



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Organinių n tipo puslaidininkių su „inkariniais“ piridino,
fosfonrūgšties arba amonio fragmentais sintezė ir tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Lauryna Monika Svirskaitė

Projekto autorė

doc. dr. Tadas Malinauskas

Vadovas



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Organinių n tipo puslaidininkių su „inkariniais“ piridino, fosfonrūgšties arba amonio fragmentais sintezė ir tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji chemija (6211CX014)

Lauryna Monika Svirskaitė

Projekto autorė

doc. dr. Tadas Malinauskas

Vadovas

v. m. d. dr. Aušra Tomkevičienė

Recenzentė



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Lauryna Monika Svirskaitė

Organinių n tipo puslaidininkių su „inkariniais“ piridino, fosfonrūgšties arba amonio fragmentais sintezė ir tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Laurynos Monikos Svirskaitės, baigiamasis projektas tema „Organinių n tipo puslaidininkių su „inkariniais“ piridino, fosfonrūgšties arba amonio fragmentais 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)

Svirskaitė, Lauryna Monika. Organinių n tipo puslaidininkių su „inkariniais“ piridino, fosfonrūgšties arba amonio fragmentais 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: perovskitas, perovskitiniai saulės elementai, n tipo puslaidininkiai, elektronų transportinės medžiagos.

Kaunas, 2020. 65 p.

Santrauka

Per pastaruosius kelis dešimtmečius išaugęs energijos suvartojimas prisidėjo prie klimato pokyčių. Dėl ribotų iškastinio kuro atsargų vis daugiau dėmesio skiriama atsinaujinančių energijos šaltinių tyrimams. Viena iš patraukliausių alternatyvų yra fotoelektrinės sistemos, naudojančios saulės šviesą kaip neišsenkanti ir begalinę energijos šaltinį, be papildomo žemės išteklių eikvojimo. Didesnis saulės energijos panaudojimas suteiktų galimybę sumažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisiją ir sumažintų globalinį atšilimą. Perovskitiniai saulės elementai yra laikomi potencialiais kandidatais naujos kartos energijos generavimo įrenginiams dėl jų pigaus ir paprasto gamybos proceso bei pasiekto aukšto šviesos konversijos efektyvumo (25,2 %). Vis dėlto opiausia perovskitinių saulės elementų problema yra ilgalaikis stabilumas. Pavyzdžiui, legirantai Li-TFSI ir 4-*tret*-butilpiridinas yra svarbūs priedai naudojami skyles transportuojančių medžiagų laidumui ir našumui padidinti. Tačiau dėl Li-TFSI higroskopškumo ir santykinai žemos 4-*tret*-butilpiridino virimo temperatūros, taip pat dėl galimų piridinuotų darinių susidarymo, abu legirantai pagreitina prietaiso degradaciją ir sutrumpina veikimo trukmę. O fulerenai ir jų modifikuoti dariniai, plačiai naudojami kaip n tipo puslaidininkiai invertuotos struktūros perovskitiniuose saulės elementuose, tai pat turi tam tikrų trūkumų, pvz.: nemodifikuoti fulerenai prastai tirpsta organiniuose tirpikliuose, o modifikuoti yra labai brangūs ir tai riboja jų pritaikymą. Šio darbo tikslas – susintetinti naujus n tipo 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido puslaidininkius, turinčius „inkarines“ piridino, amonio, fosfonrūgšties grupes bei ištirti gautų junginių savybes ir pritaikymo galimybes perovskitiniuose saulės elementuose.

Darbo metu buvo susintetinti nauji literatūroje neaprašyti puslaidininkiai **1**, **3**, **8**, **10** turintys centrinę 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido fragmentą su piridino, amonio, fosfonrūgšties bei apsauginėmis pentafluorfenil arba di-*tret*-butilfenil grupėmis. Tai pat buvo gautos simetrinės (**11**, **12**, **13**) ir dvigubą amonio ir sulfonrūgšties „inkarinę“ grupę (**4**) turinčios medžiagos. Ištirtos gautų galutinių medžiagų terminės, optinės, fotoelektrinės savybės bei perovskito su n tipo puslaidininkių monosluoksniu bandinių stabilumas, panaudojant junginius **1** ir **10** buvo sukonstruoti perovskitiniai saulės elementai ir nustatytos jų fotovoltinės charakteristikos. Iš gautų rezultatų nustatyta, kad junginiai **1**, **3**, **8**, **10** gali būti pritaikomi neigiamų krūvininkų transportavimui saulės elementuose. Puslaidininkis **3** su amonio ir pentafluorfenil fragmentais sudarė stiprų ryšį su perovskito paviršiumi suformuodamas hidrofobinį paviršių ir taip pagerindamas perovskito atsparumą drėgmei. Tai pat su medžiagomis **1** ir **10** buvo išbandomos skirtingos monosluoksnių formavimo procedūros konstruojant invertuotos struktūros saulės elementus bei nustatytos jų fotovoltinės charakteristikos.

Svirskaitė, Lauryna Monika. Synthesis and Investigation of Organic n-Type Semiconductors Containing Phosphonic Acid, Pyridine or Ammonium Anchoring Groups. Master's Final Degree Project / supervisor 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, perovskite solar cells, n-type semiconductors, electron transport materials.

Kaunas, 2020. 65 pages.

