



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

**Naujų karbazolilo ir fluorenilo chromoforus turinčių skyles  
transportuojančių organinių puslaidininkių efektyviems  
hibridiniams Saulės elementams sintezė ir tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Aistė Ilčiukaitė**

Projekto autorė

**vyr. m. d. Marytė Daškeviečienė**

Vadovė

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

**Naujų karbazolilo ir fluorenilo chromoforus turinčių skyles  
transportuojančių organinių puslaidininkių efektyviems  
hibridiniams Saulės elementams sintezė ir tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji chemija (6211CX014)

---

**Aistė Ilčiukaitė**

Projekto autorė

**vyr. m. d. Marytė Daškevičienė**

Vadovė

**Doc. Birutė Sapijanskaitė-Banevič**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Aistė Ilčiukaitė

**Naujų karbazolilo ir fluorenilo chromoforus turinčių skyles  
transportuojančių organinių puslaidininkių efektyviems  
hibridiniams Saulės elementams sintezė ir tyrimas**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Aistės Ilčiukaitės, baigiamasis projektas tema „Naujų karbazolilo ir fluorenilo chromoforus turinčių skyles transportuojančių organinių puslaidininkių efektyviems hibridiniams Saulės elementams sintezė ir tyrimas“ 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)

Iščiukaitė, Aistė. Naujų karbazolilo ir fluorenilo chromoforus turinčių skyles transportuojančių organinių puslaidininkų efektyviems hibridiniams Saulės elementams sintezė ir tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė vyr. m. d. Marytė Daškevičienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, chemija.

Reikšminiai žodžiai: Saulės elementai, perovskitas, fluorenas, karbazolas, skyles transportuojančios medžiagos.

Kaunas, 2020. 61 p.

### Santrauka

Šiais laikais žmonės neįsivaizduoja gyvenimo be buitį lengvinančių prietaisų. Didžiajai šių įtaisų daliai veikti reikalinga elektros energija. Vienas iš populiariausių energijos išgavimo būdų – neatsinaujinantys energijos šaltiniai. Dėl šios priežasties mokslininkai ieškojo kitų būdų, kaip išgauti energiją iš atsinaujinančių žaliavų (šaltinių). Taip atsirado tokios energijos rūšys, kaip vėjo energija, geoterminė energija, saulės energija, hidroenergija ir t.t. Saulės elementai – tai įrenginiai, kurie absorbuotus šviesos kvantus paverčia elektros energija. Šiuo metu dažniausiai sutinkami silicio Saulės elementai. Tačiau yra sukurta ir kitų efektyvių Saulės elementų. Perovskitiniai Saulės elementai yra vieni efektyviausių trečios kartos elementų. Tačiau susiduriama su keliomis šios technologijos kliūtimis. Viena iš jų – efektyviems elementams gauti naudojami brangūs krūvininkus pernešantys puslaidininkiai. Šio projekto tikslas – paprastais sintezės metodais susintetinti pigius karbazolil- ir fluorenilchromoforus turinčius junginius, kurie būtų tinkami kaip skyles transportuojantys puslaidininkiai perovskitiniams Saulės elementams.

Šio projekto metu susintetinti tarpiniai karbazolo ir fluoreno junginiai bei išskirti tiksliniai fluorenil- ir karbazolilchromoforus turintys dariniai. Iš UV/RŠ spektroskopijos rezultatų galima teigti, jog visi junginiai pasižymi panašaus dydžio konjuguota sistema. Atlikus terminių savybių analizę pastebėta, jog visi junginiai yra termiškai patvarūs didesnėje nei 400 °C, o stiklėjimo temperatūros viršija 100 °C (išskyrus junginį 9).

Iš fotoelektrinių savybių duomenų matyti, kad junginių jonizacijos potencialai yra 4,77–5,28 eV intervale. Šis intervalas yra tinkamas norint tikslines medžiagas naudoti perovskitiniuose Saulės elementuose. Nustatyti dreifiniai krūvininkų judriai ( $\mu=5\cdot 10^{-4}-8\cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/Vs) taip pat yra tinkami. Geriausiu krūvininkų judriu pasižymi medžiaga, turinti propilo alkilinius pakaitus bei metoksifenilo chromoforus.

Ilčiukaitė, Aistė. Synthesis and Investigation of New Hole-Transporting Organic Semiconductors Containing Carbazolyl and Fluorenyl Chromophores for Efficient Hybrid Solar Cells. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. Senior researcher Marytė Daškevičienė; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area: Physical Sciences, chemistry.

Keywords: Solar cells, perovskite, fluorene, carbazole, hole transporting materials.

Kaunas, 2020. 61 p.

### Summary

Nowadays, people cannot imagine their life without everyday appliances. Most of these devices require electricity to operate. One of the most popular ways to extract energy is from non-renewable energy sources. Scientists have been looking for alternative ways to generate energy from renewable sources, such as wind energy, geothermal energy, solar energy, hydropower etc. Solar cells are devices that convert absorbed light into electricity and silicon solar cells are currently the most commonly used technology to do that. However, it has its own drawbacks and other high efficiency solar cell technologies have been developed. Perovskite Solar cells are among the most efficient third-generation cells; however, there are several obstacles that need to be addressed in order for it to see a widespread use. One of them is the use of expensive charge-transporting semiconductors to obtain efficient devices. The aim of this project is to synthesise inexpensive materials, containing carbazolyl- and fluorenyl-chromophores, that would be obtained by a simple synthetic methods and would be suitable as hole-transporting semiconductors for perovskite solar cells.

In this project, carbazole and fluorene intermediates were synthesized and target derivatives containing fluorenyl and carbazolyl chromophores were isolated. From the UV / VIS spectroscopy results, it can be stated that all compounds have similar sized conjugated p-electron systems. Analysis of the thermal properties showed that all compounds are thermally stable up to 400 °C and have glass transition temperatures above 100 °C (except compound **9**).

The photoelectric properties data shows that the ionization potentials of the investigated materials is in the range of 4,77–5,28 eV. This range is suitable for the use of target materials in perovskite solar cells. The determined hole drift mobility ( $\mu = 5 \cdot 10^{-4}$ – $8 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup> / Vs) is also favourable. Derivative with propyl alkyl substituents and methoxyphenyl chromophores demonstrated the best carrier mobility. It has also been observed that the synthesized spiro-class analogues have higher charge carrier mobility than spiro-OMeTAD, which is currently considered to be the most efficient hole transport material.

## Turinys

<b>Santrumpų sąrašas.....</b>	<b>7</b>
<b>Įvadas .....</b>	<b>10</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>11</b>
1.1. Saulės elementuose naudojami puslaidininkiai .....	11
1.2. Saulės elementų parametrai .....	12
1.3. Saulės elementų rūšys .....	13
1.3.1.Pirmos kartos Saulės elementai .....	13
1.3.2.Antros kartos Saulės elementai.....	14
1.3.3.Trečiosios kartos Saulės elementai .....	16
1.4. Perovskitinių Saulės elementų sudėtis .....	20
1.5. Literatūros apžvalgos apibendinimas .....	25
<b>2. Medžiagos ir tyrimų metodai.....</b>	<b>26</b>
2.1. Aparatūra .....	26
2.2. Naudoti reagentai ir tirpikliai.....	27
2.3. Eksperimentų aprašymas .....	28
<b>3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas .....</b>	<b>38</b>
3.1. Aminų su karbazolilo chromoforais sintezė .....	38
3.2. Fluoreno darinių su alkilpakaitais sintezė .....	39
3.3. Karbazolil- ir fluorenilchromoforus turinčių junginių sintezė.....	39
3.4. Spirobifluoreno darinių sintezė.....	41
3.5. Optinės savybės.....	42
3.6. Teminės tikslinių junginių savybės.....	47
3.7. Tikslinių fluoreno darinių fotoelektrinės savybės.....	51
<b>Išvados .....</b>	<b>55</b>
<b>Literatūros sąrašas.....</b>	<b>56</b>
<b>Padėka .....</b>	<b>61</b>

## Santrumpų sąrašas

- $^{13}\text{C}$  BMR – anglies  $^{13}\text{C}$  izotopo branduolių magnetinis rezonansas;  
 $^1\text{H}$  BMR – vandenilio  $^1\text{H}$  branduolių magnetinis rezonansas;  
2D – dvimatis;  
Al – alifatika;  
Ar – aromatika;  
AZO – aliuminiu legiruotas cinko oksidas;  
BMR – branduolių magnetinis rezonansas;  
c – koncentracija, mol/l;  
CIGS – vario indžio galio diselenidas;  
d – dubletas;  
dd – dubleto dubletas;  
DMSO – dimetilsulfoksidas;  
DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;  
DSSE – dažais sujautrinti Saulės elementai;  
E – elektrinio lauko stiprumas;  
Egzo – egzoterminis procesas;  
EQE – išorinis kvantinis efektyvumas;  
ETM – elektronus transportuojantis sluoksnis;  
FA – formamidžio jonas;  
FF – užpildymo faktorius;  
FL – fluorescencija;  
Fl – fluorenas;  
FT – Furje transformacija;  
FTO – fluoru legiruotas titano oksidas;  
HOMO – aukščiausia užpildyta molekulinė orbitalė;  
Ht – heterociklas;  
Hz – hercai;  
hv – krintančios spinduliuotės kvanto energija;  
I – fotosrovės stipris;  
ICBA – 1',1'',4',4''-Tetrahidro-di[1,4]metanonaftaleno[1,2:2',3',5,6:2'',3''] [5,6]fulerenas;  
IR – infraraudonoji spinduliuotė;  
ITO – indžiu legiruotas titano oksidas;  
 $I_p$  – jonizacijos potencialas;  
 $I_{sc}$  – trumpojo jungimo srovės stipris;  
J – srovės stiprio tankis;  
kv – kvadrupletas;  
Li-TFSI – Ličio-bis(trifluormetansulfonil)imidas;  
LUMO – žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė;  
M – molinė masė;  
m – multiplėtas;  
MA – metilamonio jonas;  
m. d. – milijoninės dalys;

mmol – milimoliai;  
 $m_{PM}$  – priedo masė;  
 MPP – maksimalios galios taškas;  
 $m_{TM}$  – tikslinės medžiagos masė;  
 $N_A$  – Avogadro skaičius;  
 nm – nanometrai;  
 P3HT – poli(3–heksil)tiofenas;  
 PCBM – fenil–C<sub>61</sub>–sviesto rūgšties metilo esteris;  
 PCE – bendras efektyvumas;  
 PEDOT – Poli(3,4-etilendioksitiofenas);  
 PFN – polietileno naftalatas;  
 p-Ph – parapakeistas fenilo žiedas;  
 PSE – perovskitinis Saulės elementas;  
 PSS – polistirensulfonatas;  
 PTAA – poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)aminas];  
 PTB7 – poli({4,8-bis[(2-ethylheksil)oksi]benz[1,2-*b*:4,5-*b'*]ditiopen-2,6-diil} {3-fluor-2-[(2-ethylheksil)karbonil]tieno[3,4-*b*]tiofenediilas});  
 $R_f$  – pasiskirstymo/sulaikymo koeficientas;  
 RŠ – regimoji šviesa;  
 S5 –  $N^3$ ,  $N^3$ ,  $N^{10}$ ,  $N^{10}$ -1-pentakis(4-metoksifenil)-1*H*-fenantro[1,10,9,8-*cdefg*]karbazol-3,10-diaminas;  
 s – singletas;  
 sant. vnt. – santykinis vienetas;  
 SC – Saulės celė;  
 SE – Saulės elementas;  
 Spiro-OMeTAD – 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifluorenas;  
 STM – skyles transportuojanti medžiaga;  
 $T_{5\% \text{ mas. nuost.}}$  – fiksuota temperatūra, kuomet medžiaga praranda 5 % masės;  
 t – tripletas;  
 [(t-Bu)<sub>3</sub>PH]BF<sub>4</sub> – tritretbutilfosfonio tetrafluorboratas;  
 TCO – skaidrus, elektrai laidus oksidas;  
 TGA – termogravimetrinė analizė;  
 TH – tūrinė heterosandūra;  
 THF – tetrahidrofuranas;  
 TMS – tetrametilsilanas;  
 $T_{st.}$  – stiklėjimo temperatūra;  
 UV – ultravioletinis;  
 $V_{oc}$  – atviros grandinės įtampa;  
 VH – vientisa heterosandūra;  
 QD – kvantinis taškas;  
 XPhos – 2-dicikloheksilfosfino-2',4',6'-triizopropilbifenilas;  
 $\alpha$ -Si – amorfinis silicis;  
 $\Delta$  – virimo temperatūra;  
 $\delta$  – cheminis poslinkis;



$\varepsilon$  – ekstinkcijos koeficientas;

$\eta$  – našumas;

$\lambda$  – bangos ilgis;

$\mu$  – dreifinis judris.

## Ivadas

Šiais laikais žmonės neįsivaizduoja gyvenimo be buitį lengvinančių prietaisų. Didžiąją šių įtaisų dalį veikti reikalinga elektros energija. Ją galima išgauti iš naftos, akmens anglies, gamtinių dujų, skalūnų ar branduolinių reakcijų metu. Šie energijos šaltiniai ne tik teršia aplinką, bet ir gali būti pavojingi. Be to, jie yra neatsinaujinantys, todėl ateityje bus vis sunkiau rasti kokybiškų žaliavų energijai išgauti. Dėl šios priežasties mokslininkai ieškojo kitų būdų, kaip išgauti „švaresnę“ energiją iš atsinaujinančių žaliavų (šaltinių). Taip atsirado tokios energijos rūšys, kaip vėjo energija, geoterminė energija, saulės energija, hidroenergija ir t.t.

Yra žinoma, jog Saulė yra galingiausias energijos šaltinis. Todėl pradėti konstruoti įrenginiai, kurie Saulės spinduliuotės energiją paverčia elektros energija. Šiuo metu dažniausiai sutinkami silicio Saulės elementai. Nors šio cheminio elemento Žemėje yra gausu, tačiau jo apdirbimo procesas išlieka brangus. Dėl to buvo sukurta įvairių alternatyvų šiems elementams. Perovskitinių Saulės elementų efektyvumas per pastarąjį dešimtmetį stipriai didėjo [1]. Be to, jų gamybai reikia pigių žaliavų. Tačiau susiduriama su keliomis šios technologijos kliūtimis. Perovskitinis sluoksnis yra nestabilus, o efektyviems elementams gauti naudojami brangūs krūvininkus pernešantys puslaidininkiai, tokie kaip fluorenų klasės junginys spiro-OMeTAD ar fullerenu dariniai [2]. Todėl vyksta aktyvi puslaidininkių, kurių sintezė būtų paprasta ir pigi, paieška. Yra žinoma, jog fluoreno klasės dariniai yra perspektyvūs naudojimui Saulės elementuose. Karbazolų klasės junginiai taip pat susilaukė mokslininkų dėmesio dėl lengvos sintezės ir paprasto tikslinių produktų gryninimo.

Darbo tikslas – paprastais sintezės metodais susintetinti pigius karbazolil- ir fluorenilchromoforus turinčius junginius, kurie būtų tinkami kaip skyles transportuojantys puslaidininkiai perovskitiniams Saulės elementams.

Projekto uždaviniai:

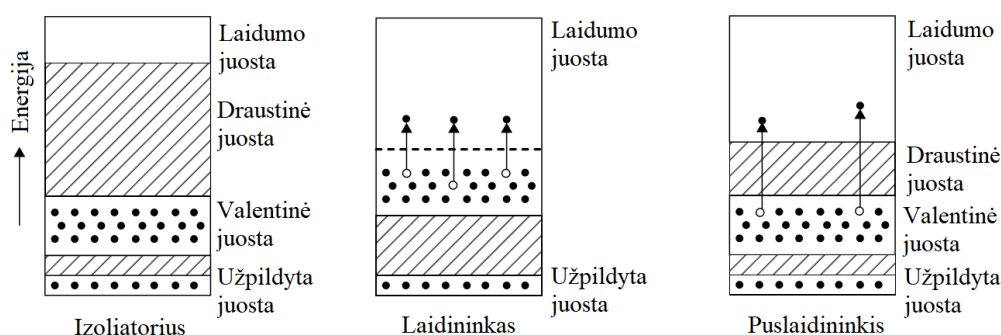
1. susintetinti tarpinius bei tikslinius karbazolil- ir fluorenilchromoforus turinčius junginius;
2. nustatyti tikslinių junginių optines savybes ir įvertinti alkilinių grandinėlių ilgio, karbazolilo pakaitų skaičiaus bei papildomo tokio paties dydžio konjuguotos sistemos įtaką matavimų skaitinėms vertėms;
3. nustatyti tikslinių junginių termines savybes ir įvertinti alkilinių grandinėlių ilgio, karbazolilo pakaitų skaičiaus bei papildomo tokio paties dydžio konjuguotos sistemos įtaką matavimų skaitinėms vertėms;
4. nustatyti tikslinių junginių jonizacijos potencialą bei krūvininkų dreifinį judrį ir įvertinti alkilinių grandinėlių ilgio, karbazolilo pakaitų skaičiaus bei papildomos tokio paties dydžio konjuguotos sistemos įtaką matavimų skaitinėms vertėms.

## 1. Literatūros apžvalga

Saulės celės (angl. *Solar Cells*, SC) apibrėžiamos kaip įtaisai, turintys gebą sugertos šviesos kvantą paversti elektros energija. Atskiros SC gali būti sujungtos į vieną grandinę, kitaip vadinamą Saulės elementais (toliau – SE). Pirmą kartą Saulės baterija (SE sujungti į vieną modulį) komerciniam naudojimui buvo sukurta 1954 metais, o realiai panaudota 1958 metais „Vanguard 1“ palydove. Šis modulis pasižymėjo tik 9 proc. efektyvumu. Bėgant metams SE technologijos tobulėjo, SC struktūros sudėtingėjo, o našumai didėjo. Šiuo metu efektyviausia SC siekia net 46 % [1, 3, 4].

### 1.1. Saulės elementuose naudojami puslaidininkiai

Fotoelektrinė konversija pagrįsta fotoelektriniu efektu, t. y. šviesos, gaunamos iš Saulės, energijos pavertimu elektros energija. Konversijai naudojami iš puslaidininkinių medžiagų sudaryti įtaisai, vadinami Saulės elementais, kuriuose dirbtinai sukuriamas pastovus elektrinis laukas. Pirmieji SE buvo sukonstruoti su silicio puslaidininkiais. Silicio atomas turi 14 elektronų. Išoriniame sluoksnyje jis turi keturis elektronus. Tam, kad sluoksnis būtų iki galo užpildytas, reikia 8 elektronų, todėl atsiranda dar keturių elektronų trūkumas. Išorinių sluoksnių elektronai, sudarantys cheminius ryšius, vadinami valentiniais elektronais. Keturis silicio išorinio sluoksnio valentinius elektronus galima susieti su kitais atomais.



1.1 pav. Energetinių juostų diagramos [5]

Naudojant energetinių juostų / lygmenų diagramas kvantinė teorija aprašo skirtumus tarp laidininkų (metalų) ir puslaidininkų (žr. 1.1 pav.). Su atomu surišti elektronai, gali užimti tik leistinus energetinius lygmenis. Egzistuoja ir kiti lygmenys, kurių negalima užimti, t. y. draustiniai lygmenys. Elektronai turi energijas, kurios slypi juostose. Toliausioje energijos juostoje elektronai gali laisvai judėti tarp skirtingų atomų. Ši juosta vadinama laidumo juosta. Joje esantys elektronai sukuria srovės tekėjimą. Metaluose ši juosta gana plati, tačiau puslaidininkiuose, esant absoliučiai nuliniai temperatūrai, ji yra labai siaura. Elektronų valentinė juosta arba persidengia su laidumo juosta, arba ne. Tarp valentinės ir laidumo juostų yra draustinė juosta. Energija, kurią elektronas turi įgauti, kad „peršoktų“ draustinę juostą, vadinama sužadavimo energija (eV). Atsižvelgiant į juostų pločius, medžiagos pasižymi skirtingu elektriniu elgesiu, dėl kurio skiriamos: laidžios medžiagos (valentinė juosta persidengia su laidumo juosta), izoliacinės medžiagos (draustinė juosta yra plati) ir puslaidininkinės medžiagos (draustinės juostos diapazonas yra 1 eV). Metaluose visi elektronai gali laisvai judėti medžiaga. Esant absoliučiai nuliniai temperatūrai silicis yra geras izoliatorius. Jame nėra laisvai galinčių judėti elektronų kaip ir metalų atveju. Kylant temperatūrai atomai gauna išorinės energijos, kurios kai kuriems elektronams pakanka, kad galėtų išsilaisvinti, pasiekti laidumo juostą, paliekant atitinkamą spragą (elektronų skylę) valentinėje juostoje. Tiek elektronai laidumo juostoje,

ties tarpai valentinėje juostoje gali judėti veikiant elektriniam laukui. Kuo aukštesnė temperatūra, tuo laidumas didėja. Kadangi silicio laidumas kambario temperatūroje yra labai prastas, galima pridėti nedidelį kiekį papildomų medžiagų stipriai padidinant laidumą. Jeigu junginys pasižymi absorbcija, šviesos fotonams veikiant medžiagą jie yra absorbuojami, o fotonų energija persiduoda junginiui. Jei ši energija didesnė nei draustinės juostos energija, elektronai medžiagoje yra sužadunami ir peršoka į laidumo juostą. Minimalus fotono bangos ilgis, kada jis gali perduoti energiją elektronui, kad sudarytų silicio elektronų-skylių porą, yra 1,12 μm. Tuo metu, kai puslaidininkis absorbuoja fotonus, prasideda šviesos virsmas į elektrą. Būtina sąlyga šiam veiksmui vykti yra celės geba pašalinti eksitono poras ir nukreipti krūvininkus per išorinę grandinę elektros srove. Jeigu krūvininkai nebūna greitai atskirti, tam tikru momentu elektronas randa kitą teigiamą krūvininką ir su juo sudaro porą. Tada elektronai ir skylės nebejuda nei medžiaga, nei grandine. Toks procesas vadinamas rekombinacija [6].

## 1.2. Saulės elementų parametrai

**Trumpojo jungimo srovės stipris** ( $I_{sc}$ ) yra fiksuojamas tuomet, kai įtampa Saulės elemente yra lygi 0. Šį dydį apibrėžia kryptingas krūvininkų judėjimas. Jis priklauso nuo krintančių Saulės spindulių kiekio.

**Atvirosios grandinės įtampos** ( $V_{oc}$ ) aukščiausia vertė fiksuojama, kai srovės stipris Saulės elemente yra lygus 0. Ji parodo potencialų skirtumą tarp dviejų sujungtų elektrodų.

**Maksimalios galios taškas** (MPP) priklauso nuo srovės stiprio ir įtampos. Kai celėje yra trumpasis jungimas arba nėra srovės, galia yra lygi nuliui. Maksimali galia yra apibūdinama kaip maksimalios įtampos ir maksimalaus srovės stiprio sandauga.

**Užpildymo faktorius** (FF) nustato galimai gautą maksimalią SC galią ir yra vienas iš dedamųjų, norint apskaičiuoti celės ar elemento našumą. Jis yra apskaičiuojamas brėžiant srovės stiprio tankio ( $J$ ) ir įtampos ( $V$ ) priklausomybę ( $J = f(V)$ ). Tada ant ašių yra atidedama realiai fiksuota maksimali įtampa ir maksimalus srovės stiprio tankis. Iš šių taškų brėžiamos tiesinės išvestinės (atitinkamai horizontalios ir vertikalios linijos), kol pasiekama kreivė. Matomas stačiakampis. Kuo jis didesnis, tuo užpildymo faktoriaus vertė yra didesnė ir celės našumas geresnis. Užpildymo faktorių taip pat galima matematiškai skaičiuoti kaip realiai gautos ir teoriškai galimos galios santykį, išreikštą procentais.

**Saulės celės našumas** ( $\eta$ ) apibūdinamas kaip krintančios į įrenginį šviesos pavertimas elektros srove. Šis dydis priklauso nuo aplinkos temperatūros ir celės gebos absorbuoti kuo platesnį bei intensyvesnį bangų spektrą. Tačiau yra susiduriama su tam tikrais nuostoliais, tokiais kaip šviesos atspindys, rekombinacija ir kt., todėl našumas nebūna 100 % [6, 7].

Saulės celės geba Saulės spinduliuotę paversti elektrine srove apibūdinama **išoriniu kvantiniu efektyvumu** (EQE). EQE yra matas, parodantis, kaip gerai elementas paverčia kritusią šviesą į srovę, įskaitant visus nuostolius. Saulės elementų kvantinis efektyvumas didėja, didėjant absorbuotų bangų ilgiui [8].

### 1.3. Saulės elementų rūšys

SC sudėtis gali būti labai įvairi, todėl yra sukurta klasifikacijos sistema, kuri suskirsto Saulės kolektorius į [9]:

- pirmos kartos SE;
- antros kartos SE;
- trečios kartos SE.

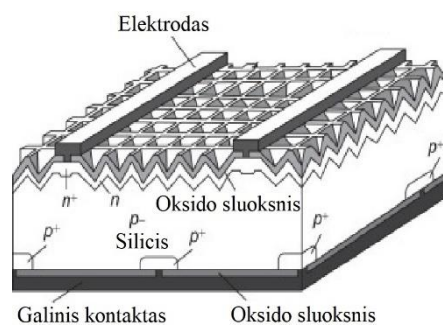
#### 1.3.1. Pirmos kartos Saulės elementai

Silicis yra puslaidininkinė medžiaga, tinkama naudoti fotovoltiniams įrenginiams. Grynasis kristalinis silicis yra prastas elektros laidininkas, nes jo elektronai negali laisvai judėti. Kitos medžiagos tikslingai sumaišomos su siliciu, pavyzdžiui, fosforas. Priemaišų pridėjimo procesas vadinamas „dopingu“. Dėl laisvųjų elektronų egzistavimo silicis su fosforo priemaišomis yra vadinamas n–tipo siliciu. Fosforo atomai lengvai jonizuojami. Šiam procesui reikia labai mažai energijos. Jonizacija gali vykti net kambario temperatūroje. Šio tipo silicis yra vadinamas elektronų donoru. Jame yra sužadinti laisvieji elektronai. N–tipo legiruotas silicis yra daug geresnis laidininkas nei grynasis silicis. Kita SE esanti silicio dalis yra legiruota elementu boru, kurio išoriniame apvalkale vietoj keturių yra tik trys elektronai. Tokio tipo mišinys yra vadinamas p–tipo siliciu. Užtuot turėjęs laisvųjų elektronų, p–tipas turi laisvas angas (elektronų skyles) ir perneša priešingą (teigiamą) krūvį. Šio tipo silicis vadinamas elektronų akceptoriumi. Pirmoji silicio Saulės baterija pagaminta „Bell“ laboratorijose 1954 m. Jos efektyvumas buvo tik 6 %. Remiantis silicio morfologine būsena silicio Saulės elementai skirstomi į du pagrindinius tipus:

- monokristaliniai (angl. *mono-c-Si*);
- polikristaliniai (angl. *poli-c-Si*);

Silicio Saulės bateriją paprastai sudaro p–tipo silicis, n–tipo silicis ir elektrodai. Šie SE pasižymi ilgalaičiu stabilumu ir tvirtumu [6, 9].

