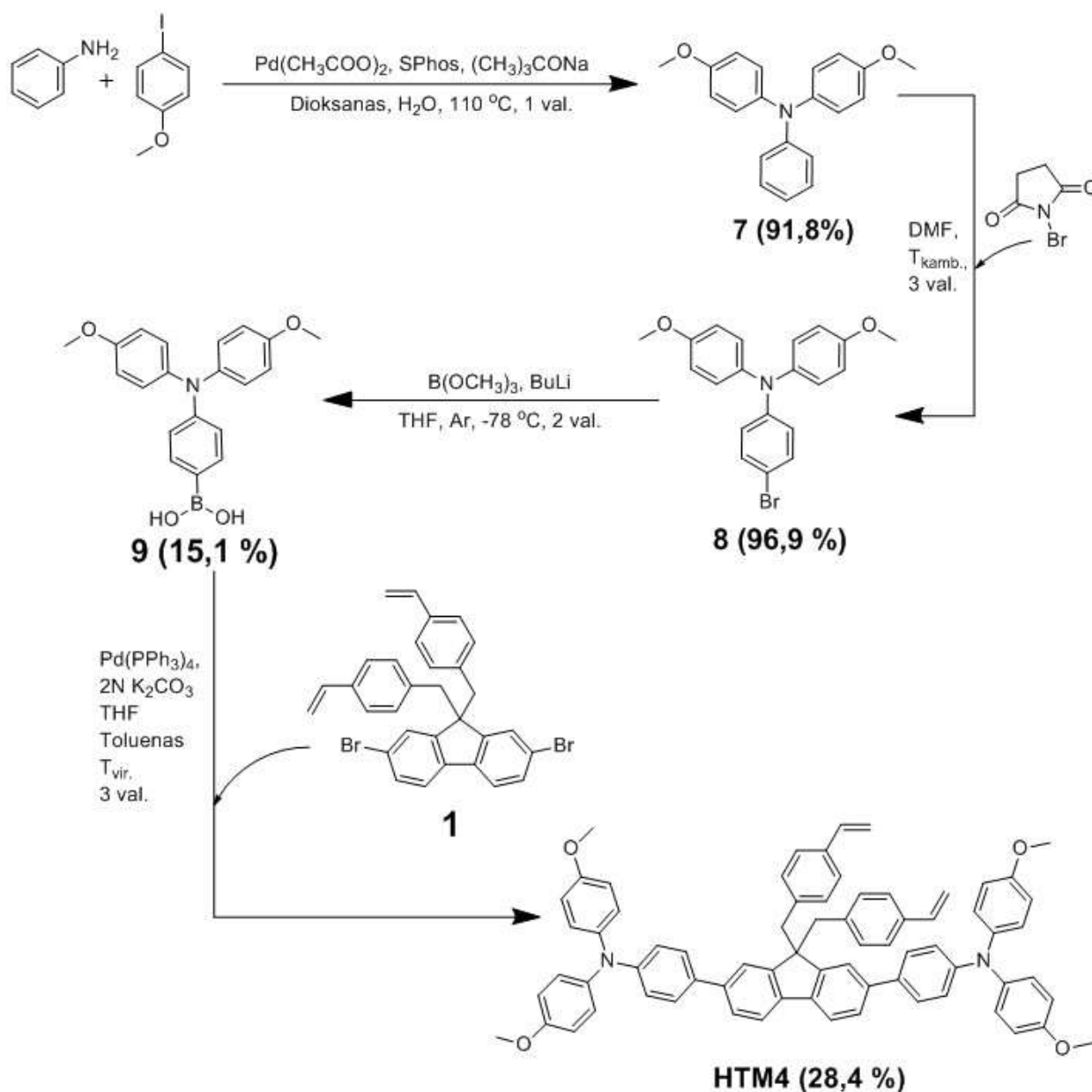
Schema 3.2. Organinių puslaidininkių HTM2 ir HTM3 sintezė

3.3. Skylių transportinės medžiagos, turinčios vinilgrupes ir trifenilaminų fragmentus, sintezė

Tolesniame darbo etape buvo susintetinta skylių transportinė medžiaga, prie kurios molekulės centrinio fragmento (9H-pakeisto fluoreno) yra prijungti trifenilamino dariniai. Pakeitus 3.1. ir 3.2. poskyriuose aprašytus difenilaminus trifenilaminais molekulėje atsiranda du papildomi benzeno žiedai, dėl kurių pailgėja konjuguota π dvigubų jungčių sistema organinio puslaidininkio molekulėje. Trifenilaminai pasižymi stipresnėmis elektronų donorinėmis

savybėmis nei difenilaminai, todėl galima tikėtis geresnių krūvininkų judrių ir kitų puslaidininkių savybių.

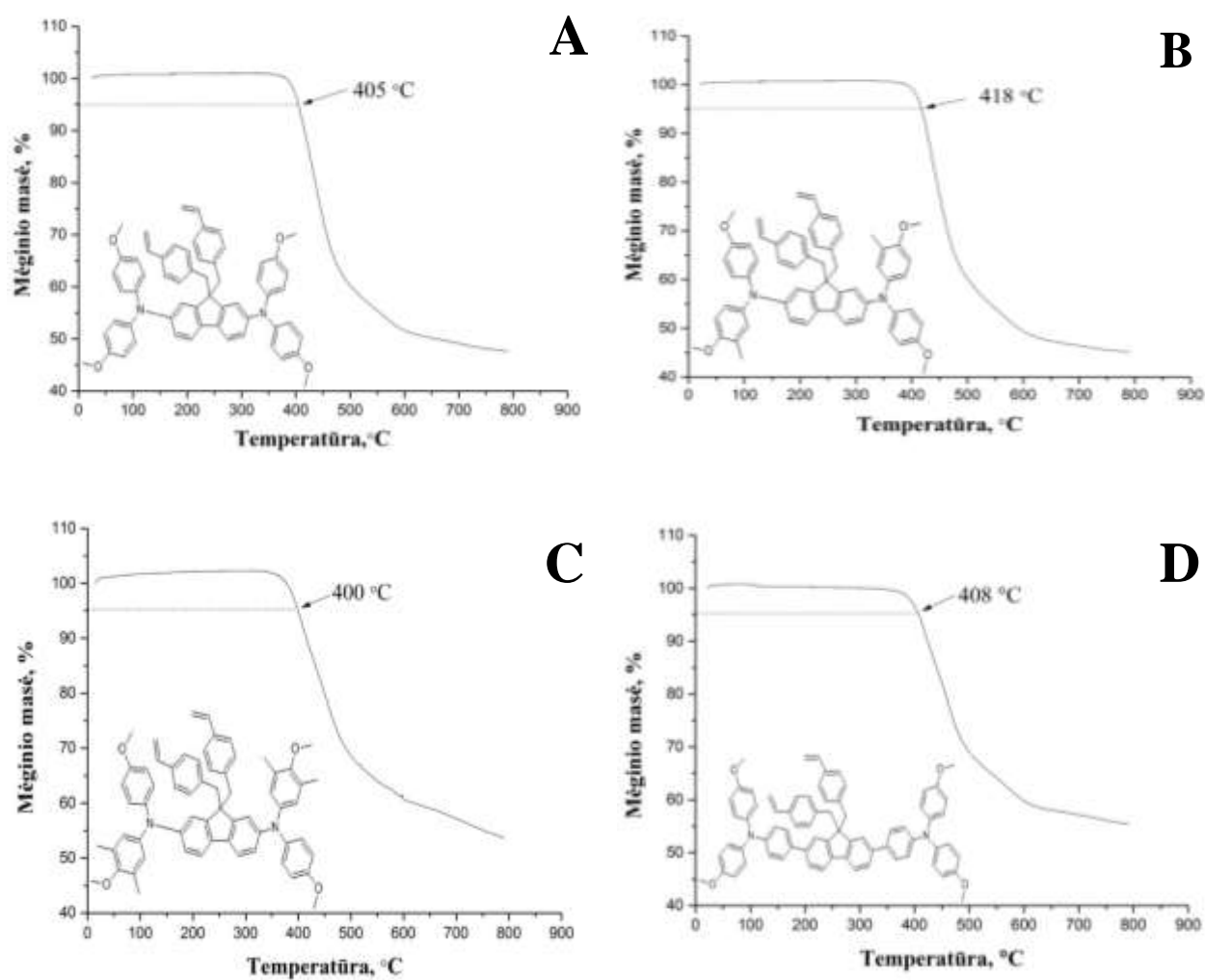
Pirmiausia *Buchwald-Hartwig* reakcijos būdu iš anilino ir *p*-jodanizolo buvo susintetintas trifenilamino darinys 4-metoksi-*N*-(4-metoksifenil)-*N*-fenilaminas (**7**). Tada šį junginį veikiant *N*-bromosukcinimidu buvo gautas jo bromdarinys **8**. Toliau veikiant junginį **8** trimetilboratu, dalyvaujant butilliciuui, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje vykdoma reakcija, kurios metu bromas yra pakeičiamas boro rūgšties grupe. Susintetintas junginys **9**, katalizuojant $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, prijungiamas prie junginio **1** ir taip gaunamas tikslinis junginys **HTM4**, turintis galinčias polimerizuotis vinilgrupes ir po papildomą benzeno žiedą, prijungtą iš abiejų pusių prie fluoreno.



