



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Enamino fragmentus turintys bei galintys tinklintis organiniai puslaidininkiai perovskitiniams saulės elementams

Baigiamasis magistro projektas

Deimantė Vaitukaitytė

Projekto autorė

prof. dr. Vytautas Getautis

Vadovas

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Enamino fragmentus turintys bei galintys tinklintis organiniai puslaidininkiai perovskitiniams saulės elementams

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji chemija (kodas 6211CX014 (II pakopa))

Deimantė Vaitukaiytė

Projekto autorė

Prof. dr. Vytautas Getautis

Vadovas

Doc. Birutė Sapijanskaitė

Recenzentė

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Deimantė Vaitukaitytė

Enamino fragmetus turintys bei galintys tinklintis organiniai puslaidininkiai perovskitiniams saulės elementams

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Deimantės Vaitukaitytės, baigiamasis projektas tema „Enamino fragmetus turintys bei galintys tinklintis organiniai puslaidininkiai perovskitiniams saulės elementams“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų 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)

Vaitukaitytė, Deimantė. Enamino fragmentus turintys bei galintys tinklintis organiniai puslaidininkiai perovskitiniams saulės elementams. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Vytautas Getautis; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, chemija.

Reikšminiai žodžiai: *enaminai, tinklinimas, skyles transportuojančios medžiagos, saulės elementas, perovskitas.*

Kaunas, 2019. 61 p.

Santrauka

Žmogaus gyvenimo kokybės užtikrinimą net ir prieš pramonės perversmą stipriai įtakojo energijos prieinamumas. Stipriai išaugęs, besaikis tradicinių energijos šaltinių naudojimas pranašauja energijos išteklių ir aplinkosaugos krizę. Tokia atsinaujinančios energijos rūšis kaip saulės energija yra laikoma daug žadančia, nes Žemę pasiekia neįtikėtinas jos kiekis. Saulės elementai – tai prietaisai, kurie su elektronų donorų ir akceptorų pagalba gali saulės spinduliuotę paversti elektros energija. Šio projekto tikslas – iš anilino ir fluoreno darinių susintetinti efektyvius ir pigius skyles transportuojančius puslaidininkius, galinčius polimerintis vinilgrupėmis *in situ*, bei tinkamus perovskitinių saulės elementų gamybai.

Šio projekto metu buvo susintetinti nauji anilino ir fluoreno dariniai. Atlikus jonizacijos potencialo matavimus nustatyta, kad tikslinių enaminų jonizacijos potencialų vertės (5,11–5,26 eV) yra palankios skylių pernašai perovskitiniuose saulės elementuose. Išmatavus organinių puslaidininkių dreifinius judrius nustatyta, jog geriausia krūvio pernaša ($5,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) pasižymi fluoreno darinys, turintis didžiausią konjuguotą π elektronų sistemą. Kitų junginių dreifiniai judriai yra žemesnės eilės, tačiau jų krūvių pernašos greitis yra pakankamas skylių pernašai perovskitiniuose saulės elementuose.

Atlikus susintetintų junginių terminę analizę paaiškėjo, kad jų terminės polimerizacijos temperatūros yra intervale 190–239 °C, o optimali tinklinimo trukmė šiose temperatūrose – 60 min. Norint sumažinti polimerinio tinklinimo temperatūrą buvo ištirta „tiol-ene“ terminio tinklinimo reakcija, naudojant alifatinį tinklinimo agentą, turintį keturias merkaptogrupes. Šiuo atveju tinklinimas vyksta gana sklandžiai 140–180 °C temperatūroje.

Vaitukaityte, Deimante. Cross-linkable Enamine-Based Organic Photoconductors for Perovskite Solar Cells. Master's Final Degree Project / supervisor prof. dr. Vytautas Getautis; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area: Physical Sciences, chemistry.

Keywords: *enamines, cross-linking, hole transporting materials, solar cell, perovskite.*

Kaunas, 2019. 61 p.

Summary

Even before the industrial evolution the quality of human life was strongly influenced by the availability of energy. The escalated consumption of traditional energy sources is forecasting energy and environmental crisis. Solar energy is considered the most promising alternative to fossil fuels and coal because the Earth receives an incredible amount of solar energy. Solar cells – are devices which with the help of electron donors and acceptors can convert solar rays into electricity. The main goal of this project was to synthesize efficient and cheap hole transporting semiconductors from aniline and fluorene derivatives, containing vinyl groups, which could be *in situ* cross-linked and used for perovskite solar cells.

New enamines from aniline and fluorene derivatives have been synthesized in this work. Ionization potential was measured, and determined values are in 5,11–5,26 eV range, which shows that these compounds can be used as hole transporting materials in perovskite solar cells. Measurements of hole drift mobility were performed and showed that fluorene derivative with the largest conjugated π electron system demonstrates the best drift mobility value of $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Other synthesized semiconductors have lower drift mobilities, but they are also suitable for the application in these devices.

Thermal analysis of new enamines revealed that they were able to polymerize between 190 and 239 °C. Optimal duration of polymerization at these temperatures is 60 min. In order to lower cross-linking temperatures an aliphatic cross-linker containing four thiol groups was used in thiol-ene thermal cross-linking reactions. In this case cross-linking smoothly proceeded at 140–180 °C.

Turinys

Santrumpų sąrašas	7
Įvadas.....	10
1. Literatūros apžvalga	11
1.1. Saulės elementai ir pagrindinės jų charakteristikos.....	11
1.2. Hibridiniai saulės elementai	12
1.2.1. Dažikliais aktyvuojami saulės elementai.....	12
1.2.2. Perovskitiniai saulės elementai.....	13
1.3. Skyles transportuojančios medžiagos.....	15
1.3.1. Neorganinės skyles transportuojančios medžiagos	16
1.3.2. Mažos organinės skyles transportuojančios molekulės.....	16
1.3.3. Polimerinės skyles transportuojančios medžiagos	20
1.3.4. Sutinklinamos skyles transportuojančios medžiagos	22
1.4. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	24
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	26
2.1. Aparatūra	26
2.2. Medžiagos.....	27
2.3. Eksperimentų aprašymas	28
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	36
3.1. Skyles transportuojantys enaminai, gauti iš anilino darinių.....	36
3.1.1. Sintezė	36
3.1.2. Optinės, terminės ir elektrinės savybės	37
3.1.3. Saulės elementų charakteristikos.....	41
3.2. Skyles transportuojantys enaminai, gauti iš fluoreno darinių	42
3.2.1. Sintezė	42
3.2.2. Optinės savybės	45
3.2.3. Terminės savybės	47
3.2.4. Fotoelektrinės savybės.....	50
3.3. Terminės polimerizacijos tyrimas	51
3.4. „Tiol-ene“ tinklinimo tyrimas	53
Išvados	55
Literatūros sąrašas	56
Priedai.....	60
1 priedas. Publikacijų sąrašas	60
Padėka	61

Santrumpų sąrašas

^{13}C BMR – anglies ^{13}C izotopo branduolių magnetinis rezonansas;

^1H BMR – vandenilio ^1H branduolių magnetinis rezonansas;

Ar – aromatika;

BMR – branduolių magnetinis rezonansas;

BzN(C₂H₅)₃Cl – benziltriethylamonio chloridas;

CB – laidumo juosta;

CDCl₃ – deuteriuotas chloroformas;

d – dubletas;

DMF – dimetilformamidas;

DMSO – dimetilsulfoksidas;

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;

E – elektrinio lauko stipris;

FA – formamidino jonas;

FF – užpildymo faktorius;

FL – fluorescencija;

HOMO – aukščiausia užpildyta molekulinė orbitalė;

I_p – jonizacijos potencialas;

I_{SC} – trumpojo jungimo srovės stipris;

KSR – (+/-) kamparo-10-sulfonrūgštis;

LiTFSI – bis(trifluormetan)sulfonimido ličio druska;

LUMO – žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė;

m – multipletas;

m. d. – milijoninės dalys;

MA – metilamonio jonas;

MPP – maksimalios galios taškas;

OLED – organiniai šviesos diodai;

OPV – organiniai fotovoltiniai įrenginiai;

PEDOT – politiofeno vienetas;

PETMP – pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropionatas);

Ph – fenilo žiedas;

POCl₃ – fosforo oksichloridas;

PSS – polistirensulfonato vienetas;

PTAA – politriarilaminas;

RŠ – regimoji šviesa;

s – singletas;

SE – saulės elementas;

Spiro-OMeTAD – 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifluorenas;

$T_{5\% \text{ mas. nuost.}}$ – 5 % masės nuostolių temperatūra;

TBP – 4-*tret*-butilpiridinas;

TFA – trifluoracto rūgštis;

TGA – termogravimetrinė analizė;

THF – tetrahidrofuranas;

$T_{lyd.}$ – lydymosi temperatūra;

TMS – tetrametilsilanas;

$T_{polim.}$ – polimerizacijos temperatūra;

$T_{stikl.}$ – stiklėjimo temperatūra;

UV – ultravioletinis;

V950 – *N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]-9-etil-9*H*-karbazol-3-aminas;

VB – valentinė juosta;

V_{OC} – atviros grandinės įtampa;

δ – cheminis poslinkis;

ϵ – ekstinkcijos koeficientas;

η – našumas;

θ – spindesio kampas;

λ – bangos ilgis;

μ – dreifinis judris.

Įvadas

Žmogaus gyvenimo kokybės užtikrinimą net ir prieš pramonės perversmą stipriai įtakojo energijos prieinamumas. Stipriai išaugęs, besaikis tradicinių energijos šaltinių naudojimas pranašauja energijos išteklių ir aplinkosaugos krizę [1]. Tokia atsinaujinančios energijos rūšis kaip saulės energija yra laikoma daug žadančia, nes Žemę pasiekia neįtikėtinas jos kiekis. Per vieną valandą ji išspinduliuoja tiek energijos, kiek visai žmonijai pakaktų vieneriems metams. O per tris dienas Žemę pasiekiantis saulės spinduliuotės kiekis yra lygus visai energijai, kuri sukaupta iškastiniuose energijos šaltiniuose. Be to, Saulė – tai branduolinės sintezės reaktorius, kuris egzistuoja daugiau nei keturis bilijonus metų, todėl tikimybė, kad ji staiga užgestų yra labai nedidelė [2].

Saulės elementai (toliau – SE) – tai prietaisai, kurie su elektronų donorų ir akceptorų pagalba gali saulės spinduliuotę paversti elektros energija. Tokie įrenginiai yra vienkartinė investicija, kuriai beveik nereikalinga jokia priežiūra. Šiuo metu pramoniniu mastu daugiausiai yra gaminami silicio SE, kurie sudaro net 91 % visos rinkos. Augantis energijos poreikis ir siekis elektros energiją išgauti kuo mažesnėmis sąnaudomis paskatino mokslininkų bendruomenę naujų ir efektyvesnių elementų paieškoms. Tai nulėmė kitų SE rūšių atsiradimą. Vieni iš naujausių yra perovskitiniai SE, kurie siūlo žemas gamybos sąnaudas ir didelį energijos konversijos efektyvumą, bei turi potencialą pakeisti silicio pagrindu pagamintus elementus [3].

Šio projekto tikslas – iš anilino ir fluoreno darinių susintetinti efektyvius ir pigius skyles transportuojančius puslaidininkius, galinčius polimerintis vinilgrupėmis *in situ*, bei tinkamus perovskitinių saulės elementų gamybai.

Projekto uždaviniai:

1. iš anilino ir fluoreno darinių susintetinti skyles transportuojančius enaminus, galinčius polimerintis;
2. nustatyti šių junginių optines bei termines savybes;
3. ištirti gautų junginių fotoelektrines savybes (krūvininkų dreifinį judrį ir jonizacijos potencialą).

1. Literatūros apžvalga

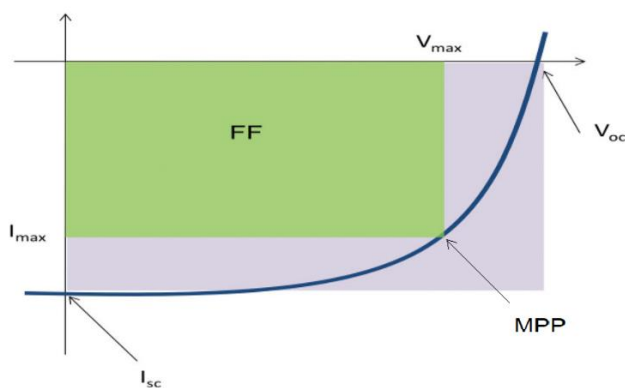
1.1. Saulės elementai ir pagrindinės jų charakteristikos

Saulės elementai – tai prietaisai, kurie yra skirti Saulės šviesos energiją paversti elektros energija. Jų veikimas remiasi fotovoltiniu reiškiniu puslaidininkyje. Ši energijos generavimo procesą sudaro keli etapai:

- šviesos absorbcija;
- eksitono (elektrono ir skylės) susidarymas;
- krūvininkų judėjimas link reikiamų elektrodų;
- krūvininkų keliavimas išorine elektros grandine [2].

Norint įvertinti SE veiksmingumą ir kokybę tam naudojamos kelios elektrinės charakteristikos (1.1 pav.).

- Atviros grandinės įtampa (toliau – V_{OC}) – tai didžiausia fiksuojama įtampa saulės elemente, kuomet srovės stipris lygus 0. Ši charakteristika priklauso nuo donoro ir akceptoriaus energetinių lygmenų dydžio.
- Trumpojo jungimo srovės stipris (toliau – I_{SC}) – tai elektros grandine tekančios srovės stipris, kuomet prietaiso neveikia išorinis laukas. Šis dydis priklauso nuo sugeneruotų krūvininkų judėjimo SE, sugertų fotonų kiekio ir krūvininkų atsiskyrimo efektyvumo.
- Maksimalios galios taškas (angl. *Maximum Power Point* – *MPP*) – tai vieta, apšviesto elemento I/V kreivėje, kurioje tuo pačiu metu fiksuojama didžiausia įtampa ir srovės stipris. Kitaip sakant, tai būseną, kuomet SE sugeneruoja maksimalų elektros energijos kiekį.
- Užpildymo faktorius (toliau – *FF*, angl. *Fill Factor*) – tai santykis tarp maksimalios SE galios ir I_{SC} bei V_{OC} sandaugos. Kitaip sakant, kuo didesnę I/V kreivės plotą užima *FF* stačiakampis, tuo prietaisas yra našesnis. Šis dydis priklauso nuo krūvininkų rekombinacijų skaičiaus vykstančių elemente.
- Našumas (toliau – η) – tai dydis, nusakantis, kuri dalis į prietaisą kritusių šviesos fotonų buvo konvertuota į elektros srovę. Šis dydis priklauso ne tik nuo paties SE, bet ir nuo krentančios šviesos spektro, jos intensyvumo ir aplinkos temperatūros [4].



1.1 pav. Saulės elementų charakteristikos

Nors šiomis dienomis pasaulyje SE gamybai daugiausiai naudojamos neorganinės medžiagos, tačiau organiniai ir hibridiniai SE savo efektyvumu juos sparčiai vežasi.

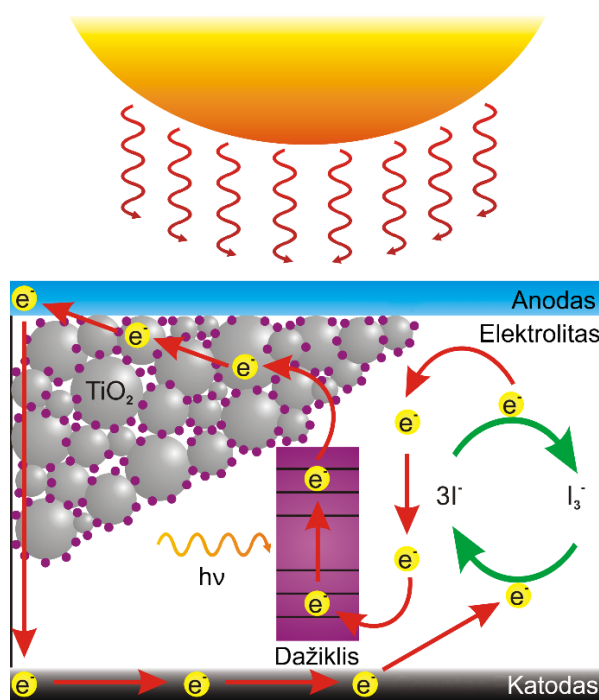
1.2. Hibridiniai saulės elementai

Šie SE susideda iš organinių ir neorganinių medžiagų, pritaikant jų geriausias savybes. Organiniai junginiai (*p*-tipo konjuguoti polimerai, šviesai jautrūs dažai, anglies nanovamzdeliai ir kt.) veikia kaip donoriai absorbuodami šviesą ir transportuodami skyles [3]. Neorganinės medžiagos (TiO_2 , ZnO, PbS, PbSe, CdTe, CuInS_2 , CuInSe_2 ir kt. nanostruktūros) šiuose elementuose yra naudojamos kaip akceptoriai ir elektronų nešikliai. Hibridiniai prietaisai turi didelį potencialą ne tik dėl mažos kainos ir paprastos gamybos technologijos, bet ir dėl geros saulės energijos konversijos [4].

1.2.1. Dažikliais aktyvuojami saulės elementai

Dažikliais aktyvuojami saulės elementai (angl. *dye-sensitized solar cells*, toliau – DSSC) buvo atrasti 1991 m. B. O'Regan'o ir M. Grätzel'io Šveicarijoje [6]. Šios rūšies SE sudaro (1.2 pav.):

- anodas (stiklinė plokštelė, padengta skaidriu alavo (IV) oksido sluoksniu);
- katodas (stiklinė plokštelė, padengta plonu platinos sluoksniu);
- elektrolitas (užpildas tarp elektrodų);
- porėtas titano dioksido sluoksnis;
- dažiklis.



1.2 pav. Dažikliais aktyvuojamo saulės elemento sandara ir veikimo mechanizmas

Saulei apšvietus prietaisą, dažiklio molekulės absorbuoja fotonų energiją. Jose esantys elektronai yra sužadinti ir persoka iš HOMO (aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės) į LUMO (žemiausios neužimtos molekulinės orbitalės) lygmenį. Iš aukštesniojo lygmens elektronai migruoja titano dioksido sluoksniu anodo link. Toliau elektronai teka išorine grandine katodo link. Jodido elektrolito molekulė oksiduoja ir regeneruoja išmuštą dažiklio molekulės elektroną [1].

Šiuose prietaisuose yra naudojamos aplinkai nekenksmingos medžiagos, be to jie pasižymi žema kaina ir dėl savo unikalios sandaros gali pasiekti gana aukštą elemento efektyvumą [1]. Tačiau juose

naudojamų dažiklių sudėtyje dažnai yra rutenio ar kitų platinos grupės metalų, kurie yra gana reti, o tai yra didelis trūkumas norint gaminti didesnius SE kiekius. Be to, skysto elektrolito naudojimas taip pat sukelia daug problemų, nes gali prasiskverbti į aplinką arba sukelti prietaiso koroziją [7].

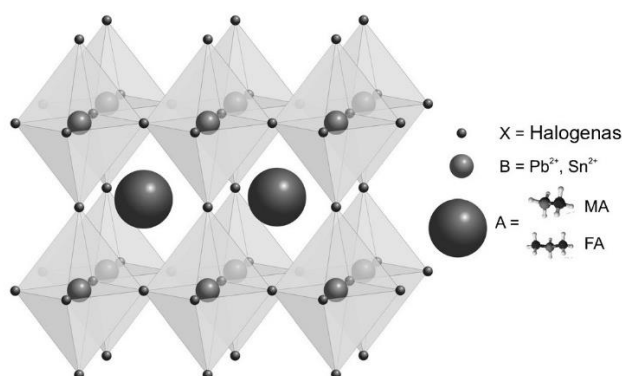
1.2.2. Perovskitiniai saulės elementai

Metallų halogenidai – perovskitai – tai pigmentai, kurie ne tik stipriai absorbuoja šviesą, bet ir generuoja bei transportuoja krūvius, kurie gali būti surenkami nereikalaujant didelių investicijų. Pastaraisiais metais šie SE parodė nepaprastus rezultatus vien tik dėl savo optoelektroninių savybių. Tyrimų duomenimis, SE su 200 μm polikristalinio silicio sluoksniu pasiekė 21 % efektyvumą, tačiau panaudojus tik 300 nm perovskito sluoksnį buvo sugeneruotas panašus našumas (22 %). Iš to galima spręsti, kad tokių SE gamybai reikėtų labai mažų perovskito sąnaudų. Be to, per penkerius metus jų efektyvumas nuo 3,7 % išaugo net šešis kartus. Dėl tokio stulbinančio proveržio perovskitiniai SE ir yra daugiausiai mokslininkų dėmesio sulaukianti SE rūšis [3].

Perovskitas

Perovskitai nėra naujos medžiagos – jie žinomi jau virš šimtmečio, kai vokiečių mineralogas Gustav’as Rose’as 1839 m. atrado šį mineralą Uralo kalnuose ir pavadino jį savo kolegos Lev’o Perovsky’io garbei. Perovskitai gali būti įvairių rūšių, tiek laidininkai, tiek izoliatoriai, tačiau SE ir kitų optoelektroninių prietaisų gamybai dažniausiai naudojami hibridiniai puslaidininkiai, kurie savo struktūroje turi ir organinę ir neorganinę dalis [3].

Perovskitų struktūrą bendrai aprašo cheminė formulė ABX_3 , kurioje A ir B yra katijonai (A didesnis už B), o X – anijonas (1.3 pav). Paprastai, A yra monovalentinis organinis katijonas, pavyzdžiui, metilamonio $CH_3NH_3^+$ (toliau – MA) arba formamidino $(NH_2)_2CH^+$ (toliau – FA) jonas; B – metalo katijonas iš IVa grupės (pvz., Pb^{2+} , Sn^{2+}); X – halogeno anijonas, pavyzdžiui, Cl^- , Br^- , I^- [3]. Dėl kovalentinių ir joninių sąveikų centrinis metalo katijonas ir jį supantys halogeno anijonai sudaro oktaedrinę struktūrą [8]. Kristalinė perovskito struktūra taip pat priklauso ir nuo organinio bei metalo katijonų dydžio, todėl gali deformuotis ir nukrypti nuo idealios kubinės struktūros [3].



1.3 pav. Kristalinė perovskito struktūra

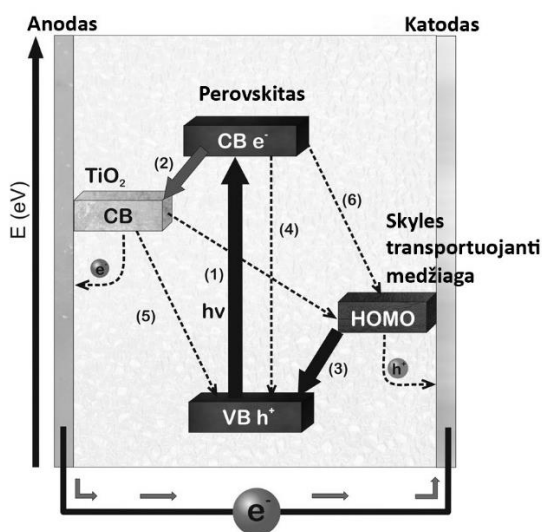
Perovskitai su FA katijonu (pvz., $FAPbI_3$) yra linkę sugerti platesnį šviesos spektrą nei perovskitai su MA katijonu (pvz., $MAPbI_3$). Tačiau su jais yra daug sunkiau suformuoti stabilias bei kokybiškas plėveles nei su perovskitais, turinčiais MA katijoną. Būtent todėl šiuo metu perovskitinių SE gamybai

ir yra daugiausiai taikomas MAPbI_3 [9]. Tačiau perovskitas yra naudojamas gaminti ir tokiems įrenginiams kaip lazeriai, šviesą emituojantys diodai, fotodetektoriai ar jutikliai [10].