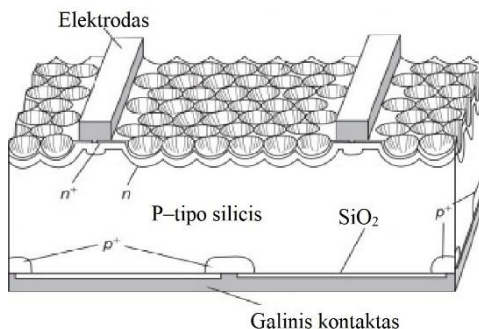
**Monokristalinio silicio Saulės elementuose** fotoaktyvūs sluoksnis gaminamas iš atskirų silicio kristalų. Gamybos metu silicio kristalai pjaustomi iš stambiųjų luitų. Šiuos didelius vieno kristalo gaminius reikia tikslingai apdoroti. Į elementų sudėtį taip pat įeina plonas oksido sluoksnis, kuris nukreipia krūvininkus elektrodo link. Monokristalinių silicio SE efektyvumas siekia 27 % [1, 7, 10].



1.2 pav. Monokristalinio silicio Saulės elementas [7]

**Polikristalinio silicio Saulės elementų** fotoaktyvūs sluoksnis sudarytas iš daugybės skirtingų silicio kristalų. Jis gaminamas atvėsinant grafito matricą, užpildytą išlydytu siliciu. Kietėjant

išlydytam siliciui susidaro įvairios kristalų struktūros. Vykstant elektronų pernašai, dėl skirtingų kristalų struktūrų, yra prarandamas laidumas ir sumažėja celės efektyvumas. Polikristalinių silicio Saulės elementų perdirbimas yra ekonomiškėsnis. Palyginti su monokristaliniais silicio SE jie šiek tiek pigesni, bet yra ne tokie efektyvūs ~ 23 % [1, 7, 10].



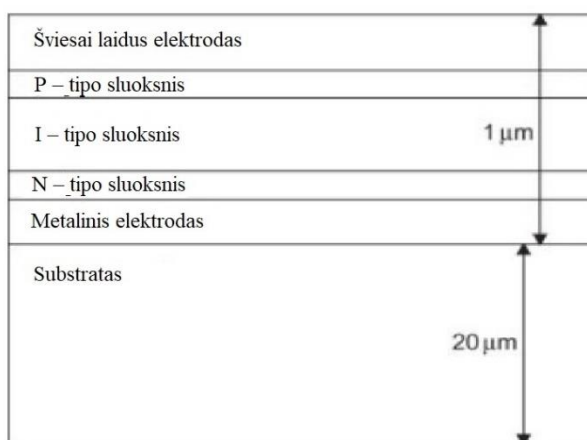
1.3 pav. Polikristalinio silicio Saulės elementas [7]

### 1.3.2. Antros kartos Saulės elementai

Antrosios kartos SE dar kitaip yra vadinami plonasluoksniais Saulės kolektoriais. Šios kartos SC gaminamos iš labai plonų, kelių mikrometrų sluoksnių plėvelių. Palyginti su pirmosios kartos kristalinio silicio Saulės kolektoriais, dauguma plonos plėvelės SE yra ekonomiškėsnis. Silicio elementai turi iki 350 μm storio šviesą sugeriančius sluoksnius, o plonasluoksnės Saulės baterijos – labai plonus, šviesą sugeriančius, paprastai 1 mm storio sluoksnius. Plonasluoksnių Saulės kolektorių tipai [9, 10]:

- amorfinio silicio;
- kadmio telurido;
- vario indžio galio selenido (CIGS – angl. *Cooper Indium Galium Selenide*).

**Amorfinio silicio Saulės elementai** yra gana primityvūs, gaminami pramoniniu būdu. Šie SE gali būti gaminami žemoje temperatūroje amorfinį silicį dengiant ant polimerinio ar kito lankstaus pagrindo, stiklo plokštelės. Amorfinio silicio (α-Si) Saulės baterijos yra palyginti pigesnės.



1.4 pav. Amorfinio silicio Saulės elementas [7]

Žodis „amorfinis“ reiškia, kad sluoksnis, kuriame yra šio tipo silicio, neturi kristalinės struktūros. Šiuo metu šių celių efektyvumas siekia 14 %. Amorfinio silicio SE naudojami mažuose

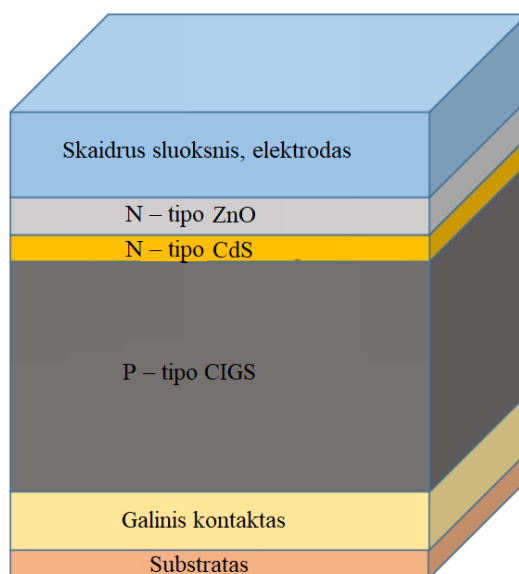
elektroniniuose prietaisuose ir skaičiuotuviuose. Didžiausias amorfinių silicio SE trūkumas yra mažesnis efektyvumas.  $\alpha$ -Si pranašumai – mažos gamybos sąnaudos ir trumpesnis energijos atsipirkimo laikas. Ketvirtame paveiksle pateikta amorfinio silicio SE struktūra. P-tipo sluoksnis paprastai yra hidrintas amorfinio silicio ( $\alpha$ -Si:H) anglies lydinys, legiruotas boru, o n-sluoksnis yra fosforu legiruotas  $\alpha$ -Si:H, arba mikrokristalinis  $\alpha$ -Si:H ir yra maždaug 20–30 nm storio. Dešimtojo dešimtmečio pradžioje buvo pradėta kalbėti apie tandeminius SE. Buvo įrodyta, kad sujungus du skirtingus  $\alpha$ -Si elementus, gali padidėti SE efektyvumas [1, 10, 11].

**Kadmio telūrido (CdTe) plonasluoksniai Saulės elementai.** CdTe yra geras puslaidininkis, kuris gerai absorbuoja šviesą, taip didindamas SE efektyvumą (22 %). CdTe SE gali būti gaminami ant polimerinio pagrindo. Kadmio laikomas sunkiuoju metalu ir yra toksiškas žmonėms, gyvūnams ir augalams. Nuodingo Cd turinčių medžiagų šalinimas ir perdirbimas gali būti labai brangus ir kenkti aplinkai. Todėl ribotos kadmio atsargos ir su jo naudojimu susijęs pavojus aplinkai yra pagrindinės šios CdTe technologijos problemos [1, 10].

Stiklas
Alavo dioksidas 0,4 $\mu\text{m}$
Kadmio sulfidas 0,25 $\mu\text{m}$
Kadmio telūridas 3 $\mu\text{m}$
Grafitas 10 $\mu\text{m}$
Metalas 1,5 $\mu\text{m}$

1.5 pav. CdTe Saulės elementas [6]

**Vario indžio galio di-selenido (CIGS) Saulės elementai.** Palyginti su CdTe plonasluoksniais Saulės elementais CIGS efektyvumas yra didesnis (~23 %).



1.6 pav. CIGS Saulės elementų struktūra [12]

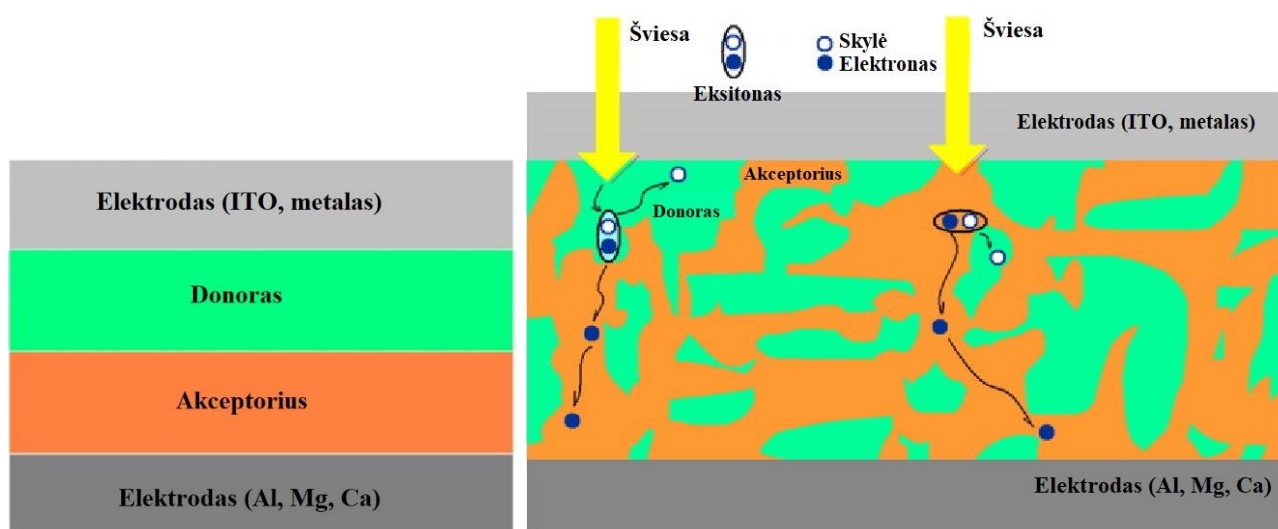
CIGS elementai formuojami šiais būdais: išpurškimu, vakuuminiu garinimu, litografiniais metodais. CIGS substratai gali būti iš stiklo plokščių, polimerų, plieno, aliuminio ir kt. CIGS plonasluoksnių SE pranašumai yra ilgas tarnavimo laikas be žymaus jų suardymo. CIGS susideda iš stiklo substrato, molibdeno kontakto, p–tipo CIGS, n–tipo CdS, cinko oksido sluoksnio. ZnO:Al sluoksnis veikia kaip priekinis kontaktas. Šioje Saulės baterijoje naudojamas puslaidininkis yra tik 4  $\mu\text{m}$  storio [1, 10, 13].

### 1.3.3. Trečiosios kartos Saulės elementai

Trečiosios kartos SE visiškai skiriasi nuo pirmos ir antros kartos SE, nes jų efektyvumas nepriklauso nuo p–n paviršių sandūros. Šios SC gaminamos iš įvairių nanomedžiagų, polimerų ir organinių dažiklių. Trečiosios kartos Saulės elementų klasifikacija [9]:

- organiniai SE;
- dažikliais sujautrinti SE;
- nanokristaliniai SE;
- polimeriniai SE;
- perovskitiniai SE (PSE);
- tandeminiai SE.

**Organiniai Saulės elementai.** Visiškai organinių fotoelektrinių įtaisų tyrimai buvo pradėti jau šeštajame dešimtmetyje, kai buvo tiriami paprasti organiniai dažikliai, tokie kaip chlorofilas ar magnio ftalocianinai. Šių SE paskelbtas efektyvumas neviršijo 0,1 %. Žymus atradimas įvyko 1986 m., kai SC buvo panaudotas aktyvusis dviejų komponentų sluoksnis, sudarytas iš vario ftalocianino (donoro) ir perileno darinio (akceptorius). Šioje sistemoje eksitono disociacija vyksta sluoksnių heterosandūroje. Tuomet pranešta apie rekordinį 1 % efektyvumą. Donoro ir akceptorius sandūra gali būti gaunama vientisos arba tūrinės heterosandūros konfigūracijoje. Vientisos heterosandūros (VH) elemente donoras ir akceptorius sudaro du atskirus sluoksnius, o tūrinės heterosandūros (TH) SE naudojamas donoro-akceptorius mišinio sluoksnis. Didelis TH pranašumas, palyginti su VH, yra didelis donoro-akceptorius kontaktinis plotas, kas sąlygoja efektyvesnę krūvio atskyrimą [9, 10].



1.7 pav. Organinių Saulės elementų (VH ir TH) struktūros [14]

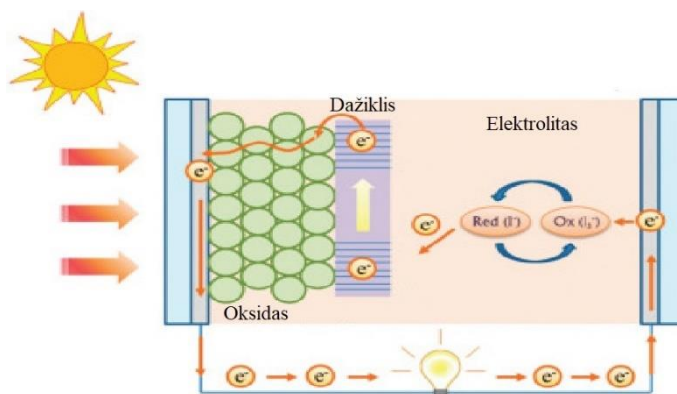


SE sudaro fotoaktyvusis sluoksnis, modifikuotas indžio alavo oksido (ITO) anodas ir metalo, pavyzdžiui, Al katodas. Taip pat egzistuoja ir invertuotos struktūros SE, kur ITO naudojamas kaip katodas, o metalas – kaip anodas. Organinėse Saulės baterijose gali būti naudojami organiniai nanopuslaidininkiai, organiniai polimerai ir kitos organinės medžiagos. Organinės Saulės baterijos pasižymi mažesniu svoriu, lankstumu ir prieinamumu. SE veikimo principas [9, 10]:

- fotoindukuoto eksitono susidarymas;
- eksitono difuzija į sandūrą;
- eksitono disociacija ir skylių transportas;
- elektronų ir skylių, prie atitinkamų elektrodų, surinkimas. Kad šis procesas vyktų, būtina tiksliai suderinti tiek donoro, tiek akceptoriaus LUMO energetinius lygmenis.

Svarbiausi organinės SC parametrai iš kurių apskaičiuojamas bendras efektyvumas (PCE): trumpojo jungimo foto srovė ( $J_{SC}$ ), atvirosios grandinės įtampa ( $V_{OJ}$ ), užpildymo faktorius (FF). Per pastarąjį dešimtmetį tyrimai šioje srityje klestėjo, o naujų optimizuotų SC PCE viršijo 17 % [1, 15].

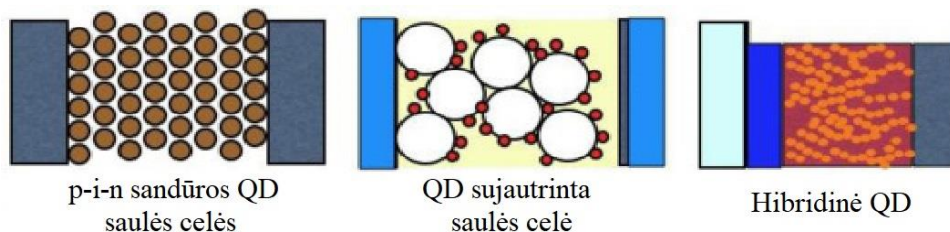
**Dažikliais sujautrinti Saulės elementai.** 1991 m. Michael Grätzel pristatė naujos rūšies Saulės elementus, vadinamus „Grätzel“ elementais arba dažikliais sujautrintais SE (DSSE). Pastarasis sudarytas iš nanostruktūrizuoto puslaidininkio oksido, organinio dažiklio, elektrolito ir elektrodų. DSSE savybių tyrimams neskiriama daug dėmesio, nes SC gamybos sąnaudos yra didelės, o perspektyvų pasiekti labai aukštą našumą nėra. Saulės elemento eksploatacinės savybės priklauso nuo daugelio parametrų, pavyzdžiui, sudedamųjų medžiagų dalelių dydžio, organinio dažiklio pobūdžio ir skysto elektrolito. Pastarasis, dėl trumpalaikio stabilumo, organinio tirpiklio išgaravimo, elektrodų oksidacijos, apsunkina DSSE eksploataciją. Dažiklių molekulės, paprastai, suyra nuo ultravioletinių ir infraraudonųjų spindulių poveikio, dėl to trumpėja SC gyvavimo trukmė ir mažėja stabilumas [9].



1.8 pav. Dažais sujautrinto Saulės elemento struktūra [16]

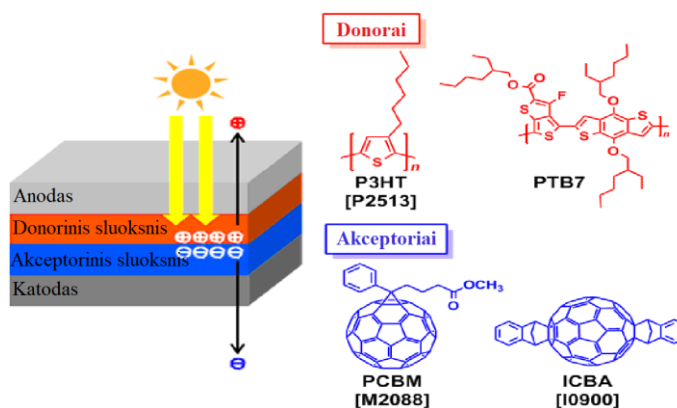
**Nanokristalų Saulės elementai.** Nanodydžio įtaisai ir objektai Saulės energijos srityje padarė revoliuciją. Naudojant nebrangius nanostruktūrizuotus prietaisus Saulės energijos konvertavimas tapo labai efektyvus. Nanokristalų pagrindu pagamintos Saulės baterijos, dar yra žinomos kaip kvantinių taškų (angl. *Quantum Dots*, QD) SE. Šios Saulės baterijos yra sudarytos, paprastai, iš pereinamųjų metalų grupių puslaidininkių. QD kristalų dydis svyruoja per keletą nanometrų. Šiuo metu tiriamos trys skirtingos kvantinių taškų pagrindu sukurtos Saulės elementų konfigūracijos: p–i–n sandūros QD SC, QD sujautrintos SC ir kvantiniai taškai, disperguoti organinių puslaidininkinių polimerų matricose (hibridinės QD SC). Įprastuose sudėtinuose puslaidininkiniuose Saulės

elementuose fotonas sužadina elektroną, sukurdamas vieną eksitoną. Kai fotonas yra sugeriamas iš panašios puslaidininkinės medžiagos pagaminto QD, gali susiformuoti 2 arba 3 eksitonai [10, 17].



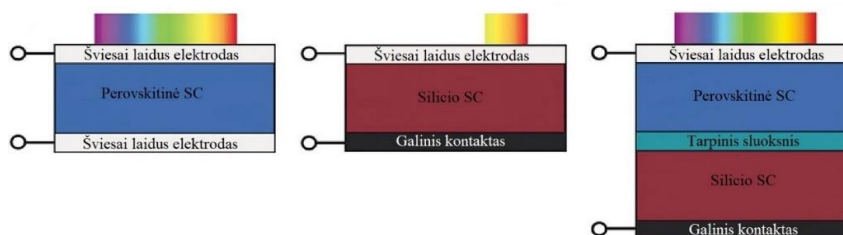
1.9 pav. QD Saulės celių tipai [17]

**Polimeriniai Saulės elementai.** Polimeriniai SE dar kitaip yra vadinami plastikinėmis SC. Šių SC gamyba yra paprasta. Celės susideda iš donoro (polimero) ir akceptoriaus (fulereno) derinio. Saulės spinduliams sugerti egzistuoja įvairių rūšių medžiagos, įskaitant organinius junginius, tokius kaip laidūs polimerai. Polimeriniai SC ir kiti organiniai SE veikia tuo pačiu principu, žinomu kaip fotoelektrinis efektas, t. y. energijos elektromagnetinių spindulių virsmas į elektros srovę. Siekiant dar labiau pagerinti eksploatacines savybes, intensyviai tiriami nauji, įvairių molekulinė struktūrų polimerai ir jų pritaikymas fotoelektriniuose įtaisuose. Fulerenuose labai greitai yra atskiriami krūvininkai, jiems būdinga maža persitvarkymo energija. Neseniai mokslininkai sukūrė heptano / o-dichlorbenzeno ir poli(3-heksiltiofeno) (P3HT) / fullereno (C<sub>70</sub>) fotoaktyvųjį kompozitą, kurio sluoksnis SE įrenginio efektyvumą padidino iki 24 % [9, 10, 15].



1.10 pav. Polimerinės SC struktūra [18]

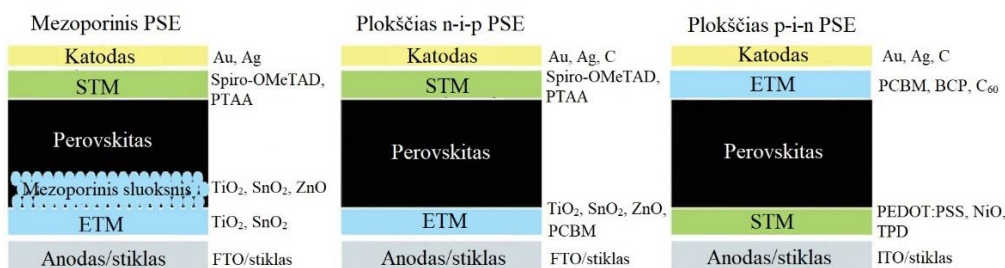
**Tandeminiai Saulės elementai.** Tandeminiai įtaisai buvo sukurti kaip priemonė, padedanti panaikinti apribojimus, susijusius su šviesos sugertimi ir nešiklio mobilumu.



1.11 pav. Tandeminės SC struktūra [19]

Moksliskai ištirta, jog dviejų ar daugiau aktyviųjų sluoksnių būvimas elemente žymiai didina teorinį maksimalų celės efektyvumą, esant standartiniam apšvietimui. Puslaidininkiai su skirtingais HOMO-LUMO juostų tarpais yra sujungiami į vientisą bloką. Tokio tipo įrenginiai konstruojami taip, kad didžiausią energetinės juostos tarpą turinti medžiaga būtų celės viršuje, o mažiausią draustinės energetinės juostos tarpą turinti medžiaga – apačioje, t. y. platesniu absorbcijos diapazonu pasižyminti celė konstruojama viršutinėje dalyje, o siaura absorbcijos juosta pasižyminti celė – apačioje. Kiekvienas elemento sluoksnis privalo būti skaidrus, kad sugertas fotonas galėtų pasiekti reikiamą sluoksnį [9, 15].

**Perovskitinių SE (PSE) struktūra** gali būti įvairi. Perovskito SC sudaro perovskito fotoaktyvi plėvelė, esanti tarp dviejų elektrodų. Krūvio transportavimo procesui palengvinti tarp aktyviojo sluoksnio ir elektrodų dažnai naudojami papildomi sluoksniai. Šie sluoksniai yra apibrėžiami kaip elektronus transportuojančios medžiagos (ETM) ir skyles transportuojančios medžiagos (STM), kurios gali būti organinės arba neorganinės. Vienas iš elektrodų turi būti skaidrus, elektrai laidus oksidas (TCO), pavyzdžiui, ITO arba fluoru legiruotas alavo oksidas (FTO). Kai kuriais atvejais taip pat naudojamas aliuminiu legiruotas cinko oksidas (AZO). Yra skiriamos trys perovskitinių SE architektūros: mezoporinė, ploščia n-i-p ir ploščia p-i-n struktūros.



**1.12 pav.** Perovskitinių SE struktūros [20]

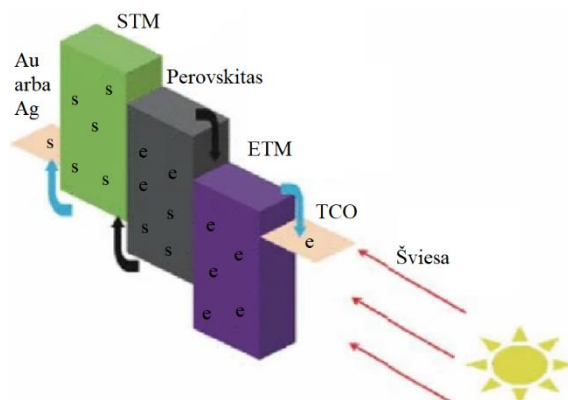
*Mezoporinė n-i-p* struktūra yra pirmoji perovskito pagrindu pagamintų Saulės elementų konstrukcija. Ją sudaro TCO katodas iš FTO arba ITO, kurio storis yra nuo 50 iki 70 nm. Toliau palietas mezoporinis oksido (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arba ZnO) sluoksnis (150–300 nm), kuris sujungtas su perovskito fotoaktyviu sluoksniu (storis iki 300 nm). Ant jo yra maždaug 150–200 nm storio spiro-OMeTAD sluoksnis, veikiantis kaip STM. Kaip anodas naudojamas metalinis Au arba Ag elektrodas, kurio storis yra nuo 50 iki 100 nm. Mezoporinis sluoksnis gerina krūvio surinkimą, nes dėl šviesos išsibarstymo terpėje didėja fotono absorbcija.

*Ploščia* struktūra turi keletą pranašumų, palyginti su mezoporinėmis struktūromis, pavyzdžiui, prietaiso apdorojimas yra lengvas žemoje temperatūroje, nereikia nusodinimo vakuume. N-i-p sandūros SE panašūs į mezoporinius, tačiau į juos neįeina mezoporinis sluoksnis. P-i-n arba invertuotos struktūros SE, kaip krūvininkus transportuojančios medžiagos naudojami organiniai puslaidininkiai. Šie SE skiriasi elektros srovės tėkmės kryptimi [2, 21].

Šiuo metu perovskitinių SC efektyvumas yra iki 31 %. Konstruojant perovskitinius Saulės modulius susiduriama su stabilumo problema. Vieneri metai yra ilgiausias pagamintų Saulės elementų gyvavimo laikas.

Elemento veikimo principas [22]:

1. perovskitas sugeria šviesos fotoną, sužadina elektronus, vyksta elektronų bei skylių porų sudarymas;
2. fotogeneruoti elektronai pernešami TiO<sub>2</sub> link, kurio nanodalelėmis juda anodo link;
3. skylės pernašamos STM link, kuria juda katodo link;
4. krūvininkai surenkami ant atitinkamų elektrodų.



1.13 pav. Krūvininkų atskyrimas perovskitiniame SE [23]

Elementą veikia deguonis ir drėgmė, taip trumpindami pastarojo eksploatacijos trukmę. Šią problemą galima suvaldyti inkapsuliuojant perovskitą. Perovskitiniai SE yra pranašesni už daugelį Saulės modulių dėl paprastos gamybos, didesnio efektyvumo, lankstumo ir mažesnio žalingo poveikio aplinkai [1, 9, 10, 21].

#### 1.4. Perovskitinių Saulės elementų sudėtis

Saulės elementui veikti reikalingi du elektrodai, t. y. katodas ir anodas. Kaip *anodai* naudojami skaidrūs laidūs oksidai, paprastai, padengti ant pagrindo, pavyzdžiui, stiklo. TCO plėvelė turi sugebėti perduoti krintančius fotonus plačiu bangos ilgio diapazonu ir privalo pasižymėti į metalą panašiu laidumu. Kaip anodai plačiausiai yra naudojami indžio alavo oksidas ir fluoru legiruotas alavo oksidas. Šios medžiagos yra panašios eksploatacinių savybių atžvilgiu, tačiau skiriasi paviršiaus šiurkštumu. Mokslininkai palygino dviejų prietaisų, kuriuose buvo ITO ir FTO, veikimą. Nustatyta, kad prietaise su ITO užpildymo faktorius ir srovės tankis yra mažesni, palyginti su prietaisais, kuriuose kaip anodas naudotas FTO. Manoma, kad rodomi rezultatai susiję su ITO plėvelės homogeniškumu trūkumu [24].