Summary

Over the last few decades increased amounts of energy consumption directly affected the climate. Limited reserves of fossil fuels require more research on sustainable and renewable energy sources. One of the most attractive alternatives are photovoltaic systems, which use sunlight as free and endless energy source without additional depletion of Earth's resources. Solar energy usage can provide opportunity to reduce CO₂ emissions and mitigate the harmful effects of climate change. Perovskite solar cells are considered as promising candidates for next-generation energy harvesting devices, due to their low cost, simple fabrication process and high power conversion efficiency (25.2 %). However, one of the biggest problems of these devices is long-term stability. For example, dopants, such as Li-TFSI and 4-*tert*-butylpyridine, are important additives which increase conductivity of hole transporting materials and power conversion efficiency of perovskite solar cells. Unfortunately, both dopants accelerate degradation of perovskite devices and reduce lifetime: Li-TFSI is hygroscopic, while 4-*tert*-butylpyridine has relative low boiling point and 4-*tert*-butylpyridine may form pyridinated derivatives. Fullerenes and their modified derivatives are widely used as n-type semiconductors in inverted perovskite solar cells. Nevertheless, solubility of non-modified fullerenes in organic solvents is low, while modified ones are rather expensive. These disadvantages limit applicability of fullerenes in perovskite solar cells. The aim of this work – to synthesize new n-type 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimide semiconductors, containing pyridine, ammonium, or phosphonic acid anchoring groups and investigate their properties, applicability in perovskite solar cells.

In this work new semiconductors **1**, **3**, **8**, **10**, containing 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimide central fragment and pyridine, ammonium, phosphonic acid, pentafluorophenyl and di-*tert*-butylphenyl functional groups were synthesized. Additionally, new symmetric diimide derivatives (**11**, **12**, **13**) and compound containing ammonium and sulfonic acid anchoring groups (**4**) were synthesized. Thermal, optical, photoelectrical properties of the synthesized compounds were investigated. Using electron transporting materials **1** and **10** perovskite solar cells were constructed and photovoltaic characteristics of these devices were measured. Studies have revealed that compounds **1**, **3**, **8**, **10** can be used as n-type semiconductors in perovskite solar cells. Compound **3** with ammonium and pentafluorophenyl fragments formed hydrophobic layer on the surface of perovskite, which has improved moisture resistance of the perovskite. Additionally, using diimides **1** and **10** different monolayer forming procedures were tested, perovskite solar cells were constructed and their photovoltaic characteristics investigated.

Turinys

Santrumpų sąrašas	7
Įvadas.....	10
1. Literatūros apžvalga	11
1.1. Perovskitas ir perovskitiniai saulės elementai	11
1.2. Elektronų transportinės medžiagos.....	14
1.2.1. Fulerenai ir jų dariniai	15
1.2.2. Naftalentetrakarboksidiimido fragmentą turinčios ETM	17
1.2.3. Perilentetrakarboksidiimido fragmentą turinčios ETM.....	20
1.2.4. Azaaceno fragmentą turinčios ETM.....	23
1.3. Perovskito paviršiaus modifikavimas	25
1.4. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	28
2. Medžiagos ir tyrimų metodai.....	29
2.1. Medžiagos.....	29
2.2. Aparatūra	30
2.3. Eksperimentų aprašymas	32
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	41
3.1. <i>n</i> tipo 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido puslaidininkių su „inkarinėmis“ piridino, amonio, fosfonrūgšties ir sulfonrūgšties grupėmis sintezė.....	41
3.2. <i>n</i> tipo 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido puslaidininkių terminės savybės	46
3.3. <i>n</i> tipo 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido puslaidininkių optinės savybės	48
3.4. <i>n</i> tipo 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido puslaidininkių elektrocheminės savybės.....	49
3.5. <i>n</i> tipo 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido puslaidininkių monosluoksnio suformuoto ant perovskito paviršiaus tyrimai	50
3.6. Susintetintų <i>n</i> tipo 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido puslaidininkių pritaikymas PSE.....	54
Išvados	57
Literatūros sąrašas	58
Pranešimai konferencijose.....	64
Padėka	65

Santrumpų sąrašas

BCP	– 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolinas;
C ₆₀	– fulerenas turintis 60 anglies atomų;
C ₇₀	– fulerenas turintis 70 anglies atomų;
CDCl ₃	– deuteriuotas chloroformas;
CF ₃ COOD	– deuteriuota trifluoracto rūgštis;
DCM	– dichlormetanas;
DMF	– dimetilformamidas;
DMSO-d ₆	– deuteriuotas dimetilsulfoksidas;
E _{1/2 vs Fc}	– feroceno/ feroceno katijono redukcijos pusbangės potencialo vertė;
E _{g opt}	– optinis juostų tarpas;
E _{red} ^{onset}	– pradinė redukcijos potencialo vertė;
E _{HOMO}	– HOMO energija;
E _{LUMO}	– LUMO energija;
Et ₃ N	– trietilaminas;
ETM	– elektronų transportinė medžiaga;
EA	– etilacetatas;
EtOH	– etanolis;
FAI	– formamididžio jodidas;
FF	– užpildymo faktorius;
FK 209	– kobalto (III) bis(trifluormetansulfonil)imididas;
FTO	– fluoru legiruotas alavo oksidas;
HOMO	– aukščiausia užimta molekulinė orbitalė;
ITO	– indžiu legiruotas alavo oksidas;
J _{sc}	– srovės stiprio tankis;
Li-TFSI	– ličio bis(trifluormetansulfonil)imididas;
LUMO	– žemiausia neužimta molekulinė orbitalė;
MABr	– metilamonio bromidas;