Perovskitinių saulės elementų sandara ir veikimo mechanizmas

Anksčiau perovskito kristalai buvo naudojami kaip sensibilizatoriai, o jų funkcijos – analogiškos dažikliui DSSC. Tačiau vėliau buvo išsiaiškinta, kad perovskitas puikiai absorbuoja šviesą ir yra geras krūvininkų laidininkas. Būtent šie atradimai ir nulėmė naujos sandaros perovskitinių SE atsiradimą.

Šių SE veikimo principas yra panašus į DSSC veikimą (1.4 pav.). Saulės šviesai krentant į įrenginį, perovskitas absorbuoja fotonų energiją, todėl elektronas iš valentinės juostos (VB) pereina į laidumo juostą (CB) (1). Vieta, kuri liko laisva išlėkus elektronui, yra vadinama „skylė“ arba teigiamu krūvininku. Sužadinti elektronai pereina iš perovskito laidumo juostos į titano dioksido laidumo juostą (2). Iš ten jie patenka ant anodo ir toliau keliauja elektros grandine, kol pasiekia katodą. Tuo metu teigiami krūvininkai pereina į skylės transportuojančių medžiagų HOMO lygmenį, iš kurio pereina ant katodo (3). Tačiau pagrindinių procesų metu vyksta ir nepageidaujami šalutiniai reiškiniai. Tai gali būti tiek krūvininkų rekombinacija (4), tiek elektrono sugrįžimas iš TiO_2 laidumo juostos į perovskito valentinę juostą (5) arba elektrono rekombinacija su teigiamu krūvininku skylės transportuojančioje medžiagoje (6). Taigi norint pagaminti efektyvius SE reikia, jog krūvininkų rekombinacijos procesai (4–6) vyktų daug lėčiau nei pagrindiniai, krūvį generuojantys, procesai (1–3) [3].

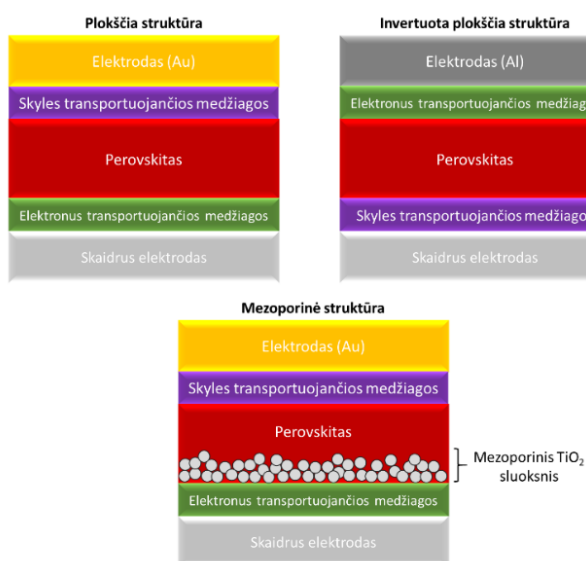


1.4 pav. Perovskitinio saulės elemento sandara ir veikimo mechanizmas

Perovskitinių saulės elementų struktūros

Vadinamuosiuose mezoporiniuose SE perovskitas yra patalpintas į mezoporinį metalo oksido sluoksnį (1.5 pav.). Jis gali būti *n*-tipo (TiO_2) arba elektronų nepriimantis, izoliuojantis dielektrikas *p*-tipo (Al_2O_3) [11]. Po šiuo sluoksniu yra skaidrus elektrodas, padengtas elektronus transportuojančia medžiaga (TiO_2 , ZnO , Al_2O_3). Virš perovskito yra organinė arba neorganinė, skylės transportuojanti, medžiaga, o virš jos – aukso arba sidabro elektrodas. Mezoporinio sluoksnio buvimas formuojant didelio paviršiaus ploto prietaisą, padeda susidaryti homogeniškai plėvelei. Tačiau tokiam sluoksniui sukurti yra reikalingi aukštatempūriai procesai, o tai didina prietaiso savikainą. Be to, nustatius,

jog perovskitas pasižymi ambipolinėmis savybėmis (geba transportuoti ir neigiamus, ir teigiamus krūvininkus) buvo sukurta plokščia heterosandūros struktūra, kuri yra analogiška prieš tai aprašytai, tik neturinti mezoporinio TiO₂ sluoksnio [3].



1.5 pav. Perovskitinių saulės elementų struktūros

Kita, naujai besiformuojanti, perovskitinių SE struktūra yra vadinama invertuota plokščia, kurioje perovskito sluoksnis palietas ant skyles transportuojančios medžiagos ir skaidraus elektrodo. Šiuo atveju perovskitą dengia elektronus transportuojanti medžiaga ir elektrodas [3].

1.3. Skyles transportuojančios medžiagos

Šios medžiagos padidina perovskitinių SE efektyvumą, nes padeda sumažinti įvykstančių rekombinacijų skaičių ir užtikrina tinkamą krūvių pernašą. Norint sukurti našius SE skyles transportuojančios medžiagos turėtų pasižymėti šiomis savybėmis:

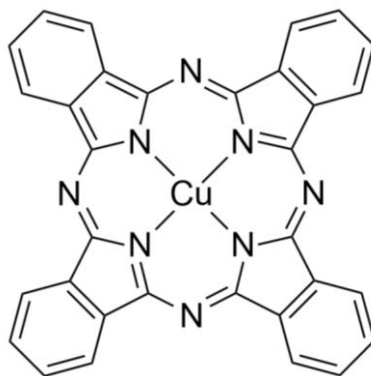
- tinkamu krūvininkų dreifiniu judriu (daugiau nei $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$);
- energetinių lygmenų suderinamumu – skyles transportuojančios medžiagos HOMO lygmens energija turi būti truputį (ne daugiau kaip 0,3 eV) aukštesnė nei perovskito valentinės juostos energija. Be to, šių medžiagų HOMO vertės turi patekti į intervalą nuo 4,8 iki 5,3 eV [3];
- geru morfologiniu, terminiu, fotocheminiu stabilumu bei atsparumu drėgmei;
- šviesos sugertimi ne prie tokio paties bangos ilgio kaip perovskitas;
- labai gerai tirpti organiniuose tirpikliuose, kad šie neardytų perovskito sluoksnio;
- gebėti suformuoti tvirtą ir lygų sluoksnį, kuris užpildytų perovskito sluoksnio poras. Be to, skyles transportuojanti medžiaga neturi turėti polinkio kristalizacijai, todėl tokiu atveju geriau rinktis amorfinės medžiagas, kurios nesusikristalintų prietaisui smarkiai įkaitus saulės šviesoje. Kita vertus, kristalinės medžiagos dažnai pasižymi geresniu laidumu nei amorfinės, todėl reikėtų surasti pusiausvyrą tarp šių savybių;
- žema kaina bei draugiškumu aplinkai. Tokios medžiagos turėtų būti lengvai susintetinamos, mažai toksiškos ir lengvai perdirbamos [12].

Skyles transportuojančias medžiagas pagal jų struktūrą galima suskirstyti į neorganines medžiagas, mažas organines molekules ir polimerus [13].

1.3.1. Neorganinės skyles transportuojančios medžiagos

Neorganiniai *p*-tipo puslaidininkiai pasirodė kaip gera alternatyva perovskitinių SE gamybai dėl aukšto dreifinio judrio, paprastos sintezės ir mažos kainos. Tačiau tik keletas straipsnių apie sėkmingą šių medžiagų panaudojimą buvo išspausdinta dėl riboto reikiamų junginių pasirinkimo. P. V. Kamat'as ir kiti bendraautoriai 2013 m. pirmieji aprašė neorganinio *p*-tipo laidininko CuI panaudojimą mezoporiniuose perovskitiniuose SE. Vario jodido pagrindu pagaminti prietaisai dažniausiai rodo 3,7–6 % efektyvumą. Nors geru našumu tokie junginiai ir nepasižymi, bet parodo geras krūvininkų laidumo ir stabilumo savybes [14]. Kitas vario turintis junginys vario tiocianatas (CuSCN) taip pat buvo panaudotas perovskitinių SE gamybai. Su juo buvo pasiektas net 12,4 % prietaiso efektyvumas [13].

Dar vienas gana didelio mokslininkų susidomėjimo sulaukęs junginys yra vario ftalocianinas (1.6 pav.). Jis dėl savo gerų absorbcinių savybių (mažos energijos šviesos bangoms), didelio dreifinio judrio ir mažų gamybos kaštų yra plačiai naudojamas kaip *p*-tipo puslaidininkis [15].



1.6 pav. Vario ftalocianinas

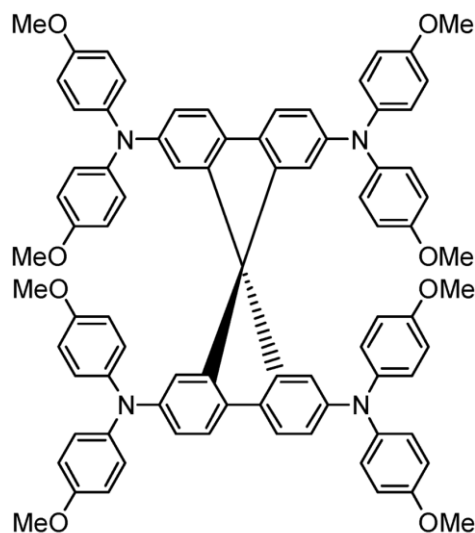
Bandant panaudoti vario ftalocianiną gaminant SE buvo susidurta su jo netirpumo problema, nes dėl labai ilgos konjuguotos dvigubų π jungčių sistemos jis sunkiai tirpsta organiniuose tirpikliuose. Ši problema buvo išspręsta pritaikant brangesnį sluoksnio formavimo metodą – vakuuminį nusodinimą iš garų fazės, tačiau tai žymiai padidino prietaiso savikainą, o ir gautas jo našumas buvo gana kuklus – tik 5 % [15].

1.3.2. Mažos organinės skyles transportuojančios molekulės

Mažos molekulinės masės organinių molekulių veikimas SE yra daugiausiai ištyrinėtas, lyginant su neorganiniais bei polimeriniais junginiais. Mažoms organinėms molekulėms, kaip ir polimerams, yra būdinga plati struktūrų įvairovė, tačiau maži junginiai pasižymi dar ir paprastesniu gryninimu, bei didesniu atsikartojamumu vykdant sintezę, ko negalima pasakyti apie polimerus. Siekiant padidinti mažų molekulių laidumą, jos prietaisuose dažniausiai naudojamos su tam tikrais priedais, pavyzdžiui, ličio ar kobalto druskomis arba 4-*tert*-butilpiridinu (TBP). Tačiau tokie priedai paprastai sumažina ir skyles transportuojančios medžiagos, ir paties SE stabilumą [12]. Be to, dėl priedų naudojimo sutrumpėja prietaiso ilgaamžiškumas ir padidėja jo gamybos kaštai [16].

Skyles transportuojantis spiro-OMeTAD

Šiuo metu viena populiariausių skyles transportuojančių medžiagų rinkoje yra trifenilamino darinys 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifluorenas (toliau – spiro-OMeTAD) (1.7 pav.) [17].

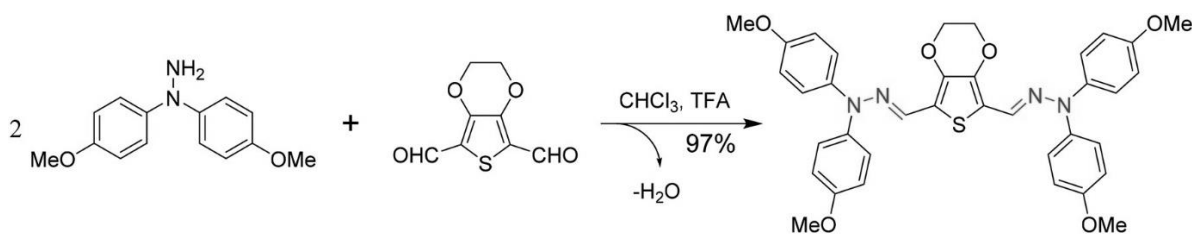


1.7 pav. Spiro-OMeTAD

Šios medžiagos efektyvumas yra didesnis nei 20 % [18]. Be to, junginiui spiro-OMeTAD būdingas tiek geras laidumas, tiek terminis stabilumas [19]. Todėl ši medžiaga yra laikoma skyles transportuojančių medžiagų standartu SE tyrimų srityje ir visi naujai susintetinti junginiai yra lyginami būtent su spiro-OMeTAD. Tačiau mokslininkai pastebėjo, jog šis junginys turi ir amorfinę, ir kristalinę būsenas, todėl turi polinkį susikristalinti, dėl ko sumažėja įrenginio ilgaamžiškumas bei efektyvumas. Prietaiso stabilumui taip pat kenkia ir dažnai naudojamos, spiro-OMeTAD savybes pagerinančios, ličio ir kobalto druskos bei *tert*-butilpiridinas. Be to, spiro-OMeTAD sintezė yra ilga ir sudėtinga, nes jai naudojami paladžio ir bromo reagentai, kurie padidina medžiagos savikainą [20]. Prie kainos didėjimo prisideda dar ir sudėtingas šio junginio gryninimas [21]. Todėl dabar daugelis mokslininkų stengiasi surasti paprasčiau susintetinamą ir tuo pačiu pigesnę alternatyvą junginiui spiro-OMeTAD.

Hidrazonai

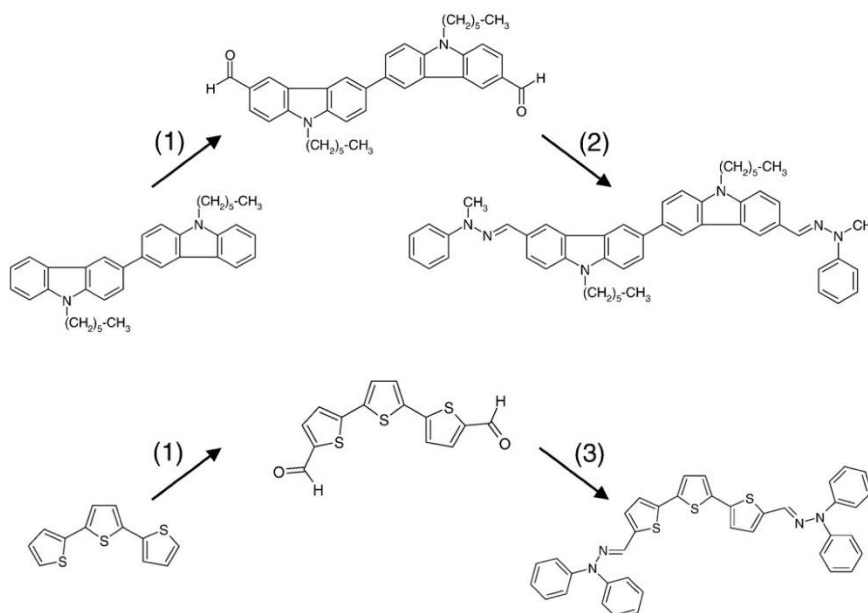
Kaip alternatyva anksčiau aprašytoms brangioms skyles transportuojančioms medžiagoms yra siūlomi hidrazonai. Šie junginiai gaunami paprastos kondensacijos reakcijos būdu, kuomet nenaudojami jokie metalų katalizatoriai, vienintelis gaunamas šalutinis produktas yra vanduo, o pati sintezė yra laikoma draugiška aplinkai. Būtent todėl ir sumažėja tokių medžiagų sintezės kaina. 2018 m. M. L. Petrus'as su kolegomis pasiūlė hidrazono pagrindu susintetintą junginį EDOT-MPH (1.8 pav.), kuris pasižymėjo ne tik geromis terminėmis savybėmis, bet ir puikios kokybės sluoksnio sudarymu [22].



1.8 pav. Junginio EDOT-MPH sintezė

Tačiau šios medžiagos dreifinis judris yra kiek mažesnis nei standarto – spiro-OMeTAD. Be to, su junginiu EDOT-MPH sukonstruoto SE efektyvumas nėra kažkuo išskirtinis (~14 %) [22].

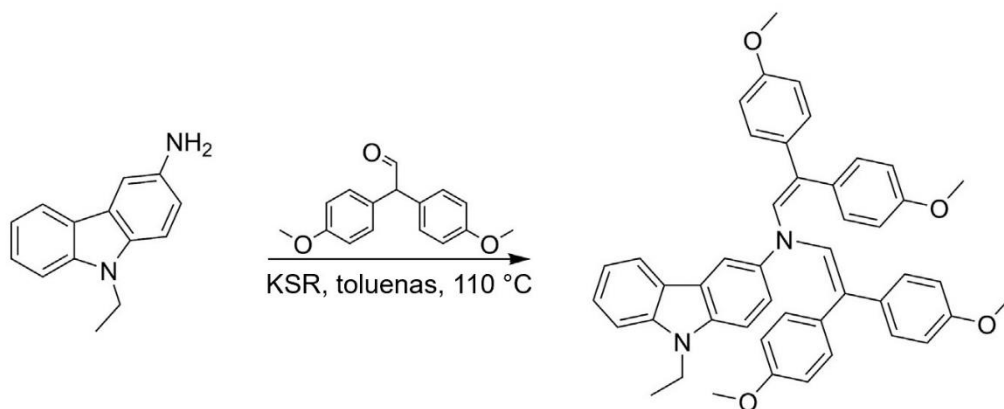
Dar keletas junginių su hidrazono funkcinėmis grupėmis buvo susintetina 2007 m. R. Aich'o ir bendraautorių (1.9 pav). Šios medžiagos pasižymėjo puikiomis amorfinėmis savybėmis, todėl jos tinkamos formuoti patvarioms ir lanksčioms plėvelėms. Tačiau šie junginiai nepasižymėjo SE tinkamu dreifiniu judriu, o prietaisų rezultatai nebuvo pateikti [23].



1.9 pav. Junginių su hidrazono funkcinėmis grupėmis sintezė. (1) POCl₃, DMF, o-dichlorobenzenas; (2) 1-difenilhidrazino hidrokloridas, butanolis; (3) 1-metil-1-fenilhidrazinas, butanolis

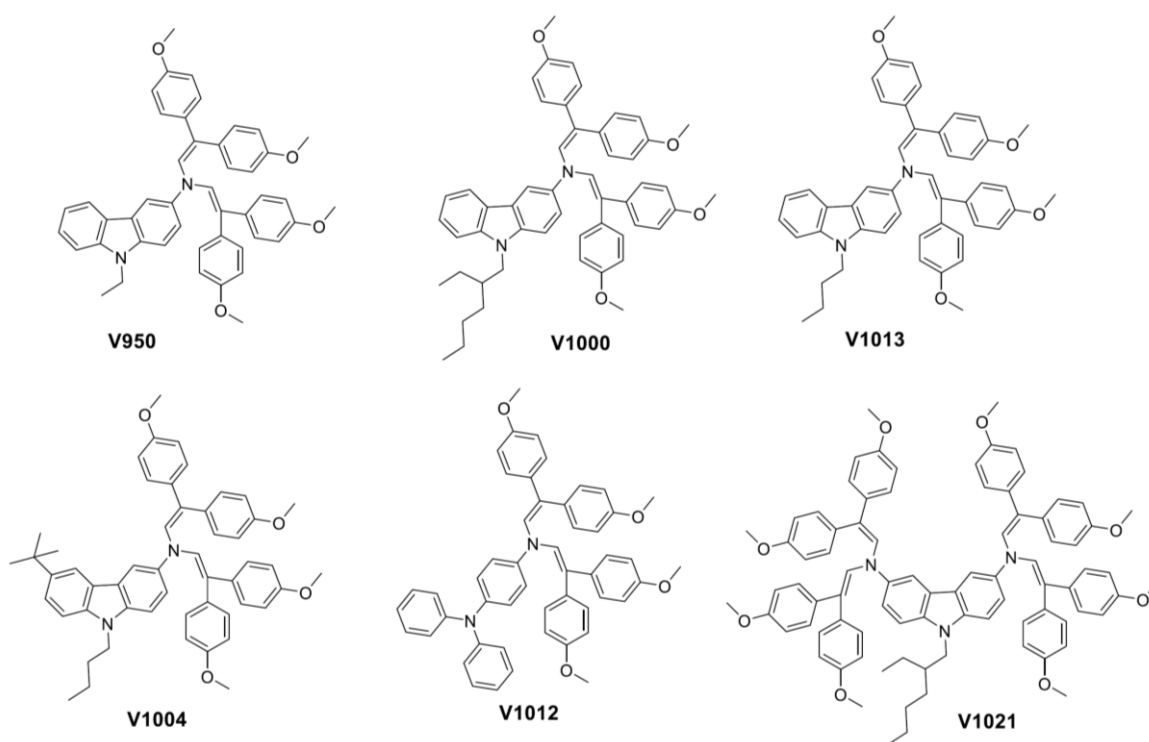
Enaminai

Dar viena puikia alternatyva skyles transportuojančioms medžiagoms, pasižyminčioms brangia ir sudėtinga sinteze, yra laikomi enaminai. Puikius rezultatus SE parodė 2017 m. M. Daškevičienės ir kolegų susintetintas junginys V950 (1.10 pav.), kuriam gauti buvo panaudota paprasta vieno žingsnio reakcija, nereikalaujanti brangių katalizatorių. Be to, šios medžiagos gryninimas taip pat nesudėtingas – užtenka paprasto kristalizacijos proceso, o tai sumažina poveikį gamtai, nes chromatografinė kolonėlei būtų naudojami dideli tirpiklių kiekiai. V950 pasižymi puikiu terminiu stabilumu bei panašiu krūvininkų dreifiniu judriu, kaip ir standartas spiro-OMeTAD. Panaudojus V950 perovskitinių SE gamybai buvo nustatyta, kad tokio prietaiso efektyvumas siekia beveik 18 % [24].



1.10 pav. Junginio V950 sintezė

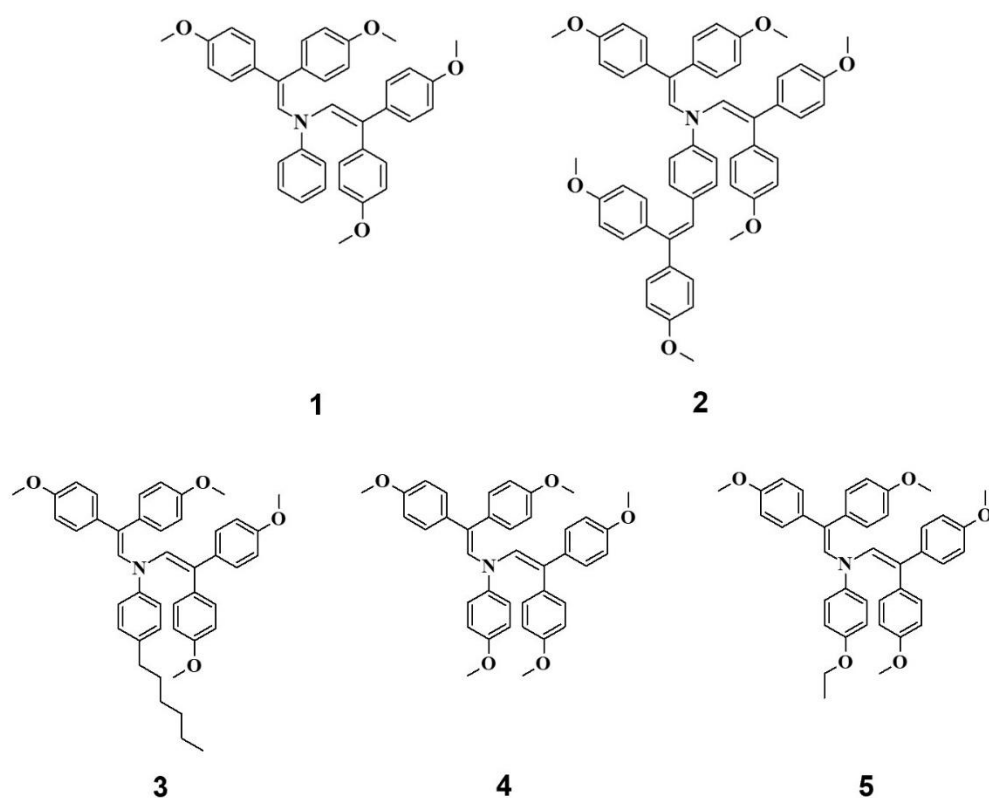
Šiuo metu pats naujausias straipsnis apie enaminų pritaikymą perovskitinių SE gamybai buvo išleistas dar šiais metais V. Getaučio ir bendraautorių. Jame buvo pristatyta visa enaminų serija (1.11 pav.), susintetinta anksčiau minėto junginio V950 pavyzdžiu, norint išanalizuoti skirtingų alifatinų pakaitų ir papildomos enamino šakos įtaką medžiagų savybėms [25].