Au, Ag ir Al yra dažniausiai naudojami kaip *katodai* perovskitiniame SE. Au pasižymi geru laidumu elektros srovei, tačiau jo matomos šviesos atspindėjimas yra menkas. Ag yra metalas, kuris geriau atspindi šviesą, tačiau jo laidumas, palyginus, mažas. Atsižvelgiant į prieš tai aptartų metalų savybes, nuspręsta SE formuoti su šių medžiagų lydiniu. Katodas nebūtinai turi būti sudarytas iš tauriųjų metalų. Mokslininkai sukūrė nebrangius, lengvai apdorojamus, skaidrius, laidžius kljus, kuriuos sujungus nikelio tinklelio elektrodu, įterptu į polietileno tereftalato plėvelę, gaunamas katodas. Saulės elementai, su prieš tai minėtu katodu, pasiekė neblogą efektyvumą. Taurieji metalai gali būti keičiami

anglimi ir jos alotropinėmis atmainomis. Tokiomis modifikacijomis yra didinamas SE stabilumas [24, 25].

Krūvininkų transportavimui PSE turi įtakos energijos lygio suderinamumas tarp elektrodo ir fotoaktyviojo sluoksnio. Krūvininkus pernešančios plėvelės yra skirtos apsaugoti fotoaktyvųjų sluoksnį nuo neigiamo drėgmės ir deguonies poveikio, suderinti fotoaktyvaus sluoksnio ir elektrodų energijos lygmenų skirtumą bei optimizuoti krūvininkų transportavimo procesą. PSE dažniausiai naudojami puslaidininkiniai metalų oksidai. Metalų oksidai, tokie kaip  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ir  $\text{ZrO}_2$ , yra tinkami naudoti kaip *elektronus transportuojančias medžiagas* (ETM). Naudojant grafeno /  $\text{TiO}_2$  nanokompozitines plonas plėveles kaip ETM, vietoje kompaktiško  $\text{TiO}_2$ , sumažinta sluoksnio paruošimo temperatūra. Nors  $\text{TiO}_2$  vis dar yra žinomas kaip efektyviausia ETM, pastaruoju metu buvo tiriami kai kurie organiniai junginiai, tokie kaip fulereno darinys fenil- $\text{C}_{61}$ -sviesto rūgšties metilo esteris (PCBM) ir polietileno naftalatas (PFN). Įprastuose plokščiuose SE, ETM sudaro  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  ir  $\text{ZnO}$ , taip pat kai kurie legiruoti oksidai. Invertuotos struktūros elementuose ETM sudaro fulerenas arba jo dariniai (PCBM). Manoma, kad  $\text{TiO}_2$  ir kiti n-tipo puslaidininkiniai, naudojami kaip ETM, yra būtini PSE. Tačiau aukštą PCE galima pasiekti ir nenaudojant ETM. Mokslininkai teigia, kad efektyvioms celėms be ETM, perovskito sluoksnis privalo būti homogeniškas, pasižymintis tinkamu kristališkumu [20, 21, 25, 26, 27, 28].

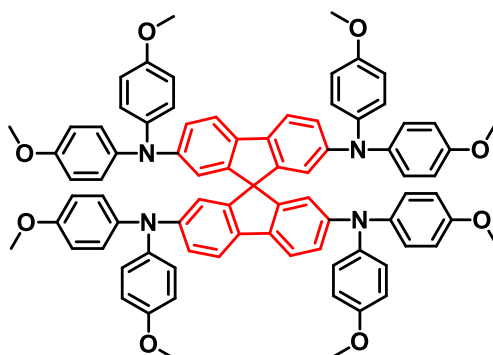
*Perovskitas* yra junginių klasė, sudaryta pagal struktūrą  $\text{ABX}_3$ , kur X – halogenidų grupė ( $\Gamma^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), A ir B – katijonai. Formuojant organinius-neorganinius perovskitus, dvi dažniausiai naudojamos organinės molekulės yra metilamonis (MA) ir formamidas (FA). Formamido absorbcijos diapazonas, palyginti su metilamonio katijonu, yra platesnis. Pagrindiniai  $\text{FAPbI}_3$  pranašumai, lyginant su  $\text{MAPbI}_3$  ir  $\text{MAPbBr}_3$ , yra tai, kad jis sudaro homogeniškesnę ploną plėvelę su mažesniu angų ar defektų skaičiumi.  $\text{FAPbI}_3$  taip pat yra stabilesnis. Organinis metalo halogenido perovskitas pirmą kartą buvo panaudotas 2006 m. dažais sujautrintuose Saulės elementuose. Organinio švino halogenido perovskitas pasižymi dideliu elektronų ir skylių judrumu. Didelę patenkančios šviesos dalį gali absorbuoti plona perovskito plėvelė, kurios storis yra apie 2  $\mu\text{m}$ . Puikus krūvininkų mobilumas perovskite yra dar vienas teigiamas aspektas. Gerai žinoma, kad elektronai ir skylės greitai atsiskiria (po 2 ps). Elektronų dreifinis judris perovskite yra 3–4 kartus didesnis nei  $\text{TiO}_2$ . Šis perovskito sluoksnio gebėjimas pernešti elektronus yra motyvacija gaminti SE, neturinčius ETM sluoksnio [21, 29].

*Skyles transportuojančios medžiagos* PSC ne tik gerina energijos konvertavimo efektyvumą, bet ir didina prietaiso stabilumą. Šiuo metu STM yra neatsiejama perovskitinio SE dalis. Virš perovskito plėvelės esantis STM sluoksnis apsaugo perovskitą nuo drėgmės. Naudojant labai ploną, kompaktišką aliuminio oksido sluoksnį žemiau arba virš STM, didinamas PSC stabilumas. Aukšto laidumo STM sumažina elemento varžą ir gerina užpildymo koeficientą. STM privalo pasižymėti dideliu skylių judrumu, geru terminiu stabilumu, būti skaidri matomame spektre, neturėti jokios absorbcijos, HOMO lygmuo turi būti aukščiau absorberio LUMO lygmens. Medžiaga taip pat privalo būti amorfinė, kurios stiklėjimo temperatūra yra aukštesnė nei 100  $^\circ\text{C}$ , pasižymėti geru tirpumu ir mažu molekulių dydžiu. Gaminant PSC kaip STM yra naudojama daugybė organinių ir neorganinių junginių. Organines skyles transportuojančias medžiagas galima suskirstyti į tris kategorijas: mažamolekuliniai skylių laidininkai, laidūs polimerai ir organiniai metalų junginiai [21, 22, 30].

*Neorganiniai* p-tipo puslaidininkiai, tokie kaip vario jodidas (CuI), vario bromidas (CuBr), vario tiocianatas (CuSCN) ir nikelio oksidas (NiO), pirmiausia buvo naudojami kaip skylių pernešėjai DSSE. CuI yra labai laidus, chemiškai stabilus, nebrangus ir tirpalais perdirbamas neorganinis skylių laidininkas. CuI elektrinis laidumas yra dviem laipsniais didesnis nei spiro-OMeTAD, tačiau jis pasižymi didesne rekombinacija ir mažesniu  $V_{OC}$ . CuI energijos lygis nėra palankiai suderinamas su perovskito kristalais, todėl prietaiso įtampa sumažėja. CuSCN taip pat geras laidininkas, kurio laidumas svyruoja tarp  $10^{-2}$  ir  $10^{-3}$  S · cm<sup>-1</sup>. Jis pasižymi geru cheminiu stabilumu, gali būti suderinamas su lanksčiais substratais. Naudojant vario tiocianatą kaip STM, vietoje P3HT, buvo pasiektas didesnis įrenginio našumas. Tačiau tokie neorganiniai skylių laidininkai yra kristaliniai, prastai tirpsta, jų plėvelės nepasižymi homogeniškumu, o jiems nusodinti naudojamas tirpiklis tirpina perovskitą, sukeldamas SE efektyvumo nuostolius. Nepaisant to, jie pasižymi dideliu laidumu, kuris didina pagamintų prietaisų užpildymo faktorių. Tačiau yra keletas lengvai apdorojamų neorganinių puslaidininkių metalų oksidų, kurie dažnai naudojami prietaisų gamybos procese. Tai yra nikelio oksidas (NiO<sub>x</sub>), vanadžio pentoksidas (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), molibdeno oksidas (MoO<sub>3</sub>) ir kt. [21, 22, 25].

Galima išskirti ir *polimerines* medžiagas, kurios yra tinkamos naudoti kaip STM. Polimerai pasižymi mažesniu polinkiu kristalizuotis nei jų mažų molekulių analogai. Įrodyta, kad ploni (10 nm) polimerinių STM sluoksniai yra veiksmingi, tuo tarpu, kad būtų išvengta sluoksnio nehomogeniškumo mažamolekulinėms medžiagoms reikia didesnių nei 100 nm storio sluoksnių. Vieni iš perspektyviausių polimerų, pasižymintys geru skylių judrumu yra P3HT, poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)aminas] (PTAA). Poli(3,4-etilendioksitiofeno) polistireno sulfonatas (PEDOT: PSS) yra organinių medžiagų mišinys ir standartinis STM, dažnai naudojamas invertuotoje SC struktūroje. PEDOT yra hidroskopiškas ir sugeria vandenį iš aplinkos, o tai kenkia PSE stabilumui. Dėl mažo PEDOT tirpumo jis derinamas su PSS. Kai PEDOT: PSS ištirpsta vandenyje, įvyksta jonizacija. Iki šiol PEDOT: PSS buvo populiariausia STM medžiaga dėl lengvo apdorojimo, gero terminio stabilumo, mechaninio lankstumo, optinio skaidrumo ir tinkamo energetinio lygmens. Atsižvelgiant į PEDOT: PSS tirpalo klampą, sluoksnio storis svyruoja nuo 10 iki 20 nm. [21, 25, 31].

Vis dažniau kaip STM yra naudojami *mažamolekuliniai organiniai* puslaidininkiai. Jų yra įvairiausių klasių: tiofenai, trifenilaminai, triazatruksenai, furanai, tripticenai ir t.t. SE dažniausiai sutinkamas **fluorenų** klasės junginys spiro-OMeTAD.



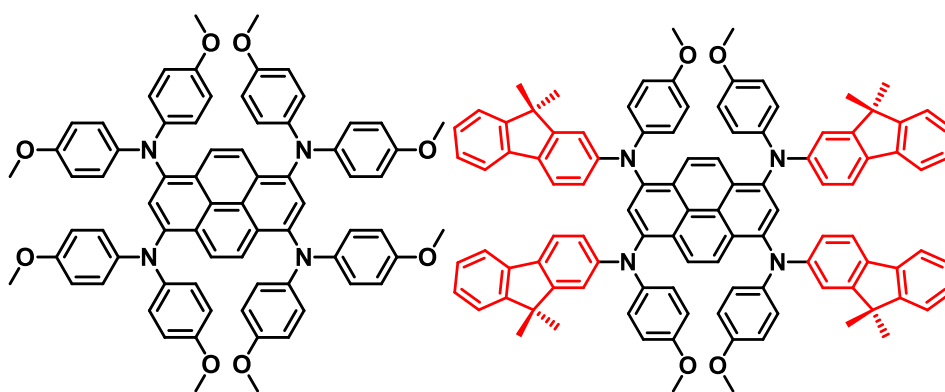
**1.14 pav.** Spiro-OMeTAD

Metoksigrupės (-OCH<sub>3</sub>) STM struktūroje yra atsakingos už HOMO lygmens sureguliovimą, taip pat šiomis grupėmis medžiagos lengviau tvirtinasi prie perovskito sluoksnio. Spiro-OMeTAD molekulės



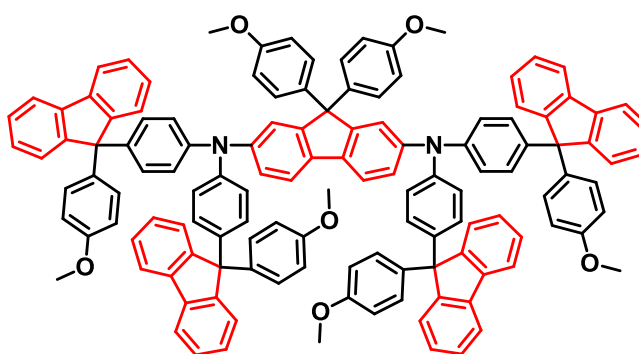
yra mažos, o tai lemia geresnį porų užpildymą. Tačiau sudėtinga kelių pakopų sintezė ir gryninimas turi įtakos didelei spiro-OMeTAD kainai, be to, ji yra nestabili esant UV spindulių apšvitai. Šis junginys pasižymi nedideliu skylių judrumu, rekombinacijos nuostoliai yra dideli, todėl jam reikalingas papildomas legiravimas priedais. Priedai, tokie kaip Li-bis(trifluormetansulfonil)imidas (Li-TFSI), perfluor-tetracianokino-dimetanas (F4TCNQ) ir tris(2-(1H-pirazol-1-il)piridinas)kobaltas(III) (FK102Co(III)) yra būtini, kad būtų pagerintas spiro-OMeTAD laidumas, tačiau pagalbinių medžiagų naudojimas ardo perovskito sluoksnį ir sumažina įrenginio stabilumą. Spiro-OMeTAD dėl jonizacijos potencialo, kuris gerai suderinamas su perovskitu, šiuo metu vis dar yra geriausia skylės transportuojanti medžiaga, naudojama PSE [25, 26].

Mokslininkai vis dar ieško naujų medžiagų, kurios būtų pigesnės ir efektyvesnės už spiro-OMeTAD. Buvo pamąstyta, jog galima susintetinti molekules su fluoreno pakaitais, taip didinant SE efektyvumą.



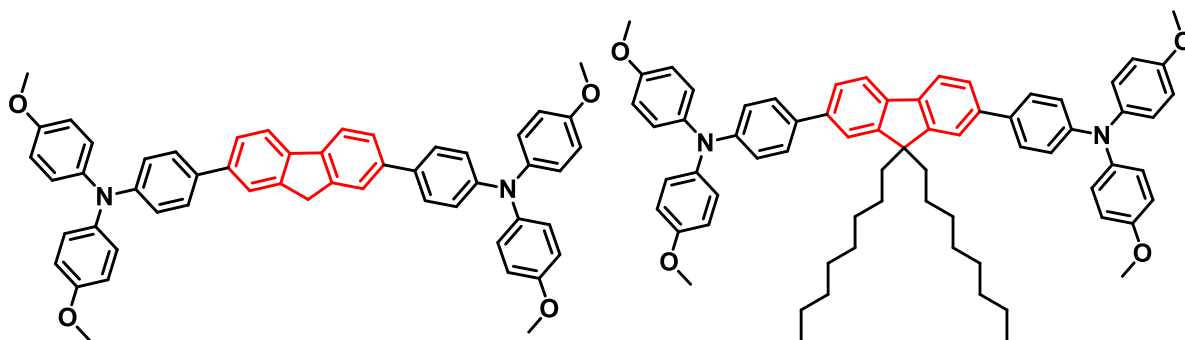
1.15 pav. Py-C (kairiau) ir TFAP (dešiniau) [32]

Įterpus fluoreno fragmentus į molekulę (žr. 1.15 pav.) buvo gautas ~10 % didesnis SC efektyvumas [32].



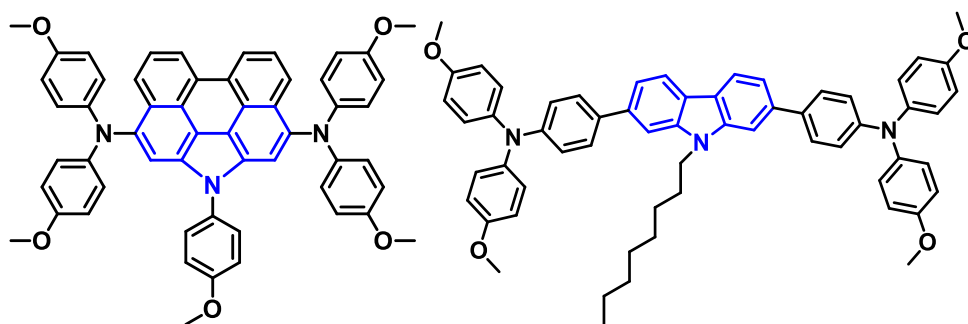
1.16 pav. YT3 [33]

Taip pat sumanyta susintetinti molekules su centriniu fluoreno fragmentu (žr. 1.16 ir 1.17 pav.). Gautų molekulių našumas nežymiai skyrėsi nuo spiro-OMeTAD našumo (FH-0 13 %, FH-3 18,4 %, YT3 20,23 %). Iš tyrimuose gautų rezultatų matoma teigiama alifatinių pakaitų įtaka [33, 34].



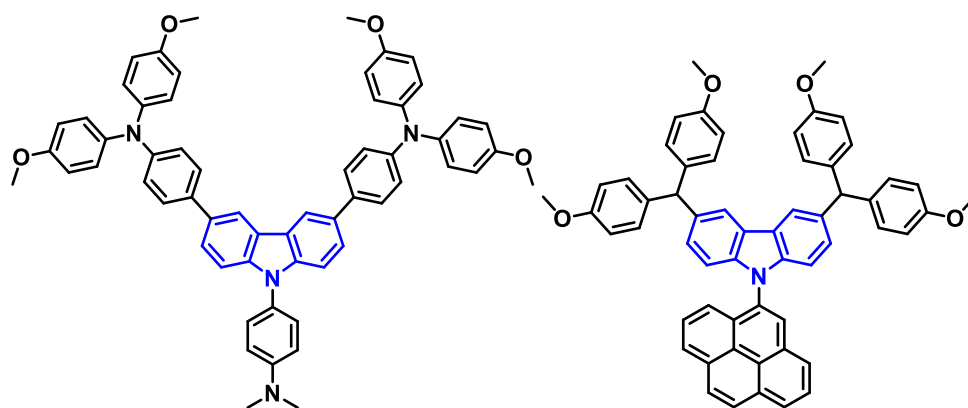
**1.17 pav.** FH-0 (kairiau) ir FH-3 (dešiniau) [34]

**Karbazolas**, dėl jo universalumo ir elektrinių savybių, taip pat patraukė mokslininkų dėmesį. Paprastai, karbazolų klasės junginių sintezė yra nesudėtinga ir gana pigi. Taip pat šios grupės medžiagos turi didelį potencialą, naudojant jas kaip STM SE be legiravimo [26].



**1.18 pav.** S5 (kairiau) ir H-Ca (dešiniau) [35, 36]

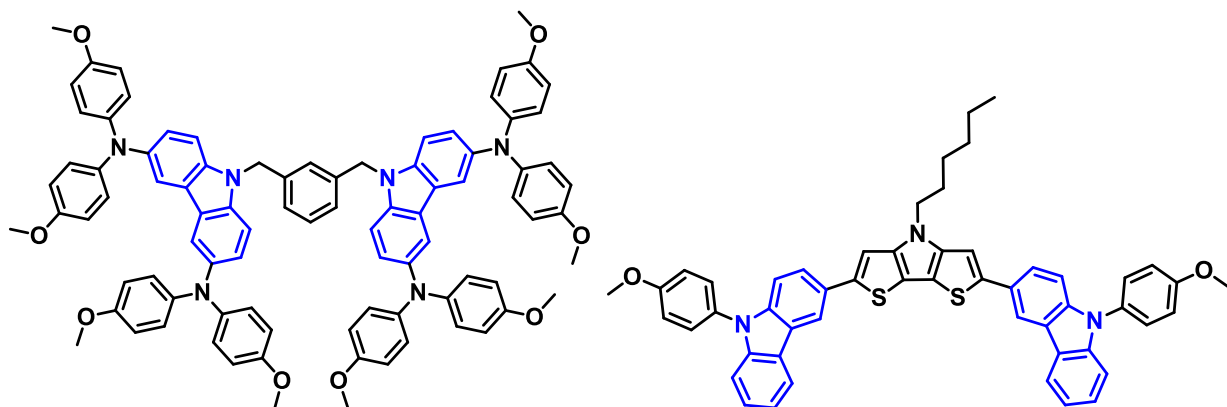
Elementai, kurių sudėtyje yra karbazolo klasės junginys S5 (žr. **1.18 pav.**), pasižymėjo ne tik geresniu efektyvumu, bet ir ilgesniu stabilumu, lyginant su elementu, kuriame yra spiro klasės junginys. Taip pat neblogo efektyvumu (17,56 %) pasižymėjo molekulė H-Ca (žr. **1.18 pav.**), kurios centrinis fragmentas yra paprastesnis karbazolas [26, 35, 36].



**1.19 pav.** 3,6-N (kairiau) ir Cz-Pyr (dešiniau) [37, 38]

3,6-N ir Cz-Pyr (žr. **1.19 pav.**) tiek legiruotos, tiek be priedų pasižymėjo geresniu našumu, nei atitinkamai tirtas spiro-OMeTAD [37, 38].





1.20 pav. V885 (kairiau) ir M123 (dešiniau) [39, 40]

Lietuvių mokslininkai susintetino karbazolų klasės molekules, kurių efektyvumas beveik prilygo spiro-OMeTAD efektyvumui. Aukščiausiu efektyvumu (18,78 %) pasižymėjo molekulė V885. Buvo susintetinti ir pirolų klasės junginiai su karbazolų pakaitais, kurie parodė itin aukštą efektyvumą (19,33 %) [39, 40].

Kadangi perovskitas gali veikti ne tik kaip šviesą absorbuojantis aktyvusis sluoksnis, bet ir kaip STM, sudaryti prietaisai, kuriuose nebuvo teigiamus krūvininkus pernešančio sluoksnio. Tačiau tokie įrenginiai nesiekė didelio efektyvumo [26].

### 1.5. Literatūros apžvalgos apibendinimas

Pasaulyje vis didesnę susidomėjimą sukelia Saulės elementai. Tačiau, bent kol kas, šio tipo energijos išgavimo būdas nėra labai efektyvus. Dėl to mokslininkai kuria naujas celių struktūras ir sintetina įvairių klasių medžiagas. Pasak tyrėjų, perovskitiniai Saulės elementai turi didelį potencialą. Jų gamyba yra gerokai pigesnė nei kitų atmainų kolektorių, tačiau efektyvumas mažesnis. Manoma, jog perovskitinių SC efektyvumą mažina ne visai tinkami, o kartais ir brangūs neorganiniai ar organiniai puslaidininkiai, pavyzdžiui, spiro-OMeTAD, taip pat naudojami krūvininkų pernašai spartinti priedai bei pačio perovskito stabilumas. Šiuo metu vyksta intensyvios naujų krūvininkus transportuojančių medžiagų paieškos. Didžiausia siekiamybė – susintetinti aukštu krūvininkų dreifiniu judriu, tinkamu jonizacijos potencialu, geromis terminėmis ir apsauginėmis savybėmis pasižyminčias medžiagas, kurios veiktų be priedų. Tai galimai didintų perovskitinės Saulės celės našumą bei pačio perovskito stabilumą. Literatūroje aptarti, lengvai susintetinti fluoreno klasės junginiai pasižymi išskirtinai aukštu našumu, tuo tarpu įvairūs karbazolai, manomai, suteiktų galimybę naujus organinius puslaidininkius naudoti be priedų. Būtent, dėl šių savybių, abiejų prieš tai minėtų klasių junginių sintezė ir tyrimai yra labai aktualūs. Tikimasi, jog iš fluoreno ir karbazolo susintetintos molekulės bus labai perspektyvios, siekiant jas panaudoti kaip skyles transportuojančias medžiagas perovskitiniuose Saulės elementuose.

## 2. Medžiagos ir tyrimų metodai

Šiame skyriuje bus aptarti naujų ir jau mokslinėje literatūroje esančių medžiagų sintezės, gryninimo ir molekulių struktūros nustatymo metodai. Taip pat bus nurodytos darbo metu naudotos cheminės medžiagos bei aparatūros, kuriomis nustatytos toliau aptartos terminės, spektrinės ir fotoelektrinės savybės.

### 2.1. Aparatūra

#### Branduolių magnetinis rezonansas (BMR)

$^1\text{H}$  bei  $^{13}\text{C}$  protonų magnetinio rezonanso spektrinė analizė atlikta „Bruker Avance III“ (400 MHz) spektrometru, vidiniu etalonu naudojant tetrametilsilaną (TMS, 0 m.d.). Skalė spektre suskirstyta milijoninėmis dalimis (m.d.). Medžiagų spektrai užrašyti prieš tai jas ištirpinus deuteriuotuose tetrahidrofurano (THF- $d_8$ ), acetono (acetonas- $d_6$ ) ir tolueno (toluenas- $d_8$ ) tirpaluose.

#### Elementinė analizė

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

#### Ultravioletinės spinduliuotės ir regimosios šviesos spektroskopinė analizė (UV/RŠ)

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

#### Fluorescencijos spektroskopinė analizė (FL)

Bandinių tirpalų fluorescencijos spektrai užrašyti „Edinburgh Instruments FLS920“ šviesos emisijos intensyvumą fiksuojančiu spektrofotometru. Tiriamų junginių tirpalai (THF,  $10^{-5}$  mol/l) veikti skirtingo bangų ilgio spinduliuote: medžiaga **7** – 310 nm, **8** – 255 nm, **9** – 260 nm, **10** – 310 nm, **11** – 255 nm, **12** – 260 nm, **13** – 260 nm, **14** – 260 nm. Tirpalo sluoksnio storis  $d = 10$  mm. Difrakcinės gardelės plyšio plotis 2,5 nm. Bangos ilgis  $\lambda$  pateiktas nm.

#### Infraraudonoji spektroskopija (IR)

Bandinių (**7–9** ir **13**) FT-IR visiško atspindžio spektrai užrašyti „Frontier“ spektrofotometru (Perkin Elmer, JAV). Mėginys prispaudžiamas prie deimanto kristalo plokštelės ir užrašomas spektras intervale nuo 4000 iki  $655\text{ cm}^{-1}$ . Skenuota 5 kartus, prietaiso skiriamoji geba  $4\text{ cm}^{-1}$ . Junginių (**10–12** ir **14**) bandiniai buvo sumaišyti su KBr. Iš mišinio supresuotos tabletės ir dedamos į SPECTRUM GX 2000 aparatūrą. Spektro registravimo diapazonas  $10\ 000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ .

#### Diferencinė skanuojamoji kalorimetrija (DSK)

Medžiagų šiluminių kitimų virsmai fiksuoti „TA Instruments Q2000“ diferenciniu skanuojamuoju kalorimetru azoto atmosferoje. Iš gautų terminių kreivių nustatoma medžiagų stiklėjimo temperatūra. Kaitinimo ir aušinimo režimas siekia  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## Termogravimetrinė analizė (TGA)

Junginių masės praradimo temperatūros fiksuotos „TA Instruments Q50“, termogravimetrinės analizės metodu azoto atmosferoje. Junginio skilimo temperatūra fiksuojama, kai medžiagos masės nuostoliai, kaitinimo metu, siekia 5 %. Kaitinimo režimas 20 °C/min.