Schema 3.3. Organinio puslaidininkio **HTM4** sintezė

3.4. Junginių HTM1–HTM4 terminės savybės

Norint įvertinti susintetintų junginių terminį stabilumą, kuris yra viena iš esminių skylių transportinėms medžiagoms būtinų savybių, buvo atlikta jų termogravimetrinė analizė (TGA) (žr. 3.3 pav.).



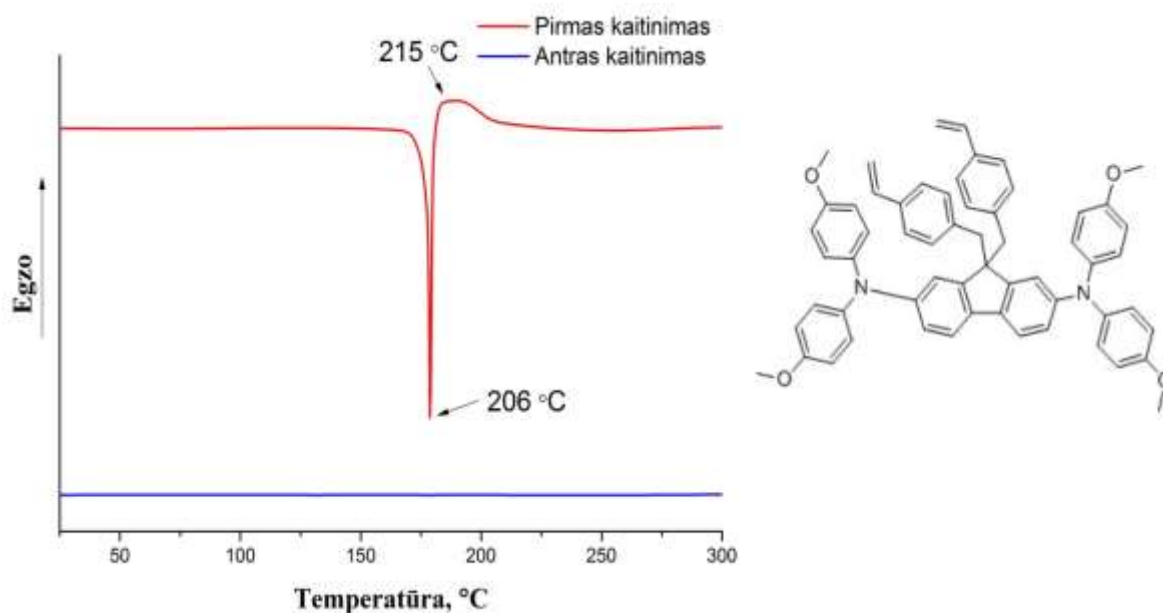
3.3 pav. Puslaidininkių HTM1 (A), HTM2 (B), HTM3 (C) ir HTM4 (D) termogravimetrinė analizė

Termogravimetrinės analizės rezultatai parodė, kad visi junginiai pasižymi labai geru terminiu stabilumu: 5 % masės sumažėjimas HTM1 junginiui užfiksuotas 405 °C temperatūroje, HTM2 – 418 °C, HTM3 – 400 °C ir HTM4 – 408 °C.

Kita labai svarbi skylių transportinių medžiagų savybė yra gebėjimas suformuoti tvirtas ir vientisas amorfinės plėveles. Norint įvertinti, kokioje būsenoje (kristalinėje ar amorfinėje) egzistuoja molekulė, buvo atlikta diferencinės skenuojančios kolorimetrijos (DSK) analizė. Taip

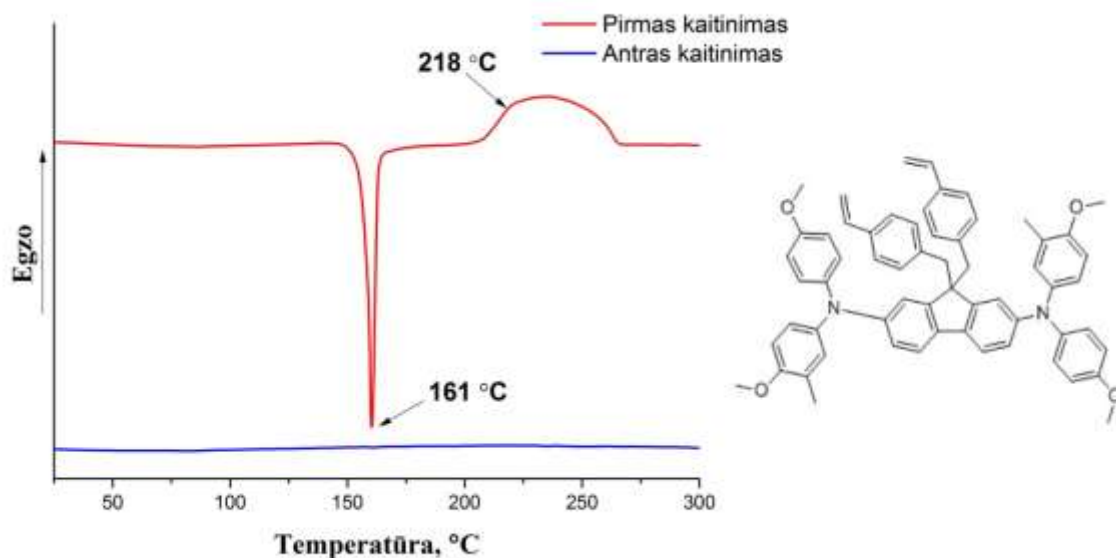
pat šios analizės metu buvo nustatyta, kokioje temperatūroje vyksta polimerizacijos reakcija. DSK kreivės užrašomos argono atmosferoje 10 °C/min kaitinimo-aušinimo režimu.

Puslaidininkio **HTM1** pirmojo kaitinimo termograma (žr. 3.4 pav.) parodė, kad šis junginys lydosi 178 °C ir polimerizuoja 185 °C temperatūroje. Antrojo kaitinimo metu jokie faziniai virsmai neužfiksuoti, kas rodo, jog pirmojo kaitinimo metu pilnai įvyko polimerizacijos reakcija. Deja, susidariusio polimero stiklėjimo temperatūros nustatyti nepavyko.



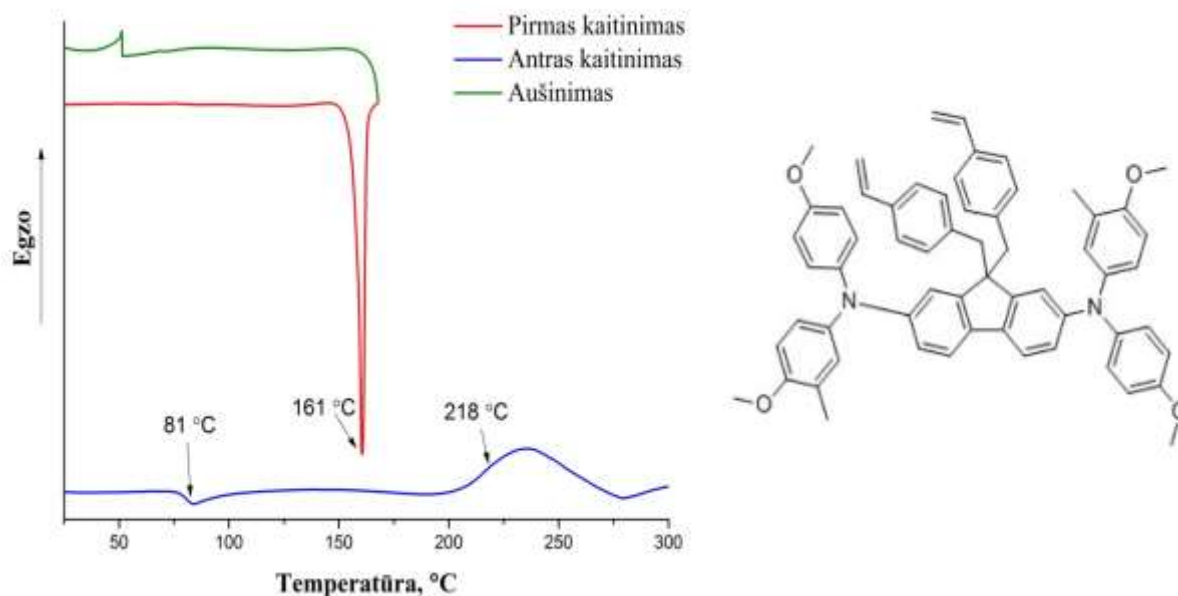
3.4 pav. Puslaidininkio **HTM1** termograma

Atlikus puslaidininkio **HTM2** terminę analizę (žr. 3.5 pav.) paaiškėjo, jog molekulėje, difenilamino fragmente turinčioje metilgrupę *m*-padėtyje, junginio lydymosi temperatūra sumažėja iki 161 °C, o polimerizacijos temperatūra pakyla iki 218 °C.



