



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Organinių metalo kompleksinių prekursorių bei puslaidininkių sintezė ir tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Mantas Marčinskas

Projekto autorius

doc. dr. Tadas Malinauskas

Vadovas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Organinių metalo kompleksinių prekursorių bei puslaidininkių sintezė ir tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji chemija (6211CX014)

Mantas Marčinskas

Projekto autorius

doc. dr. Tadas Malinauskas

Vadovas

v. m. d. dr. Jūratė Simokaitienė

Recenzentė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Mantas Marčinskas

Baigiamojo projekto pavadinimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Manto Marčinsko, baigiamasis projektas tema „Organinių metalo kompleksinių prekursorių bei puslaidininkių 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)

Marčinskas, Mantas. Organinių metalo kompleksinių prekursorių bei puslaidininkių sintezė ir tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Tadas Malinauskas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): chemija, fiziniai mokslai.

Reikšminiai žodžiai: perovskitiniai saulės elementai, puslaidininkiai, metalo kompleksiniai junginiai, prekursoriai, CuSCN.

Kaunas, 2020. 75 p.

Santrauka

Sparčiai senkantys iškastinio kuro išteklių yra svarbi problema, kuriai spręsti pasitelkiamos atsinaujinančios energijos technologijos. Viena iš jų – fotovoltinės sistemos, kurios saulės išspinduliuotą energiją paverčia elektros energija. Šiuo metu, vienais iš perspektyviausių fotovoltinių įrenginių yra laikomi perovskitiniai saulės elementai, kurių energijos konvertavimo efektyvumas per trumpą laiką buvo padidintas nuo 3,2 % iki 25,2 %. Geriems našumo rezultatams pasiekti neretai yra naudojami legirantai, gerinantys teigiamus krūvininkus transportuojančių junginių laidumą. Vis dėlto, didelė dalis legiravimui naudojamų medžiagų skatina įrenginio degradaciją, todėl perovskitiniai saulės elementai nepasižymi ilgaamžiškumu. Šio darbo tikslas – susintetinti naujus organinius metalo kompleksinius puslaidininkius bei prekursorius taikomus vario (I) tiocianato sluoksnio formavimui. Siekta metalo kompleksinius puslaidininkius panaudoti kaip legiravimo nereikalaujančias teigiamus krūvininkus transportuojančias medžiagas, taip pagerinant įrenginio ilgaamžiškumą. Sintetinant vario (I) tiocianato prekursorius, bandyta pagerinti pakankamai komplikuotas minėto puslaidininkio sluoksnio formavimo metodikas.

Darbo metu buvo susintetinti trys, Ag, Cu (I) ir Cu (II) katijonus turintys, organiniai metalo kompleksiniai junginiai, bei šešiolika, skirtingus ligandus turinčių, vario (I) tiocianato prekursorių. Ištyrus minėtus junginius, nustatyta, kad metalo kompleksiniai puslaidininkiai pasižymi geru terminiu bei morfologiniu stabilumu, o jų energetiniai lygmenys yra suderinami su kitais, perovskitiniuose saulės elementuose naudojamais, komponentais. Pritaikius minėtus junginius, be papildomo legiravimo buvo pasiekti pakankamai aukšti energijos konvertavimo našumai, kurie viršijo Spiro-OMeTAD efektyvumą. Vertinant ilgalaikį stabilumą, pastebėta, kad įrenginys su Cu (II) kompleksiniu junginiu pasižymi geresniu ilgaamžiškumu nei analogiškas saulės elementas su Spiro-OMeTAD.

Ištyrus vario (I) tiocianato prekursorius bei įvertinus jų tirpumus organiniuose tirpikliuose, nustatyta, kad daugiausia vilčių teikia piridino, imidazolo ir tri-*tret*-butilfosfino ligandus turintys kompleksiniai junginiai. Naudojant minėtus junginius, vario (I) tiocianato sluoksnis gali būti formuojamas tiek invertuotos, tiek neinvertuotos architektūros perovskitiniuose saulės elementuose.

MarčiŃskas, Mantas. Synthesis and Investigation of Organic Metal Complexes as Precursors and Semiconductors. Master's Final Degree Project / assoc. prof. dr. Tadas Malinauskas. Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Chemistry, Physical Sciences.

Keywords: perovskite solar cells, semiconductors, metal complexes, precursors, CuSCN.

Kaunas, 2020. 75 pages.

Summary

Fast depletion of fossil fuels resources is an important problem, which can be solved by developing and employing energy generating technologies reliant on renewable energy sources. One of them – photovoltaic systems, which converts Sun's emitted energy into electricity. Currently, perovskite solar cells are one of the most promising technologies and their power conversion was increased from 3.2 % up to 25.2 % over a short period of time. High efficiency is often achieved using dopants, which increase the conductivity of charge transporting materials. However, most of the compounds suitable for doping tend to accelerate degradation processes, therefore, perovskite solar cells suffer from relatively poor long-term stability. The aim of this work is to synthesize new organic metal complexes as semiconductors applicable in construction of perovskite solar cells and precursors, used for copper (I) thiocyanate layer formation. Metal complex semiconductors were intended to be used as dopant-free hole transporting materials, which would increase stability of the devices, compared with doped ones. Copper (I) thiocyanate precursors were synthesized and studied with the goal of replacing currently used relatively complicated layer formation methods of CuSCN.

In this work three organic metal complexes, containing Ag, Cu (I), Cu (II) cations and sixteen copper (I) thiocyanate precursors, containing different organic ligands, were synthesized. Studies have revealed that all three metal complex semiconductors are thermally and morphologically stable while their energy levels are suitable for application in perovskite solar cells. Using these compounds as dopant-free hole transporting materials, perovskite solar cells demonstrated relatively high efficiencies, which surpassed dopant-free devices using Spiro-OMeTAD as a standard. Moreover, perovskite solar cells based on Cu (II) complex demonstrated improved stability, compared with Spiro-OMeTAD.

Investigation of copper (I) thiocyanate precursors revealed that the most promising precursors were complexes containing different pyridine, imidazole and tri-*tert*-butylphosphine ligands. Applying mentioned compounds, copper (I) thiocyanate layer can be deposited both on inverted and non-inverted perovskite solar cells using DMSO and CHCl₃ as solvents, respectively.

Turinys

Santrumpų sąrašas	7
Įvadas.....	9
1. Literatūros apžvalga	10
1.1. Perovskitas, perovskito struktūra ir savybės	10
1.2. Perovskitiniai ir perovskitiniai dažikliais sensibilizuoti saulės elementai.....	10
1.2.1. Plokščios struktūros perovskitiniai saulės elementai	12
1.2.2. Plokščios invertuotos struktūros perovskitiniai saulės elementai	12
1.3. Skylių transportinės medžiagos, funkcijos ir klasifikacija	13
1.4. Mažamolekulinės organinės skylių transportinės medžiagos.....	14
1.5. Metalų kompleksinės skylių transportinės medžiagos	16
1.6. Neorganinės skylių transportinės medžiagos	19
1.7. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	21
2. Medžiagos ir tyrimų metodai.....	22
2.1. Aparatūra	22
2.2. Medžiagos.....	23
2.3. Eksperimentų aprašymas	26
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	39
3.1. Organiniai metalų kompleksiniai puslaidininkiai.....	39
3.1.1. Sintezė	39
3.1.2. Anijonų poveikis perovskito stabilumui.....	41
3.1.3. Terminės savybės	42
3.1.4. Optinės savybės	44
3.1.5. Fotoelektrinės savybės.....	44
3.1.6. Sluoksnių, suformuotų ant perovskito paviršiaus, savybės bei perovskitinių saulės elementų charakteristikos	45
3.2 Kompleksiniai CuSCN prekursoriai	49
3.2.1. Sintezė	49
3.2.2. Terminės savybės	53
3.2.3. Tirpumo įvertinimas	55
3.2.4. Optinės savybės	56
3.2.5. Suformuotų perovskito ir CuSCN sluoksnių savybės	61
Išvados	66
Literatūros sąrašas	67
Publikacijos	74
Padėkos.....	75

Santrumpų sąrašas

$[(t\text{-Bu})_3\text{PH}]\text{BF}_4$	– tri- <i>tret</i> -butilfosfonio tetrafluorboratas;
$[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{PF}_6]$	– tetrakis(acetonitrilo)vario (I) heksafluorofosfatas;
CDCl_3	– deuteriuotas chloroformas;
c-Si-SC	– kristalinio silicio saulės elementai;
CuSCN	– vario (I) tiocianatas;
Cz	– karbazolas;
DES	– dietilsulfidas;
DMF	– dimetilformamidas;
DMSO	– dimetilsulfoksidas;
DMSO- d_6	– deuteriuotas dimetilsulfoksidas;
dppf	– 1,1'-ferocenodiyl-bis(difenilfosfinas);
DSK	– diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;
FAI	– formamidinio jodidas;
FK 209	– tris[2-(1 <i>H</i> -pirazolo-1-yl)-4- <i>tret</i> -butilpiridino]-kobalto(III)tris[bis(trifluormetilsulfonyl)imidaz];
FTO	– fluoru legiruotas alavo oksidas;
HOMO	– aukščiausia užimta molekulinė orbitalė;
Ht	– heterociklas;
ITO	– indžiu legiruotas alavo oksidas;
LiTFSI	– ličio bis(trifluormetansulfonyl)imidaz;
LUMO	– žemiausia neužimta molekulinė orbitalė;
MABr	– metilamonio bromidas;
NaOt-Bu	– natrio <i>tret</i> -butoksidas;
NBS	– <i>N</i> -bromosukcinimidaz;
NCS	– <i>N</i> -chlorsukcinimidaz;
$\text{P}(t\text{-Bu})_3$	– tri- <i>tret</i> -butilfosfinas;
PCBM	– fenil- C_{61} -butiro rūgšties metilesteris;

PCE	– energijos konvertavimo efektyvumas;
Pd(OAc) ₂	– paladžio (II) acetatas;
Pd(PPh ₃) ₄	– tetrakis(trifenilfosfino)paladis(0);
Pd ₂ (dba) ₃	– tris(dibenzilidenacetono)paladis(0);
Py	– piridinas;
PMMA	– poli(metilmetakrilatas);
KPS	– kompleksinis prekursorius;
PSE	– perovskitiniai saulės elementai;
PVK	– perovskitas;
Spiro-OMeTAD	– 2,2',7,7'-tetrakis(<i>N,N</i> -di- <i>p</i> -metoksifenil-amino)9,9'-spirobifluorenas;
STM	– skylių transportinės medžiagos;
<i>t</i> -BP	– <i>tert</i> -butilpiridinas;
TCO	– skaidrus elektrai laidus oksidas;
T_g	– stiklėjimo temperatūra;
TGA	– termogravimetrinė analizė;
THF	– tetrahidrofuranas;
XPhos Pd G2	– Chloro(2-dicikloheksilfosfino-2',4',6'-triizopropil-1,1'-bifenil)[2-(2'-amino-1,1'-bifenil)]paladis(II).

Įvadas

Populiacijos augimas yra neatsiejamas nuo didėjančių energijos poreikių. Žinant tai, kad iškastinis kuras, kuris šiuo metu yra pagrindinis energijos šaltinis, yra ribotas, vis daugiau dėmesio yra skiriama atsinaujinantiems energijos šaltiniams, iš kurių, vienomis iš perspektyviausių yra laikomos fotovoltinės technologijos [1]. Tarp šių pramonėje dominuojantys įrenginiai yra kristalinio silicio pagrindu gaminami saulės elementai (c-Si-SE), kurie užtikrina ne tik ilgalaikį stabilumą, bet ir aukštus bei patikimus šviesos konvertavimo į energiją efektyvumus. Taip pat, Si-SE gamybos technologijos yra puikiai žinomos, o pagrindinis elementas silicis yra vienas iš labiausiai paplitusių elementų žemės plutoje [2]. Vis dėlto, šių fotovoltinių įrenginių gamybos išlaidos yra pakankamai didelės, todėl Si-SE gauta energija viršija iškastinio kuro kainą [3].

Kaip viena iš alternatyvų Si-SE gali būti laikomi perovskitiniai saulės elementai (PSE), kurių plėtra vyksta ypač sparčiai dėl per trumpą laiką išaugusių energijos konversijos efektyvumų, siekiančių net 25,2 % [4]. Kita vertus, susiduriama su nepageidaujamomis ilgalaikio stabilumo problemomis, kurios yra viena iš pagrindinių kliūčių siekiant komercializuoti naują technologiją. Šios problemos yra glaudžiai susijusios su vieno iš pagrindinių PSE komponentų – skylių transportinės medžiagos (STM) trūkumais. Vienos populiariausių STM yra organiniai puslaidininkiai, kurių laidumas neretai yra pakankamai mažas. Laidumo problemos išsprendžiamos papildomai naudojant pagalbines minėtą parametą gerinančias medžiagas – legirantus. Vis dėlto, šie priedai yra vienas iš pagrindinių faktorių, lemiančių stabilumo problemas, todėl vis daugiau tyrimų yra atliekama norint visiškai atsisakyti legirantų naudojimo [5].

Vis daugiau susidomėjimo kelia metalų kompleksiniai junginiai bei neorganiniai puslaidininkiai, kurie gali atlikti STM vaidmenį PSE. Lyginant su organiniais analogais, minėtų medžiagų sintezė neretai yra gerokai paprastesnė bei pigesnė, o efektyviam jų funkcionavimui įrenginiuose nėra būtina naudoti legirantus [6]. Nepaisant to, PSE srityje metalų kompleksiniai junginiai nėra plačiai ištirti, o dauguma neorganinių puslaidininkių pasižymi ribotu pritaikomumu dėl blogo tirpumo organiniuose tirpikliuose ir sąlyginai aukštų temperatūrų, reikalingų sluoksniams formuoti. Todėl metalų kompleksinių junginių taikymas vietoje įprastinių STM bei neorganinių puslaidininkių tirpumo problemų sprendimas yra aktualios temos PSE tyrimų srityje.

Darbo tikslas – susintetinti naujus organinius metalų kompleksinius puslaidininkius ir CuSCN prekursorius bei ištirti gautų junginių savybes.

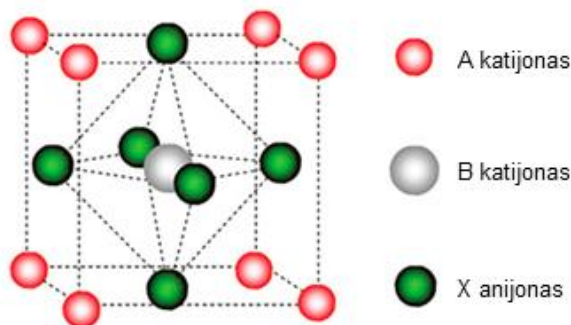
Darbo uždaviniai:

- susintetinti metalų kompleksinius junginius naudojant karbazolo centrinį fragmentą turintį ligandą;
- susintetinti metalų kompleksinius junginius taikomus kaip prekursorius CuSCN sluoksnio formavimui;
- ištirti gautų junginių termines, optines bei fotofizikines savybes;
- ištirti gautų junginių veiksmingumą perovskitiniuose saulės elementuose;
- įvertinti CuSCN prekursorių tinkamumą CuSCN sluoksnio formavimui.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Perovskitas, perovskito struktūra ir savybės

Specifine kristalinės gardelės sandara pasižymintios medžiagos, kurių struktūra išreiškiama bendra formule ABX_3 , yra vadinamos perovskitais. Šioje struktūroje (žr. 1.1 pav.) išsidėstę A tipo anijonai suformuoja idealaus kubo erdvę, kurioje talpinamas iš X anijonų sudarytas oktaedras, savo viduje stabilizuojantis B tipo katijoną [7].



1.1 pav. Perovskito kristalinės gardelės struktūra [8]

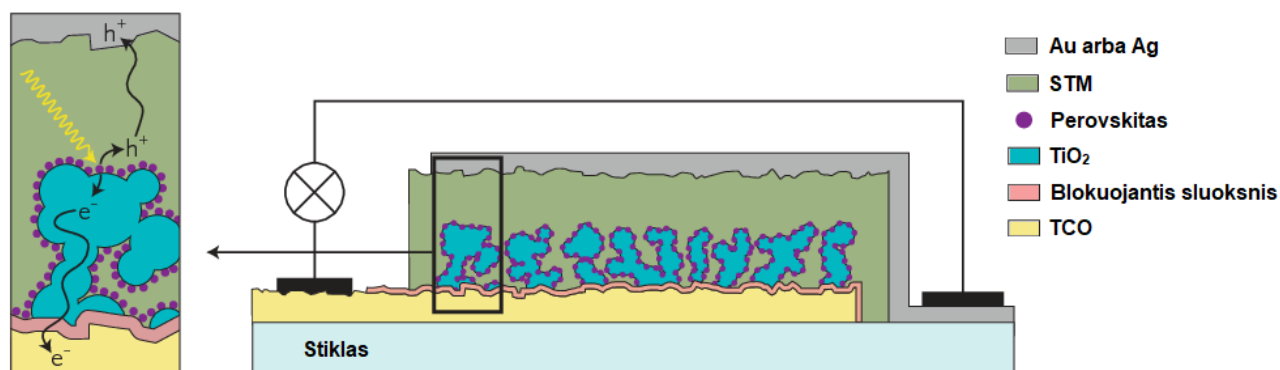
Atradus pirmąjį, perovskito struktūra pasižymintį mineralą $CaTiO_3$, jam būdinga kristalinė gardelė nustatyta ir kituose metalų oksiduose, tokiuose kaip: $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $SrTiO_3$ ar $BiFeO_3$, kurių struktūra gali būti išreiškiama formule ABO_3 . Dauguma šių oksidų pasižymėjo feroelektrinėmis, pjezoelektrinėmis, dielektrinėmis bei piroelektrinėmis savybėmis ir buvo pritaikyti atitinkamose srityse. Vis dėlto, ABO_3 struktūros junginiai nėra geri puslaidininkiai, todėl jų pritaikomumas fotovoltiniuose įrenginiuose yra sunkiai įgyvendinamas. Pakeitus deguonies atomus halogenidais ($X = Cl^-, Br^-, I^-$) pastebėta, kad tokios medžiagos pasižymi pageidautinomis puslaidininkinėmis savybėmis [8–10].

Perovskitų halogenidai, kurių struktūroje yra vienvalečiai Cs, metilamonio ar formamidinio katijonai (A komponentas) bei divalečiai metalai – Ge, Pb ar Sn (B komponentas), visai neseniai buvo pristatyti kaip perspektyvi puslaidininkių klasė [11]. Šių medžiagų sintezė nėra sudėtinga, o sluoksniai ant substratų gali būti padengiami įvairiais metodais: sukamojo liejimo, purškiamojo dengimo, ultragarsinio purškimo, cheminio nusodinimo iš garų fazės, spausdinimo bei kitais [12–14]. Perovskitai pasižymi išskirtinėmis savybėmis: absorbuoja šviesą plačiame spektro diapozone, pasižymi tolerancija sluoksnio defektams, dėl joninės struktūros jų laidumas yra pakankamai aukštas, o juostų tarpas E_g yra optimalus fotovoltiniams įrenginiams konstruoti. Dėl visų prieš tai išvardintų priežasčių perovskitai pradėti tyrinėti kaip šviesą absorbuojantis ir krūvininkus generuojantis komponentas saulės elementų gamybai [15–18].

1.2. Perovskitiniai ir perovskitiniai dažikliais sensibilizuoti saulės elementai

Vieni pirmųjų bei plačiausiai ištirtų puslaidininkinių perovskitų – metilamonio švino jodidas ($CH_3NH_3PbI_3$) bei metilamonio švino bromidas ($CH_3NH_3PbBr_3$) buvo pritaikyti kaip šviesą absorbuojantis komponentas PSE pradininkais laikomuose dažikliais sensibilizuotuose saulės elementuose (DSSE). Tokių įrenginių energijos konversijos efektyvumas (PCE) nebuvo aukštas ir siekė atitinkamai 3,8 % bei 2,6 % [19,20]. Minėtuose saulės elementuose pritaikius Spiro-OMeTAD

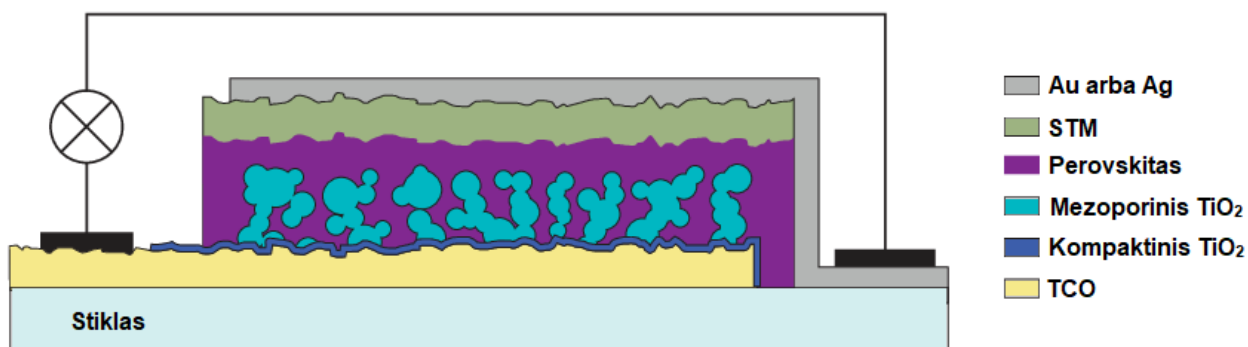
(žr. 1.2 pav.), kaip kietos būsenos STM vietoje skystojo elektrolito, PCE buvo padidintas iki 9,7 %. Taip pat, tai leido gerokai pagerinti įrenginio stabilumą, nes skystas elektrolitas yra linkęs dalyvauti nepageidaujamuose korozijos procesuose, arba, esant inkapsuliavimo pažeidimams, paprasčiausiai išbėgti saulės elementui tampant nefunkcionaliu [21].



1.2 pav. Perovskitinio DSSE struktūra [22]

Prieš tai pavaizduotoje saulės elemento struktūroje perovskito nanodalelės sugeria saulės šviesą ir fotogeneruoja teigiamus ir neigiamus krūvininkus. Mezoporinis TiO_2 sluoksnis atlieka elektronų ekstrakcijos bei jų transportavimo link skaidraus ir elektrai laidaus oksidų karkaso (elektrodo) funkciją. STM sluoksniui transportuojant teigiamus krūvininkus (skyles) link atitinkamo elektrodo bei esant uždarai elektros grandinei yra užtikrinamas nenutrūkstamas elektronų judėjimas grandine [22].

Reikšmingas paskatinimas naujos nanokompozitinės PSE struktūros (žr. 1.3 pav.) kūrimui tapo perovskito laidumo teigiamiems krūvininkams nustatymas. Tai leido sumažinti STM sluoksnio storį ir mezoporinį TiO_2 sluoksnį visiškai integruoti į perovskito sluoksnį, kurio storis siekė 200–300 nm. Šie įrenginiai pavadinti mezoskopinės struktūros PSE [23].



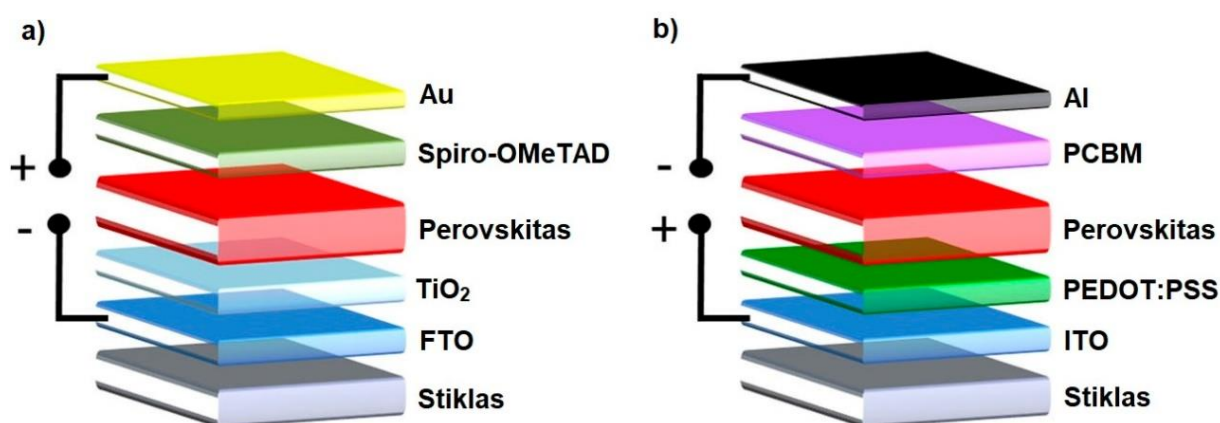
1.3 pav. Mezoskopinės struktūros PSE [22]

Mezoskopinės struktūros PSE tapo svarbiu tyrimų objektu, kadangi jų gamyba, kaip ir perovskitinės DSSC atveju, yra nesudėtinga, o pradinės medžiagos sąlyginai nebrangios [24]. Svarbiausia, kad šie saulės elementai našumu pralenkė savo pirmtakus, pasiekdami tuo metu aukštą 12 % PCE. Tai leido daryti prielaidą, kad teigiamų krūvininkų transportavimas per perovskito sluoksnį ir jų surinkimas dalyvaujant STM sluoksniui buvo pakankamai efektyvus. Neilgai trukus, įrodyta, kad perovskitas,

konkrečiai $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, elgiasi kaip bipolinis puslaidininkis, gebantis transportuoti tiek elektronus, tiek skyles. Dėl šių rezultatų buvo padėti tvirti pamatai plokščios struktūros PSE kurti [25,26].

1.2.1. Plokščios struktūros perovskitiniai saulės elementai

Nepaisant to, kad mezoskopinės struktūros PSE užtikrino stabilų energijos konversijos efektyvumą, PCE buvo gerokai padidintas, šių įrenginių gamyboje, norint suformuoti mezoporinį TiO_2 sluoksnį, būtina naudoti aukštatemperatūrinius procesus ($500\text{ }^\circ\text{C}$). Taip pat, tokia architektūra nėra tinkama konstruojant lanksčius įrenginius ar tandeminius saulės elementus. Mezoporinio TiO_2 sluoksnio, o kartu ir aukštos temperatūros procesų atsisakymas, tapo svarbiu sprendimu dar labiau sumažinančiu gamybos išlaidas bei supaprastinančiu gamybos technologiją. Be to, tokia architektūra tapo tinkama ir invertuotos plokščios struktūros PSE konstravimui [27].



1.4 pav. Plokščios (a) ir plokščios invertuotos (b) PSE struktūros [28]

Kaip pavaizduota 1.4 paveiksle, plokščios architektūros PSE perovskito sluoksnis yra įterptas tarp STM ir elektronų transportinės medžiagos (ETM) sluoksnių. Plokščia PSE struktūra yra laikoma įprasta (žr. 1.4a pav.) ir artima mezoskopinei struktūrai. Joje saulės šviesa į perovskitą patenka per TCO (FTO ar ITO) ir ETM sluoksnius, kurie yra laidūs regimajai šviesai. Didžioji dalis junginių, naudojamų kaip STM, nėra tinkami regimajai šviesai skaidrių sluoksnių suformavimui (pvz.: Spiro-OMeTAD), todėl jie yra sėkmingai pritaikomi šioje architektūroje juos padengiant ant perovskito viršaus. Visai neseniai, tokių įrenginių PCE pasiekė 21,4 % efektyvumą. Šis rezultatas tik labai nežymiai nusileido tuometinės mezoskopinės struktūros PSE efektyvumui. Žinant, kad plokščios struktūros PSE gamyba yra paprastesnė ir pigesnė (lyginant su jos pirmtaku), tokios architektūros saulės elementai sulaukia vis didesnio mokslininkų susidomėjimo [29–33]. Kita vertus, susiduriama su problemomis, kuomet formuojant STM sluoksnius tirpikliai ar priedai pažeidžia perovskito sluoksnį ir nukenčia PSE charakteristikos bei ilgaamžiškumas.

1.2.2. Plokščios invertuotos struktūros perovskitiniai saulės elementai

Anksčiau minėtos problemos gali būti išsprendžiamos konstruojant invertuotos plokščios struktūros PSE. Šioje architektūroje (žr. 1.4b pav.), priešingai nei prieš tai aprašytuose PSE, saulės šviesa į perovskitą patenka per STM sluoksnį. Spiro-OMeTAD nėra visiškai laidus regimajai šviesai bei lengvai nusiplauna dengiant perovskito sluoksnį, todėl invertuotoje PSE kaip STM dažniausiai naudojamas poli(3,4-etilendioksitiofenas):polistireno sulfonatas (PEDOT:PSS) [34,35]. PEDOT:PSS, lyginant su minėtu analogu, pasižymi tinkama absorbcija ir geresniu laidumu, bet dėl

rūgštinės prigimties ir pakankamai didelio hidrofiliškumo jis nesunkiai pritraukia drėgmę, todėl jo naudojimas gali pagreitinti perovskito degradaciją [36,37]. Kita vertus, invertuotos struktūros ypatumai suteikė galimybes pritaikyti ir kitas puslaidininkines medžiagas STM sluoksniui formuoti, kurių naudojimas anksčiau minėtų architektūrų įrenginiuose buvo nepraktiškas. Kaip pavyzdžius galima paminėti redukuotą grafeno oksidą (rGO) ar CuSCN [38,39].

1.3. Skylių transportinės medžiagos, funkcijos ir klasifikacija

Nepriklausomai nuo įrenginio architektūros, PSE stabilumui ir efektyvumui labai didelę įtaką turi transportinių medžiagų sluoksniai. ETM atlieka svarbias funkcijas, tokias kaip:

- fotogeneruotų elektronų ištraukimas iš fotoaktyvaus perovskito sluoksnio bei jų transportavimas link atitinkamo elektrodo;
- energetinio barjero tarp perovskito ir atitinkamo elektrodo sumažinimas;
- skylių blokavimas, mažinant nepageidaujamą krūvininkų rekombinaciją.

Visos prieš tai minėtos ETM funkcijos turi didelę įtaką PSE fotovoltinėms charakteristikoms [40–42]. Tuo metu STM ir šių junginių sluoksniai atlieka šias funkcijas:

- skylių ištraukimas iš perovskito sluoksnių ir efektyvus jų transportavimas atitinkamo elektrodo link;
- energetinio barjero tarp perovskito ir atitinkamo elektrodo sumažinimas;
- elektronų blokavimas, mažinant nepageidaujamą krūvininkų rekombinaciją;
- metalo ir perovskito sluoksnių atskyrimas neleidžiant vystytis korozijai [43,44];
- perovskito apsaugojimas nuo išorinių aplinkos veiksnių: drėgmės, temperatūros bei deguonies poveikių [45].

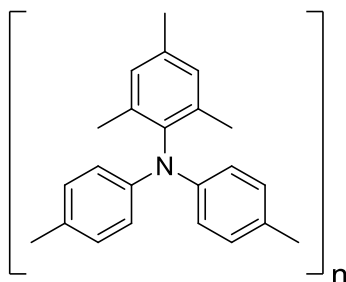
Efektyviam įrenginio veikimui, geras STM ir perovskito energetinių lygmenų suderinamumas yra būtinas. Siekiant efektyvios skylių injekcijos, STM HOMO lygmuo negali būti žemesnis nei perovskito, o aukštas LUMO lygmuo užtikrina žemą giminingumą elektronams, suteikiant pageidautinas elektronų blokavimo savybes. Idealus STM kandidatas turi pasižymėti aukštu skylių judriu ($>10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) ir laidumu ($>10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$), dėl kurių sumažinami elektrodo link transportuojamų teigiamų krūvininkų nuostoliai. Taip pat puslaidininkiniai junginiai turi būti pakankamai tirpūs organiniuose tirpikliuose tokiuose kaip toluenas, chloroformas ar chlorbenzenas. Konstruojant PSE išvengiama polinių bei stipriai polinių tirpiklių (THF, DMF, DMSO) naudojimo, nes šie gali tirpinti ar pažeisti perovskito sluoksnį. Žinant, kad perovskitas yra jautrus drėgmės ir deguonies poveikiui, neinvertuotos PSE struktūros STM sluoksnis turėtų suteikti papildomą perovskito apsaugą nuo tiesioginio kontakto su aplinka. Patys, teigiamus krūvininkus transportuojantys, junginiai turi būti termiškai, fotochemiškai ir morfologiškai stabilūs ($T_g > 100 \text{ }^\circ\text{C}$), o jų sluoksniai turi pasižymėti hidrofobiškumu, užtikrinančiu ilgalaikį įrenginio stabilumą ir atsparumą degradacijai. Galiausiai, siekiama, kad STM sintezė ir gryninimas būtų kuo paprastesni, o savikaina kaip galima mažesnė, taip sumažinant bendrą PSE kainą [46].