## Jonizacijos potencialas ( $I_p$ )

Jonizacijos potencialas tirtas elektronų fotoemisijos metodu. Bandiniai ruošiami ant aliuminiu ir metakrilato/metakrilo rūgšties kopolimeru dengto poliesterio. Tiriamos medžiagos ištirpintos THF ir liejamos ant plokštelių ~ 0,5  $\mu\text{m}$  storio sluoksniu. Bandiniai džiovinti 30 min 60 °C. Tyrimas atliekamas argono:metano/oro atmosferoje. Eksperimentui naudotas spektrofotometro „Newport CS260“ kvarcinis monochromatorius su deuterio lempa. Monochromatoriaus plyšio plotis – 0,2 mm, skiriamoji geba – 6,4 nm/mm. Krintančios į bandinį šviesos galingumas ~  $5 \cdot 10^{-8}$  W. Prie tiriamojo objekto yra prijungiamas neigiama įtampa (-330 V) iš lygintuvo B3-3. Pagalbinis elektrodas su plyšiu apšvietimui įtvirtinamas ~ 5 mm atstumu nuo bandinio. Srovės stipris matuojamas elektrometru VK2-16 atviro įėjimo režimu. Registruojama fotosrovės I priklausomybė nuo krintančios spinduliuotės kvantų energijos  $h\nu$ : nubraižoma  $I_{0,5} = f(h\nu)$  priklausomybė, kurios tiesinę dalį ekstrapoliuojant į hv ašį randamas  $I_p$ . Metodo paklaida  $\pm 0,03$  eV. Jonizacijos potencialo matavimai atlikti Vilniaus universitete, Fizikos fakultete, Kieto kūno elektronikos katedroje (V. Gaidelis).

## Krūvininkų dreifinis judris ( $\mu$ )

Dreifinis krūvininkų judris nustatomas lėkio trukmės metodu (XTOF). Bandinių tirpalai (THF,  $c = 100$  mg/ml) su atitinkama polikarbonato priemaiša liejami ant aliuminiu dengtos stiklo plokštelės. Gauti sluoksniai dengiami  $< 0,1$   $\mu\text{m}$  PVB injekciją blokuojančiu sluoksniu. Sluoksniai džiovinami 1 val. 80 °C temperatūroje. Optiniu mikroskopu išmatuojamas transportinio sluoksnio storis, kuris paprastai būna nuo 3 iki 10  $\mu\text{m}$ . Dreifinis elektronų skylių judris ( $\mu_h$ ) nustatomas elektrofotografiniu režimu, esant  $0-1 \cdot 10^6$  V/cm elektriniam laukui. Krūviai generuojami sluoksnio paviršiuje, apšviečiant 2 nanosekundės 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  $d$  – sluoksnio storis,  $U_0$  – paviršiaus potencialas apšvietimo metu. Krūvininkų dreifinio judrio matavimai atlikti Vilniaus universitete, Fizikos fakultete, Kieto kūno elektronikos katedroje (V. Gaidelis).

## 2.2. Naudoti reagentai ir tirpikliai

Visos naudotos medžiagos, jų cheminės formulės, grynumai bei komerciniai platintojai yra pateikti 2.1 lentelėje.

### 2.1 lentelė. Naudoti reagentai ir tirpikliai

Medžiagos pavadinimas	Formulė	Grynumas	Komercinis platintojas
3-amino-9-etilkarbazolas	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$	$\geq 95$ %	LaboChem

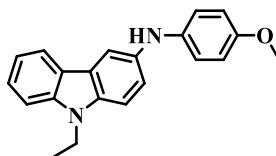
**1 lentelė.** Naudoti reagentai ir tirpikliai (tęsinys)

Medžiagos pavadinimas	Formulė	Grynumas	Komercinis platintojas
Acetonas	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	99,98 %	EUROCHEMICALS
4-bromanizolas	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> BrO	≥ 97 %	TCI
Brometanas	CH <sub>3</sub> Br	97 %	SIGMA ALDRICH
3-bromkarbazolas	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> BrN	97 %	SIGMA ALDRICH
1-brompropanas	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	≥ 96 %	SIGMA ALDRICH
2,7-dibromfluorenas	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>	97 %	SIGMA ALDRICH
Dietilo eteris	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	99,5 %	EUROCHEMICALS
Dimetilsulfoksidas	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	95 %	EUROCHEMICALS
Dioksanas	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	99 %	EUROCHEMICALS
Etanolis	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	96 %	STUMBRAS
Etilacetatas	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	99,9 %	EUROCHEMICALS
2-etilheksilbromidas	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br	95 %	SIGMA ALDRICH
Heksanas	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	99,5 %	EUROCHEMICALS
Jodmetanas	CH <sub>3</sub> I	≥ 99 %	SIGMA ALDRICH
Kalio hidroksidas	KOH	≥ 85 %	SIGMA ALDRICH
Kalio tretbutoksidas	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> KO	≥ 97 %	LaboChema
Metanolis	CH <sub>3</sub> OH	99,8 %	EUROCHEMICALS
Natrio sulfatas	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99,5 %	EUROCHEMICALS
Natrio tretbutoksidas	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CONa	≥ 97 %	LaboChema
Paladžio acetatas	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Pd	≥ 99,9 %	SIGMA ALDRICH
2,2',7,7'-tetrabrom-9,9'-spirobifluorenas	C <sub>25</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>4</sub>	≥ 98 %	SIGMA ALDRICH
Tetrahidrofuranas	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	99,95 %	EUROCHEMICALS
Toluenas	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	99,5 %	EUROCHEMICALS
Tritretbutilfosfonio tetrafluorboratas	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> BF <sub>4</sub> P	97 %	SIGMA ALDRICH
Xphos	C <sub>33</sub> H <sub>49</sub> P	≥ 97 %	LaboChema

### 2.3. Eksperimentų aprašymas

Reakcijų eiga ir rezultatai nustatyti plonasluoksnės chromatografijos metodu, kaip substratus naudojant ALUGRAM SIL G/UV<sub>254</sub> plokšteles. Po apdorojimo tirpiklių mišiniais, išdžiovintos plokštelės stebimos 254 ir 366 nm ultravioletinės spinduliuotės apšvietime. Medžiagoms gryninti naudotas silikagelis MerckGrade 9385.

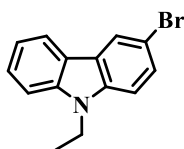
#### 9-etil-N-(4-metoksifenil)-9H-karbazol-3-il-aminas (1)



Kolboje sumaišoma 61 ml dioksano ir 0,02 ml (1 mmol) vandens. Mišinys argonuojamas 20 min. Mišinio temperatūra keliama iki 80 °C, dedama 0,07 g (3 mmol) paladžio acetato ir 0,45 g (0,9 mmol) XPhos. Maišoma 1,5 min. Temperatūra keliama iki 110 °C. Toliau į mišinį sudedama 14,83 g (70 mmol) 3-amino-9-etilkarbazolo, 7,38 ml (58 mmol) bromanizolo ir 7,90 g (82 mmol) natrio tretbutoksido. Reakcija vykdoma 40 min. Reakcijai pasibaigus (acetonas/heksanas, 1:4) gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organinė dalis nusausinama vakuuminiu rotaciniu garintuvu. Liekana gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu (THF/heksanas, 1:24; R<sub>f</sub> = 0,13). Gauta 11,42 g (Išėiga 62 %).

Junginio spektrinės analizės (<sup>1</sup>H BMR) rezultatai atitinka nurodytus mokslinėje literatūroje [41].

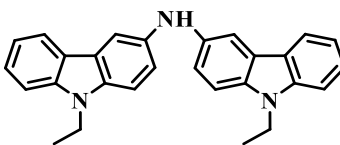
### 3-brom-9-etil-9H-karbazolas (2)



15,46 g (62 mmol) 3-bromkarbazolo ištirpinama 773,35 ml THF. Į reakcijos mišinį sulašinama 14,1 ml (188 mmol) brometano. Sudedama 5,63 g (100 mmol) KOH. Temperatūra keliama iki 40 °C. Po 30 min. įdedama 1,78 g (12 mmol) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir 2,73 g (48 mmol) KOH. Maišoma 30 min. Tada vėl dedama 1,78 g (12 mmol) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir 2,73 g (48 mmol) KOH. Reakcija vykdoma 2 valandas. Reakcijai pasibaigus (acetonas/heksanas, 1:4) gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organinė dalis nusausinama vakuuminiu rotaciniu garintuvu. Liekana susikristalina. Kristalai plaunami metanolio ir etanolio, nufiltruojami. Gauta 12,02 g (Išėiga 84 %).

Junginio spektrinės analizės (<sup>1</sup>H BMR) rezultatai atitinka nurodytus mokslinėje literatūroje [42].

### Bis(9-etil-9H-karbazol-3-il)aminas (3)



Kolboje sumaišoma 44 ml dioksano ir 0,01 ml (0,5 mmol) vandens. Mišinys argonuojamas 20 min. Mišinio temperatūra keliama iki 80 °C, dedama 0,06 g (0,2 mmol) paladžio acetato ir 0,64 g (1 mmol) XPhos. Maišoma 1,5 min. Temperatūra keliama iki 110 °C. Toliau į mišinį berinama 11,08 g (59 mmol) 3-amino-9-etilkarbazolo, 11,99 g (43 mmol) 3-brom-9-etil-9H-karbazolo ir 5,91 g (61 mmol) natrio tretbutoksido. Reakcija vykdoma 30 min. Reakcijai pasibaigus (acetonas/heksanas, 1:4) gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organinė dalis nusausinama vakuuminiu rotaciniu garintuvu. Liekana gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu (THF/heksanas, 3:22; R<sub>f</sub> = 0,15). Gauta 14,24 g (Išėiga 87 %).

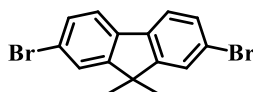
<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, THF-d<sub>8</sub>) δ: 7,94 (d, J = 7,75 Hz, 2H, 5-H); 7,81 (s, 2H, 4-H); 7,42–7,30 (m, 6H, CH); 7,24 (d, J = 8,62 Hz, 2H, CH); 7,06 (t, J = 7,35 Hz, 2H, CH); 6,89 (s, 1H, NH); 4,37 (kv, J = 7,12 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,38 (t, J = 7,12 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$  BMR (101 MHz, THF)  $\delta$ : 141,59; 139,74; 136,40; 126,11; 124,79; 124,03; 121,11; 119,43; 118,92; 109,90; 109,30; 38,18 ( $\text{CH}_2$ ); 14,27 ( $\text{CH}_3$ ).

IR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3383,59 (NH); 3045,68 ( $\text{HC}=\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 2996,43; 2928,14; 2867,10 ( $\text{CH}_{\text{Al}}$ ); 1627,31; 1605,68; 1578,21 ( $\text{HC}=\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 864,96 ( $\text{HC}=\text{CH}_{\text{p-Ph}}$ ); 802,49 ( $\text{HC}=\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 745,83; 722,57 ( $\text{HC}=\text{CH}_{\text{H}}$ ).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 83,34; H 6,24; N 10,41.  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_3$ . Gauta, %: C 83,14; H 6,34; N 10,52.

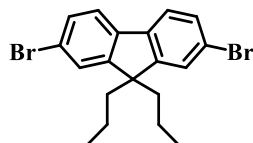
#### 2,7-dibrom-9,9-dimetil-9H-fluorenas (4)



5,5 g (16 mmol) 2,7-dibromfluoreno ištirpinama 165 ml dimetilsulfoksido argono aplinkoje. Suberiama 7,62 g (67 mmol) kalio tretbutoksido. Mišinys vėsinamas ledų vonioje iki 0 °C. Tuomet lėtai lašinama 10,56 ml (169 mmol) jodmetano. Reakcija vykdoma 6 valandas. Reakcijai pasibaigus (acetonas/heksanas, 1:4) gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , organinė dalis nusausinama vakuuminiu rotaciniu garintuvu. Liekana gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu (THF/heksanas, 0,5:24,5;  $R_f = 0,75$ ). Gauta 3,15 g (Išėiga 52 %).

Junginio spektrinės analizės ( $^1\text{H}$  BMR) rezultatai atitinka nurodytus mokslinėje literatūroje [43].

#### 2,7-dibrom-9,9-dipropil-9H-fluorenas (5)



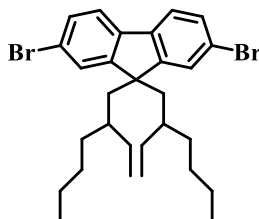
5,5 g (16 mmol) 2,7-dibromfluoreno ištirpinama 165 ml dimetilsulfoksido argono aplinkoje. Suberiama 7,62 g (67 mmol) kalio tretbutoksido. Mišinys vėsinamas ledų vonioje iki 0 °C. Tuomet lėtai lašinama 15,46 ml (169 mmol) bromopropano. Reakcija vykdoma 6 valandas. Reakcijai pasibaigus (acetonas/heksanas, 1:4) gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , organinė dalis nusausinama vakuuminiu rotaciniu garintuvu. Liekana gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu (THF/heksanas, 0,1:24,9;  $R_f = 0,84$ ). Gauta 2,4 g (Išėiga 38 %).

Junginio spektrinės analizės ( $^1\text{H}$  BMR) rezultatai atitinka nurodytus mokslinėje literatūroje [44].

#### 2,7-dibrom-9,9-bis(2-etilheksil)-9H-fluorenas (6)

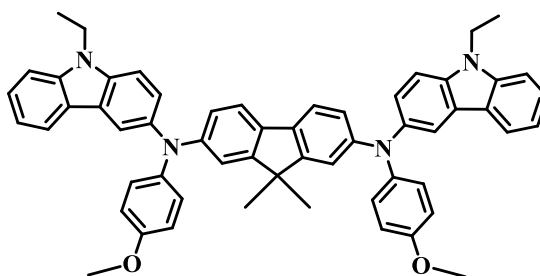
8 g (24 mmol) 2,7-dibromfluoreno ištirpinama 240 ml dimetilsulfoksido argono aplinkoje. Suberiama 11,75 g (104 mmol) kalio tretbutoksido. Mišinys vėsinamas ledų vonioje iki 0 °C. Tuomet lėtai lašinama 19,22 ml (38 mmol) 2-etilheksilbromido. Reakcija vykdoma 6 valandas. Reakcijai pasibaigus (heksanas) gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organinė dalis nusausinama vakuuminiu rotaciniu garintuvu. Liekana gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu (heksanas; R<sub>f</sub> = 0,90). Gauta 8,58 g (Išėiga 59 %).



Junginio spektrinės analizės (<sup>1</sup>H BMR) rezultatai atitinka nurodytus literatūroje [45].

***N,N*-bis(9-etil-9*H*-karbazol-3-il)-*N,N*-bis(4-metoksifenil)-9,9-dimetil-9*H*-fluoren-2,7-il-diaminas (7)**



0,77 g (2 mmol) 2,7-dibromo-9,9-dimetil-9*H*-fluoreno ir 2,08 g (6 mmol) 9-etil-*N*-(4-metoksifenil)-9*H*-karbazol-3-il-amino ištirpinama 22,4 ml tolueno argono aplinkoje. Po 30 min. į reakcijos mišinį sudedama 0,05 g (0,2 mmol) paladžio acetato ir 0,14 g (0,4 mmol) tritretbutilfosfonio tetrafluorborato. Po 10 min. į mišinį įberiama 0,63 g (6 mmol) natrio tretbutoksido. Reakcija vykdoma 5 valandas virimo temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (acetonas/heksanas, 1:4) gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organinis tirpiklis nudistiliuojamas vakuuminiu rotaciniu garintuvu. Liekana gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu (chloroformas/heksanas, 8:17; R<sub>f</sub> = 0,64). Gauta derva išsodinta iš 5,38 ml 20 % THF tirpalo į 80,77ml metanolio, nuosėdos nufiltruotos. Gauta 0,79 g (Išėiga 43 %).

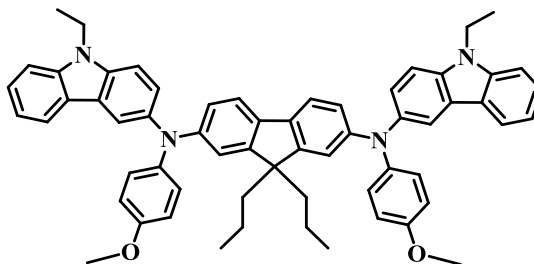
<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, THF-d<sub>8</sub>) δ: 7,94 (d, *J* = 7,74 Hz, 2H, 5-H<sub>Ht</sub>); 7,89 (s, 2H, 4-H<sub>Ht</sub>); 7,46–7,32 (m, 8H, CH<sub>Ar</sub>); 7,25 (dd, *J* = 8,63 Hz, *J* = 8,67 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>); 7,13–7,03 (m, 8H, CH<sub>Ar</sub>); 6,85 (d, 2H, *J* = 8,28 Hz, CH<sub>Ar</sub>); 6,81 (d, 4H, *J* = 8,88 Hz, CH<sub>p-Ph</sub>); 4,39 (kv, *J* = 7,04 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,73 (s, 6H, O-CH<sub>3</sub>); 1,41 (t, *J* = 7,07 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,26 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C BMR (101 MHz, THF-d<sub>8</sub>) δ: 155,56 (4-C<sub>p-Ph</sub>); 141,67; 137,99 (1-C<sub>p-Ph</sub>); 126,54; 124,97; 123,92; 121,34; 121,14; 120,26; 119,49; 116,33; 115,43; 110,23; 109,50; 55,70 (O-CH<sub>3</sub>); 47,46 (9-C<sub>Fl</sub>); 38,26 (CH<sub>2</sub>); 27,61(CH<sub>3</sub>); 14,32 (CH<sub>3</sub>).

IR, ν (cm<sup>-1</sup>): 3044,40 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 2952,92; 2929,36; 2868,5; 2832,8 (CH<sub>Al</sub>); 1607,12; 1574,61 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 1238,03; 1224,63 (C-O-C); 871,29 (HC=CH<sub>p-Ph</sub>); 803,79 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 743,53; 724,16 (HC=CH<sub>Ht</sub>).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 83,18; H 6,12; N 6,81; O 3,89. C<sub>57</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Gauta, %: C 82,15; H 5,87; N 6,55.

***N,N*-bis(9-etil-9*H*-karbazol-3-il)-*N,N*-bis(4-metoksifenil)-9,9-dipropil-9*H*-fluoren-2,7-il-diaminas (8)**



0,72 g (1 mmol) 2,7-dibromo-9,9-dipropil-9*H*-fluoreno ir 1,53 g (4 mmol) 9-etil-*N*-(4-metoksifenil)-9*H*-karbazol-3-il-amino ištirpinama 12 ml tolueno argono aplinkoje. Po 30 min. į reakcijos mišinį sudedama 0,05 g (0,2 mmol) paladžio acetato ir 0,10 g (0,3 mmol) tritretbutilfosfonio tetrafluorborato. Po 10 min. į mišinį įberiamas 0,46 g (4 mmol) natrio tretbutoksido. Reakcija vykdoma 5 valandas virimo temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (acetonas/heksanas, 1:4) gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organinis tirpiklis nudistiliuojamas vakuuminiu rotaciniu garintuvu. Likusi derva gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu (chloroformas/heksanas, 8:17; R<sub>f</sub> = 0,70). Gauta derva išsodinta iš 5 ml 20 % THF tirpalo į 79,5 ml etanolio, nuosėdos nufiltruotos. Gauta 0,84 g (Išeiška 54 %).

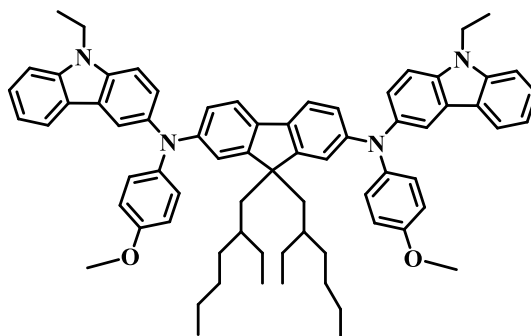
<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, Acetonas-d<sub>6</sub>) δ: 7,96 (d, *J* = 7,76 Hz, 2H, 5-H<sub>Ht</sub>); 7,90 (s, 2H, 4-H<sub>Ht</sub>); 7,54–7,40 (m, 8H, CH<sub>Ar</sub>); 7,23 (d, *J* = 7,01 Hz, 2H, 1,8-H<sub>Fl</sub>); 7,15–7,02 (m, 8H, CH<sub>Ar</sub>); 6,87 (d, *J* = 8,45 Hz, 6H, CH<sub>p-Ph</sub>); 4,44 (kv, *J* = 6,82 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,77 (s, 6H, O-CH<sub>3</sub>); 1,70–1,60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,40 (t, *J* = 7,10 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 0,85–0,70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 0,64 (t, *J* = 7,14 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C BMR (101 MHz, Acetonas-d<sub>6</sub>) δ: 152,38 (4-C<sub>p-Ph</sub>); 141,56; 126,78; 123,58; 121,31; 119,61; 117,06; 109,87; 55,83 (O-CH<sub>3</sub>); 43,49 (9-C<sub>Fl</sub>); 38,22 (CH<sub>2</sub>); 18,29 (CH<sub>2</sub>); 15,06 (CH<sub>2</sub>); 14,33 (CH<sub>3</sub>).

IR, ν (cm<sup>-1</sup>): 3047,00 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 2953,30; 2929,94; 2902,6; 2869,3; 2833,7 (HC=CH<sub>Al</sub>); 1607,13; 1574,58 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 1238,06; 1224,77 (C-O-C); 871,34 (HC=CH<sub>p-Ph</sub>); 804,06 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 743,56; 724,15 (HC=CH<sub>Ht</sub>).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 83,34; H 6,65; N 6,37; O 3,64. C<sub>61</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Gauta, %: C 81,58; H 6,79; N 6,20.

***N,N*-bis(9-etil-9*H*-karbazol-3-il)-*N,N*-bis(4-metoksifenil)-9,9-bis(2-etilheksil)-9*H*-fluoren-2,7-il-diaminas (9)**





0,97 g (1 mmol) 2,7-dibromo-9,9-bis(2-etilheksil)-9*H*-fluoreno ir 1,69 g (5 mmol) 9-etil-*N*-(4-metoksifenil)-9*H*-karbazol-3-il-amino ištirpinama 17 ml tolueno argono aplinkoje. Po 30 min. į reakcijos mišinį sudedama 0,05 g (0,2 mmol) paladžio acetato ir 0,12 g (0,4 mmol) tritretbutilfosfonio tetrafluorborato. Po 10 min. į mišinį įberiama 0,51 g (5 mmol) natrio tretbutoksido. Reakcija vykdoma 5 valandas virimo temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (acetonas/heksanas, 1:4) gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organinis tirpiklis nudistiliuojamas vakuuminiu rotaciniu garintuvu. Liekana gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu (acetonas/heksanas, 4:21; R<sub>f</sub>=0,52). Gauta derva išsodinta iš 7,5 ml 20 % THF tirpalo į 112,5 ml metanolio, nuosėdos nufiltruotos. Gauta 1,01 g (Išėiga 55 %).

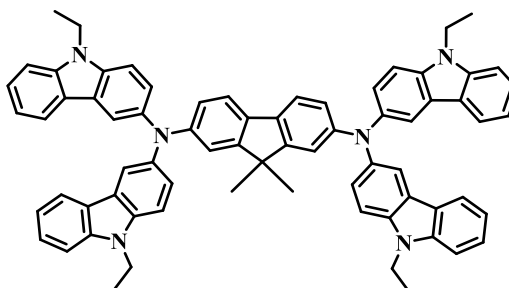
<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, Acetonas-d<sub>6</sub>) δ: 7,96 (d, *J* = 7,76 Hz, 2H, 5-H<sub>Hi</sub>); 7,90–7,83 (s, 2H, 4-H<sub>Hi</sub>); 7,57–7,49 (m, 6H, CH<sub>Ar</sub>); 7,43 (t, *J* = 7,65 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>); 7,30–7,21 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>); 7,17–6,80 (m, 14H, CH<sub>Ar</sub>); 4,46 (kv, *J* = 6,77 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,78 (s, 6H, O-CH<sub>3</sub>); 1,81–1,67 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,41 (t, *J* = 7,10 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,13–0,82 (m, 16H, CH<sub>2</sub>); 0,78 (t, *J* = 6,38 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 0,74–0,64 (m, 2H, -CH-); 0,58 (t, *J* = 7,03 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C BMR (101 MHz, Acetonas-d<sub>6</sub>) δ: 156,53; 156,44; 156,32; 152,41; 152,38 (4-C<sub>p-Ph</sub>); 152,34; 148,71; 141,58; 137,89; 137,84; 137,76; 135,99; 135,77; 126,80; 126,61; 126,39; 126,10; 125,77; 125,67; 125,49; 124,68; 124,65; 123,57; 122,71; 122,06; 121,59; 121,27; 120,27; 119,60; 119,30; 118,69; 118,40; 118,26; 118,21; 118,04; 115,53; 110,59; 109,91; 55,83 (O-CH<sub>3</sub>); 55,62 (9-C<sub>Fl</sub>); 45,57 (CH<sub>2</sub>); 38,24 (CH<sub>2</sub>); 35,61 (CH<sub>2</sub>); 35,59 (-CH-); 34,80 (CH<sub>2</sub>); 34,68 (CH<sub>2</sub>); 23,81 (CH<sub>2</sub>); 14,69 (CH<sub>3</sub>); 14,30 (CH<sub>3</sub>); 11,02 (CH<sub>3</sub>).

IR, ν (cm<sup>-1</sup>): 3046,7 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 2952,83; 2929,38; 2869,50; 2833,42 (HC=CH<sub>Al</sub>); 1607,00; 1574,56 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 1237,91; 1224,43 (C-O-C); 871,02 (HC=CH<sub>p-Ph</sub>); 803,57 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 743,36; 724,08 (HC=CH<sub>Hi</sub>).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 83,65; H 7,71; N 5,50; O 3,14. C<sub>71</sub>H<sub>78</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Gauta, %: C 83,37; H 7,60; N 5,43.

***N,N,N,N*-tetra(9-etil-9*H*-karbazol-3-il)-9,9-dimetil-9*H*-fluoren-2,7-il-diaminas (10)**



0,9 g (2 mmol) 2,7-dibromo-9,9-dimetil-9*H*-fluoreno ir 3,09 g (7 mmol) bis(9-etil-9*H*-karbazol-3-il)amino ištirpinama 20 ml tolueno argono aplinkoje. Po 30 min. į reakcijos mišinį sudedama 0,06 g (0,2 mmol) paladžio acetato ir 0,16 g (0,5 mmol) tritretbutilfosfonio tetrafluorborato. Po 10 min. į mišinį įberiama 0,73 g (7 mmol) natrio tretbutoksido. Reakcija vykdoma 5 valandas virimo temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (acetonas/heksanas, 1:4) gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organinis tirpiklis nudistiliuojamas vakuuminiu rotaciniu garintuvu. Liekana gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu

(THF/heksanas, 3:22;  $R_f = 0,41$ ). Gauta derva išsodinta iš 6,5 ml 20 % THF tirpalo į 97,5 ml metanolio, nuosėdos nufiltruotos. Gauta 1,12 g (Išėiga 44 %).