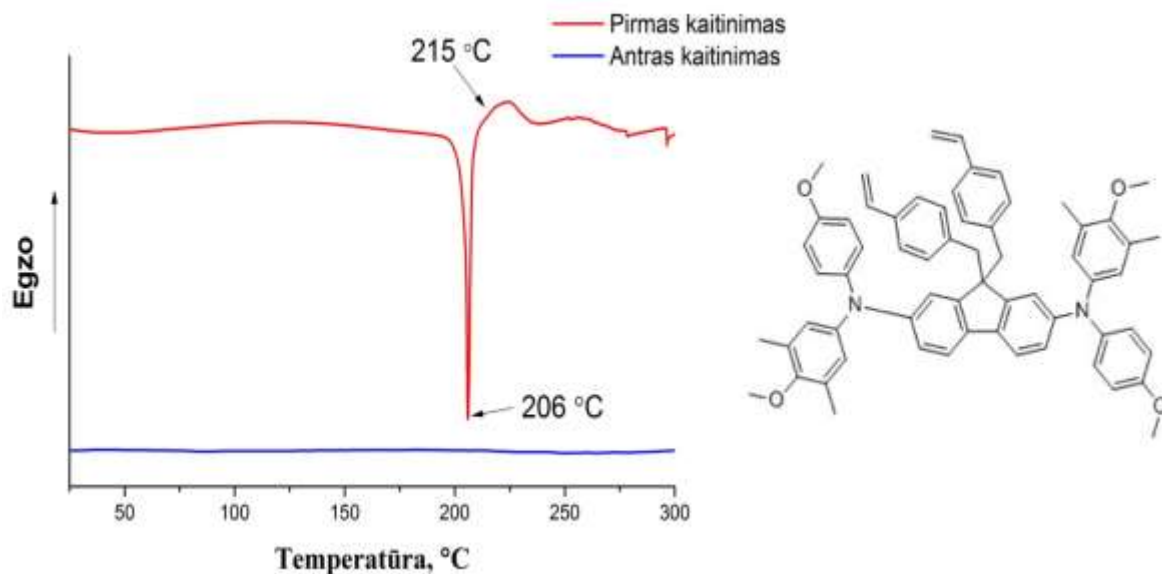
3.5 pav. Puslaidininkio **HTM2** pirmoji termograma

Norint išsiaiškinti, ar **HTM2** junginys yra ne tik kristalinės, bet ir amorfinės būsenos, buvo pakartota DSK analizė, kurios pirmo kaitinimo metu junginys buvo kaitinamas tik iki 168 °C (žr. 3.6 pav.). Tai buvo padaryta tam, kad pirmo kaitinimo metu junginys išsilydytų, bet nesusipolimerizuotų. Aušinimo metu neužfiksuotas egzoterminis pikas, tai reiškia, kad medžiaga nesusikristalino. Antro kaitinimo metu pavyko užfiksuoti stiklėjimo temperatūrą ties 81 °C, kas įtikinamai demonstruoja, jog junginys yra amorfinės būsenos. Užfiksuota polimerizacijos temperatūra (218 °C) yra kiek didesnė nei **HTM1**.



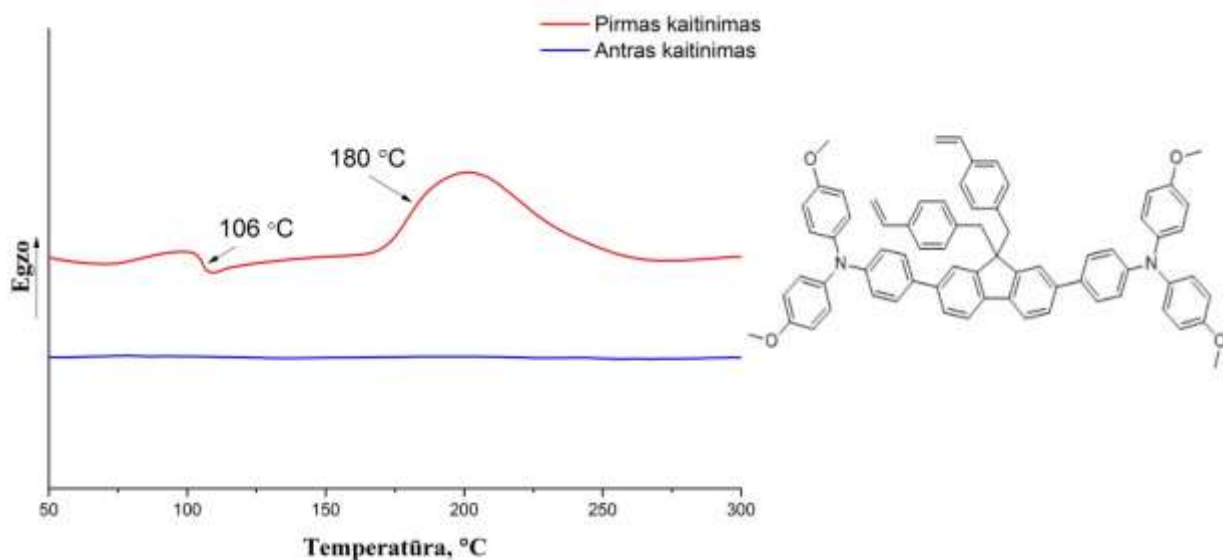
3.6 pav. Puslaidininkio **HTM2** antroji termograma

Junginiui **HTM3**, kuris turi po dvi metilgrupes difenilamino aromatinio žiedo *m*-padėtyse, užfiksuota lydymosi temperatūra 206 °C, kuri yra aukščiausia lyginant su **HTM1** ir **HTM2** junginiais (žr. 3.7 pav.). Polimerizacijos temperatūra (215 °C) beveik sutampa su **HTM2** polimerizacijos temperatūra (218 °C).



3.7 pav. Puslaidininkio **HTM3** termograma

Įdomu tai, kad **HTM4**, kurio struktūroje, lyginant su **HTM1–HTM3** puslaidininkiais, yra du papildomi benzeno žiedai, yra tik amorfinės būsenos. Taip galima spręsti todėl, kad pirmojo kaitinimo metu užfiksuojama stiklėjimo temperatūra ties 106 °C. Ties 180 °C užfiksuota polimerizacijos temperatūra, kuri yra žemiausia, lyginant su **HTM1–HTM3** junginių polimerizacijos temperatūromis (žr. 3.8 pav.).

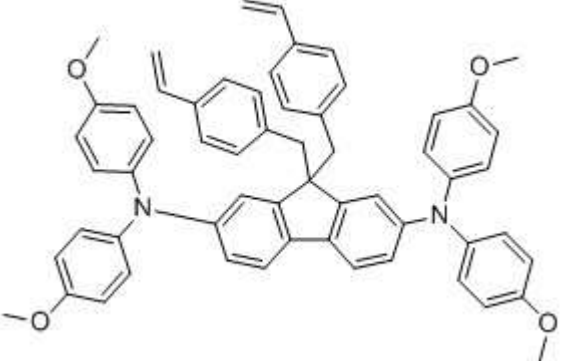
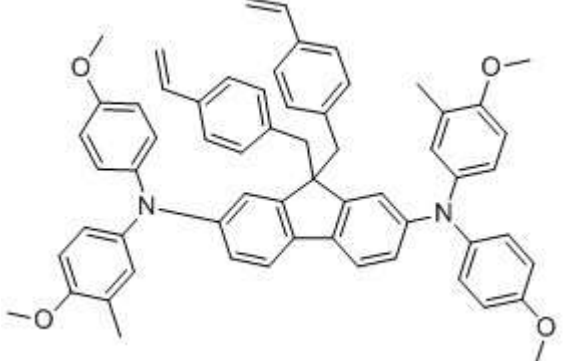
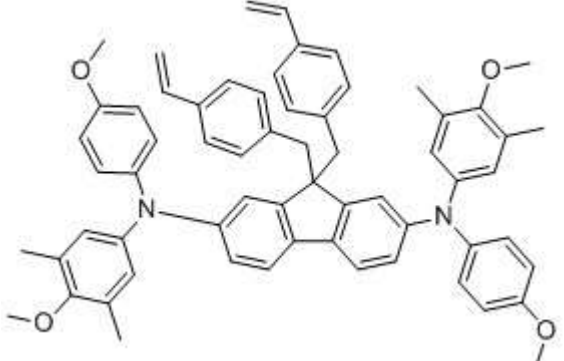