1.11 pav. Junginiai V950, V1000, V1013, V1004, V1012, V1021

Visi šios serijos junginiai pasižymi geru terminiu stabilumu. Skirtingi alifatiniai pakaitai neturėjo didelės įtakos krūvininkų dreifiniam judriui, tačiau geriausias pagal šį parametą buvo V1021, turintis daugiausia enamino šakų. Atlikus prietaisų naudingumo matavimus su šiomis medžiagomis buvo nustatyta, kad trys iš penkių naujų junginių viršijo anksčiau aprašyto V950 efektyvumą: V1004 – 18,6 %, o V1012 ir V1021 – net 19 % [25].

Dar viena daug žadančių enaminų serija buvo aprašyta 2017 m. mano baigiamajame bakalauro darbe pavadinimu „Teigiamus krūvininkus transportuojantys enaminais, gauti iš anilino darinių“. Tuomet buvo susintetinta keletas junginių iš pigaus komercinio anilino, į kurių įvedus skirtingas funkcines grupes (1.12 pav.) buvo gautos skyles transportuojančios medžiagos su geresnėmis optinėmis, elektrinėmis bei terminėmis savybėmis [26].



1.12 pav. Junginių 1, 2, 3, 4, 5 struktūros

Aprašytų enaminų jonizacijos potencialo vertės yra intervale nuo 5,17 iki 5,3 eV, o tai parodo, jog jie yra tinkami skylių pernašai perovskitiniuose SE. Kaip ir buvo galima tikėtis, pakaitų įvedimas į anilino *p*-padėtį turėjo įtakos dreifinio judrio parametrų. Mažiausiu krūvio pernašos greičiu, ne itin tinkamu panaudojimui SE, pasižymi junginys 1. Tuo tarpu, enaminų 3–5 dreifinis judris yra tos pačios eilės kaip ir standarto spiro-OMeTAD, todėl jie yra tinkami efektyviam krūvininkų pernešimui užtikrinti. Tačiau junginys 2 iš kitų išsiskyrė dar geresniu krūvio pernašos greičiu, kuris stipriuose elektros laukuose siekė net $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Sukonstravus perovskitinius SE su skyles transportuojančiomis medžiagomis 2 ir 4 prietaisų efektyvumai siekė, atitinkamai, 18,8% ir 15,5 % [26].

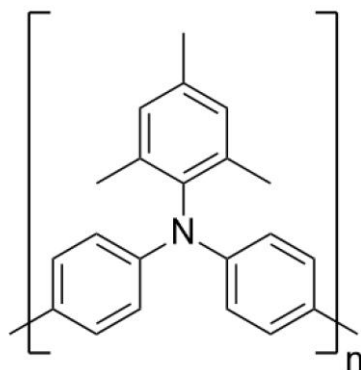
1.3.3. Polimerinės skyles transportuojančios medžiagos

Polimerai yra plačiai naudojami elektroninių prietaisų pramonėje, tokių kaip organinių šviesos diodų (angl. *organic light-emitting diode* – *OLED*) ar organinių fotovoltinių įrenginių (angl. *organic photovoltaic devices* – *OPV*), gamybai. Šios medžiagos yra gausiai pritaikomos būtent dėl gero krūvininkų judrio ir puikių plėvelių formavimo savybių. Tokie ypatumai ir lėmė pirmuosius polimerų bandymus su perovskitiniais SE. Tačiau viena didžiausių problemų, kylančių su šiais junginiais, yra

prastas polimerizacijos reakcijų atsikartojamumas. Nors sintezė ir vykdoma tomis pačiomis sąlygomis, kiekvienos reakcijos metu gautas polimeras gali pasižymėti kiek skirtinga molekuline mase, o tai atitinkamai paveiktų ir jo savybes [12].

Politriarilaminas

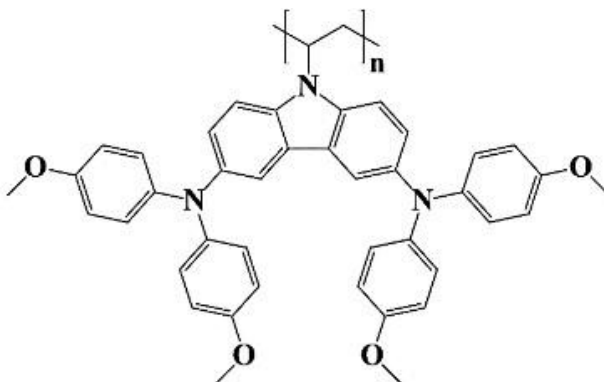
Politriarilaminas (toliau – PTAA) (1.13 pav.) yra pirmasis polimeras, kuris buvo išbandytas perovskitiniuose SE, be to jis iki šiol yra ir pats efektyviausias.



1.13 pav. Politriarilamino struktūra

Pirmą kartą šis junginys prietaisų gamybai buvo panaudotas 2013 m. S. Seok'o ir bendraautorių, kuomet įrenginys pasižymėjo 12 % našumu. Tačiau optimizavus SE struktūrą – panaudojus hibridinį perovskitą (MAPbBr₃/FAPbI₃) bei keletą laidumą gerinančių priedų – buvo pasiektas rekordinis perovskitinių SE su polimerinėmis skylės transportuojančiomis medžiagomis našumas – 20,1 %. Tokį efektyvumą nulėmė išskirtinis krūvininkų laidumas (10^{-2} – 10^{-3} cm²/Vs) ir stipri cheminė sąveika su perovskitu. Tačiau didelė molekulinė masė neleidžia PTAA lengvai įsiskverbti į TiO₂ sluoksnį [27]. Be to, ši medžiaga yra labai brangi (~2000 \$/g) [28], o reikalingi priedai skatina greitesnę prietaiso degradaciją [12].

2017 m. Y. Xu su kolegomis paskelbė naują karbazolo pagrindu susintetintą junginį – PVCz-OMeDAD (1.14 pav.) [29].

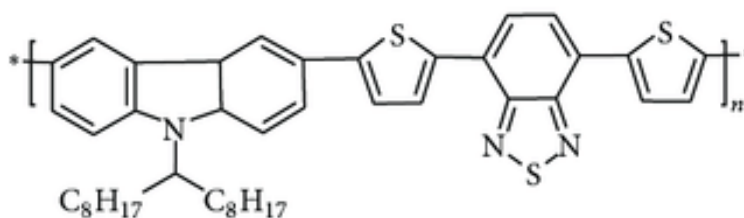


1.14 pav. PVCz-OMeDAD struktūra

Šiam junginiui gauti reikalinga nebrangi trijų žingsnių sintezė su laisvųjų radikalų polimerizacija. Naujam polimerui būdingos ne tik puikios sluoksnio formavimo savybės, bet ir labai aukštas krūvio

pernašos greitis ($3,44 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Panaudojus ultra ploną (~30 nm) PVCz-OMeDAD sluoksnį, kaip skyles transportuojančią medžiagą perovskitiniuose SE, buvo gautas 16,09 % prietaiso efektyvumas [29].

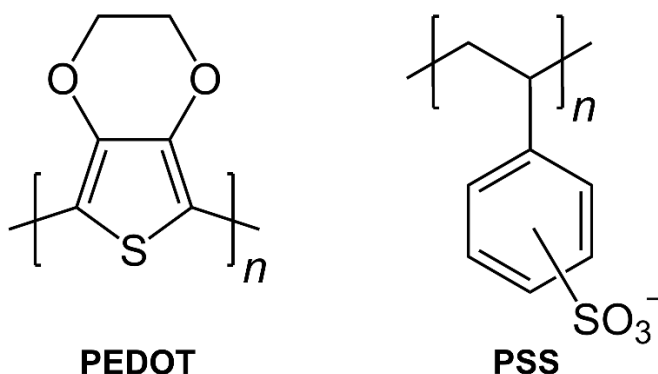
M. Wong'as-Stringer'is su bendraautoriais 2017 m. paskelbė sukūrę prietaisą, kuriame skyles transportuojanti medžiaga turi karbazolil chromoforą – PCDTBT (1.15 pav.). Šis polimeras dažnai naudojamas kaip donoras organiniuose SE [30].



1.15 pav. PCDTBT struktūra

Šio SE konstravimui buvo panaudoti keli priedai: ličio druska (LiTFSI) ir 4-*tret*-butilpiridinas (TBP). Prietaiso su PCDTBT našumas siekė 15,9 %. Elektriniai matavimai parodė, kad šis polimeras pasižymi ir pakankamai geru krūvio pernašos greičiu [30].

Dar keletas labai geru efektyvumu pasižymėjusių polimerų – tai politiofeno (PEDOT) ir polistirensulfonato (PSS) fragmentus turintys junginiai (1.16 pav.).



1.16 pav. PEDOT ir PSS struktūros

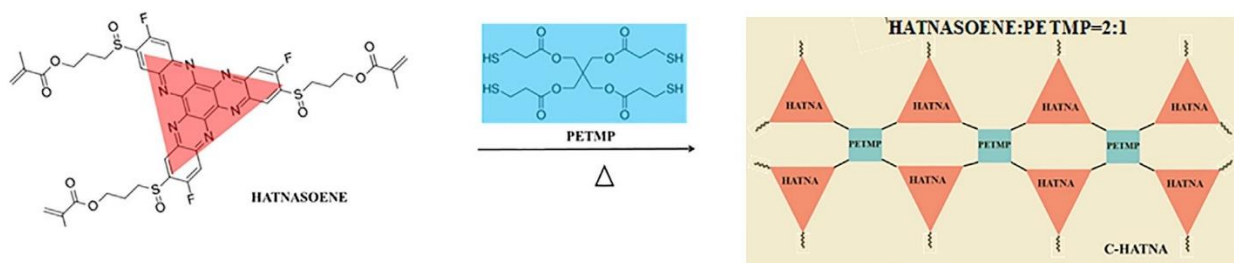
Praėjusiais metais L. Hu kartu su kolegomis sukonstravo invertuotos plokščios struktūros perovskitinį SE, kurio gamybai panaudojo polimerą PEDOT:PSS. Mokslininkams pavyko suformuoti itin plonus skyles transportuojančios medžiagos monosluoksnius, kurie labai pagerino krūvininkų pernašos greitį bei paties įrenginio stabilumą. Tokius parametrus galėjo lemti tai, jog plėvelė buvo labiau hidrofobiška, o tai padėjo užtikrinti geresnę perovskito sluoksnio apsaugą nuo drėgmės poveikio. Šis prietaisas parodė net 18 % efektyvumą, kai tuo tarpu palyginamojo SE, su įprastu PEDOT:PSS sluoksnio storium, našumas siekė tik 13,4 % [31].

1.3.4. Sutinklinamos skyles transportuojančios medžiagos

Nors anksčiau aprašytos skyles transportuojančios medžiagos ir parodo gana gerą efektyvumą perovskitiniuose SE, tačiau pastaruoju metu kyla vis didesnis susirūpinimas dėl tokių prietaisų stabilumo. Todėl daugelis mokslinių tyrimų yra nukreipiama į SE ilgaamžiškumo pagerinimą, juos

veikiant kritinėmis temperatūros, šviesos ir drėgmės sąlygomis. Prietaiso stabilumui didžiausią įtaką turi pats perovskitas. Mokslinių tyrimų metu buvo įrodyta, jog dėl oro ar šviesos poveikio perovskito sluoksnis akivaizdžiai degraduoja [32]. Vienas iš siūlymų spręsti deguonies ir drėgmės įtakos problemai buvo prietaiso įterpimas į hidrofobinio polimero apvaskalą [33]. Tačiau toks metodas efektyviai neapsaugo SE nuo temperatūros ir šviesos poveikio. Dar vienas šios problemos sprendimo būdas – tai neorganinių (SnO_2 , ZnO , ZnSnO_3) tarpinių sluoksnių, su geresniu fotocheminiu ir terminiu stabilumu, panaudojimas. Be to, neseniai buvo įrodyta, jog anglies elektrodas padeda ženkliai pagerinti prietaiso ilgaamžiškumą atmosferinėmis sąlygomis. Siekiant pagerinti SE stabilumą šiuo metu labiausiai orientuojamasi į sutinklinamas skyles transportuojančias medžiagas, kurios pasižymi morfologiniu ir mechaniniu patvarumu, būdingu polimerams, bei paprasta ir lengvai atsikartojančia sinteze, būdinga mažoms organinėms molekulėms [34].

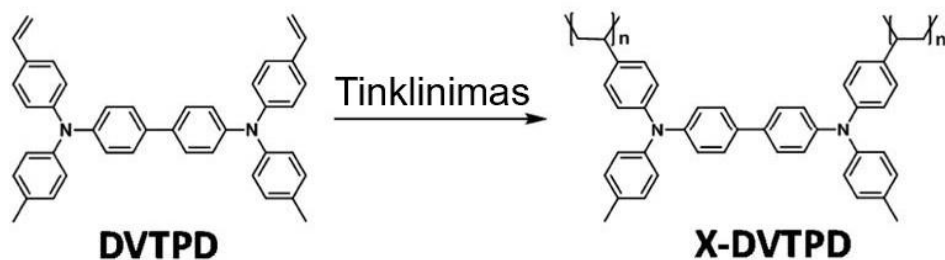
2016 m. D. Zhao su bendraautoriais paskelbė susintetinę seriją junginių dichinoksalino fenazino (angl. *diquinoxalino phenazine*) pagrindu – HATNA. Šios elektronus transportuojančios medžiagos buvo panaudotos invertuotuose perovskitiniuose SE, kurių efektyvumas siekė 17,62 %. Be to, buvo iširta, jog šie junginiai yra hidrofobiški, todėl gali apsaugoti perovskito sluoksnį nuo degradacijos. Dėl didelio šių junginių pasisekimo tie patys mokslininkai nusprendė dar patobulinti šias medžiagas, suteikiant prietaisui atsparumą temperatūros ir šviesos poveikiui. Tuo tikslu buvo vykdytas sutinklinimas (1.17 pav.), panaudojant pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropionatą) (toliau – PETMP), kuris sumažina terminės polimerizacijos temperatūrą iki $\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ [35]. Tokia temperatūra leidžia medžiagą naudoti ant perovskito sluoksnio, nes yra žinoma, kad prie aukštesnės nei $140\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros jis degraduoja [36].



1.17 pav. Sutinklinto junginio c-HATNA gavimas terminės polimerizacijos būdu

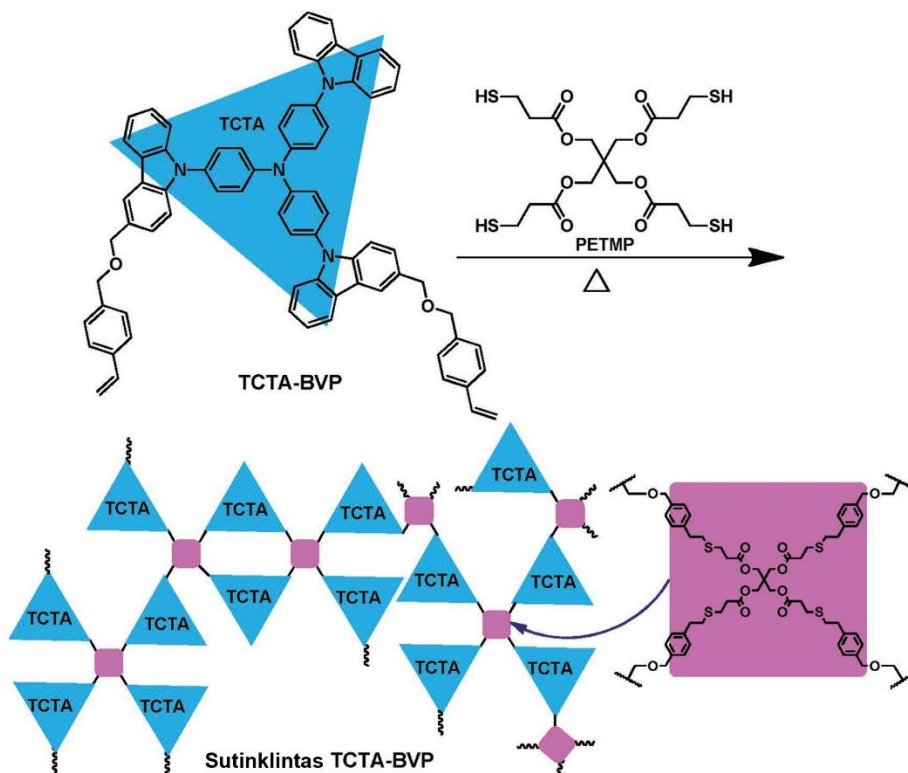
Gauta c-HATNA plėvelė pasižymi dideliu atsparumu vandeniui ir geru terminiu stabilumu. Panaudojus šią medžiagą perovskitinio SE gamybai buvo užfiksuotas net 18,21 % efektyvumas [36].

C. C. Chang'as su kolegomis triarilamino pagrindu susintetino skyles transportuojantį junginį DVTPD ir jį sutinklino (X-DVTPD) (1.18 pav.). Pastarajai medžiagai būdinga aukšta krūvio pernaša ($4,6 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{Vs}$). X-DVTPD buvo panaudotas invertuoto perovskitinio SE gamybai, kurio efektyvumas siekė 18,08 %. Įvertinus mažus SE efektyvumo pokyčius po temperatūros, šviesos ir drėgmės poveikio galima teigti, kad ši medžiaga puikiai tinka įrenginio ilgaamžiškumui gerinti [37].



1.18 pav. Junginių DVTPD ir X-DVTPD struktūrinės formulės

Šiuo metu viena iš efektyviausių (18,3 %) sutinklintų medžiagų yra TCTA-BVP (1.19 pav.), kurią susintetino Z. Li su kolegomis 2016 m. Šis junginys turi dvi vinilgrupes, tačiau yra žinoma, jog įprastai termininei polimerizacijai reikalinga aukšta 160–180 °C temperatūra, kuri viršina perovskito toleruojamą temperatūrą. Norėdami sumažinti šią temperatūrą mokslininkai panaudojo alifatinį sutinklintoją, turintį keturias merkaptogrupes – PETMP, kuris reaguoja su vinilgrupėmis. Šiai polimerizacijai įvykti buvo reikalinga tik 120 °C temperatūra, nekenkianti perovskito sluoksniui. Gautas aukštas prietaiso efektyvumo rodiklis gali būti paaiškinamas didesniu krūvio pernašos greičiu ($7,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$), geresnėmis morfologinėmis savybėmis ir sustiprintu kontaktu tarp perovskito sluoksnio bei skyles transportuojančios medžiagos [38].



1.19 pav. Sutinklinto junginio TCTA-BVP gavimas terminės polimerizacijos būdu

1.4. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Akivaizdu, kad atsinaujinantys energijos šaltiniai pastaruoju metu užima vis didesnę dalį rinkoje. Vienas iš naujausių bei populiariausių tyrimų objektų yra perovskitiniai SE, kurie mokslininkus

domina dėl gero našumo bei didelio naudojamų junginių (tiek organinių, tiek neorganinių) pasirinkimo. Plataus spektro junginių pritaikomumas leidžia stipriai sumažinti elemento gamybos sąnaudas.

Iš apžvelgtos literatūros galima teigti, kad nors mažos molekulės ir pasižymi nesudėtinga sinteze bei paprastesniu gryninimu, tačiau joms reikalingi laidumą gerinantys priedai dažnai sukelia greitesnę perovskito sluoksnio degradaciją. Todėl šiuo metu polimerinių medžiagų panaudojimas darosi vis aktualesnis dėl jų gebėjimo suformuoti tvirtas bei patvarias, perovskitą apsaugančias, plėveles. O tai padeda prailginti ir paties SE ilgaamžiškumą. Be to, polimeriniams junginiams būdingas ir geras krūvininkų laidumas nenaudojant jokių priedų. Tačiau, kaip jau buvo minėta, polimerinių junginių, transportuojančių krūvininkus, kaina yra žymiai didesnė. Prastas polimerizacijos reakcijų atsikartojamumas ir sudėtingas gryninimas yra dideli trūkumai, norint panaudoti šias medžiagas SE gamybai. Šiuo aspektu *in situ* polimerizacija yra daug pranašesnė, tačiau literatūroje buvo rasta nedaug duomenų apie sutinklinamas polimerines medžiagas, naudojamas SE gamyboje. Todėl šios klasės medžiagų sintezė ir tyrimas yra labai aktualūs.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Aparatūra

Branduolių magnetinis rezonansas (BMR)

Protonų magnetinio rezonanso (^1H , ^{13}C BMR) spektrai užrašyti „Bruker Avance III“ (400 MHz) spektrometru. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m.d.). Vidiniu standartu panaudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.) ir chloroformas-*d* (CDCl_3 , 7,26 m.d.). Junginių spektrinė analizė atlikta deuteriuoto chloroformo (CDCl_3) tirpale.

Elementinė analizė

Junginių elementinė analizė atlikta „Exeter Analytical CE-440“ aparatu KTU Cheminės technologijos fakulteto Organinės chemijos katedros mikroanalizės laboratorijoje.

Ultravioletinės spinduliuotės ir regimosios šviesos spektroskopija (UV/RŠ)

Bandinių tirpalų THF (10^{-4} mol/l) šviesos sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse užrašyti „Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS“ spektrofotometru. Spektro registracijos greitis 2 nm/s. Tirpalo sluoksnio storis $d = 1$ mm. Difrakcinės gardelės plyšio plotis 2 nm. Bangos ilgis λ pateiktas nm.

Fluorescencijos spektroskopija

Bandinių fluorescencijos spektrai užrašyti „Edinburgh Instruments FLS920“ fluorescencijos spektrofotometru. Tirtos medžiagos buvo paveiktos skirtinga spinduliuote: junginys **1** – 370 nm, **3** – 370 nm, **5** – 400 nm. Tirpalo sluoksnio storis $d = 1$ cm. Difrakcinės gardelės plyšio plotis 2 nm. Bangos ilgis λ pateiktas nm.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)

Junginių šiluminiai virsmai tirti „TA Instruments Q2000“ diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru azoto atmosferoje. Iš gautų kreivių nustatyta stiklėjimo ir polimerizacijos temperatūros. Kaitinimo ir aušinimo režimas $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (**5** junginys) ir $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (**1** ir **3** junginiai).

Termogravimetrinė analizė (TGA)

Junginių skilimo temperatūra tirta „TA Instruments Q50“ termogravimetrine analize azoto atmosferoje. Kaitinimo režimas $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Kaitinimo metu fiksuojama temperatūra, kai masės nuostoliai siekia 5 %.

Jonizacijos potencialas (I_p)

Jonizacijos potencialo matavimai atlikti Vilniaus universitete, Fizikos fakultete, Kietojo kūno elektronikos katedroje (dr. E. Kamarauskas). I_p buvo išmatuotas elektronų fotoemisijos metodu. Eksperimentas atliekamas oro atmosferoje. Bandiniai buvo ruošiami tiriamosios medžiagos tirpalą tetrahidrofurane paliejant ant aliuminio plokštelės, padengtos metilmetakrilato ir metakrilo rūgšties kopolimero adheziniu sluoksniu. Buvo 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 jėjimo 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 ekstrapoliuojant į $h\nu$ ašį randamas I_p . Metodo paklaida $\pm 0,03$ eV.

Krūvininkų dreifinis judris (μ)

Krūvininkų dreifinio judrio matavimai atlikti Vilniaus universitete, Fizikos fakultete, Kietojo kūno elektronikos katedroje (prof. dr. V. Jankauskas). Dreifinis krūvininkų judris nustatomas lėkio trukmės metodu (XTOF). Bandiniai ruošiami tiriamosios medžiagos tirpalą tetrahidrofurane paliejant ant aliuminiu padengtos poliesterio plėvelės. Bandinys liejamas iš grynos medžiagos tirpalo. Išlieti sluoksniai 1 val. džiovinami 80 °C temperatūroje. Optiniu mikroskopu išmatuojamas transportinio sluoksnio storis, kuris paprastai būna nuo 3 iki 10 μm .