STM yra skirstomos į tris stambias grupes:

- mažamolekulinės organinės medžiagos;
- polimerinės medžiagos;

- neorganinės medžiagos.

Tarp polimerinių STM, vienas iš perspektyviausių yra laikomas trifenilamino centrinį fragmentą turintis junginys – poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)aminas] (PTTA) (žr. 1.5 pav.), kurį pritaikius pasiekiamas ypač aukštas 22,1 % našumas [47].



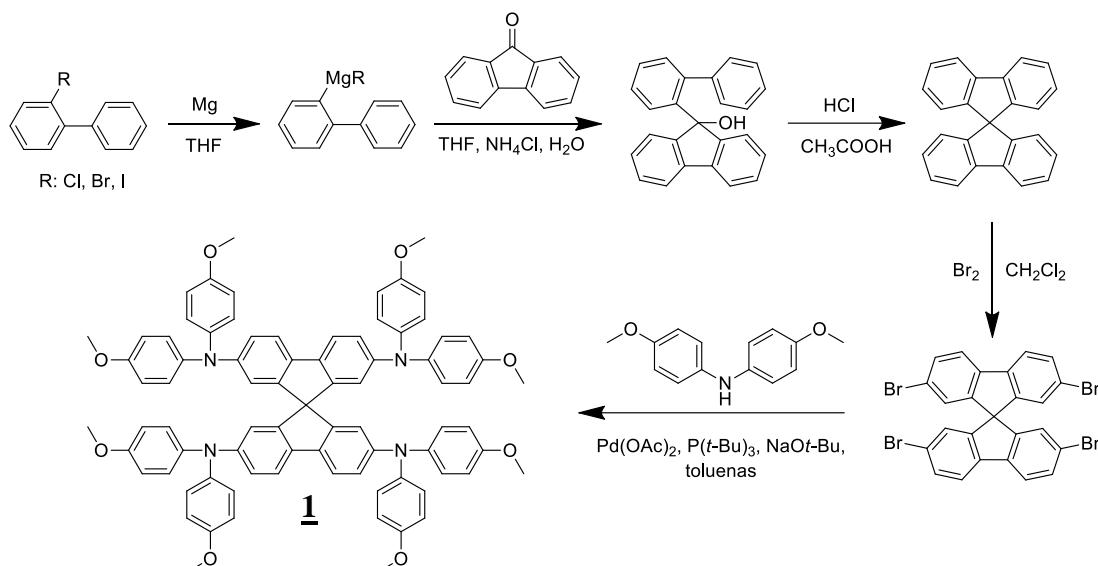
1.5 pav. PTAA struktūrinė formulė

Šis puslaidininkis pasižymi geromis mechaninėmis ir terminėmis savybėmis, o skylių dreifinis judris yra ypač aukštas, siekiantis $\sim 4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [48]. Vis dėlto, PTAA sintezė ir gryninimas yra pakankamai sudėtingi, degradacija dėl UV poveikio nėra pakankamai iširta, o kaina, siekianti ~ 2000 \$/g, yra kritinis trūkumas, apribojantis platesnį šio junginio panaudojimą bei skatinantis ieškoti kitų alternatyvų [46,49]. Todėl didelis dėmesys yra skiriamas kitų dviejų klasių – mažamolekulinių organinių ir neorganinių STM tyrimams bei taikymui.

1.4. Mažamolekulinės organinės skylių transportinės medžiagos

Mažamolekulinės organinės STM yra vienos iš plačiausiai PSE ištyrinėtų puslaidininkinių junginių. Jų struktūra ir molekulinė masė yra aiškiai apibrėžta, o sintezė neretai yra gerokai paprastesnė ir lengviau atkartojama nei polimerinių analogų, kuriems yra būdingas polidispersiškumas. Taip pat, mažamolekulinių junginių struktūrinis modifikavimas yra nesunkiai įgyvendinamas. Galiausiai, mažamolekulinės STM neretai yra amorfinės, galinčios sudaryti lanksčias ir morfologiškai stabilias plėveles, apsaugančias nuo išorinių veiksnių [49].

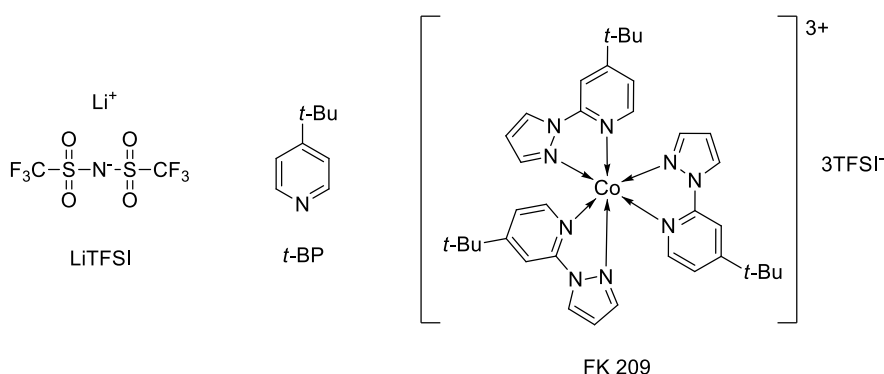
Šiuo metu vienas populiariausių bei skylių transportinių medžiagų standartu laikomas junginys Spiro-OMeTAD (žr. 1.6 pav.). Neinvertuotos struktūros PSE demonstruoja aukštus PCE rezultatus, siekiančius 19–22 % [27,50]. Ši STM pasižymi pakankamai aukšta stiklėjimo temperatūra ($T_g = 124$ °C), tinkamais energetiniais lygmenimis bei geru tirpumu organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip chlorbenzenas ar toluenas, todėl sluoksnio formavimas nėra komplikuotas [51]. Kita vertus, Spiro-OMeTAD sintezė yra pakankamai sudėtinga, o suminė produkto išeiga žema (< 40 %).



1.1 schema. Spiro-OMeTAD (**1**) sintezė [52]

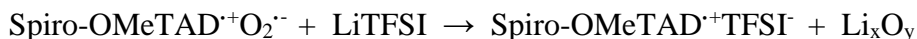
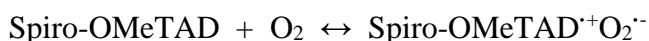
Kaip pavaizduota 1.1 schemeje, Spiro-OMeTAD (**1**) sintezei atlikti yra reikalingos 5 stadijos, kurių metu būtina naudoti aplinkos sąlygoms jautrius (Grinjaro reagentai ar *tret*-butillitis) bei agresyvius (Br_2) reagentus, reikalinga žema temperatūra ($-78\text{ }^\circ\text{C}$), o chromatografinis gryninimas yra neišvengiamas [52]. Nors galutinio produkto kaina, lyginant su prieš tai minėtu PTAA, yra žemesnė ~ 10 kartų, šis junginys nėra idealus kandidatas pramonei gamybai, todėl intensyviai ieškoma efektyvių STM, kurių sintezė ir gryninimas būtų paprastesni, o savikaina mažesnė.

Daugumos mažamolekulinių organinių STM laidumas ir skylių judris yra pakankamai žemi. Spiro-OMeTAD nėra išimtis – jo laidumas tesiekia $9 \times 10^{-8}\text{ S cm}^{-1}$ [53], o skylių judris $4 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ [54,55]. Dėl nepakankamai gerų charakteristikų smarkiai nukenčia įrenginio efektyvumas, todėl daugumą mažamolekulinių organinių STM yra būtina legiruoti – naudoti pagalbines, laidumą gerinančias, medžiagas (*p*-tipo legirantus). Dažniausiai naudojami legirantai yra *t*-BP, LiTFSI bei kobalto druskos (pvz.: FK 209) (žr. 1.7 pav.).



1.7 pav. Dažniausiai naudojamų legirantų struktūrinės formulės

Joninių priedų (LiTFSI, FK 209) naudojimas gali padidinti organinių puslaidininkių laidumą daugiau nei 100 kartų [56], tuo pačiu smarkiai pagerinant PSE efektyvumą. Naudojant LiTFSI, mažamolekulinis STM yra oksiduojamas oro deguonimi, o susidaręs katjonradikalas yra stabilizuojamas TFSI anijonu (žr. 1.2 schema).

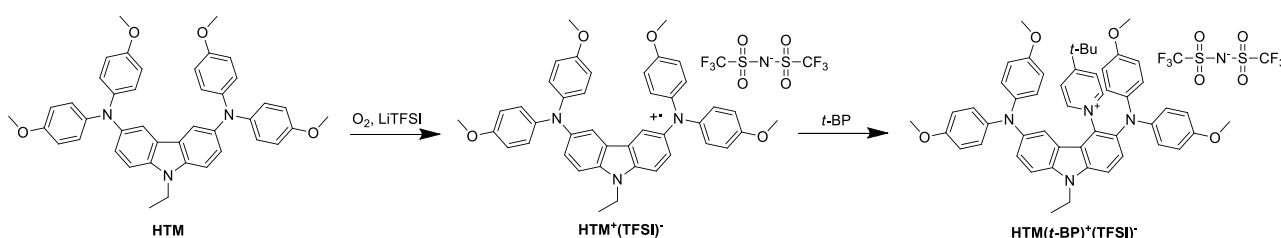


1.2 schema. Spiro-OMeTAD oksidacija ir legiravimas naudojant LiTFSI [57]

Legiruojant LiTFSI neretai kartu yra naudojamas ir *t*-BP, kurio veikimo principai yra vis dar tyrimų lygmenyje. Manoma, kad *t*-BP PSE efektyvumą pagerina dėl šių priežasčių:

- sumažina krūvininkų rekombinaciją STM ir perovskito sluoksnių sandūroje [58];
- atlieka pagalbinio tirpiklio funkciją, pagerinant STM plėvelės kokybę ir vientisumą bei apsaugant nuo STM ir LiTFSI fazių atsiskyrimo, kai sluoksnis dengiamas sukamojo liejimo būdu [59];
- sąveikauja su perovskito paviršiumi susidarant cheminiam ryšiui [60].

Nepaisant to, kad legiruojant pasiekiami ženkliai didesni našumai, minėti priedai daro neigiamą įtaką perovskito bei viso įrenginio stabilumui. Oksidacijos procesas, naudojant LiTFSI, yra pakankamai kompliktuotas, o pats legirantas (įskaitant daugumą kitų joninių priedų), dėl aukšto higroskopiskumo skatina perovskito degradaciją [61,62]. Tuo tarpu *t*-BP gali ne tik sąveikauti su perovskitu, bet tuo pačiu jį tirpinti ir pažeisti. Taip pat, minėtas legirantas yra sąlyginai lakus ($T_{\text{vir}} = 196\text{--}197\text{ }^\circ\text{C}$) ir inkapsuliavimo ar eksploatacijos metu gali išgaruoti. Tokiu būdu, dėl susidariusių skylių legiruotame STM sluoksnyje, perovskitas gali lengviau kontaktuoti su oru bei jame esančia drėgme. Galiausiai, *t*-BP gali reaguoti su STM katijonradikalu, susidarant piridinuotiems dariniams (žr. 1.3 schema), mažinantiems sluoksnio laidumą ir kartu įrenginio efektyvumą [46,63,64].

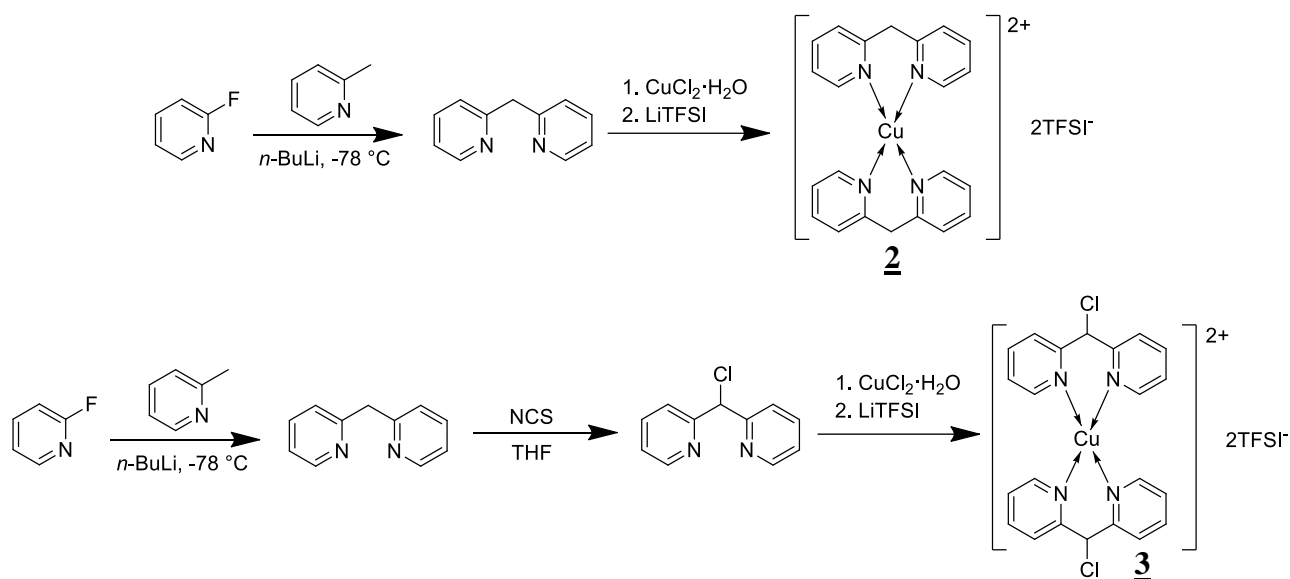


1.3 schema. STM piridinavimo *t*-BP mechanizmas [63]

Dėl visų prieš tai minėtų priežasčių, LiTFSI ir *t*-BP naudojimas nėra pageidautinas, todėl intensyviai ieškoma ne tik alternatyvų šiems priedams, bet ir tokių STM, kurios būtų efektyvios ir be papildomo legiravimo, taip pagerinant įrenginio stabilumą ir ilgaamžiškumą.

1.5. Metalų kompleksinės skylių transportinės medžiagos

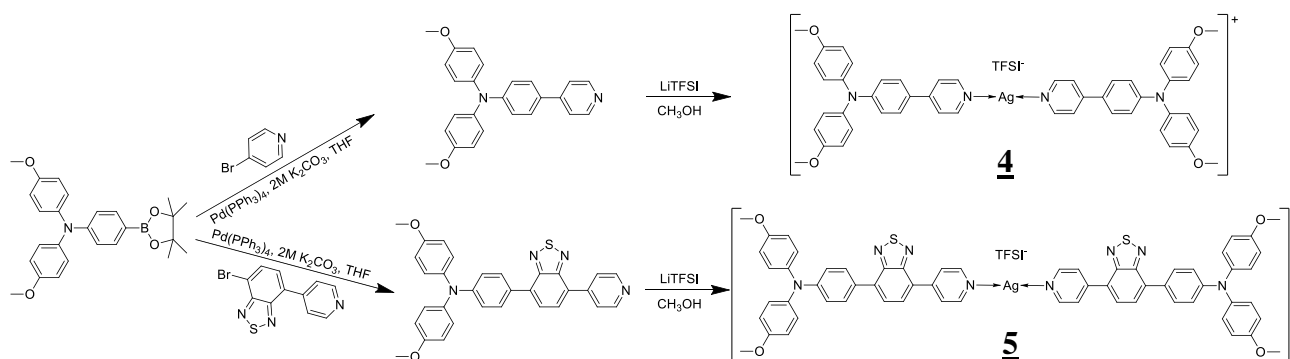
Metalų kompleksiniai junginiai daugiausia siūlomi kaip alternatyva **1.4. poskyryje** minėtiems priedams. C. Chen *et al.* susintetino Cu(II) kompleksinius junginius, kurie galėtų konkuruoti su FK 209, legiruojant Spiro-OMeTAD. Bis[di-(piridin-2-yl)metan] vario(II) bis[bis(trifluorometilsulfonil)imido] (**2**) bei bis[2,2'-(chlormetilen)-dipiridin] vario(II) bis[bis(trifluorometilsulfonil)imido] (**3**) sintezė (žr. 1.4 schema), lyginant su FK 209, yra paprastesnė, o STM oksidacijos procesas, naudojant kompleksinį junginį **3**, garantuoja aukštą oksidacijos išėigą.



1.4 schema. Kompleksinių junginių **2** ir **3** sintezė [65]

Naudojant junginį **3** kaip *p*-tipo legirantą, pasiekiamas geresnis PSE stabilumas, lyginant su *t*-BP ir LiTFSI legirantais, o našumas nenusileidžia įrenginiui, kuriame naudotas FK 209, PCE yra atitinkamai 18,5 % bei 18,7 %. Tačiau, šių junginių sintezei reikalinga žema temperatūra ir aplinkos sąlygoms jautrūs reagentai, o dėl nepakankamo kompleksinių junginių tirpumo organiniuose tirpikliuose, LiTFSI naudojimo nėra išvengiama. Galiausiai, Spiro-OMeTAD legiravimas junginiu **3** neišsprendžia šio STM sintezės ir aukštos savikainos (įtraukiant legirantų kainą) problemų, todėl efektyvių STM, nenaudojant legirantų, pritaikymas tampa vis didesniu prioritetu [65].

Y. Hua *et al.* pristatė aukštu laidumu pasižyminčius sidabro kompleksinius junginius, su pastaraisiais be legiravimo pasiekiamas pakankamai aukštas PCE. STM **4** ir **5** gaunamos sąlyginai nesudėtingomis dviejų pakopų reakcijomis (žr. 1.5 schema), kurių išeigos pakankamai aukštos, siekiančios iki 85 %.



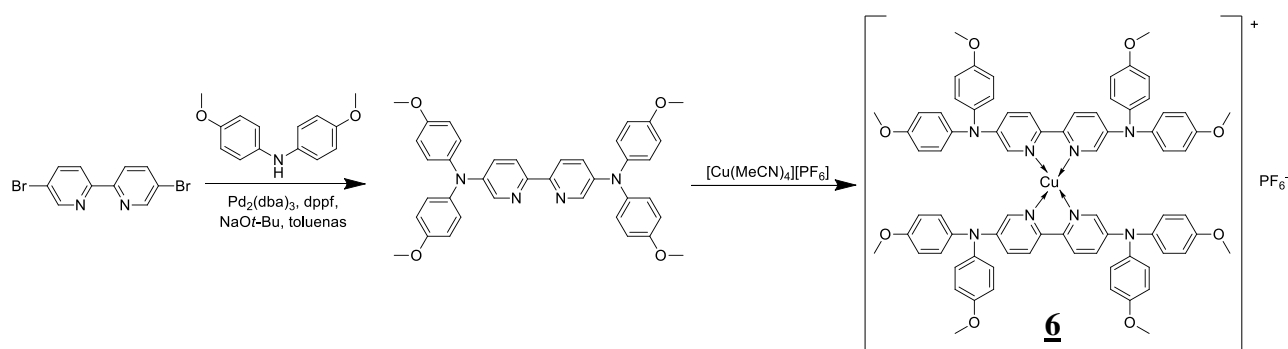
1.5 schema. Sidabro kompleksinių STM **4** ir **5** sintezė [6]

Sidabro kompleksiniai junginiai **4** ir **5** pasižymi ne tik aukštu laidumu, bet ir pakankamai aukštu skylių judriu (žr. 1.1 lentelė). Šių STM užpildymo faktorius (FF) viršija Spiro-OMeTAD, o PSE su minėtais sidabro kompleksiniais junginiais be papildomo legiravimo pademonstravo našumą tik labai nežymiai (STM **4** atveju) atsiliekantį nuo palyginamojo įrenginio su legiruotu Spiro-OMeTAD (žr. 1.1 lentelė) [6].

1.1 lentelė. STM 4, 5 ir Spiro-OMeTAD charakteristikos bei PSE našumai [6]

STM	Laidumas, S cm ⁻¹	Skylių judris, cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	FF	PCE, %
<u>4</u>	1,05 × 10 ⁻³	6,49 × 10 ⁻⁴	0,76	11,98
<u>5</u>	1,78 × 10 ⁻³	8,38 × 10 ⁻⁴	0,78	10,79
Spiro-OMeTAD	8,67 × 10 ⁻⁵	5,31 × 10 ⁻⁵	0,69	12,27

Remiantis Spiro-OMeTAD struktūriniu modeliu, Kloo mokslinėje grupėje buvo susintetintas Cu (I) kompleksinis junginys 6. STM 6 gauta dviejų pakopų sintezės metu (žr. 1.6 schema), naudojant komerciškai prieinamus reagentus. Nesudėtingas gryninimas, nereikalaujantis kolonėlinės chromatografijos, yra vienas iš svarbių kriterijų, suteikiančių šiai STM perspektyvumo pritaikymui PSE.



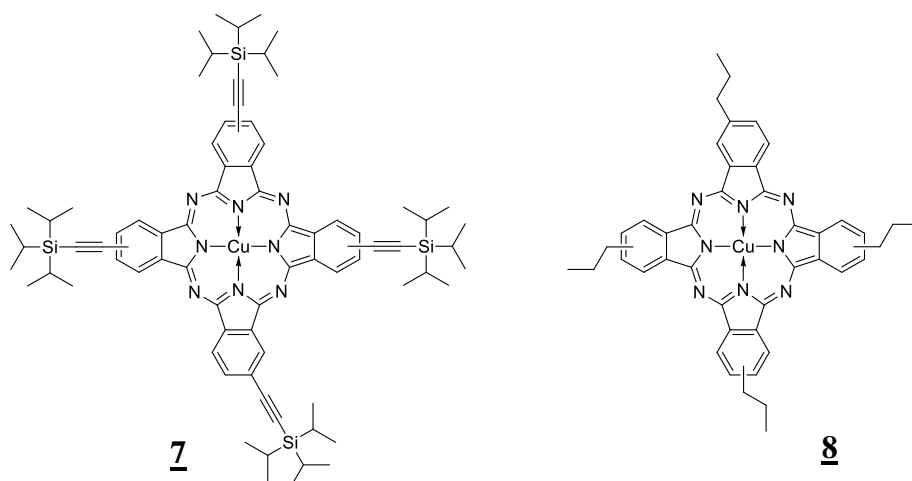
1.6 schema. Cu (I) kompleksinės STM 6 sintezė [66]

Cu (I) kompleksinis junginys 6 pasižymi geru tirpumu organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip chlorbenzenas ar chloroformas, o jo laidumo (1,58 × 10⁻⁴ S cm⁻¹) bei skylių judrio (9,76 × 10⁻⁴ cm² V⁻¹ s⁻¹) vertės yra pakankamai aukštos. Pritaikius šį STM PSE be legirantų naudojimo, buvo pasiekti geresni rezultatai nei su LiTFSI bei *t*-BP legiruotu Spiro-OMeTAD (žr. 1.2 lentelė). Pastebėtina ir tai, kad STM 6 galima taikyti ir kaip alternatyvą įprastiniams legirantams – legiruojant Spiro-OMeTAD minėtu kompleksiniu junginiu (STM 6 = 10 % Spiro-OMeTAD masės dalies), pasiekiamas aukštesnis įrenginio PCE, nei legiruojant FK 209 (žr. 1.2 lentelė) [66].

1.2 lentelė. PSE charakteristikos, naudojant STM 6, nelegiruotą ir legiruotus Spiro-OMeTAD [66]

STM	FF	PCE, %
<u>6</u>	0,69	15,75
Spiro-OMeTAD + LiTFSI + <i>t</i> -BP	0,63	14,47
Spiro-OMeTAD + FK 209	0,71	17,56
Spiro-OMeTAD + STM <u>6</u>	0,75	18,83

Efektyvių, nereikalaujančių legiravimo, kompleksinių STM klasei priskiriami ir ftalocianinų dariniai (žr. 1.7 pav.), susintetinti L. Sun ir Z. X. Xu mokslinėse grupėse. Cu (II) kompleksiniai junginiai 7 ir 8 pasižymi ypač geru terminiu stabilumu, STM 7 terminio skilimo temperatūra viršija 400 °C, o 8 – 484 °C. Abu ftalocianinų dariniai pasižymi pakankamu tirpumu organiniuose tirpikliuose, o jų sluoksniai – hidrofobiškumu, suteikiančiu perovskitui papildomą apsaugą nuo degradacijos.



1.8 pav. Cu (II) kompleksinių STM 7 [67] ir 8 [68] struktūrinės formulės

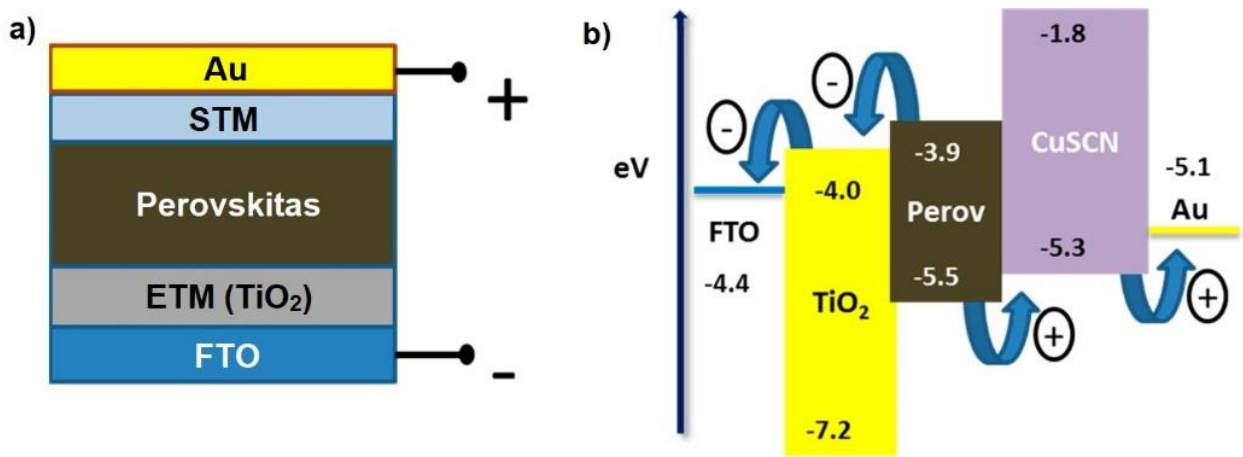
STM 8 pasižymi savitvarka, kuri yra glaudžiai susijusi su suformuojamo sluoksnio kokybe bei aukštu skylių judriu, siekiančiu $2,16 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Todėl PSE su junginiu 8 našumas, be papildomo legirantų naudojimo, siekia 17,8 %. Lyginant su STM 8, junginio 7 efektyvumas yra blogesnis (14 %), tai gali būti siejama su sąlyginai nedideliu laidumu ($5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$).

Šiuo metu metalų kompleksinės STM, nereikalaujančios legirantų naudojimo, nėra plačiai ištirtos bei pritaikytos PSE, todėl tokių junginių sintezė ir taikymas yra perspektyvi tyrimų sritis, siekiant pagerinti PSE stabilumą ir ilgaamžiškumą.

1.6. Neorganinės skylių transportinės medžiagos

Neorganiniai *p*-tipo puslaidininkiai, tokie kaip CuI, CuSCN, vario oksidai (Cu₂O, CuO) ar NiO yra vieni iš kandidatų siekiant visiškai atsisakyti legirantų naudojimo bei ženkliai sumažinti PSE savikainą. Minėti junginiai pasižymi aukštu terminiu ir cheminiu stabilumu, atsparumu drėgmės ir šviesos poveikiui, aukštu energijos juostų tarpu E_g bei tinkamais energetiniais lygmenimis. Neorganinių STM laidumo bei skylių judrio vertės paprastai būna aukštos, todėl legiravimas nėra būtinas, o jų savikaina, lyginant su organiniais analogais, yra ženkliai mažesnė [69].

Vienu potencialiausių neorganinių STM gali būti laikomas CuSCN, kurio sintezė yra pakankamai nesudėtinga, o skylių judris yra ypač didelis, siekiantis $0,01\text{--}0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. CuSCN energetiniai lygmenys yra puikiai suderinami su perovskito energetiniais lygmenimis (žr. 1.9 pav.), tai garantuoja efektyvią skylių ekstrakciją iš perovskito sluoksnio. Tuo tarpu aukšta juostų tarpo E_g vertė (3,5 eV) užtikrina puikų elektronų blokavimą, taip minimalizuojant nepageidaujamos rekombinacijos tikimybę. CuSCN neabsorbuoja šviesos regimojoje ir IR spektro dalyse, todėl gali būti sėkmingai pritaikytas ir invertuotos plokščios struktūros PSE [70].



1.9 pav. PSE struktūra (a) ir energetinių lygmenų diagrama (b) naudojant CuSCN kaip STM [71]

CuSCN sluoksnis gali būti padengiamas įvairiais, aukštos temperatūros nereikalaujančiais metodais: sukamojo liejimo, spausdinimo, purškiamojo dengimo, elektrocheminio nusodinimo bei nubraukimo ašmenimis (angl. *doctor blading*) metodais. Šiuo metu geriausias rezultatas (20,8 %) yra pasiektas CuSCN dengiant iš tirpalų, sukamojo liejimo būdu, mezoskopinės neinvertuotos struktūros PSE. Kitais metodais suformavus CuSCN sluoksnį našumai yra pasiskirstę labai įvairiai: priklausomai nuo PSE architektūros bei kitų įrenginyje panaudotų medžiagų, nuo 3,8 % iki 16,6 % (žr. 1.3 lentelė).

1.3 lentelė. PSE charakteristikos, naudojant skirtingus CuSCN dengimo metodus

Metodas	PSE architektūra	PSE sandara	FF	PCE, %	Šaltinis
Sukamasis liejimas	Mezoskopinė	FTO/TiO ₂ /PVK/CuSCN/rGo/Au	0,77	20,8	[74]
	Mezoskopinė	FTO/TiO ₂ /PVK/Spiro-OMeTAD:CuSCN/Ag	0,77	18,02	[75]
	Plokščia invertuota	ITO/CuSCN/PVK/C ₆₀ /Ag	0,71	17,2	[76]
	Plokščia invertuota	ITO/CuSCN/PVK/PCBM/LiF/Ag	–	16,0	[69]
Elektrocheminis nusodinimas	Mezoskopinė	ITO/CuSCN/PVK/C ₆₀ /BCP/Ag	0,76	16,6	[75]
	Mezoskopinė	FTO/CuSCN/PVK/PCBM/Ag	–	3,8	[76]
Nurėžimas ašmenimis	Mezoskopinė	FTO/TiO ₂ /PVK/CuSCN/Au	0,70	16,6	[77]
	Mezoskopinė	FTO/TiO ₂ /PVK/CuSCN/Au	0,62	12,4	[78]
	Mezoskopinė	FTO/TiO ₂ /PVK/CuSCN/Au	0,53	4,85	[79]
Purškiamasis dengimas	Mezoskopinė	FTO/Al ₂ O ₃ /CuSCN/Au/PMMA	0,64	13,3	[80]

Nors geriausi rezultatai pasiekti sukamojo liejimo metodais dengiant CuSCN sluoksnį iš tirpalų, minėtas puslaidininkis nėra tirpus įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, ir gali būti ištirpinamas tik tokiuose tirpikliuose kaip dietilsulfidas (DES), piridinas ar amoniakinis vanduo. Šie tirpikliai tirpina bei pažeidžia perovskito sluoksnį, todėl jie nėra idealus pasirinkimas norint užtikrinti ne tik ilgalaikį įrenginio stabilumą, bet ir rezultatų atsikartojamumą.