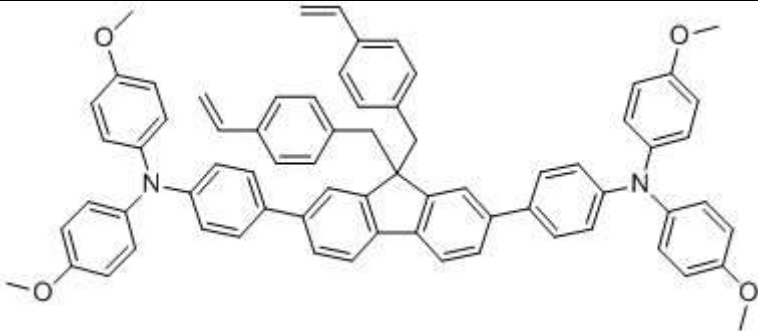
3.8 pav. Puslaidininkio **HTM4** termograma

Atlikus junginių terminę analizę paaiškėjo, jog junginys **HTM1** lydosi 179 °C ir polimerizuojasi 185 °C temperatūroje. **HTM2** atveju, kai dvejuose difenilamino žieduose yra po vieną metilgrupę, lydymosi temperatūra sumažėja iki 161 °C, o polimezacija vyksta aukštesnėje (220 °C) temperatūroje. Šiam junginiui pavyko užfiksuoti ir stiklėjimo temperatūrą 81 °C ir tai įtikinamai demonstruoja, kad jis yra amorfinės būsenos. Junginys **HTM3**, turintis po dvi metilgrupes dvejuose aromatinuose žieduose, lydosi aukštesnėje temperatūroje 206 °C, o polimerizuojasi šiek tiek žemesnėje 215 °C. Labai įdomūs rezultatai buvo gauti junginio **HTM4**, kurio struktūroje, lyginant su minėtais junginiais, yra du papildomi benzeno žiedai, atveju. Šiam junginiui neužfiksuota lydymosi temperatūra, o tik stiklėjimo temperatūra 106 °C, kas labai svarbu puslaidininkio filmojinėms savybėms. Taip pat čia užfiksuota polimerizacijos temperatūra 180 °C, kuri yra žemiausia, lyginant su kitais junginiais **HTM1–HTM3**.

Junginių terminės analizės rezultatai pateikti 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Junginių HTM1, HTM2, HTM3 ir HTM4 terminės savybės

Junginys ir jo struktūra	$T_{\text{lyd.}}$, °C	$T_{\text{stikl.}}$, °C	$T_{\text{polim.}}$, °C	$T_{5\%}$ masės nuostoliai, °C
 <p style="text-align: center;">HTM1</p>	179	–	185	405
 <p style="text-align: center;">HTM2</p>	161	81	220	418
 <p style="text-align: center;">HTM3</p>	206	–	215	400

 <p>HTM4</p>	–	106	180	408
--	---	-----	-----	-----

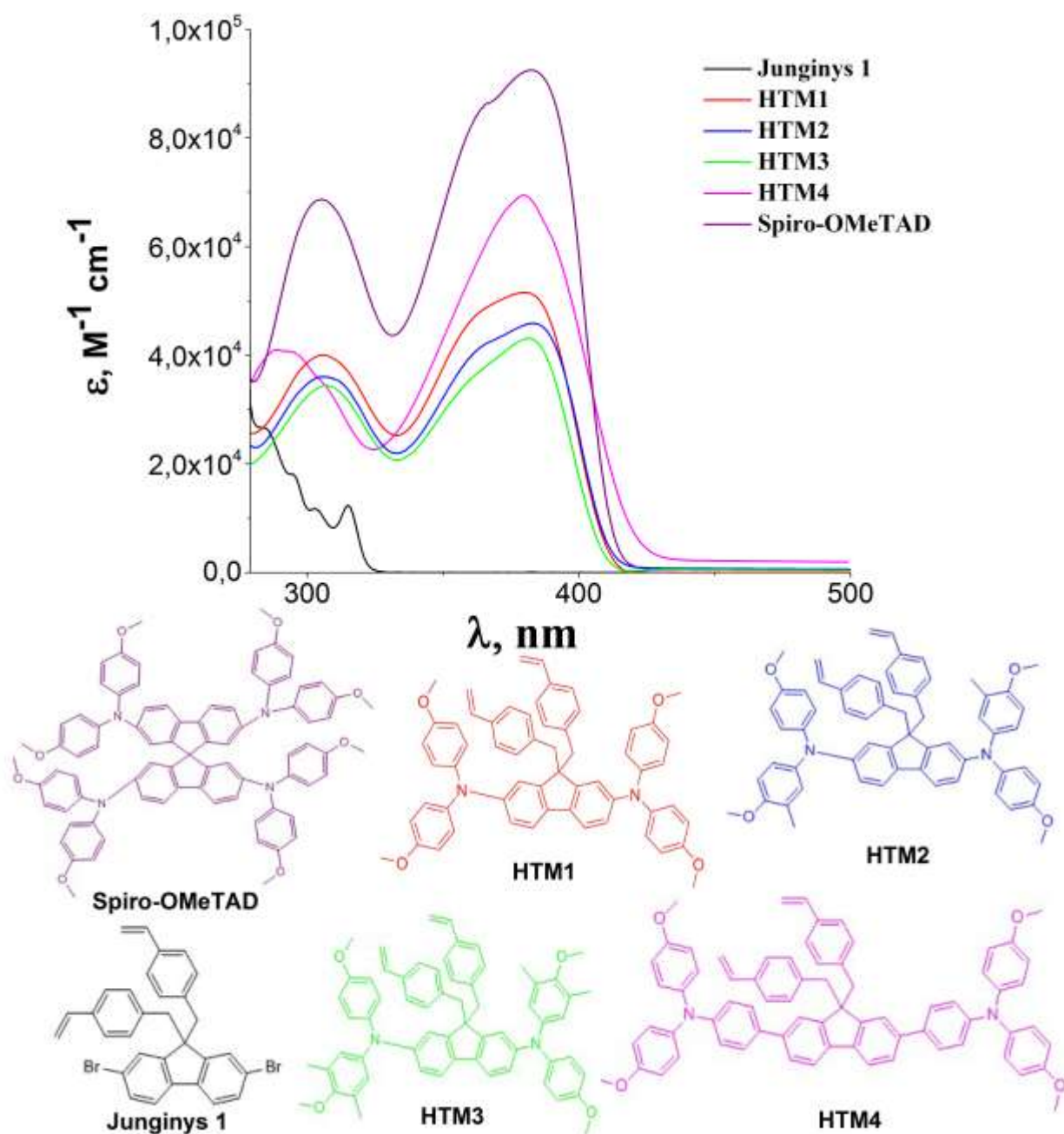
3.5. Junginių HTM1–HTM4 optinės savybės

Skylių transportinių medžiagų krūvių pernešimo sistemose yra labai svarbūs π elektronai. Norint įvertinti π konjuguotos sistemos dydį, buvo užrašyti **HTM1–HTM4** elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrai. Palyginimui pateiktas ir prekursoriaus **1** absorbcijos spektras (žr. 3.9 pav.).

Analizuojant šių junginių absorbcijos spektrus, galima pastebėti, kad junginiai **HTM1–HTM4** 280–450 nm srityje turi po du absorbcijos maksimumus, kurie atsiranda dėl $\pi \rightarrow \pi^*$ valentinių elektronų šuolių molekulėse. Taip pat matoma, kad junginys **1**, kurio fragmentas yra visų **HTM1–HTM4** junginių centrinė šerdis, neturi antrosios absorbcijos juostos. Tai rodo, jog konjuguotų π elektronų sistema **HTM1–HTM4** yra akivaizdžiai didesnė.

Visiems junginiams užfiksuotas absorbcijos maksimumas ties 289–307 nm, kuris priskiriamas benzeno žiedo sričiai. Kitas absorbcijos maksimumas ties 380–383 nm priklauso π konjuguotos sistemos elektronų sugėrimui. 3.9 paveiksle matoma, kad didžiausiu ekstinkcijos koeficientu ($\mathcal{E} = 7,0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) šioje srityje pasižymi junginys **HTM4**, turintis didžiausią π konjuguotą sistemą. Kiek silpnesnė sugertis šioje srityje užfiksuota junginiams **HTM1–HTM3**, kurių konjuguota sistema yra kiek mažesnė.

Junginių optinės savybės pateiktos 3.2 lentelėje.