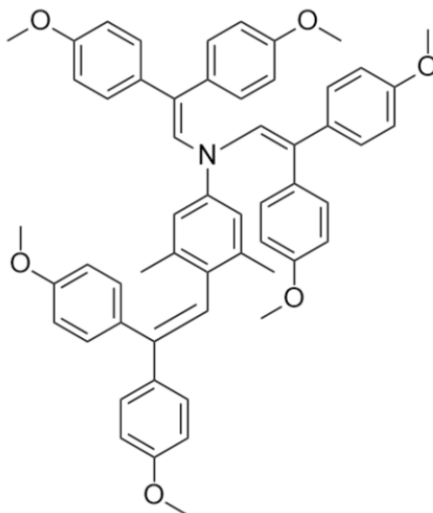
Dreifinis skylių judris (μ) nustatomas elektrofotografiniu režimu, esant $6,4 \div 1 \cdot 10^5$ V/cm elektriniam laukui, kuris sukuriama vainikinio išlydžio būdu. Krūviai generuojami sluoksnio paviršiuje, apšviečiant 2 ns trukmės azoto lazerio impulsais ($\lambda = 337$ nm). Sluoksnio paviršiaus potencialas 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_l 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 $\mu = d^2/U_0 t_l$, kur d yra sluoksnio storis, U_0 – paviršiaus potencialas apšvietimo metu.

2.2. Medžiagos

Reagentai buvo pirkti iš „Sigma-Aldrich“ ir „TCI Europe“ firmų. Reakcijų eiga ir junginių grynumas buvo sekami plonasluoksnės chromatografijos metodu, naudojant MACHEREY-NAGEL DC-Fetigfolien ALUGRAM SIL G/UV254 TLC plokštes, kurios stebimos 254 ir 366 nm UV spinduliuotės poveikyje. Susintetintų junginių chromatografiniam gryninimui buvo naudojamas silikagelis MerckGrade 9385 (porų dydis 60 Å, 230–400 dalelių dydis, „Sigma-Aldrich“).

2.3. Eksperimentų aprašymas

N,N,4-tris[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]-3,5-dimetilanilinas (1)



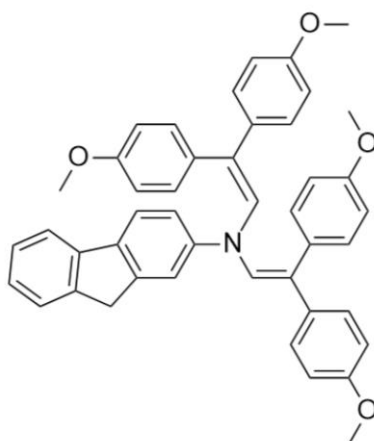
0,50 g (4,1 mmol) 3,5-dimetilanilino ištirpinama 15 ml tolueno. Tirpikliui užvirus, į jį supilama 0,96 g (4,1 mmol) KSR. Gautas mišinys virinamas 20 min. Tada įdedama 6,34 g (24,8 mmol) 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehido ir reakcija toliau vykdoma naudojant Dino-Starko vandens surinktuvą. Pasibaigus reakcijai (1 val. 45 min, plonasluoksnė chromatografija, THF:*n*-heksanas, 5:20), reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, nufiltruojamas, o organiniai tirpikliai nudistiliuojami rotaciniu garintuvu. Gautas likutis valomas kolonėlinės chromatografijos būdu (THF:*n*-heksanas, 4:21). Švariausios frakcijos 20 % THF tirpalas intensyviai maišant supilamas į 10 kartų didesnę etanolio tūrį. Iškritusios nuosėdos nufiltruojamos, 2 kartus praplaunamos su etanoliumi ir išdžiovinamos. Gauta 2,72 g (79 %) gelsvos spalvos kristalų.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7,31 (s, 1H, 1,3,4,5-tetrapakeisto benzeno); 7,29 (s, 1H, 1,3,4,5-tetrapakeisto benzeno); 7,17 – 6,39 (m, 27H, Ar, N–CH=, Ph–CH=); 3,96 – 3,66 (m, 18H, OCH₃); 2,45 – 2,07 (m, 3H, vienas CH₃); 1,70 – 1,34 (m, 3H, kitas CH₃).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 80,45; H 6,39; N 1,68. C₅₆H₅₃NO₆. Gauta, %: C 80,56; H 6,27; N 1,71.

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃, δ): 159,21; 158,47; 158,09; 143,10; 136,55; 135,82; 135,76; 133,49; 133,42; 132,36; 131,89; 131,82; 131,34; 129,55; 128,86; 128,41; 128,38; 127,27; 113,94; 113,65; 113,57; 113,49; 113,17; 55,47; 55,43 (OCH₃); 55,31 (OCH₃); 55,23 (OCH₃); 55,18 (OCH₃); 21,54 (CH₃).

***N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]-9*H*-fluoren-2-aminas (2)**



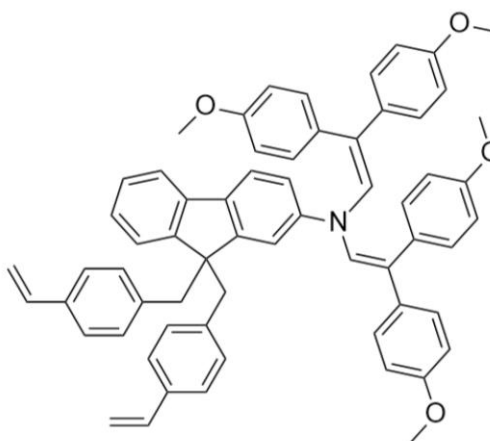
0,50 g (2,8 mmol) 2-aminofluoreno ištirpinama 15 ml tolueno. Tirpikliui užvirus, į jį supilama 0,64 g (2,8 mmol) KSR. Gautas mišinys virinamas 20 min. Tada įdedama 1,77 g (6,9 mmol) 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehido ir reakcija toliau vykdoma naudojant Dino-Starko vandens surinktuvą. Pasibaigus reakcijai (1 val., plonasluoksnė chromatografija, acetonas:*n*-heksanas, 5:20) mišinys ekstrahuojamas toluenu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄ ir nufiltruojamas, organiniai tirpikliai nudistilijuojami rotaciniu garintuvu. Gautas likutis ištirpinamas etilacetate (5 ml). Iškritę kristalai nufiltruojami ir 2 kartus perplaunami su eteriu. Gauta 0,85 g (47 %) gelsvos spalvos kristalų, kurie naudojami kitame etape.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7,79 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H, fluoreno); 7,74 – 7,65 (m, 1H, fluoreno); 7,48 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H, fluoreno); 7,38 – 7,26 (m, 1H, fluoreno); 7,21 (m, 1H, fluoreno); 7,13 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, fluoreno); 7,03 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H, 1,4-dipakeisto Ph); 6,96 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, fluoreno); 6,84 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H, 1,4-dipakeisto Ph); 6,65 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H, 1,4-dipakeisto Ph); 6,49 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H, 1,4-dipakeisto Ph); 5,83 (s, 2H, N–CH=); 3,88 (s, 2H, –CH₂–); 3,85 (s, 6H, OCH₃); 3,76 (s, 6H, OCH₃).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 82,17; H 5,98; N 2,13. C₄₅H₃₉NO₄. Gauta, %: C 82,05; H 6,07; N 2,09.

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃, δ): 162,97; 159,17; 158,88; 145,51; 145,03; 142,80; 141,83; 135,88; 134,48; 132,89; 132,37; 131,05; 130,91; 130,75; 128,99; 127,24; 126,89; 125,81; 124,98; 120,49; 119,23; 115,86; 114,05; 113,60; 113,57; 113,19; 55,57 (OCH₃); 55,38 (OCH₃); 37,10 (CH₂).

***N,N*-bis[2,2-bis(4- metoksifenil)vinil]-9,9-bis(4-vinilbenzil)-9*H*-fluoren-2-aminas (3)**



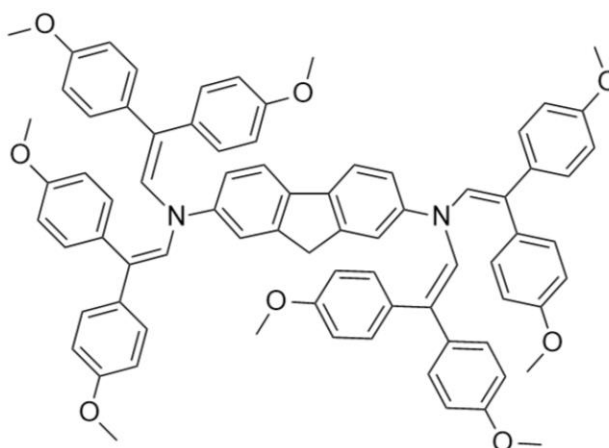
Argono aplinkoje 18 ml dimetilsulfoksido ištirpinama 0,60 g (0,9 mmol) junginio **2**. Gautas tirpalas argonuojamas 30 minučių. Tada sudedama 0,02 g (0,1 mmol) benziltriethylamonio chlorido ir 0,09 ml (50 wt %) NaOH tirpalo. Kai tirpalas tampa tamsiai raudonos spalvos, į reakcijos mišinį sulašinama 0,28 ml (2,0 mmol) 4-vinilbenzilchlorido. Reakcija vykdoma 50 minučių kambario temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksne chromatografija, acetonas:*n*-heksanas, 5:20) mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄ ir nufiltruojamas, organiniai tirpikliai nudistilijuojami rotaciniu garintuvu. Gauta medžiaga užpilama 5 ml acetono. Iškritę kristalai nufiltruojami ir 3 kartus praplaunami su etanoliu. Produktas perkristalinamas iš THF ir etanolio (1:1) mišinio bei 2 kartus praplaunamas etanoliu. Gauta 0,60 g (74 %) gelsvos spalvos kristalų.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7,41 – 7,32 (m, 2H, fluoreno); 7,28 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H, fluoreno); 7,23 – 7,16 (m, 2H, fluoreno); 7,09 (s, 1H, fluoreno); 7,07 – 6,98 (m, 8H, Ar); 6,96 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H, fluoreno); 6,88 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H, 1,4-dipakeisto Ph); 6,73 – 6,64 (m, 8H, Ar); 6,56 – 6,46 (m, 6H, Ar, –CH=); 5,82 (s, 2H, NCH=); 5,57 (d, *J* = 17,6 Hz, 2H, =CH₂); 5,10 (d, *J* = 10,9 Hz, 2H, =CH₂); 3,88 (s, 6H, OCH₃); 3,77 (s, 6H, OCH₃); 3,38 – 3,18 (m, 4H, –CH₂–).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 85,01; H 6,23; N 1,57. C₆₃H₅₅NO₄. Gauta, %: C 85,20; H 6,14; N 1,59.

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃, δ): 159,19; 158,90; 150,30; 148,03; 145,09; 141,05; 137,21; 136,83; 135,28; 134,78; 134,42; 133,04; 131,21; 130,78; 130,59; 129,09; 127,35; 127,27; 125,33; 125,25; 124,71; 120,54; 119,16; 115,93; 114,08; 113,20; 112,93; 112,73; 68,12; 56,54; 55,60 (OCH₃); 55,38 (OCH₃); 45,26 (CH₂); 25,75.

***N*²,*N*²,*N*⁷,*N*⁷-tetrakis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]-9*H*-fluoren-2,7-diaminas (4)**



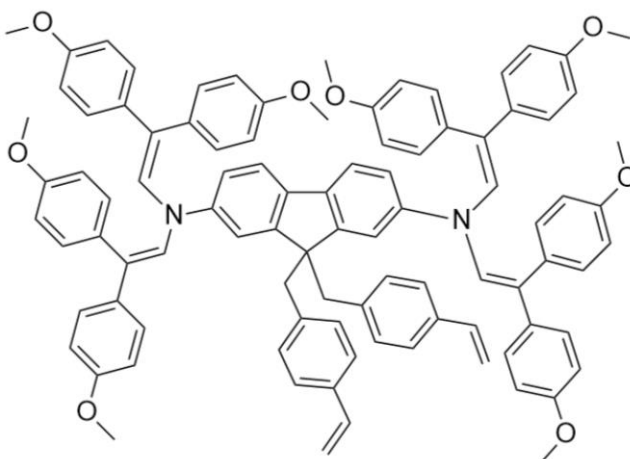
0,30 g (1,5 mmol) 2,7-diaminofluoreno ištirpinama 9 ml tolueno. Tirpikliui užvirus, į jį supilama 0,36 g (1,5 mmol) KSR. Gautas mišinys virinamas 20 min. Tada įdedama 2,35 g (9,2 mmol) 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehido ir reakcija toliau vykdoma naudojant Dino-Starko vandens surinktuvą. Pasibaigus reakcijai (1,5 val., plonasluoksne chromatografija, THF:*n*-heksanas, 10:15) mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄ ir nufiltruojamas, organiniai tirpikliai nudistilijuojami rotaciniu garintuvu. Gautas likutis užpilamas etanolu (30 ml). Iškritę kristalai nufiltruojami ir 5 kartus perplaunami su etanolu. Gauta 1,65 g (94 %) gelsvos spalvos kristalų, kurie naudojami kitame etape.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7,61 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H, fluoreno); 7,26 (s, 1H, fluoreno); 7,17 – 7,08 (m, 1H, fluoreno); 7,03 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, 1,4-dipakeisto Ph, fluoreno); 6,85 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, 1,4-dipakeisto Ph); 6,64 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, 1,4-dipakeisto Ph); 6,49 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, 1,4-dipakeisto Ph); 5,82 (s, 2H, NCH=); 3,98 – 3,61 (m, 14H, OCH₃, –CH₂–).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 80,46; H 5,96; N 2,44. C₇₇H₆₈N₂O₈. Gauta, %: C 80,57; H 5,81; N 2,49.

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃, δ): 159,13; 158,83; 144,49; 134,56; 132,94; 130,78; 130,30; 128,97; 119,66; 116,00; 114,55; 114,04; 113,75; 113,17; 55,58 (OCH₃); 55,38 (OCH₃); 37,17 (CH₂).

***N*²,*N*²,*N*⁷,*N*⁷-tetrakis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]-9,9-bis(4-vinilbenzil)-9*H*-fluoren-2,7-diaminas (5)**



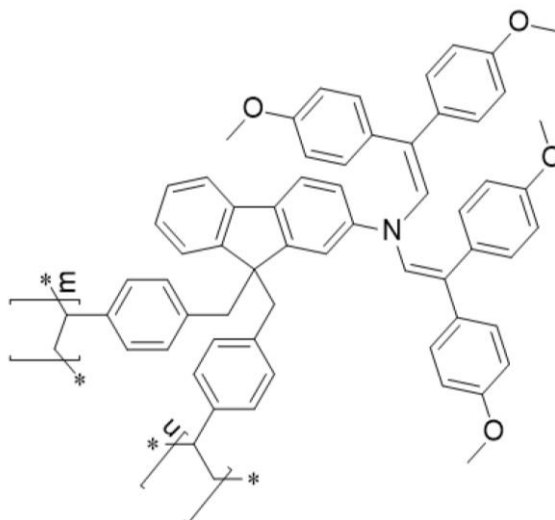
Argono aplinkoje 40 ml dimetilsulfoksido ištirpinama 1,00 g (0,9 mmol) junginio **4**. Gautas tirpalas argonuojamas 30 minučių. Tada sudedama 0,02 g (0,09 mmol) benziltriethylamonio chlorido ir 0,3 ml (50 wt %) NaOH tirpalo. Kai tirpalas tampa tamsiai raudonos spalvos, į reakcijos mišinį sulašinama 0,27 ml (1,9 mmol) 4-vinilbenzilchlorido. Reakcija vykdoma 1 valandą ir 40 minučių kambario temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (plonasluksnė chromatografija, acetonas:*n*-heksanas, 8:17) mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄ ir nufiltruojamas, organiniai tirpikliai nudistiliuojami rotaciniu garintuvu. Gauta medžiaga užpilama THF ir etanolio (1:1) mišiniu. Iškritę kristalai nufiltruojami ir 2 kartus praplaunami su etanolio. Produktas perkristalinamas iš THF ir etanolio (1:1) mišinio bei 2 kartus praplaunamas etanolio. Gauta 0,71 g (59 %) gelsvos spalvos kristalų.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7,33 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H, fluoreno); 7,10 – 6,93 (m, 10H, 1,4-dipakeisto Ph, fluoreno); 6,87 (d, *J* = 8,4 Hz, 5H, 1,4-dipakeisto Ph); 6,76 (d, *J* = 7,8 Hz, 4H, 1,4-dipakeisto Ph); 6,67 (d, *J* = 8,5 Hz, 5H, 1,4-dipakeisto Ph); 6,58 – 6,36 (m, 7H, 1,4-dipakeisto Ph, –CH=); 5,80 (s, 2H, NCH=); 5,55 (d, *J* = 14,3 Hz, 2H, =CH₂); 5,09 (d, *J* = 14,3 Hz, 2H, =CH₂); 3,88 (s, 6H, OCH₃); 3,77 (s, 6H, OCH₃); 3,22 (s, 4H, –CH₂–).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 82,58; H 6,13; N 2,03. C₉₅H₈₄N₂O₈. Gauta, %: C 82,38; H 6,08; N 2,14.

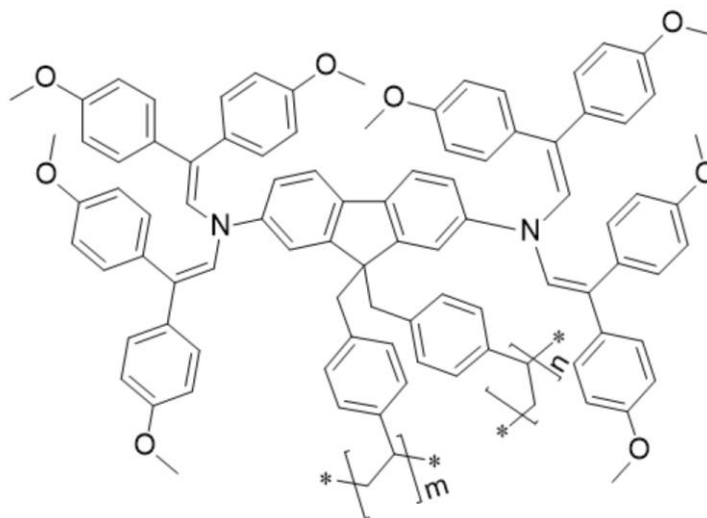
¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃, δ): 159,16; 158,85; 150,08; 137,30; 136,85; 135,36; 134,51; 133,09; 130,80; 130,67; 129,08; 127,43; 125,33; 119,71; 116,17; 114,05; 113,18; 112,88; 56,34; 55,60 (OCH₃); 55,38 (OCH₃); 45,18 (CH₂).

Terminė *N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]-9,9-bis(4-vinilbenzil)-9*H*-fluoren-2-amino polimerizacija (struktūra 6)



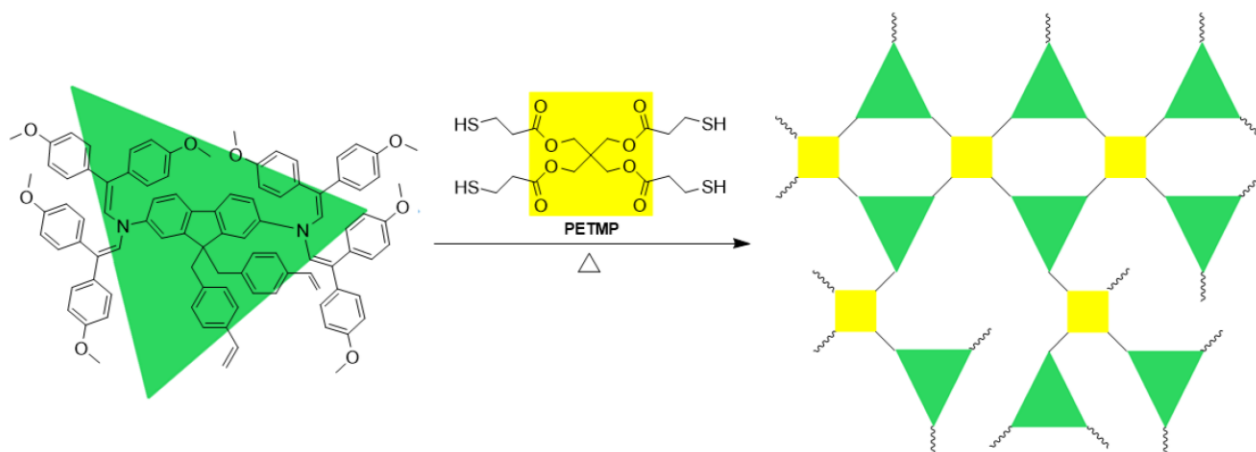
Stiklinės plokštelės, ant kurių buvo liejami monomero sluoksniai, buvo veikiamos ultragarsu 10 min, nuplaunamos distiliuotu vandeniu ir acetonu, vėliau atkaitinamos 30 min 300 °C temperatūroje ir atvėsinaamos. 32 mg (0,036 mmol) monomero **3** buvo ištirpinta 0,4 ml chlorbenzeno. Iš šio tirpalo ant stiklinių plokštelių išsukimo būdu (angl. *spin-coating*, 4000 aps./min, 30 s) buvo suformuotas monomero **3** sluoksnis. Stiklinės plokštelės, padengtos **3** junginio sluoksniu, ant kaitlentės kaitintos 231 °C temperatūroje skirtingą laiko tarpą (0 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min). Po atkaitinimo visos stiklinės plokštelės buvo atvėsintos ir kiekviena atskirai pamerkta į tetrahidrofuraną (5 ml) 15 minučių. Iš šių tirpalų užrašyti UV/RŠ spektrai polimerizacijos konversijai įvertinti.

Terminė N^2,N^2,N^7,N^7 -tetrakis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]-9,9-bis(4-vinilbenzil)-9*H*-fluoren-2,7-diamino polimerizacija (struktūra 7)



Stiklinės plokštelės, ant kurių buvo formuojami monomero sluoksniai, buvo veikiamos ultragarsu 10 min, nuplaunamos distiliuotu vandeniu ir acetonu, vėliau atkaitinamos 30 min 300 °C temperatūroje ir atvėsintos. 32 mg (0,023 mmol) monomero **5** buvo ištirpinta 0,4 ml chlorbenzeno. Iš šio tirpalo ant stiklinių plokštelių išsukimo būdu (2000 aps./min, 20 s) buvo suformuotas monomero **5** sluoksnis. Stiklinės plokštelės, padengtos **5** junginio sluoksniu, ant kaitlentės kaitintos 190 °C temperatūroje skirtingą laiko tarpą (0 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min). Po atkaitinimo visos stiklinės plokštelės buvo atvėsintos ir kiekviena atskirai pamerkta į tetrahidrofuraną (5 ml) 15 minučių. Iš šių tirpalų užrašyti UV/RŠ spektrai polimerizacijos konversijos įvertinimui.

„Thiol-ene“ terminis N^2,N^2,N^7,N^7 -tetrakis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]-9,9-bis(4-vinilbenzil)-9H-fluoren-2,7-diamino 3D tinklinimas (struktūra 8)



Stiklinės plokštelės, ant kurių formuojami sluoksniai, buvo veikiamos ultragarsu 10 min, nuplaunamos distiliuotu vandeniu ir acetonu, vėliau atkaitinamos 30 min 300 °C temperatūroje ir atvėsinaamos. Chlorbenzene (0,4 ml) buvo ištirpintas monomeras **5** (30 mg, 0,022 mmol) su pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropionatu) (PETMP) moliniu santykiu 2:1. Iš šio tirpalo ant stiklinių plokštelių išsukimo būdu (4000 aps./min, 30 s) buvo suformuoti sluoksniai. Stiklinės plokštelės, padengtos **5** junginio ir PETMP sluoksniu, ant kaitlentės kaitintos 140 °C temperatūroje skirtingą laiko tarpą (0 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min). Po atkaitinimo visos stiklinės plokštelės buvo atvėsintos ir kiekviena atskirai pamerkta į tetrahidrofuraną (5 ml) 15 minučių. Iš šių tirpalų užrašyti UV/RŠ spektrai polimerizacijos konversijai įvertinti.