Anksčiau minėtų tirpiklių sukeltos problemos yra dalinai eliminuojamos, konstruojant invertuotos struktūros PSE, kadangi perovskitas yra dengiamas ant jau suformuoto CuSCN sluoksnio. Iš 1.3 lentelėje pateiktų duomenų galima matyti, kad tokios architektūros PSE našumas siekia 17,2 %, o tai yra ženkliai geresnis rezultatas, nei palyginamojo bandinio su PEDOT:PSS 12,1 % efektyvumas [69].

Nepaisant pasiektų rezultatų, dažniausiai naudojamas tirpiklis CuSCN tirpinimui išlieka DES, kurio naudojimas tiek laboratoriniu, tiek pramoniniu mastu nėra praktiškas dėl anksčiau minėto perovskito tirpinimo bei jam būdingo emetinio poveikio. Todėl, siekiant tolimesnio progreso neorganinių STM srityje, tikslinga sintetinti bei ištirti CuSCN prekursorius, kurie pasižymėtų tirpumu įprastiniuose organiniuose tirpikliuose ir būtų tinkami CuSCN sluoksnio formavimui.

1.7. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Atlikus literatūros apžvalgą, galima teigti, kad perovskitai yra medžiagos, pasižyminčios tinkamomis savybėmis naujos kartos saulės elementų kūrimui. Perovskitinių saulės elementų gamyba yra paprasta, jų savikaina pakankamai žema, o skirtingų įrenginio struktūrų įvairovė suteikia lankstumą pritaikant visą eilę junginių, pasižyminčių skirtingomis savybėmis. Dėl minėtų privalumų, PSE yra vieni perspektyviausių tyrinėjamų saulės elementų, galinčių netolimoje ateityje konkuruoti, ar net visiškai pakeisti dabartinius rinkoje esančius silicio saulės elementus.

Teigiamus krūvininkus transportuojančių junginių sluoksniai turi didelę įtaką ne tik PSE efektyvumui, bet ir stabilumui bei ilgaamžiškumui. Šiuo metu plačiausiai ištirtos STM yra mažamolekuliniai organiniai ir polimeriniai junginiai, kuriuos pritaikius PSE yra pasiekiami geriausi rezultatai. Vis dėlto, dauguma šių junginių nepasižymi aukštomis laidumo bei skylių judrio vertėmis, todėl juos būtina legiruoti, taip padidinat minėtas charakteristikas. Nors legirantų (*t*-BP, LiTFSI ir FK 209) pagalba yra ženkliai padidinamas PSE efektyvumas, pastarieji daro neigiamą poveikį įrenginio stabilumui, todėl vis dažniau jų bandoma visiškai atsisakyti.

Visai neseniai, metalų kompleksiniai junginiai pademonstruoti kaip legiravimo nereikalaujančios efektyvios STM, pasižyminčios geresnėmis puslaidininkinėmis ir terminėmis savybėmis bei paprastesne sinteze ir gryninimu, nei organiniai ar polimeriniai analogai. Šiuo metu tokių junginių nėra daug, jie nėra plačiai ištirti ir pritaikyti PSE, todėl šios krypties plėtojimas pasirinktas kaip tikslinė tyrimų tematika. Taip pat, atliekant literatūros analizę pastebėta, kad nors CuSCN pasižymi ypač geromis puslaidininkinėmis ir terminėmis savybėmis, žema savikaina bei puikiu suderinamumu su perovskitų medžiagomis, pasiūlymų kaip išspręsti šio STM tirpumo problemas šiuo metu nėra. Todėl buvo nutarta išplėsti šio darbo metalų kompleksinių junginių tematiką, sintetinant kompleksinius CuSCN prekursorius, kurie būtų tirpūs įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, taip supaprastinant CuSCN sluoksnio formavimą.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Aparatūra

Branduolių magnetinis rezonansas

Branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektrai užrašyti Bruker Avance III (400 MHz) spektrometru. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m.d.). Vidiniu standartu naudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.). Junginių spektrinė analizė atlikta CDCl_3 ir DMSO-d_6 tirpaluose. CuSCN kompleksinių junginių BMR nerašyti nes Cu (I) – diamagnetikas.

Elementinė analizė

Junginių elementinė analizė atlikta Exeter Analytical CE-440 aparatu, analizuojant procentinius C, H ir N kiekius tiriamojoje medžiagoje.

Termogravimetrinė analizė

Susintetintų medžiagų terminis stabilumas tirtas termogravimetrinės analizės metodu. Analizei atlikti naudotas TA instruments Q50 termogravimetrinis analizatorius. Kaitinimo ir aušinimo režimas 10 K/min. Analizė atlikta azoto atmosferoje.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

Junginių šiluminiai virsmai tirti TA instruments Q2000 diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru azoto atmosferoje. Kaitinimo ir aušinimo režimas 10 K/min. Iš gautų kreivių nustatytos stiklėjimo, lydymosi bei kristalizacijos temperatūros.

Lydymosi temperatūra

Kristalinių medžiagų lydymosi temperatūros buvo nustatytos kapiliariniu metodu naudojant elektroterminius Mel-Temp DigiMelt MPA 161 ir A.KRÜSS Optronic Melting Point Meters M3000 aparatus.

Ultravioletinės ir regimosios šviesos sugerties spektroskopija

Bandinių spektrai regimosios ir ultravioletinės šviesos spektro srityse užrašyti Perkin Elmer Lambda 35 ir Shimadzu UV – 2600 spektrofotometrais. Spektrų registracijos greitis 1 nm/s. Difrakcinės gardelės plyšio plotis 2 nm. Bandiniai (10^{-4}M) paruošti naudojant THF arba formuojant puslaidininkio sluoksnį ant stiklo plokštelės iš DMSO, DES ir chloroformo tirpalų. Stalelio sukimosi greitis – 1000 aps./min (kai tirpiklis chloroformas, DES) arba 4500 aps./min (kai tirpiklis DMSO), sukimosi trukmė – 30 sekundžių.

Jonizacijos potencialo nustatymas

Jonizacijos potencialai (I_p) nustatyti elektronų fotoemisijos metodu Vilniaus universiteto Kietojo kūno elektronikos katedroje. Bandymas atliekamas oro atmosferoje. Bandiniai paruošiami tiriamosios medžiagos tirpalą tetrahidrofurane paliejant ant aliuminio plokštelės, padengtos metilmetakrilato ir metakrilo rūgšties kopolimero adheziniu sluoksniu. Tyrimui atlikti naudojamas spektrofotometro SF-26 kvarcinis monochromatorius su deuterio lempa. Krintančios į bandinį šviesos

galingumas $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ W. Prie bandinio prijungiama neigiama įtampa (-330 V) iš lygintuvo B3-3. Pagalbinis elektrodas su plyšiu apšvietimui įtvirtinamas ~ 5 mm atstumu nuo bandinio. Srovės stiprumas matuojamas elektrometru VK2-16 atviro įėjimo režimu, t.y. kaupiant krūvį kondensatoriuje, kurio talpumas ~ 25 pF, ir matuojant kondensatoriaus potencialo kitimo greitį. Registruojama fotosrovės I priklausomybė nuo krintančios spinduliuotės kvantų energijos $h\nu$: nubraižoma $I_{0,5} = f(h\nu)$ priklausomybė, kurios tiesinę dalį ekstrapoliuojant į $h\nu$ ašį randamas I_p . Metodo paklaida $\pm 0,03$ eV.

Fluorescencijos spektroskopija

Bandinių fluorescencijos spektrai užrašyti Edinburgh Instruments fluorescencijos spektrofotometru FLS920. Bandiniai paruošiami sukamojo liejimo būdu (angl. *spin coating*), pirmu atveju formuojant puslaidininkio sluoksnį ant stiklo plokštelės iš DMSO, DES ar chloroformo tirpalų, padengiant ant viršaus perovskito sluoksnį. Antru atveju ant stiklo plokštelės suformuojamas perovskito sluoksnis, ant kurio dengiamas puslaidininkio sluoksnis iš chloroformo ar chlorbenzeno tirpalų. Stalelio sukimosi greitis – 1000 aps./min (kai tirpiklis chloroformas, DES), 2000 aps./min (kai tirpiklis chlorbenzenas) arba 4500 aps./min (kai tirpiklis DMSO), sukimosi trukmė – 30 sekundžių.

Perovskito sluoksnių formavimas

Bandymams atlikti, buvo paruoštas perovskito tirpalas – 0,5 ml DMF ir DMSO mišinyje (4:1) ištirpintas PbI_2 (0,253 g), PbBr_2 (0,037 g), MABr (0,011 g), FAI (0,086 g), CsI_2 (0,008 g). Medžiagoms ištirpus, tirpalas paliekamas 24 valandoms. Praėjus nurodytam laikui, perovskito sluoksnis formuojamas paruoštą tirpalą užlašinant ant stikliuko, kuris yra pritvirtinamas prie besisukančio stalelio (angl. *spin coating*). Stalelio sukimosi greitis – 1000 aps/min, sukimosi trukmė – 10 sekundžių, praėjus šiam laikui, greitis nepertraukiamai padidinamas iki 6000 aps/min ir sukimasis tęsiamas dar 25 sekundes. Praėjus 25 sekundėms bendro sukimosi laiko, ant stikliuko yra sulašinamas chlorbenzenas (0,5 ml). Stikliukai, su padengtu sluoksniu yra kaitinami 1 valandą, esant 100 °C temperatūrai – suformuojama perovskito struktūra bei nugarinamas tirpiklio likutis.

Skenuojamoji elektroninė mikroskopija

Bandinių skerspjūvio ir paviršiaus nuotraukos fiksuotos aukštos raiškos skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu CARL ZEIS: MERLIN.

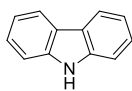
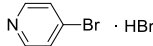
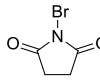
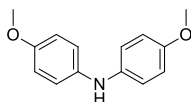
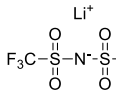





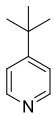


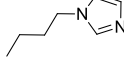
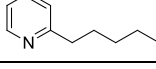

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

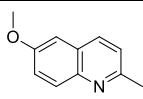


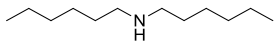




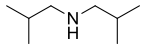

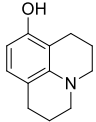


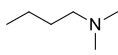

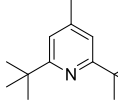
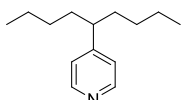
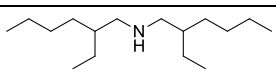
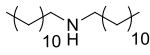
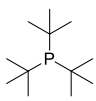

Bandinių rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA) atlikta didelės skiriamosios gebos automatiniu rentgeno spindulių difraktometru D8 DISCOVER Bruker.

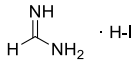
2.2. Medžiagos

Reagentai buvo pirkti iš „Sigma-Aldrich“, „TCI Europe“ ir „DYESOL“ firmų bei naudoti be papildomo gryninimo. Pagrindiniai reagentai, naudoti junginių sintezei bei eksperimentams, nurodyti 2.1 lentelėje. Tirpikliai pirkti iš „Eurochemicals“, „Sigma-Aldrich“ ir „TCI Europe“ firmų bei prieš naudojimą nudistiliuoti.

2.1 lentelė. Pagrindiniai junginių sintezei bei eksperimentams naudoti reagentai

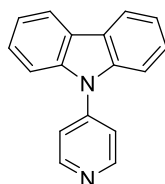
Tiekėjas	CAS nr.	Produkto pavadinimas	Struktūra	Grynumas
<i>TCI Europe</i>	86-74-8	Karbazolas		> 97 %
<i>TCI Europe</i>	19524-06-2	4-brompiridino hidrochloridas		> 98 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	128-08-5	<i>N</i> -bromosukcinimidas		99 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	101-70-2	4,4'-dimetoksifenilaminas		99 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	7761-88-8	Sidabro nitratas	AgNO ₃	≥ 99 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	13778-31-9	Vario (II) nitrato hidratas	Cu(NO ₃) ₂ · xH ₂ O	99,999 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	7681-65-4	Vario (I) jodidas	CuI	≥ 99,5 %
<i>TCI Europe</i>	90076-65-6	Ličio bis(trifluormetilsulfonil)imidas		> 98 %
<i>TCI Europe</i>	1111-67-7	Vario (I) tiocianatas	CuSCN	> 98 %
<i>TCI Europe</i>	100-71-0	2-etilpiridinas		> 98 %
<i>TCI Europe</i>	108-75-8	2,4,6-trimetilpiridinas		> 98 %
<i>TCI Europe</i>	120-94-5	1-metilpirolidinas		> 98 %
<i>TCI Europe</i>	626-67-5	1-metilpiperidinas		> 99 %
<i>TCI Europe</i>	109-02-4	4-metilmorfolinas		> 99 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	3978-81-2	4- <i>tert</i> -butilpiridinas		96 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	491-35-0	4-metilchinolinas		99 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	616-47-7	1-metilimidazolas		≥ 99 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	4316-42-1	1-butylimidazolas		98 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	1632-83-3	2-pentilpiridinas		99 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	1632-83-3	1-metilbenzimidazolas		99 %

<i>TCI Europe</i>	1078-28-0	6-metoksi-2-metilchinolinas		> 98 %
<i>TCI Europe</i>	598-56-1	<i>N,N</i> -dimetiletilaminas		> 98 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	121-44-8	Trietilaminas		≥ 99 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	143-16-8	Diheksilaminas		97 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	506-59-2	Dimetilaminas		99 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	109-89-7	Dietilaminas		≥ 99,5 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	108-18-9	Diizopropilaminas		99,95 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	7087-68-5	<i>N,N</i> -diizopropiletilaminas		99,5 %
<i>TCI Europe</i>	110-96-3	Diizobutilaminas		99 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	479-59-4	Julolidinas		97 %
<i>TCI Europe</i>	41175-50-2	8-hidroksijulolidinas		> 97 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	120-72-9	Indolas		98 %
<i>TCI Europe</i>	996-35-0	<i>N,N</i> -dimetilizopropilaminas		> 99 %
<i>TCI Europe</i>	927-62-8	<i>N,N</i> -butildimetilaminas		> 98 %
<i>TCI Europe</i>	4432-77-3	<i>N-tret</i> -butiletilaminas		> 98 %
<i>TCI Europe</i>	38222-83-2	2,6-di- <i>tret</i> -butil-4-metilpiridinas		> 98 %
<i>TCI Europe</i>	2961-47-9	4-(5-nonil)piridinas		> 98 %
<i>TCI Europe</i>	106-20-7	Di(2-etilheksil)aminas		> 98 %
<i>TCI Europe</i>	3007-31-6	Didodecilaminas		> 97 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	13716-12-6	Tri- <i>tret</i> -butilfosfinas		98 %
<i>TCI Europe</i>	352-93-2	Dietilsulfidas		> 98 %
<i>TCI Europe</i>	10101-63-0	Švino jodidas	PbI_2	99,99 %

<i>TCI Europe</i>	10031-22-8	Švino bromidas	PbBr ₂	> 98 %
<i>DYESOL</i>	6876-37-5	Metilamonio bromidas	CH ₃ -NH ₃ ⁻ Br ⁺	98 %
<i>DYESOL</i>	879643-71-7	Formamididžio jodidas		99,5 %
<i>Sigma-Aldrich</i>	7757-82-6	Cezio jodidas	CsI	99,5 %

Reakcijų eiga buvo sekama plonasluoksnės chromatografijos metodu naudojant MACHEREY-NAGEL DC-Fetigfolien ALUGRAM® SIL G/UV254 TLC plokštes. Susintetintų junginių chromatografiniam valymui buvo naudojamas Merck Grade 9385 (porų dydis 60 Å, dalelių dydis 230 - 400) silikagelis, pirktas iš „Sigma-Aldric“ kompanijos.

2.3. Eksperimentų aprašymas



9-(piridin-4-yl)-9H-karbazolas (1)

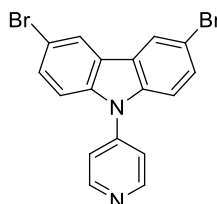
Inertinėje argono atmosferoje sausame dioksane (15 ml) ištirpinamas karbazolas (0,5 g; 2,99 mmol) ir 4-brompiridino hidrochloridas (0,697 g; 4,48 mmol), suberiamas XPhos Pd G2 (0,117 g; 0,149 mmol) bei natrio *tert*-butoksidas (0,862 g; 8,97 mmol). Reakcija vykdoma tirpiklio virimo temperatūroje 24 valandas. Sureagavęs (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – acetonas:heksanas, 3:22) reakcijos mišinys filtruojamas per celito (3 cm) ir bevandenio Na₂SO₄ (1 cm) sluoksnius, praplaunant THF (3 kartus po 30 ml). Nudistiliavus tirpiklį, reakcijos produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – acetonas:heksanas, 3:22). Po gryninimo eliuentas nudistilijuojamas ir susintetintas junginys džiovinamas (45 °C temperatūroje). Gauta 0,635 g (87 %) baltos spalvos miltelių.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ, m.d.: 8,85 (dd, *J* = 4,6, 1,5 Hz, 2H, Py); 8,14 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, Ht); 7,64 – 7,52 (m, 4H, Ht); 7,50 – 7,40 (m, 2H, Cz); 7,40 – 7,28 (m, 2H, Cz).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ, m.d.: 151,82; 145,63; 139,58; 126,51; 124,33; 121,24; 120,71; 120,69; 109,90.

Elementinė analizė junginiui C₁₇H₁₂N₂ (244,29 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 83,58; H 4,95; N 11,47. Rasta, %: C 83,42; H 5,17; N 11,41.



3,6-dibrom-9-(piridin-4-yl)-9H-karbazolas (2)

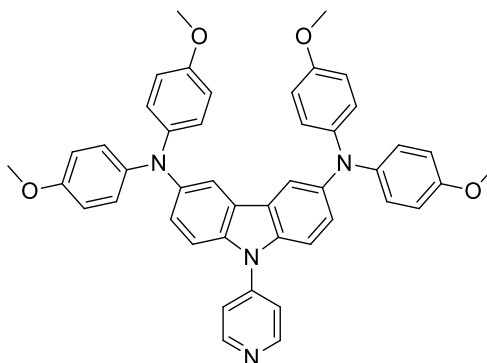
Dichlormetane (10 ml) ištirpinamas karbazolas **1** (0,635 g; 2,59 mmol) ir mišinys atšaldomas iki 0 °C temperatūros ledo vonioje. Dalimis suberiamas *N*-bromsukcinimidas (0,948 g; 5,32 mmol) (3 dalys po 0,316 g). Mišinys maišomas 10 minučių, toliau ledo vonia nuimama ir reakcija vykdoma 20 valandų kambario temperatūroje, kolbą apdengus folija. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksne chromatografija: eliuentas – acetonas:heksanas, 3:22) mišinys ekstrahuojamas dichlormetanu, organinis tirpiklis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄ ir nudistilijuojamas. Reakcijos produktas džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 0,942 g (90 %) geltonos spalvos miltelių.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ, m.d.: 8,87 (d, *J* = 6,0 Hz, 2H, Py); 8,20 (d, *J* = 1,8 Hz, 2H, Cz 4,5-H); 7,55 (d, *J* = 10,7 Hz, 2H, Ht); 7,52 (d, *J* = 6,1 Hz, 2H, Ht); 7,41 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ht).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ, m.d.: 152,12; 144,81; 138,66; 130,02; 124,92; 123,70; 120,65; 114,40; 111,59.

Elementinė analizė junginiui C₁₇H₁₀Br₂N₂ (402,08 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 50,77; H 2,51; N 6,97. Rasta, %: 50,49; H 2,73; N 7,11.



***N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶-tetrakis(4-metoksifenil)-9-(piridin-4-yl)-9*H*-karbazolo-3,6-diaminas (**3**)¹**

Inertinėje argono atmosferoje bevandeniame toluene (20 ml) ištirpinamas karbazolas **2** (0,9 g; 2,38 mmol) ir 4,4'-dimetoksidifenilaminas (1,282 g; 5,59 mmol). Suberiamas paladžio acetatas (0,025 g; 0,11 mmol), ligandas [(*t*-Bu)₃PH]BF₄ (0,071 g; 0,24 mmol) bei natrio *tert*-butoksidas (1,075 g; 11,19 mmol). Reakcija vykdoma tirpiklio virimo temperatūroje 5 valandas. Sureagavęs (plonasluoksne chromatografija: eliuentas – acetonas: heksanas, 7:18) reakcijos mišinys filtruojamas per celito (3 cm) ir bevandenio Na₂SO₄ (1 cm) sluoksnius, praplaunant THF (3 kartus po 40 ml). Tirpiklis nudistilijuojamas ir produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – acetonas: heksanas, 7:18). Po gryninimo eliuentas nudistilijuojamas ir susintetintas junginys džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 1,295 g (83 %) geltonos spalvos miltelių.

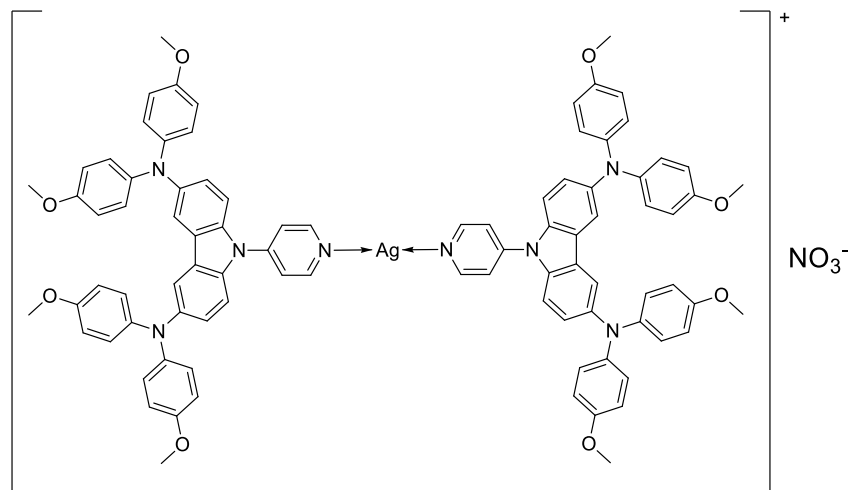
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ, m.d.: 8,78 (d, *J* = 4,7 Hz, 2H, Py); 7,61 (d, *J* = 2,1 Hz, 2H, Cz 4,5-H); 7,56 (d, *J* = 6,1 Hz, 2H, Ht); 7,42 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ht); 7,13 (d, *J* = 11,0 Hz, 2H, Ht); 6,99 (d, *J* = 9,0 Hz, 8H, Ph); 6,78 (d, *J* = 9,0 Hz, 8H, Ph); 3,77 (s, 12H, O-CH₃).

¹ Junginio **3** sintezė pateikta viešai neprieinamame bakalauro darbe M. Marčinskas „Naujų organinių puslaidininkų su piridino fragmentu sintezė ir tyrimas“, 2018.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ , m.d.: 155,06; 151,53; 145,91; 143,05; 142,34; 135,89; 125,15; 124,86; 124,20; 120,15; 116,07; 114,73; 110,73; 55,63 (O- CH_3).

Elementinė analizė junginiui $\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4$ (698,81 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 77,34; H 5,48; N 8,02. Rasta, %: 77,54; H 5,71; N 7,87.



bis[N^3,N^3,N^6,N^6 -tetrakis(4-metoksifenil)-9-(piridin-4-yl- κ N)-9H-karbazolo-3,6-diamino]sidabro (I) nitratas (4)

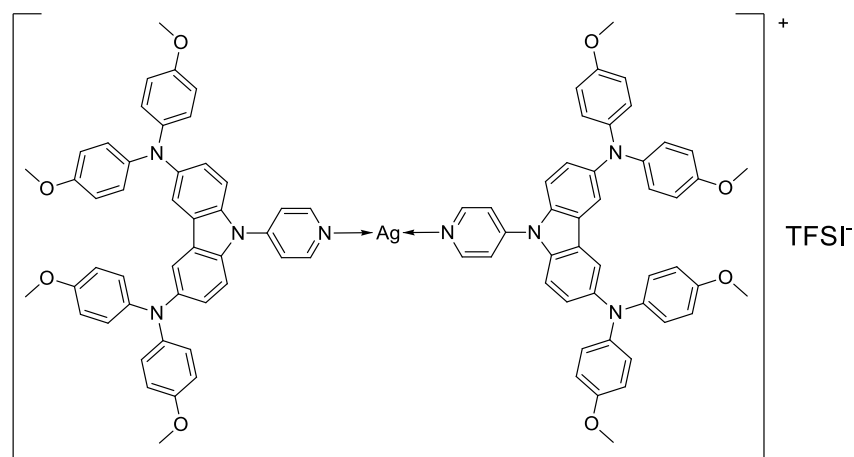
Acetonitrile (15 ml) šildant ištirpinamas karbazolas **3** (0,3 g; 0,42 mmol) bei sulašinamas vandeninis sidabro nitrato tirpalas (0,036 g; 0,21 mmol AgNO_3 ištirpinta 0,1 ml H_2O). Mišinys maišomas kambario temperatūroje 30 minučių. Reakcijai įvykus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – dietileteris) iškritusios nuosėdos filtruojamos ir plaunamos acetonitrilu (3 kartus po 30 ml). Nufiltruotas produktas surenkamas ir džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 0,259 g (77 %) geltonos spalvos miltelių.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , m.d.: 8,42 (d, $J = 5,4$ Hz, 4H, Py); 7,32 (d, $J = 4,7$ Hz, 4H, Ht); 7,26 (s, 4H, Cz 4,5-H); 7,16 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H, Ht); 6,71 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, Ht); 6,44 (d, $J = 8,9$ Hz, 32H, Ph); 3,32 (s, 24H, O- CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ , m.d.: 159,71; 157,02; 156,99; 147,51; 146,89; 140,64; 129,56; 129,44; 125,43; 121,20; 121,16; 119,94; 116,34; 60,39 (O- CH_3).

Elementinė analizė junginiui $\text{C}_{90}\text{H}_{76}\text{N}_9\text{O}_{11}\text{Ag}$ (1567,49 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 68,96; H 4,89; N 8,04. Rasta, %: C 68,71; H 4,99; N 7,83.



**bis[*N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶-tetrakis(4-metoksifenil)-9-(piridin-4-yl-κ*N*)-9*H*-karbazolo-3,6-diamino]sidabro (I)
bis(trifluormetilsulfonyl)imidas (5)**

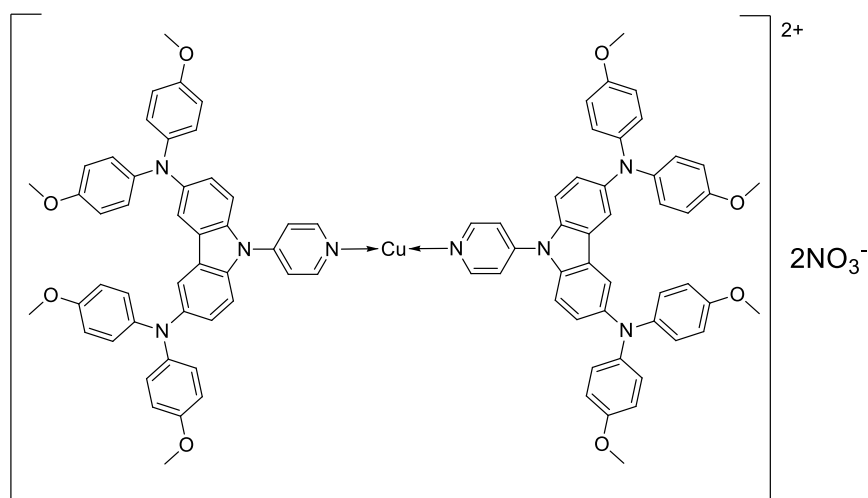
THF ir metanolio mišinyje (12 ml; santykis 5:1) ištirpinamas sidabro (I) kompleksinis junginys **4** (0,175 g; 0,11 mmol) ir suberiamas ličio bis(trifluormetilsulfonyl)imidas (0,032 g; 0,11 mmol). Reakcija vykdoma kambario temperatūroje 24 valandas. Nustačius reakcijos pabaigą (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – acetonas:heksanas, 2:3) į reakcijos mišinį sulašinamas dejonizuotas vanduo (2 ml) ir nudistiliuojamas organinių tirpiklių mišinys. Susidariusios nuosėdos filtruojamos ir plaunamos dejonizuotu vandeniu (3 kartus po 5 ml). Produktas surenkamas ir džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 0,155 g (78 %) rudos spalvos miltelių.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ, m.d.: 8,80 (d, *J* = 4,9 Hz, 4H, Py); 7,71 (d, *J* = 5,8 Hz, 4H, Ht); 7,65 (s, 4H, Cz 4,5-H); 7,53 (d, *J* = 8,9 Hz, 4H, Ht); 7,07 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, Ht); 6,83 (dd, *J* = 17,0; 8,2 Hz, 32H, Ph); 3,69 (s, 24H, O-CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ, m.d.: 155,41; 154,97; 151,72; 142,81; 142,14; 139,66; 135,90; 125,38; 125,35; 124,83; 124,70; 124,65; 120,68; 116,44; 115,32; 115,20; 111,62; 55,64 (O-CH₃).

Elementinė analizė junginiui C₉₂H₇₆N₉O₁₂F₆S₂Ag (1785,63 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 61,88; H 4,29; N 7,06. Rasta, %: C 61,98; H 4,52; N 7,14.



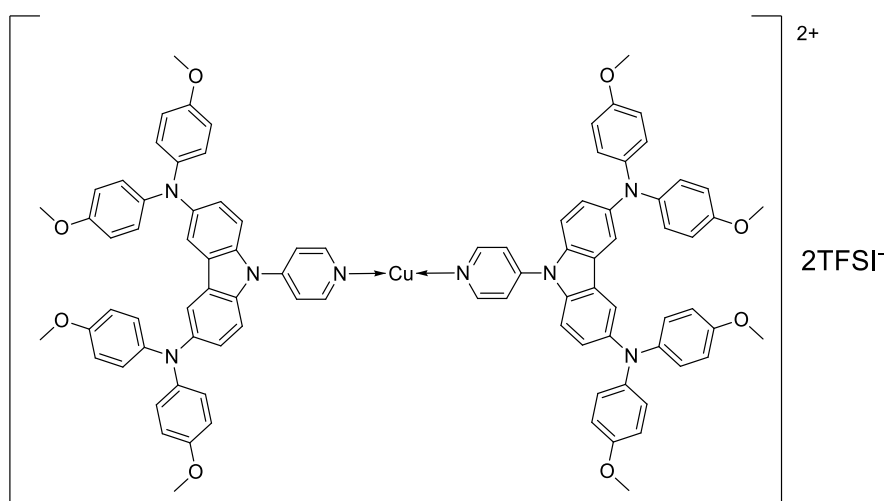
bis[*N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶-tetrakis(4-metoksifenil)-9-(piridin-4-yl-κ*N*)-9*H*-karbazolo-3,6-diamino]vario (II) dinitratas (6)

Acetonitrile (15 ml) šildant ištirpinamas karbazolas **3** (0,3 g; 0,42 mmol) ir suberiamas vario (II) nitrato hidratas (0,04 g; 0,21 mmol). Mišinys maišomas kambario temperatūroje 30 minučių. Reakcijai įvykus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – dietileteris) iškritusios nuosėdos nufiltruojamos ir plaunamos acetonitrilu (3 kartus po 30 ml). Nufiltruotas produktas surenkamas ir džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 0,260 g (76 %) tamsiai žalios spalvos miltelių.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 17 ir -0 m.d. intervale analizuojamų signalų nerasta (Cu (II) paramagnetikas).

Elementinė analizė junginiui C₉₀H₇₆N₁₀O₁₄Cu (1585,17 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 68,19; H 4,83; N 8,84. Rasta, %: C 68,31; H 4,99; N 8,92.