3.9 pav. Susintetintų junginių UV/RŠ spinduliuotės sugerties spektrai (toluenas, $c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ mm)

3.2 lentelė. Susintetintų junginių optinės savybės

Junginys	λ_{max}^{abs} , nm *	ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$
HTM1	306	$4,0 \cdot 10^4$
	380	$5,2 \cdot 10^4$
HTM2	307	$3,6 \cdot 10^4$
	383	$4,6 \cdot 10^4$
HTM3	307	$3,4 \cdot 10^4$

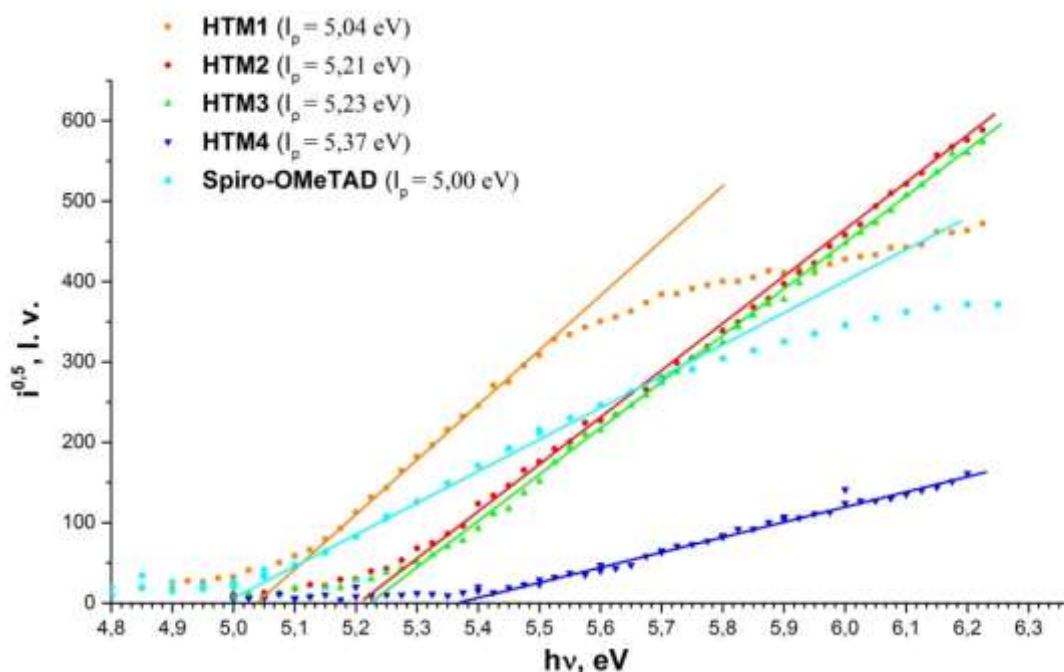
	383	$4,3 \cdot 10^4$
HTM4	289	$4,1 \cdot 10^4$
	380	$7,0 \cdot 10^4$
Spiro-OMeTAD	305	$6,9 \cdot 10^4$
	382	$9,2 \cdot 10^4$

* UV sugerties spektrai užrašyti iš tolueno tirpalų, $c = 10^{-4}$ mol/l.

Apibendrinant 3.2 lentelėje pateiktus duomenis, galima teigti, jog susintetintų puslaidininkių **HTM1–HTM2** optinės savybės yra labai panašios. Tai galima paaiškinti dideliu šių junginių struktūriniu panašumu: lyginant su **HTM1**, **HTM2** savo struktūroje turi po vieną metilgrupę difenilamino aromatiniam žiede, **HTM3** – dvi metilgrupes. **HTM4**, prie kurio centrinės fluoreno fragmento prijungti trifenilaminų pakaitai, π konjuguota sistema yra didesnė nei **HTM1–HTM3**, todėl, esant 380–383 nm bangos ilgiui, stebima kur kas stipresnė šviesos sugertis nei minėtų junginių.

3.6. Junginių **HTM1–HTM4** fotoelektrinės savybės

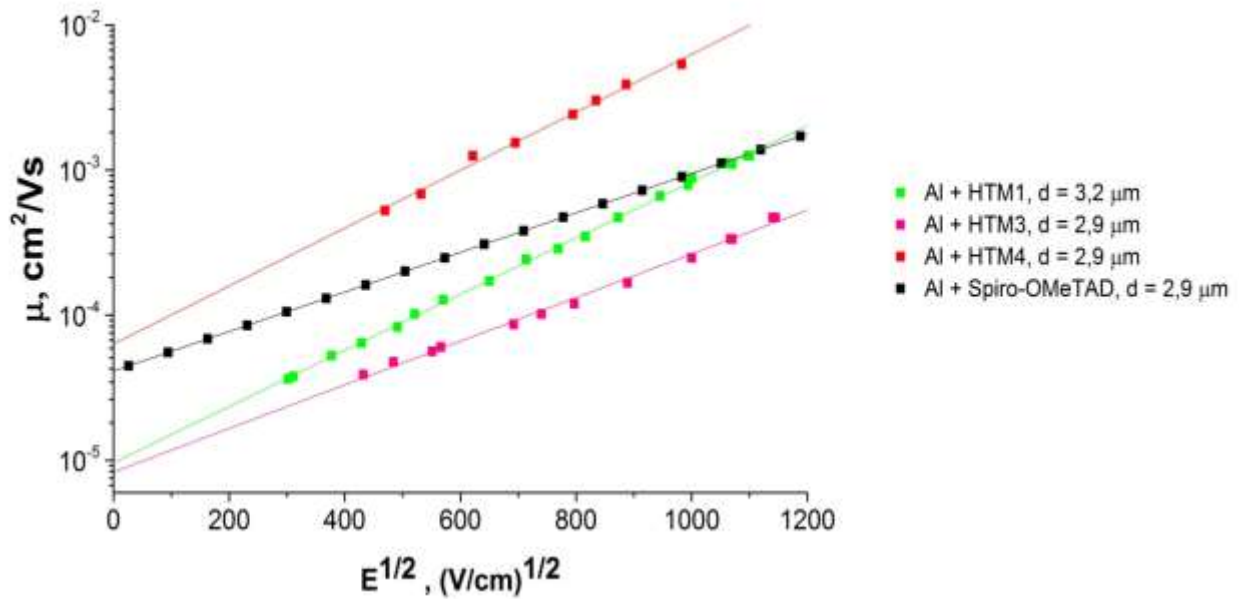
Norint pritaikyti puslaidininkius perovskitinėms saulės celėms, vienas iš svarbiausių dalykų, į kuriuos reikia atsižvelgti, yra puslaidininkių medžiagų HOMO lygmuo. Tam, kad būtų užtikrintas nenutrūkstamas krūvininkų transportas, pageidautina HOMO lygmens vertė yra tarp 5,0 eV iki 5,4 eV (kiek aukštesnės energetinės padėties nei perovskito HOMO lygmuo). Junginių **HTM1–HTM4** jonizacijos potencialų (I_p)¹ vertės buvo nustatytos iš elektronų fotoemisijos ore spektrų (žr. 3.10 pav.). Rezultatai pateikti 3.3 lentelėje.



3.10 pav. Junginių **HTM1–HTM4** elektronų fotoemisijos ore spektrai

Susintetintuose puslaidininkiuose **HTM1–HTM4** I_p vertės yra intervale nuo 5,04 eV iki 5,37 eV. Pagal 3.3 lentelėje pateiktus duomenis, matoma, kad žemiausiu jonizacijos potencialu (5,04 eV) pasižymėjo metilgrupių neturintis junginys **HTM1**. Potencialas padidėjo **HTM2** atveju (5,21 eV), kai molekulėje difenilamino fragmente yra viena metilgrupė, ir **HTM3** atveju (5,23 eV), kai yra dvi metilgrupės. Aukščiausia jonizacijos potencialo vertė (5,37 eV) nustatyta **HTM4** junginiui, kuris turi papildomus du benzeno žiedus, pailginančius konjuguotą π dvigubų jungčių sistemą molekulėje. Atsižvelgiant į puslaidininkių **HTM1–HTM4** jonizacijos potencialo rezultatus, galima konstatuoti, jog visi šie junginiai yra tinkami teigiamų krūvininkų pernašai perovskitinėse saulės celėse.

Kserografiniu laiko lėkio metodu buvo išmatuoti puslaidininkių **HTM1**, **HTM2** ir **HTM4** krūvininkų dreifiniai judriai $(\mu)^2$. Matavimų duomenys pateikti 3.3 lentelėje.