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Remiantis literatūros apžvalga galima teigti, jog SE gamybai kaip skyles transportuojančios medžiagos gali būti naudojamos tiek mažos organinės molekulės, tiek polimeriniai junginiai. Nors mažamolekuliniai junginiai ir yra laikomi geresniais dėl savo sąlyginai didelio efektyvumo, nesudėtingos sintezės ir gryninimo, bei gero reakcijų atsikartojamumo, jie turi ir trūkumų. Viena iš pagrindinių problemų, norint mažas molekules panaudoti prietaisų gamybai, yra ta, kad daugeliu atvejų joms reikalingi įvairūs laidumą gerinantys priedai, kurie pagreitina perovskito sluoksnio destrukciją. Be to, dažniausiai tokios molekulės pasižymi kristaline būsena, todėl iš jų sunku suformuoti vientisus ir tvirtus sluoksnius, nes medžiaga tiesiog susikristalina, kuomet pasiekama per aukšta temperatūra. Tačiau polimeriniai junginiai puikiai tinka sluoksnių formavimui. Jų dėka perovskitas gali būti tolygiai padengtas patvaria polimerine plėvele, kuri apsaugotų jį nuo drėgmės poveikio ir tokiu būdu padidintų prietaiso ilgaamžiškumą. Be to, tolygus polimerinis sluoksnis užtikrina ir nenutrūkstamą krūvininkų judėjimą. Vis dėlto, ir polimerinėms skyles transportuojančioms medžiagoms yra būdinga keletas trūkumų. Dažniausiai tai brangi sintezė ir prastas polimerizacijos reakcijų atsikartojamumas.

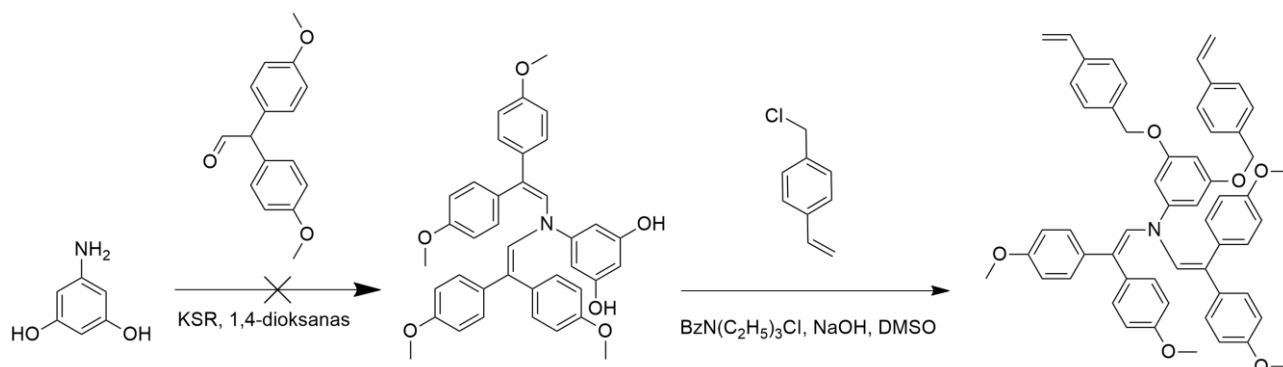
Akivaizdu, kad optimaliausias rezultatas, gaminant skyles transportuojančias medžiagas, būtų pasiektas sujungus paprastą ir gerai atsikartojančią mažų organinių molekulių sintezę bei puikias polimerinių medžiagų plėvėdaros savybes. Tai galima įgyvendinti pirmiausiai susintetinus norimą monomero molekulę, turinčią besipolimerinančias grupes, o po to atlikus jos sutinklinimą *in situ* – kuomet sutinklinimas atliekamas SE konstravimo metu pačiame prietaise. Pasirinkus gaminti sutinklintas medžiagas yra išvengiama polimerų sintezės trūkumų. Be to, šiuo metu literatūroje yra aprašyta tik keletas tokio tipo junginių. Dėl pateiktų priežasčių šiame darbe ir buvo sintetintos mažos puslaidininkinės organinės molekulės, turinčios vinilgrupes, kurios atitinkamoje temperatūroje reaguoja ir sudaro tinklinės struktūros polimerą.

3.1. Skyles transportuojantys enaminai, gauti iš anilino darinių

3.1.1. Sintezė

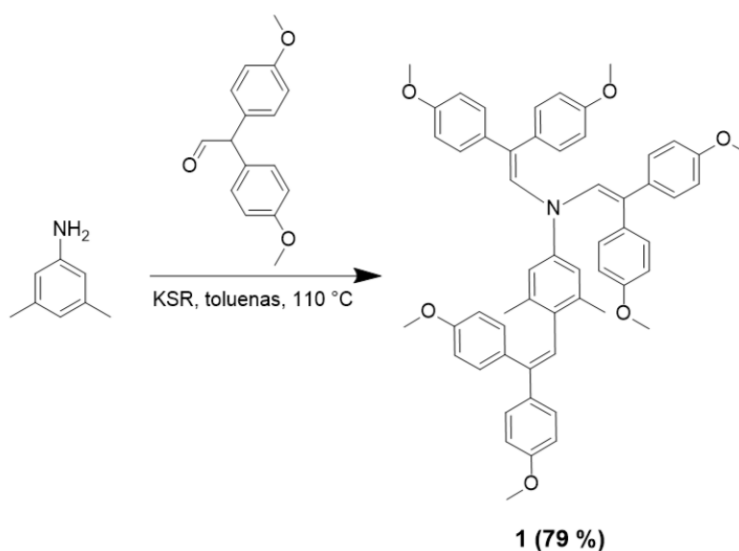
Kaip jau minėjau anksčiau, savo bakalauro baigiamajame darbe aprašiau penkis naujus enaminus, kurie pasižymėjo labai geromis savybėmis, reikalingomis skyles transportuojančioms medžiagoms. Visų pirma, jiems susintetinti naudojama paprasta vieno žingsnio sintezė iš pigaus komercinio anilino ir jo darinių, o reakcijos šalutinis produktas – tik vanduo. Antra, visi naujai susintetinti enaminai pasižymėjo aukštu terminiu stabilumu – 5 % masės nuostolių temperatūros buvo intervale nuo 310 iki 388 °C, o enaminiui **2**, turinčiam papildomą difeniletetilgrupę, būdinga ir stabili amorfinė būsena. Trečia, naujų medžiagų jonizacijos potencialų vertės buvo palankios skylių pernašai perovskitiniuose SE (5,17–5,3 eV). Ketvirta, šių junginių dreifinio judrio reikšmės yra tinkamos skylių pernešimui, o didžiausiu krūvio pernašos greičiu pasižymėjo minėtas junginys **2** (10^{-2} cm²/Vs). Galiausiai, sukonstravus perovskitinius SE buvo nustatyta, kad prietaiso su enamino dariniu **2** efektyvumas siekė net 18,8 % – beveik tiek pat, kiek skyles transportuojančių medžiagų standarto spiro-OMeTAD [26]. Taigi atsižvelgus į puikias šios junginių serijos savybes buvo nuspręsta šiame projekte toliau sintetinti medžiagas su tokia pačia chromoforine sistema. Kadangi junginio **2** išėiga nebuvo puiki (69 % [26]) tolimesnei sintezei pasirinkta naudoti anilino darinius, kurių 3 ir 5 padėtyse būtų elektrodonorinės grupės. Dėl jų poveikio anilino žiedo *p*-padėtyje didinti elektronų tankį tikėtasi pagerinti tikslinių produktų išėigą.

Tuo tikslu, kaip pradinė medžiaga buvo pasirinktas 3,5-dihidroksianilinas, turintis dvi elektrodonorines hidroksigrupes, kurios toliau gali būti funkcionalizuotos. Iš pradžių buvo planuojama susintetinti enaminą, o vėliau hidroksigrupes pakeisti pakaitais su galinčiomis polimerintis vinilgrupėmis (3.1 pav.). Todėl pirmiausia 3,5-dihidroksianilinas buvo veikiamas 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehido pertekliumi (1:2,5), reakcijoje dalyvaujant KSR katalizatoriui. Deja, daugkartiniai bandymai išskirti tikslinį produktą buvo nesėkmingi.



3.1 pav. Planuota junginio *N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]-3,5-bis(4-vinilbenzil)anilino sintezė

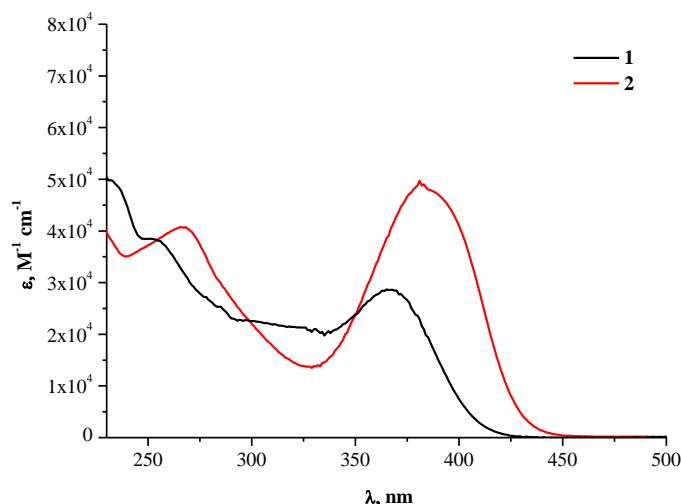
Įtarus, kad hidroksigrupės yra priežastimi, dėl ko nepavyko išskirti ankščiau minėto produkto, tolimesnei sintezei buvo nuspręsta naudoti 3,5-dimetilaniliną, turintį kiek silpnesnes donorines grupes, nei pirmuoju atveju. Minėtą pradinę medžiagą veikiant 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidu tolueno virimo temperatūroje, naudojant vandens surinktuvą, reakcijoje dalyvaujant KSR katalizatoriui, buvo susintetintas *N,N*,4-tris[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]-3,5-dimetilanilinas (**1**) (3.2 pav.). Enamino **1** struktūra buvo patvirtinta ^1H ir ^{13}C BMR spektrų bei elementinės analizės pagalba.



3.2 pav. Junginio **1** sintezė

3.1.2. Optinės, terminės ir elektrinės savybės

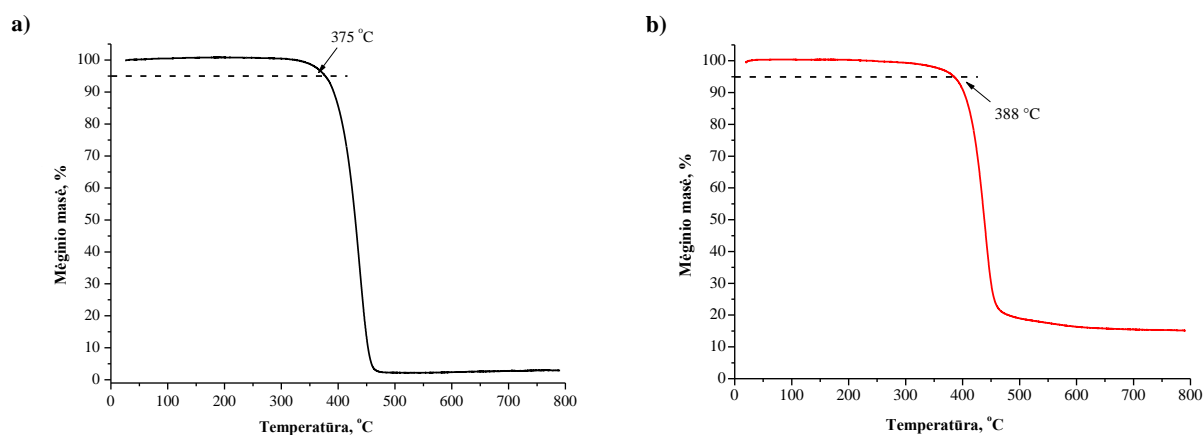
Užrašius junginio **1** ir palyginimui naudoto enamino **2** elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrus buvo detaliau nagrinėtos jų absorbcijos savybės (3.3 pav.).



3.3 pav. Enamino **1** ir palyginamojo junginio **2** UV/RŠ spinduliuotės sugerties spektrai (THF, $c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ mm)

Abu junginiai turi du ekstinkcijos maksimumus: enamino **1** – prie 250 ir 367 nm, o palyginamojo junginio **2** – prie 267 ir 381 nm. Akivaizdu, kad dviejų metilgrupių buvimas molekulėje sumažino π konjuguotą dvigubų jungčių sistemą, nes buvo užregistruotas maksimumo prie 366 nm hipsohrominis poslinkis (14 nm). Tai galima paaiškinti sustiprėjusiais erdviniais trukdžiais 4-oje fenilo žiedo padėtyje, kurie ir „išstumia“ *p*-padėtyje esančias difeniletetilgrupes iš likusios molekulės bendros plokštumos.

Norint palyginti naujo produkto **1** bei jo analogo **2** terminį stabilumą buvo atlikta jų termogravimetrinė analizė¹ (toliau – TGA) (3.4 pav.).

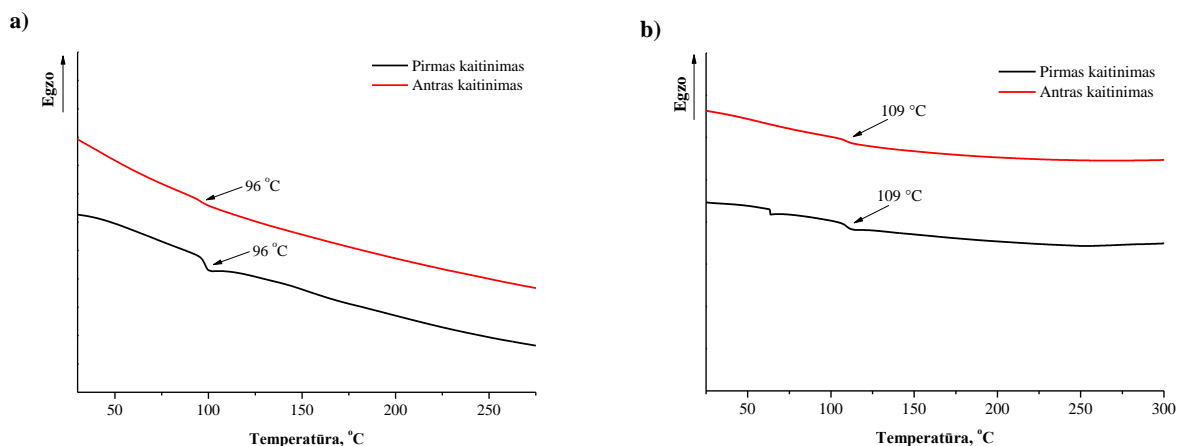


3.4 pav. Enamino **1** – (a) ir palyginamojo junginio **2** – (b) termogravimetrinės kreivės

¹ Termogravimetrinė analizė atlikta Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, Polimerų chemijos ir technologijos katedroje (dr. J. Simokaitienė)

Iš termogravimetrinių kreivių galima spręsti, kad enaminas **1** pasižymi panašiu, t. y. pakankamai aukštu terminiu stabilumu (enaminas **1** 5 % masės praranda prie 375 °C temperatūros, palyginamasis junginys **2** – prie 388 °C), jog tiktų pritaikymui perovskitiniuose SE.

Siekiant įvertinti, kokioje būsenoje (kristalinėje ar amorfinėje) egzistuoja šios molekulės buvo atlikta diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (toliau – DSK) analizė² (3.5 pav.).



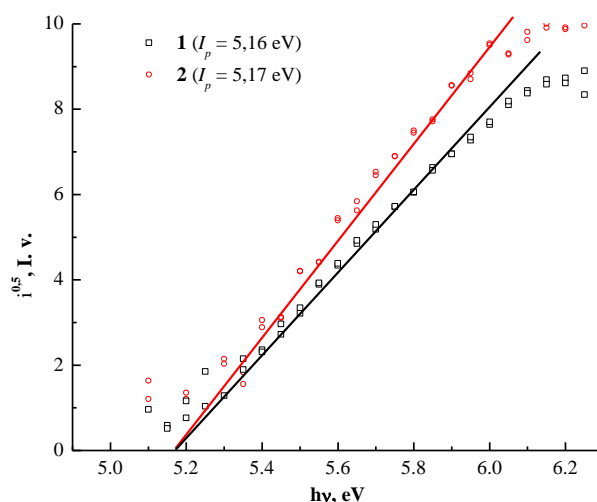
3.5 pav. Enamino **1** – (a) ir palyginamojo junginio **2** – (b) termogramos

Kaip matome, enaminas **1** bei jo analogas **2** pasižymi tik amorfine būseną: antrojo kaitinimo metu stiklėjimo temperatūra enaminui **1** užfiksuota prie 96 °C, tuo tarpu junginiui **2** – 109 °C temperatūroje. Pirmojo junginio stiklėjimo temperatūra greičiausiai yra žemesnė dėl jau minėtų erdvinų trukdžių, kuriuos sukėlė fenilo žiedo 3 ir 5 padėtyse esančios metilgrupės.

Norint išsiaiškinti, ar šios medžiagos tinka teigiamų krūvininkų (skylių) transportavimui perovskitiniuose SE, buvo atlikti jonizacijos potencialo (I_p)³ matavimai (3.6 pav.). Junginio **1** I_p vertė yra 5,16 eV, o palyginamojo junginio **2** – 5,17 eV. Kadangi šios vertės yra beveik vienodos, galima spręsti, jog papildomų metilgrupių pridėjimas praktiškai neturi jokios įtakos jonizacijos potencialui. Visgi, pagal savo I_p vertes abi medžiagos yra tinkamos pritaikymui perovskitiniuose SE.

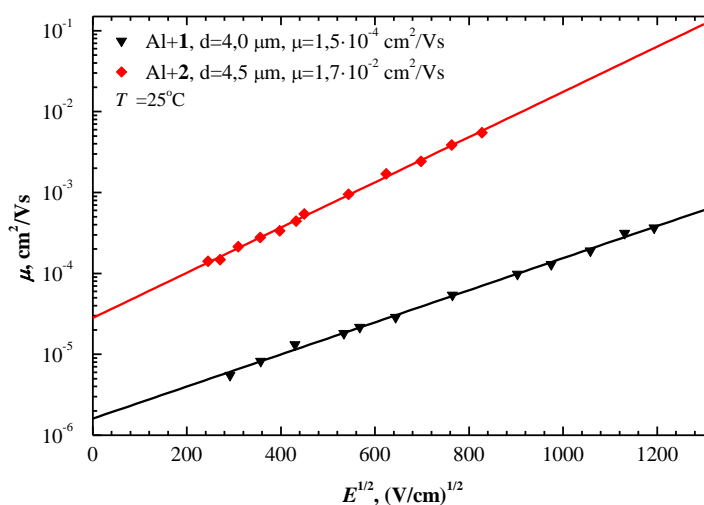
² Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos analizė atlikta Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, Polimerų chemijos ir technologijos katedroje (dr. J. Simokaitienė)

³ Jonizacijos potencialo matavimai atlikti Vilniaus universitete, Fizikos fakultete, Kietojo kūno elektronikos katedroje (dr. E. Kamarauskas)



3.6 pav. Enamino **1** ir palyginamojo junginio **2** elektronų fotoemisijos ore spektrai

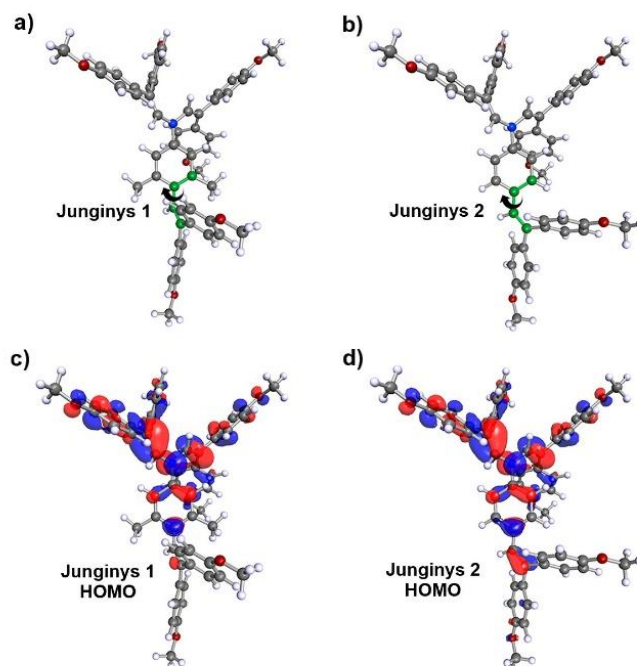
Išmatavus junginių dreifinius judrius⁴ (3.7 pav.) buvo nustatyta, kad papildomų metilgrupių buvimas molekulėje žymiai sumažina krūvio pernašos greitį (junginio **1** – $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, junginio **2** – $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Didžiausia tikimybė, kad tai įtakojo papildomi erdviniai trukdžiai, kurie trukdė molekulės aromatiniams fragmentams tinkamai išsidėstyti formuotame sluoksnyje ir todėl sumažėjo konjuguota dvigubų jungčių sistema, kuri yra labai svarbi organinio puslaidininkio krūvininkų pernašai.



3.7 pav. Enamino **1** ir palyginamojo junginio **2** dreifinių judrių priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

Norint plačiau patyrinėti papildomų metilgrupių įtaką junginio **1** geometrijai, tam buvo optimizuotos abiejų molekulių geometrinės struktūros. Kaip galima matyti 3.8 pav., įvedus dvi metilgrupes kampas tarp fenilo žiedo plokštumos ir dvigubą ryšį padidėja nuo $24,6^\circ$ iki $58,6^\circ$. Pavaizdavus molekules su HOMO molekulinėmis orbitalėmis galima pastebėti, kad sumažėjęs junginio **1** molekulės plokštumas trukdo elektronų judėjimui per dvigubąjį ryšį ir todėl šis enaminas pasižymi mažesne konjuguota π elektronų sistema.

⁴ Krūvininkų dreifinio judrio matavimai atlikti Vilniaus universitete, Fizikos fakultete, Kietojo kūno elektronikos katedroje (dr. V. Jankauskas)



3.8 pav. Optimizuotos geometrinės struktūros: junginio **1** (a) ir palyginamojo junginio **2** (b); HOMO molekulinės orbitalės: junginio **1** (c) ir palyginamojo junginio **2** (d)

3.1.3. Saulės elementų charakteristikos

Abu junginiai, kaip skylės transportuojančios medžiagos, buvo panaudoti plokščios heterosandūros perovskitinių SE gamybai⁵. Geriausias prietaiso su enaminu **1** parodytas efektyvumo rezultatas buvo 17,6 %, kuris yra gerokai žemesnis nei elemento su palyginamuoju junginiu **2**, kuris siekė net 20,2 %. Iš fotovoltinių charakteristikų, kurios pateiktos 3.1 lentelėje, galima konstatuoti, jog SE su enaminu **1** beveik visos charakteristikos nusileidžia palyginamajam junginiui **2**.

3.1 lentelė. Enamino **1** ir palyginamojo junginio saulės elementų fotovoltinės charakteristikos

Junginys		I_{sc} , mA cm ⁻²	V_{oc} , V	FF	η , %
1	Vidurkis	22,0±0,64	1,05±0,07	0,59±0,06	13,5±2,5
	Geriausias rezultatas	22,7	1,13	0,68	17,6
2	Vidurkis	22,0±0,27	1,11±0,05	0,77±0,03	17,0±2,5
	Geriausias rezultatas	22,5	1,11	0,81	20,2

Po atliktų tyrimų galima teigti, kad dviejų metilgrupių buvimas 3-ioje bei 5-oje anilino žiedo padėtyse turi gana didelę reikšmę enamino puslaidininkinėms savybėms. Nors enamino **1** išėiga ir buvo pagerinta, tačiau jo elektrinės savybės, lyginant su analogu be metilgrupių **2**, neparodė geresnių rezultatų.