MAPbBr ₃	– metilamonio švino bromidas;
MAPbI ₃	– metilamonio švino jodidas;
<i>m</i> -CPBA	– <i>m</i> -chlorperoksibenzoinė rūgštis;
Naft	– 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimidai;
n.d	– nėra duomenų;
NDI	– 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimidai;
NMP	– <i>N</i> -metil-2-pirolidonas;
<i>n</i> tipo puslaidininkis	– elektronus transportuojanti medžiaga;
PAM	– paviršiaus aktyvioji medžiaga;
PCE	– energijos konversijos našumas;
PC ₆₁ BM	– fenil-C ₆₁ -sviesto rūgšties metilesteris;
PC ₇₁ BM	– fenil-C ₇₁ -sviesto rūgšties metilesteris;
Pd(dppt)Cl ₂	– [1,1'-bis(difenilfosfino)ferocenas] paladžio (II) dichloridas;
PDI	– 3,4,9,10-perilentetrakarboksidiimidai;
Pd(OAc) ₂	– paladžio (II) acetatas;
Pd(PPh ₃) ₄	– tetrakis(trifenilfosfino)paladis;
PEDOT:PSS	– poli(3,4-etilendioksitiofenas):polistireno sulfonatas;
Ph	– fenil grupė;
Py	– piridinas;
Pr ₂ EtN	– <i>N,N</i> -diizopropiletilaminas;
PSE	– perovskitiniai saulės elementai;
pTAA	– poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)aminas];
SAM	– savitvarkis monosluoksnis;
SCE	– sotus kalomelio elektrodas;
SHE	– standartinis vandenilio elektrodas;
Spiro-OMeTAD	– 2,2',7,7'-tetrakis-(<i>N,N'</i> - <i>p</i> -dimetoksifenilamino)-9,9'-spirobifluorenas;
STM	– skylių transportinė medžiaga;
<i>t</i> -BP	– 4- <i>tert</i> -butilpiridinas;

THF	– tetrahidrofuranas;
T_{lyd}	– lydymosi temperatūra;
T_{sk}	– terminio skilimo temperatūra;
V_{oc}	– atviros grandinės įtampa;
λ	– bangos ilgis.

Įvadas

Per pastarąjį šimtmetį pagrindiniai energijos šaltiniai naudojami elektros energijai gaminti buvo iškastinis kuras, hidroenergija, o nuo 1951 m. branduolinė energija. Dėl nuolatinio pramonės, žemės ūkio ir transporto augimo kaip niekad jaučiami žmogaus veiklos padariniai gamtai. Vienomis iš aktualiausių globalinių problemų tapo klimato kaita ir didėjanti atmosferos tarša [1]. Černobylio atominės elektrinės katastrofa ir Fukušimos avarija priverė suklusti visą pasaulį ir iš naujo peržiūrėti atominės energetikos perspektyvas [2]. Šiuo metu vienas iš septynių pasaulyje esančių žmonių, neturi galimybės naudotis elektra [3]. Todėl, akivaizdu, kad elektros energijos poreikis ateinančius kelis dešimtmečius sparčiai didės.

Didėjančios ekologinės problemos skatina vykdyti intensyvius mokslinius tyrimus pažangesnėms ir efektyvesnėms fotovoltinėms technologijoms kurti. Našus fotovoltinių sistemų veikimas užtikrintų niekada neišsenkantį energijos tiekimą bei energetinį saugumą [1]. Perovskitiniai saulės elementai (PSE) yra bene didžiausią proveržį padariusios ir sparčiausiai tobulinamos fotovoltinės sistemos, kurios turi daug privalumų lyginant su rinkoje dominuojančiais silicio saulės elementais (c-Si-SE). PSE neturi daugumos c-Si-SE trūkumų – gamybos procesas paprastas ir pigus, konstrukcija lengva ir pakankamai plona, o energijos konvertavimo efektyvumas itin aukštas, pastaraisiais metais jis pasiekė 25,2 % [4]. Tačiau PSE patekimą į rinką riboja per trumpas prietaiso veikimo laikas [5]. O norint patenkinti milžiniškus elektros vartojimo poreikius, minėtą našumą būtina dar labiau padidinti. Viena iš perspektyvių strategijų norint pašalinti aptartus trūkumus bei pasiekti aukštus PSE našumus – invertuotos struktūros PSE, kurie pasižymi geresniu ilgalaikiu stabilumu nei šiuo metu populiariausi plokščios tūrio heterosandūros bei mezoskopinės struktūrų PSE. Tai gali būti pasiekama modifikuojuant elektronų transportines medžiagas (ETM), didinant jų efektyvumą, stabilumą, jų sluoksniams suteikiant hidrofobiškumo savybes. Tikėtina, kad tolimesnis tokių junginių struktūrinis modifikavimas, leidžiantis suformuoti ETM monosluoksnius ant perovskito paviršiaus, gali būti efektyvus sprendimas prieš tai išvardintoms problemoms spręsti. Vis dėlto, ETM gebančių sudaryti monosluoksnį ant perovskito paviršiaus šiuo metu nėra, todėl tokių junginių sintezė yra aktuali tema invertuotų PSE tyrimų srityje.

Darbo tikslas – susintetinti naujus n tipo 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido puslaidininkius, turinčius „inkarines“ piridino, amonio, fosfonrūgšties grupes bei ištirti gautų junginių savybes.

Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti tokie uždaviniai:

- 1) susintetinti 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido elektronų transportines medžiagas su piridino, amonio, fosfonrūgšties „inkarinėmis“ grupėmis ir apsauginiu pentafluorfenil arba *tert*-butilfenil fragmentu;
- 2) spektrinės bei elementinės analizės metodais charakterizuoti gautų junginių struktūrą;
- 3) ištirti gautų puslaidininkių termines, optines ir fotofizikines savybes;
- 4) įvertinti puslaidininkių monosluoksnių pritaikymo galimybę perovskitiniuose saulės elementuose.

1. Literatūros apžvalga

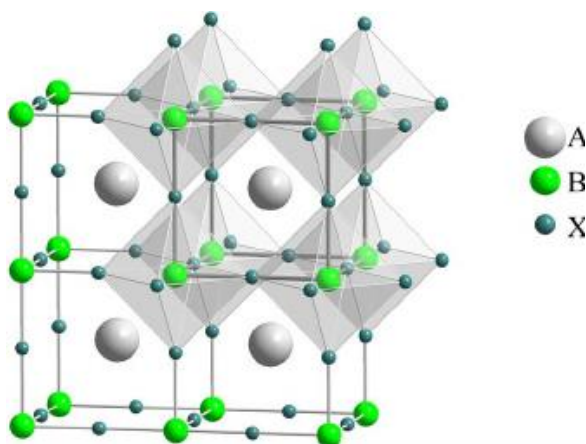
1.1. Perovskitas ir perovskitiniai saulės elementai

Pirmą kartą perovskitas buvo atrastas 1839 m., kuomet vokiečių mokslininkas G. Rose'as keliaudamas per Uralo kalnus atrado natūraliai gamtoje susiformavusį CaTiO_3 mineralą. Rusijos mineralogo L. A. Perovski'o garbei mineralas buvo pavadintas perovskitu. Pirmasis sintetinis metalų halidų perovskitas, turintis cezio ir švino pagrindą buvo paruoštas praėjus pusei amžiaus nuo mineralo atradimo, o jo struktūra ir laidumas įrodytas tik po kelių dešimtmečių [6].

Šiuo metu perovskitais yra vadinami įvairios cheminės sudėties junginiai, kurių bendroji formulė yra ABX_3 , čia X – anijonas, A ir B – skirtingų dydžių katijonai, kuriais gali būti bet kuris periodinės elementų lentelės metalas arba pusmetalas. B katijonais gali būti divalenciniai germanis (Ge^{2+}), stroncis (Sr^{2+}), alavas (Sn^{2+}), švinas (Pb^{2+}) ir kiti jonai. A katijonais vienvalečiai ličio (Li^+), natrio (Na^+), kalio (K^+), rubidžio (Rb^+), cezio (Cs^+) arba keturvalenciniai titano (Ti^{4+}), silicio (Si^{4+}), alavo (Sn^{4+}) ir kiti jonai bei mažų organinių darinių katijonai. Dažniausiai anijonais yra deguonis (O^{2-}) arba fluoras (F^-), chloras (Cl^-), bromas (Br^-), jodas (I^-). Pagal cheminę sudėtį, perovskito struktūras galima suskirstyti į:

- neorganinius pereinamųjų metalų perovskito struktūros oksidus;
- metalų halidų perovskitus;
- metaloorganinių halidų perovskitus.

Derinant įvairias pradines medžiagas, perovskito šviesos absorbcija gali vykti plačiame spektro diapozone nuo ultravioletinės iki infraraudonosios spinduliuotės. Perspektyviausios ir plačiausiai naudojamos perovskitinės medžiagos yra metaloorganiniai halidų dariniai [7].



1.1 pav. ABX_3 perovskito struktūra [8]

Lyginant su neorganiniais perovskitais, metaloorganiniame perovskite A katijonas yra pakeistas metilamonio (CH_3NH_3^+), formamididžio ($\text{NH}=\text{CHNH}_3^+$), Cs^+ , rečiau etilendiamino ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$), etilamonio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$), Rb^+ jonais. B katijonas – Pb^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , o X anijonai – halidų mišiniais. Kaip pavaizduota 1.1 paveiksle, centrinį A katijoną supa aštuoni Pb atomai, kurie yra išsidėstę kristalinės gardelės kampuose ir suformuoja kubo formos tuštumą. Dvylika X^- anijonų yra lokalizuoti gardelės briaunų centruose ir stabilizuojami katijono A suformuoja oktaedro kompleksą $[\text{PbX}_6]^{4-}$ [9,10].