3.11 pav. Junginių HTM1, HTM3 ir HTM4 dreifinių judrių priklausomybė nuo elektros lauko

3.3 lentelė. Junginių HTM1–HTM4 elektrinės savybės

Junginys	I_p , eV	$\mu(E = 0\text{V/cm})$, cm^2/Vs	$\mu(E = 6,4 \cdot 10^5\text{V/cm})$, cm^2/Vs
HTM1	5,04	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
HTM2	5,21	–	–
HTM3	5,23	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
HTM4	5,37	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Spiro-OMeTAD	5,00	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$

¹Jonizacijos potencialo matavimai atlikti Vilniaus universitete, Kieto kūno elektronikos katedroje (E. Kamarauskas)

²Krūvininkų dreifinio judrio matavimai atlikti Vilniaus universitete, Kieto kūno elektronikos katedroje (V. Jankauskas)

Lyginant susintetintus puslaidininkius tarpusavyje, galima konstatuoti, jog tiek esant nuliniam elektrinio lauko stipriui ($E = 0$ V/cm), tiek stipriam elektrinio lauko stipriui ($E = 6,4 \cdot 10^5$ V/cm) geriausiai rezultatus demonstruoja junginys **HTM4**: krūvininkų judris silpnuose laukuose yra $6,3 \cdot 10^{-5}$ cm²/Vs, o stipriuose elektriniuose laukuose – $2,5 \cdot 10^{-3}$ cm²/Vs. Palyginus gautus rezultatus su geriausiai perovskitinėse saulės celėse veikiančios skylių transportinės medžiagos Spiro-MeOTAD dreifiniu judriu, matoma, kad rezultatai yra panašūs, o junginio **HTM4** krūvininkų judris juos netgi lenkia.

Išvados

1. Susintetinti bei charakterizuoti nauji organiniai puslaidininkiai su vinilgrupėmis fluoreno centriniame molekulės fragmente bei šoninėmis dimetoksifenilamino grupėmis.
2. Diferencine skenuojančiaja kalorimetrija nustatyta, kad susintetinti puslaidininkiai **HTM2** ir **HTM4** yra molekuliniai stiklai. Junginys **HTM4** pasižymi tik amorfine būsena. Termogravimetrine analize nustatyta, kad visi puslaidininkiai yra termiškai patvarūs: 5 % masės sumažėjimas stebimas intervale 400–418 °C.
3. Naujų organinių fotopuslaidininkių jonizacijos potencialai (5,04–5,37 eV) yra palankūs konstruoti perovskitines saulės celes.
4. Geriausiu dreifiniu judriu silpnuose ir stipriuose elektriniuose laukuose pasižymi junginys **HTM4**: $\mu (E = 0 \text{ V/cm}) = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu (E = 6,4 \cdot 10^5 \text{ V/cm}) = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Pranešimai konferencijose

K. Paliušytė, M. Daškevičienė, V. Jankauskas, V. Getautis. Teigiamus krūvininkus transportuojančių organinių puslaidininkų su vinilgrupėmis sintezė ir tyrimas. *Chemija ir cheminė technologija: studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga*. Klaipėdos universiteto leidykla, Klaipėda, 2018, p. 146–150. ISBN 979-9955-18-98

Literatūros sąrašas

1. KAUR, N., M. SINGH, D. PATHAK, T. WAGNER ir J. M. NUNZI. Organic materials for photovoltaic applications: Review and mechanism. *Synthetic Metals* [interaktyvus]. 2014, vol. 190, p. 20–26 [žiūrėta 2018-04-05]. Prieiga per doi: [10.1016/j.synthmet.2014.01.022](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.01.022)
2. KAZIM, S., M. K. NAZEERUDDIN, M. GRÄTZEL ir S. AHMAD. Perovskite as light harvester: A game changer in photovoltaics. *Angewandte Chemie - International Edition* [interaktyvus]. 2014, vol. 53(11), p. 2812–2824 [žiūrėta 2018-04-05]. Prieiga per doi: [10.1002/anie.201308719](https://doi.org/10.1002/anie.201308719)
3. MOHAMMAD BAGHER, A., M. MAHMOUD ABADI VAHID ir M. MOHSEN. Types of Solar Cells and Application. *American Journal of Optics and Photonics* [interaktyvus]. 2015, vol. 3(5), p. 94 [žiūrėta 2018-04-05]. Prieiga per doi: [10.11648/j.ajop.20150305.17](https://doi.org/10.11648/j.ajop.20150305.17)
4. KUMAR, C., V., G. SFYRI, D. RAPTIS, E. STATHATOS ir P. LIANOS. Perovskite solar cell with low cost Cu-phthalocyanine as hole transporting material. *RSC Advances* [interaktyvus]. 2015, vol. 5(5), p. 3786–3791 [žiūrėta 2018-04-07]. Prieiga per doi: [10.1039/C4RA14321C](https://doi.org/10.1039/C4RA14321C)
5. HEEGER, A. J. 25th anniversary article: Bulk heterojunction solar cells: Understanding the mechanism of operation. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2014, vol. 26(1), p. 10–28 [žiūrėta 2018-04-07]. Prieiga per doi: [10.1002/adma.201304373](https://doi.org/10.1002/adma.201304373)
6. MOULE, A. J., L. CHANG, C. THAMBIDURAI, R. VIDU ir P. STROEVE. Hybrid solar cells: basic principles and the role of ligands. *Journal of Materials Chemistry* [interaktyvus]. 2012, vol. 22(6), p. 2351–2368 [žiūrėta 2018-04-06]. Prieiga per doi: [10.1039/C1JM14829J](https://doi.org/10.1039/C1JM14829J)
7. WERNER, J., B. NIESEN ir C. BALLIF. Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells: Marriage of Convenience or True Love Story? – An Overview. *Advanced Materials Interfaces* [interaktyvus]. 2018, vol. 5(1), p. 1–19 [žiūrėta 2018-04-10]. Prieiga per doi: [10.1002/admi.201700731](https://doi.org/10.1002/admi.201700731)
8. MOHAMMAD BAGHER, A. Comparison of Organic Solar Cells and Inorganic Solar Cells. *International Journal of Renewable and Sustainable Energy* [interaktyvus]. 2014, vol. 3(3), p. 53 [žiūrėta 2018-04-10]. Prieiga per doi: [10.11648/j.ijrse.20140303.12](https://doi.org/10.11648/j.ijrse.20140303.12)
9. RANABHAT, K., L. PATRIKKEEV, A. ANTAL'ENVA-REVINA, K. ANDRIANOV, V. LAPSHINSKY ir E. SOFRONOVA. An introduction to solar cell technology. *Istrazivanja i projektovanja za privredu* [interaktyvus]. 2016, vol. 14(4), p. 481–491 [žiūrėta 2018-04-12]. Prieiga per doi: [10.5937/jaes14-10879](https://doi.org/10.5937/jaes14-10879)
10. KUMERASAN, P., S. VEGIRAJU, Y. EZHUMALAI, S. L. YAU, C. KIM, W. H. LEE ir

- M. C. CHEN. Fused-thiophene based materials for organic photovoltaics and dye-sensitized solar cells. *Polymers* [interaktyvus]. 2014, vol. (10), p. 264–2669 [žiūrėta 2018-04-15]. Prieiga per doi: [10.3390/polym6102645](https://doi.org/10.3390/polym6102645)
11. JASIM, K. E. *Dye sensitised solar cells-working principles, challenges and opportunities, Solar Cells - Dye-Sensitized Devices* [interaktyvus]. 2007, p. 171–204 [žiūrėta 2018-04-15]. ISBN 978-953-307-735-2.
 12. GONG, J., K. SUMATHY, Q. QIAO ir Z. ZHOU. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. 2016, vol. 68 (10) p. 234–246 [žiūrėta 2018-04-15]. Prieiga per doi: [10.1016/j.rser.2016.09.097](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097)
 13. ZHOU, D., T. ZHOU, Y. TIAN, X. ZHU ir Y. TU. Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives. *Journal of Nanomaterials* [interaktyvus]. 2017, vol 2018, p. 1–15 [žiūrėta 2018-04-08]. Prieiga per doi: [10.1155/2018/8148072](https://doi.org/10.1155/2018/8148072)
 14. KRISHNA, A. ir A. C. GRIMSDALE. Hole transporting materials for mesoscopic perovskite solar cells – towards a rational design. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2017, vol. 5(32), p. 16446–16466 [žiūrėta 2018-04-17]. Prieiga per doi: [10.1039/C7TA01258F](https://doi.org/10.1039/C7TA01258F)
 15. ETGAR, L., P. GAO, Z. XUE, Q. PENG, A. CHANDIRAN, B. LIU, M. NAZEERUDDIN ir M. GRÄTZEL. Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells. *Journal of the American Chemical Society* [interaktyvus]. 2012, vol. 134(42), p. 17396–17399 [žiūrėta 2018-04-17]. Prieiga per doi: [10.1021/ja307789s](https://doi.org/10.1021/ja307789s)
 16. AHMED, M. I., A. HABIB ir S. S. JAVAID. Perovskite Solar Cells: Potentials, Challenges, and Opportunities. *International Journal of Photoenergy* [interaktyvus]. 2015, vol. 2015(10), p. 1-8 [žiūrėta 2018-04-16]. Prieiga per doi: [10.1155/2015/592308](https://doi.org/10.1155/2015/592308)
 17. YANG, W. S., J. H. NOH, N. J. JEON, Y. C. KIM, S. RYU, J. SEO ir S. I. SEOK. High-Performance Photovoltaic Perovskite Layers Fabricated through Intramolecular Exchange. *Science* [interaktyvus]. 2015, vol. 348(6240), p. 1234–1237 [žiūrėta 2018-04-20]. Prieiga per doi: [10.1126/science.aaa9272](https://doi.org/10.1126/science.aaa9272)
 18. TIAZKIS, R., S. PAEK, M., DAŠKEVIČIENĖ, T. MALINAUSKAS, M. SALIBA, J. NEKRASOVAS, V. JANKAUSKAS, S. AHMAD, V. GETAUTIS, M. K. NAZEERUDDIN. Methoxydiphenylaminesubstituted fluorene derivatives as hole transporting materials: Role of molecular interaction on device photovoltaic performance. *Scientific Report* [interaktyvus]. 2017, vol. 7(1), p. 1–9 [žiūrėta 2018-04-18]. Prieiga per doi [10.1038/s41598-017-00271-z](https://doi.org/10.1038/s41598-017-00271-z)
 19. CALIO, L., S. KAZIM, M. GRÄTZEL ir S. AHMAD. Hole-Transport Materials for