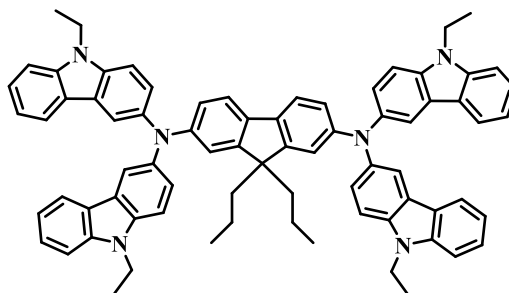
$^1\text{H BMR}$  (400 MHz, Acetonas- $d_6$ )  $\delta$ : 7,99 (d,  $J = 1,65$  Hz, 4H, 4- $\text{H}_{\text{Ht}}$ ); 7,95 (d,  $J = 7,75$  Hz, 4H, 5- $\text{H}_{\text{Ht}}$ ); 7,57–7,47 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 7,46–7,37 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 7,34 (dd,  $J = 8,68$  Hz,  $J = 8,66$  Hz, 6H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 7,15 (d,  $J = 1,69$  Hz, 2H, 1,8- $\text{H}_{\text{Fl}}$ ); 7,08 (t,  $J = 7,48$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 6,87 (dd,  $J = 8,14$  Hz,  $J = 8,36$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 4,44 (kv,  $J = 7,03$  Hz, 8H,  $\text{CH}_2$ ); 1,40 (t,  $J = 7,08$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,21 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C BMR}$  (101 MHz, Acetonas- $d_6$ )  $\delta$ : 155,42; 149,89; 141,98; 141,56; 137,78; 132,87; 126,72; 125,78; 124,69; 123,67; 121,39; 120,88; 120,53; 120,42; 119,60; 118,36; 115,70; 112,43; 110,60; 110,44; 109,82; 109,65; 109,53; 68,18 (9- $\text{C}_{\text{Fl}}$ ); 47,35 (9- $\text{C}_{\text{Fl}}$ ); 38,22 ( $\text{CH}_2$ ); 27,62 ( $\text{CH}_3$ ); 26,29 ( $\text{CH}_3$ ); 14,32 ( $\text{CH}_3$ ); 14,25 ( $\text{CH}_3$ ).

$\text{IR}$  (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3048,50 ( $\text{HC}=\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 2971,43; 2931,75; 2871,75 ( $\text{HC}=\text{CH}_{\text{Al}}$ ); 1608,00; 1574,18 ( $\text{HC}=\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 802,34 ( $\text{HC}=\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 743,89; 723,95 ( $\text{HC}=\text{CH}_{\text{Ht}}$ ).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 85,51; H 6,06; N 8,43.  $\text{C}_{71}\text{H}_{60}\text{N}_6$ . Gauta, %: C 85,41; H 6,13; N 8,47.

#### ***N,N,N,N*-tetra(9-etil-9*H*-karbazol-3-il)-9,9-dipropil-9*H*-fluoren-2,7-il-diaminas (11)**



0,9 g (2 mmol) 2,7-dibromo-9,9-dipropil-9*H*-fluoreno ir 2,66 g (6 mmol) bis(9-etil-9*H*-karbazol-3-il)amino ištirpinama 18 ml tolueno argono aplinkoje. Po 30 min. į reakcijos mišinį sudedama 0,05 g (0,2 mmol) paladžio acetato ir 0,13 g (0,4 mmol) tritretbutilfosfonio tetrafluorborato. Po 10 min. į mišinį įberiama 0,63 g (6 mmol) natrio tretbutoksido. Reakcija vykdoma 5 valandas virimo temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (acetonas/heksanas, 1:4) gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , organinis tirpiklis nudistilijuojamas vakuuminiu rotaciniu garintuvu. Liekana gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu (acetonas/heksanas, 1:4;  $R_f = 0,48$ ). Gauta derva išsodinta iš 2,5 ml 20 % THF tirpalo į 37,5 ml metanolio, nuosėdos nufiltruotos. Gauta 0,61 g (Išėiga 23 %).

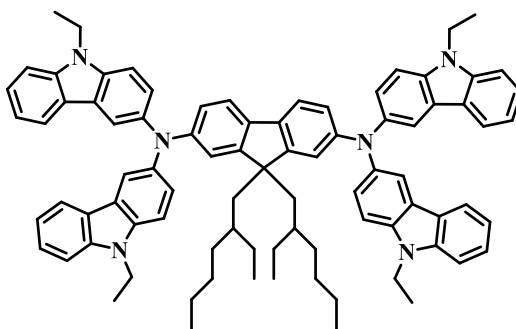
$^1\text{H BMR}$  (400 MHz, Acetonas- $d_6$ )  $\delta$ : 8,00 (d,  $J = 1,83$  Hz, 4H, 4- $\text{H}_{\text{Ht}}$ ); 7,94 (d,  $J = 7,78$  Hz, 4H, 5- $\text{H}_{\text{Ht}}$ ); 7,52 (d,  $J = 8,25$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 7,48–7,37 (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 7,30 (dd,  $J = 8,68$  Hz,  $J = 8,68$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 7,16 (d,  $J = 1,80$  Hz, 2H, 1,8- $\text{H}_{\text{Fl}}$ ); 7,09 (t,  $J = 7,50$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 6,87 (dd,  $J = 8,19$  Hz,  $J = 8,24$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 4,43 (kv,  $J = 6,96$  Hz, 8H,  $\text{CH}_2$ ); 1,61–1,51 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 1,40 (t,  $J = 7,08$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 0,87–0,77 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 0,63 (t,  $J = 7,22$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  BMR (101 MHz, Acetonas- $d_6$ )  $\delta$ : 152,33; 149,63; 142,14; 141,57; 137,65; 135,22; 126,72; 125,55; 124,63; 123,63; 121,34; 120,85; 120,16; 119,55; 117,85; 116,65; 110,55; 109,81; 55,76; 43,54 (9-C<sub>Fl</sub>); 38,22 (CH<sub>2</sub>); 18,36 (CH<sub>2</sub>); 15,13 (CH<sub>2</sub>); 14,34 (CH<sub>3</sub>).

IR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3048,85 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 2971,15; 2953,13; 2929,93; 2895,69 (HC=CH<sub>Al</sub>); 1607,89; 1573,92 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 802,49 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 744,48; 723,65 (HC=CH<sub>Ht</sub>).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 85,52; H 6,51; N 7,98. C<sub>75</sub>H<sub>68</sub>N<sub>6</sub>. Gauta, %: C 85,61; H 6,61; N 7,78.

***N,N,N,N*-tetra(9-etil-9*H*-karbazol-3-il)-9,9-bis(2-etilheksil)-9*H*-fluoren-2,7-il-diaminas (12)**



0,75 g (1 mmol) 2,7-dibromo-9,9-bis(2-etilheksil)-9*H*-fluoreno ir 1,65 g (4 mmol) bis(9-etil-9*H*-karbazol-3-il)amino ištirpinama 14 ml tolueno argono aplinkoje. Po 30 min. į reakcijos mišinį sudedama 0,05 g (0,2 mmol) paladžio acetato ir 0,12 g (0,4 mmol) tritretbutilfosfonio tetrafluorborato. Po 10 min. į mišinį įberinama 0,4 g (4 mmol) natrio tretbutoksido. Reakcija vykdoma 15 valandų virimo temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (acetonas/heksanas, 1:4) gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organinis tirpiklis nudistiliuojamas vakuuminiu rotaciniu garintuvu. Liekana gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu (THF/heksanas, 2:23; R<sub>f</sub> = 0,53). Gauta derva išsodinta iš 4,5 ml 20 % THF tirpalo į 67,5 ml metanolio, nuosėdos nufiltruotos. Gauta 0,85 g (Išėiga 51 %).

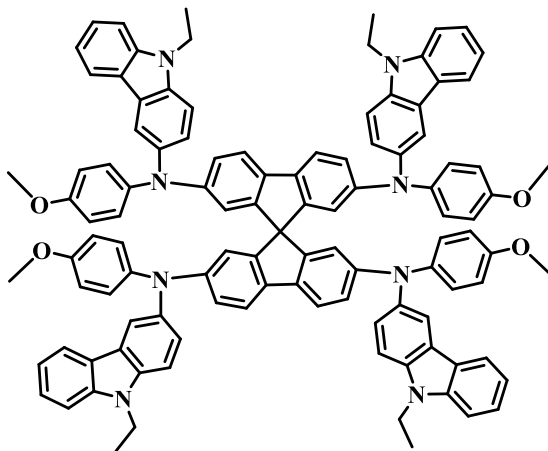
$^1\text{H}$  BMR (400 MHz, Acetonas- $d_6$ )  $\delta$ : 8,01–7,89 (m, 8H, CH<sub>Ht</sub>); 7,57–7,47 (m, 10H, CH<sub>Ar</sub>); 7,45–7,31 (m, 8H, CH<sub>Ar</sub>); 7,15–7,05 (m, 6H, CH<sub>Ar</sub>); 6,99 (d, 2H,  $J = 7,79$  Hz, 1,8-H<sub>Fl</sub>); 4,46 (kv,  $J = 6,82$  Hz, 8H, CH<sub>2</sub>); 1,75–1,63 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,42 (t,  $J = 6,99$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>); 1,14–0,89 (m, 16H, -CH-, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); 0,80 (kv,  $J = 6,86$  Hz, 8H, CH<sub>2</sub>); 0,61 (t,  $J = 7,32$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$  BMR (101 MHz, Acetonas- $d_6$ )  $\delta$ : 152,37; 152,31; 149,36; 142,32; 141,58; 137,70; 137,65; 137,56; 135,97; 135,70; 126,72; 125,68; 125,57; 125,35; 124,68; 124,66; 124,63; 123,62; 122,40; 121,68; 121,27; 120,18; 119,56; 119,53; 119,50; 118,94; 118,30; 118,13; 117,96; 117,68; 110,53; 109,86; 55,57; 45,59 (9-C<sub>Fl</sub>); 38,23 (CH<sub>2</sub>); 35,66 (CH<sub>2</sub>); 35,62 (-CH-); 34,79 (CH<sub>2</sub>); 34,65 (CH<sub>2</sub>); 27,85 (CH<sub>2</sub>); 27,66 (CH<sub>2</sub>); 23,84 (CH<sub>2</sub>); 14,71 (CH<sub>3</sub>); 14,32 (CH<sub>3</sub>); 11,06 (CH<sub>3</sub>).

IR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3049,05 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 2953,46; 2927,29; 2870,33 (HC=CH<sub>Al</sub>); 1606,35; 1574,07 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 801,90 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 743,77; 723,63 (HC=CH<sub>Ht</sub>).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 85,53; H 7,43; N 7,04. C<sub>85</sub>H<sub>88</sub>N<sub>6</sub>. Gauta, %: C 85,50; H 7,54; N 6,96.

***N,N,N,N*-tetrakis(9-etil-9*H*-karbazol-3-il)-*N,N,N,N*-tetrakis(4-metoksifenil)-9,9-spirobi[fluoren]-2,2',7,7'-il-tetraaminas (13)**



0,99 g (1 mmol) 2,2',7,7'-tetrabromo-9,9'-spirobi-[9*H*-fluoreno] ir 2,98 g (9 mmol) 9-etil-*N*-(4-metoksifenil)-9*H*-karbazol-3-il-amino ištirpinama 21 ml tolueno argono aplinkoje. Po 30 min. į reakcijos mišinį sudedama 0,05 g (0,2 mmol) paladžio acetato ir 0,12 g (0,4 mmol) tritretbutilfosfonio tetrafluorborato. Po 10 min. į mišinį įberiama 0,90 g (9 mmol) natrio tretbutoksido. Reakcija vykdoma 20 valandų virimo temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (acetonas/heksanas, 1:4) gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organinis tirpiklis nudistiliuojamas vakuuminiu rotaciniu garintuvu. Liekana gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu (THF/toluenas/heksanas, 1:1:3; R<sub>f</sub> = 0,21). Gauta derva išsodinta iš 2,5 ml 20 % THF tirpalo į 37,5 ml metanolio, nuosėdos nufiltruotos. Gauta 0,90 g (Išėiga 28 %).

<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, THF-d<sub>8</sub>) δ: 7,97 (d, *J* = 7,76 Hz, 4H, 5-H<sub>Ht</sub>); 7,83 (d, *J* = 1,69 Hz, 4H, 4-H<sub>Ht</sub>); 7,46 (d, *J* = 8,21 Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>); 7,43–7,35 (m, 8H, CH<sub>Ar</sub>); 7,33 (d, *J* = 8,27 Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>); 7,21 (d, *J* = 8,63 Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>); 7,10 (t, *J* = 7,42 Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>); 7,03 (d, *J* = 8,91 Hz, 8H, CH<sub>p-Ph</sub>); 6,84–6,76 (m, 12H, CH<sub>Ar</sub>); 6,68 (d, 4H, *J* = 1,74 Hz, 1,8-H<sub>Fl</sub>); 4,42 (kv, *J* = 7,01 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>); 2,57 (s, 12H, O-CH<sub>3</sub>); 1,43 (t, *J* = 7,09 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C BMR (101 MHz, THF-d<sub>8</sub>) δ: 155,50 (4-C<sub>p-Ph</sub>); 150,37; 148,12; 142,37; 140,74; 140,39; 137,03; 135,04; 125,61; 125,00; 124,68; 124,04; 122,98; 121,45; 120,62; 119,57; 118,60; 117,60; 116,70; 114,39; 109,26; 108,53; 66,22 (9-C<sub>Fl</sub>); 54,80 (O-CH<sub>3</sub>); 37,36 (CH<sub>2</sub>); 13,38 (CH<sub>3</sub>).

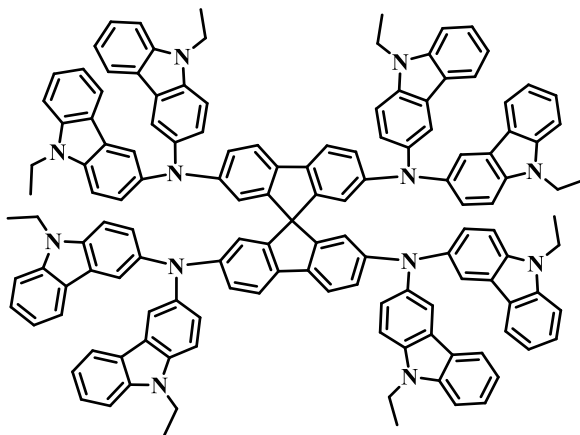
IR, ν (cm<sup>-1</sup>): 3042,20 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 2953,10; 2929,58; 2901,90; 2870,70; 2830,60 (HC=CH<sub>Al</sub>); 1607,00; 1574,56 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 1237,84; 1224,39 (C-O-C); 871,29 (HC=CH<sub>p-Ph</sub>); 803,61 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 743,31; 724,00 (HC=CH<sub>Ht</sub>).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 83,18; H 5,64; N 7,12; O 4,07. C<sub>109</sub>H<sub>88</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Gauta, %: C 82,17; H 5,42; N 6,90.

***N,N,N,N,N,N,N,N*-oktakis(9-etil-9*H*-karbazol-3-il)-*N,N,N,N*-9,9-spirobi[fluoren]-2,2',7,7'-il-tetraaminas (14)**

0,85 g (1 mmol) 2,2',7,7'-tetrabromo-9,9'-spirobi-[9*H*-fluoreno] ir 4,33 g (10 mmol) 9-etil-*N*-(4-metoksifenil)-9*H*-karbazol-3-il-amino ištirpinama 21 ml tolueno argono aplinkoje. Po 30 min. į

reakcijos mišinį sudedama 0,05 g (0,2 mmol) paladžio acetato ir 0,12 g (0,4 mmol) tritretbutilfosfonio tetrafluorborato. Po 10 min. į mišinį įberinama 0,90 g (9 mmol) natrio tretbutoksido. Reakcija vykdoma 20 valandų virimo temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (acetonas/heksanas, 1:4) gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organinis tirpiklis nudistiliuojamas vakuuminio rotacinio garintuvu.



Liekana gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu (THF/toluenas/heksanas, 5:8:12; R<sub>f</sub> = 0,62). Gauta derva išsodinta iš 2,5 ml 20 % THF tirpalo į 37,5 ml metanolio, nuosėdos nufiltruotos. Gauta 0,66 g (25 %).

<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, Toluenas-d<sub>8</sub>) δ: 8,28–8,23 (m, 8H, CH<sub>Ht</sub>); 7,85–7,79 (m, 8H, CH<sub>Ar</sub>); 7,68–7,59 (m, 8H, CH<sub>Ar</sub>); 7,44 (d, J = 8,6 Hz, 4H, 1,8-H<sub>Fl</sub>); 7,38–7,27 (m, 16H, CH<sub>Ar</sub>); 7,15–7,02 (m, 24H, CH<sub>Ar</sub>); 3,74 (kv, J = 6,9 Hz, 16H, CH<sub>2</sub>); 0,99–0,95 (m, 24H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C BMR (101 MHz, Toluenas-d<sub>8</sub>) δ: 151,97; 148,83; 142,27; 142,14; 140,90; 123,44; 121,55; 121,07; 119,85; 118,95; 117,99; 117,94; 117,83; 117,62; 109,39; 108,61; 55,81 (9-C<sub>Fl</sub>); 37,33 (CH<sub>2</sub>); 13,61 (CH<sub>3</sub>).

IR (KBr), ν (cm<sup>-1</sup>): 3048,42 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 2972,60; 2932,04; 2884,38 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 1605,26; 1573,76 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 801,75 (HC=CH<sub>Ar</sub>); 744,20; 722,96 (HC=CH<sub>Ht</sub>).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 85,59; H 5,66; N 8,74. C<sub>137</sub>H<sub>108</sub>N<sub>12</sub>. Gauta, %: C 85,27; H 7,53; N 7,20.

### 3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

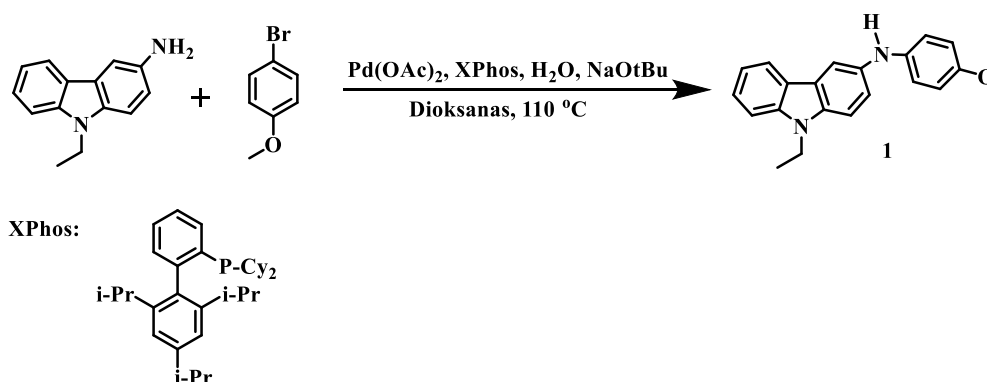
Iš literatūroje aptartos informacijos žinoma, jog spiro-OMeTAD kol kas išlieka dažniausiai naudojamu skylės transportuojančiu junginiu perovskitinėse Saulės baterijose, tačiau matoma ir kitokių mažamolekulinių junginių perspektyva. Mokslininkams ieškant naujų išeičių, kaip padaryti kuo efektyvesnį SE, stebimas SC stabilumo gerėjimas ir našumo didėjimas [1]. Tačiau, net ir elementams pasiekus labai aukštą našumą, efektyviausių SE gamyba išlieka svarstyta dėl didelės savikainos. Vienas iš būdų sumažinti kainą – spiro-OMeTAD keisti kitais, pigesniais junginiais. Žinant, jog karbazolo bei fluoreno dariniams sintetinti nereikia didelių lėšų, o jų gryninimas, paprastai, yra gana pigus, šių klasių medžiagos yra vis dažniau tiriamos, jas pritaikant kaip STM hibridiniuose SE. Todėl šiame darbe buvo susintetinti spiro-OMeTAD analogai – fluoreno klasės dariniai, kuriuose dvi, keturios arba aštuonios 4-metoksifenilo grupės pakeistos karbazolilo fragmentu.

#### 3.1. Aminų su karbazolilo chromoforais sintezė

Literatūroje aptartos karbazolo ir fluoreno darinių panaudojimo SE perspektyvos. Šios junginių grupės pasižymi sintezės paprastumu, lengvai su perovskitu suderinamais elektriniais lygmenimis bei geromis krūvio pernašos savybėmis.

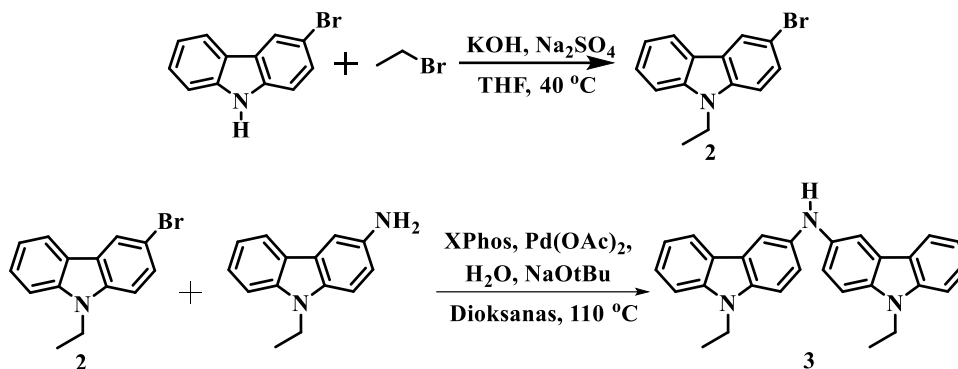
Įvertinus tai ir žinant, jog metoksigrupės pasižymi geromis donorinėmis savybėmis bei leidžia lengviau molekulei tvirtintis prie perovskito ir gerina energetinių lygmenų suderinamumą [25], nuspręsta sintetinti aminą su karbazolil- ir 4-metoksifenilpakaitais (**1**).

Reakcija vykdyta pagal Hartwig-Buchwald kryžminio kopuliavimo metodiką, naudojant paladžio katalizatorių. Argono aplinkoje sumaišomas dioksanas su keliais mikrolais vandens. Mišinio temperatūra keliama iki 80 °C, dedamas paladžio acetatas ir XPhos. Maišoma 1,5 min. Temperatūra keliama iki 110 °C. Į mišinį beriamas 3-amino-9-etilkarbazolas, natrio tretbutoksidas ir sulašinamas bromanizolas. Reakcija vykdoma 40 min. Išeiga 62 %. Junginio struktūra patvirtinta <sup>1</sup>H BMR, <sup>13</sup>C BMR bei elementine analizėmis.



Heteroatomai, tokie kaip azotas (N), esantys molekulės struktūroje, sumažina jonizacijos potencialo skaitines vertes. Todėl buvo sintetintas aminas su dviem karbazolilo pakaitais. Pirmiausia 3-bromkarbazolą alkilinant brometanu išskirtas 3-brom-9-etilkarbazolas **2** (84 %). Pastarąjį pagal

minėtą **1** junginio gavimo metodiką veikiant 3-amino-9-etilkarbazolu susintetintas aminos **3** (87 %). Pastebėta, jog medžiaga **3** pasižymi prastesniu tirpumu lyginant su junginiu **1**.



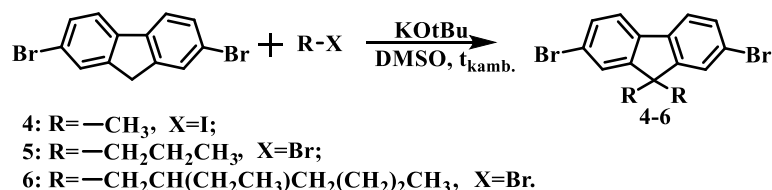
3.2 pav. Karbazolo darinių **2** ir **3** sintezė

Aminai su vienu **1** ir dviem **3** karbazolilo chromoforais panaudoti tikslinių junginių sintezėje, aprašytoje skyreliuose **3.3.** ir **3.4.**

### 3.2. Fluoreno darinių su alkilpakaitais sintezė

Analizuojant literatūrą pastebėta, jog alkilinės grandinės molekulėje didina SE našumą [34]. Todėl buvo susintetinti tarpiniai fluoreno dariniai su įvairiomis sočiomis anglies grandinėmis ir nesočiais etenilfenilpakaitais.

Alkilinimo reakcijos metu argono aplinkoje 2,7-dibromfluorenas ištirpinamas tirpiklyje ir suberiamas kalio tretbutoksidas. Reakcijos mišinį atšaldžius ledų vonioje iki 0 °C sulašinama atitinkamai jodmetano, brompropano arba 1-brom-2-etilheksano. Sudėjus alkilnimo agentą reakcijos masė toliau nešaldoma ir maišoma 6 valandas. Susintetintų alkilfluorenų **4** (52 %), **5** (38 %) ir **6** (59 %) tirpumas yra skirtingas. Prasčiausiai tirpsta medžiaga **4**, turinti metilo pakaitus centriniame fluoreno fragmente, o geriausiai – junginys **6**, su 2-etilheksilo pakaitais. Taip pat skiriasi ir šių medžiagų morfologinė būseną t. y. junginys **6** yra skysta, šviesiai gelsvos spalvos derva.



3.3 pav. Bendroji fluoreno darinių **4–6** sintezės schema

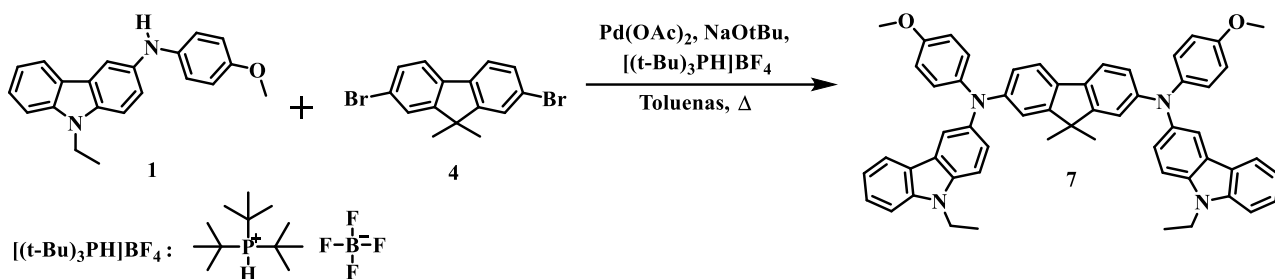
Visi išskirti alkilfluorenai **4–6** panaudoti tikslinių junginių sintezėje.

### 3.3. Karbazolil- ir fluorenilchromoforus turinčių junginių sintezė

Naujiems dariniams su fluorenil- ir karbazolilchromoforais gauti panaudoti **3.1.** ir **3.2.** skyreliuose aprašyti tarpiniai junginiai **1–6**.