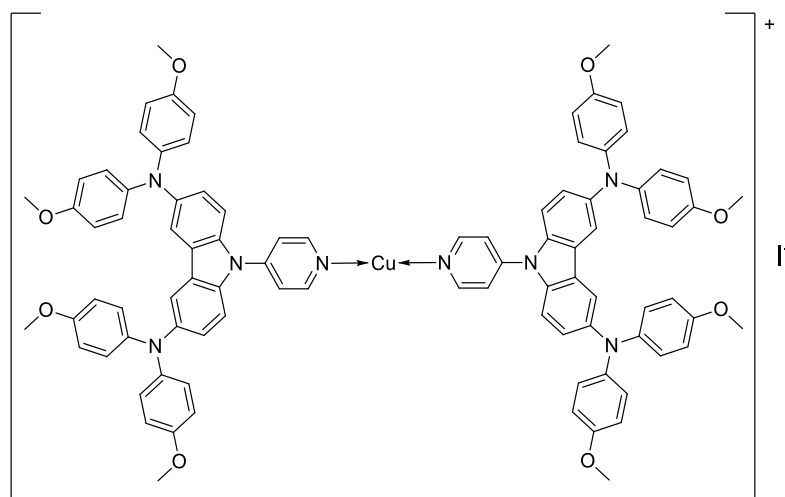
bis[*N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶-tetrakis(4-metoksifenil)-9-(piridin-4-yl-κ*N*)-9*H*-karbazolo-3,6-diamino]vario (II) bis[bis(trifluormetilsulfonyl)imidas] (7)

THF ir metanolio mišinyje (12 ml; santykis 5:1) ištirpinamas vario (II) kompleksinis junginys **6** (0,2 g; 0,13 mmol) ir suberiamas ličio bis(trifluormetilsulfonyl)imidas (0,075 g; 0,26 mmol). Reakcija vykdoma kambario temperatūroje 24 valandas. Nustačius reakcijos pabaigą (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – acetonas:heksanas, 2:3) į reakcijos mišinį sulašinamas dejonizuotas vanduo (2 ml) ir nudistiliuojamas organinių tirpiklių mišinys. Susidariusios nuosėdos filtruojamos ir plaunamos dejonizuotu vandeniu (3 kartus po 5 ml). Produktas surenkamas ir džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 0,164 g (65 %) rudos spalvos miltelių.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): 17 ir -0 m.d. intervale analizuojamų signalų nerasta (Cu (II) paramagnetikas).

Elementinė analizė junginiui C₉₄H₇₆N₁₀O₁₆S₄F₁₂Cu (2021,45 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 55,85; H 3,79; N 6,93. Rasta, %: C 56,09; H 4,04; N 6,77.



bis[*N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶-tetrakis(4-metoksifenil)-9-(piridin-4-yl-κ*N*)-9*H*-karbazolo-3,6-diamino]vario (I) jodidas (8)

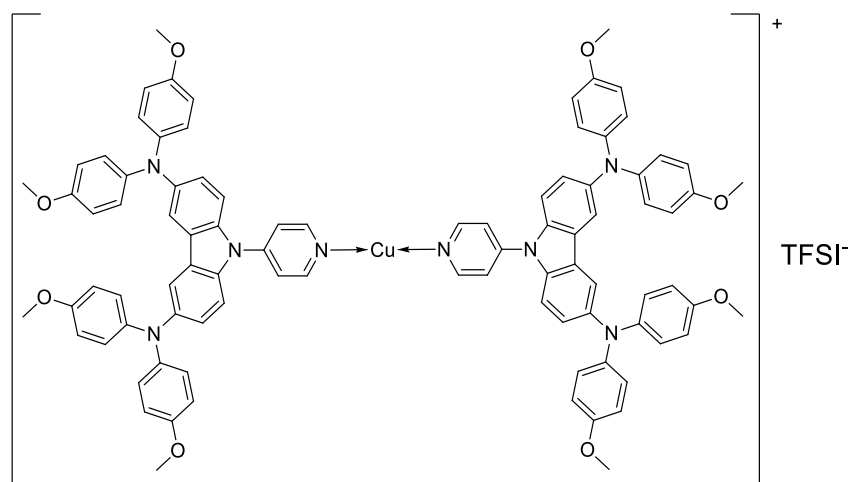
Acetonitrile (15 ml) šildant ištirpinamas karbazolas **3** (0,3 g; 0,42 mmol) ir suberiamas vario (I) jodidas (0,041 g; 0,21 mmol). Mišinys maišomas kambario temperatūroje 12 valandų. Reakcijai įvykus (plonasluoksni chromatografija: eliuentas – dietileteris) iškritusios nuosėdos nufiltruojamos ir plaunamos acetonitrilu (3 kartus po 30 ml). Nufiltruotas produktas surenkamas ir džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 0,252 g (74 %) geltonos spalvos miltelių.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ, m.d.: 8,76 (m, 4H, Py); 7,62 (s, 4H, Cz 4,5-H); 7,50 (m, 4H, Ht); 7,21 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, Ht); 7,04 (d, *J* = 7,0 Hz, 4H, Ht); 6,84 (d, *J* = 8,2 Hz, 16H, Ph); 6,80 (d, *J* = 8,6 Hz, 16H, Ph); 3,68 (s, 24H, O-CH₃).

¹³C NMR (176 MHz, DMSO-*d*₆) δ, m.d.: 154,36; 142,10; 141,52; 134,92; 133,35; 124,19; 124,10; 124,03; 124,00; 117,02; 115,87; 114,60; 111,07; 55,05 (O-CH₃).

Elementinė analizė junginiui C₉₀H₇₆N₈O₈CuI (1588,07 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 68,07; H 4,82; N 7,06. Rasta, %: C 68,11; H 4,94; N 7,25.



**bis[*N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶-tetrakis(4-metoksifenil)-9-(piridin-4-yl-κ*N*)-9*H*-karbazolo-3,6-diamino]vario (I)
bis(trifluormetilsulfonil)imidas (9)**

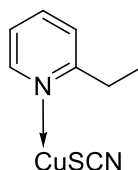
THF ir metanolio mišinys (12 ml; santykis 5:1) ištirpinamas vario (I) kompleksinis junginys **8** (0,2 g; 0,12 mmol) ir suberiamas ličio bis(trifluormetilsulfonil)imidas (0,035 g; 0,12 mmol). Reakcija vykdoma kambario temperatūroje 24 valandas. Nustačius reakcijos pabaigą (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – acetonas:heksanas, 2:3) į reakcijos mišinį sulašinamas dejonizuotas vanduo (2 ml) ir nudistiliuojamas organinių tirpiklių mišinys. Susidariusios nuosėdos filtruojamos ir plaunamos dejonizuotu vandeniu (3 kartus po 5 ml). Produktas surenkamas ir džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 0,166 g (76 %) rudos spalvos kristalų; $T_{\text{lyd}} = 257\text{--}258,5$ °C.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ, m.d.: 8,81 (m, 4H, Py); 7,65 (s, 4H, Cz 4,5-H); 7,52 (m, 4H, Ht); 7,24 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H, Ht); 7,06 (d, $J = 7,5$ Hz, 4H, Ht); 6,86 (d, $J = 9,0$ Hz, 16H, Ph); 6,82 (d, $J = 9,0$ Hz, 16H, Ph); 3,68 (s, 24H, O-CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ, m.d.: 154,43; 142,20; 141,59; 135,11; 133,77; 124,32; 124,29; 124,23; 124,17; 117,10; 115,92; 114,67; 111,13; 55,11 (O-CH₃).

Elementinė analizė junginiui C₉₂H₇₆N₉O₁₂F₆S₂Cu (1741,31 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 63,46; H 4,40; N 7,24. Rasta, %: C 63,51; H 4,29; N 7,08.



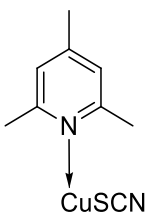
Vario(I)-(2-etilpiridino)-tiocianatas (10)

Junginys **10** susintetintas pagal literatūroje aprašytą metodiką [81]. Iš 0,032 g CuSCN gauta 0,040 g (67 %) baltų kristalų; $T_{\text{skilimo}} \approx 63$ °C – junginys pradėjo tamsėti, prasidėjo skilimas.

Elementinė analizė junginiui C₈H₉N₂SCu (228,78 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 42,00; H 3,97; N 12,24. Rasta, %: C 41,85; H 3,79; N 12,13.

TGA, %: apskaičiuota CuSCN 53,2; rasta CuSCN 55,6 (ligando skilimo intervalas: 60–120 °C).



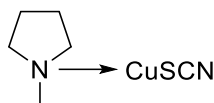
Vario(I)-(2,4,6-trimetilpiridino)-tiocianatas (11)

Junginys **11** susintetintas pagal literatūroje aprašytą metodiką [81]. Iš 0,190 g CuSCN gauta 0,342 g (90 %) šviesiai rudos spalvos kristalų; $T_{\text{skilimo}} \approx 75$ °C – junginys pradėjo keisti spalvą į pilką, prasidėjo skilimas.

Elementinė analizė junginiui $C_9H_{11}N_2SCu$ (242,81 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 44,52; H 4,57; N 11,54. Rasta, %: C 44,31; H 4,29; N 11,26.

TGA, %: apskaičiuota CuSCN 50,1; rasta CuSCN 51,8 (ligando skilimo intervalas: 75–145 °C).



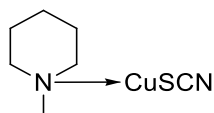
Vario(I)-(1-metilpirolidino)-tiocianatas (12)

Junginys **12** susintetintas pagal literatūroje aprašytą metodiką [81]. Iš 0,238 g CuSCN gauta 0,385 g (95 %) baltos spalvos kristalų; $T_{\text{skilimo}} \approx 51$ °C – junginys pradėjo tamsėti, prasidėjo skilimas.

Elementinė analizė junginiui $C_6H_{11}N_2SCu$ (206,78 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 34,85; H 5,36; N 13,55. Rasta, %: C 34,66; H 5,19; N 13,28.

TGA, %: apskaičiuota CuSCN 58,8; rasta CuSCN 61,2 (ligando skilimo intervalas: 50–100 °C).



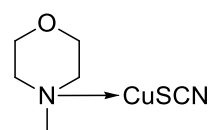
Vario(I)-(1-metilpiperidino)-tiocianatas (13)

Junginys **13** susintetintas pagal literatūroje aprašytą metodiką [81]. Iš 0,120 g CuSCN gauta 0,198 g (91 %) geltonos spalvos kristalų; $T_{\text{skilimo}} \approx 57$ °C – junginys pradėjo tamsėti, prasidėjo skilimas.

Elementinė analizė junginiui $C_7H_{13}N_2SCu$ (220,80 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 38,08; H 5,93; N 12,69. Rasta, %: C 37,87; H 5,79; N 12,51.

TGA, %: apskaičiuota CuSCN 55,1; rasta CuSCN 57,0 (ligando skilimo intervalas: 55–110 °C).



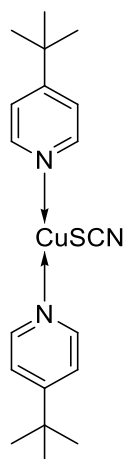
Vario(I)-(N-metilmorfolino)-tiocianatas (14)

Junginys **14** susintetintas pagal literatūroje aprašytą metodiką [81]. Iš 0,231 g CuSCN gauta 0,405 g (96 %) rusvos spalvos kristalų; $T_{\text{skilimo}} \approx 65$ °C – junginys pradėjo tamsėti, prasidėjo skilimas.

Elementinė analizė junginiui $C_6H_{11}N_2OSCu$ (222,78 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 32,35; H 4,98; N 12,57. Rasta, %: C 32,11; H 4,80; N 12,38.

TGA, %: apskaičiuota CuSCN 54,6; rasta CuSCN 57,1 (ligando skilimo intervalas: 60–125 °C).



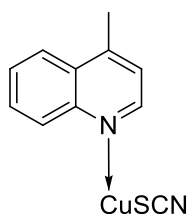
Vario(I)-bis(4-*tert*-butilpiridino)-tiocianatas (15)

Į acetonitrilą (3 ml) suberiamas CuSCN (0,1 g; 0,82 mmol) ir sulašinamas *tert*-butilpiridinas (0,602 ml; 4,11 mmol). Reakcija vykdoma kambario temperatūroje 48 valandas. Tirpalo spalvai pasikeitus į tamsiai žalią tirpiklis nudistilijuojamas ir reakcijos likutis išsodinamas supilant 2-propanolio ir dist. vandens mišinį (20 ml; santykis 1:1). Iškritusios nuosėdos filtruojamos ir plaunamos 2-propanolio ir dist. vandens mišiniu (3 kartus po 10 ml; santykis 1:1). Produktas surenkamas ir džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 0,238 g (74 %) žalios spalvos kristalų; $T_{lyd} = 143,5\text{--}144\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Elementinė analizė junginiui $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{SCu}$ (392,04 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 58,21; H 6,68; N 10,72. Rasta, %: C 58,01; H 6,55; N 10,60.

TGA, %: apskaičiuota CuSCN 31,0; rasta CuSCN 32,3 (ligandų skilimo intervalas: 85–235 °C).



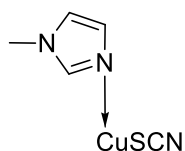
Vario(I)-(4-metilchinolino)-tiocianatas(16)

Į acetonitrilą (2 ml) suberiamas CuSCN (0,05 g; 0,41 mmol) ir sulašinamas 4-metilchinolinas (0,108 ml; 0,82 mmol). Reakcija vykdoma kambario temperatūroje 12 valandų. Iškritus geltonoms nuosėdoms susidaręs produktas filtruojamas, plaunamas heksanu (3 kartus po 5 ml), surenkamas ir džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 0,087 g (81 %) geltonos spalvos kristalų; $T_{lyd} = 212\text{--}214\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Elementinė analizė junginiui $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{SCu}$ (264,81 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 49,89; H 3,43; N 10,58. Rasta, %: C 49,77; H 3,24; N 10,49.

TGA, %: apskaičiuota CuSCN 45,9; rasta CuSCN 46,6 (ligando skilimo intervalas: 130–220 °C).



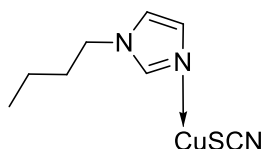
Vario(I)-(1-metilimidazolo)-tiocianatas (17)

Į acetonitrilą (20 ml) suberiamas CuSCN (0,5 g; 4,11 mmol) ir sulašinamas 1-metilimidazolas (0,819 ml; 10,27 mmol). Reakcija vykdoma 40 °C temperatūroje 30 minučių. Tirpalo spalvai pasikeitus į tamsiai rudą susidaręs produktas išsodinamas reakcijos mišinį supilant į tolueną (200 ml). Iškritusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos toluenu (3 kartus po 50 ml), surenkamos ir džiovinamos 45 °C temperatūroje. Gauta 0,802 g (96 %) tamsiai rudos spalvos kristalų; $T_{lyd} = 123,5\text{--}125\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Elementinė analizė junginiui $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{SCu}$ (203,73 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 29,48; H 2,97; N 20,63. Rasta, %: C 29,61; H 3,13; N 20,48.

TGA, %: apskaičiuota CuSCN 59,7; rasta CuSCN 60,9 (ligando skilimo intervalas: 80–250 °C).



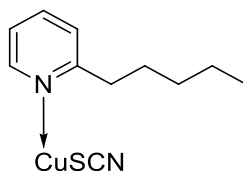
Vario(I)-(1-butylimidazolo)-tiocianatas (18)

Į acetonitrilą (15 ml) suberiamas CuSCN (0,3 g; 2,46 mmol) ir sulašinamas 1-butylimidazolas (0,810 ml; 6,16 mmol). Reakcija vykdoma kambario temperatūroje 30 minučių. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – acetonas: heksanas, 2:3) tirpiklis nudistilijuojamas ir produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – acetonas: heksanas, 2:3). Po gryninimo eliuentas nudistilijuojamas ir gautas junginys džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 0,506 g (83 %) mėlynos spalvos kristalų; $T_{lyd} = 117\text{--}118\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Elementinė analizė junginiui $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_3\text{SCu}$ (245,81 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 39,09; H 4,92; N 17,09. Rasta, %: C 38,87; H 4,71; N 16,92.

TGA, %: apskaičiuota CuSCN 49,5; rasta CuSCN 51,2 (ligando skilimo intervalas: 125–280 °C).



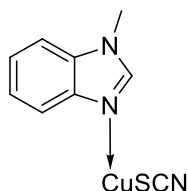
Vario(I)-(2-pentilpiridino)-tiocianatas (19)

Į 2-pentilpiridiną (0,684 ml; 4,11 mmol) suberiamas CuSCN (0,05 g; 0,41 mmol) ir mišinys maišomas kambario temperatūroje 6 valandas. Iškritus baltoms nuosėdoms susidaręs produktas filtruojamas, plaunamas heksanu (3 kartus po 50 ml), surenkamas ir džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 0,104 g (94 %) baltos spalvos kristalų; $T_{skilimo} \approx 62\text{ }^{\circ}\text{C}$ – junginys pradėjo tamsėti, prasidėjo skilimas.

Elementinė analizė junginiui $C_{11}H_{15}N_2SCu$ (270,86 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 48,78; H 5,58; N 10,34. Rasta, %: C 48,57; H 5,77; N 10,51.

TGA, %: apskaičiuota CuSCN 44,9; rasta CuSCN 46,1 (ligando skilimo intervalas: 60–120 °C).



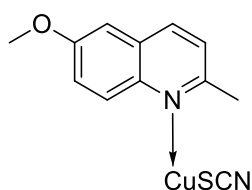
Vario(I)-(1-metilbenzimidazolo)-tiocianatas (20)

Acetonitrile (25 ml) ištirpinamas 1-metilbenzimidazolas (1,358 g; 10,27 mmol) ir suberiamas CuSCN (0,5 g; 4,11 mmol). Reakcija vykdoma 50 °C temperatūroje 6 valandas. Iškritus rudai žalsvoms nuosėdoms susidaręs produktas filtruojamas, plaunamas acetonitrilu (3 kartus po 50 ml), surenkamas ir džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 1,003g (96 %) tamsiai žalios spalvos kristalų; $T_{lyd} = 184\text{--}186$ °C.

Elementinė analizė junginiui $C_9H_8N_3SCu$ (253,79 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 42,59; H 3,18; N 16,56. Rasta, %: C 42,33; H 3,01; N 16,75.

TGA, %: apskaičiuota CuSCN 47,9; rasta 49,0 CuSCN (ligando skilimo intervalas: 160–290 °C).



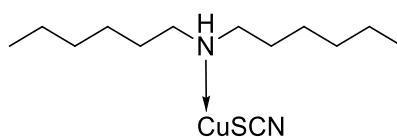
Vario(I)-(2-metil-6-metoksichinolino)-tiocianatas (21)

Acetonitrile (30 ml) ištirpinamas 2-metil-6-metoksichinolinas (2,136 g; 12,33 mmol) ir suberiamas CuSCN (0,6 g; 4,94 mmol). Reakcija vykdoma kambario temperatūroje 24 valandas. Iškritus geltonoms nuosėdoms susidaręs produktas filtruojamas, plaunamas acetonitrilu (3 kartus po 60 ml), surenkamas ir džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 1,141 (78 %) šviesiai geltonos spalvos kristalų; $T_{lyd} = 176,5\text{--}178$ °C.

Elementinė analizė junginiui $C_{12}H_{11}N_2OSCu$ (294,84 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 48,88; H 3,76; N 9,50. Rasta, %: C 49,02; H 4,00; N 9,39.

TGA, %: apskaičiuota CuSCN 41,2; rasta CuSCN 43,5 (ligando skilimo intervalas: 115–205 °C).



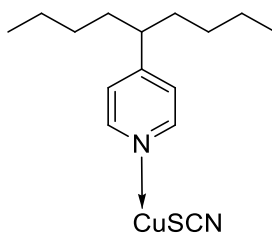
Vario(I)-(diheksilamino)-tiocianatas (22)

Į acetonitrilą (25 ml) suberiamas CuSCN (0,5 g; 4,11 mmol) ir sulašinamas diheksilaminas (2,396 ml; 10,27 mmol). Reakcija vykdoma 50 °C temperatūroje 72 valandas. Tirpalo spalvai pasikeitus į tamsiai rudą tirpiklis nudistiliuojamas ir reakcijos likutis išsodinamas supilant heksaną (100 ml). Iškritusios nuosėdos filtruojamos ir plaunamos heksanu (3 kartus po 50 ml). Produktas surenkamas ir džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 0,656 g (52 %) tamsiai rudos spalvos kristalų; $T_{lyd} = 93,5\text{--}94,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Elementinė analizė junginiui $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{SCu}$ (306,98 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 50,86; H 8,87; N 9,13. Rasta, %: C 50,65; H 8,99; N 8,83.

TGA, %: apskaičiuota CuSCN 39,6; rasta CuSCN 41,5 (ligando skilimo intervalas: 140–290 °C).



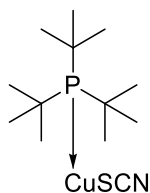
Vario(I)-[4-(5-nonyl)piridino]-tiocianatas (23)

Į acetonitrilą (25 ml) suberiamas CuSCN (0,5 g; 4,11 mmol) ir sulašinamas 4-(5-nonyl)piridinas (2,371 ml; 10,27 mmol). Reakcija vykdoma kambario temperatūroje 24 valandas. Tirpalo spalvai pasikeitus į tamsiai žalią tirpiklis nudistiliuojamas ir reakcijos likutis išsodinamas supilant 2-propanolio ir dist. vandens mišinį (200 ml; santykis 1:1). Iškritusios nuosėdos filtruojamos ir plaunamos 2-propanolio ir dist. vandens mišiniu (3 kartus po 50 ml; santykis 1:1). Produktas surenkamas ir džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 0,568 g (42 %) žalios spalvos kristalų; $T_{lyd} = 117,5\text{--}119,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Elementinė analizė junginiui $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{SCu}$ (326,97 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 55,10; H 7,09; N 8,57. Rasta, %: C 55,31; H 6,99; N 8,83.

TGA, %: apskaičiuota CuSCN 37,2; rasta CuSCN 37,9 (ligando skilimo intervalas: 105–240°C).



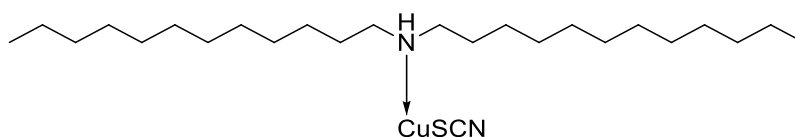
Vario(I)-(tri-*tret*-butilfosfino)-tiocianatas (24)

Į acetonitrilą (2 ml) suberiamas CuSCN (0,05 g; 0,41 mmol) ir sulašinamas tri-*tret*-butilfosfinas (0,299 ml; 1,23 mmol). Reakcija vykdoma kambario temperatūroje 24 valandas. Iškritus baltoms nuosėdoms susidaręs produktas filtruojamas, plaunamas acetonitrilu (3 kartus po 5 ml) ir surenkamas. Junginys ištirpinamas chloroforme (5 ml) ir filtruojamas. Filtratas surenkamas, tirpiklis nudistiliuojamas ir produktas džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 0,109 g (82 %) baltos spalvos kristalų; $T_{lyd} = 223\text{--}225\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Elementinė analizė junginiui $C_{13}H_{27}NPSCu$ (323,94 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 48,20; H 8,40; N 4,32. Rasta, %: C 48,01; H 8,48; N 4,19.

TGA, %: apskaičiuota CuSCN 37,5; rasta CuSCN 38,1 (ligando skilimo intervalas: 210–285°C).



Vario(I)-(didodecilamino)-tiocianatas (25)

Chloroforme (10 ml) ištirpinamas didodecilaminas (0,726 g; 2,05 mmol) ir suberiamas CuSCN (0,1 g; 0,82 mmol). Reakcija vykdoma kambario temperatūroje 72 valandas. Iškritus baltoms nuosėdoms susidaręs produktas filtruojamas, plaunamas heksanu (3 kartus po 15 ml), surenkamas ir džiovinamas 45 °C temperatūroje. Gauta 0,221 g (57 %) pilkai baltos spalvos kristalų; $T_{lyd} = 140,5\text{--}141,5$ °C.

Elementinė analizė junginiui $C_{25}H_{51}N_2SCu$ (475,30 g/mol):

Apskaičiuota, %: C 63,17; H 10,82; N 5,89. Rasta, %: C 63,36; H 11,01; N 5,66.

TGA, %: apskaičiuota CuSCN 25,6; rasta CuSCN 26,3 (ligando skilimo intervalas: 200–330°C).

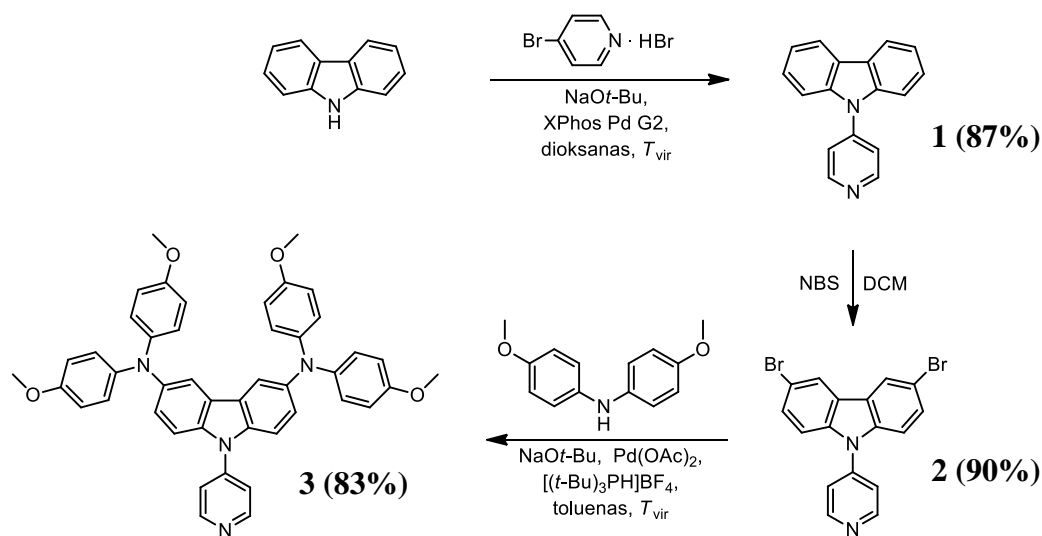
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Organiniai metalų kompleksiniai puslaidininkiai

Remiantis literatūros analizės duomenimis, organiniai metalų kompleksiniai junginiai pasirinkti sintetinti kaip potencialios skylių transportinės medžiagos, nereikalaujančios legiravimo. Sintetinos struktūros buvo planuojamos siekiant, kad tiksliniai puslaidininkiai būtų tirpūs įprastiniuose organiniuose tirpikliuose ir jų sluoksnių formavimas nebūtų komplikotas. Taip pat, struktūriniai fragmentai buvo parinkti, remiantis spiro-OMeTAD bei literatūros apžvalgoje aprašytų efektyvių metalų kompleksinių STM struktūrų ir savybių analize, tikintis, kad susintetinti junginiai nenusileis našumu minėtiems analogams.

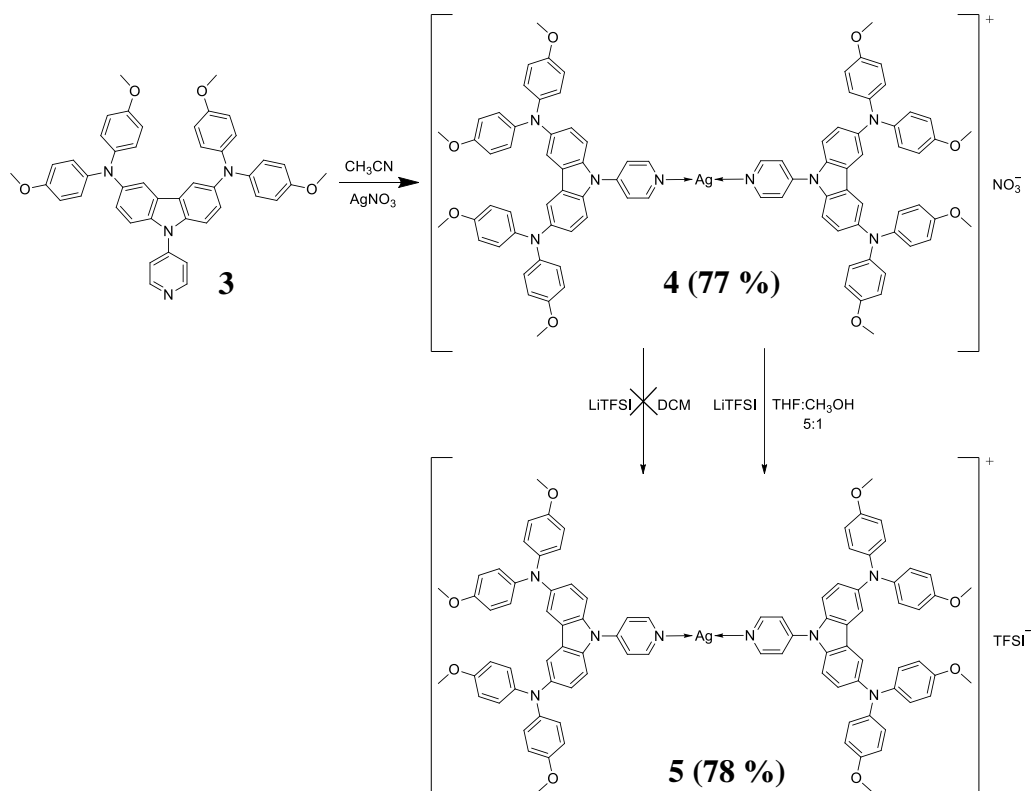
3.1.1. Sintezė

Siekiant gauti organinius metalo kompleksinius junginius buvo susintetintas karbazolo centrinį fragmentą turintis prekursorius **3** (žr. 3.1 schema). Vykdamas Buchwald-Hartwig kopuliavimo reakciją, prie karbazolo buvo prijungta piridino grupė, reakciją vykdant dioksane, naudojant NaOt-Bu bei XPhos G2 paladžio katalizatorių. Junginys **2** susintetinamas vykdant tarpinio junginio 9-(piridin-4-yl)-9H-karbazolo (**1**) brominimą. Tikslinis prekursorius N^3, N^3, N^6, N^6 -tetrakis(4-metoksifenil)-9-(piridin-4-yl)-9H-karbazolo-3,6-diaminas (**3**) gaunamas vykdant minėtą Buchwald-Hartwig reakciją toluene, naudojant Pd(OAc)₂ ir ligandą [(t-Bu)₃PH]BF₄.