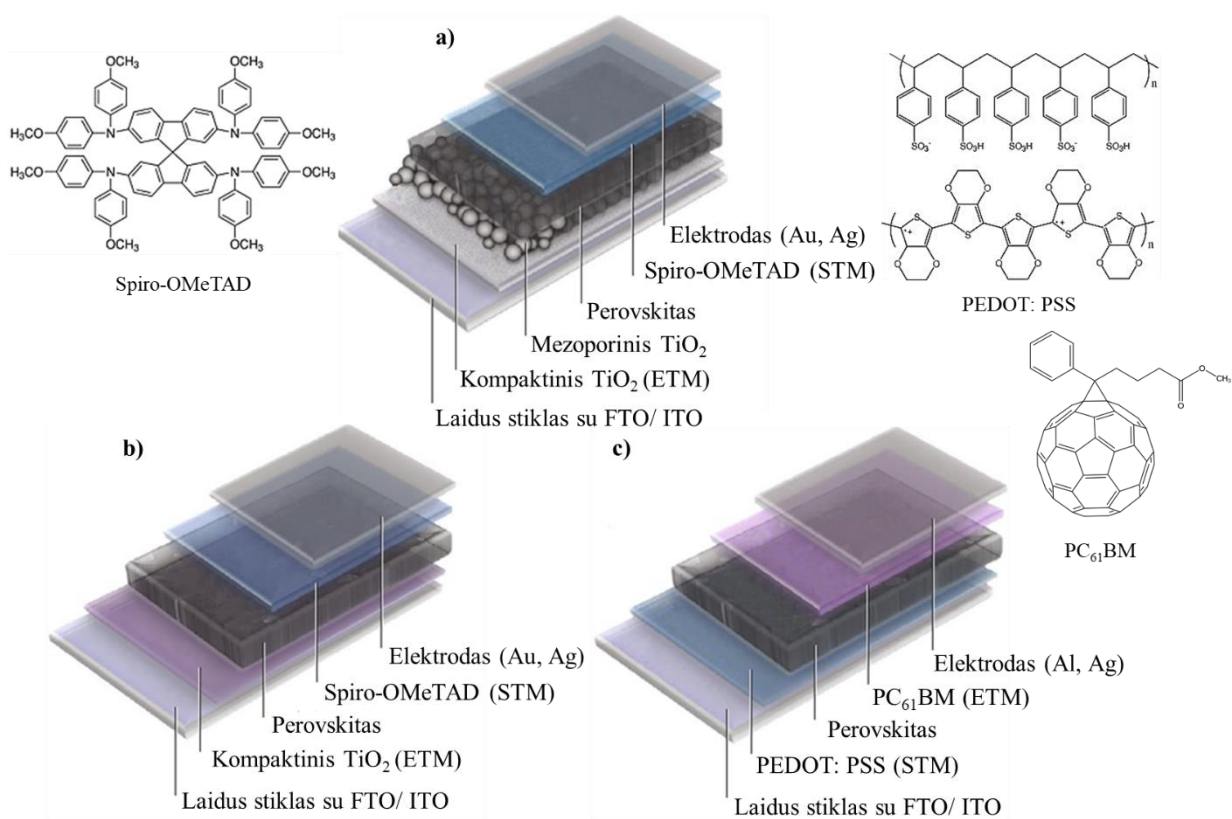
Per pastaruosius kelerius metus buvo padaryta nemaža pažanga tiriant metaloorganinių halidų perovskito saulės elementus. Nepaisant pasiekto išspūdingo šviesos konversijos našumo, viena iš opiausių problemų išlieka didelis perovskito jautrumas drėgmei. Taip pat šių medžiagų degradaciją gali lemti ir kiti veiksniai, tokie kaip [5]:

- UV spinduliuotė;
- temperatūra;
- perovskito tirpalo apdorojimo procesai;
- legirantai, naudojami konstruojant saulės elementus.

Kadangi aplinkos drėgmė yra labiausiai perovskito irimą skatinantis veiksnys, vis daugiau dėmesio yra skiriama šiai problemai spręsti, pvz.: formuojant hidrofobinius sluoksnius ant perovskito paviršiaus ar visiškai atsisakant legirantų naudojimo.

Nepaisant pateiktų trūkumų, perovskitai yra pakankamai universalūs ir perovskitiniai saulės elementai gali būti konstruojami įvairiai. Pirmųjų saulės elementų, kuriuose įvairūs dažikliai buvo pakeisti MAPbBr₃ ir MAPbI₃ sluoksniu, energijos konversijos našumas (PCE) tiesiekė atitinkamai 3,1 % ir 3,8 %. Tobulinant prietaisų konstrukciją buvo atsisakyta nanostruktūrinio oksido sluoksnio ir skysto elektrolito, pastarąjį pakeičiant organiniais puslaidininkiais. Tai pagerino įrenginio efektyvumą iki 9 % [11]. PSE yra skirstomi pagal skylių (STM) ir elektronų transportinių medžiagų išsidėstymą įrenginyje. Dominuojančios struktūros yra (žr. 1.2 pav.) [11,12]:

- mezoskopinė;
- plokščia tūrio heterosandūros (n-i-p);
- invertuota plokščia tūrio heterosandūros (p-i-n).



1.2 pav. a) mezoskopinės; b) n-i-p; c) p-i-n; struktūros PSE [13]

Mezoskopinę PSE struktūrą sudaro kompaktinis TiO₂/ mezoporinis TiO₂/ perovskitas/ STM/ Au arba Ag (žr. 1.2 pav. a). Kompaktinis TiO₂ sluoksnis yra padengiamas ant fluoru ar indžiu legiruoto alavo oksido (FTO arba ITO), kuris paprastai atlieka elektronų transportavimo funkciją. Mezoporinis TiO₂ yra prasiskverbęs į perovskito sluoksnį ir užtikrina homogenišką perovskito padengimą dideliame plote, tokiu būdu yra sumažinama eksitonų rekombinacijos tikimybė ir padidinamas prietaiso efektyvumas. Plokščia tūrio heterosandūros struktūra (žr. 1.2 pav. b) yra panaši į mezoskopinę, tačiau perovskitas nėra maišomas su mezoporiniu TiO₂. Tiek mezoskopinėje, tiek n–i–p PSE struktūrose, kaip STM dažnai naudojamas etalonu tapęs Spiro-OMeTAD junginys [11,12].