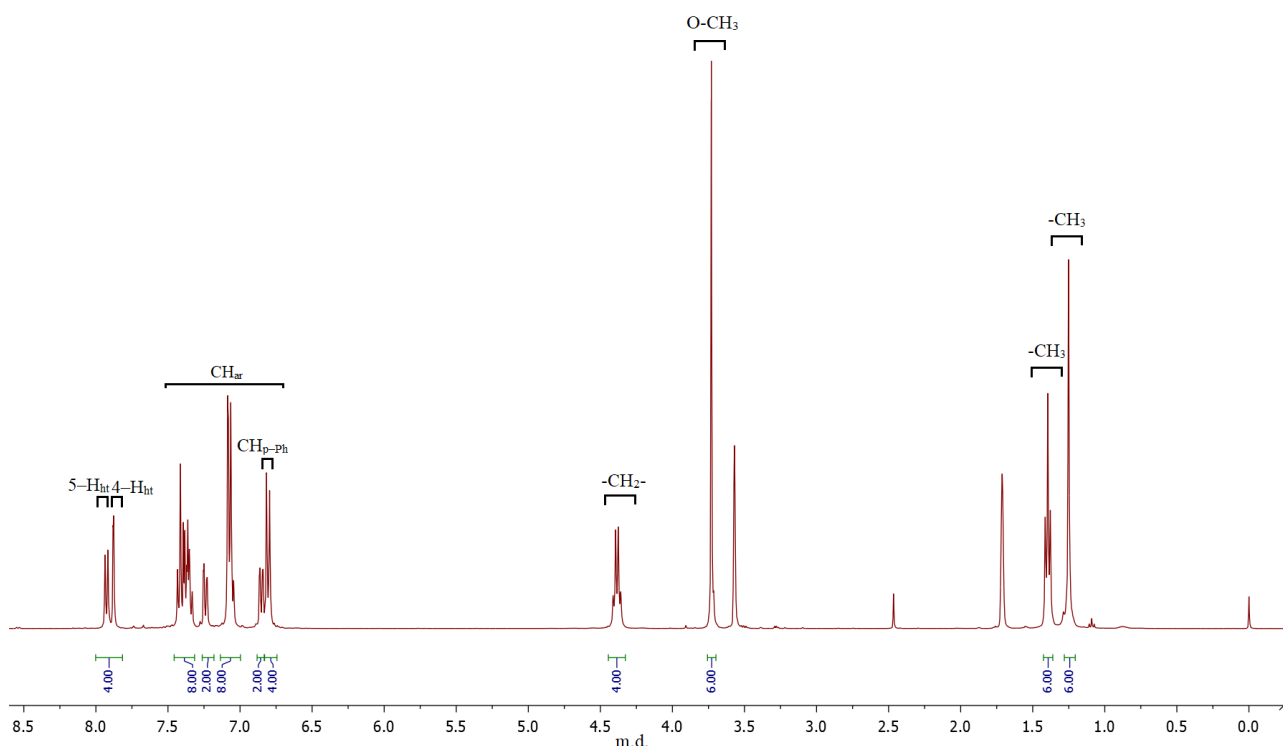
Reakcija vykdyta su paladžio katalizatoriumi pagal Hartwig-Buchwald kryžminio kopuliavimo metodiką. 2,7-dibrom-9,9-dimetil-9*H*-fluorenas (**4**) ir 9-etil-*N*-(4-metoksifenil)-9*H*-karbazol-3-il-

aminas (**1**) ištirpinami toluene argono aplinkoje. Po 30 min. į reakcijos mišinį sudedamas paladžio acetatas ir tritretbutilfosfonio tetrafluorboratas. Dar po 10 min. į mišinį įberiamas natrio tretbutoksidas. Reakcija vykdoma 5 valandas virimo temperatūroje. Gautas tikslinis junginys **7**. Išeiga 43 %.



3.4 pav. Bendroji tikslinio junginio **7** sintezės schema

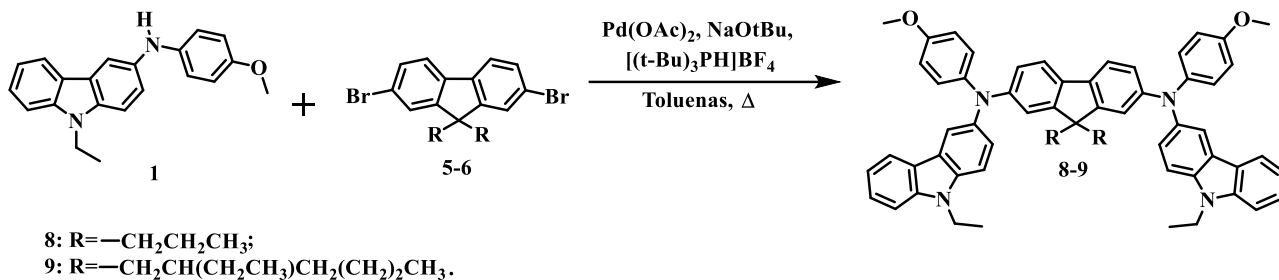
Naujo fluoreno darinio **7** struktūra patvirtinta  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  spektrai bei elementine analize. Junginio **7**  $^1\text{H}$  BMR (400 MHz, THF- $d_8$ ) spektre ties 1,26 m.d. fiksuojamas metilo grupių, esančių fluoreno centriniame fragmente, singletas. Karbazolo fragmento metilo grupės tripletinis signalas yra prie 1,41 m.d. Šiek tiek silpnėsiuose laukuose (3,73 m.d.) yra matoma O-CH<sub>3</sub> smailė. Toliau kvadrupletu ties 4,39 m.d. indentifikuojamas CH<sub>2</sub> signalas. Parapakeisto aromatinio žiedo vandeniliai fiksuojami prie 6,81 m.d. Silpnuose laukuose išsidėstę kiti aromatinių vandenilių signalai (6,85, 7,13–7,03, 7,25, 7,46–7,32 m.d.). Ties 7,89 ir 7,94 m.d. dubletais užfiksuoti heterociklo 4 ir 5 padėčių vandeniliai.



3.5 pav. Junginio **7**  $^1\text{H}$  BMR spektras

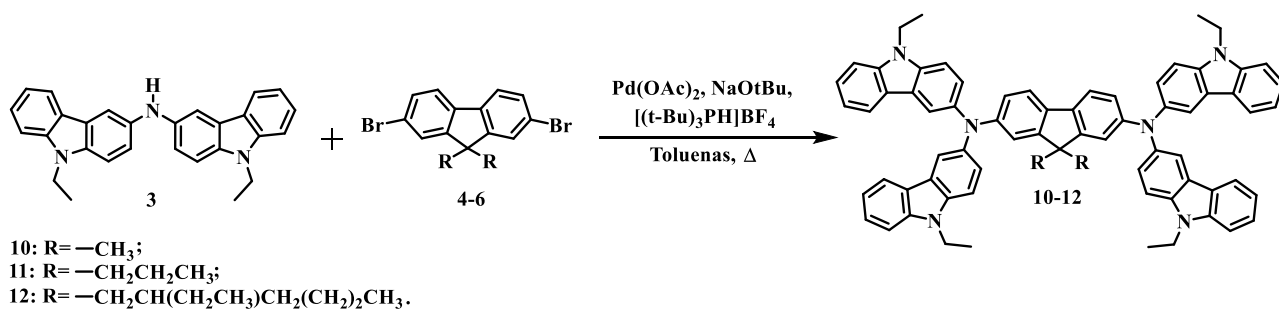
Aminui **1** pagal prieš tai minėtą metodiką reaguojant su alkilintais fluorenaus **5** ir **6** gauti atitinkami tiksliniai produktai **8** (54 %) ir **9** (55 %).





3.6 pav. Tikslinių medžiagų 8–9 sintezė

Junginys **9** pasižymi labia geru tirpumu acetone, kai, tuo tarpu, jo tos pačios klasės analogai acetone netirpsta.

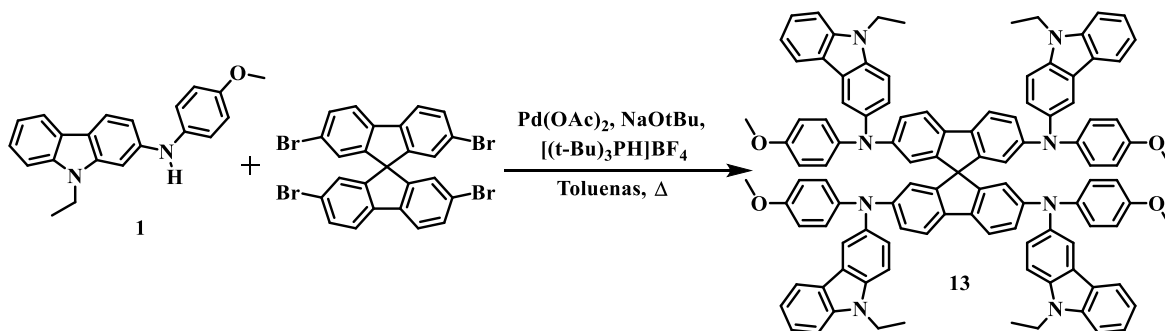


3.7 pav. Junginių 10–12 sintezė

Žinant, kad karbazolo klasės junginiai yra plačiai naudojami SE, darbe buvo susintetinti nauji junginiai, analogiški prieš tai aptartiems, bet su dvigubai didesniu karbazolilo chromoforų skaičiumi. Tam tikslui panaudotas aminas **3** su dviem karbazolilais. Pastarajam Hartwig-Buchwald reakcijos metu reaguojant su metil-, propil-, ir 2-etilheksilpakaitus turinčiais fluoreniais **4–6** išskirti atitinkami tiksliniai junginiai **10** (44 %), **11** (23 %) ir **12** (51 %) su keturiais karbazolilo radikalais. Naujų fluoreno klasės atstovų **10–12** tirpumas įprastuose organiniuose tirpikliuose yra skirtingas. Kaip ir jų analogų **7–9** atveju tai lemia skirtingas alkilinio pakaito anglies grandinės ilgis.

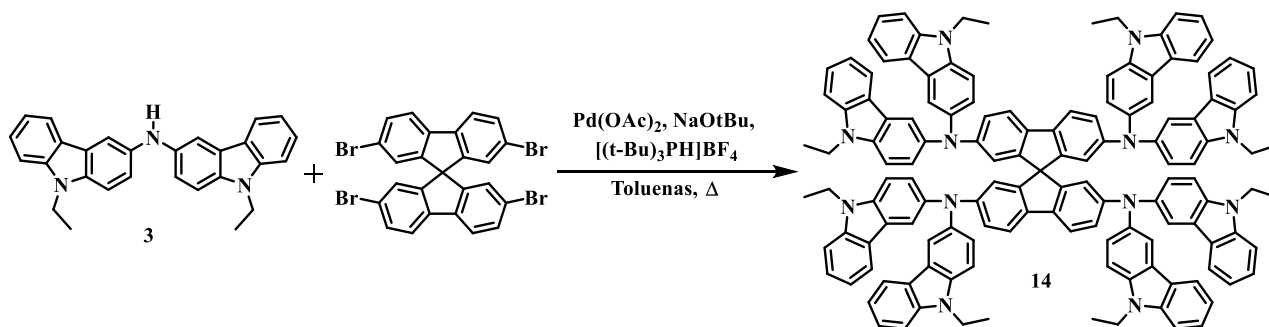
### 3.4. Spirobifluoreno darinių sintezė

Kaip buvo minėta spiro-OMeTAD yra laikomas STM etalonu, todėl buvo įdomu susintetinti analogišką junginį su keturiais arba aštuoniais karbazolilo chromoforais vietoje 4-metoksifenilų.



3.8 pav. Junginio 13 sintezė

Hartwig-Buchwald reakcijos sąlygomis 9,9'-spirobi-9*H*-fluoreniui reaguojant su aminu **1** susintetintas spiro darinys **13** (28,5 %). Tokios pat reakcijos metu vietoje amino su vienu karbazolilo chromoforu **1** naudojant du karbazolilo pakaitus turintį aminą **3** išskirtas naujas spiro junginys **14** (25 %).



3.9 pav. Medžiagos **14** sintezė

Abu tiksliniai junginiai **13** ir **14** gryninti kolonėlinės chromatografijos būdu, bet junginio **14** su aštuoniais karbazolilo fragmentais išskyrimas daug sudetingesnis. Matomai, taip yra dėl pastarojo blogesnio tirpumo tirpikliuose lyginant su medžiaga **13**, kuri turi tik keturis karbazolilus.

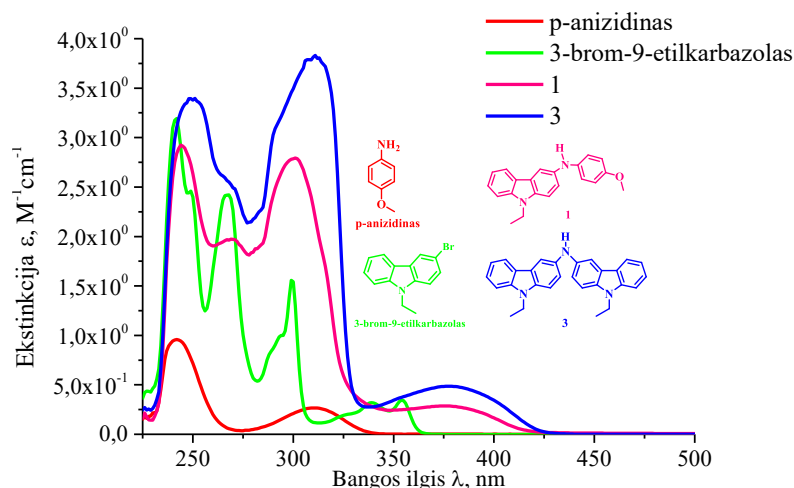
Visų susintetintų naujų fluorenilo ir karbazolilo chromoforus turinčių junginių **7–14** terminės, optinės bei elektrinės savybės aptartos tolimesniuose darbo skyriuose.

### 3.5. Optinės savybės

Ultravioletinės spinduliuotės/regimosios šviesos (UV/RŠ) spektrai fiksuoja elektronų pasiskirstymo pokytį molekulėje apšvietus ją elektromagnetine spinduliuote. UV/RŠ spinduliuotės sukelti elektronų šuoliai skirstomi į:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  ir  $n \rightarrow \pi^*$ .  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  šuoliai registruojami tolimojoje UV srityje. Jie priskiriami sotiesiems angliavandeniliams. Šiems šuoliams sukelti reikalinga didelė energija. Kai molekulėje yra heteoratomų, artimojoje UV srityje registruojami  $n \rightarrow \sigma^*$ .  $\pi \rightarrow \pi^*$  šuoliai būdingi konjuguotą sistemą turinčioms molekulėms. Jų absorbcijos maksimumai yra intensyvūs.  $n \rightarrow \pi^*$  šuoliai fiksuojami, kai molekulėje yra laisvųjų elektronų, kurie nesudaro cheminių ryšių [46].

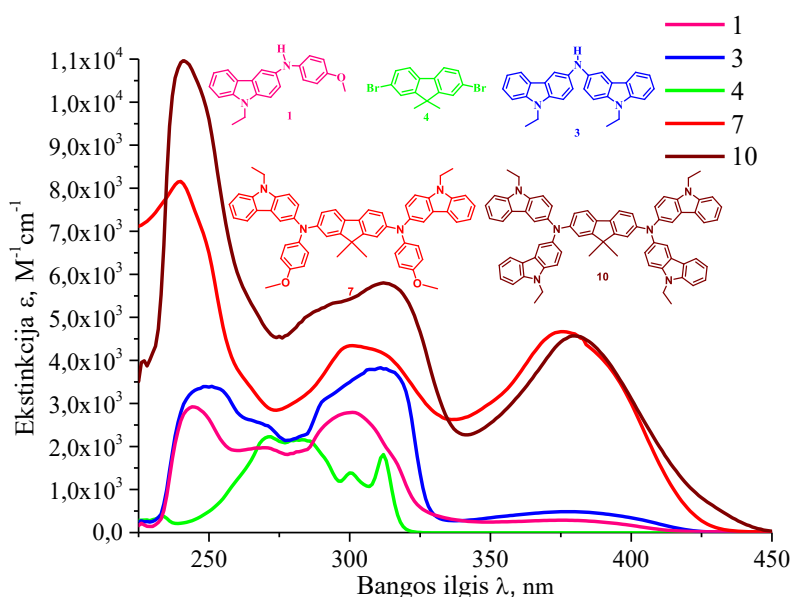
Tam, kad įvertinti konjuguotos sistemos įtaką absorbcijos maksimumams, buvo užrašyti **1**, **3** junginių ir juos sudarančių fragmentų UV/RŠ spektrai.

Prie 3-brom-9-etilkarbazolo (242 nm, 249 nm, 268 nm, 299 nm, 339 nm, 354 nm) prijungus p-anizidiną (242 nm ir 311 nm) taip pat galima išskirti junginį **1**, turintį keturis absorbcijos maksimumus (244 nm, 269 nm, 301 nm, 377 nm). Matoma, jog prijungus p-anizidiną absorbcijos maksimumai, nors jų skaičius ir sumažėja, slenkasi batochromiškai, o ties 377 atsiranda naujas absorbcijos maksimumas. Manomai, taip atsitinka dėl susidariusios naujos konjuguotos sistemos elektronų  $\pi \rightarrow \pi^*$  šuolių. Vietoje metoksifenilo fragmento prijungus 9-etilkarbazolą (**3**) dėl konjuguotos sistemos padidėjimo stebimas ekstinkcijos maksimumų poslinkis į ilgesnių bangų pusę (251 nm, 311 nm, 378 nm) (žr. **3.10 pav.**).



**3.10 pav.** Pradinių medžiagų ir aminų **1**, **3** UV/RS spektrai

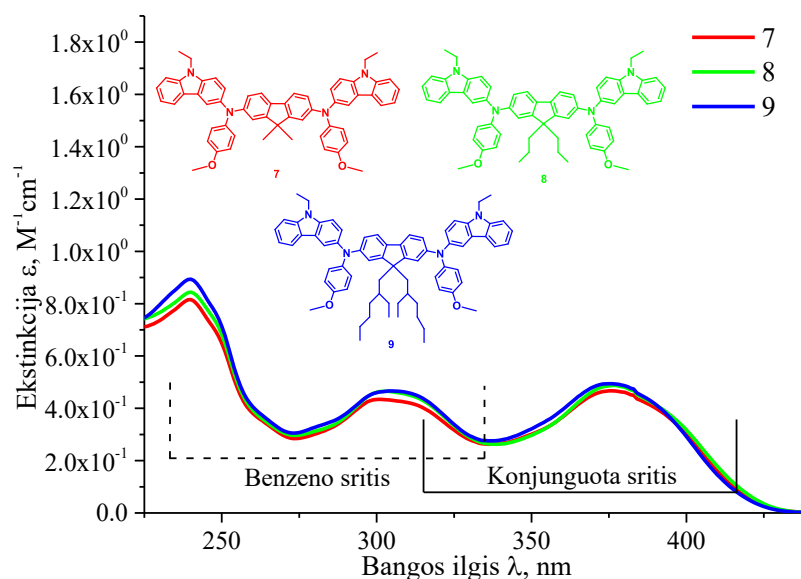
Prie centrinio fluorenilo fragmento **4** prijungus metoksifenilo chromoforą turintį aminą **1** gautas junginys **8**. Pastarojo UV/RS spektre stebimas absorbcijos maksimumų skaičius sumažėjimas tiek fluorenilo **4** (234 nm, 272 nm, 283 nm, 300 nm, 312 nm) tiek karbazolilo **1** atžvilgiu (žr. **3.11 pav.**). Lyginant molekules **1** ir **8** artimojoje UV srityje matomas ekstinkcijos maksimumo (240 nm) bathochrominis poslinkis, tačiau ilgesnių bangų srityje (376 nm) stebimas nežymus hipsochrominis poslinkis. Lyginant junginio **4** ir medžiagos **8** absorbcijos maksimumus pastebėta, kad ekstinkcija slenkasi bathochromiškai (žr. **3.11 pav.**)



**3.11 pav.** Fenil-, fluorenil- ir karbazolilchromoforus turinčių junginių UV/RS spektrai

Iš fluorenilo **4** ir amino su dviem karbazolilo fragmentais **3** susintetintas junginys **12** turi keturis absorbcijos maksimumus ties 241 nm, 292 nm, 312 nm, 380 nm. Medžiagos **3** atžvilgiu stebimas absorbcijos maksimumų skaičiaus padidėjimas ir fiksuojami bathochrominiai poslinkiai (311 nm → 312 nm ir 378 nm → 380 nm). Lyginant su medžiaga **4** matomas ekstinkcijos maksimumų skaičiaus sumažėjimas bei bathochrominiai poslinkiai (žr. **3.11 pav.**).

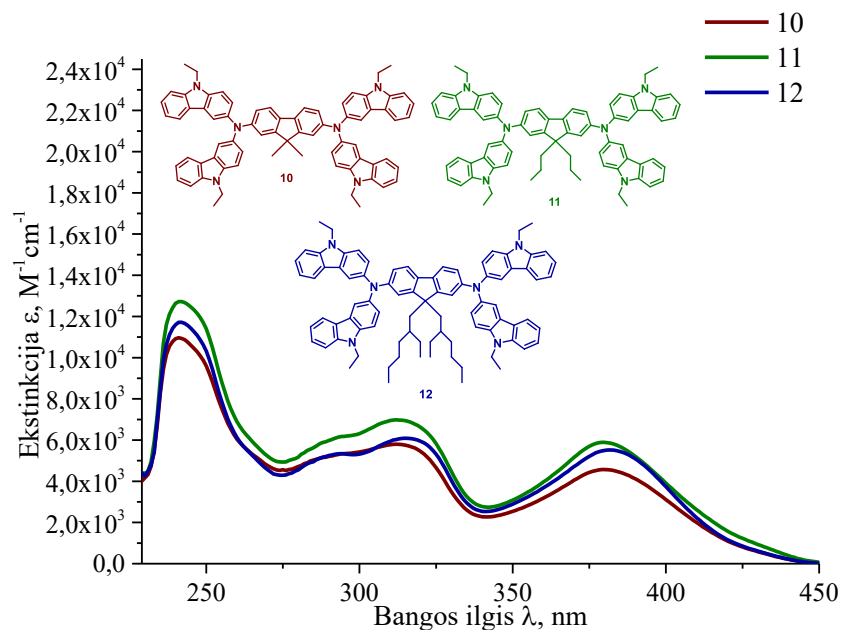
3.12 paveiksle pavaizduoti pirmos grupės junginių **7–9** su dviem karbazolilo chromoforais ir metoksifenilgrupėmis molekulėje UV/RŠ spektrai. Yra fiksuojamos trys absorbcijos smailės.



**3.12 pav.** Pirmos grupės junginių **7–9** UV/RŠ spektrai

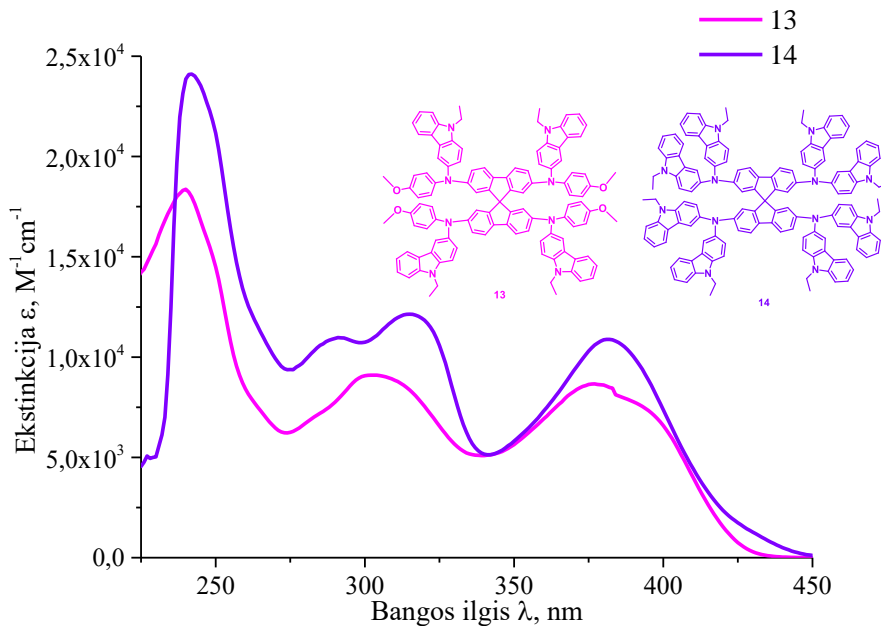
Artimųjų bangų srityje (~240 nm) matoma alkilinių pakaitų ilgio įtaka – ilgėjant sočiai grandinei stebimi nežymūs hiperchrominiai poslinkiai, t. y. absorbcijos maksimumų didėjimas (žr. **3.12 pav.**). ~235–335 nm srityje yra registruojami benzeno molekulės kvantiniai perėjimai ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Ši sritis taip pat persidengia su to konjuguotos sistemos elektronų šuoliais (~315–420 nm). Pirmosios smailės (~240 nm) absorbcijos maksimumo vertė yra lygi fiksuojamiems fenilo, karbazolilo ir fluorenilo šuolių  $\pi \rightarrow \pi^*$  ekstinkcijos verčių sumai. Ilgesnių bangų srityje (300–400 nm) fiksuojami dar du absorbcijos maksimumai. Ties ~305 nm esančią ekstinkciją galima priskirti konjuguotos sistemos bei karbazolilo fragmento  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronų perėjimams. Smailė prie ~375 nm apibūdina konjuguotos sistemos ir fluorenilo chromoforo  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronų šuolius [47].

3.13 paveiksle pavaizduoti antros grupės junginių **10–12** su keturiais ir aštuoniais karbazolilo fragmentais molekulėje UV/RŠ spektrai. Čia stebimos keturios absorbcijos smailės. Žiūrint į artimųjų UV bangų sritį (~240 nm) matoma analogiška alkilinių pakaitų, kaip ir junginių **7–9** atveju, įtaka. Tačiau medžiagos **12** spektre stebimas hipochrominis efektas, t. y. ekstinkcijos sumažėjimas. Matomai, ilgesnis alkilinis fragmentas lemia nepalankų molekulės erdvinį išsidėstymą, dėl ko kinta benzeno ir konjuguotos sistemos elektronų delokalizacija. Intensyviausia smailė (~240 nm) fiksuojama vadinamojoje benzeno srityje ir priskiriama karbazolilo ir fluorenilo chromoforams. Vidurinė smailė (~315 nm), manomai, dėl padidėjusio azoto heteratomų kiekio molekulėje turi taip vadinamą „petį“. Šis „petys“ bei ilgesnėse bangose (~315 ir ~380 nm) esančios smailės priskiriamos konjuguotos sistemos ir karbazolilo chromoforų  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronų perėjimams. Ilgiausiose bangose esanti smailė, kaip ir pirmos grupės junginių **7–9** atveju, priskiriama tiek konjuguotos sistemos, tiek fluorenilo fragmento  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronų šuoliams [50].



**3.13 pav.** Antros grupės junginių **10–12** UV/RŠ spektrai

Karbazolilo fragmentas pasižymi ne tik  $\pi \rightarrow \pi^*$ , tačiau ir heteroatomų sukeltais  $n \rightarrow \sigma^*$  elektronų perėjimais. Nors pastarieji šuoliai nėra intensyvūs ir paprastai yra „užgožiami“ intensyvių  $\pi \rightarrow \pi^*$  smaيليų, jie turi nežymios įtakos ekstinkcijos maksimumo vertei. Lyginant pirmos grupės **7–9** ir antros grupės **10–12** junginių absorbcijos maksimumus matoma, jog vietoje fenilo fragmento į molekulę prijungus papildomus karbazolilo chromoforus, fiksuojami absorbcijų suintensyvėjimai ir bathochrominiai poslinkiai, kuriuos, galimai, sukelia heteroatomai, karbazolilo chromoforuose esančios alkilinės etilo grandinės bei padidėjusi  $\pi$  konjuguota elektronų sistema [50].