⁵ Saulės elementų gamyba ir tyrimai atlikti Oksfordo universitete (dr. Z. Wang'as, prof. H. Snaith)

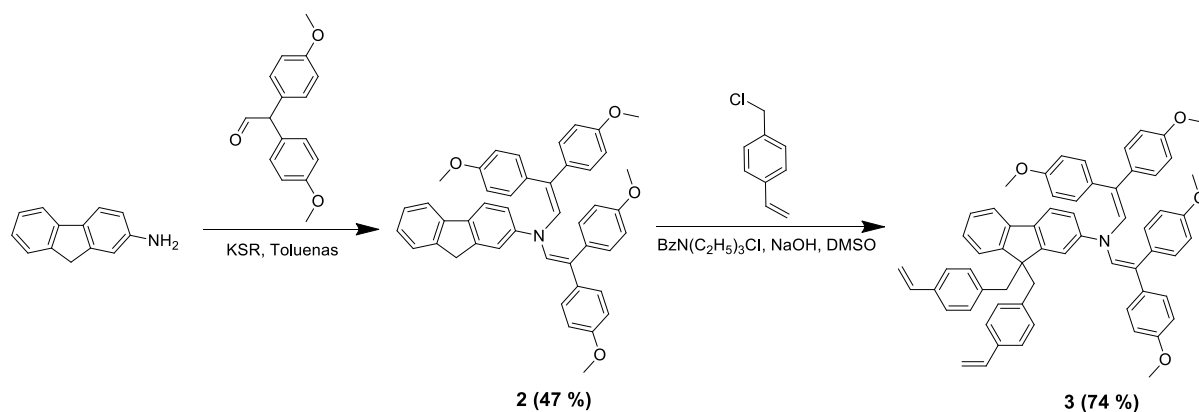
3.2. Skyles transportuojantys enaminais, gauti iš fluoreno darinių

Kitame šio darbo etape nuspręsta pasirinkti fluoreno chromoforą turinčius junginius, nes 9-oje padėtyje esantys ir rūgščių savybėmis pasižymintys protonai yra chemiškai aktyvūs ir puikiai tinka alkilavimo reakcijoms [39].

3.2.1. Sintezė

Tiksliniams enaminais susintetinti buvo naudojama pirminio amino reakcijos su acetaldehidais metodika [40]. Pirmiausia, 2-aminofluorenas buvo veikiamas 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidu, reakcijoje dalyvaujant KSR katalizatoriui ir naudojant vandens surinktuvą. Tokiu būdu buvo gautas *N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]-9*H*-fluoren-2-aminas (**2**) su 47 % išeiga (3.9 pav.). Šio enamino struktūra buvo patvirtinta ¹H ir ¹³C spektrų bei elementinės analizės pagalba.

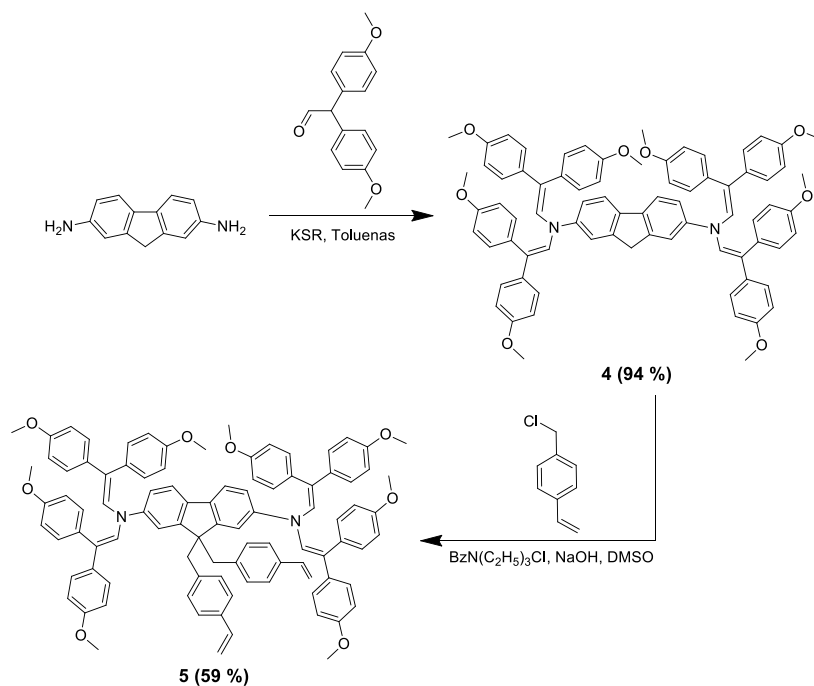
Vėliau, enaminas **3**, 9*H* padėtyje turintis dvi nesočias bei polimerintis galinčias vinilgrupes, buvo gautas iš junginio **2** ir 4-vinilbenzilchlorido, dalyvaujant tarpfaziniam benziltriethylamonio chlorido katalizatoriui ir NaOH bazei (3.9 pav.). Susidariusio *N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]-9,9-bis(4-vinilbenzil)-9*H*-fluoren-2-amino struktūra patvirtinta ¹H ir ¹³C spektrų bei elementinės analizės pagalba.



3.9 pav. Skyles transportuojančio enamino **3** sintezė

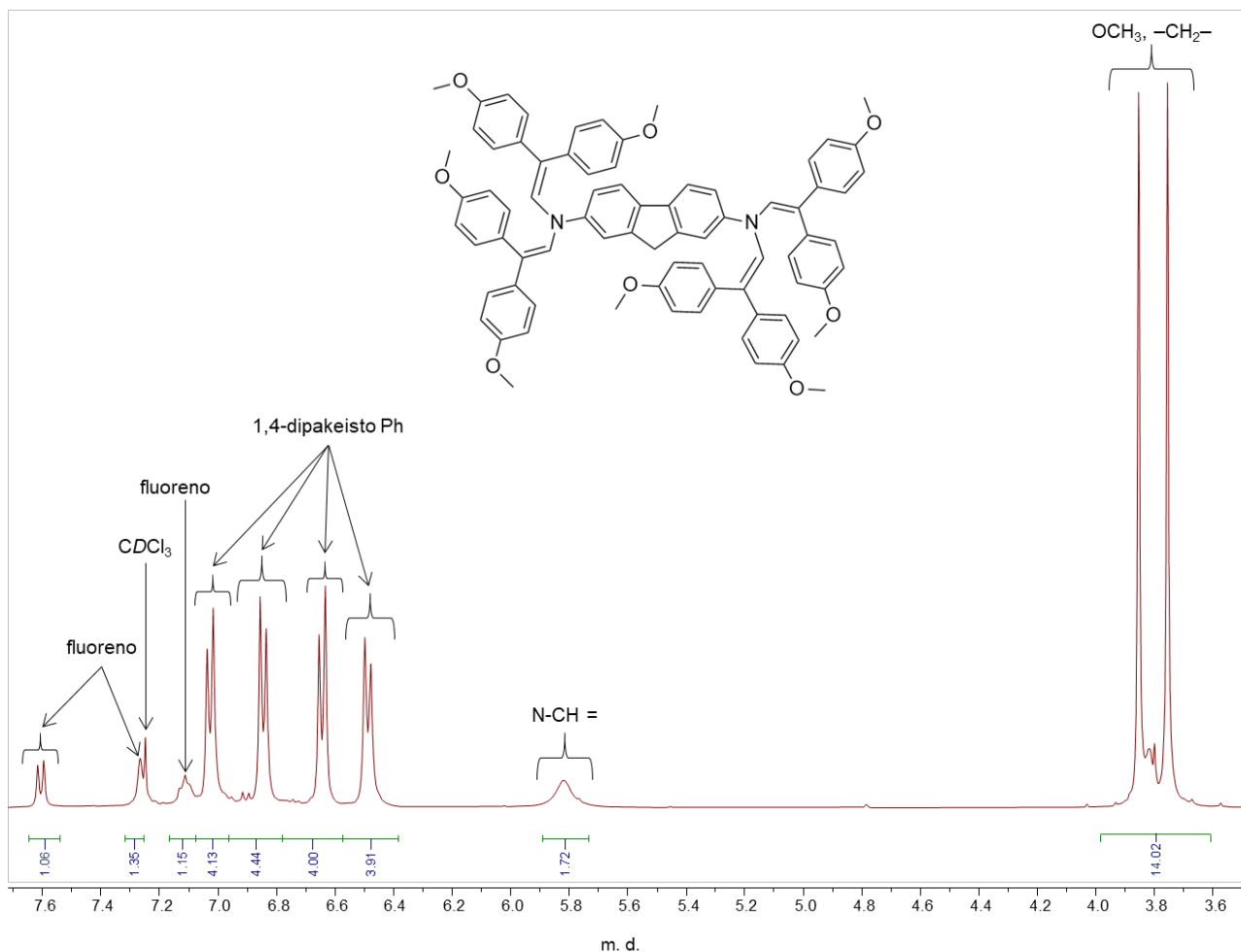
Tolimesniame šio projekto etape buvo nuspręsta sintezei naudoti fluoreną su dviem aminogrupėmis, tikintis padidinti kojuguotą π dvigubų jungčių sistemą, taip pagerinant ir krūvininkų laidumą bei kitas puslaidininkines savybes.

Tuo tikslu 2,7-diaminofluoreną veikiant 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehido pertekliumi, reakcijoje dalyvaujant KSR katalizatoriui, buvo susintetintas *N*²,*N*²,*N*⁷,*N*⁷-tetrakis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]-9*H*-fluoren-2,7-diaminas (**4**) (3.10 pav.).



3.10 pav. Skyles transportuojančio enamino **5** sintezė

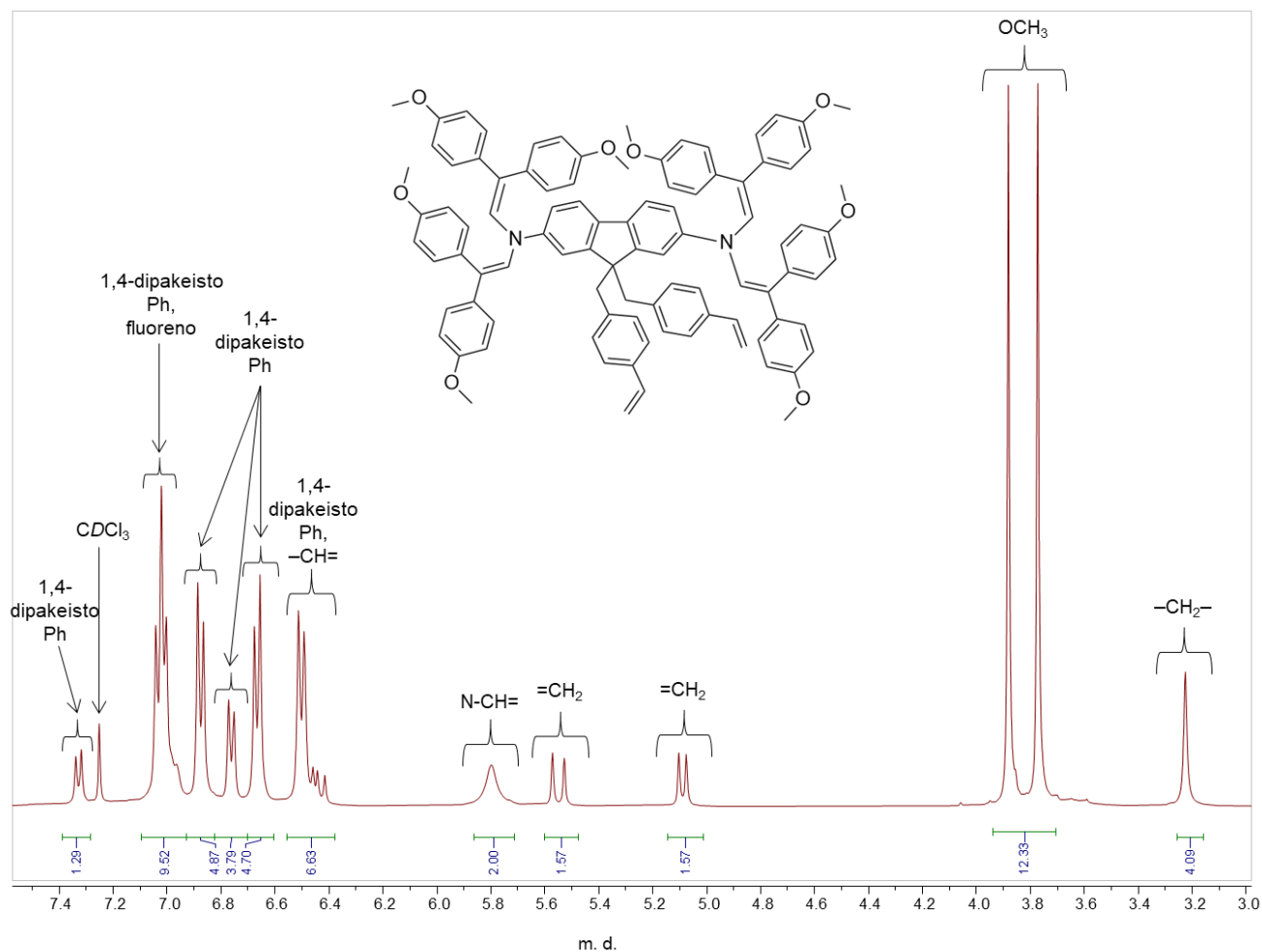
Enamino **4** struktūra buvo patvirtinta ^1H ir ^{13}C spektrų bei elementinės analizės pagalba. Šio junginio ^1H BMR (CDCl_3 , 400 MHz) (3.11 pav.) spektro stipriuose laukuose tarp 3,98 ir 3,61 m. d. matomas metilgrupių ir dviejų $-\text{CH}_2-$ grupių protonų multipletas. Grupių $\text{NCH}=\text{}$ protonai fiksuojami singletu prie 5,82 m. d. Keturių 1,4-dipakeistų fenilo žiedų protonai stebimi dubletais su $J = 8,5$ Hz, išsidėsčiusiais prie 6,49 ir 6,64 m. d. bei prie 6,85 ir 7,03 m. d. ($J = 8,4$ Hz). Fluoreno protonų sąveika užfiksuota multipletu ties 7,17 – 7,08 m. d., singletu prie 7,26 m. d. ir dubletu prie 7,61 m. d. ($J = 8,2$ Hz).



3.11 pav. Junginio **4** ^1H BMR (CDCl_3 , 400 MHz) spektras

Pastarasis junginys buvo panaudotas reakcijoje su 4-vinilbenzilchloridu, dalyvaujant benziltriethylamonio chlorido katalizatoriui bei NaOH bazei (3.10 pav.). Reakcijos metu susintetintas tikslinis junginys N^2,N^2,N^7,N^7 -tetrakis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]-9,9-bis(4-vinilbenzil)-9H-fluoren-2,7-diaminas (**5**), turintis vinilgrupes, dėl kurių gali polimerintis.

Šio junginio struktūra patvirtinta ^1H ir ^{13}C spektrų bei elementinės analizės pagalba. ^1H BMR (CDCl_3 , 400 MHz) (3.12 pav.) spektro stipriuose laukuose ties 3,22 m. d. užfiksuotas singletas, kuris priskiriamas dviejų $-\text{CH}_2-$ grupių protonams. Metilgrupių protonų singletai užfiksuoti prie 3,77 ir 3,88 m. d. Du dubletai ties 5,09 m. d. ($J = 14,3$ Hz) ir 5,55 m. d. ($J = 14,3$ Hz) priskiriami dviejų $=\text{CH}_2$ grupių protonams. Singletas prie 5,80 m. d. priklauso NCH= grupių protonams. Multipletą intervale nuo 6,58 iki 6,36 m. d. duoda 1,4-dipakeisto fenilo ir $-\text{CH}=\text{}$ grupių protonai. Dubletus ties 6,67 m. d. ($J = 8,5$ Hz), 6,76 m. d. ($J = 7,8$ Hz) ir 6,87 m. d. ($J = 8,4$ Hz) duoda 1,4-dipakeisto fenilo žiedų protonai. Multipletas ties 7,10 – 6,93 m. d. priskiriamas fluoreno ir 1,4-dipakeisto fenilo žiedo protonams. Silpnuose laukuose prie 7,33 m. d. ($J = 8,1$ Hz) užfiksuotas dubletas priskiriamas fluoreno protonams.



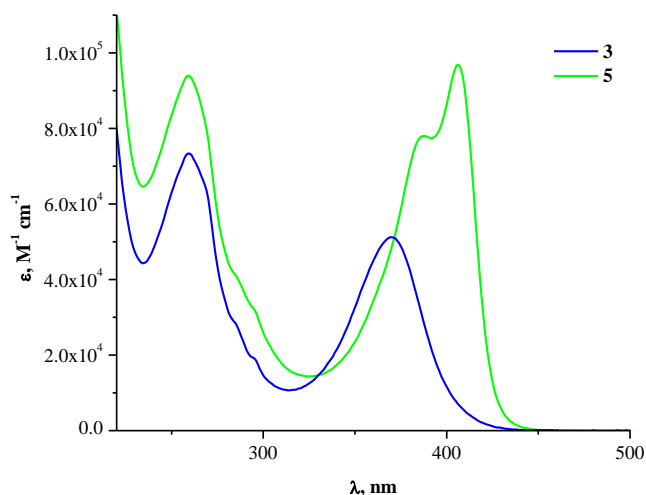
3.12 pav. Junginio **5** ^1H BMR (CDCl_3 , 400 MHz) spektras

Susintetinus tarpinius enaminus buvo pastebėta, jog didesnė konjuguota π dvigubų jungčių sistema truputį prailgino reakcijos trukmę, kadangi į molekulę reikėjo įvesti dvigubą difeniletetilgrupių kiekį. Tačiau tai medžiagų gryninimo neapsunkino, abu produktai buvo išskirti kristalizacijos būdu. Visgi, enaminas **4** pasižymėjo dvigubai didesne išeiga nei junginys **2**.

Po junginių su vinilgrupėmis sintezės buvo pastebėta, kad šiuo atveju didesnė konjuguota sistema žymiai prailgina reakcijos trukmę. Tai būtų galima paaiškinti komplikuoju priėjimu prie fluoreno $9H$ padėties dėl difeniletetilgrupių erdvinio išsidėstymo. Didesnė konjuguota sistema neturėjo įtakos gryninimo procesui, abi medžiagos buvo išskirtos kristalizacijos būdu, tačiau šiuo atveju didesne išeiga pasižymėjo junginys **3**, turintis mažesnę konjuguotą π dvigubų jungčių sistemą.

3.2.2. Optinės savybės

Skyles transportuojančių medžiagų krūvio pernešimo procese ypatingai svarbūs yra π elektronai [41]. Norint detaliau išnagrinėti jų būseną buvo užrašyti tikslinių enaminų **3** ir **5** elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrai (3.13 pav.).

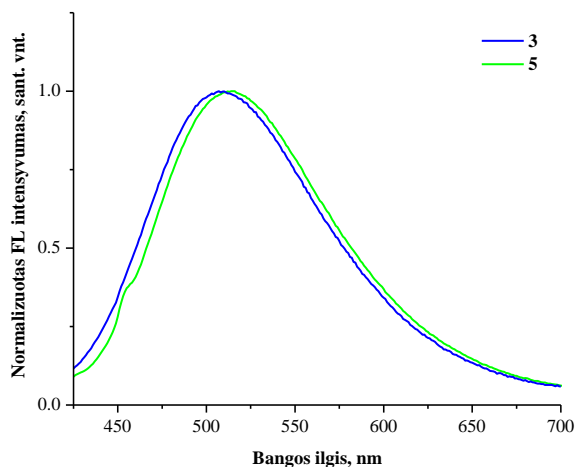


3.13 pav. Tikslinių enaminų UV/RŠ spinduliuotės sugerties spektrai (THF, $c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ mm)

Analizuojant šių junginių sugerties spektrus pastebima, jog abu enaminai 230–450 nm srityje turi po du absorbcijos maksimumus, atsiradusius dėl $\pi \rightarrow \pi^*$ valentinių elektronų šuolių molekulėse. Kai tuo tarpu yra žinoma, jog fluorenas, kuris yra abiejų molekulių chromoforas, turi tris fotonų sugerties maksimumus prie 266, 290 ir 301 nm [42]. Tai demonstruoja, kad konjuguotų π elektronų sistema tiksliniuose enaminuose yra žymiai didesnė nei fluorene.

Fotonų sugerties maksimumas, kuris užfiksuotas 350–430 nm srityje, yra priskiriamas konjuguotosios molekulės dalies $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronų šuoliams. Tarpusavyje lyginant šiuos du junginius, galima pastebėti, jog enamino **5**, pasižyminčio didesne konjuguota sistema, šis maksimumas turi žymų, 36 nm, batochrominį poslinkį. Be to, šiam enaminui būdingas ir gana didelis hiperchrominis poslinkis.

Atlikus valentinių elektronų sužadinimą buvo užrašyti fluorescencijos (toliau – FL) spektrai (3.14 pav.).



3.14 pav. Susintetintų junginių normalizuoti FL spektrai (THF, $c = 10^{-5}$ mol/l, $d = 1$ cm)

Iš enaminų emisijos spektrų galima nustatyti, kad maksimumai yra 480–530 nm elektromagnetinės spinduliuotės diapazone. Enamino **5**, turinčio didesnę konjuguotą π elektronų sistemą, spektre pastebimas tik nežymus maksimumo bathochrominis poslinkis.

Junginių optinės savybės yra pateiktos 3.2 lentelėje. Atsižvelgus į optinių savybių tyrimų duomenis galima teigti, kad didesnis Stokso poslinkis yra būdingas junginiui **3** (137 nm), tačiau skirtumas tarp abiejų junginių nėra labai didelis. Pagal šį poslinkį galima nustatyti, ar sužadinimo būsenoje medžiagai yra būdingi dideli geometriniai pokyčiai. Kuo Stokso poslinkis yra didesnis, tuo labiau medžiaga yra tinkama panaudoti kaip skyles transportuojanti, nes galima tikėtis didesnio krūvininkų judrio [43].

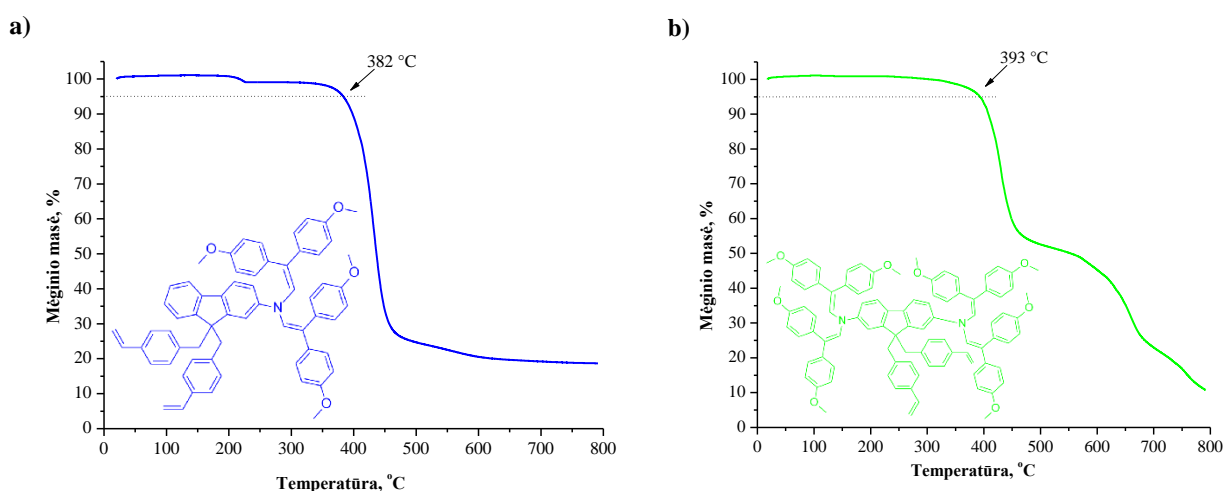
3.2 lentelė. Tikslinių enaminų optinės savybės

Junginys	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, nm ^[a]	ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹	$\lambda_{\max}^{\text{FL}}$, nm ^[b]	Stokso poslinkis, nm ^[c]
3	259	$7,3 \cdot 10^{-1}$	507	137
	370	$5,1 \cdot 10^{-1}$		
5	259	$9,4 \cdot 10^{-1}$	514	108
	406	$9,7 \cdot 10^{-1}$		

[a] UV sugerties spektrai užrašyti iš THF tirpalų, $c = 10^{-4}$ mol/l. [b] FL spektrai užrašyti iš THF tirpalų, $c = 10^{-5}$ mol/l, enamino **3** $\lambda_{\text{zad}} = 370$ nm, **5** – 400 nm. [c] Stokso poslinkis – skirtumas tarp $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ ir $\lambda_{\max}^{\text{FL}}$.