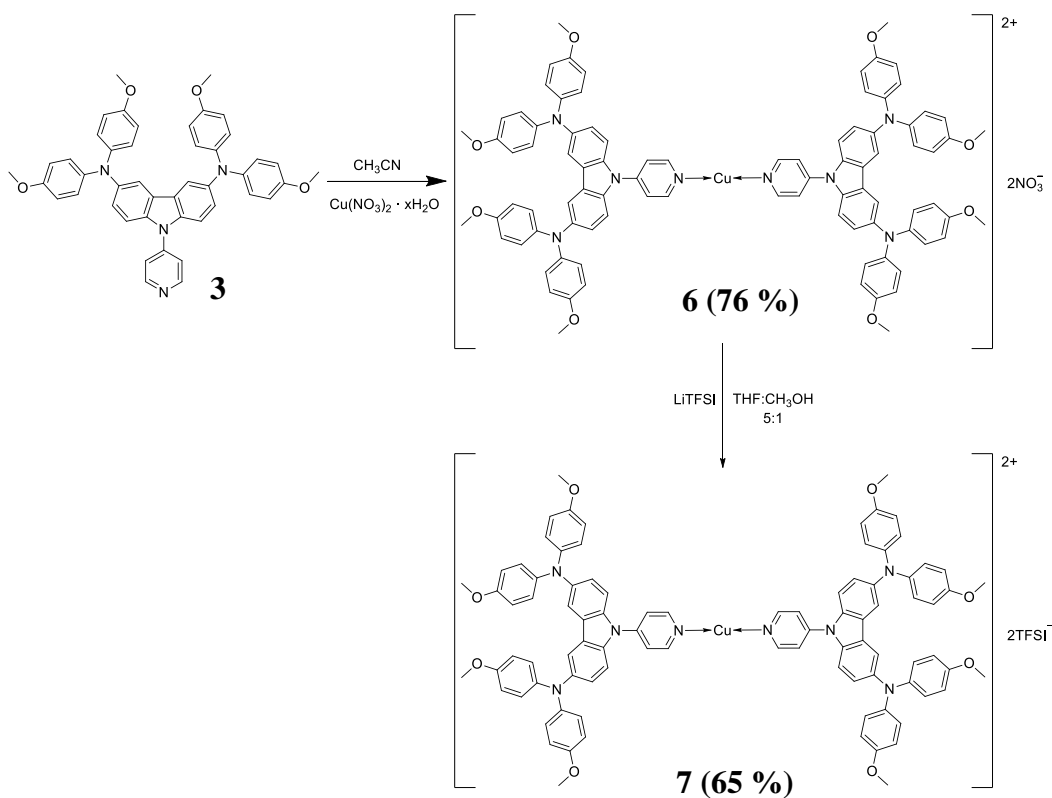
3.1 schema. N^3, N^3, N^6, N^6 -tetrakis(4-metoksifenil)-9-(piridin-4-yl)-9H-karbazolo-3,6-diamino (**3**) sintezė

Sidabro kompleksinis junginys (žr. 3.2 schema) sintetinamas acetonitrile, prekursoriui **3** reaguojant su sidabro nitratu. Tarpinio junginio **4** nitrato anijonus buvo bandoma pakeisti bis(trifluormetilsulfonil)imido anijonais, vykdant reakciją DCM, bet tikslinio produkto gauti nepavyko. Ši reakcija galėjo nevykti, dėl nepakankamo LiTFSI tirpumo naudotame tirpiklyje. Galutinis sidabro kompleksinis junginys **5** gautas DCM pakeitus į THF ir metanolio mišinį (5:1).



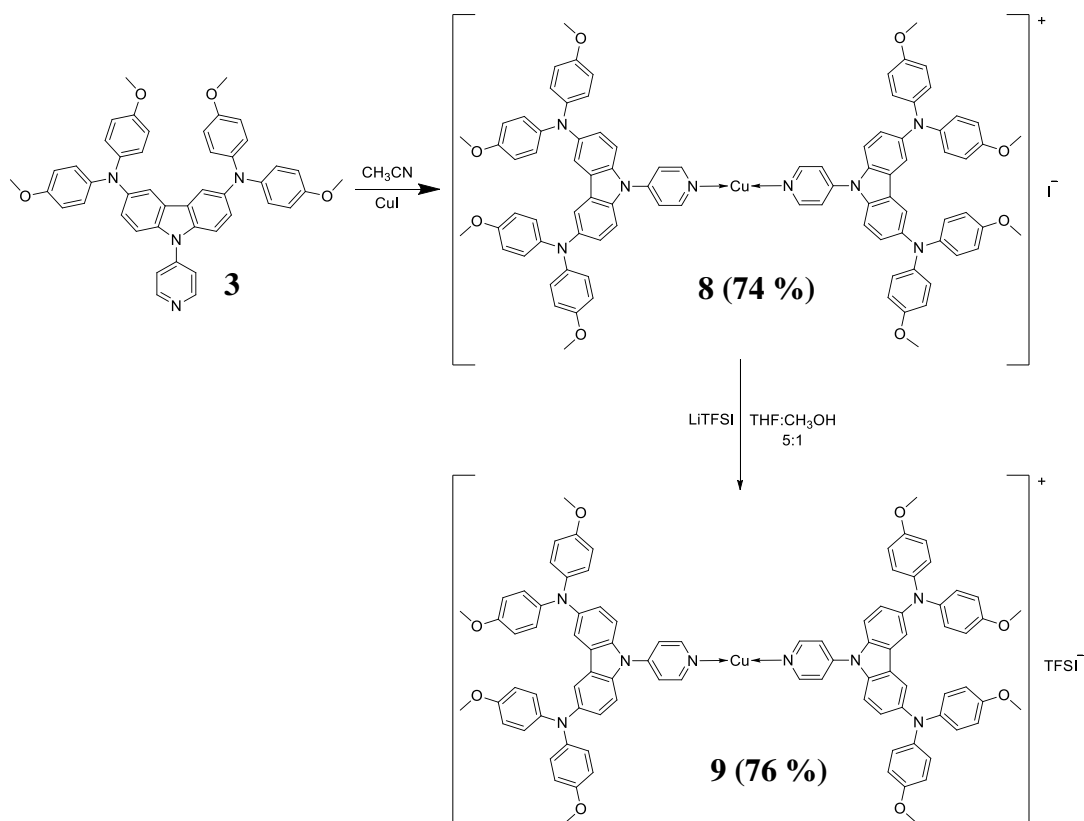
3.2 schema. Sidabro kompleksinio junginio **5** sintezė

Vario (II) kompleksinis junginys (žr. 3.3 schema) sintetinamas acetonitrile, prekursoriui **3** reaguojant su vario (II) nitratu. Tarpinio junginio **6** nitrato anijonai pakeičiami bis(trifluormetilsulfonyl)imido anijonais, vykdant reakciją THF ir metanolio mišinyje (5:1).



3.3 schema. Vario (II) kompleksinio junginio **7** sintezė

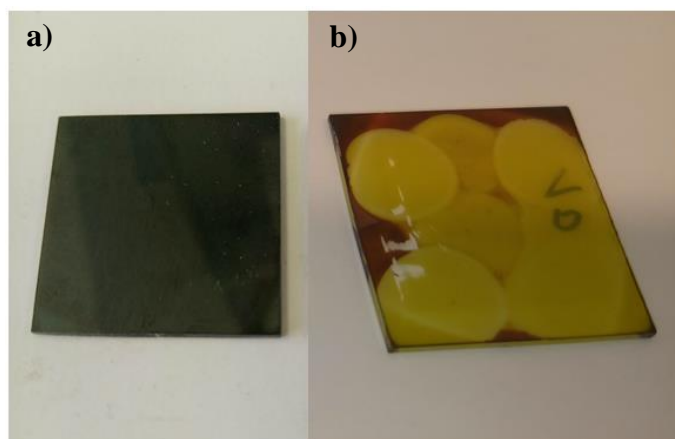
Vario (I) kompleksinis junginys (žr. 3.4 schema) sintetinamas acetonitrile, prekursoriui **3** reaguojant su vario (I) jodidu. Tarpinio junginio **8** jodido anijonai pakeičiami bis(trifluormetilsulfonyl)imido anijonais, vykdant reakciją THF ir metanolio mišinyje (5:1).



3.4 schema. Vario (I) kompleksinio junginio **9** sintezė

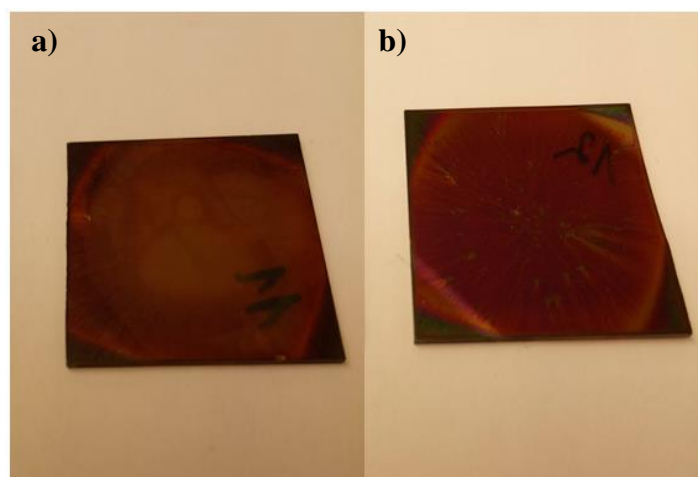
3.1.2. Anijonų poveikis perovskito stabilumui

Kompleksiniai junginiai **4**, **6** ir **8**, turintys nitrato bei jodido anijonus, buvo susintetinti kaip tiksliniai teigiamus krūvininkus transportuojantys puslaidininkiai. Pradėjus tirti šias STM, buvo pastebėta, kad formuojant nitrato anijonus turinčių junginių **4** ir **6** sluoksnius ant perovskito, pastarojo sluoksnis visiškai suardomas ar dalinai pažeidžiamas (žr. 3.1 pav.). Manoma, kad perovskito bei puslaidininkių sluoksniai galėjo sąveikauti tarpusavyje, vykstant anijonų mainams. Pakitus perovskito sudėčiai bei kristalinės gardelės sandarai stebimas jo skilimas į pradinius komponentus (perovskito prekursorius PbI_2 yra geltonos spalvos)



3.1 pav. a) Perovskitas ant stiklo substrato; **b)** STM 4 dengtas perovskitas ant stiklo substrato

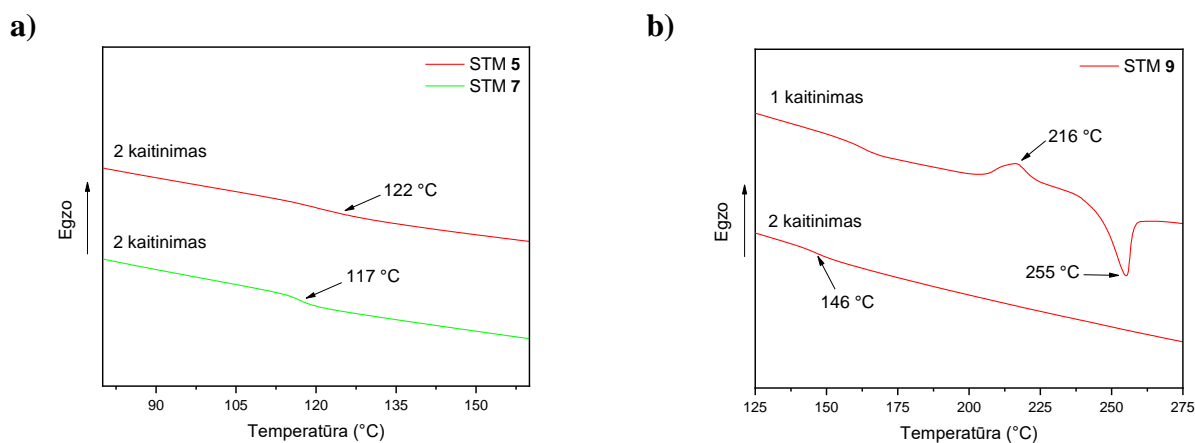
Siekiant išvengti perovskito struktūros pažeidimų, ar visiško jos suardymo, buvo nuspręsta STM 4, 6 ir 8 modifikuoti, pakeičiant nitrato bei jodido anijonus į TFSI. Minėtas jonas parinktas atsižvelgiant į literatūros apžvalgoje pateiktus metalų kompleksinius junginius, kurie buvo sėkmingai pritaikyti PSE. Atlikus jonų mainų reakcijas, STM 5 ir 7 sluoksniai buvo sėkmingai padengti ant perovskito paviršiaus (žr. 3.2 pav.), ir tai įrodo joninių puslaidininkių anijonų parinkimo svarbą PSE.



3.2 pav. a) STM 5 dengtas perovskitas ant stiklo substrato; **b)** STM 7 dengtas perovskitas ant stiklo substrato

3.1.3. Terminės savybės

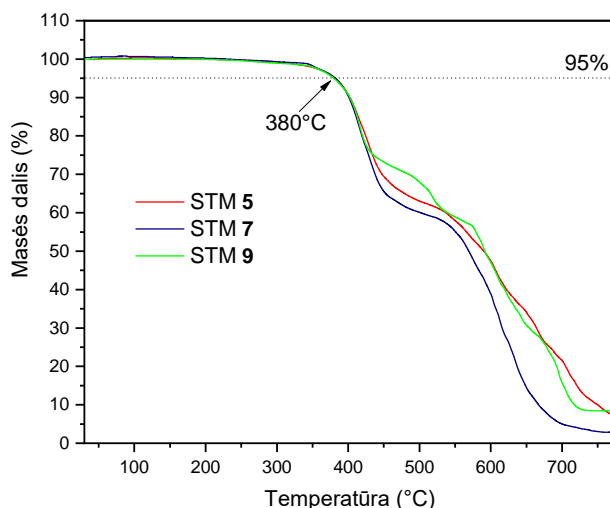
Konstruojant PSE didelis dėmesys yra skiriamas organinių puslaidininkių gebai sudaryti amorfinės plėveles. Tokie sluoksniai turėtų pasižymėti lankstumu bei patvarumu ir efektyviau apsaugotų perovskitą nuo įvairių aplinkos veiksnių. Tai yra ypač aktualu neinvertuotos plokščios struktūros PSE, kuomet STM yra dengiama ant perovskito paviršiaus. Tam, kad junginiai atitiktų skylių transportinėms medžiagoms keliamus morfologinio stabilumo reikalavimus, siektina, kad jų stiklėjimo temperatūra (T_g) būtų aukštesnė nei 100 °C. Taip pat, pageidautina, kad puslaidininkiai nebūtų linkę lengvai kristalizuotis, šis procesas neigiamai veikia suformuoto sluoksnio kokybę, įrenginio efektyvumą ir ilgaamžiškumą. Minėtos charakteristikos matuotos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos būdu, junginius kaitinant du kartus: pirmuoju nustatoma lydymosi (jei junginys ją turi), o antruoju – stiklėjimo temperatūra.



3.3 pav. STM 5, 7 (a) ir 9 (b) DSK kreivės

Metalų kompleksiniai junginiai **5** ir **7**, kurių DSK kreivės pavaizduotos 3.3a paveiksle, lydymosi temperatūrų neturi ir yra visiškai amorfiniai. Jų stiklėjimo temperatūros, siekiančios atitinkamai 122 °C ir 117 °C, yra pakankamai aukštos ir tenkina STM keliamus morfologinio stabilumo reikalavimus. STM **9** pasižymi aukštesne stiklėjimo temperatūra (146 °C) nei STM **5** ir **7**, bet tuo pačiu stbimi ir lydymosi (255 °C) bei kristalizacijos (216 °C) procesai (žr. 3.3b pav.), indikuojantys didesnę polinkį kristaluotis. Kita vertus, minėti morfologiniai virsmai vyksta pakankamai aukštesiose temperatūrose, todėl tai neturėtų daryti įtakos STM **9** morfologiniam stabilumui jį pritaikius PSE.

Siekiant, kad PSE būtų ilgaamžiški, organiniai puslaidininkiai turi pasižymėti geru terminiu stabilumu. Susintetintų metalų kompleksinių junginių **5**, **7** ir **9** terminio skilimo temperatūros buvo tirtos termogravimetrinės analizės būdu.

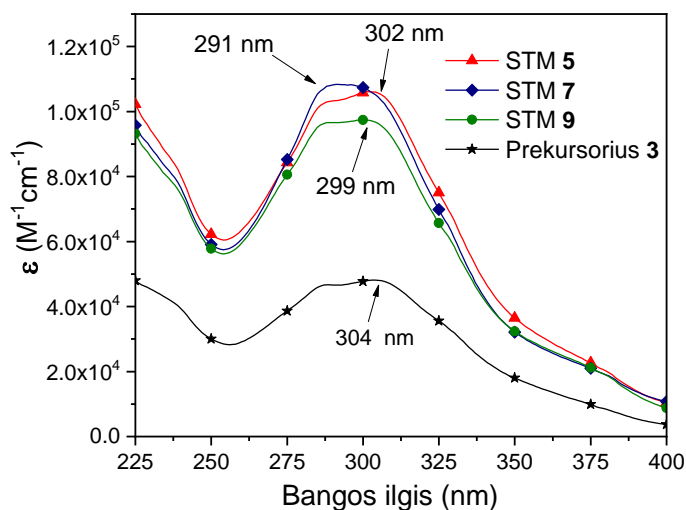


3.4 pav. STM 5, 7 ir 9 TGA kreivės

Iš gautų TGA kreivių (žr. 3.4 pav.) galima matyti, kad visų trijų metalų kompleksinių junginių 5 % masės pokytis stebimas temperatūrai pasiekus 380 °C. Tai yra pakankamai aukšta temperatūra, todėl STM **5**, **7**, **9** gali būti laikomos termiškai stabiliais junginiais.

3.1.4. Optinės savybės

Vienas patikimiausių būdų nustatyti konjuguotos π -elektronų sistemos dydį yra ultravioletinės ir regimosios šviesos (UV–RŠ) sugerties spektroskopija.

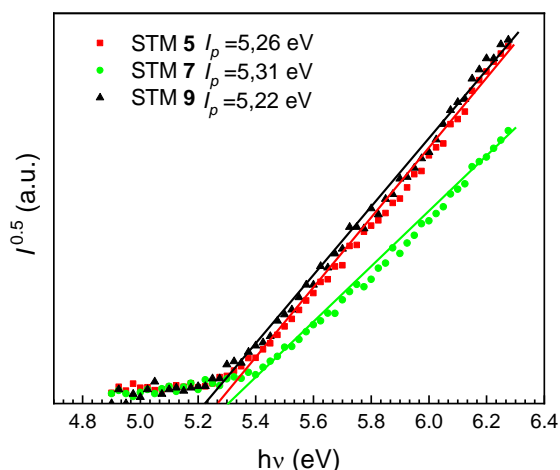


3.5 pav. Prekursoriaus 3 ir STM 5, 7, 9 tirpalų (10^{-4} M, THF) elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrai

STM 5, 7, 9 struktūras sudaro du identiški chromoforiniai fragmentai. Todėl, užrašius STM 5, 7, 9 elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrus (žr. 3.5 pav.), galima matyti, kad visų metalų kompleksinių junginių absorbcijos maksimumų intensyvumai yra apytikriai du kartus didesni, nei prekursoriaus 3. Taip pat, kompleksinių junginių 5, 7, 9 konjuguotos π -elektronų sistemos skirtumai pastebimi kaip nedideli hipsochrominiai poslinkiai (lyginant su prekursorium 3), siekiantys atitinkamai 2 nm, 13 nm ir 5 nm. Šiuos skirtumus, labiausiai tikėtina, lemia skirtingi metalų katijonai.

3.1.5. Fotoelektrinės savybės

Tam, kad PSE veiktų efektyviai, skyles transportuojantys puslaidininkiai turi būti suderinami su kitais įrenginio komponentais. STM suderinamumas gali būti išreiškiamas jonizacijos potencialu (I_p), kuris apibūdina tiriamų junginių HOMO lygmenis. Kompleksinių junginių 5, 7, 9 I_p išmatuoti Vilniaus universiteto Kietojo kūno elektronikos katedroje.

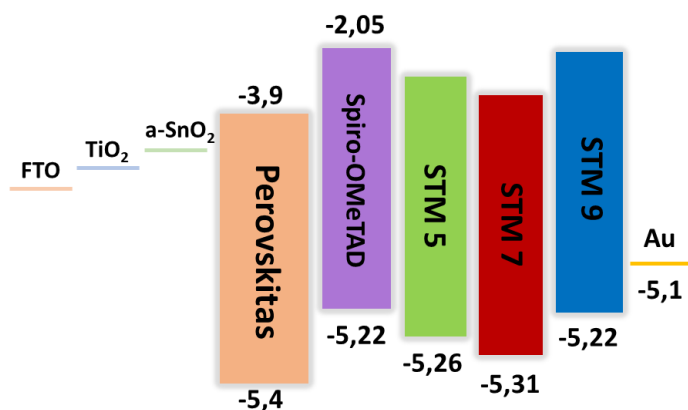


3.6 pav. STM 5, 7, 9 jonizacijos potencialų kreivės

Iš gautų duomenų (žr. 3.6 pav.) matome, kad žemiausia jonizacijos potencialo vertė pasižymi STM 9 (5,22 eV), o aukščiausia – STM 7 (5,31 eV). Išmatuotos I_p vertės patenka į optimalaus I_p intervalą (4,9–5,4 eV), todėl, remiantis šiuo tyrimu, tirti puslaidininkiai gali funkcionuoti kaip skylių transportinės medžiagos PSE. Energetinis barjeras, tarp Cu (II) kompleksinio junginio 7 ir perovskito, kurio HOMO lygmuo siekia 5,4 eV, yra žemiausias (0,09 eV), o tai gali turėti didelę reikšmę skylių ekstrakcijos iš perovskito sluoksnio bei jų transportavimo link atitinkamo elektrodo (Au ar Ag) efektyvumams. Taip pat, remiantis gautais duomenimis galima daryti išvadą, kad jonizacijos potencialas gali būti keičiamas, tinkamai parenkant kompleksinių junginių sintezei naudojamus metalų katijonus.

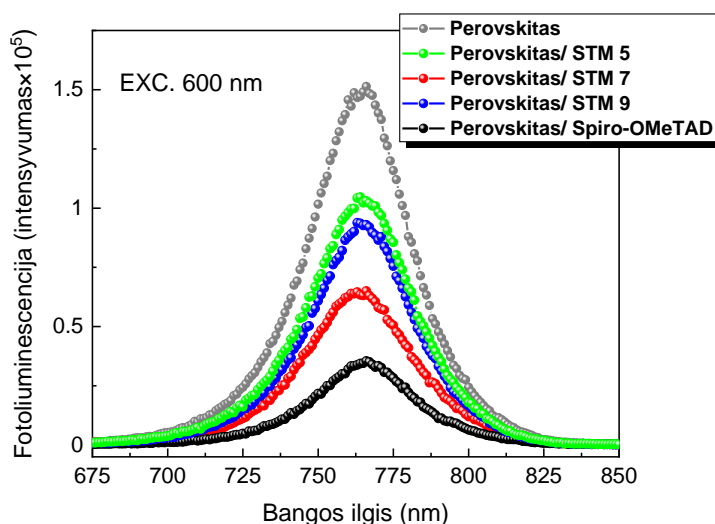
3.1.6. Sluoksnių, suformuotų ant perovskito paviršiaus, savybės bei perovskitinių saulės elementų charakteristikos

Su susintetintais metalų kompleksiniais junginiais 5, 7, 9 Lozanos Politechnikos institute (Šveicarija) buvo sukonstruoti PSE, kurių sandara yra FTO/ kompaktinis TiO₂/ mezoporinis TiO₂/ amorfinis SnO₂/ perovskitas/ STM/ Au (žr. 3.7 pav.). Vietoje įprastinio bei plačiausiai naudojamo perovskito CH₃NH₃PbI₃, buvo panaudotas trijų katijonų organinis–neorganinis perovskitas, kurio cheminė formulė [(FAPbI₃)_{0,87}(MAPbBr₃)_{0,13}]_{0,92}(CsPbI₃)_{0,08}. Palyginamajam įrenginiui konstruoti buvo panaudota Spiro-OMeTAD skylių transportinė medžiaga.



3.7 pav. Sukonstruotų PSE struktūra vaizduojanti perovskito, STM 5, 7, 9 ir Spiro-OMeTAD energetinius lygmenis

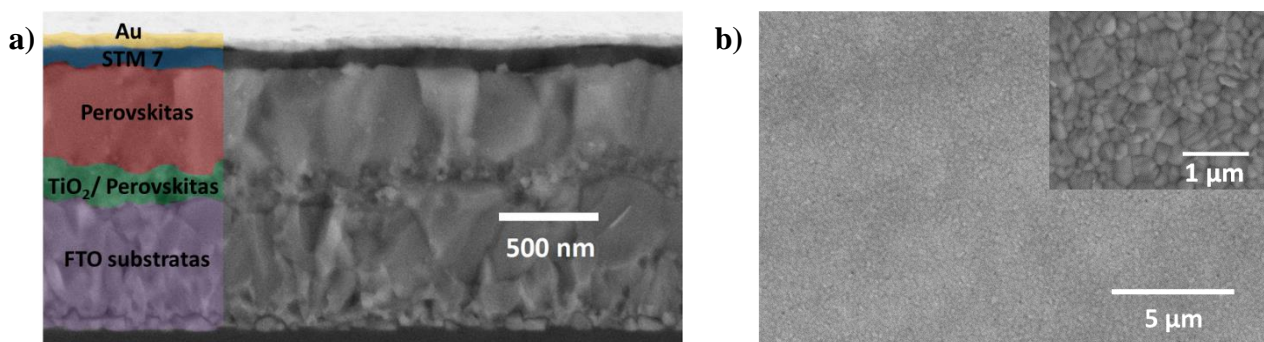
Susintetintų kompleksinių junginių teigiamų krūvininkų transportavimo efektyvumas vertintas atsižvelgiant į perovskito fotoluminescencijos (FL) gesinimą, padengus STM 5, 7, 9 sluoksnius ant perovskito paviršiaus. Gauti rezultatai buvo lyginami su Spiro-OMeTAD.



3.8 pav. Perovskito sluoksnių fotoluminescencijos spektrai, padengus skirtingus STM sluoksnius

Padengus STM 5, 7, 9 ir Spiro-OMeTAD sluoksnius ant perovskito, pastarojo fotoluminescencija buvo gesinama pakankamai skirtingai (žr. 3.8 pav.). Geriausiu perovskito FL gesinimu (lyginant su Spiro-OMeTAD) pasižymėjo Cu (II) kompleksinis junginys 7. Šis rezultatas gali būti siejamas su žemiausiu energetiniu barjeru (lyginant su STM 5 ir 9) ir tai leidžia tikėtis, kad minėtos STM našumas PSE bus panašus į Spiro-OMeTAD efektyvumą.

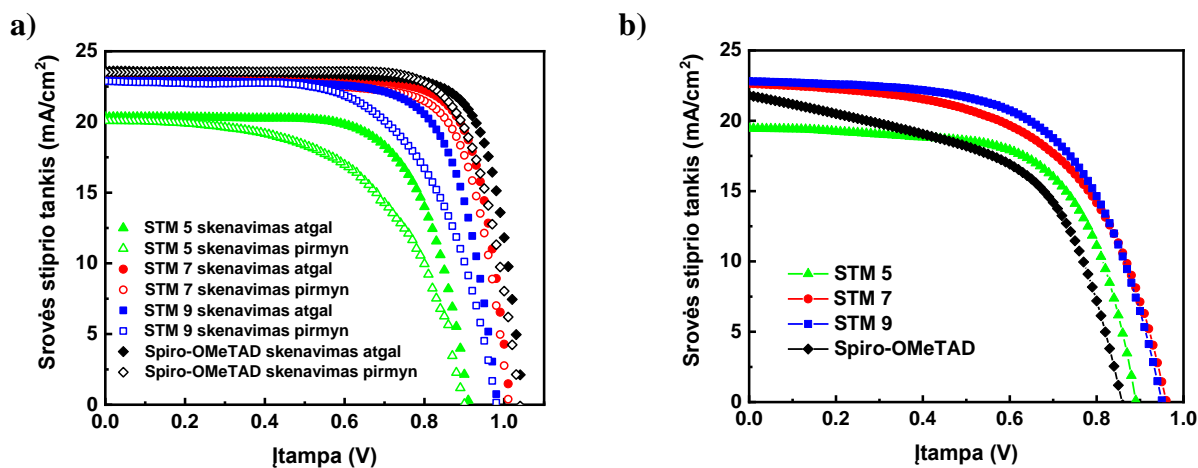
Sukonstravus saulės elementus, buvo įvertinti prietaiso komponentų (įrenginyje naudojant didžiausią potencialą pademonstravusią STM 7) sluoksnių storiai bei jų kokybė. Tyrimas atliktas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM), fiksuojant PSE skerspjūvio bei STM 7 paviršiaus atvaizdus.



3.9 pav. PSE naudojant STM 7 skerspjūvio (a) ir STM 7, dengto ant perovskito sluoksnio, paviršiaus (b) SEM nuotraukos

Iš gautų SEM nuotraukų galima matyti, kad STM 7 plėvelė ant perovskito paviršiaus yra padengta gana tolygiai, jos storis siekia ≈ 100 nm (žr. 3.9a pav.), kurio visiškai pakanka norint padengti nežymius perovskito sluoksnio nelygumus. Analizuojant kompleksinio junginio 7 sluoksnio paviršių (žr. 3.9b pav.), nėra pastebima akivaizdžių agregacijos požymių, kurie galėtų neigiamai paveikti įrenginio našumą. Todėl galima teigti, kad metalų kompleksinių junginių sluoksnių formavimas, kaip ir buvo tikėtasi, nėra komplikotas, o gaunamos plėvelės yra pakankamai aukštos kokybės.

Tiriant sukonstruotų perovskitinių saulės elementų našumą, matavimai buvo atlikti standartinėmis AM1,5G sąlygomis², naudojant 100 mW cm^{-2} galios spinduliuotę. Rezultatai buvo lyginami su papildomais įrenginiais, kuriuose STM 5, 7, 9 ir Spiro-OMeTAD buvo legiruotos nedideliais kiekiais *t*-BP, LiTFSI ir FK 209. Iš gautų duomenų nustatytos PSE srovės stiprio tankio priklausomybės nuo įtampos (*J*-*V*) kreivės (žr. 3.10 pav.), iš kurių apskaičiuotos įrenginių fotovoltinės charakteristikos.



3.10 pav. PSE, naudojant skirtingas STM, *J*-*V* kreivės: a) su legirantais; b) be legirantų

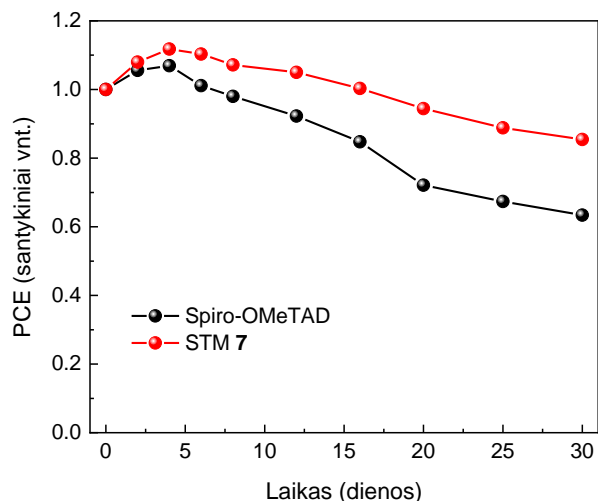
²AM1,5G – standartinis saulės spindulių, krentančių į žemės paviršių, spektras. Šiam spektrui gauti, matuojami spinduliai, krentantys $48,19^\circ$ kampu

3.1 lentelė. PSE charakteristikos, naudojant STM **5**, **7**, **9** ir Spiro-OMeTAD

STM	Skenavimas	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
5 (legiruota)	Atgal	20,35	911	69,2	12,83
	Pirmyn	20,09	898	55,4	10,00
5 (nelegiruota)	Atgal	19,46	891	64,9	11,24
7 (legiruota)	Atgal	23,12	1015	77,5	18,19
	Pirmyn	23,02	1011	74,6	17,35
7 (nelegiruota)	Atgal	22,64	961	56,9	12,37
9 (legiruota)	Atgal	22,91	983	73,0	16,43
	Pirmyn	22,89	981	62,7	14,08
9 (nelegiruota)	Atgal	22,81	951	60,6	13,13
Spiro-OMeTAD (legiruota)	Atgal	23,60	1047	77,7	19,19
	Pirmyn	23,51	1039	75,8	18,51
Spiro-OMeTAD (nelegiruota)	Atgal	21,80	859	55,1	10,32

Kaip galima matyti iš pateiktų duomenų (žr. 3.1 lentelė), geriausius rezultatus pademonstravo PSE su legiruota STM **7** (PCE = 18,19 %; FF = 77,5 %), kuris tik labai nežymiai nusileido palyginamajam įrenginiui su legiruotu Spiro-OMeTAD (PCE = 19,19 %; FF = 77,7 %). Legiruotų STM **5** ir **9** našumai yra kiek žemesni, siekiantys atitinkamai 12,89 % ir 16,43 %, ir tai gali būti siejama su anksčiau minėtais energetinių lygmenų skirtumais. Nenaudojant legirantų kompleksinių junginių **5**, **7**, **9** našumai (atitinkamai 11,24 %, 12,37 %, 13,13 %) viršijo nelegiruoto Spiro-OMeTAD PCE (10,30 %), o tai rodo šių STM bei visos metalų kompleksinių puslaidininkių klasės potencialą pritaikymui PSE. Pastebėtina ir tai, kad legirantų poveikis susintetintų kompleksinių junginių efektyvumui buvo pakankamai skirtingas. Legiruojant STM **7** našumas padidėjo daugiau nei 40 %, o STM **5** tik apie 15 %. Šiuos skirtumus galėjo lemti skirtinga metalų katijonų prigimtis.