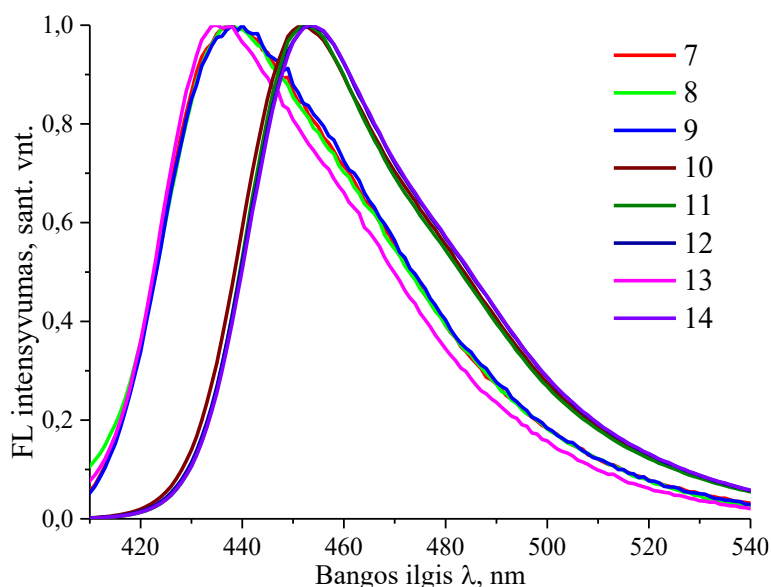


**3.14 pav.** Tikslinių medžiagų **13** ir **14** UV/RŠ spektrai

3.14 paveiksle pateikta susintetintų naujų spirobifluorenių klasės junginių **13** ir **14** UV/RŠ spektrai. Matoma, jog **13** junginio atveju fiksuojami trys absorbcijos maksimumai. Ekstinkcija ties 240 nm

priskiriama benzeno, karbazolilo ir fluorenilo chromoforų elektronų  $\pi \rightarrow \pi^*$  šuoliams. Ties 303 nm esanti smailė priskiriama konjuguotai sistemai bei karbazolilo fragmentui, o ilgiausių bangų srityje ties 377 nm fiksuojama tiek konjuguotos sistemos, tiek fluorenilo chromoforų ekstinkcija. Medžiagos **14** atveju stebimos keturios absorbcijos maksimumų smailės. Karbazolilo pakaitams yra priskiriamos smailės ties 242, 291, 315 nm, o ekstinkcijos, esančios ties 242 ir 382 nm – fluoreno fragmentui. Lyginant šiuos du spirobifluorenų klasės junginius tarpusavyje dėl didesnio heterociklinių sistemų skaičiaus molekulėje stebimi nežymūs junginio **14** absorbcijos maksimumų batochrominiai poslinkiai į ilgesnių bangų pusę ir žymus ekstinkcijos padidėjimas, t. y. hiperchrominis poslinkis.

Lyginant pirmos grupės medžiagas **7–9** ir tokius pačius pakaitus turintį spirobifluoreno junginį **13** matoma, jog molekulėje atsiradus dar vienai tokio paties dydžio konjuguotai sistemai fiksuojama beveik dvigubai didesnė absorbcija. Antrą junginių grupę **10–12** sulyginus su aštuonis karbazolilo fragmentus turinčia medžiaga **14**, nustatytas absorbcijos intensyvumo didėjimas, tačiau jis yra mažesnis lyginant su **13** junginio ekstinkcija pirmos grupės atžvilgiu.



**3.15 pav.** Tikslinių medžiagų (**7–14**) fluorescencijos spektrai

Kaip teigia kvantinė teorija, tam tikru bangos ilgiu sužadinti junginio atomai gali spinduliuoti šviesą. Kuo molekulės sistema labiau konjuguota, tuo emisijos maksimumas labiau pasislinkęs batochromiškai į ilgesnių bangų pusę [48].

Visų naujų tikslinių junginių **7–14** fluorescencijos spektrai pateikti 3.15 paveiksle. Matoma, jog pirmos grupės medžiagų **7–9** emisijos maksimumai yra ties ~440 nm. Prijungus daugiau karbazolilo fragmentų į molekules **10–12** fiksuojamas emisijos maksimumo poslinkis į ilgesnių bangų pusę.

Iš gautų FL rezultatų galima teigti, kad nei alkilinės grandinės ilgis, nei konjuguotos sistemos padidėjimas (spirobifluorenų atveju) emisijos maksimumo poslinkiams žymios įtakos neturi.

Iš gautų UV/RŠ ir FL duomenų yra skaičiuojamas Stokso polinkis. Jis apibūdinamas kaip fluorescencijos bangos maksimumo ir absorbcijos ilgiausiose bangose maksimumo skirtumas. Stokso

poslinkis padeda įvertinti molekulės gebą keisti konformaciją. Matoma, jog prijungus daugiau karbazolilo chromoforų į molekulę, Stokso poslinkio skaitinė vertė taip pat didėja.

**3.1 lentelė.** Tikslinių medžiagų (**7–14**) optinių savybių rezultatai

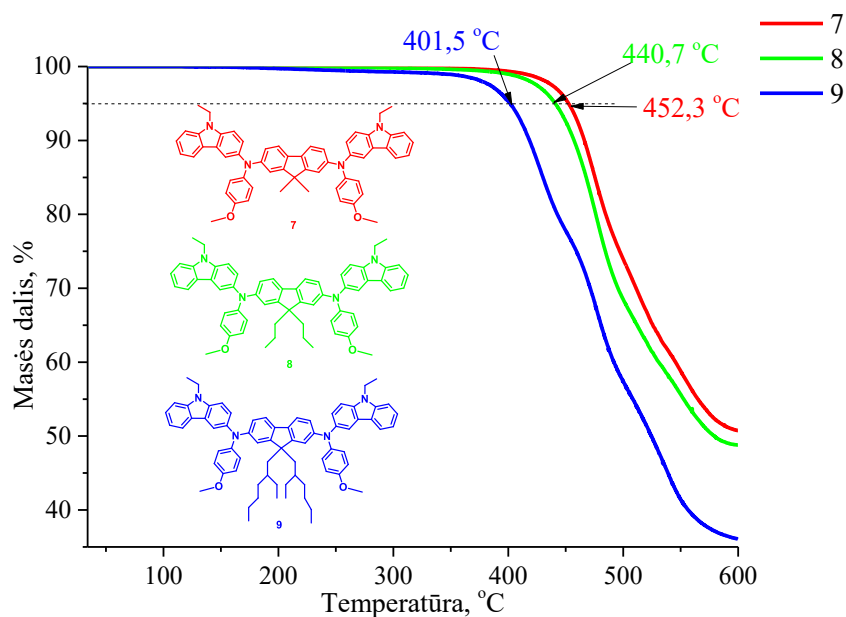
Junginys	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ , nm <sup>[a]</sup>	$\epsilon$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\lambda_{\max}^{\text{FL}}$ , nm <sup>[b]</sup>	Stokso poslinkis <sup>[c]</sup> , nm
<b>7</b>	240	$8,1 \cdot 10^3$	438	62
	301	$4,3 \cdot 10^3$		
	376	$4,6 \cdot 10^3$		
<b>8</b>	240	$8,4 \cdot 10^3$	438	61
	303	$4,6 \cdot 10^3$		
	377	$4,8 \cdot 10^3$		
<b>9</b>	240	$8,9 \cdot 10^3$	440	65
	305	$4,6 \cdot 10^3$		
	375	$4,9 \cdot 10^3$		
<b>10</b>	241	$1,0 \cdot 10^4$	452	72
	292	$5,2 \cdot 10^3$		
	312	$5,8 \cdot 10^3$		
	380	$4,5 \cdot 10^3$		
<b>11</b>	242	$1,2 \cdot 10^4$	452	72
	297	$6,2 \cdot 10^3$		
	312	$6,9 \cdot 10^3$		
	380	$5,8 \cdot 10^3$		
<b>12</b>	242	$1,1 \cdot 10^4$	454	72
	295	$5,3 \cdot 10^3$		
	315	$6,0 \cdot 10^3$		
	382	$5,5 \cdot 10^3$		
<b>13</b>	240	$1,8 \cdot 10^4$	440	65
	303	$9,1 \cdot 10^3$		
	377	$8,6 \cdot 10^3$		
<b>14</b>	242	$2,4 \cdot 10^4$	453	71
	291	$1,0 \cdot 10^4$		
	315	$1,2 \cdot 10^4$		
	382	$1,0 \cdot 10^4$		

[a] UV/RŠ sugerties spektrai, rašyti iš THF tirpalų,  $c=10^{-4}$  mol/l; [b] Fluorescencijos spektrai, rašyti iš THF tirpalų,  $c=10^{-5}$  mol/l, junginių **7**  $\lambda_{\text{žad}} = 310$  nm, **8** – 255 nm, **9** – 260 nm, **10** – 310 nm, **11** – 255 nm, **12** – 260 nm, **13** – 260 nm, **14** – 260 nm; [c] Stokso poslinkis – skirtumas tarp  $\lambda_{\max}$  ir  $\lambda_{\max}^{\text{FL}}$ .

### 3.6. Teminės tikslinių junginių savybės

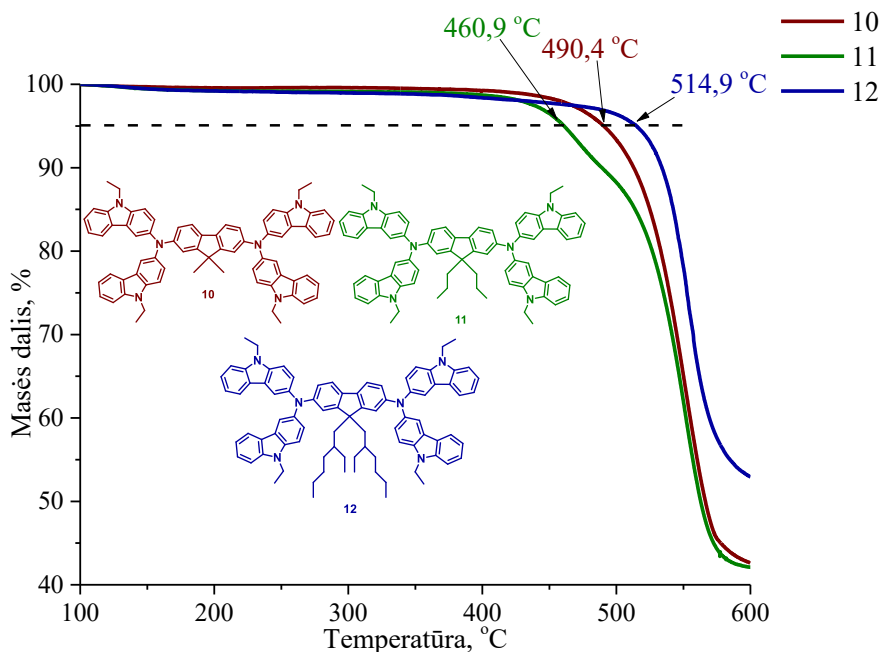
Vienas iš pigiausių ir paprasčiausių saulės elementų formavimo būdų yra junginių tirpalų liejimas ant substrato ir gauto sluoksnio atkaitinimas aukštoje temperatūroje. Tam, kad medžiagų sluoksniai būtų kuo homogiškesni, tiksliniai junginiai turi pasižymėti aukštomis stiklėjimo bei terminio stabilumo temperatūromis. Termogravimetrinės analizės (TGA) metodu buvo nustatytas naujų darinių terminis patvarumas (žr. **3.16** ir **3.17 pav.**)

Matoma, jog visi pirmos grupės junginiai (7–9), sudėtyje turintys du karbazolilo chromoforus ir metoksifenilo grupes pasižymi didesniu nei 400 °C terminiu patvarumu. Taip pat stebima alkilinės gredinėlės ilgio įtaka, t. y. ilgėjant sočiai grandinei, terminis stabilumas žemėja.



**3.16 pav.** Pirmos grupės junginių (7–9) terminio stabilumo kreivės (TGA)

Nagrinėjant antros grupės junginių (10–12, žr. 3.17 pav.) termines kreives pastebėta, jog jų terminis patvarumas taip pat didesnis nei 400 °C, tačiau rezultatai lyginant su pirma grupe nekoreliuoja. Ilgėjant anglies skaičiui alkilinėje gredinėje iki trijų (11) stebimas terminio patvarumo skaitinės vertės sumažėjimas, o prijungus ilgą alkilinę etilheksilgrupę (12) terminis stabilumas didėja.



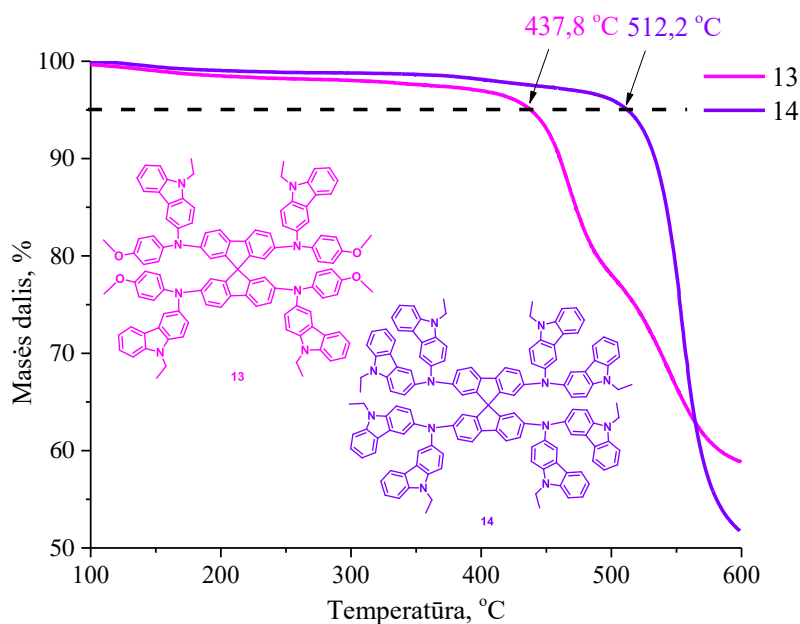
**3.17 pav.** Antros grupės medžiagų (10–12) terminio stabilumo kreivės (TGA)



Lyginant pirmos (7–9) ir antros (10–12) grupių junginius tarpusavyje matoma, jog esant papildomiems karbazolilo fragmentams molekulėje, medžiagos terminio stabilumo skaitinės vertės didėja. Geriausiai šis didėjimas stebimas lyginant junginius **9** ir **12**, kurie skiriasi tik karbazolilo fragmentų skaičiumi molekulėse. Junginio **9** terminio patvarumo temperatūra yra žemiausia iš visų gautų naujų tikslinių produktų (401,5 °C). Visas metoksifenilgrupes pakeitus etilkarbazolilo fragmentais medžiagos **12** terminis stabilumas didėja ~ 113 °C, t. y. iki 514,9 °C.

3.18 paveiksle pateiktos naujų susintetintų spirobifluorenų klasės junginių terminio stabilumo kreivės. Matoma, jog junginys **13** yra termiškai patvarus iki 437 °C, o **14** 5% masės praranda esant 512 °C temperatūrai. Lyginant šiuos spirobifluoreno klasės junginius tarpusavyje stebima analogiška karbazolilo fragmentų skaičiaus įtaka – didėjant karbazolilo chromoforų skaičiui molekulėje, terminio patvarumo skaitinės vertės didėja.

Lyginant pirmos grupės junginių (7–9) tokius pačius pakaitus turinčios medžiagos **13** terminio patvarumo temperatūras matoma, jog spirobifluorenų klasės junginio **13** terminio stabilumo skaitinės vertės nusileidžia fluoreno klasės junginiams **7** ir **8**. Tačiau lyginant antros grupės junginius **10–12** ir medžiagą **14** pastebėta, jog pastarojo terminio patvarumo temperatūra yra tik keliais laipsniais žemesnė nei junginio **12**. Tikslinių medžiagų 7–14 TGA analizės rezultatai pateikti 3.2 lentelėje.

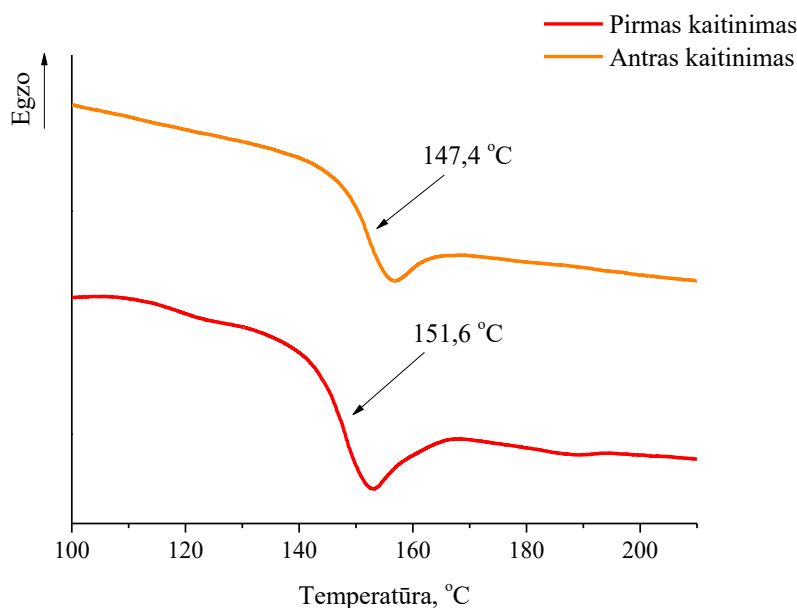


**3.18 pav.** Spirobifluorenų **13** ir **14** terminio stabilumo kreivės (TGA)

Geba suformuoti lankščias plėveles yra viena iš svarbiausių STM savybių. Yra žinoma, jog geriausiai lankščius sluoksnius galima formuoti iš amorfinių medžiagų. Norint nustatyti medžiagos morfologinę būseną atlikta diferencinės skenuojamosios kalometrijos analizė (žr. **3.19 pav.**).

Visų tikslinių junginių 7–14 stiklėjimo temperatūros pateiktos 3.2 lentelėje. Iš minėtos lentelės duomenų matoma, jog ilgėjant alkilinei grandinėlei, fluoreno darinių su metoksifenilchromoforais (7–9) stiklėjimo temperatūros žemėja.

Analizuojant pirmos grupės junginius (7–9) su dviem karbazolilo ir metoksifenilo pakaitais matoma, kad aukščiausia molekulinio stiklo susidarymo temperatūra pasižymi junginys 7, o žemiausia – medžiaga 9, turinti etilheksilpakaitą centriniame fluoreno fragmente.



**3.19 pav.** Junginio 7 stiklėjimo temperatūros

Stebint antros junginių grupės (10–12) DSK analizės rezultatus galima teigti, jog matoma analogiška alkilinės grandinės ilgio įtaka, t. y. ilgėjant sotaus alkilinio pakaito anglies grandinei, junginių stiklėjimo temperatūrų skaitinės vertės mažėja. Aukščiausia stiklėjimo temperatūra, kaip ir pirmos junginių grupės atveju, pasižymi junginys 10, turintis metilo alkilinius pakaitus centriniame fluoreno fragmente, o žemiausia – medžiaga 12, su sočiomis 2-etilheksilo grandinėmis.

Lyginant pirmą (7–9) ir antrą (10–12) junginių grupes tarpusavyje pastebėta, jog karbazolilo fragmentų skaičiaus didėjimas molekulėse, turinčiose sočius alkilinius pakaitus, didina stiklėjimo temperatūrą apie 50 °C.

**3.2 lentelė.** Tikslinių medžiagų (7–14) terminių savybių rezultatai

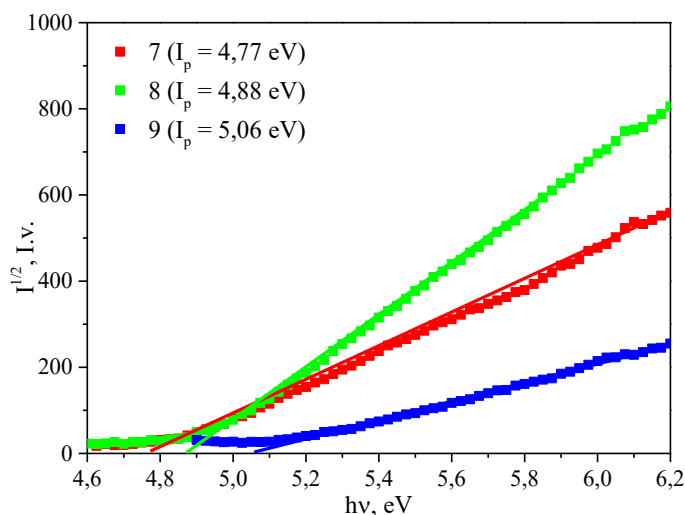
Junginys	T <sub>st.</sub> , °C		T <sub>5 % mas. nuost.</sub> , °C
	Pirmas kaitinimas	Antras kaitinimas	
7	151,6	147,4	452,3
8	135,1	132,8	440,7
9	83,3	76,7	401,5
10	197,9	196,2	490,4
11	181,6	183,0	460,9
12	126,7	126,8	514,9
13	169,2	168,7	437,8
14	125,8	138,9	512,2

Spirobifluorenų klasės junginiai **13** ir **14** taip pat pasižymi aukštomis stiklėjimo temperatūromis. Tačiau jas tarpusavyje palyginus matoma, jog papildomi karbazolilų fragmentai neigiamai veikia molekulinio stiklo susidarymo temperatūrą, t. y. padidėjus karbazolilo chromoforų skaičiui molekulėje užfiksuota 40 °C žemesnė stiklėjimo temperatūra.

Lyginant pirmos grupės junginių (**7–9**), ir vienodus pakaitus turinčios medžiagos **13** stiklėjimo temperatūras matoma, jog konjuguotos sistemos padidėjimas daro teigiamą įtaką molekulinio stiklo formavimosi temperatūros skaitinei vertei, t. y. junginio **13** stiklėjimo temperatūra yra aukštesnė nei fluoreno klasės junginių **7–9**. Tačiau lyginant antros grupės junginius **10–12** ir medžiagą **14** pastebėta, jog pastarojo stiklėjimo temperatūra nusileidžia fluoreno klasės junginiams **10, 11** ir yra šiek tiek aukštesnė nei junginio **12**.

### 3.7. Tikslinių fluoreno darinių fotoelektrinės savybės

Yra žinoma, jog norint naudoti STM perovskitiniuose SE, tikslinių junginių energetiniai lygmenys turi būti gerai suderinami su perovskito energetiniais lygmenimis. Mokslinėje literatūroje teigiama, jog tam, kad vyktų nenutrūkstama krūvininkų pernaša STM HOMO lygmuo, apibrėžiamas jonizacijos potencialu ( $I_p$ ), privalo būti 4,8–5,4 eV ribose.

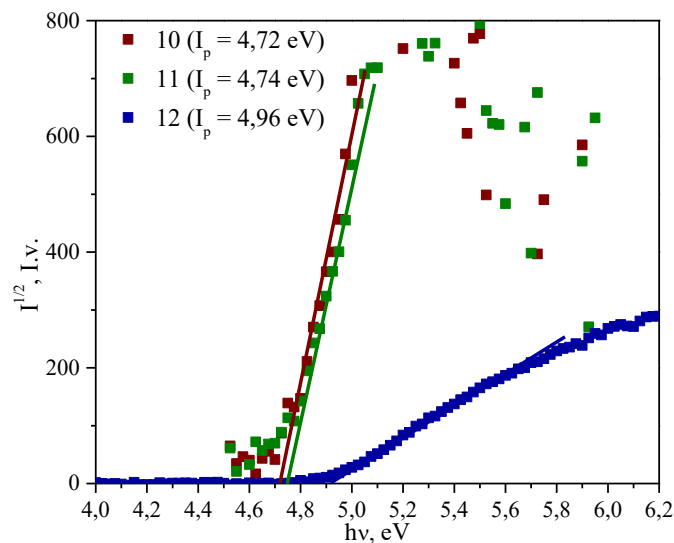


**3.20 pav.** Pirmos junginių grupės (**7–9**) jonizacijos potencialai

Analizuojant pirmos grupės medžiagų (**7–9**) rezultatus matoma, jog junginių jonizacijos potencialai yra 4,77–5,06 eV ribose. Stebima alkilinės grandinės ilgio įtaka, t. y. ilgėjant sočios grandinės pakaitui jonizacijos potencialo skaitinės vertės didėja.

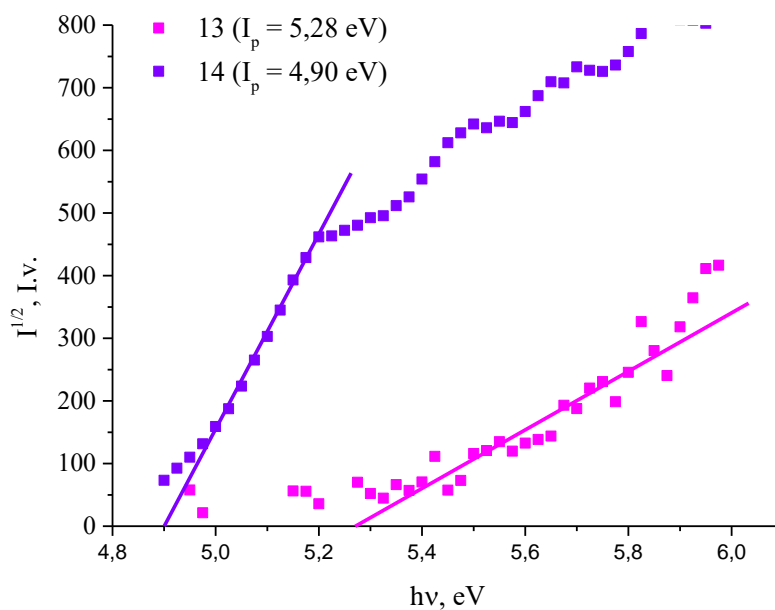
Antros grupės junginių (**10–12**)  $I_p$  rezultatai koreliuoja su pirmos medžiagų grupės rezultatais, t. y. stebima analogiška alkilinės grandinės ilgio įtaka.

Lyginant abi junginių grupes **7–9** ir **10–12** tarpusavyje matoma, molekulėse su sočiais alkilinais pakaitais metoksifenilo grupes keičiant etilkarbazolo fragmentais, jonizacijos potencialas nežymiai sumažėja (iki 14 eV).



**3.21 pav.** Antros junginių grupės (**10–12**) jonizacijos potencialai

Spirobifluorenų **13** ir **14** jonizacijos potencialai yra tinkami, šių medžiagų panaudojimui perovskitiniuose SE. Analizuojant oksidacijos potencialo rezultatus akivaizdu, jog didėjant karbazolilo pakaitų skaičiui molekulėje, jonizacijos potencialas sumažėja 0,38 eV.



**3.22 pav.** Spirobifluorenų **13** ir **14** jonizacijos potencialai

Lyginant pirmos grupės junginių (**7–9**) ir medžiagos su vienodais pakaitais **13** jonizacijos potencialus pastebėta, jog padidėjus karbazolilo pakaitų skaičiui molekulėje nuo dviejų (**7**) iki keturių (**13**) fiksuojamas žymus  $I_p$  skaitinės vertės pokytis (**7** – 4,77 eV, **13** – 5,28 eV). Tokia pati karbazolilo fragmentų įtaka stebima lyginant antros grupės junginių (**10–12**) ir medžiagos **14** jonizacijos potencialų vertes. Tačiau pastebėta, jog karbazolilo chromoforų skaičiui padidėjus iki aštuonių (**14**) jonizacijos potencialas sumažėja junginių **12** atžvilgiu.