Praktiniam PSE pritaikymui reikalingas stabilus ir ilgalaikis prietaiso veikimas. Iki šiol naudotoms STM reikalinga papildoma oksidacija, norint pasiekti aukštą skylių judrį bei laidumą, tai pat didesnę efektyvumą. Legiravimui dažniausiai naudojami priedai yra ličio bis(trifluormetansulfonil)imidas (Li-TFSI), 4-*tret*-butilpiridinas (*t*-BP) ir kobalto (III) TFSI druska (FK 209) [14]. Dėl santykinai žemos *t*-BP virimo temperatūros (197–198 °C), šiam išgaravus transportiniame sluoksnyje atsiranda vidiniai defektai, kurie palengvina drėgmės skverbimąsi į perovskito sluoksnį. Tai pat legiravimo metu oksiduota STM gali sąveikauti su *t*-BP, susidarant naujiems piridiniams dariniams, kurie pasižymi prastesniu efektyvumu nei nmodifikuotas puslaidininkis bei gali sutrumpinti PSE veikimo trukmę [15]. Taip pat paminėtina, kad *t*-BP gali sukelti kitų PSE sluoksnių koroziją [15,16]. Joniniai legirantai, tokie kaip Li-TFSI ar FK 209, yra higroskopiški ir taip pat daro neigiamą įtaką PSE stabilumui ir ilgaamžiškumui. Todėl visų anksčiau aprašytų priedų naudojimas nėra pageidautinas ir vis daugiau tyrimų yra atliekama siekiant atsisakyti jų naudojimo [15,16].

Konstruojant p–i–n struktūros PSE gali būti pasiektas geresnis ilgalaikis stabilumas. Tokioje struktūroje aktyvieji sluoksniai yra išdėstyti atvirkštine seka nei mezoskopiniuose ar n–i–p saulės elementuose. ETM sluoksnis dengiamas virš perovskito (žr. 1.2 pav. c), o STM – po krūvininkus generuojančia medžiaga.

Populiariausias polimerinis junginys, atliekantis skylių transportavimo funkciją, yra aukštą 22,1 % našumą pasiekęs pTTA, tačiau jo pritaikymą riboja sintezei reikalingi brangūs katalizatoriai ir sunkiai gaunama apibrėžta molekulinė masė [17]. Tai pat, dažnai skylių pernašai naudojamas PEDOT:PSS, kuris paprastai turi geresnę skylių laidumą (lyginant su Spiro-OMeTAD), o tai leidžia efektyviau ištraukti krūvininkus, eliminuojant legirantų poreikį. Pirmasis invertuotas PSE, kurį sudarė PC₆₁BM (ETM) ir PEDOT:PSS (STM) sluoksniai, buvo sukonstruotas J-Y. Jeng'o mokslinėje grupėje 2013 m., tuomet prietaiso našumas siekė tik 3,9 %. Tačiau per trumpą laiką ši vertė padidėjo iki 22,3 % [18]. Lyginant su minėtomis struktūromis, invertuoti PSE turi keletą pranašumų [11,12]:

- krūvininkų pernašai nėra naudojamos neorganinės medžiagos, todėl sumažėja krūvininkų rekombinacijos bei vidinių defektų kristalinėje gardelėje susidarymo tikimybės;
- organiniai sluoksniai ir perovskitas gali būti formuojami vieno žingsnio nusodinimu bei atkaitinami žemoje temperatūroje (<150 °C). O tai sumažina gamybos sąnaudas bei padidina pramoninės gamybos galimybes;
- konstruojant PSE nereikalingi STM laidumą gerinantys priedai (pvz.: Li-TFSI – higroskopiškas), kas suteikia geresnį prietaiso stabilumą.

Visi šie išvardinti privalumai suteiktų dideles galimybes konstruoti stabilius, ilgaamžiškus aukštos kokybės PSE ir juos komercializuoti.

1.2. Elektronų transportinės medžiagos

ETM sluoksniui atitenka nepaprastai svarbus vaidmuo PSE struktūroje nuo kurio priklauso energijos konversijos efektyvumas. Pagrindinės ETM funkcijos [19,20]:

- fotogeneruotų elektronų ekstrakcija iš perovskito sluoksnio ir jų transportavimas atitinkamo elektrodo link;
- aukštas HOMO lygmuo veikia kaip skylių blokavimo sluoksnis;
- priklausomai nuo PSE struktūros, apsaugo perovskito sluoksnį nuo tiesioginio kontakto su metalo arba ITO/ FTO elektrodais, o tai sumažina krūvininkų rekombinaciją.

Elektronų transportines medžiagas galima suskirstyti į neorganines, organines mažamolekules bei polimerines. Šiuo metu PSE labiausiai ištyrinėtos neorganinės ETM, kurios pasižymi optimalia laidumo juostos reikšme bei aukštu elektronų judriu. Ilgą laiką TiO₂ dalelės buvo laikomos perspektyviausiomis elektronų transportinėmis medžiagomis. Tačiau intensyviai vykdant šios medžiagos tyrimus buvo nustatyta ir nemažai trūkumų [21,22]. Pavyzdžiui:

- norint gauti aukštos kokybės sluoksnius reikia juos formuoti aukštoje temperatūroje (500–700 °C). O tai tampa kliūtimi perovskitinių ir lanksčių saulės elementų gamybai;
- kristalizacijos proceso metu susidarę vidiniai defektai didina krūvininkų rekombinacijos tikimybę;
- santykinai žemas laidumas (0,1–4 cm² · V⁻¹ · s⁻¹);
- prastas TiO₂ pagrindu pagaminto prietaiso fotostabilumas. Ultravioletinei spinduliuotei veikiant TiO₂, šis gali tapti fotokatalizatoriumi, kuris inicijuoja medžiagų esančių PSE skilimą.