Galiausiai, buvo palygintas įrenginių su STM **7** ir Spiro-OMeTAD ilgalaikis stabilumas. Eksperimentas buvo atliekamas neįkapsuliuotus saulės elementus laikant tamsoje, esant pakankamai aukštai aplinkos drėgmei (45 %). Įrenginiai periodiškai testuoti matuojant jų našumą standartinėmis AM1,5G sąlygomis, esant 100 mW cm⁻² galios spinduliuotei. Bendra eksperimento trukmė – 750 valandos.

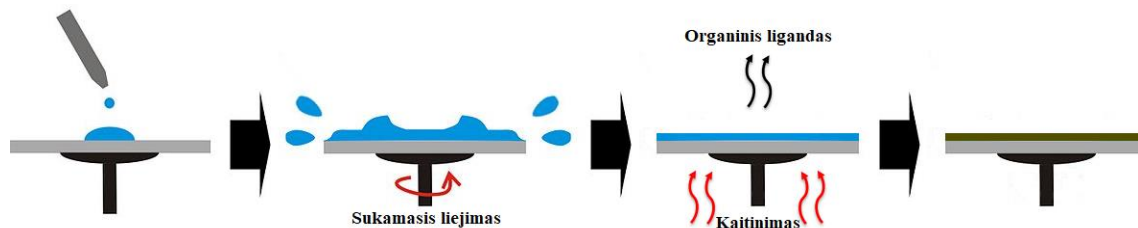


3.11 pav. PSE su STM 7 ir Spiro-OMeTAD ilgalaikis stabilumas, matuojant įrenginių PCE

Kaip pavaizduota 3.11 paveiksle, PSE su STM 7 pademonstravo geresnį ilgalaikį stabilumą, išlaikant 85 % pradinio PCE, o įrenginio su Spiro-OMeTAD našumas nuo pradinės vertės sumažėjo iki 63 %.

3.2 Kompleksiniai CuSCN prekursoriai

Kaip minėta literatūros apžvalgoje, CuSCN tirpinimui paprastai naudojamas DES, kuris gali pažeisti perovskito sluoksnį bei pasižymi nepageidaujamu emetiniu poveikiu. Siekiant supaprastinti CuSCN sluoksnių formavimą, buvo nuspręsta sintetinti CuSCN kompleksinius prekursorius (KPS), kurie pasižymėtų tirpumu įprastiniuose organiniuose tirpikliuose bei sąlyginai žema terminio skilimo temperatūra. Tokių KPS sluoksniai galėtų būti padengiami iš tirpalų, o gautas KPS plėveles pakaitinus virš kompleksinių junginių skilimo temperatūros, organinis ligandas išgaruotų, susiformuojant CuSCN sluoksniui (žr. 3.12 pav.).



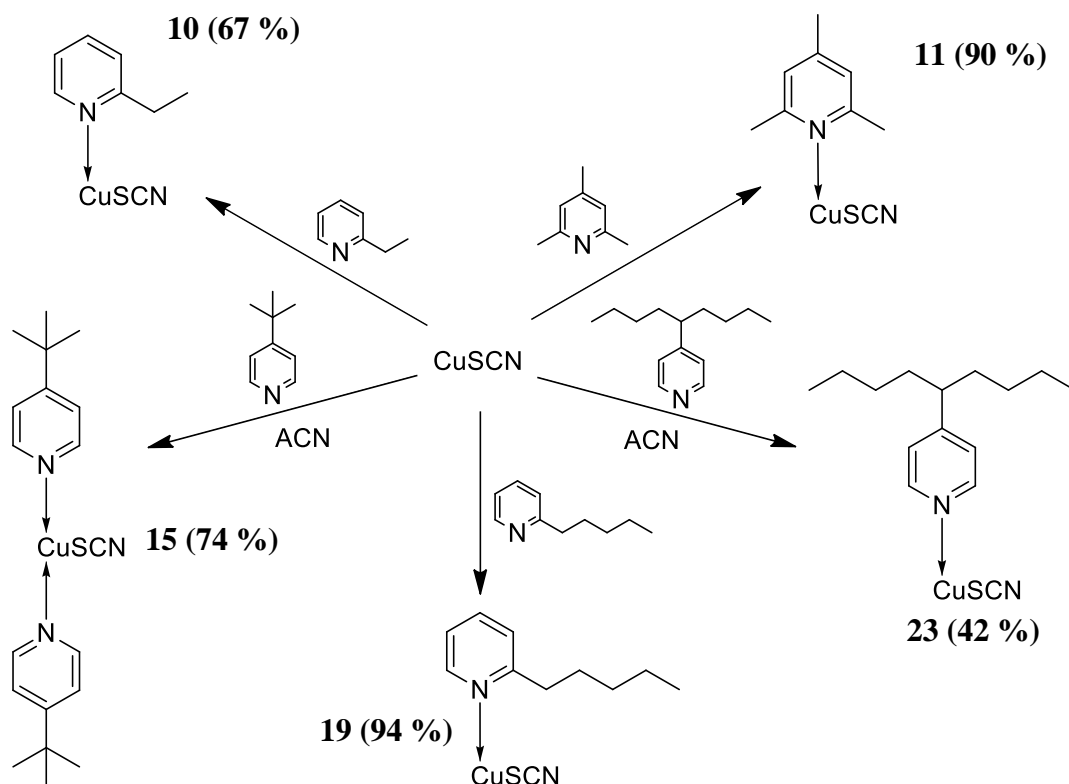
3.12 pav. CuSCN sluoksnio formavimas iš prekursorių sukamojo liejimo ir kaitinimo būdu

3.2.1. Sintezė

Siekiant išsiaiškinti, kokie CuSCN prekursoriai galėtų pasižymėti pageidaujamu tirpumu bei terminėmis savybėmis, buvo susintetinta serija CuSCN kompleksinių junginių, panaudojant įvairius organinius ligandus. Prekursorių sintezė buvo atliekama reakcijas vykdant dviem būdais: naudojant tirpiklį arba reakciją vykdant atitinkamo skysto ligando pertekliuje.

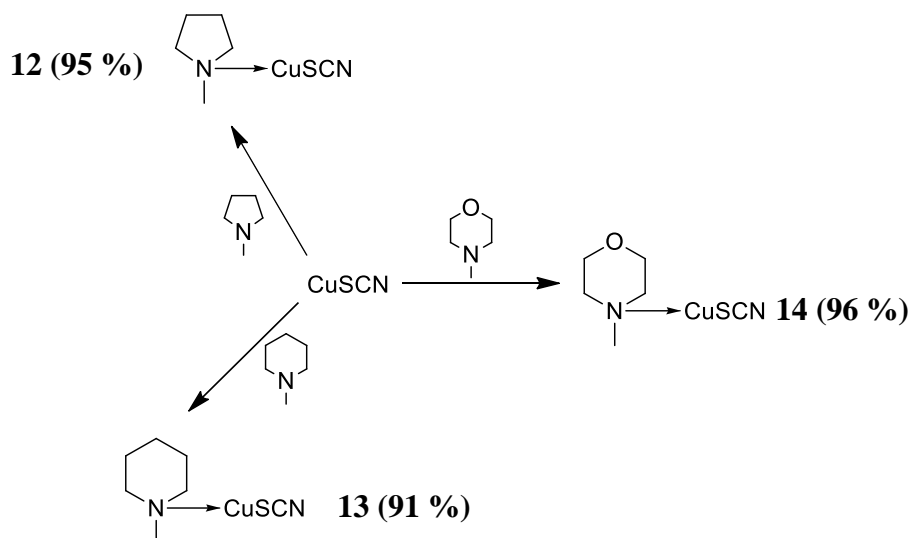
Piridino ligandus turintys CuSCN prekursoriai gaunami CuSCN reaguojant su atitinkamu ligandu (žr. 3.5 schema). KPS **10**, **11** ir **19** sintezė vykdyta atitinkamai 2-etilpiridino, 2,4,6-trimetilpiridino ir 2-

pentilpiridino pertekliuje (KPS **10**, **11** – CuSCN:L, 1:50; KPS **19** – CuSCN:L, 1:10), nenaudojant tirpiklio. KPS **15**, **23** sintetinami CuSCN reaguojant atitinkamai su 4-*tert*-butilpiridinu, ir 4-(5-nonil)piridinu, reakcijas vykdant acetonitrile.



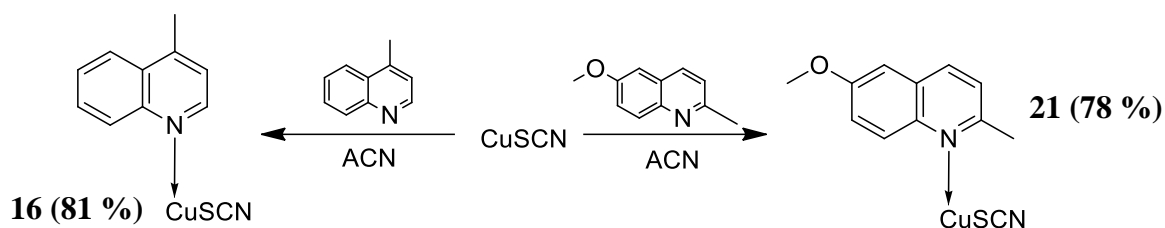
3.5 schema. Piridino ligandus turinčių CuSCN prekursorių **10**, **11**, **15**, **19**, **23** sintezė

Pirolidino, piperidino bei morfolino ligandus turintys CuSCN prekursoriai **12**, **13** ir **14** gaunami CuSCN reaguojant atitinkamai su 1-metilpirolidinu, 1-metilpiperidinu ir 1-metilmorfolinu (žr 3.6 schema). Reakcijos vykdytos minėtų ligandų pertekliuje (CuSCN:L, 1:50), nenaudojant tirpiklio.



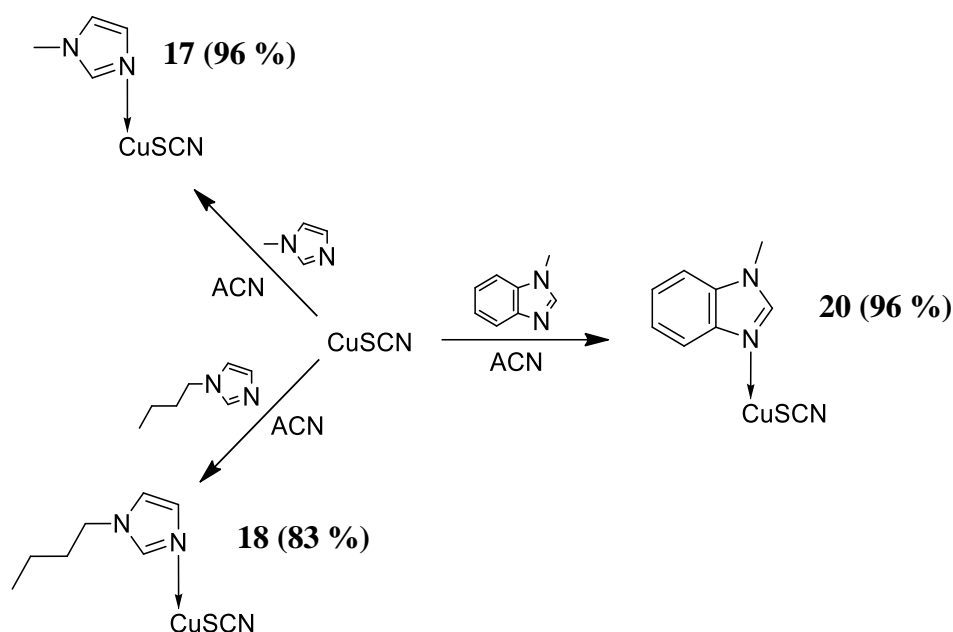
3.6 schema. Pirolidino, piperidino ir morfolino ligandus turinčių CuSCN prekursorių **12**, **13**, **14** sintezė

Chinolino ligandus turintys CuSCN prekursoriai **16** ir **21** sintetinami CuSCN reaguojant atitinkamai su 4-metilchinolinu bei 2-metil-6-metoksichinolinu (žr. 3.7 schema), reakcijas vykdant acetonitrile.



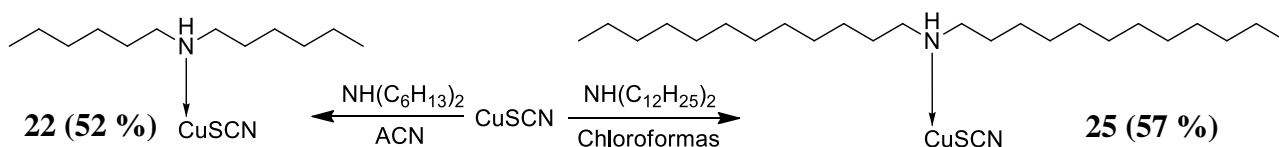
3.7 schema. Chinolino ligandus turinčių CuSCN prekursorių **16**, **21** sintezė

Imidazolo ir benzimidazolo ligandus turintys CuSCN prekursoriai **17**, **18** ir **20** gaunami CuSCN reaguojant atitinkamai su 1-metilimidazolu, 1-butylimidazolu bei 1-metilbenzimidazolu (žr. 3.8 schema), reakcijas vykdant acetonitrile.



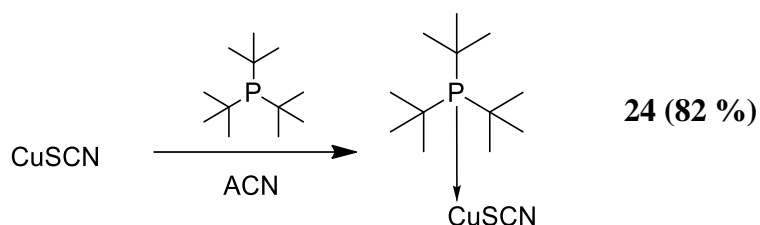
3.8 schema. Imidazolo ir benzimidazolo ligandus turinčių CuSCN prekursorių **17**, **18** ir **20** sintezė

Alifatinių aminių ligandus turintys CuSCN prekursoriai **22** ir **25** sintetinami CuSCN reaguojant atitinkamai su diheksilaminu bei didodecilaminu (žr. 3.9 schema). KPS **22** gautas reakciją vykdant acetonitrile, o KPS **25** – chloroforme.



3.9 schema. Alifatinių aminių ligandus turinčių CuSCN prekursorių **22** ir **25** sintezė

Fosfino ligandą turintis CuSCN prekursorius **24** gaunamas CuSCN reaguojant su tri-*tet*-butilfosfinu (žr. 3.10 schema), reakciją vykdant acetonitrile.

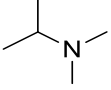
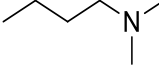
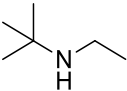
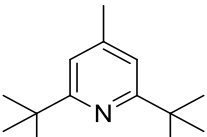
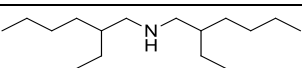


3.10 schema. Tri-*tert*-butilfosfino ligandą turinčio CuSCN prekursoriaus 24 sintezė

Bandymų metu buvo nustatyta, kad ne visi ligandai yra tinkami CuSCN prekursorių sintezei. 3.2 lentelėje pateikti ligandai, kuriuos naudojant reakcijos nevyko arba tiksliniai produktai nebuvo gauti.

3.2 lentelė. Ligandai ir reakcijų sąlygos, kuriose CuSCN prekursorių gauti nepavyko

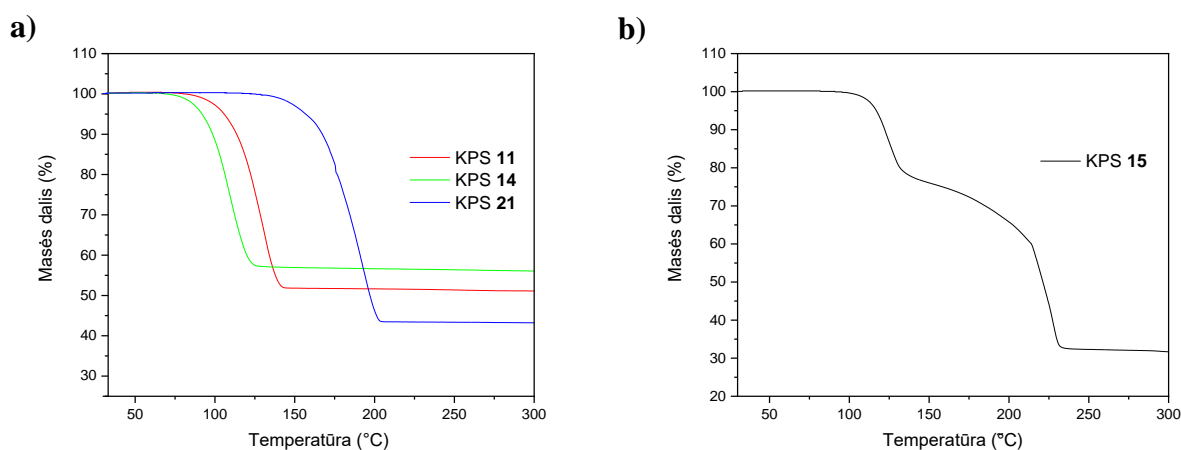
Ligandas (L)	CuSCN:L santykis	Tirpiklis	Reakcijos temperatūra	Reakcijos trukmė (val.)
	1:2,5	Acetonitrilas	Kambario	4
	1:2,5	Acetonitrilas	Kambario	48
	1:2,5	Acetonitrilas	Kambario	24
	1:2,5	Acetonitrilas	Kambario	24
	1:2,5	Acetonitrilas	Kambario	24
	1:2,5	Acetonitrilas	Kambario	48
	1. 1:2,5 2. 1:5	Acetonitrilas	1. Kambario 2. 40 °C	48
	1:2,5	DMF	Kambario	48
	1:2,5	Acetonitrilas	1. Kambario 2. 40 °C	1. 48 2. 76
	1:2,5	Acetonitrilas	1. Kambario 2. 45 °C	1. 48 2. 120

	1:2,5	Acetonitrilas	Kambario	24
	1:2,5	Acetonitrilas	Kambario	24
	1:2,5	Acetonitrilas	Kambario	24
	1. 1:3 2. 1:3 3. 1:5	1. Acetonitrilas 2. Acetonitrilas 3. Nenaudotas	1. Kambario 2. 40 °C 3. 45 °C	1. 3 2. 24 3. 72
	1:2,5	Acetonitrilas	Kambario	72

3.2.2. Terminės savybės


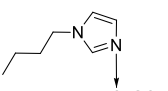

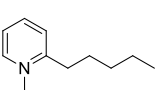

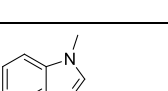

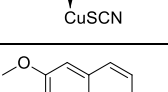

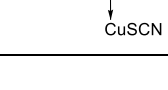

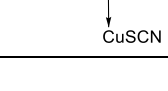

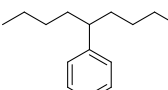

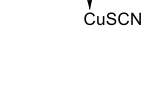
Viena iš svarbiausių CuSCN prekursorių charakteristikų, terminio skilimo temperatūra, tirta termogravimetrinės analizės būdu. Taikant minėtus junginius, siekiama kad T_{skilimo} būtų sąlyginai žema, leidžiant išvengti aukštatemperatūrinių procesų PSE gamybos metu. Taip pat, ši analizė panaudota kaip papildoma priemonė susintetintų prekursorių struktūros identifikavimui, įvertinant organinio ligando bei CuSCN procentinius kiekius tiriamoje medžiagoje.

Analizuojant gautus TGA duomenis, buvo stebimos dviejų tipų kreivės: vienpakopio skilimo, būdingos vieną ligandą turintiems CuSCN kompleksiniams junginiams, bei dvipakopio skilimo, būdinga du 4-*tret*-butilpiridino ligandus turinčiam KPS 15. 3.13 paveiksle pateikti vienpakopio ir dvipakopio terminio skilimo kreivių pavyzdžiai. Sintetintų CuSCN prekursorių 10–25 T_{skilimo} pateiktos 3.3 lentelėje.



3.13 pav. KPS 11, 14, 21 vienpakopio skilimo (a) ir KPS 15 dvipakopio skilimo (b) TGA kreivės

3.3 lentelė. CuSCN prekursorių 10–25 terminio skilimo temperatūros

Prekursorius	$T_{\text{skilimo}} (^{\circ}\text{C})$	Prekursorius	$T_{\text{skilimo}} (^{\circ}\text{C})$
 10 CuSCN	74	 18 CuSCN	138
 11 CuSCN	82	 19 CuSCN	70
 12 CuSCN	52	 20 CuSCN	170
 13 CuSCN	65	 21 CuSCN	125
 14 CuSCN	70	 22 CuSCN	128
 15 CuSCN	97	 23 CuSCN	112
 16 CuSCN	146	 24 CuSCN	224
 17 CuSCN	84	 25 CuSCN	223

Iš aukščiau pateiktų rezultatų matome, kad žemiausiomis terminio skilimo temperatūromis ($< 75^{\circ}\text{C}$) pasižymi 2-etilpiridino, 1-metilpirolidino, 1-metilpiperidino, *N*-metilmorfolino bei 2-pentilpiridino ligandus turintys CuSCN kompleksiniai junginiai **10**, **12**, **13**, **14**, **19**. Tuo tarpu KPS **18**, **20**, **24** ir **25** pasižymi pakankamai aukštomis T_{skilimo} ($> 150^{\circ}\text{C}$), o tai gali apriboti jų pritaikymą PSE.

Atliekant analizę pastebėta, kad KPS terminio skilimo temperatūrai įtakos gali turėti ligando struktūra bei jo virimo temperatūra (T_{vir}). KPS **12** ir **13** T_{skilimo} yra žemiausios (52°C ir 65°C) ir tai gali būti siejama su šių junginių sintezei naudotų ligandų nearomatinių heterociklininių struktūromis bei pakankamai žemomis T_{vir} , atitinkamai 80°C (1-metilpirolidino) ir $105\text{--}107^{\circ}\text{C}$ (1-metilpiperidino). KPS **15** ir **23** atveju, naudojant aromatinis piridino junginius su šakotomis alifatinėmis grandinėmis

ketvirtoje piridino žiedo padėtyje, virimo temperatūra pakyla, tuo pačiu padidėjant prekursorių skilimo temperatūrai (atitinkamai 97 °C ir 112 °C). Piridino ligandai turintys pakaitus arčiau kompleksinį junginį sudarančio azoto atomo, KPS **10**, **11** bei **19**, demonstruoja kiek žemesnes skilimo temperatūras, atitinkamai 74 °C, 82 °C ir 70 °C. Greičiausiai taip yra dėl papildomų erdvinių trukdžių atsirandančių formuojant kompleksinį junginį ir dėl to sumažėjusio susidariusių koordinacinių ryšių tvirtumo. Pažymėtina, kad piridinas su stambiomis *tret*-butillinėmis grupėmis 2 ir 6 piridino žiedo padėtyse su CuSCN visai nereagavo. KPS **16** ir **20** terminio skilimo temperatūros yra gerokai aukštesnės (146 °C ir 170 °C), atitinkamai 4-metilchinolino bei 1-metilbenzimidazolo, naudotų šių junginių sintezei, virimo temperatūros taip pat yra vienos aukščiausių iš visų naudotų ligandų (261–263 °C ir 310 °C), o tam įtakos turi didesnė aromatinė sistema. Nors *tret*-butilfosfinas bei didodecilaminas pasižymi žemesnėmis lydymosi temperatūromis (45–47 °C ir 30–35 °C) nei 1-metilbenzimidazolas (59–62 °C), KPS **24** ir **25** su minėtais ligandais T_{skilimo} yra pačios didžiausios (atitinkamai 224 °C ir 223 °C). Tai gali būti siejama su šių aciklinių ligandų geba sudaryti tvirtesnę koordinacinę ryšį formuojantis kompleksiniam junginiui. Remiantis šiais rezultatais, sintetinant naujus CuSCN KPS, galima numanyti gautų junginių T_{skilimo} atsižvelgiant į naudojamų ligandų struktūrą, molekulinį dydį, alifatinių grandinių šakotumą bei virimo arba lydymosi temperatūrą.

3.2.3. Tirpumo įvertinimas

Tirpumas įprastiniuose organiniuose tirpikliuose – vienas svarbiausių reikalavimų sintetintiems CuSCN prekursoriams. Norint, kad minėti junginiai galėtų būti pritaikomi ne tik invertuotos, bet ir neinvertuotos PSE konstravimui, jie turėtų būti tirpūs nepoliniuose tirpikliuose, tokiuose kaip toluenas, chloroformas ar chlorbenzenas. KPS **10–25** tirpumo vertinimas atliktas naudojant acetoną, THF, metanolį, etilacetatą, 1,4-dioksana, DMF, DMSO, tolueną, DCM, chloroformą, chlorbenzeną.

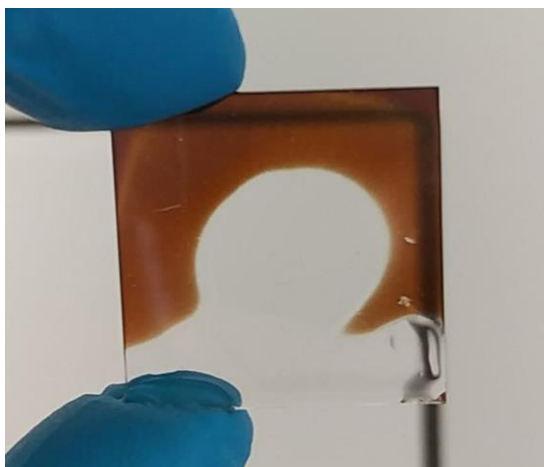
KPS **10–25** tirpumo organiniuose tirpikliuose rezultatai pateikti 3.4 lentelėje. Su geriausiai tirpiaisiais junginiais buvo nustatytos preliminarias jų tirpumo ribos atitinkamuose tirpikliuose.

3.4 lentelė. CuSCN prekursorių **10–25** tirpumo organiniuose tirpikliuose rezultatai

Prekursorius	Tirpumas	Prekursorius	Tirpumas
10	Netirpus	18	Chlorbenzene ir toluene (25 mg/ml); DMSO ir THF (500 mg/ml); CHCl ₃ (450 mg/ml)
11	DMSO (75 mg/ml)	19	DMSO (100 mg/ml)
12	DMSO (25 mg/ml)	20	DMSO (450 mg/ml), DMF
13	DMSO (10 mg/ml)	21	DMSO (25 mg/ml)
14	DMSO (10 mg/ml)	22	Netirpus
15	DMSO ir DMF (50 mg/ml) Acetone, THF, chlorbenzene (< 10 mg/ml), CHCl ₃ (15 mg/ml)	23	Chlorbenzene ir toluene (< 5 mg/ml) Acetone ir THF (15 mg/ml) CHCl ₃ (20 mg/ml)
16	Netirpus	24	CHCl ₃ (45 mg/ml), THF, toluene
17	DMSO (450 mg/ml), DMF	25	DMSO (50 mg/ml)

Iš pateiktų rezultatų galime matyti, kad imidazolų ligandus turintys prekursoriai **17** ir **20** pasižymi geriausia tirpumo geba DMSO (450 mg/ml), o **18** – DMSO ir THF (500 mg/ml) bei CHCl₃ (450 mg/ml) tirpikliuose. Todėl su šiais CuSCN kompleksiniais junginiais buvo atliekami tolimesni

sluoksnių dengimo tyrimai. DMSO tirpina perovskitą (žr 3.14 pav.), todėl KPS **17** ir **20** gali būti pritaikyti tik invertuotos struktūros įrenginiuose, perovskito sluoksnį dengiant ant jau suformuoto puslaidininkio paviršiaus.



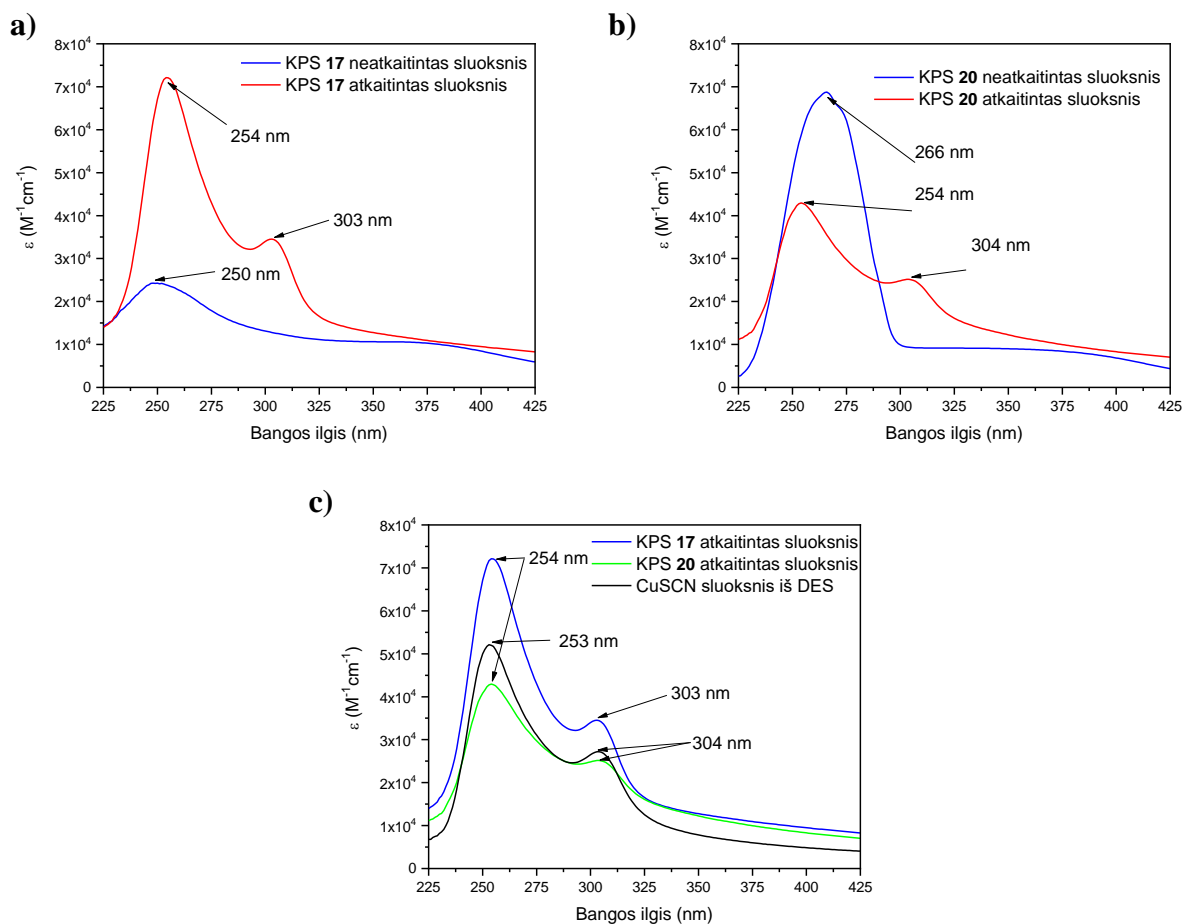
3.14 pav. Perovskito sluoksnio tirpinimas, užlašinus DMSO

Taip pat, tolimesnius tyrimus nuspręsta atlikti ir su 4-*tret*-butilpiridino ir 4-(5-nonil)piridino (**15** ir **23**) bei tri-*tret*-butilfosfino (**24**) ligandus turinčiais prekursoriais, kurie, kaip ir KPS **18** yra tirpūs chloroforme, todėl CuSCN sluoksnis gali būti formuojamas ant perovskito viršaus (neinvertuotos struktūros PSE).