Iš gautų jonizacijos potencialų rezultatų galima teigti, jog karbazolilo fragmentai jonizacijos potencialą žemina, o ilgos alkilinės grandinės ir konjunguoti pakaitai, išskyrus medžiagą **14**, oksidacijos potencialo skaitines vertes didina.

Yra žinoma, jog STM bus efektyvi SE, kuomet jos krūvininkų kryptingas judėjimas yra  $10^{-2}$ – $10^{-3}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  intervale. Norint išsiaiškinti, ar medžiagos efektyviai veiks perovskitiniuose SE, atlikti tikslinių junginių dreifinių judrių matavimai. Analizės rezultatai pateikti 3.3 lentelėje.

Analizuojant pirmos junginių grupės (**7–9**) rezultatus stebima, jog prijungus propilo pakaitą į molekulę (**8**) fiksuojamas didžiausias krūvininkų dreifinis judris. Alkilinės grandinės ilginimo ir konjunguotų pakaitų dydžio bei skaičiaus teigiamos įtakos nebelieka.

**3.3 lentelė.** Tikslinių medžiagų (**7–14**) fotoelektrinių savybių rezultatai

Junginys	$I_p$ , eV	$\mu(E = 0)$ , $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	$\mu(E = 6,4 \cdot 10^5 \text{ V/cm})$ , $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
<b>7</b>	4,77	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
<b>8</b>	4,88	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$
<b>9</b>	5,06	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$ [a]
<b>10</b>	4,72	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
<b>11</b>	4,74	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
<b>12</b>	4,96	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$ [a]
<b>13</b>	5,28	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
<b>14</b>	4,90	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$

[a]  $E=1 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ .

Grynų junginių **10–14** bandinių sluoksnių palieti ant plokštelių nepavyko. Norint gauti patvaresnius sluoksnius bandiniai buvo maišomi su priedais. Iš gautų mišinių matavimų rezultatų grynų medžiagų **10–14** dreifiniai judriai skaičiuoti pagal formulę (1):

$$R = \sqrt[3]{\frac{M}{N_A \delta} \cdot \frac{m_{TM} + m_{PM}}{m_{TM}}} \quad (1)$$

čia  $M$  = tikslinių junginių molinė masė;  $m_{TM}$  ir  $m_{PM}$  yra tikslinės medžiagos ir priedo masės;  $\delta=1,2 \text{ g/cm}^3$  – plėvelės tankis;  $N_A$  – Avogadro skaičius.

Iš antros junginių grupės **10–12** rezultatų matoma, jog prijungus ilgesnes sočias alkilines grandines krūvininkų dreifinio judrio skaitinės vertės stipriuose laukuose mažėja, o konjunguoti pakaitai taip pat nedaro teigiamos įtakos kryptingam skylių judėjimo greičiui.

Lyginant spirobifluorenų klasės junginius **13** ir **14** nustatyta, jog papildomi karbazolilo pakaitai tiek silpnuose, tiek stipriuose laukuose krūvininkų dreifinio judrio skaitines vertes didina.

Terminių savybių duomenys patvirtina visų junginių aukštą terminį stabilumą bei tinkamas stiklėjimo temperatūras, išskyrus junginį **9**. Tiriant jonizacijos potencialą pastebėta, jog didesni alkiliniai pakaitai didina jonizacijos potencialą, kai tuo tarpu alkilinės grandinės ilgio teigiamos įtakos dreifinio judrio skaitinėms vertėms, išskyrus junginį **8**, neužfiksuota. Apibendrinant medžiagų termines ir

fotoelektrines savybes galima teigti, kad visi nauji tiksliniai junginiai **7–14** gali būti panaudoti perovskitinių SE gamyboje.

## Išvados

1. Iš  $^1\text{H}$  BMR ir  $^{13}\text{C}$  BMR duomenų nustatyta, jog susintetinti tarpiniai **1–6** ir tiksliniai **7–14** junginiai, turintys karbazolilo ir fluorenilo fragmentus.
2. UV/RŠ bei FL duomenimis nustatyta, kad:
  - 2.1 ilgesnė alkilinė grandinė ir papildomi karbazolilo pakaitai absorbcijos maksimumus slenka batochromiškai;
  - 2.2 spirobifluorenų klasės junginiai **13** ir **14** pasižymi intensyvesne absorbcija, nei jų pirmos **7–9** ar antros **10–12** grupių analogai;
  - 2.3 2-etilheksilpakaitai ir karbazolilo pakaitai paslenka emisijos maksimumą batochromiškai;
  - 2.4 lyginant pirmos klasės junginius **7–9** ir spiro klasės junginį **13**, pastarojo fluorescencijos maksimumas nežymiai slenkasi batochromiškai medžiagų **7** ir **8** atžvilgiu. Hipsochrominis poslinkis stebimas lyginant antros klasės medžiagą **12** su spiro klasės junginiu **17**.
3. Iš terminių savybių nustatyta, jog:
  - 3.1 tiksliniai junginiai **7–14** pasižymi aukštu terminiu patvarumu (didesniu nei  $400\text{ }^\circ\text{C}$ );
  - 3.2 papildomi karbazolilo pakaitai didina terminio patvarumo temperatūrą (**7**  $452,3\text{ }^\circ\text{C}$ , **10**  $490,4\text{ }^\circ\text{C}$ ). Lyginant antrą junginių grupę **10–12** ir medžiagą **14**, stebimas teigiamas papildomos konjuguotos sistemos efektas (**10**  $490,4\text{ }^\circ\text{C}$ , **11**  $460,9\text{ }^\circ\text{C}$ , **14**  $512,2\text{ }^\circ\text{C}$ ). Alkiliniai pakaitai teigiamos įtakos terminio patvarumo temperatūrai nedaro;
  - 3.3 esant papildomiems karbazolilo chromoforams molekulėje molekulinio stiklo susidarymo temperatūra didėja (**7**  $147,4\text{ }^\circ\text{C}$ , **10**  $196,2\text{ }^\circ\text{C}$ ), išskyrus junginį **14** ( $138,9\text{ }^\circ\text{C}$ ). Prijungus papildomą konjuguotą sistemą pirmos junginių **7–9** grupės atžvilgiu stebima teigiama įtaka  $T_{\text{st}}$  vertei (**7–9**  $147,4\text{ }^\circ\text{C} - 76,7\text{ }^\circ\text{C}$ , **13**  $168,7\text{ }^\circ\text{C}$ ). Ilgesni alkiliniai pakaitai žemina  $T_{\text{st}}$  ;
  - 3.4 visos medžiagos, išskyrus junginį **9**, kurio stiklėjimo temperatūra yra žema ( $76,7\text{ }^\circ\text{C}$ ), gali būti panaudoti perovskitinių SE gamyboje.
4. Iš fotoelektrinių tikslinių junginių **7–14** duomenų nustatyta, kad:
  - 4.1 alkilinės grandinės ilginimas didina jonizacijos potencialo ( $I_p$ ) vertes (**7**  $4,77\text{ eV}$ , **8**  $4,88\text{ eV}$ , **9**  $5,06\text{ eV}$ , **10**  $4,72\text{ eV}$ , **11**  $4,74\text{ eV}$ , **12**  $-4,96\text{ eV}$ );
  - 4.2 jonizacijos potencialo ( $I_p$ ) skaitinė vertė mažėja prijungus daugiau karbazolilo chromoforų (**7**  $-4,77\text{ eV}$ , **10**  $-4,72\text{ eV}$ );
  - 4.3 pirmoje junginių **7–9** grupėje prijungus papildomą konjuguotą sistemą stebimas jonizacijos potencialo didėjimas (**7–9**  $4,77-5,06\text{ eV}$ , **13**  $5,28\text{ eV}$ ). Antros grupės junginio **12** atveju papildoma konjuguota sistema  $I_p$  vertę sumažina (**12**  $4,96\text{ eV}$ , **14**  $4,90\text{ eV}$ ). Manoma, jog antros grupės atveju molekulės yra labiau suvaržytos, kas daro įtaka oksidacijos potencialo sumažėjimui;
  - 4.4 lyginant spirobifluorenų klasės junginius **13** ir **14** matoma teigiama karbazolilo pakaitų įtaka deifiniam judriui ( $\mu$ ) (**13**  $3,1 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , **14**  $1,1 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ );
  - 4.5 visų tikslinių junginių dreifiniai judriai yra tinkami, norint junginius panaudoti kaip skyles transportuojančias medžiagas SE.

## Literatūros sąrašas

1. GREEN, M. A., E. D., DUNLOP, J., HOHL-EBINGER, M., YOSHITA, N., KOPIDAKIS, A. W. Y., HO-BAILLIE. Solar cell efficiency tables (Version 55). *Prog Photovolt Res Appl* [interaktyvus]. 2020, 28, 3–15 [žiūrėta 2020-02-29]. Prieiga per doi: 10.1002/pip.3228.
2. MALI, S., S., HONG, CHANG, KOOK. p–i–n/n–i–p type planar hybrid structure of highly efficient perovskite solar cells towards improved air stability: synthetic strategies and the role of p–type hole transport layer (HTL) and n–type electron transport layer (ETL) metal oxides. *Nanoscale* [interaktyvus]. 2016, 8, 10528–10540 [žiūrėta 2020-03-25]. Prieiga per doi: 10.1039/C6NR02276F.
3. CHAPIN, D. M., C. S., FULLER, G. L., PEARSON. A New Silicon p–n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics* [interaktyvus]. 1954, 25, 676–677 [žiūrėta 2020-02-20]. Prieiga per doi: 10.1063/1.1721711.
4. SAWICKA-CHUDY, P., M., SIBIŃSKI, E., RYBAK-WILUSZ, M., CHOLEWA, G., WISZ, R., YAVORSKYI. Review of the development of copper oxides with titanium dioxide thin–film solar cells. *AIP Advances* [interaktyvus]. 2020, 10, 010701, 1–15 [žiūrėta 2020-02-29]. Prieiga per doi: 10.1063/1.5125433.
5. KALOGIROU, SOTERIS, A. Chapter nine – Photovoltaic Systems. Iš *Solar Energy Engineering*. Amsterdamas: Elsevier, 2009, pp. 469–519. ISBN: 978–0–12–374501–9. Prieiga per doi: 10.1016/B978–0–12–374501–9.00009–1.
6. BAYOD-RÚJULA, A., ANGEL. Solar photovoltaics (PV). Iš *Solar Hydrogen Production*. Amsterdamas: Elsevier, 2019. ISBN 978–0–12–814853–2. Prieiga per doi: 10.1016/B978–0–12–814853–2.00008–4.
7. SØRENSEN, BENT. The energy conversion processes. Iš: *Renewable Energy (Fifth Edition)*. Amsterdamas: Elsevier, 2017. ISBN 978–0–12–804567–1. Prieiga per doi: 10.1016/B978–0–12–804567–1.00004–9.
8. BROOKS, ADRIA, E. Chapter 18 Solar Energy: Photovoltaics. Iš *Future Energy*. Amsterdamas: Elsevier, 2014, pp. 383–404. ISBN 978–0–08–099424–6. Prieiga per doi: 10.1016/B978–0–08–099424–6.00018–1.
9. SHARMA, S. K., K., ALI. (sud.). *Solar Cell: From Materials to Device Technology*. Šveicarija: Springer, 2020. ISBN 978–3–030–36353–6. Prieiga per doi: 10.1007/978–3–030–36354–3.
10. SHARMA, S., K.K., JAIN, A, SHARMA. Solar Cells: In Research and Applications – A Review. *Materials Sciences and Applications* [interaktyvus]. 2015, 6, 1145–1155 [žiūrėta 2020-03-01]. Prieiga per doi: 10.4236/msa.2015.612113.
11. LEE, TAESOO, D., EBONG, U., ABASIFREKE. A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. 2016, 70, 1286–1297 [žiūrėta 2020-03-02]. Prieiga per doi: 10.1016/j.rser.2016.12.028.
12. PARISI, ANTONINO, PERNICE, RICCARDO, ROCCA, VINCENZO, CURCIO, LUCIANO, STIVALA, SALVATORE ir kt. Graded Carrier Concentration Absorber Profile for High Efficiency CIGS Solar Cells. *International Journal of Photoenergy* [interaktyvus]. 2015, 1–9 [žiūrėta 2020-03-04]. Prieiga per doi: 10.1155/2015/410549.
13. RIGHINI, GIANCARLO, ENRICH, FRANCESCO, C. Solar cell's evolution and perspectives: a short review. *Solar Cells and Light Management* [interaktyvus]. 2020, 1–32 [žiūrėta 2020-03-02]. Prieiga per doi: 10.1016/B978–0–08–102762–2.00001–X.



14. YEH, NAICHIA, PULIN, YEH. Organic solar cells: Their developments and potentials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. 2013, 21, 421–431 [žiūrėta 2020-03-04]. Prieiga per doi: 10.1016/j.rser.2012.12.046.
15. RAGOUSI, MARIA-ELENI, TOMÁS, TORRES. New generation solar cells: concepts, trends and perspectives. *Chem. Commun.* [interaktyvus], 2015, 51, 3957–3972 [žiūrėta 2020-03-01]. Prieiga per doi: 10.1039/C4CC09888A.
16. PANDIKUMAR, ALAGARSAMY, SU-PEI, LIM, SUBRAMANIAM, JAYABAL, NAY, HUANG, LIM, MING, NGEE, HONG, RAMASAMY, RAMARAJ. Titania@gold plasmonic nanoarchitectures: An ideal photoanode for dye–sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. 2016, 60, 408–420 [žiūrėta 2020-03-05]. Prieiga per doi: 10.1016/j.rser.2016.01.107.
17. ALBERO, JOSEP, JOHN, N., CLIFFORD, EMILIO, PALOMARES. Quantum dot based molecular solar cells. *Coordination Chemistry Reviews* [interaktyvus]. 2014, 263–264, 53–64 [žiūrėta 2020-03-05]. Prieiga per doi: 10.1016/j.ccr.2013.07.005.
18. Organic Solar Cell (OPV) Materials In Tokio Chemical Industry [žiūrėta 2020-03-06]. Prieiga per internetą: [https://www.tcichemicals.com/eshop/en/tw/category\\_index/12802/](https://www.tcichemicals.com/eshop/en/tw/category_index/12802/).
19. WERNER, JÉRÉMIE, BJOERN, NIESEN, CHRISTOPHE, BALLIF. Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells: Marriage of Convenience or True Love Story? – An Overview. *Adv. Mater. Interfaces* [interaktyvus]. 2018, 5, 1–19 [žiūrėta 2020-03-06]. Prieiga per doi: 10.1002/admi.201700731.
20. WANG, RUI, MUHAMMAD, MUJAHID, DUAN, YU, WANG, ZHAO-KUI, XUE, JINGJING, YANG, YANG. A Review of Perovskites Solar Cell Stability. *Advanced Functional Materials* [interaktyvus]. 2019, 29, 1–25 [žiūrėta 2020-03-17]. Prieiga per doi: 10.1002/adfm.201808843.
21. TONUI, PATRICK, SAHEED, O., OSENI, GAURAV, SHARMA, YAN, QINGFENQ, MOLA, GENENE, TESSEMA. Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. 2018, 91, 1025–1044 [žiūrėta 2020-03-17]. Prieiga per doi: 10.1016/j.rser.2018.04.069.
22. CALIÓ, LAURA, SAMRANA, KAZIM, MICHAEL, GRÄTZEL, SHAHZADA, AHMAD. Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* [interaktyvus]. 2016, 55, 14522–14545 [žiūrėta 2020-03-18]. Prieiga per doi: 10.1002/anie.201601757.
23. LIM, ENG, YAP, LIANG, CHIN, CHI, MOHAMMAD, JUMALI, HAFIZUDDIN, HJ, TERIDI, MOHD, ASRI, MAT, TEH, CHIN, HOONG. A Mini Review: Can Graphene Be a Novel Material for Perovskite Solar Cell Applications? *Nano-Micro Lett.* [interaktyvus]. 2018, 10, 1–12 [žiūrėta 2020-03-18]. Prieiga per doi: 10.1007/s40820–017–0182–0.
24. ABATE, ANTONIO, JUAN-PABLO, CORREA-BAENA, MICHAEL, SALIBA, MOHD, SU'AIT, BELLA, FEDERICO, SUKOR. Perovskite Solar Cells: From the Laboratory to the Assembly Line. *Chem. Eur. J.* [interaktyvus]. 2017, 23, 1–19 [žiūrėta 2020-03-19]. Prieiga per doi: 10.1002/chem.201704507.
25. HABIBI, MEHRAN, FATEMEH, ZABIHI, MOHAMMAD, AHMADIAN-YAZDI, ESLAMIAN, MORTEZA, REZA. Progress in emerging solution–processed thin film solar cells – Part II: Perovskite solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. 2016, 62, 1012–1031 [žiūrėta 2020-03-19]. Prieiga per doi: 10.1016/j.rser.2016.05.042.

26. ZUO, CHUANTIAN, HENK, J., BOLINK, HAN, HONGWEI, HUANG, JINSONG, CAHEN, DAVID, DING, LIMING. Advances in Perovskite Solar Cells. *Adv. Sci.* [interaktyvus]. 2016, 3, 1–16 [žiūrėta 2020-03-20]. Prieiga per doi: 10.1002/advs.201500324.
27. SALHI, B., Y., S., WUDIL, M., K., HOSSAIN, A., AL-AHMED, AL-SULAIMAN, F.A. Review of recent developments and persistent challenges in stability of perovskite solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. 2018, 90, 210–222 [žiūrėta 2020-03-20]. Prieiga per doi: 10.1016/j.rser.2018.03.058.
28. IM, JEONG-HYEOK, CHANG-RYUL LEE, JIN-WOOK, LEE, SANG-WON, PARK, NAM-GYU, PARK. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale* [interaktyvus]. 2011, 3, 4088–4093 [žiūrėta 2020-03-25]. Prieiga per doi: 10.1039/C1NR10867K.
29. SINGH, SURYA, NAGARJUNA, P., PRAKASH. Organometal halide perovskites as useful materials in sensitized solar cells. *Dalton Trans.* [interaktyvus]. 2014, 43, 5247–5251 [žiūrėta 2020-03-25]. Prieiga per doi: 10.1039/C3DT53503G.
30. LI, ZHEN, TALYSA, R., KLEIN, KIM, DONG, HOE, MENGJIN, YANG, JOSEPH, J., BERRY, ir kt. Scalable fabrication of perovskite solar cells. *Nature Reviews Materials* [interaktyvus]. 2018, 3, 1–20 [žiūrėta 2020-03-21]. Prieiga per doi: 10.1038/natrevmats.2018.17.
31. CORREA-BAENA, JUAN-PABLO, ANTONIO, ABATE, MICHAEL, SALIBA, WOLFGANG, TRESS, T., JESPER, JACOBSSON, T., MICHAEL, GRÄTZEL, ANDERS, HAGFELDT. The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* [interaktyvus]. 2017, 10, 710–727 [žiūrėta 2020-03-21]. Prieiga per doi: 10.1039/C6EE03397K.
32. SHAO, JIANG-YANG, YANG, NING, GUO, WANG, CUI, BIN-BIN, CHEN, QI, YU-WU, ZHONG. Introducing fluorene into organic hole transport materials to improve mobility and photovoltage for perovskite solar cells. *Chem. Commun.* [interaktyvus]. 2019, 55, 13406–13409 [žiūrėta 2020-03-24]. Prieiga per doi: 10.1039/c9cc06155j.
33. ZHANG, DONGYANG, WU, TAI, XU, PENG, OU, YANGMEI, SUN, ANXIN, ir kt. Importance of Terminated Groups in 9,9-bis(4-methoxyphenyl)substituted Fluorene-based Hole Transport Materials for Highly Efficient Organic-inorganic Hybrid and All-inorganic Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A.* [interaktyvus]. 2013, 1–7 [žiūrėta 2020-03-25]. Prieiga per doi: 10.1039/C9TA01452G.
34. CHEN, WANGCHAO, YANG, HANHAN, GUO, FULING, SHI, CHENGWU, SUN, XUN, ir kt. Simply designed nonspiro fluorene-based hole-transporting materials for high performance perovskite solar cells. *Synthetic Metals* [interaktyvus]. 2019, 250, 42–48 [žiūrėta 2020-03-25]. Prieiga per doi: 10.1016/j.synthmet.2019.02.011.
35. LI, MAOHUI, MA, SHUANG, MATEEN, MUHAMMAD, LIU, XUEPENG, DING, YONG, ir kt. Facile donor (D)- $\pi$ -D triphenylamine-based hole transporting materials with different  $\pi$ -linker for perovskite solar cells. *Solar Energy* [interaktyvus]. 2020, 195, 618–625 [žiūrėta 2020-03-24]. Prieiga per doi: 10.1016/j.solener.2019.11.071.
36. SHEIBANIA, ESMAEIL, MINA, AMINIB, MAHSA, HEYDARIC, HOSEIN, AHANGARA, REZA, KESHAVARZIB, ir kt. Hole transport material based on modified N-annulated perylene for efficient and stable perovskite solar cells. *Solar Energy* [interaktyvus]. 2019, 194, 279–285 [žiūrėta 2020-03-23]. Prieiga per doi: 10.1016/j.solener.2019.10.080.
37. LIU, XUEPENG, MA, SHUANG, MATEEN, MUHAMMAD, SHI, PENGJU, LIU, CHENG, ir kt. Molecular Engineering of Simple Carbazole-Arylamine Hole-Transport Materials for Perovskite

- Solar Cells. *Sustainable Energy & Fuels* [interaktyvus]. 2020, 1–18 [žiūrėta 2020-03-25]. Prieiga per doi: 10.1039/C9SE01242G.
38. AL-ZOHBI, FATIMA, JOUANE, YOUSSEF, SAFIA, BENHATTAB, JÉRÔME, FAURE-VINCENT, FRANÇOIS, TRAN-VAN, ir kt. Simple carbazole-based hole transporting materials with fused benzene rings substituents for efficient perovskite solar cell. *New J. Chem.* [interaktyvus]. 2019, 1–6 [žiūrėta 2020-03-25]. Prieiga per doi: 10.1039/C9NJ03089A.
39. MAGOMEDOV, ARTIOM, SANGHYUN, PAEK, PAUL, GRATIA, ERNESTAS, KASPARAVICIUS, MARYTE, DASKEVICIENE, ir kt. Diphenylamine-Substituted Carbazole-Based Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells: Influence of Isomeric Derivatives. *Adv. Funct. Mater.* [interaktyvus]. 2018, 28, 1–13 [žiūrėta 2020-03-25]. Prieiga per doi: 10.1002/adfm.201704351.
40. LI, MENGYUAN, WU, JINHUA, WANG, GUOGUO, WU, BINGXUE, SUN, ZHE, ir kt. The donor-dependent methoxy effects on the performance of hole-transporting materials for perovskite solar cells. *Journal of Energy Chemistry* [interaktyvus]. 2019, 1–26 [žiūrėta 2020-03-25]. Prieiga per doi: 10.1016/j.jechem.2019.11.017.
41. SCHLOEMER, T. H., T. S., GEHAN, J. A., CHRISTIANS ir kt. Thermally Stable Perovskite Solar Cells by Systematic Molecular Design of the Hole-Transport Layer. *ACS Energy Lett.* [interaktyvus]. 2019, 4, 473–482 [žiūrėta 2020-02-12]. Prieiga per doi: 10.1021/acseenergylett.8b02431.
42. ENRIQUEZ-CABRERA, ALEJANDRO, PASCAL, GEORGES, LACROIX, ISABELLE, SASAKI, ir kt. Comparison of Carbazole and Fluorene Donating Effects on the Two-Photon Absorption and Nitric Oxide Photorelease Capabilities of a Ruthenium-Nitrosyl Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* [interaktyvus]. 2018, 531–543 [žiūrėta 2020-02-13]. Prieiga per doi: 10.1002/ejic.201700895.
43. GUPTA, S., T., CHOUDHURY, E. DMOCHOWSKA ir kt. Crystal structure and mesogenic behaviour of a new fluorene derivative: 9,9-dimethyl-2,7-bis(4-pentylphenyl)-9H-fluorene. *Acta Cryst.* [interaktyvus]. 2019, 75, 1459–1464 [žiūrėta 2020-02-13]. Prieiga per doi: 10.1107/S2053229619013007.
44. LIU, YU-YU, LIN, JIN-YI, BO, YI-FAN ir kt. Synthesis and Crystal Structure of Highly Strained [4]Cyclofluorene: Green-Emitting Fluorophore. *Org. Lett.* [interaktyvus]. 2016, 18, 172–175 [žiūrėta 2020-02-13]. Prieiga per doi: 10.1021/acs.orglett.5b03038.
45. HUANG, YI-BING, CUI, YU, ZENG, LIU-FANG ir kt. Synthesis, optical, and electrochemical properties of 4-fluorophenyl end-capped oligofluorenes. *Journal of Fluorine Chemistry.* [interaktyvus]. 2015, 178, 195–201 [žiūrėta 2020-02-13]. Prieiga per doi: 10.1016/j.jfluchem.2015.07.027.
46. BUIKA, GINTARAS, VYTAUTAS, GETAUTIS, VYTAS, MARTYNAITIS, KĘSTUTIS, RUTKAUSKAS. *ORGANINIŲ JUNGINIŲ SPEKTROSKOPIJA: Vadovėlis*. Kaunas: Vitae Litera, 2007. ISBN 978–9955–686–31–6.
47. PALIULIS, OSVALDAS. *Teigiamus krūvininkus transportuojančių mažamolekulių stiklų – 9-alkilkarbazol-3,6-diilų, N,N,N',N'-tetrapakeistų fenilendiaminų bei hidrazono dimerų sintezė ir savybės: daktaro disertacija*. Kauno technologijos universitetas, 2001.

48. KLIMAVIČIŪTĖ, RIMA ir VYTAUTAS, GETAUTIS. *TAIKOMOSIOS DAŽŲ CHEMIJOS PAGRINDAI: Mokomoji knyga*. Vilnius: Vilniaus pedagoginis universitetas, 2008. ISBN 978–9955–20–317–9.

## **Padėka**

**prof. Vytautui Getaučiui** ir **vyr. m. d. Marytei Daškevičienei** už pasitikėjimą, konsultacijas, pagalbą tiek rašant darbą, tiek atliekant eksperimentus, palaikymą, motyvacijos suteikimą ir gerą atmosferą darbo vietoje;

**prof. V. Martynaičiui** už konsultacijas ir pagalbą rašant baigiamąjį darbą;

**doc. Tadui Malinauskui** ir **dokt. Matui Steponaičiui** už cheminės anglų kalbos konsultacijas bei pagalbą rašant baigiamąjį darbą;

**dokt. Ernestui Kasparavičiui** ir **Šarūnei Daškevičiūtei** už pagalbą atliekant UV/RŠ ir FL tyrimus ir gerą atmosferą darbo vietoje;

**m. d. L. Pečiulytei** ir **dr. P. Danilovui** už atliktus DSK ir TGA matavimus;

**dokt. E. Kamarauskui** ir **doc. V. Jankauskui** už atliktus fotoelektrinius medžiagų tyrimus;

**vyr. tech. D. Rosliuk** už atliktus IR tyrimus;

**j. m. d. Gretai Ragaitei** už atliktus BMR tyrimus;

**vyres. inž. dr. Bronei Baivarnienei** už atliktus cheminės analizės tyrimus.