3.2.3. Terminės savybės

Junginių terminis stabilumas yra labai svarbi skyles transportuojančių medžiagų savybė, todėl buvo atlikta jų termogravimetrinė analizė (TGA) (3.15 pav.).

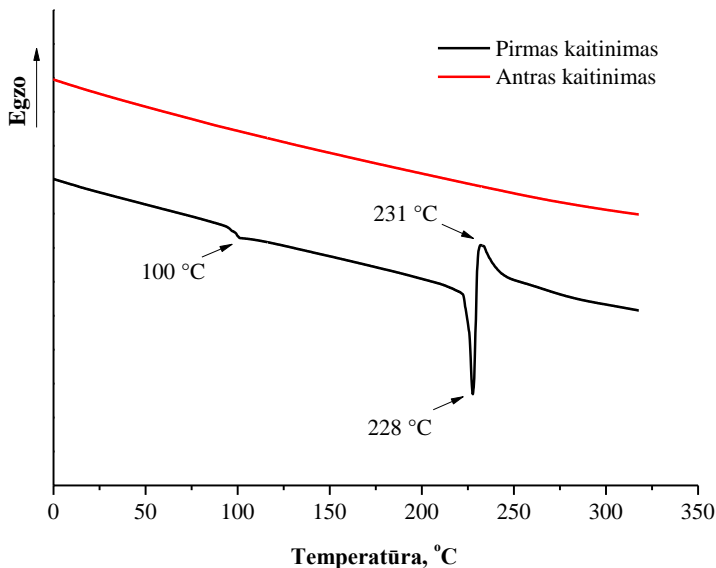


3.15 pav. Enamino **3** – (a) ir junginio **5** – (b) termogravimetrinės kreivės

Remiantis TGA rezultatais galima teigti, jog abiem junginiams būdingas labai geras terminis stabilumas, nes 5 % masės praradimas enaminui **3** užfiksuotas prie 382 °C, o junginiui **5** – prie 393 °C temperatūros.

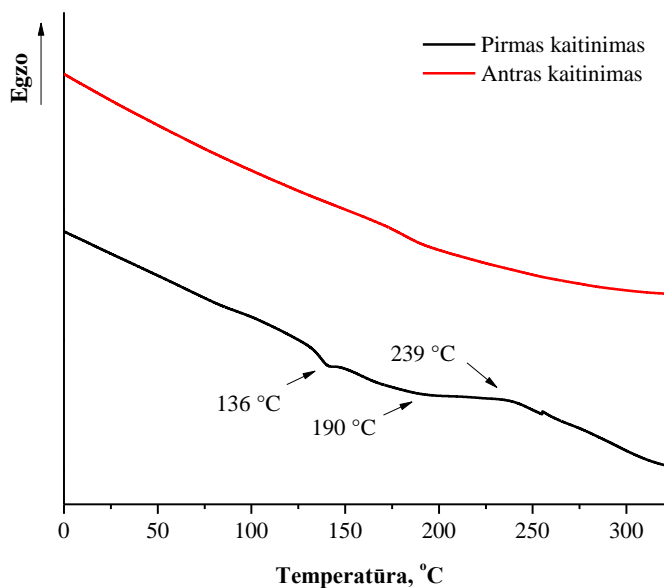
Dar viena labai svarbi skyles transportuojančių medžiagų savybė yra gebėjimas suformuoti lanksčias ir patvarias amorfines plėveles [44]. Atlikus DSK analizę buvo nustatytos tikslinių enaminų būsenos bei polimerizacijos reakcijų temperatūros. Junginio **3** termograma (3.16 pav.) parodė, jog pirmojo

kaitinimo metu prie 100 °C užfiksuota junginio stiklėjimo temperatūra. Tai pademonstruoja, kad junginiui būdinga amorfinė būsena. Šis enaminas lydosi 228 °C temperatūroje, o polimerinasi prie 231 °C. Jokie faziniai virsmai nebuvo pastebėti antrojo kaitinimo metu, todėl galima teigti, kad polimerizacijos procesas pilnai įvyko pirmojo kaitinimo metu.



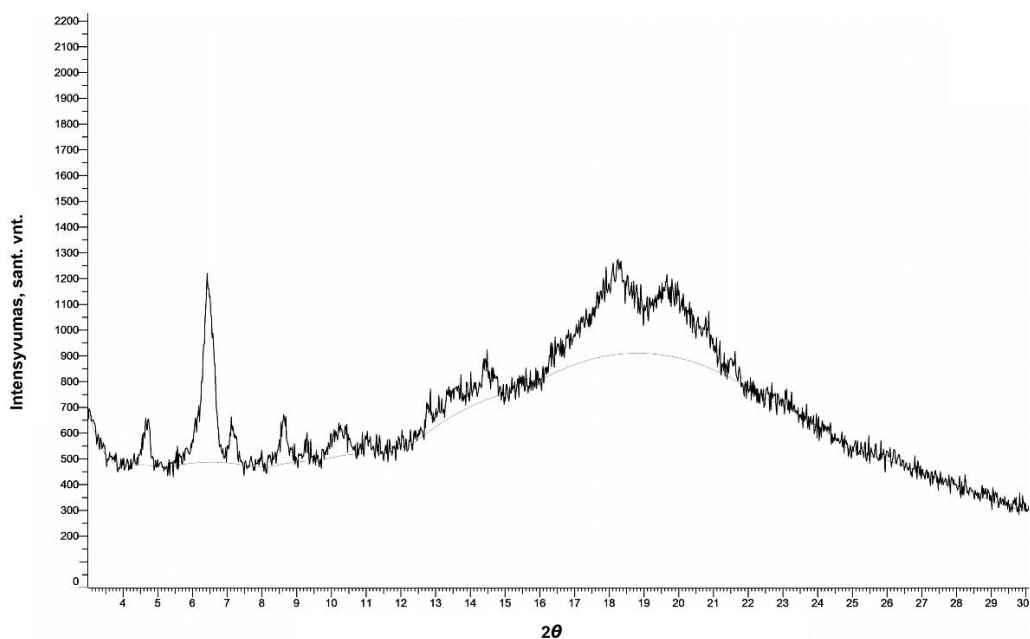
3.16 pav. Enamino 3 termograma

Junginiui 5, turinčiam didesnę konjuguotą π elektronų sistemą, stiklėjimo temperatūra užfiksuota prie 136 °C temperatūros (3.17 pav.), kuri yra kiek didesnė nei junginio 3. Tai parodo, jog šiam junginiui taip pat būdinga amorfinė būsena. Enamino 5 polimerizacija stebima nuo 190 iki 239 °C. Šiuo atveju antrojo kaitinimo metu faziniai virsmai taip pat nebuvo pastebėti, todėl galima spręsti, kad polimerizacija pilnai įvyko pirmojo kaitinimo metu.



3.17 pav. Enamino 5 termograma

Norint visiškai įsitikinti, kad junginys **5** tikrai pasižymi amorfinė būsena, buvo atlikta rentgeno spindulių difrakcinė analizė⁶ (3.18 pav.). Kuomet atomai yra išsidėstę tvarkingai, t. y. jie turi kristalinę būseną, rentgenogramoje fiksuojamos aštrios (siauros) difrakcinės smailės. Amorfinėse medžiagose egzistuoja mažesnio laipsnio tvarkingas atomų išsidėstymas, todėl kristalinės gardelės plokštumos labiau išsklaido rentgeno spindulius ir rentgenogramoje matomos plačios mažo intensyvumo smailės [45]. Taigi iš gautų duomenų galima spręsti, kad enaminui **5** yra būdinga amorfinė būsena.

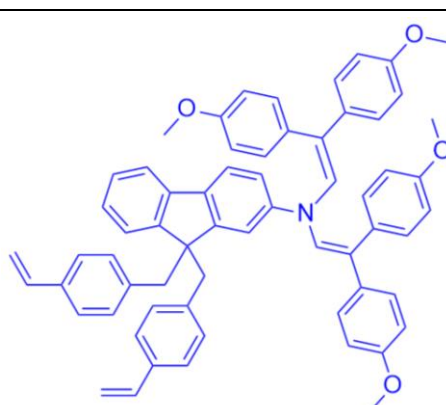


3.18 pav. Junginio **5** rentgenograma

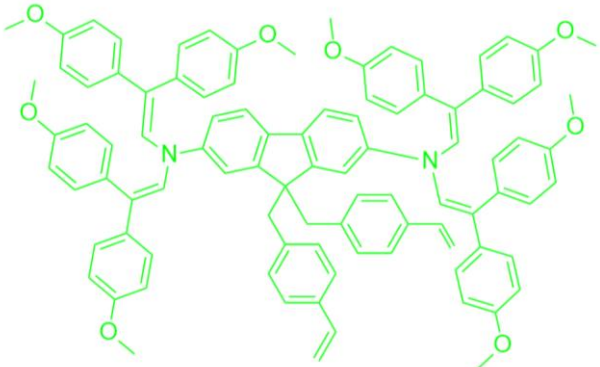
Kadangi plėvelių formavimui gaminant SE geriau tinka amorfinę būseną turinčios medžiagos, todėl remiantis DSK analizės rezultatais galima teigti, jog abu junginiai tam puikiai tinka.

Susintetintų tikslinių enaminų terminės analizės rezultatai yra pateikti 3.3 lentelėje.

3.3 lentelė. Junginių **3** ir **5** terminės charakteristikos

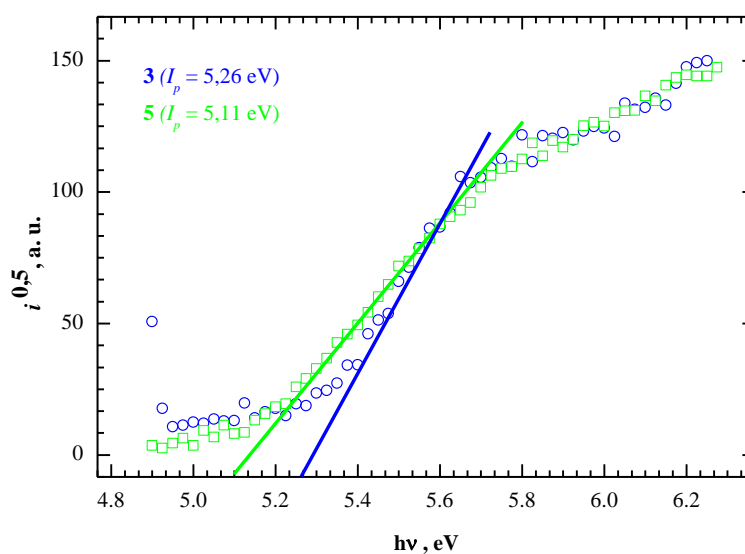
Junginys	Junginio struktūra	$T_{lyd.}$, °C	$T_{st.}$, °C	$T_{polim.}$, °C	$T_{5\% \text{ mas. nuost.}}$, °C
3		228	100	231	382

⁶ Rentgeno spindulių difrakcinė analizė atlikta Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, Silikatų technologijos katedroje (T. Dambrauskas)

5		–	136	190–239	393
---	--	---	-----	---------	-----

3.2.4. Fotoelektrinės savybės

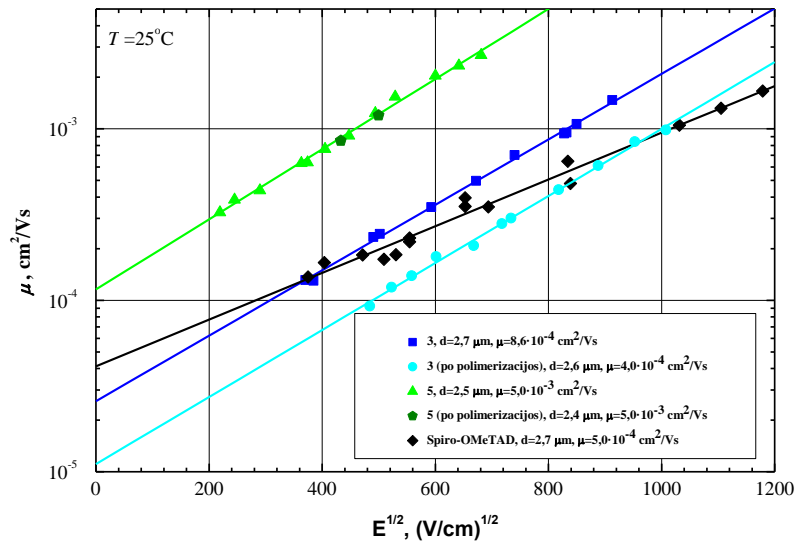
Siekiant, jog skylės transportuojančios medžiagos galėtų būti pritaikytos perovskitinių SE gamybai, labai svarbu atsižvelgti ir į jų HOMO energetinį lygmenį. Norint užtikrinti nenutrūkstantį krūvininkų judėjimą jų HOMO lygmuo turėtų būti intervale nuo 4,8 iki 5,3 eV (šiek tiek aukštesnis nei perovskito). Susintetintų enaminų I_p vertės nustatytos iš elektronų fotoemisijos ore spektrų (3.19 pav.), o rezultatai pateikti 3.4 lentelėje.



3.19 pav. Tikslinių enaminų elektronų fotoemisijos ore spektrai

Iš fotoemisijos ore spektrų galima pastebėti, jog abiejų susintetintų junginių I_p vertės yra reikiamame intervale. Didesniu jonizacijos potencialu pasižymi junginys **3**. Todėl galima daryti išvadą, jog junginyje esant didesnei konjuguotai π elektronų sistemai jonizacijos potencialas bus mažesnis. Atsižvelgus į šių enaminų I_p vertes galima teigti, kad jie abu yra tinkami skylių pernašai perovskitiniuose SE.

Susintetintų junginių dreifiniai judriai buvo išmatuoti kserografiniu laiko lėkio metodu (3.20 pav.). Bandinių sluoksniai buvo formuojami ant aliuminio plokštelių. Matavimų duomenys pateikti 3.4 lentelėje.



3.20 pav. Junginių **3** ir **5** (prieš ir po polimerizacijos) dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

Tarpusavyje lyginant enaminus prieš polimerizaciją galima teigti, jog didesniu krūvio pernašos greičiu (tiek silpname, tiek stipriame elektriniame lauke) pasižymi junginys **5**, turintis didesnę konjuguotą π elektronų sistemą. Po šių junginių polimerizacijos didesniu dreifiniu judriu pasižymi tas pats enaminas. Iš gautų duomenų taip pat galima teigti, jog nei junginio **3**, nei junginio **5** krūvio pernašos greitis po polimerizacijos beveik nepasikeitė. Tai yra teigiama savybė, kuri įrodo, jog panaudojus šias medžiagas SE gamybai po polimerizacijos jų dreifinis judris nenukenčia. Palyginus gautus rezultatus su standartu laikomu junginiu spiro-OMeTAD matyti, jog susintetintas enaminas **5** pasižymi netgi geresne krūvio pernaša.

3.4 lentelė. Tikslinių junginių jonizacijos potencialo ir dreifinio judrio matavimų duomenys prieš ir po polimerizacijos

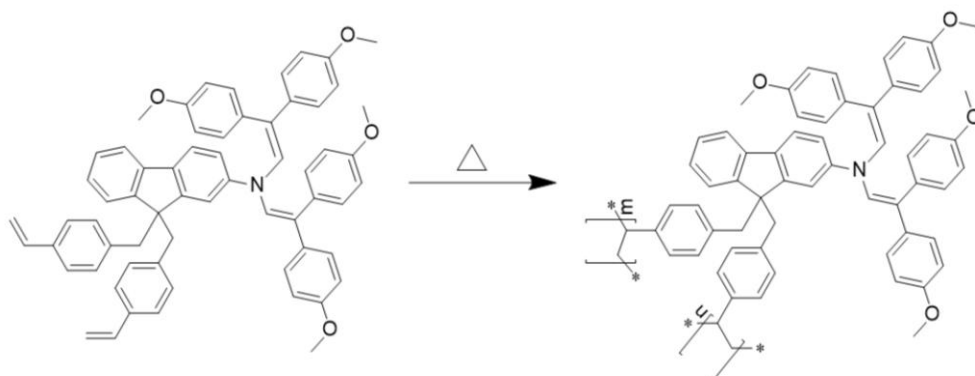
Junginys	I_p , eV	$\mu(E = 0)$, cm^2/Vs	$\mu(E = 6,4 \cdot 10^5 \text{ V}/\text{cm})$, cm^2/Vs
3	5,26	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$
3 (po polimerizacijos)	–	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
5	5,11	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
5 (po polimerizacijos)	–	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Spiro-OMeTAD	5,00	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$

3.3. Terminės polimerizacijos tyrimas

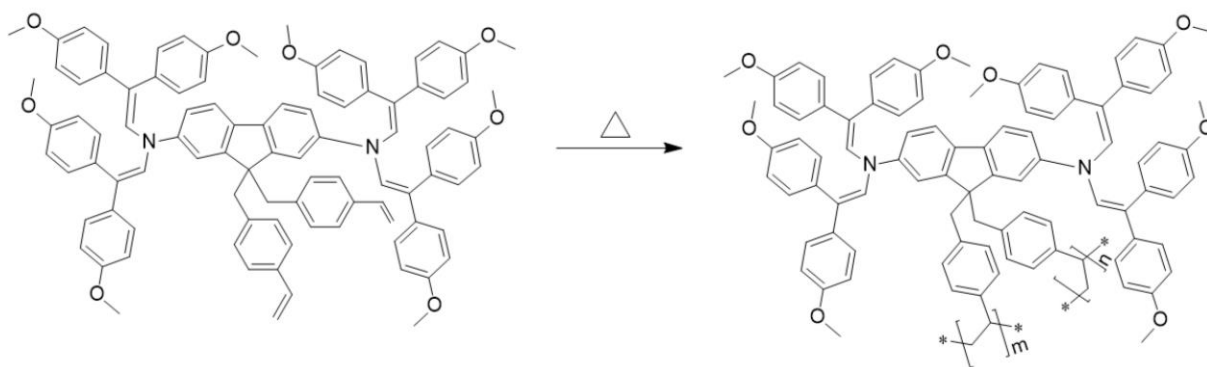
Tinklinimas – tai kovalentinių ryšių susiformavimas, kurio dėka atskiri polimerai yra „surišami“. Sutinklinimą gali inicijuoti slėgis, pH pokyčiai, radiacija, temperatūra arba tinklinimo agentai.

Su tiksliniais enaminais **3** ir **5** buvo atliktas terminis tinklinimas. Bandyto pradžioje ant stiklinių plokštelių suformuojamas junginio sluoksnis. Vėliau tokios plokštelės pakaitinamos medžiagos polimerizacijos temperatūroje skirtingą laiko tarpą (0 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min). Po atkaitinimo visos stiklinės plokštelės yra pamerkiamos į THF, kuris nuplauna nesusipolimerinusių

monomerą bei 2D struktūros tirpius polimerus, o ant plokštelės pasilieka erdvinės struktūros sutinklinto polimero sluoksnis. Terminės polimerizacijos schemas pavaizduotos 3.21 ir 3.22 paveiksluose.

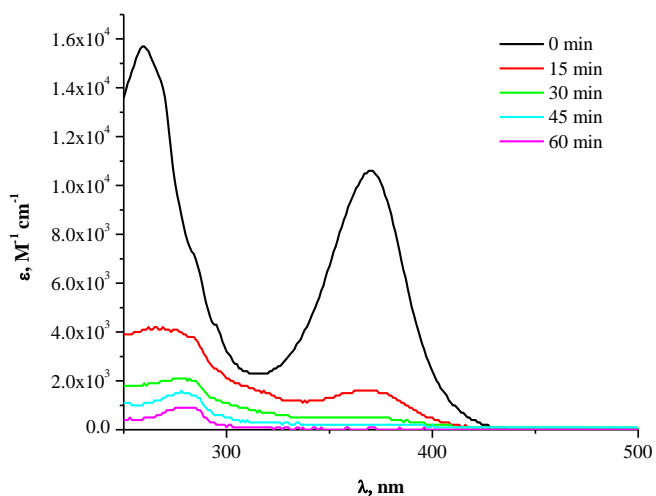


3.21 pav. Enamino 3 terminė polimerizacija



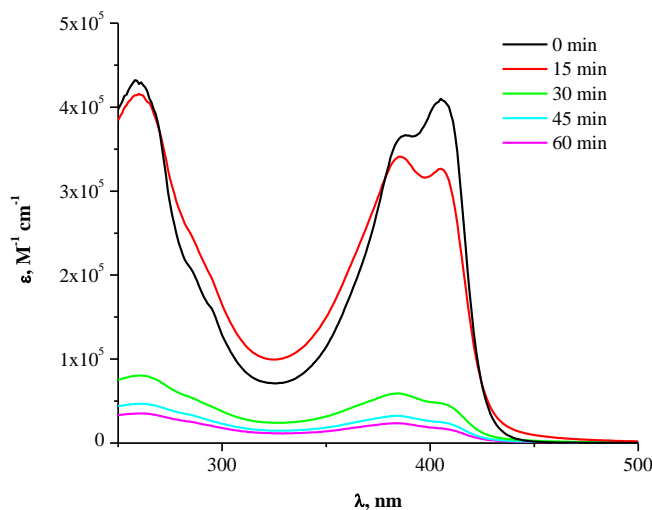
3.22 pav. Enamino 5 terminė polimerizacija

Atlikus tikslinių enaminų 3 ir 5 terminės polimerizacijos tyrimą buvo užrašyti UV/RŠ spektrai 3D polimerizacijos konversijai įvertinti. Tyrimo rezultatai pateikti 3.23 ir 3.24 paveiksluose.



3.23 pav. Junginio 3 terminės polimerizacijos tyrimo UV/RŠ spektrai

Analizuojant enamino **3** polimerizacijos tyrimo sugerties spektrus pastebėta, jog jau po 15 minučių kaitinimo 231 °C temperatūroje didžioji dalis monomero susipolimerino, susidarant erdvinės struktūros netirpiam polimerui. Junginio sluoksni pakaitinus 60 minučių galima teigti, jog monomero **3** tinklinimas pilnai įvyko.



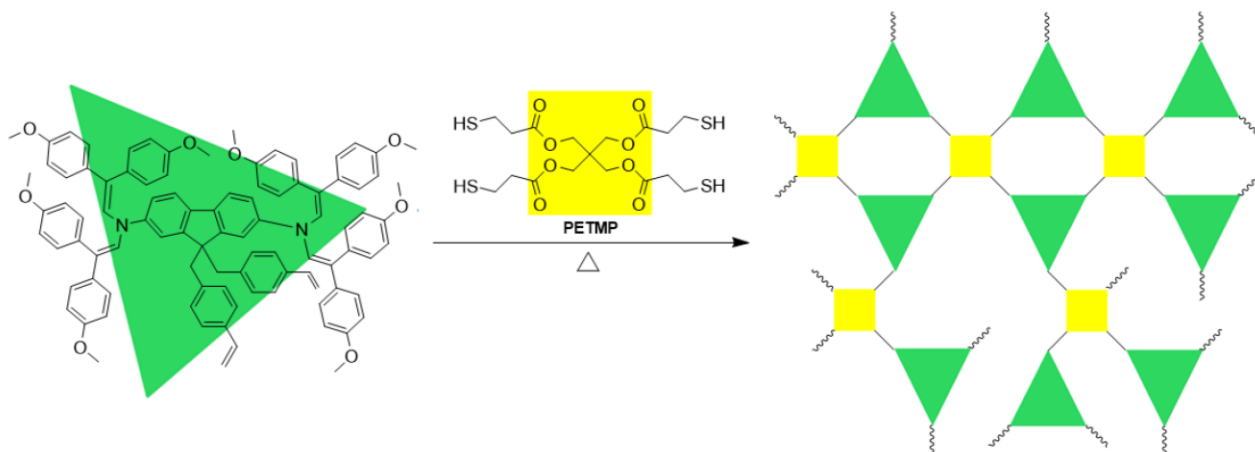
3.24 pav. Junginio **5** terminės polimerizacijos tyrimo UV/RŠ spektrai

Iš junginio **5** terminės polimerizacijos tyrimo sugerties spektrų galima spręsti, kad didžiosios dalies monomero polimerizacija buvo įvykusi po 30 minučių kaitinimo 190 °C temperatūroje. Junginio polimerizacija po sluoksni pakaitinimo 45 minutes buvo beveik pilnai įvykusi ir nedaug skyrėsi nuo kaitinto 60 minučių.