- Perovskite Solar Cells. *Angewandte Chemie - International Edition* [interaktyvus]. 2016 vol. 55(47), p. 14522–14545 [žiūrėta 2018-04-18]. Prieiga per doi [10.1002/anie.201601757](https://doi.org/10.1002/anie.201601757)
20. ZHENG, L., Y. H. CHUNG, Y. MA, L. ZHANG, L. XIAO, Z. CHEN, S. WANG , B. QU ir Q. GONG. A hydrophobic hole transporting oligothiophene for planar perovskite solar cells with improved stability. *Chemical Communications* [interaktyvus]. 2014, vol. 50(76), p. 11196–1119 [žiūrėta 2018-04-18]. Prieiga per doi [10.1039/C4CC04680C](https://doi.org/10.1039/C4CC04680C)
 21. IM, J. H., C. R. LEE, J. W. LEE, S. W. PARK ir N. G. PARK. 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell. *Nanoscale* [interaktyvus]. 2011, vol. 3(10), p. 4088 [žiūrėta 2018-04-19]. Prieiga per doi [10.1039/c1nr10867k](https://doi.org/10.1039/c1nr10867k)
 22. YU, Z. ir L. SUN. Recent Progress on Hole-Transporting Materials for Emerging Organometal Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced. Energy Materials* [interaktyvus]. 2011 vol. 5(12), p. 1-17 [žiūrėta 2018-04-20]. Prieiga per doi [10.1002/aenm.201500213](https://doi.org/10.1002/aenm.201500213)
 23. XIAO, M., F. HUANG, W. HUANG, Y. DKHISSI, Y. ZHU, J. ETHERIDGE, A. GRAY - WEALE, U. BACH, Y. B. CHENG ir L. SPICCIA. A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells. *Angewandte Chemie - International Edition* [interaktyvus]. 2014, vol. 53(37), p. 9898–9903 [žiūrėta 2018-04-20]. Prieiga per doi [10.1002/anie.201405334](https://doi.org/10.1002/anie.201405334)
 24. LIU, M., M. B. JOHNSTON ir H. J. SNAITH. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* [interaktyvus]. 2013, vol. 501(7467), p. 395–398 [žiūrėta 2018-04-20]. Prieiga per doi [10.1038/nature12509](https://doi.org/10.1038/nature12509)
 25. HEO, J. H., D. H. SONG, B. R. PATIL ir S. H. IM. Recent Progress of Innovative Perovskite Hybrid Solar Cells. *Israel Journal of Chemistry* [interaktyvus]. 2015 vol. 55(9), p. 966–977 [žiūrėta 2018-04-21]. Prieiga per doi [10.1002/ijch.201500002](https://doi.org/10.1002/ijch.201500002)
 26. JUNG, H. S. ir N. G. PARK. Perovskite solar cells: From materials to devices. *Small* [interaktyvus]. 2015, vol. 11(1), p. 10–25 [žiūrėta 2018-04-21]. Prieiga per doi [10.1002/smll.201402767](https://doi.org/10.1002/smll.201402767)
 27. SALIBA, M., T. MATSUI, J. Y. SEO, K. DOMANSKI, J. P. CORREA - BAENA, M. K. NAZEERUDDIN, S. M. ZAKEERUDDIN, W. TRESS, A. ABATE, A. HAGFELDT ir M. GRÄTZEL. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy and Environmental Science* [interaktyvus]. 2016, vol. 9(6), p. 1989–1997 [žiūrėta 2018-04-21]. Prieiga per doi [10.1039/C5EE03874J](https://doi.org/10.1039/C5EE03874J)
 28. ETGAR, L. Parameters influencing the deposition of methylammonium lead halide iodide in hole conductor free perovskite-based solar cells. *SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology* [interaktyvus]. 2016, vol. 81502(97833193298950), p. 25–32 [žiūrėta per 2018-04-21]. Prieiga per doi [10.1007/978-3-319-32991-8_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-32991-8_4)

29. PELLET, N., G. GREGORI, T. Y. YANG, M. L. NAZEERUDDIN, J. MAIER ir ir M. GRÄTZEL. Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting. *Angewandte Chemie - International Edition* [interaktyvus]. 2014, vol. 53(12), p. 3151–3157 [žiūrėta 2018-04-20]. Prieiga per doi [10.1002/anie.201309361](https://doi.org/10.1002/anie.201309361)
30. SONG, T. B., Q. CHEN, H. ZHOU, C. JIANG, H. H. WANG, Y. MICHAEL JANG, Y. LIU, J. YOU ir Y. YANG. Perovskite solar cells: film formation and properties. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2015, vol. 3(17), p. 9032–9050 [žiūrėta 2018-04-21]. Prieiga per doi [10.1039/C4TA05246C](https://doi.org/10.1039/C4TA05246C)
31. ONO, L. K., M. R. LEYDEN, S. WANG ir Y. QI. Organometal halide perovskite thin films and solar cells by vapor deposition. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2016, vol. 4(18), p. 6693–6713 [žiūrėta 2018-04-21]. Prieiga per doi [10.1039/C5TA08963H](https://doi.org/10.1039/C5TA08963H)
32. CHEN, Q., H. ZHOU, Z. HONG, S. LUO, H. S. DUAN, H. H. WANG, Y. LIU, G. LI ir 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 2018-04-20]. Prieiga per doi [10.1021/ja411509g](https://doi.org/10.1021/ja411509g)
33. YANG, Z. ir W. H. ZHANG. Organolead halide perovskite: A rising player in high-efficiency solar cells. *Chinese Journal of Catalysis* [interaktyvus]. 2014, vol. 35(7), p. 983–988 [žiūrėta 2018-04-09]. Prieiga per doi [10.1016/S1872-2067\(14\)60162-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60162-5)
34. LIU, T., K. CHEN, Q. HU, R. ZHU ir Q. GONG. Inverted Perovskite Solar Cells: Progresses and Perspectives. *Advanced Energy Materials* [interaktyvus]. 2016, vol. 6(17), [žiūrėta 2018-04-22]. Prieiga per doi [10.1002/aenm.201600457](https://doi.org/10.1002/aenm.201600457)
35. HEO, J. H., H. J. HAN, D. KIM, T. K. AHN ir S. H. IM. Hysteresis-less inverted CH₃NH₃PbI₃ planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency. *Energy and Environmental Science* [interaktyvus]. 2015, vol. 8(5), p. 1602–1608 [žiūrėta 2018-04-17]. Prieiga per doi [10.1039/C5EE00120J](https://doi.org/10.1039/C5EE00120J)
36. SHIROTA, Y. ir H. KAHEYAMA. Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices. *Chemical reviews* [interaktyvus]. 2007, vol. 107(4), p. 953–1010 [žiūrėta 2018-04-20]. Prieiga per doi [10.1021/cr050143](https://doi.org/10.1021/cr050143)
37. LIU, J., Y. WU, C. QIN, X. YANG, T. YASUDA, A. ISLAM, K. ZHANG, W. PENG, W. CHEN ir L. HAN. A dopant-free hole-transporting material for efficient and stable perovskite solar cells. *Energy and Environmental Science* [interaktyvus]. 2014, vol. 7(9), p. 2963–2967 [žiūrėta 2018-04-15]. Prieiga per doi [10.1039/C4EE01589D](https://doi.org/10.1039/C4EE01589D)