3.2.4. Optinės savybės

Siekiant įvertinti, ar geriausiu tirpumu pasižymintys prekursoriai yra tinkami CuSCN puslaidininkio sluoksnio formavimui, buvo užrašyti neatkaitintų ir atkaitintų KPS sluoksnių UV-Vis šviesos absorbcijos spektrai. Suformuotų sluoksnių atkaitinimui temperatūros pasirinktos remiantis **3.2.2. skyrelyje** pateiktomis skilimo temperatūromis. Rezultatų palyginimui buvo suformuotas CuSCN sluoksnis iš DES (tirpalo konc. 10 mg/ml).

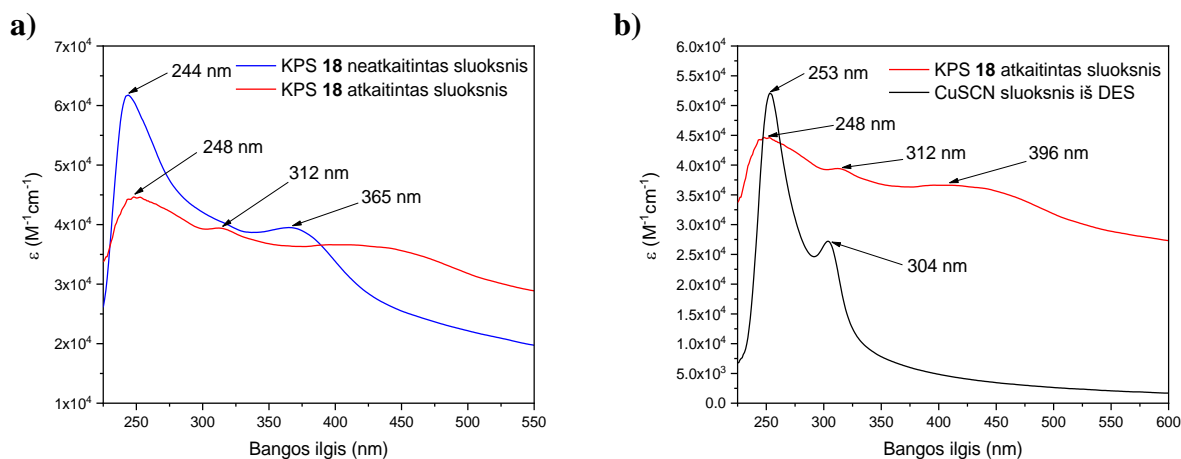
Pradžioje CuSCN sluoksnis buvo formuojamas iš imidazolų ligandus turinčių prekursorių **17** ir **20**, kaip tirpiklį naudojant DMSO (tirpalų konc. – 450 mg/ml).



3.15 pav. a) KPS **17** atkaitinto ir neatkaitinto sluoksnių absorbcijos kreivės; **b)** KPS **20** atkaitinto ir neatkaitinto sluoksnių absorbcijos kreivės; **c)** atkaitintų KPS **17** ir **20** sluoksnių absorbcijos kreivių palyginimas su CuSCN iš DES absorbcija

Kaip galima matyti iš aukščiau pateiktų rezultatų (žr. 3.15a pav., 3.15b pav.), atkaitinus kompleksinių junginių **17** ir **20** sluoksnius, stebimi ryškūs absorbcijos kreivių pokyčiai, atsiranda naujas absorbcijos maksimumas (atitinkamai 303 ir 304 nm), o tai indikuoja tiriamų prekursorių terminį skilimą. Palyginus prekursorių **17** ir **20** atkaitintų sluoksnių absorbcijos kreives su CuSCN sluoksniu, suformuoto naudojant DES, absorbcija (žr. 3.15c pav.), stebimi absorbcijos maksimumo pokyčiai yra minimalūs. Nedideli skirtumai gali būti aiškinami suformuotų sluoksnių storio ar jų kokybės skirtumais. Todėl, remiantis gautais duomenimis, galima teigti, kad KPS **17** ir **20** yra tinkami CuSCN sluoksniu formavimui iš DMSO tirpalų, invertuotos struktūros PSE.

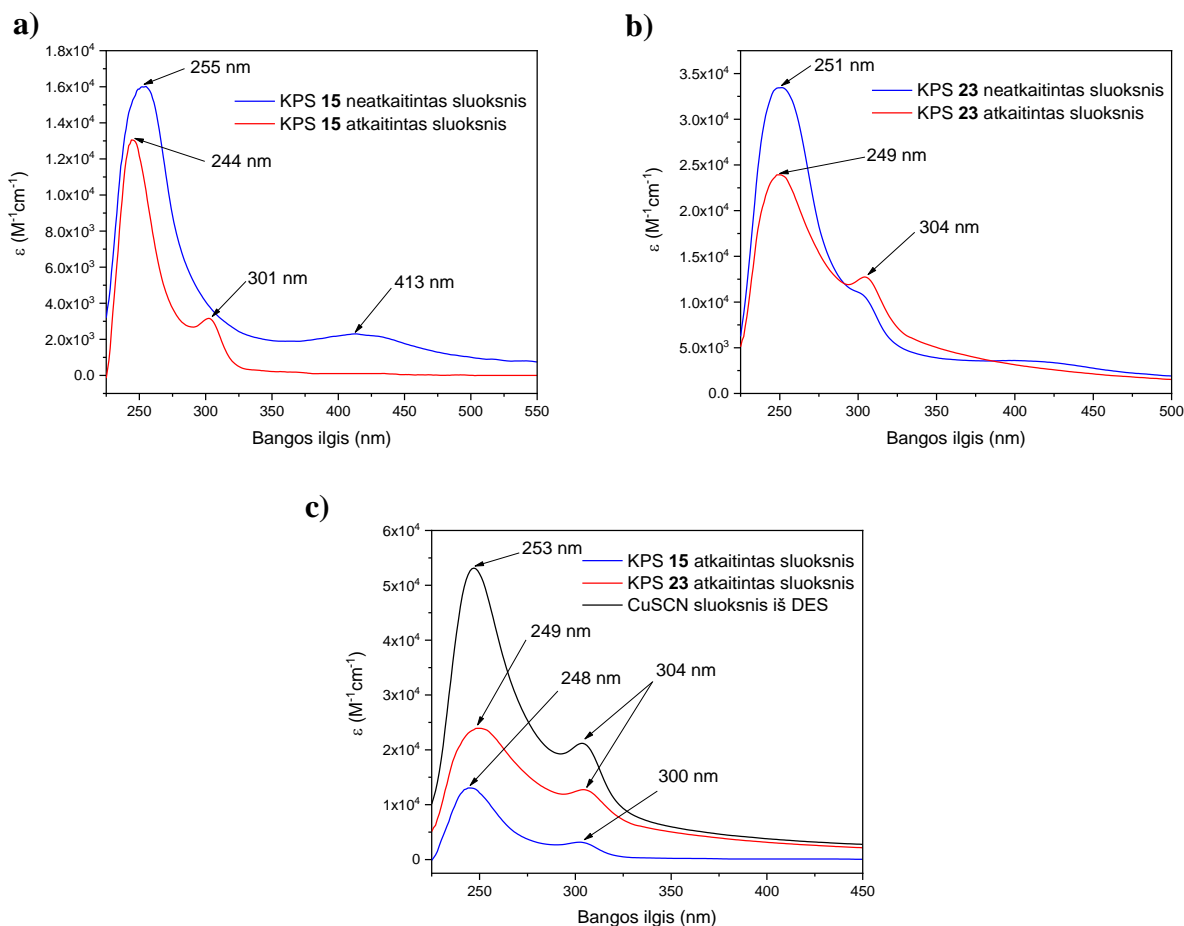
CuSCN sluoksniu formavimui naudojant 1-butylimidazolo ligandą turintį KPS **18**, kaip tirpiklis naudotas CHCl_3 (tirpalo konc. 50 mg/ml), tikintis, kad šis junginys bus tinkamas CuSCN sluoksniu formuoti neinvertuotos struktūros PSE.



3.16 pav. a) KPS **18** atkaitinto ir neatkaitinto sluoksnių absorbcijos kreivės; **b)** atkaitinto KPS **18** sluoksnių absorbcijos kreivės palyginimas su CuSCN iš DES absorbcija

Analizuojant KPS **18** sluoksnių UV-Vis šviesos absorbcijos kreivių rezultatus (žr. 3.16 pav.) galima pastebėti, kad priešingai nei KPS **17** ir **20** atveju, atkaitinto KPS **18** sluoksnių ir CuSCN sluoksnių iš DES, absorbcijos kreivės nesutampa. Taip pat, KPS **18** atkaitinto sluoksnių absorbcijos kreivėje pastebimas naujas absorbcijos maksimumas (396 nm), nebūdingas CuSCN. Atsižvelgiant į gautus rezultatus, negalima teigti, kad KPS **18** atkaitinimo metu skyla iki gryno CuSCN, todėl minėtas prekursorius nėra tinkamas tikslinio puslaidininkio sluoksnių formavimui.

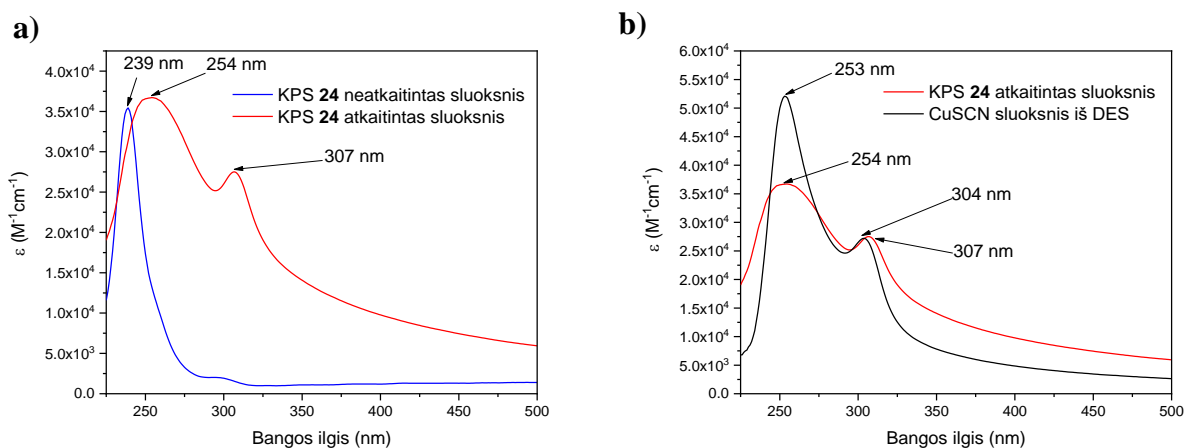
CuSCN sluoksnių formavimui naudojant 4-*tret*-butilpiridino ir 4-(5-nonil)piridino ligandus turinčius KPS **15** ir **23**, tirpalai buvo paruošiami naudojant CHCl₃ (KPS **15** konc. 15 mg/ml, KPS **23** konc. 20 mg/ml).



3.17 pav. a) KPS 15 atkaitinto ir neatkaitinto sluoksnių absorbcijos kreivės; **b)** KPS 23 atkaitinto ir neatkaitinto sluoksnių absorbcijos kreivės; **c)** atkaitintų KPS 15 ir 23 sluoksnių absorbcijos kreivių palyginimas su CuSCN iš DES absorbcija

Užrašius 4-*tret*-butilpiridino ir 4-(5-nonil)piridino ligandus turinčių KPS 15 ir 23 neatkaitintų ir atkaitintų sluoksnių absorbcijos spektrus (žr. 3.17a pav.), galima pastebėti, kad po atkaitinimo atsiranda jau anksčiau stebėta, CuSCN būdinga absorbcijos kreivė, turinti du absorbcijos maksimumus. Palyginus KPS 15 ir 23 atkaitintų sluoksnių absorbcija su CuSCN iš DES absorbcija (žr. 3.17c pav.), stebimi pakankamai nežymūs hipsochrominiai poslinkiai. Apžvelgiant gautus rezultatus, galima teigti, kad ir šie prekursoriai (15 ir 23) yra tinkami CuSCN sluoksnio formavimui. Pabrėžtina ir tai, kad kaip tirpiklis yra naudojamas $CHCl_3$, todėl minėtus junginius galima pritaikyti ir neinvertuotos struktūros PSE, tikslinio puslaidininkio sluoksnius dengiant ant perovskito paviršiaus.

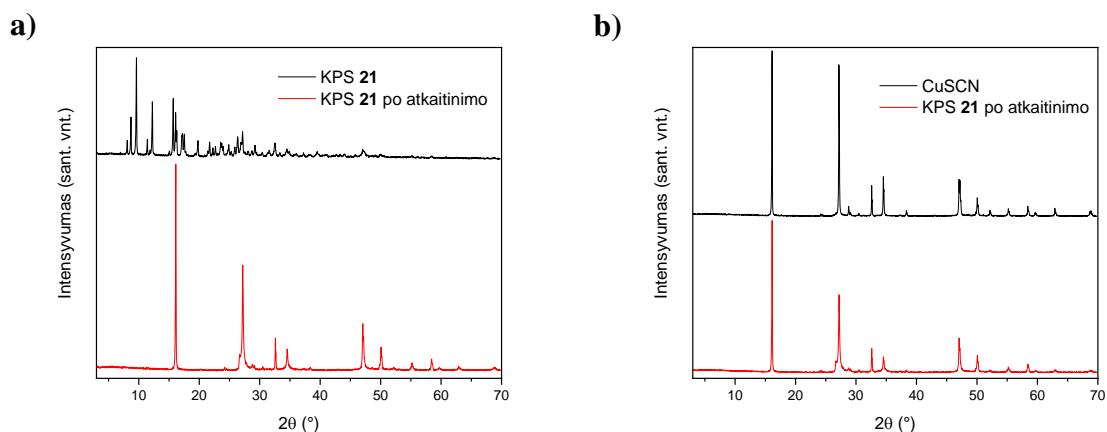
Galiausiai, CuSCN sluoksnis formuotas naudojant tri-*tret*-butilfosfino ligandą turintį prekursorių 24. Šiam junginiui tirpinti naudotas $CHCl_3$, tirpalo konc. – 10 mg/ml.



3.18 pav. a) KPS **24** atkaitinto ir neatkaitinto sluoksnių absorbcijos kreivės; **b)** atkaitinto KPS **24** sluoksnio absorbcijos kreivės palyginimas su CuSCN iš DES absorbcija

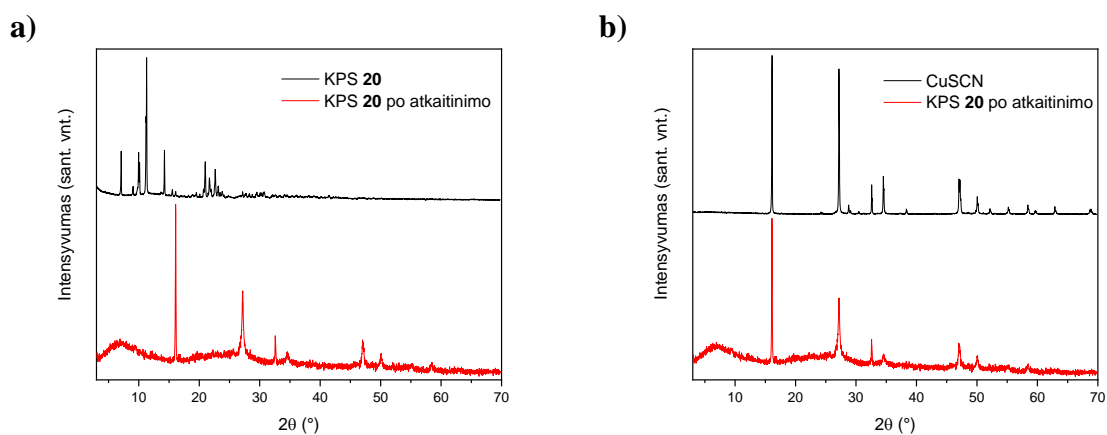
Iš anksčiau pateiktų rezultatų (žr. 3.18 pav.), galima matyti, kad atkaitinus KPS **24** sluoksnį atsiranda nauji absorbcijos maksimumai (254 nm ir 307 nm). Šių maksimumų vertes palyginus su CuSCN absorbcijos maksimumais (253 nm ir 304 nm), stebimi tik nežymūs batochrominiai poslinkiai. Remiantis gautais rezultatais, KPS **24** taip pat yra tinkamas kandidatas CuSCN sluoksniui formuoti bei dėl jo tirpumo CHCl_3 , gali būti pritaikytas neinvertuotos struktūros PSE.

Vienas kristalinių medžiagų struktūros charakterizavimo metodų yra rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA). RSDA analizei parinkti skirtingo tirpumo organiniuose tirpikliuose bei skirtingus ligandus (imidazolo, chinolino ir piridino) turintys KPS **20**, **21** ir **23**.



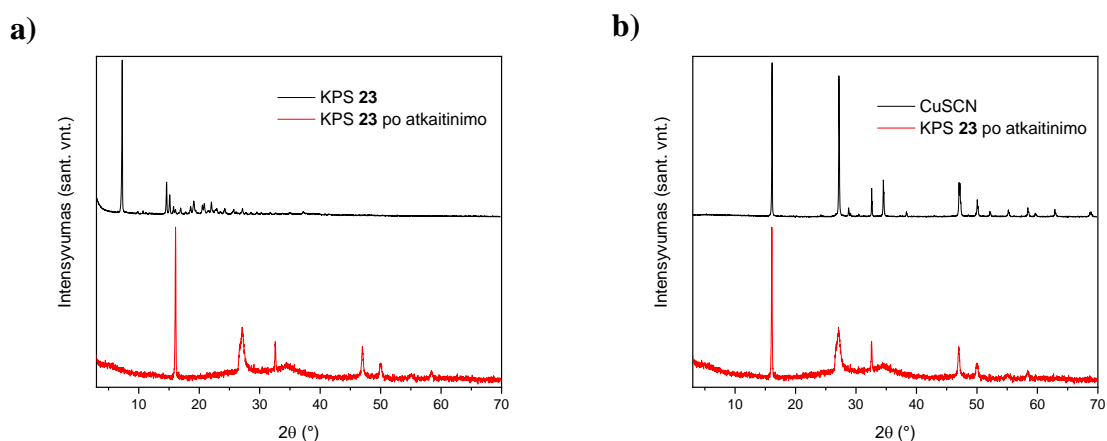
3.19 pav. a) KPS **21** RSDA kreivės prieš ir po atkaitinimo; **b)** atkaitinto KPS **21** ir CuSCN RSDA kreivės

Užrašius chinolino ligandą turinčio KPS **21** RSDA spektrus, galima matyti, kad po atkaitinimo atsiranda nauji signalai (žr. 3.19a pav.), nesutampantys su neatkaitinto bandinio spektru. Šių signalų kiekis, intensyvumas bei pobūdis sutampa su CuSCN (žr. 3.19b pav.), todėl galima teigti, kad šiam prekursoriui skylant yra gaunamas tikslinis neorganinis puslaidininkis. Vis dėlto, chinolinų ligandus turinčių prekursorių pritaikomumą riboja prastas jų tirpumas organiniuose tirpikliuose.



3.20 pav. a) KPS **20** RDSA kreivės prieš ir po atkaitinimo; **b)** atkaitinto KPS **20** ir CuSCN RDSA kreivės

Pašildžius virš skilimo temperatūros imidazolo ligandą turintį KPS **20** RSDA spektre atsiranda nauji signalai (žr. 3.20a pav.). Palyginus atkaitinto KPS **20** spektrą su CuSCN (žr. 3.20b pav.), stebimas CuSCN būdingų signalų sutapimas.



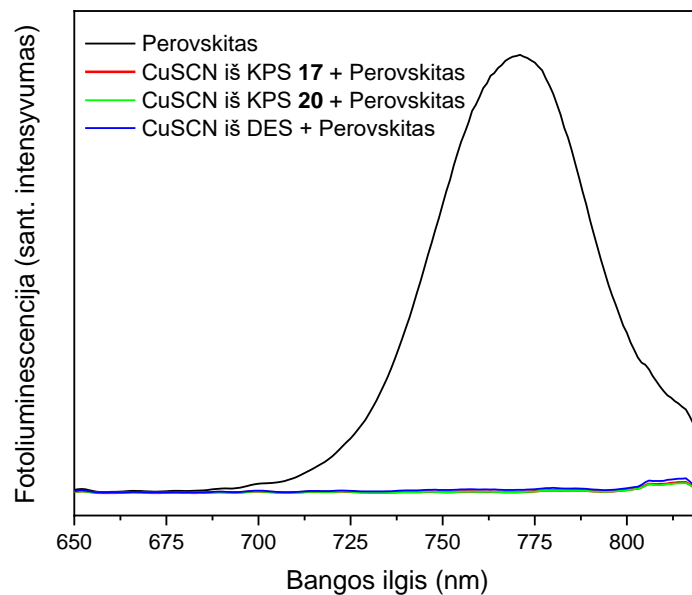
3.21 pav. a) KPS **23** RDSA kreivės prieš ir po atkaitinimo; **b)** atkaitinto KPS **23** ir CuSCN RDSA kreivės

Atkaitinus piridino ligandą turintį KPS **23**, RSDA spektre taip pat atsiranda nauji signalai (žr. 3.21a pav.), nebūdingi neatkaitinam prekursoriui. Jų pobūdis yra labai panašus į atkaitinto KPS **20** ir CuSCN RSDA rezultatus (žr. 3.21b pav.).

3.2.5. Suformuotų perovskito ir CuSCN sluoksnių savybės

KPS **15**, **17**, **20**, **23** ir **24** panaudoti CuSCN sluoksnio formavimui invertuotos ir neinvertuotos struktūros PSE ir lygintas perovskito fotoluminescencijos gesinimo efektyvumas, kuomet CuSCN sluoksnis padengiamas iš DES arba skirtingų prekursorių.

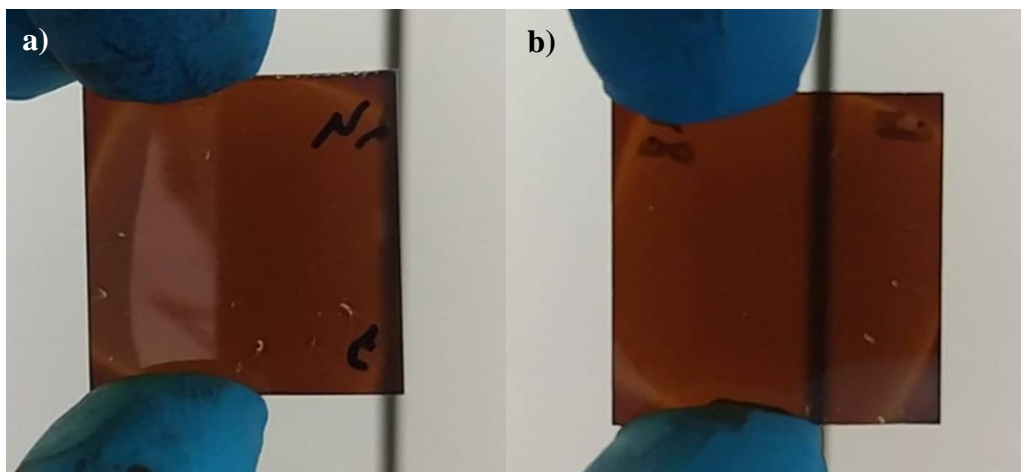
Kaip minėta **3.2.3. skyrelyje**, imidazolų ligandus turintys KPS **17** ir **20** yra tirpūs tik DMSO ir gali būti pritaikyti tik invertuotos struktūros PSE, todėl CuSCN sluoksniai iš KPS DMSO tirpalų (450 mg/ml) padengti ant stiklo substrato ir ant jo suformuotas perovskito sluoksnis.



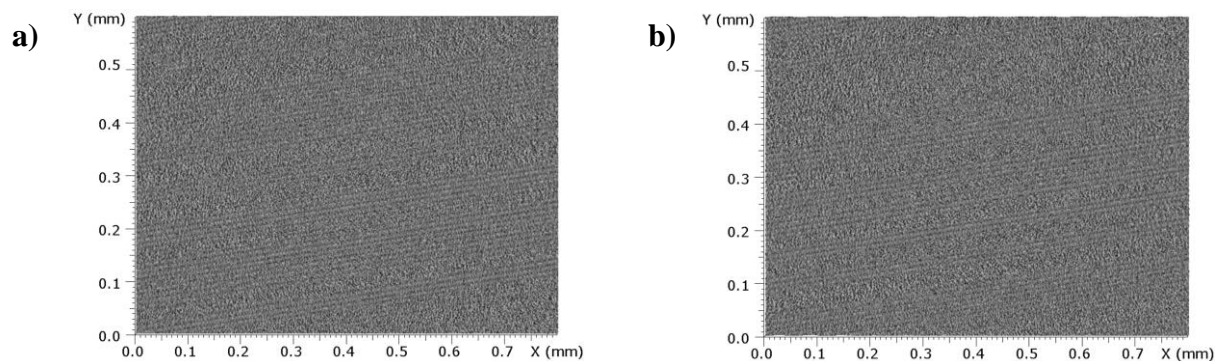
3.22 pav. Perovskito sluoksnių fotoluminescencijos spektrai, perovskitą dengiant ant skirtingais būdais suformuotų CuSCN sluoksnių

Kaip pavaizduota 3.22 paveiksle, CuSCN sluoksniai, suformuoti iš DES bei KPS **17** ir **20**, perovskito fotoluminescenciją gesina beveik identiškai, o tai leidžia daryti išvadą, kad tirti imidazolų ligandus turintys prekursoriai yra tinkami tikslinio puslaidininkio sluoksnio formavimui.

Pastebėtina ir tai, kad dengiant perovskito sluoksnį ant CuSCN, suformuoto iš KPS **17** ir **20**, šio kokybė yra pakankamai gera (žr. 3.23 pav.). Pastebimi tik nežymūs defektai, kurie gali būti pašalinami optimizuojant perovskito sluoksnio formavimo procesus. Šis rezultatas gali būti aiškinamas tinkamu CuSCN paviršiumi (žr. 3.24 pav.), nes nėra pastebimų sluoksnio defektų.

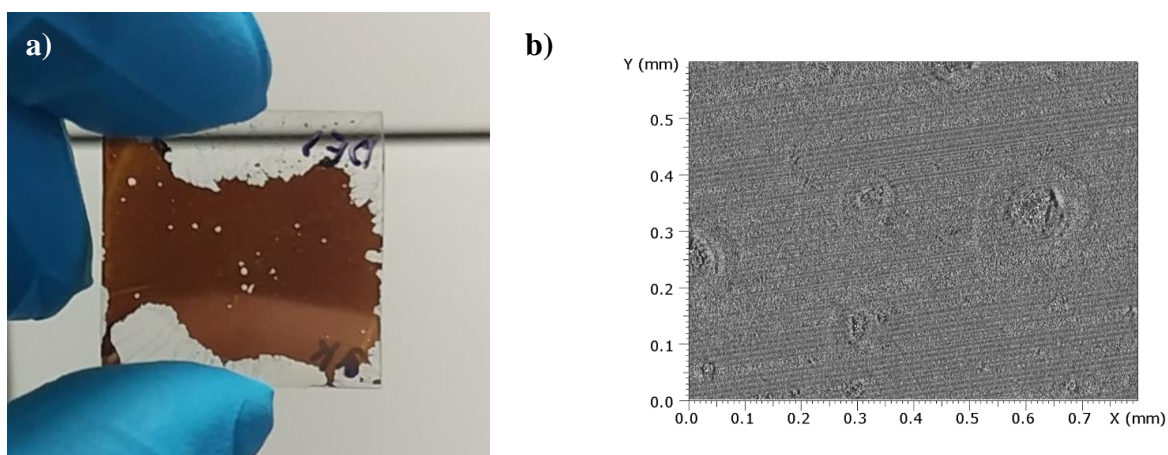


3.23 pav. Perovskito sluoksnis, dengtas ant CuSCN, suformuoto naudojant KPS **17** (a) ir KPS **20** (b)



3.24 pav. CuSCN sluoksnio, suformuoto naudojant KPS **17** (a) ir KPS **20** (b), paviršiaus topografijos

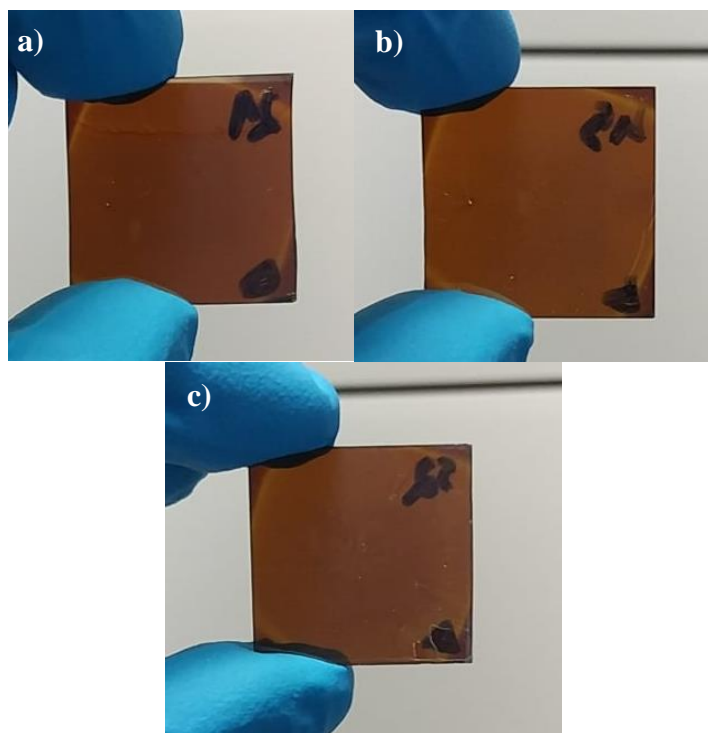
Visai kitoks vaizdas stebimas, kuomet perovskito sluoksnis yra formuojamas ant CuSCN, kurio dengimui naudojamas DES. Kaip galima matyti 3.25a paveiksle, suformuoto perovskito sluoksnio kokybė yra pakankamai prasta ir ji gali priklausyti nuo įvairių veiksnių. Kaip viena iš priežasčių, gali būti įvardijami CuSCN sluoksnio defektai (žr. 3.25b pav.).



3.25 pav. a) Perovskito sluoksnis, dengtas ant CuSCN, suformuoto iš DES; **b)** CuSCN sluoksnio, suformuoto naudojant DES, paviršiaus topografija

Iš pateiktų rezultatų, galima daryti išvadą, kad KPS **17** ir **20** naudojimas CuSCN sluoksniui formuoti invertuotos struktūros PSE yra pranašesnis, lyginant su standartiniu CuSCN sluoksnio dengimo metodu, naudojant DES.

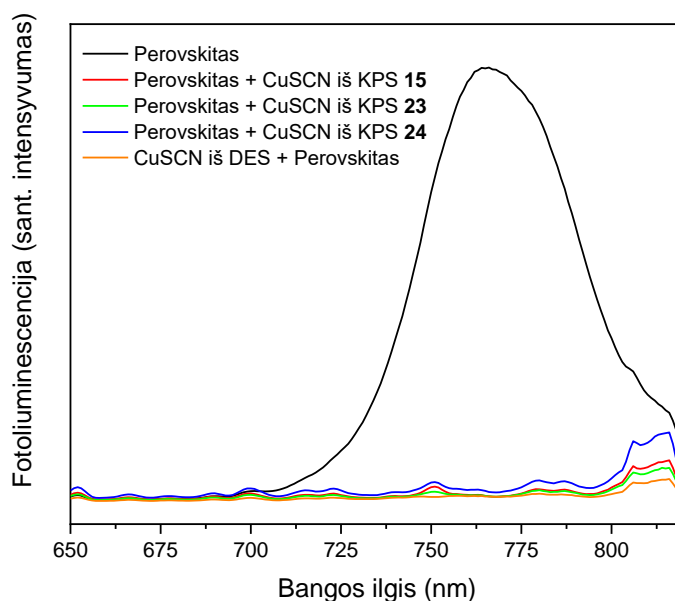
Kaip minėta literatūros apžvalgoje, DES tirpina bei pažeidžia perovskito sluoksnį, todėl jo naudojimas CuSCN sluoksnio dengimui neinvertuotos struktūros PSE nėra praktiškas. Ši problema gali būti eliminuojama, taikant CHCl_3 tirpius CuSCN prekursorius **17**, **23** ir **24**.