Kaip anksčiau jau minėta, aukštesnė nei 140 °C temperatūra sukelia perovskito destrukciją, o tai neigiamai veikia viso prietaiso efektyvumą. Deja, susintetintų junginių **3** ir **5** terminės polimerizacijos temperatūros, atitinkamai, 231 ir 190–239 °C, yra aukštesnės nei temperatūra, kurią perovskitas gali toleruoti. Dėl šios priežasties enaminių **3** ir **5** *in situ* polimerizacija gali būti pritaikyta tik invertuotos architektūros perovskitiniuose SE, t. y. kai skylių transportinis sluoksnis suformuojamas pirmiau perovskito sluoksni.

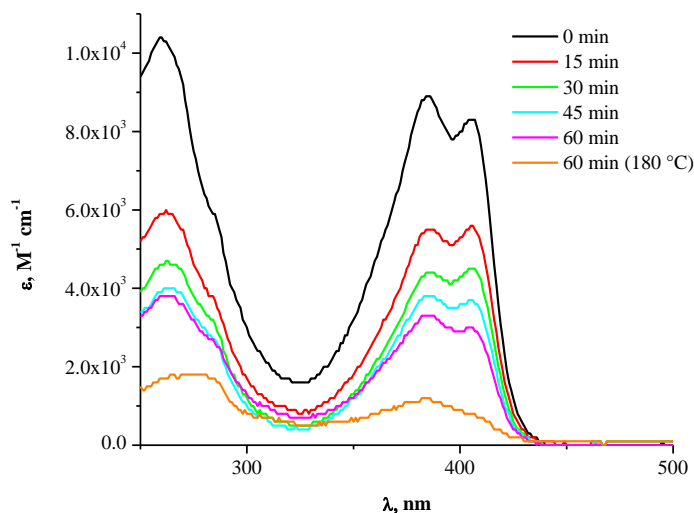
3.4. „Tiol-ene“ tinklinimo tyrimas

Kadangi geresniu dreifiniu judriu pasižymėjo enaminas **5**, tad jis ir buvo pasirinktas tolimesniems polimerizacijos tyrimams. Norint sumažinti šio junginio polimerizacijos temperatūrą tam bandyta panaudoti alifatinį tinklinimo agentą, turintį keturias merkaptogrupes – PETMP. Pakaitinus tokį sluoksni 140 °C temperatūroje vyksta Michaelio prisijungimo reakcija [46], kurios metu susidaro sutinklinto polimero struktūra, kuri schematiškai pavaizduota 3.25 pav.



3.25 pav. Junginio **5** „tiol-ene“ tinklinimo principinė schema

Po šio bandymo buvo užrašyti UV/RŠ spektrai polimerizacijos konversijai įvertinti (3.26 pav.).



3.26 pav. Sutinklinto junginio **5** terminės polimerizacijos tyrimo UV/RŠ spektrai

Išanalizavus sutinklinto enamino **5** sugerties spektrus galima teigti, kad 30 minučių pakaitinus sluoksnį apie 50 % monomero buvo sutinklinta. Tačiau šiuo atveju matyti, kad bandymas nevyksta taip sklandžiai, kaip anksčiau aprašyti bandymai be tinklinimo agento. Nors laikui bėgant 3D struktūros polimero ir daugėja, bet matyti, kad po 60 minučių vis dar yra likę gana daug tirpios THF frakcijos, t.y. nesutinklinto monomero arba 2D struktūros tirpių polimerų. Šiame tyrime buvo atliktas papildomas bandymas, sluoksnis kaitintas 60 minučių 180 °C temperatūroje. Iš užrašytų UV/RŠ spektrų galima pastebėti, jog pakaitinus sluoksnį šiek tiek aukštesnėje temperatūroje, likusio monomero ženkliai sumažėjo.

Išvados

1. Nustatyta, kad 3,5-dimetilaniliną veikiant 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehido pertekliumi, reakcijoje dalyvaujant katalizatoriui (+/-) kamparo-10-sulfonrūgščiai, susidaro atitinkamas enaminas, *p*-padėtyje turintis 2,2-difeniletetilfragmentą. Tuo tarpu 3,5-dihidroksianilino atveju atitinkamo produkto išskirti nepavyko.
2. Nustatyta, kad dėl erdvinių trukdžių fenilo žiedo 3,5-oje padėtyse sumažėja organinio puslaidininkio konjuguota π elektronų sistema ir tuo pačiu sumažėja krūvininkų dreifinis judris bei perovskitinio saulės elemento, pagaminto šio puslaidininkio pagrindu, efektyvumas.
3. Nustatyta, kad 2-aminofluoreną bei 2,7-diaminofluoreną veikiant 2,2-bis(4-metoksifenil)-acetaldehido pertekliumi, reakcijoje dalyvaujant katalizatoriui (+/-) kamparo-10-sulfonrūgščiai, bei susidariusius atitinkamus enaminius fluoreno 9-oje padėtyje alkilinant 4-vinilbenzil chloridu, susidaro organiniai puslaidininkiai, galintys polimerintis *in situ*.
4. Nustatyta, kad susintetintiems skyles transportuojantiems junginiams būdinga tik amorfinė būseną. Šių junginių stiklėjimo temperatūros yra intervale 96–136 °C intervale. Didėjant π konjuguotai dvigubų jungčių sistemai didėja ir junginių stiklėjimo temperatūra. Visiems naujiems enaminiams taip pat būdingas ir aukštas terminis stabilumas – 5 % masės nuostolių temperatūros fiksuotos 375–393 °C intervale.
5. Geriausiu krūvininkų dreifiniu judriu pasižymėjo enaminas, gautas iš 2,7-diaminofluoreno, kurio judris stipriuose laukuose buvo $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Kitiems susintetintiems junginiams būdingas eile žemesnis krūvininkų dreifinis judris, tačiau jis buvo pakankamas šiuos organinius puslaidininkius naudoti perovskitinių saulės elementų gamyboje. Nustatyta, kad enaminių, turinčių vinilgrupes, jonizacijos potencialų vertės mažėja didėjant konjuguotai π elektronų sistemai ir jos yra palankios (5,11–5,26 eV) skylių pernašai perovskitiniuose saulės elementuose.
6. Atlikus terminio tinklinimo tyrimus buvo nustatyta, kad enaminais gauti iš 2-amino- ir 2,7-diaminofluoreno bei turintys vinilgrupes *in situ* polimerinasi 190–239 °C temperatūroje, susidarant netirpioms 3D struktūroms. Šie organiniai puslaidininkiai yra tinkami panaudojimui invertuotos struktūros perovskitiniuose saulės elementuose.
7. Atlikus „tiol-ene“ polimerizacijos tyrimus buvo nustatyta, kad šiuos enaminius galima *in situ* sutinkinti 140 °C temperatūroje ir todėl jie yra tinkami panaudojimui plokščios heterosandūros perovskitiniuose saulės elementuose.

Literatūros sąrašas

1. JASIM, K. E. *Solar Cells – Dye-Sensitized Devices* [interaktyvus]. Croatia: IntechOpen: 2011 [žiūrėta 2019-04-03]. ISBN 978-953-307-735-2.
2. BAGHER, A. M., VAHID, M. A. and M. MOHSEN. Types of Solar Cells and Application. *American Journal of Optics and Photonics* [interaktyvus]. 2015, 3(5), 94-113 [žiūrėta 2019-04-03]. Prieiga per doi: <http://dx.doi.org/10.11648/j.ajop.20150305.17>
3. CALIL, L., KAZIM, S., GRÄTZEL, M. and S. AHMAD. Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition* [interaktyvus]. 2016, 55, 14522-14545 [žiūrėta 2019-04-04]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201601757>
4. HEEGER, A. J. 25th anniversary article: Bulk heterojunction solar cells: Understanding the mechanism of operation. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2014, 26(1), 10-28 [žiūrėta 2019-04-04]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201304373>
5. MILLIRON, D. J.; GUR, I., and A. P. ALIVISATOS. Hybrid Organic–Nanocrystal Solar Cells. *MRS Bulletin* [interaktyvus]. 2005, 30(1), 41-44 [žiūrėta 2019-04-06]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1557/mrs2005.8>
6. SHANG, H., FAN, H., LIU, Y., HU, W., LI, Y. and X. ZHAN. A Solution-Processable Star-Shaped Molecule for High-Performance Organic Solar Cells. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2011, 23(13), 1554-1557 [žiūrėta 2019-04-05]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201004445>
7. PETRUS, M. L. *Azomethine-based Donor Materials for Organic Solar Cells: doctoral thesis*. Castricum, Delft University of Technology, 2014.
8. ETGAR, L., GAO, P., XUE, Z., PENG, Q., CHANDIRAN, A., LIU, B., NAZEERUDDIN, M. and M. GRÄTZEL. Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells. *Journal of the American Chemical Society* [interaktyvus]. 2012, 134(42), 17396-17399 [žiūrėta 2019-04-08]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1021/ja307789s>
9. YANG, W. S., NOH, J. H., JEON, N. J., KIM, Y. C., RYU, S., SEO, J. and S. I. SEOK. High-Performance Photovoltaic Perovskite Layers Fabricated through Intramolecular Exchange. *Science* [interaktyvus]. 2015, 348(6240), 1234-1237 [žiūrėta 2019-04-08]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1126/science.aaa9272>
10. TIAZKIS, R., PAEK, S., DAŠKEVIČIENĖ, M., MALINAUSKAS, T., SALIBA, M., NEKRASOVAS, J., JANKAUSKAS, V., AHMAD, S., GETAUTIS, V., NAZEERUDDIN, M. K. Methoxydiphenylamine-substituted fluorene derivatives as hole transporting materials: Role of molecular interaction on device photovoltaic performance. *Scientific Report* [interaktyvus]. 2017, 7(1), 1-9 [žiūrėta 2019-04-09]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00271-z>
11. LEE, M. M., TEUSCHER, J., MIYASAKA, T., MURAKAMI, T. N., SNAITH, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* [interaktyvus]. 2012, 338(6107), 643-647 [žiūrėta 2019-04-09]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1126/science.1228604>
12. KRISHNA, A. and A. C. GRIMSDALE. Hole transporting materials for mesoscopic perovskite solar cells – towards a rational design. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2017, 5(32), 16446-16466 [žiūrėta 2019-04-09]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1039/C7TA01258F>

13. YU, Z. and L. SUN. Recent Progress on Hole-Transporting Materials for Emerging Organometal Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced energy materials* [interaktyvus]. 2015, 5(12), 1500213 [žiūrėta 2019-04-10]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201500213>
14. CHRISTIANS, J. A., FUNG, R. C. M., KAMAT, P. V. *Journal of the American Chemical Society* [interaktyvus]. 2014, 136(2), 758-764 [žiūrėta 2019-04-09]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1021/ja411014k>
15. SUN, Y., LIU, Y. and D. ZHU. Advances in organic field-effect transistors. *Journal of Materials Chemistry* [interaktyvus]. 2005, 15(1), 53-65 [žiūrėta 2019-04-11]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1039/B411245H>
16. LIU, J., WU, Y., QIN, C., YANG, X., YASUDA, T., ISLAM, A., ZHANG, K., PENG, W., CHEN, W. and L. HAN. A dopant-free hole-transporting material for efficient and stable perovskite solar cells. *Energy and Environmental Science* [interaktyvus]. 2014, 7(9), 2963-2967 [žiūrėta 2019-04-10]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1039/C4EE01589D>
17. SHI, D., QIN, X., LI, Y., HE, Y., ZHONG, C., PAN, J., DONG, H., XU, W., LI, T., HU, W., BRÉDAS, J.-L., BAKR, O. M. Spiro-OMeTAD single crystals: Remarkably enhanced charge-carrier transport via mesoscale ordering. *Science Advances* [interaktyvus]. 2016, 2(4), e1501491 [žiūrėta 2019-04-13]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501491>
18. PARK, N. G. Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [interaktyvus]. 2013, 4(15), 2423-2429 [žiūrėta 2019-04-13]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1021/jz400892a>
19. SNAITH, H. J. and M. GRÄTZEL. Electron and Hole Transport through Mesoporous TiO₂ Infiltrated with Spiro-MeOTAD. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2007, 19(21), 3643-3647 [žiūrėta 2019-04-13]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200602085>
20. FANTACCI, S., DE ANGELIS, F., NAZEERUDDIN, M. K. and M. GRÄTZEL. Electronic and Optical Properties of the Spiro-MeOTAD Hole Conductor in Its Neutral and Oxidized Forms: A DFT/TDDFT Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C* [interaktyvus]. 2011, 115(46), 23126-23133 [žiūrėta 2019-04-13]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1021/jp207968b>
21. SARAGI, T. P. I., SPEHR, T., SIEBERT, A., FUHRMANN-LIEKER, T. and J. SALBECK. Spiro Compounds for Organic Optoelectronics. *Chemical Reviews* [interaktyvus]. 2007, 107(4), 1011-1065 [žiūrėta 2019-04-14]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1021/cr0501341>
22. PETRUS, M. L., SIRTIL, M. T., CLOSS, A. C., BEIN, T. and P. DOCAMPO. Hydrazone-based hole transporting material prepared *via* condensation chemistry as alternative for cross-coupling chemistry for perovskite solar cells. *Molecular Systems Design & Engineering* [interaktyvus]. 2018, 5, 734-740 [žiūrėta 2019-04-14]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1039/c8me00023a>
23. AICH, R., TRAN-VAN, F., GOUBARD, F., BEOUCH, L., MICHALEVICIUTE, A., GRAZULEVICIUS, J. V., RATIER, B. and C. CHEVROT. Hydrazone based molecular glasses for solid-state dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films* [interaktyvus]. 2008, 516(20), 7260-7265 [žiūrėta 2019-04-15]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.12.125>
24. DAŠKEVIČIENĖ, M., PAEK, S., WANG, Z., MALINAUSKAS, T., JOKUBAUSKAITĖ, G., RAKŠTYS, K., CHO, K. T., MAGOMEDOV, A., JANKAUSKAS, V., AHMAD, S., SNAITH, H. J., GETAUTIS, V. and M. K. NAZEERUDDIN. Carbazole-based enamine: Low-cost and efficient hole transporting material for perovskite solar cells. *Nano Energy* [interaktyvus]. 2017, 32, 551-557 [žiūrėta 2019-04-18]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.015>

25. DAŠKEVIČIENĖ, M., PAEK, S., MAGOMEDOV, A., CHO, K. T., SALIBA, M., KIZELEVICIUTE, A., MALINAUSKAS, T., GRUODIS, A., JANKAUSKAS, V., KAMARAUSKAS, E., NAZEERUDDIN, M. K. and V. GETAUTIS. Molecular Engineering of Enamine-Based Small Organic Compounds as Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry C* [interaktyvus]. 2019, 7, 2717-2724 [žiūrėta 2019-04-18]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1039/C8TC06297H>
26. VAITUKAITYTĖ, DEIMANTĖ. *Teigiamus krūvininkus transportuojantys enaminai, gauti iš anilino darinių*: bakalauro baigiamasis darbas. Kaunas, KTU, 2017.
27. VIVO, P., SALUNKE, J. K. and A. PRIIMAGI. Hole-Transporting Materials for Printable Perovskite Solar Cells. *Materials* [interaktyvus]. 2017, 10(9), 1087 [žiūrėta 2019-04-18]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3390/ma10091087>
28. *Sigma-Aldrich: PTAA-Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine]* [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2019-04-18] Prieiga per: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/702471?lang=en®ion=LT>
29. XU, Y., BU, T., LI, M., QIN, T., YIN, C., WANG, N., LI, R., ZHONG, J., LI, H., PENG, Y., WANG, J., XIE, L. and W. HUANG. Non-Conjugated Polymer as an Efficient Dopant-Free Hole-Transporting Material for Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem* [interaktyvus]. 2017, 10(12), 2578-2584 [žiūrėta 2019-04-19]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201700584>
30. WONG-STRINGER, M., BISHOP, J. E., SMITH, J. A., MOHAMAD, D. K., PARNELL, A. J., KUMAR, V., RODENBURG, C., LIDZEY, D. G. Efficient perovskite photovoltaic devices using chemically doped PCDTBT as a hole-transport material. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2017, 5(30), 15714-15723 [žiūrėta 2019-04-19]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1039/c7ta03103c>
31. HU, L., LI, M., YANG, K., XIONG, Z., YANG, B., WANG, M., ... SUN, K. PEDOT:PSS monolayers to enhance the hole extraction and stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2018, 6(34), 16583-16589 [žiūrėta 2019-04-20]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1039/c8ta05234d>
32. ZHU, Z., ZHAO, Z., CHUEH, C. C., SHI, X., LI, Z., Jen, A. K. Y. Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Enabled by All-Crosslinked Charge-Transporting Layers. *Joule* [interaktyvus]. 2018, 2(1), 168-183 [žiūrėta 2019-04-22]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.11.006>
33. MANSOR, N. A., WALI, Q., WONG, K. K., MUZAKIR, S. K., FAKHARUDDIN, A., SCHMIDT-MENDEB, L. and R. JOSE. Humidity versus photo-stability of metal halide perovskite films in a polymer matrix. *Physical Chemistry Chemical Physics* [interaktyvus]. 2016, 18(31), 21629-21639 [žiūrėta 2019-04-23]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1039/C6CP03600G>
34. ABRAHAM, S., GANESH, G. P. T., VARUGHESE, S., DEB, B. and J. Joseph. Cross-Linkable Fluorene-Diphenylamine Derivatives for Electrochromic Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces* [interaktyvus]. 2015, 7(45), 25424-25433 [žiūrėta 2019-04-24]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08218>
35. ZHAO, D., ZHU, Z., KUO, M.-Y., CHUEH, C.-C. and A. K.-Y. Jen. Hexaazatrinaphthylene Derivatives: Efficient Electron-Transporting Materials with Tunable Energy Levels for Inverted Perovskite Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition* [interaktyvus]. 2016, 55(31), 8999-9003 [žiūrėta 2019-04-25]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201604399>

36. XU, J., VOZNYI, O., COMIN, R., GONG, X., WALTERS, G., LIU, M., KANJANABOOS, P., LAN, X., SARGENT, E. H. Crosslinked Remote-Doped Hole-Extracting Contacts Enhance Stability under Accelerated Lifetime Testing in Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2016, 28(14), 2807-2815 [žiūrėta 2019-04-28]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201505630>
37. CHANG, C. C., TAO, J. H., TSAI, C. E., CHENG, Y. J. and C. S. HSU. Cross-linked Triarylamine-Based Hole-Transporting Layer for Solution-Processed PEDOT:PSS-Free Inverted Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* [interaktyvus]. 2018, 10(25), 21466-21471 [žiūrėta 2019-04-29]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04396>
38. LI, Z., ZHU, Z., CHUEH, C.-C., LUO, J. and A. K.-Y. JEN. Facile Thiol-Ene Thermal Crosslinking Reaction Facilitated Hole-Transporting Layer for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* [interaktyvus]. 2016, 6(21), 1601165 [žiūrėta 2019-04-30]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201601165>
39. PERUMATTAM, J., SHAO, C. and W. L. CONFER. Studies on the Alkylation and Chlorination of Fluorenes: Preparation of 9-(2-Hydroxy-ethyl)fluorene and 2,7-Dichloro-9-(2-hydroxyethyl)fluorene. *Synthesis*. Baltimore: Scios Nova Inc, 1994, 11, 1181-1184.
40. TOMKEVIČIENĖ, AUŠRA. *Synthesis and Properties of Charge Transporting Compounds Containing Carbazolyl- and Aromatic Amino Moieties*: daktaro disertacija. Kaunas, KTU, 2009.
41. PALIULIS, OSVALDAS. *Teigiamus krūvius transportuojančių mažamolekulių stiklų -9-alkilkarbazol-3,6-diilų, N,N,N',N'-tetrapakeistų fenilendiaminų bei hidrazono dimerų sintezė ir savybės*: daktaro disertacija. Kaunas, KTU, 2001.
42. *National Center for Biotechnology Information. PubChem Database: Fluorene* [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2019-05-04]. Prieiga per: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6853>
43. CHI, W.-J., SUN, P.-P. and Z.-S. LI. A strategy to improve the efficiency of hole transporting materials: introduction of a highly symmetrical core. *Nanoscale* [interaktyvus]. 2016, 8, 17752-17756 [žiūrėta 2019-05-04]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1039/C6NR06116H>
44. SHIROTA, Y. Organic materials for electronic and optoelectronic devices. *Journal of Materials Chemistry* [interaktyvus]. 2000, 10, 1-25 [žiūrėta 2019-05-05]. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1039/A908130E>
45. AMBROZA, Petras ir KAVALIAUSKIENĖ, Lina. *Medžiagų sandaros ir savybių tyrimas: mokomoji knyga* [interaktyvus]. Kaunas: Technologija, 2012 [žiūrėta 2019-05-07]. ISBN 978-609-02-0284-5. Prieiga per: <https://www.ebooks.ktu.lt/einfo/879/medziagu-sandaros-ir-savybiu-tyrimas/>
46. BUTKUS, E., MASEVIČIUS, V. ir S. STONČIUS. *Organinių reakcijų mechanizmų pavyzdžiai: metodinė priemonė* [interaktyvus]. Vilnius: UAB TEV [žiūrėta 2019-05-08], 2012. e-ISBN 978-609-433-127-5. Prieiga per: <https://www.ebooks.ktu.lt/eb/922/organiniu-reakciju-mechanizmu-uzduotys/>

Priedai

1 priedas. Publikacijų sąrašas

1. D. Vaitukaityte, Z. Wang, T. Malinauskas, A. Magomedov, G. Bubniene, V. Jankauskas, V. Getautis, H. J. Snaith. Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Using Low-Cost Aniline-Based Enamine Hole-Transporting Materials. *Advanced Materials*. 2018, 30(45), 1803735. Prieiga per doi: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201803735>
2. D. Vaitukaitytė, G. Bubnienė, A. Magomedov, E. Kamarauskas, V. Jankauskas, V. Getautis. Efficient cross-linkable fluorene-based enamines as hole transporting layers. *62nd international conference for students of physics and natural sciences: abstract book*. Vilnius, 2019, p. 95. ISBN 978-609-07-0137-9

Padėka

Darbo vadovui **prof. dr. V. Getaučiui** už perduotas žinias, pagalbą, palaikymą, patarimus ir kantrybę rašant šį darbą, bei suteiktą galimybę dirbti mokslinėje grupėje.

Dr. G. Bubnienei ir **dr. M. Daškevičienei** už įgūdžius ir žinių perdavimą dirbant laboratorijoje.

Dokt. E. Kasparavičiui už pagalbą atliekant polimerizacijos tyrimus ir UV/RŠ bei FL matavimus.

Dokt. A. Magomedov, dokt. M. Steponaičiui ir **dr. T. Malinauskui** už praktiškus patarimus ir pagalbą.

Dr. J. Simokaitienei už atliktus TGA ir DSK matavimus.

Dr. V. Jankauskui ir **E. Kamarauskui** už atliktus krūvininkų dreifinio judrio ir jonizacijos potencialo matavimus.

Dokt. T. Dambrauskui už rentgeno spindulių difrakcinės analizės matavimus.