38. BI, D., W. TRESS, M. I. DAR, P. GAO, L. JINGSHAN, C. RENEVIER, K. SCHENK, A. ABATE, F. GIORDANO, J. P. CORREA - BAENA, J. D. DECOPPET, S. M. ZAKEERUDDIN, M. K. NAZEERUDDIN, M. GRÄTZEL ir A. HAGFELDT. Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites. *Science Advances* [interaktyvus]. 2016, vol. 2(1), p. 1–7 [žiūrėta 2018-04-15]. Prieiga per doi [10.1126/sciadv.1501170](https://doi.org/10.1126/sciadv.1501170)
39. LI, M., Z. K. WANG, Y. G. YANG, Y. HU, S. L. FENG, J. M. WANG, X. Y. GAO ir L. S. LIAO. Copper Salts Doped Spiro-OMeTAD for High-Performance Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* [interaktyvus]. 2016, vol. 6(21), p. 1-8 [žiūrėta 2018-04-19]. Prieiga per doi [10.1002/aenm.201601156](https://doi.org/10.1002/aenm.201601156)
40. GRATIA, P., A. MAGOMEDOV, T. MALINAUSKAS, M. DAŠKEVIČIENĖ, A. ABATE, S. AHMAD, M. GRÄTZEL, V. GETAUTIS ir 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 2018-04-18]. Prieiga per doi [10.1002/anie.201504666](https://doi.org/10.1002/anie.201504666)
41. LI, H., K. FU, A. HAGFELDT, M. GRÄTZEL, S. G. MHAISALKAR ir 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 2018-04-24]. Prieiga per doi [10.1002/anie.201310877](https://doi.org/10.1002/anie.201310877)
42. PETRUS, M. L., T. BEIN, T. J. DINGEMANS ir P. DOCAMPO. A low cost azomethine-based hole transporting material for perovskite photovoltaics. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2015, vol. 3(23), p. 12159–12162 [žiūrėta 2018-04-24]. Prieiga per doi [10.1039/C5TA03046C](https://doi.org/10.1039/C5TA03046C)
43. YUN, J. H., S. PARK, J. H. HEO, H. S. LEE, S. YOON, J. KANG, S. H. IM, H. KIM, W. LEE, B. KIM, M. J. KO, D. S. CHUNG, D. S. CHUNG ir H. J. SON. Enhancement of charge transport properties of small molecule semiconductors by controlling fluorine substitution and effects on photovoltaic properties of organic solar cells and perovskite solar cells. *Chemical Science* [interaktyvus]. 2016, vol. 7(11), p. 6649–6661 [žiūrėta 2018-04-24]. Prieiga per doi [10.1039/C6SC02448C](https://doi.org/10.1039/C6SC02448C)
44. CHRISTIANS, J. A., R. C. M. FUNG ir P. V. KAMAT. An inorganic hole conductor for Organo-lead halide perovskite solar cells. improved hole conductivity with copper iodide. *Journal of the American Chemical Society* [interaktyvus]. 2014, vol. 136(2), p. 758–764 [žiūrėta 2018-04-24]. Prieiga per doi [10.1021/ja411014k](https://doi.org/10.1021/ja411014k)
45. ARORA, N., M. I. DAR, A. HINDERHOFER, N. PELLET, F. SCHREIBER, S.

- M.ZAKEERUDDIN ir M. GRÄTZEL. Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%. *Science* [interaktyvus]. 2017, vol. 358(6364), p. 768–771 [žiūrėta 2018-04-26]. Prieiga per doi [10.1126/science.aam5655](https://doi.org/10.1126/science.aam5655)
46. MARINOVA, N., S. VALERO ir J. L. DELGADO. Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* [interaktyvus]. 2017, vol. 488, p. 373–389 [žiūrėta 2018-04-26]. Prieiga per doi [10.1016/j.jcis.2016.11.021](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.021)
47. KRISHNAMOORTHY, T., F. KUNWU, P. P. BOIX, H. LI, T. M. KOH, W. L. LEONG, S. POWAR, A. GRIMSDALE, M. GRÄTZEL, N. MATHEWS ir 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 2018-04-26]. Prieiga per doi [10.1039/C4TA00486H](https://doi.org/10.1039/C4TA00486H)
48. CHO, K. T., K. RAKSTYS, M. CAVAZZINI, S. ORLANDI, G. POZZI ir M. K. NAZEERUDDIN. Perovskite Solar Cells Employing Molecularly Engineered Zn(II) Phthalocyanines as Hole-transporting Materials. *Nano Energy* [interaktyvus]. 2016, vol. 30, p. 853–857 [žiūrėta 2018-04-26]. Prieiga per doi [10.1016/j.nanoen.2016.09.008](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.008)
49. MATSUI, T., T. MALINAUSKAS, K. DOMANSKI, M. DAŠKEVIČIENĖ, M. STEPONAITIS, P. GRATIA, W. TRESS, J. P. CORREA - BAENA, A. ABATE, A. HAGFELDT, M. GRÄTZEL, M. K. NAZEERUDDIN, V. GETAUTIS ir M. SALIBA. Additive-Free Transparent Triarylamine-Based Polymeric Hole-Transport Materials for Stable Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem* [interaktyvus]. 2016, vol. 9(18), p. 2567–2571 [žiūrėta 2018-04-26]. Prieiga per doi [10.1002/cssc.201600762](https://doi.org/10.1002/cssc.201600762)
50. ZHU, Z., Y. BAI, H. K. H. LEE, C. MU, T. ZHANG, L. ZHANG, J. WANG, H. YAN, S. K. SO ir S. YANG. Polyfluorene derivatives are high-performance organic hole-transporting materials for inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials* [interaktyvus]. 2014, vol. 24(46), p. 7357–7365 [žiūrėta 2018-04-26]. Prieiga per doi [10.1002/adfm.201401557](https://doi.org/10.1002/adfm.201401557)
51. MALINAUSKAS, T., D. TOMKUTĖ - LUKŠIENĖ, R. SENS, M. DAŠKEVIČIENĖ, R. SEND, H. WONNEBERGER, V. JANKAUSKAS, I. BRUDER ir 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 Applied Materials and Interfaces* [interaktyvus]. 2015, vol. 7(21), p. 11107–11116 [žiūrėta 2018-04-26]. Prieiga per doi [10.1021/am5090385](https://doi.org/10.1021/am5090385)
52. BASF SE (DE). *Spiro compounds and their use in organic electronics applications and devices*. Int. CI: H01L 51/00.US 2014/0066656 A1. 2014 03 06. United States Patent and

- Trademark Office [žiūrēta 2018-05-07]. Prieiga per: USPTO Patent Full-text and Image Database.
53. MODHA, S. G., M. V. POPESCU ir M. F. GREANEY. Synthesis of Triarylaminines via Sequential C-N Bond Formation. *Journal of Organic Chemistry* [interaktyvus]. 2017, vol. 82(22), p. 11933–11938 [žiūrēta 2018-04-27]. Prieiga per doi [10.1021/acs.joc.7b01778](https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b01778)
 54. SCHLÜTER, F., K. RIEHEMANN, N. S. KEHR, S. QUICI, C. G. DANILIUC ir F. RIZZO. A highly fluorescent water soluble spirobifluorene dye with a large Stokes shift: synthesis, characterization and bio-applications. *Chemical Communications* [interaktyvus]. 2018, vol. 54, p. 642–645 [žiūrēta 2018-04-26]. Prieiga per doi [10.1039/C7CC08761F](https://doi.org/10.1039/C7CC08761F)
 55. LI, Y., T. TAN, S. WANG, Y. XIAO ir X. LI. Highly solvatochromic fluorescence of anthraquinone dyes based on triphenylamines. *Dyes and Pigments* [interaktyvus]. 2017, vol. 144, p. 262–270 [žiūrēta 2018-04-28]. Prieiga per doi [10.1016/j.dyepig.2017.05.024](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.05.024)
 56. NUKADA, K., K. SATO ir Y. AKASAKI. Substituent Effects on Drift Mobility of Benzidine Series Hole Transport Materials. *Electrophotography* [interaktyvus]. 1991, vol. 30, p. 16–21 [žiūrēta 2018-05-10]. Prieiga per doi [10.11370/isjepj.30.16](https://doi.org/10.11370/isjepj.30.16)

Padėkos

Labiausiai dėkoju savo darbo vadovui prof. dr. **Vytautui Getaučiui** už suteiktą progą ruošti magistro darbo savo mokslinėje grupėje, visokeriopą pagalbą, patarimus, dėmesį ir rūpestį.

Dėkoju dr. **Marytei Daškevičienei** už praktinius patarimus, pagalbą ir pamokymus dirbant laboratorijoje.

Dėkoju dr. **Jūratei Simokaitienei** už atliktus DSK tyrimus.

Dėkoju prof. habil. dr. **Valentui Gaideliui**, dr. **Vygintui Jankauskui** ir **Egidijui Kamarauskui** už atliktus jonizacijos potencialo ir krūvininkų dreifinio judrio matavimus.

Dėkoju dr. **Simonai Urnikaitei**, dokt. **Artiom Magomodov**, **Titui Braukylai**, **Matui Steponaičiui** ir **Ernestui Kasparavičiui** už patarimus, pagalbą, palaikymą ir gerą atmosferą darbo laboratorijoje metu.