3.26 pav. CuSCN sluoksnis, dengtas ant perovskito, naudojant KPS **15** (a), KPS **23** (b) ir KPS **24** (c)

Atlikus preliminarų CuSCN sluoksnio, dengto ant perovskito paviršiaus, naudojant CHCl_3 tirpius prekursorius **15**, **23** ir **24**, kokybės vertinimą, nebuvo pastebėta jokių ryškių perovskito degradacijos požymių (žr. 3.26 pav.). Tai leidžia manyti, kad minėti prekursoriai gali būti tinkami taikymui neinvertuotos struktūros PSE.

Suformavus CuSCN sluoksnius ant perovskito paviršiaus naudojant KPS **15**, **23** ir **24** tirpalus chloroforme buvo įvertintas perovskito fotoluminescencijos gesinimas. Žinant tai, kad DES nėra tinkamas tirpiklis sluoksnių dengimui ant perovskito paviršiaus, palyginamasis bandinys su CuSCN iš DES formuotas naudojant invertuotą PSE struktūrą.



3.27 pav. Perovskito sluoksnių fotoluminescencijos spektrai, CuSCN sluoksnius dengiant ant perovskito

3.27 paveiksle pateikti perovskito fotoluminescencijos spektrai, CuSCN sluoksnius, formuojant iš KPS **15**, **23** ir **24** bei DES. Visais atvejais perovskito fotoluminescencija buvo gesinama pakankamai efektyviai, o gautų kreivių pobūdis yra pakankamai panašus. Vis dėlto, pastebėtina, kad iš CHCl₃ tirpių prekursorių suformuoti CuSCN sluoksniai perovskito fotoluminescenciją gesina šiek tiek prasčiau, nei palyginamasis bandinys su CuSCN iš DES. Šie skirtumai galėjo atsirasti dėl skirtingo CuSCN sluoksnio storio ar priešingo sluoksnių dengimo eiliškumo.

Apžvelgiant šiame skyrelyje pateiktus rezultatus, galima daryti išvadą, kad CuSCN prekursorių sintezė ir taikymas yra perspektyvi strategija, siekiant išvengti DES naudojimo formuojant CuSCN sluoksnį. CuSCN sluoksnio, suformuoto iš DMSO tirpalų (naudojant KPS **17** ir **25**), paviršiaus morfologija yra tinkamesnė homogeniškam perovskito sluoksnio padengimui invertuotoje PSE struktūroje. CHCl₃ tirpūs prekursoriai **15**, **23** ir **24** gali būti panaudoti CuSCN dengimui neinvertuotos struktūros PSE, nepažeidžiant perovskito sluoksnio.

Išvados

1. Naudojant karbazolo centrinę fragmentą turintį ligandą buvo susintetintos STM **5, 7, 9** ir ištirtos šių junginių terminės optinės bei fotofizikinės savybės:
 - STM **5, 7, 9** yra termiškai stabilios ir atitinka šiai puslaidininkių klasei keliamus morfologinio stabilumo reikalavimus;
 - metalų kompleksiniai junginiai **5, 7, 9** gali funkcionuoti kaip skylių transportinės medžiagos PSE;
 - energetinis barjeras, tarp perovskito bei STM HOMO lygmenų, yra mažiausias junginyje **7**;
 - dėl tinkamesnio energetinių lygmenų išsidėstymo, naudojant nelegiruotas STM **5, 7, 9**, buvo pasiekti geresni PSE našumai, nei su nelegiruotu Spiro-OMeTAD.
2. Metalų kompleksinės STM, turinčios nitrato anijonus, nėra suderinamos su perovskitu, dėl galimo jonų mainų proceso, ardančio perovskito struktūrą;
3. Metalų katijonai, esantys puslaidininkio struktūroje, turi žymų poveikį STM legiravimo efektyvumui, PSE su legiruotu Cu (II) kompleksiniu junginiu **7** pasižymėjo atitinkamai 15 % ir 50 % didesniu našumu nei junginiai su Cu (I) ir Ag (I);
4. PSE stabilumas pagerėja naudojant nelegiruotą STM **7**, lyginant su nelegiruotu Spiro-OMeTAD.
5. CuSCN kompleksiniai prekursoriai susintetinti paprastomis, brangių ar aplinkos sąlygoms jautrių reagentų naudojimo nereikalaujančiomis, reakcijomis, taikant nesudėtingas produktų gryninimo procedūras. Įvertintas gautų junginių tirpumas organiniuose tirpikliuose:
 - geriausias tirpumas DMSO pasiekiamas naudojant imidazolų ligandus (KPS **17, 18** ir **20**);
 - geriausias tirpumas CHCl₃ pasiekiamas naudojant 4-*tret*-butilpiridino, 1-butylimidazolo, 4-(5-nonil)piridino bei tri-*tret*-butilfosfino ligandus (atitinkamai KPS **15, 18, 23** ir **24**).
6. Nustatyta, kad prekursorius **18** nėra tinkamas tikslinio puslaidininkio sluoksniui formuoti, nes atkaitinus KPS **18** sluoksnį, nėra gaunamas grynas CuSCN sluoksnis;
7. CuSCN sluoksnis, suformuotas iš DMSO tirpalų, naudojant prekursorius **17** ir **20**, yra tinkamesnis kokybiškam perovskito sluoksnio padengimui, nei CuSCN sluoksnis, gautas naudojant palyginamąjį tirpiklį DES;
8. CHCl₃ tirpūs prekursoriai **15, 23** ir **24** yra tinkami CuSCN sluoksniui formuoti neinvertuotos struktūros PSE, dengiant tikslinio puslaidininkio sluoksnį ant perovskito viršaus.

Literatūros sąrašas

1. WANG R., MUJAHID M., DUAN Y., WANG Z. K., XUE J., YANG Y. A Review of Perovskites Solar Cell stability. *Advanced Functional Materials* [interaktyvus]. 2019, vol. **29**(47), 1808843 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/adfm.201808843.
2. BOZZOLA A., KOWALCZEWSKI P., LISCIDINI M., REDORICI L. Silicon Solar Cells: Towards the Efficiency Limits. *Advances in Physics: X* [interaktyvus]. 2019, vol. **4**(1), 1548305 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1080/23746149.2018.1548305.
3. LOUWEN A., SARK W., SCHROPP R., FAAIJ A. A Cost Roadmap for Silicon Heterojunction Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [interaktyvus]. 2016, vol. **147**, 295–314 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.12.026.
4. NREL saulės elementų efektyvumų lentelė: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200406.pdf> [žiūrėta 2020-05-18].
5. CALIÓ L., KAZIM S., GRÄTZEL M., AHMAD S. Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition* [interaktyvus]. 2016, vol. **55**(47) 14522–14545 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/anie.201601757.
6. SUN L., HUA Y., XU B., LIU P., CHENG M., et al. High Conductivity Ag-Based Metal-Organic Complexes as Dopant-Free Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells with High Fill Factor. *Chemical Science* [interaktyvus]. 2016, vol. **7**, 2633–2638 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1039/c5sc03569d.
7. CHAKHMOURADIAN A. R., WOODWARD P. M. Celebrating 175 Years of Perovskite Research: A Tribute to Roger H. Mitchell. *Physics and Chemistry of Minerals* [interaktyvus]. 2014, vol. **41**, 387–391 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1007/s00269-014-0678-9
8. JENA A. K., KULKARNI A., MIYASAKA T. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chemical Reviews* [interaktyvus]. 2019, vol. **119**(5) 3036–3103 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00539.
9. BRENNER T. M., EGGER D. A., KRONIK L., HODES G., CAHEN D. Hybrid Organic–inorganic Perovskites: Low-cost Semiconductors with Intriguing Charge-transport Properties. *Nature Reviews Materials* [interaktyvus]. 2016, vol. **1**(15007), 1–16 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1038/natrevmats.2016.11.
10. YUAN Y., XIAO Z., YANG B., HUANG, J. Arising Applications of Ferroelectric Materials in Photovoltaic Devices. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2014, vol. **2**, 6027–6041 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1039/C3TA14188H.
11. GHOLIPOUR S., SALIBA M. From Exceptional Properties to Stability Challenges of Perovskite Solar Cells. *Small* [interaktyvus]. 2018, vol. **14**, 1802385 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/sml.201802385.
12. CHANG W. C., LAN D. H., LEE K. M., WANG X. F., LIU C. L. Controlled Deposition and Performance Optimization of Perovskite Solar Cells Using Ultrasonic Spray-Coating of Photoactive Layers. *ChemSusChem* [interaktyvus]. 2017, vol. **10**, 1405–1412 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/cssc.201601711.
13. LUO P., LIU Z., XIA W., YUAN C., CHENG J., LU Y. A simple *in situ* tubular chemical vapor deposition processing of large-scale efficient perovskite solar cells and the research on their novel roll-over phenomenon in *J–V* curves. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2015, vol. **3**, 12443–12451 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1039/C5TA02306H.

14. WEI Z., CHEN H., YAN K., YANG S. Inkjet printing and instant chemical transformation of a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /nanocarbon electrode and interface for planar perovskite solar cells. *Angewandte Chemie International Edition* [interaktyvus]. 2014, vol. **53**, 13239–13243 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/anie.201408638.
15. LIU Y., YANG Z., CUI D., REN X., SUN J., LIU X., ZHANG J., WEI Q., FAN H., YU F., ZHANG X., ZHAO C., LIU S. F. Two-Inch-Sized Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) Crystals: Growth and Characterization. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2015, vol. **27**, 5176–5183 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/adma.201502597.
16. BAIKIE T., FANG Y., KADRO J. M., SCHREYER M., WEI F., MHAISALKAR S. G., GRAETZEL M., WHITE T. J. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ for solid-state sensitised solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2013, vol. **1**, 5628–5641 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1039/C3TA10518K.
17. D'INNOCENZO V., GRANCINI G., ALCOCER M. J., et al. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nature Communications* [interaktyvus]. 2014, vol. **5**, 3586 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1038/ncomms4586.
18. POINDEXTER J. R., HOYE R. L. Z., NIENHAUS L., KURCHIN R. C., MORISHIGE A. E., LOONEY E. E., OSHEROV A., CORREA-BAENA J. P., LAI B., BULOVIC V., STEVANOVIC V., BAWENDI M. G., BUONASSISI T. High Tolerance to Iron Contamination in Lead Halide Perovskite Solar Cells. *ACS Nano* [interaktyvus]. 2017, vol. **11**, 7101–7109 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/acsnano.7b02734.
19. KOJIMA A., TESHIMA K., SHIRAI Y., MIYASAKA T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the 25 American Chemical Society* [interaktyvus]. 2009, vol. **131**, 6050–6051 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/ja809598r.
20. KOJIMA A., TESHIMA K., SHIRAI Y., MIYASAKA T., Abstract #397, 210th ECS Meeting, Cancun, Mexico, October, 2006, Abstract #397 [žiūrėta 2020-05-18].
21. KIM H.-S., LEE C.-R., IM J.-H., LEE K.-B., MOEHL T., MARCHIORO A., MOON S.-J., HUMPHRY BAKER R., YUM J.-H., MOSER J. E., GRAETZEL M., PARK N.-G. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific Reports* [interaktyvus]. 2012, vol. **2**, 591 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1038/srep00591.
22. GRÄTZEL M. The light and shade of perovskite solar cells. *Nature Materials* [interaktyvus]. 2014, vol. **13**, 838–842 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1038/nmat4065.
23. HEO J. H. et al. Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nature Photonics* [interaktyvus]. 2013, vol. **7**, 487–492 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1038/nphoton.2013.80.
24. GRÄTZEL C., ZAKEERUDDIN S. M. Recent trends in mesoscopic solar cells based on molecular and nanopigment light harvesters. *Materials Today* [interaktyvus]. 2013, vol. **16**(11) [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1016/j.mattod.2013.01.020.
25. LIU M., JOHNSTON M. B., SNAITH H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* [interaktyvus]. 2013, vol. **501** (7467), 395–398 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1038/nature12509.
26. MALINKIEWICZ O. et al. Perovskite solar cells employing organic planar-heterojunction hybrid solar cells. *Nature Photonics* [interaktyvus]. 2014, vol. **8**, 128–132 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1038/nphoton.2013.341.

27. JIANG Q., CHU Z., WANG P., YANG X., LIU H. et al. Planar-Structure Perovskite Solar Cells with Efficiency beyond 21%. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2017, vol. **29** (46), 1703852 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/adma.201703852.
28. AHMADIAN-YAZDI M.-R., RAHIMZADEH A., CHOUQI Z., MIAO Y., ESLAMIAN M. Viscosity, surface tension, density and contact angle of selected PbI_2 , PbCl_2 and methylammonium lead halide perovskite solutions used in perovskite solar cells. *AIP Advances* [interaktyvus]. 2018, vol. **8**, 025109 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1063/1.5019784.
29. SALIBA M., CORREA-BAENA J.-P., WOLFF C. M., STOLTERFOHT M., PHUNG N. et al. How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular ($n-i-p$) and Inverted ($p-i-n$) Architectures. *Chemistry of Materials* [interaktyvus]. 2018, vol. **30**, 4193–4201 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b00136.
30. WU Y., YANG X., CHEN W., YUE Y., CAI M., et al. Perovskite solar cells with 18.21% efficiency and area over 1 cm^2 fabricated by heterojunction engineering. *Nature Energy* [interaktyvus]. 2016, vol. **1**, 16148 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1038/nenergy.2016.148.
31. YOU J., MENG L., SONG T. B., GUO T. F., YANG Y. M., et al. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers. *Nature Nanotechnology* [interaktyvus]. 2016, vol. **11**, 75–81 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1038/nnano.2015.230.
32. PARK I. J., KANG G., PARK M. A., KIM J. S., SEO S. W. et al. Highly Efficient and Uniform 1 cm^2 Perovskite Solar Cells with an Electrochemically Deposited NiO_x Hole-Extraction Layer. *ChemSusChem* [interaktyvus]. 2017, vol. **10**(12), 2660–2667 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/cssc.201700612.
33. SHAO Y., YUAN Y., HUANG J. Correlation of energy disorder and open-circuit voltage in hybrid perovskite solar cells. *Nature Energy* [interaktyvus]. 2016, vol. **1**(1), 15001 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1038/nenergy.2015.1.
34. DONG H., PANG S., ZHANG Y., CHEN D., ZHU W. et al. Improving Electron Extraction Ability and Device Stability of Perovskite Solar Cells Using a Compatible PCBM/AZO Electron Transporting Bilayer. *Nanomaterials* [interaktyvus]. 2018, vol. **8**(9), E720 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.3390/nano8090720.
35. PANG S., LI X., DONG H., CHEN D., ZHU W., CHANG J., LIN Z., XI H., ZHANG J., ZHANG C., HAO Y. Efficient Bifacial Semitransparent Perovskite Solar Cells Using $\text{Ag}/\text{V}_2\text{O}_5$ as Transparent Anodes. *ACS Applied Materials and Interfaces* [interaktyvus]. 2018, vol. **10**(15), 12731–12739 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/acsami.8b01611.
36. JENG J. Y., CHIANG Y. F., LEE M. H., PENG S. R., GUO T. F., CHEN P., WEN T. C. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2013, vol. **25**(27), 3727–3732 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/adma.201301327.
37. YOU J. B., HONG Z. R., YANG Y., CHEN Q., CAI M. et al. Low-temperature solution-processed perovskite solar cells with high efficiency and flexibility. *ACS Nano* [interaktyvus]. 2014, vol. **8**(2), 1674–1680 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/nn406020d.
38. YANG Q.-D., LI J., CHENG Y., LI H.-W., GUAN Z., YU B., TSANG S.-W. Graphene oxide as an efficient hole-transporting material for high-performance perovskite solar cells with enhanced stability. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2017, vol. **5**, 9852–9858 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1039/C7TA01752A.

39. CHOWDHURY T. H., AKHTARUZZAMAN M., KAYESH M. E., KANEKO R., NODA T., LEE J. J., ISLAM A. Low temperature processed inverted planar perovskite solar cells by r-GO/CuSCN hole-transport bilayer with improved stability. *Solar Energy* [interaktyvus]. 2018, vol. **171**, 652–657 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1016/j.solener.2018.07.022.
40. XIA F., WU Q., ZHOU P., LI Y., CHEN X., LIU Q., ZHU J., DAI S., LU Y., YANG S. Efficiency Enhancement of Inverted Structure Perovskite Solar Cells via Oleamide Doping of PCBM Electron Transport Layer. *ACS Applied Materials and Interfaces* [interaktyvus]. 2015, vol. **7**(24), 13659–13665 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/acsami.5b03525.
41. BERA A., SHEIKH A. D., HAQUE M. A., BOSE R., ALAROUSU E., MOHAMMED O. F., WU T. Fast Crystallization and Improved Stability of Perovskite Solar Cells with Zn₂SnO₄ Electron Transporting Layer: Interface Matters. *ACS Applied Materials and Interfaces* [interaktyvus]. 2015, vol. **7**(51), 28404–28411 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/acsami.5b09182.
42. LIAN J., LU B., NIU F., ZENG P., ZHAN X. Electron-Transport Materials in Perovskite Solar Cells. *Small Methods* [interaktyvus]. 2018, vol. **2**(10), 1800082 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/smt.201800082.
43. KRISHNA A., GRIMSDALE A. C. Hole transporting materials for mesoscopic perovskite solar cells – towards a rational design? *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2017, vol. **5**, 16446–16446 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1039/C7TA01258F.
44. SALIM T., SUN S., ABE Y., KRISHNA A., GRIMSDALE A.C., LAM Y.M. Perovskite-based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2015, vol. **3**, 8943–8969 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1039/C4TA05226A.
45. KIM G.-W., KANG G., MALEKSHAHI BYRANVAND M., LEE G.-Y., PARK T. Graded Mixed Hole Transport Layer in a Perovskite Solar Cell: Improving Moisture Stability and Efficiency. *ACS Applied Materials and Interfaces* [interaktyvus]. 2017, vol. **9**(33), 27720–27726 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/acsami.7b07071.
46. RAKSTYS K., IGCI C., NAZEERUDDIN M.K. Efficiency vs. stability: dopant-free hole transporting materials towards stabilized perovskite solar cells. *Chemical Science* [interaktyvus]. 2019, vol. **10**(28), 6748–6769 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1039/C9SC01184F.
47. YANG W. S., PARK B.-W., JUNG E. H., JEON N. J., KIM Y. C., LEE D. U., SHIN S. S., SEO J., KIM E. K., NOH J. H., SEOK S. I. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science* [interaktyvus]. 2017, vol. **356**, 1376–1379 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1126/science.aan2301.
48. ZHANG W., SMITH J., HAMILTON R., HEENEY M., KIRKPATRICK J., SONG K., WATKINS S. E., ANTHOPOULOS T., MCCULLOCH I. Systematic improvement in charge carrier mobility of air stable triarylamine copolymers. *Journal of the American Chemical Society* [interaktyvus]. 2009, vol. **131**(31), 10814–10815 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/ja9034818.
49. ULFA M., ZHU T., GOUBARD F., PAUPORTE T. Molecular versus polymeric hole transporting materials for perovskite solar cell application. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2018, vol. **6**, 13350–13358 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1039/c8ta03875a.
50. LI X., BI D., YI C., DECOPPET J.-D., LUO J., ZAKEERUDDIN S. M., HAGFELDT A., GRÄTZEL M. A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite

- solar cells. *Science* [interaktyvus]. 2016, vol. **353**(6294), 58–62 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1126/science.aaf8060.
51. HAWASH Z.; ONO L. K.; RAGA, S. R.; LEE, M. V., QI Y. Air-Exposure Induced Dopant Redistribution and Energy Level Shifts in Spin-Coated Spiro-MeOTAD Films. *Chemistry of Materials* [interaktyvus]. 2015, vol. **27**(2), 562–569 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/cm504022q.
52. JAVIER U.-M., INES G.-B., AGUSTIN M.-O., NAZARIO M. Hole transporting materials for perovskite solar cells: a chemical approach. *Chemical Society Reviews* [interaktyvus]. 2018, vol. **47**, 8541–8571 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1039/C8CS00262B.
53. PETRUS M. L., MUSIC A., CLOSS A. C., BIJLEVELD J. C., SIRTIL M. T. et al. Design Rules for the Preparation of Low-Cost Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells with Moisture Barrier Properties *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2017, vol. **5**, 25200–25210 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1039/C7TA06452G.
54. LEIJTENS T., LIM J., TEUSCHER J., PARK T., SNAITH H. J. Charge density dependent mobility of organic hole-transporters and mesoporous TiO₂ determined by transient mobility spectroscopy: implications to dye-sensitized and organic solar cells. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2013, vol. **25**(23), 3227–3233 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/adma.201300947.
55. LEIJTENS T., DING I. K., GIOVENZANA T., BLOKING J. T., MCGEHEE M. D., SELLINGER A. Hole transport materials with low glass transition temperatures and high solubility for application in solid-state dye-sensitized solar cells. *ACS Nano* [interaktyvus]. 2012, vol. **6**(2), 1455–1462 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/nn204296b.
56. ABATE A., LEIJTENS T., PATHAK S., TEUSCHER J., AVOLIO R. et al. Lithium salts as “redox active” p-type dopants for organic semiconductors and their impact in solid-state dye-sensitized solar cell. *Physical Chemistry Chemical Physics* [interaktyvus]. 2013, **15**, 2572–2579 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1039/C2CP44397J.
57. TAN B., RAGA S. R., CHESMAN A. S. R., FURER S. O., ZHENG F. et al. LiTFSI-Free Spiro-OMeTAD-Based Perovskite Solar Cells with Power Conversion Efficiencies Exceeding 19%. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2019, vol. **9**(32), 1901519 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/aenm.201901519.
58. Noel N. K., Abate A., Stranks S. D., Parrott E. S., Burlakov V. M., Goriely A., Snaith H. J. Enhanced Photoluminescence and Solar Cell Performance via Lewis Base Passivation of Organic–Inorganic Lead Halide Perovskites. *ACS Nano* [interaktyvus]. 2014, vol. **8**(10), 9815–9821 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/nn5036476.
59. WANG S., SINA M., PARIKH P., UEKERT T., SHAHBAZIAN B., DEVARAJ A., MENG Y. S. Role of 4-tert-Butylpyridine as a Hole Transport Layer Morphological Controller in Perovskite Solar Cells. *Nano Letters* [interaktyvus]. 2016, vol. **16**(9), 5594–5600 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b02158.
60. HABISREUTINGER S. N., NOEL N. K., SNAITH H. J., NICHOLAS R. J. Investigating the Role of 4-Tert Butylpyridine in Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* [interaktyvus]. 2017, vol. **7**(1), 1601079 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/aenm.201601079.
61. LEIJTENS T., GIOVENZANA T., HABISREUTINGER S. N., TINKHAM J. S., NOEL N. K., et al. Hydrophobic Organic Hole Transporters for Improved Moisture Resistance in Metal Halide

- Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials and Interfaces* [interaktyvus]. 2016, vol. **8**(9), 5981–5989 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/acsami.5b10093.
62. NIU G., GUO X., WANG L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2015, vol. **3**, 8970–8980 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1039/C4TA04994B.
63. MAGOMEDOV A., KASPARAVIČIUS E., RAKSTYS K., PAEK S., GASILOVA N. et al. Pyridination of hole transporting material in perovskite solar cells questions the long-term stability. *Journal of Materials Chemistry C* [interaktyvus]. 2018, vol. **6**, 8874–8878 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1039/C8TC02242A.
64. LI W., DONG H., WANG L., LI N., GUO X., LI J., QIU Y. Montmorillonite as bifunctional buffer layer material for hybrid perovskite solar cells with protection from corrosion and retarding recombination. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2014, vol. **2**, 13587–13592 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1039/C4TA01550A.
65. CHEN C., ZHANG W., CONG J., CHENG M., ZHANG B. et al. Cu(II) Complexes as p-Type Dopants in Efficient Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters* [interaktyvus]. 2017, vol. **2**(2), 497–503 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/acsenergylett.6b00691.
66. HUA Y., LIU P., LI Y., SUN L., KLOO L. Composite Hole-Transport Materials Based on a Metal-Organic Copper Complex and Spiro-OMeTAD for Efficient Perovskite Solar Cells. *Solar RRL* [interaktyvus]. 2018, vol. **2**(5), 1700073 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/solr.201700073.
67. JIANG X., YU Z., LI H.-B., ZHAO Y., QU J. et al. A solution-processable copper(II) phthalocyanine derivative as a dopant-free hole-transporting material for efficient and stable carbon counter electrode-based perovskite solar cells *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2017, vol. **5**, 17862–17866 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1039/C7TA04569G.
68. LIU X. WANG Y., REZAEI E., CHEN Q., FENG Y. et al. Tetra-Propyl-Substituted Copper (II) Phthalocyanine as Dopant-Free Hole Transporting Material for Planar Perovskite Solar Cells. *Solar RRL* [interaktyvus]. 2018, vol. **2**(7), 1800050 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/solr.201800050.
69. YU Z., SUN L. Inorganic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *Small Methods* [interaktyvus]. 2017, vol. **2**(2), 1700280 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/smtd.201700280.
70. SINGH R., SINGH P. K., BHATTACHARYA B., RHEE H.-W. Review of current progress in inorganic hole-transport materials for perovskite solar cells. *Applied Materials Today* [interaktyvus]. 2019, vol. **14**, 175–200 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1016/j.apmt.2018.12.011.
71. MADHAVAN V. E., ZIMMERMANN I., ROLDAN-CARMONA C., GRANCINI G., BUFFIERE M., BELAIDI A., NAZEERUDDIN M. K. Copper Thiocyanate Inorganic Hole-Transporting Material for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters* [interaktyvus]. 2016, vol. **1**(6), 1112–1117 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/acsenergylett.6b00501.
72. ARORA N., DAR M.I., HINDERHOFER A., PELLET N., SCHREIBER F., ZAKEERUDDIN S. M., GRATZEL M. Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20. *Science* [interaktyvus]. 2017, vol. **358**(6364), 768–771 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1126/science.aam5655.
73. LI M., WANG Z. K., YANG Y. G., HU Y., FENG S. L., WANG J. M., GAO X. Y., LIAO L.S. Copper salts doped spiro-OMeTAD for high-performance perovskite solar cells. *Advanced*

- Energy Materials* [interaktyvus]. 2016, vol. **6**(21), 1601156 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/aenm.201601156.
74. WIJEYASINGHE N., REGOUTZ A., EISNER F., DU T., TSETSERIS L., et al. Copper(I) thiocyanate (CuSCN) hole-transport layers processed from aqueous precursor solutions and their application in thin-film transistors and highly efficient organic and organometal halide perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials* [interaktyvus]. 2017, vol. **27**, 1701818 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/adfm.201701818.
75. YE S., SUN W., LI Y., YAN W., PENG H., BIAN Z., LIU Z., Huang C. CuSCN-based inverted planar perovskite solar cell with an average PCE of 15.6%. *Nano Letters* [interaktyvus]. 2015, vol. **15**(6), 3723–3728 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b00116.
76. SUBBIAH A. S., HALDER A., GHOSH S., MAHULI N., HODES G., SARKAR S. K. Inorganic hole conducting layers for perovskite-based solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [interaktyvus]. 2014, vol. **5**(10), 1748–1753 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/jz500645n.
77. MADHAVAN V. E., ZIMMERMANN I., ROLDAN-CARMONA C., GRANCINI G., BUFFIERE M., BELAIDI A., NAZEERUDDIN M. K. Copper thiocyanate inorganic hole-transporting material for high-efficiency perovskite solar cells. *ACS Energy Letters* [interaktyvus]. 2016, vol. **1**(6), 1112–1117 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/acsenenergylett.6b00501.
78. QIN P., TANAKA S., ITO S., TETREAULT N., MANABE K., NISHINO H., NAZEERUDDIN M. K., GRATZEL M. Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency. *Nature Communications* [interaktyvus]. 2014, vol. **5**, 3834 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1038/ncomms4834.
79. ITO S., TANAKA S., VAHLMAN H., NISHINO H., MANABE K., LUND P. Carbon-double-bond-free printed solar cells from TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/CuSCN/Au: structural control and photoaging effects. *ChemPhysChem* [interaktyvus]. 2014, vol. **15**(6), 1194–1200 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/cphc.201301047.
80. LIU J. W., PATHAK S. K., SAKAI N., SHENG R., BAI S., WANG Z. P., SNAITH H. J. Identification and mitigation of a critical interfacial instability in perovskite solar cells employing copper thiocyanate hole-transporter. *Advanced Materials Interfaces* [interaktyvus]. 2016, vol. **3**(22), 1600571 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1002/admi.201600571.
81. MILLER K. M., MCCULLOUGH S. M., LEPEKHINA E. A., THIBAU I. J., PIKE R. D. Copper(I) Thiocyanate-Amine Networks: Synthesis, Structure, and Luminescence Behavior. *Inorganic Chemistry* [interaktyvus]. 2011, vol. **50**(15), 7239–7249 [žiūrėta 2020-05-18]. DOI: 10.1021/ic200821f.

Publikacijos

- 1. M. Marčinskas, T. Malinauskas, *Synthesis and investigation of organometallic precursors used for layers formation of inorganic semiconductors.*** Tarptautinės mokslinės konferencijos „Open Readings“ pranešimų medžiaga, Vilnius, 2019, psl. 134, ISBN 978-609-07-0137-9.
- 2. M. Marčinskas, T. Malinauskas, *Organometalinių prekursorių, skirtų neorganinių puslaidininkių sluoksnių formavimui, sintezė ir tyrimas.*** Studentų mokslinės konferencijos „Chemija ir cheminė technologija 2019“ pranešimų medžiaga, Vilnius, 2019, psl. 193–194, ISBN 978-609-07-0176-8.
- 3. M. Marčinskas, T. Malinauskas, *Organometalinių prekursorių, skirtų neorganinių puslaidininkių sluoksnių formavimui, sintezė ir tyrimas.*** Mokslinės konferencijos „Studentų moksliniai tyrimai 2018/2019“ pranešimų medžiaga, Lietuvos mokslo taryba, Vilnius, 2019, 33–34, ISBN 978-609-482-027-4.
- 4. M. Marčinskas, T. Malinauskas, *Synthesis and investigation of new organometallic semiconductors containing dimethoxydiphenylamine-substituted carbazole fragments.*** Tarptautinės mokslinės konferencijos „Lithuania-Poland Workshop on Physics and Technology“ pranešimų medžiaga, Vilnius, 2019, psl. 33, ISBN 978-609-95511-6-6.
- 5. M. Marčinskas, T. Malinauskas, *Synthesis and investigation of organometallic precursors used for copper thiocyanate layer formation.*** Tarptautinės mokslinės konferencijos „Open Readings“ pranešimų medžiaga, Vilnius, 2020, psl. 131, ISBN 978-609-07-0377-9.

Padėkos

Darbo vadovui **dr. T. Malinauskui** už perduotas žinias ir įgūdžius dirbant laboratorijoje, puikias idėjas, patarimus sprendžiant įvairias problemas ir visapusišką pagalbą rašant bei redaguojant šį darbą.

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

Dokt. E. Kasparavičiui ir **dokt. M. Steponaičiui** už praktinius patarimus ir pagalbą.

Dr. V. Gaideliui ir **dr. V. Jankauskui** už atliktus jonizacijos potencialo matavimus.

Dr. G. Ragaitei už atliktus branduolių magnetinio rezonanso matavimus.

Dr. L. Pečiulytei už atliktus terminės analizės matavimus.

Dr. T. Dambrauskui už atliktus rentgeno spindulių difrakcinės analizės matavimus.

Dr. B. Barvainienei už atliktus elementinės analizės matavimus.