Sparčiai vystantis PSE technologijoms buvo ieškoma alternatyvių medžiagų, kurios demonstruotų geresnes fizikochemines savybes. Efektyvesniems ETM sluoksniams gauti buvo tiriami ZnO, SnO₂, CdS, CdSe, ZnS bei retųjų žemės elementų oksidai WO₃, In₂O₃, Nb₂O₅ (žr. 1.1 lentelę) [23].

1.1 lentelė. PSE charakteristikos su neorganinėmis ETM

ETM	PSE	V _{oc} , V	J _{sc} , mA/cm ²	FF, %	Našumas, %	Nuorodos
TiO ₂	ITO/ TiO ₂ / FA _{0,85} MA _{0,15} PbI _{2,5} Br _{0,45} / spiro- OMeTAD/ Au	1,19	22,3	80,6	21,4	[24]
ZnO	ITO/ ZnO/ MAPbI ₃ / spiro- OMeTAD/ Au	1,13	23,0	77,1	19,9	[25]
SnO ₂	FTO/ SnO ₂ / (FA _{0,83} MA _{0,17}) _{0,95} Cs _{0,05} PbI _{2,5} Br _{0,5} / spiro- OMeTAD/ Au	1,12	21,8	83	20,3	[26]
WO ₃	FTO/ cWO ₃ / MAPbI _x Cl _{3-x} / spiro- OMeTAD/ Ag	0,74	22,8	60	9,4	[27]
In ₂ O ₃	FTO/ c-In ₂ O ₃ /MAPbI ₃ / spiro- OMeTAD/ MoO ₃ / Al	0,95	19,7	53	9,9	[28]
Nb ₂ O ₅	FTO/ c-Nb ₂ O ₅ / MAPbI ₃ / spiro- OMeTAD/ Au	1,04	22,9	72	17,1	[29]

CdS	ITO/ CdS/MAPbI ₃ / spiro-OMeTAD/ Au	1,05	16,1	66	11,2	[30]
CdSe	ITO/ CdSe/ MAPbI ₃ / spiro-OMeTAD/ Ag	0,99	17,4	68	11,7	[31]
ZnS	ITO/ ZnS/ MAPbI ₃ / spiro-OMeTAD/ Au	0,98	2,25	44	1,0	[31]

Nepaisant pasiekto gero našumo, ETM naudojant TiO₂, panašiomis į TiO₂ savybėmis pasižymėjo ZnO ir SnO₂. Šie metalų oksidai demonstravo gerą krūvininkų laidumą 205–300 cm²·V⁻¹·s⁻¹ (ZnO), 240 cm²·V⁻¹·s⁻¹ (SnO₂), paprastą sintezę, mažą savikainą, o sluoksniai gali būti formuojami naudojant prekursorius, t.y. išvengiant ypač aukštų temperatūrų [25,26]. Deja, tik SnO₂ atveju buvo pasiektas geresnis ilgalaikis įrenginio stabilumas [25], kadangi ZnO neretai gaunamas nevisiškai grynas, turintis adsorbuotų OH⁻ jonų, kurie savo ruožtu saulės elemente inicijuoja joninės sąveikos skilimą tarp CH₃NH₃⁺ ir PbI₃⁻ perovskito kristalinėje struktūroje [32]. Visų kitų aukščiau minėtų neorganinių ETM atveju stabilumas bei ilgaamžiškumas buvo prastesnis nei saulės elementų, pagamintų naudojant TiO₂ sluoksnį suformuotą aukštoje temperatūroje. Taip pat, aukštos PCE vertės pasiekiamos legiruojant ETM įvairiomis medžiagomis (Cl, Li, Na, K), o tai komplikuoja įrenginio gamybą ir padidina bendrą savikainą [24,26]. Kiti metalų oksidai, tokie kaip WO₃, In₂O₃, Nb₂O₅, sulfidai ZnS, CdS bei CdSe, demonstravo gan prastas elektronų transportavimo savybes, saulės elementų PCE išliko santykinai žemas. Geriausias pasiektas naudingumas – 17,1 % (Nb₂O₅ atveju) [29]. Kiti svarbūs aspektai – kadmis yra toksiškas, o indis, volframas, niobis yra palyginti reti žemės elementai, todėl gana brangūs. Visa tai riboja jų pritaikymą PSE.

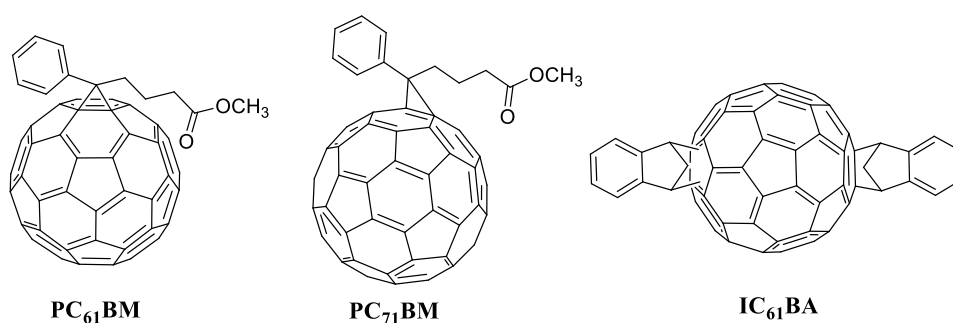
Kuriant naujos kartos saulės elementus kreipiamas dėmesys į savikainos sumažinimą tiek konstruojant prietaisus, tiek kuriant naujus puslaidininkius. Tai pat ieškoma būdų kaip pagerinti perovskito atsparumą drėgmės poveikiui ir perkopti jau esamus PSE našumo rekordus. Šie tikslai gali būti įgyvendinti sintetinant naujas organines ETM, kurios turėtų pasižymėti tokiomis savybėmis [33,22]:

- energetiniai lygmenys turi būti suderinti su perovskitu, kad vyktų efektyvi fotogeneruotų elektronų injekcija į ETM sluoksnį;
- geras elektronų judris ir laidumas (10^{-2} – 10^{-3} cm²·V⁻¹·s⁻¹; $\approx 10^{-2}$ mS·cm);
- fotocheminis ir terminis stabilumas (>250 °C);
- kompaktiška paviršiaus morfologija;
- geras organinių puslaidininkių tirpumas nepoliniuose tirpikliuose (pvz.: toluene, chlorbenzene, dichlorbenzene);
- maži gamybos kaštai.

1.2.1. Fulerenai ir jų dariniai

Fulerenai – tai tuščiavidurės sferos formos molekulės, sudarytos iš susijungusių pentagonalinių ir heksagonalinių sp² hibridizacijos anglies žiedų. Įvairius fulerenus dažnai bandoma naudoti medicinoje ir diagnostikoje, nanotechnologijose. Tačiau daugiausiai tyrinėjamas fulerenų pritaikymas optoelektronikoje. Įvairūs fulerenai pasižymi puslaidininkiams būdingomis savybėmis: laidumu, terminiu atsparumu ir fotostabilumu. Be to, prie fulerenų paviršiaus galima prijungti aktyvias funkcines grupes, taip modifikuojant jų savybes [34].

2013 metais, fulerenas C₆₀ ir tirpi jo forma fenil-C₆₁-sviesto rūgštis metilesteris (PC₆₁BM) bei bis-indeno-C₆₀ (IC₆₀BA) (žr. 1.3 pav.) pirmą kartą buvo panaudoti kaip ETM perovskitiniuose saulės elementuose. Pradžioje krintančios šviesos konversijos našumai nebuvo dideli ir atitinkamai siekė 3 %, 3,9 %, 3,4 % [35]. Visgi, kad ir nedidelis, bet rezultatas buvo pasiektas ir nekėlė abejonių dėl fulerenų tinkamumo, kaip ETM. Didesnis PCE – 7,4 %, buvo gautas naudojant storesnį perovskito sluoksnį ir PC₆₁BM [36]. Pastarąjį pakeitus fenil-C₇₁-sviesto rūgštis metilesteriu (PC₇₁BM) dėl padidėjusio trumpojo jungimo srovės tankio (J_{sc}) efektyvumas ženkliai pagerėjo nuo 9,92 % iki 16,31 % [37]. Optimizavus sluoksnių formavimo metodus gautos aukštos kokybės plėvelės dar labiau padidino CH₃NH₃PbI₃/ PC₆₁BM pagrindu pagaminto įrenginio našumą (≈18 %) [38–40]. Vėliau M. Graetzel'io mokslinėje grupėje buvo pasiektas aukštesnis nei 20 % PCE, konstruojant ITO/ PEDOT:PSS/ perovskitas/ PC₇₁BM/ CaAl struktūros PSE [41]. Rekordiniai prietaisų efektyvumai panaudojant fulerenus kaip ETM lėmė jų dominavimą invertuotos struktūros PSE. Tai žinomiausia ir plačiausiai išanalizuota neigiamus krūvininkus transportuojančių organinių junginių klasė.



1.3 pav. PC₆₁BM, PC₇₁BM ir IC₆₀BA struktūros [42]

Fulerenų dariniai yra puiki alternatyva neorganiniams puslaidininkiams, kadangi jie pasižymi ne tik geromis krūvininkų pernašos savybėmis (judris sluoksnyje $\approx 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), bet ir tirpumu organiniuose tirpikliuose, kas yra būtina sąlyga pigių PSE gamybai. Šios fizikocheminės ypatybės leidžia konstruoti prietaisus, esant pakankamai žemoms temperatūroms (<100 °C) ir pritaikyti fulerenus lanksčių PSE konstravimui [43]. Minėtas junginių tirpumas gali būti dar labiau pagerinamas įvedant ilgesnes alkilines grupes, kurios fulerenų ETM sluoksniams dar suteikia geresnę morfologiją bei efektyvesnę elektronų ekstrakciją. Kita vertus, funkcinių grupių įvedimas daro neigiamą įtaką elektronų judriui ir pačio perovskito stabilumui, to pasekoje nukenčia FF bei bendras PSE efektyvumas. Todėl, modifikuojant fulerenus, vienas iš didžiausių iššūkių yra išlaikyti balansą tarp jų tirpumo ir elektronų judrio, o tai yra pakankamai sudėtinga užduotis [44,45]. Negana to, fulerenai pasižymi ir kitais trūkumais, o gamybos procesas yra komplikotas [46]:

- nemodifikuoti fulerenai prastai tirpsta organiniuose tirpikliuose. Žinomiausi C₆₀ tirpikliai yra toluenas ir anglies disulfidas;
- dideli sintezės kaštai. Pats populiariausias metodas gauti gryniems fulerenams – anglies plazmos lankinis išlydis. Jų modifikavimas sudėtingas, gaunamų darinių išėigos mažos, o tai smarkiai sumažina jų galimybes pritaikyti komerciniuose PSE (1 g komercinio PC₆₁BM kainuoja >1500 eur)¹;

¹ Komercinio produkto kaina – Sigma-Aldrich kataloge

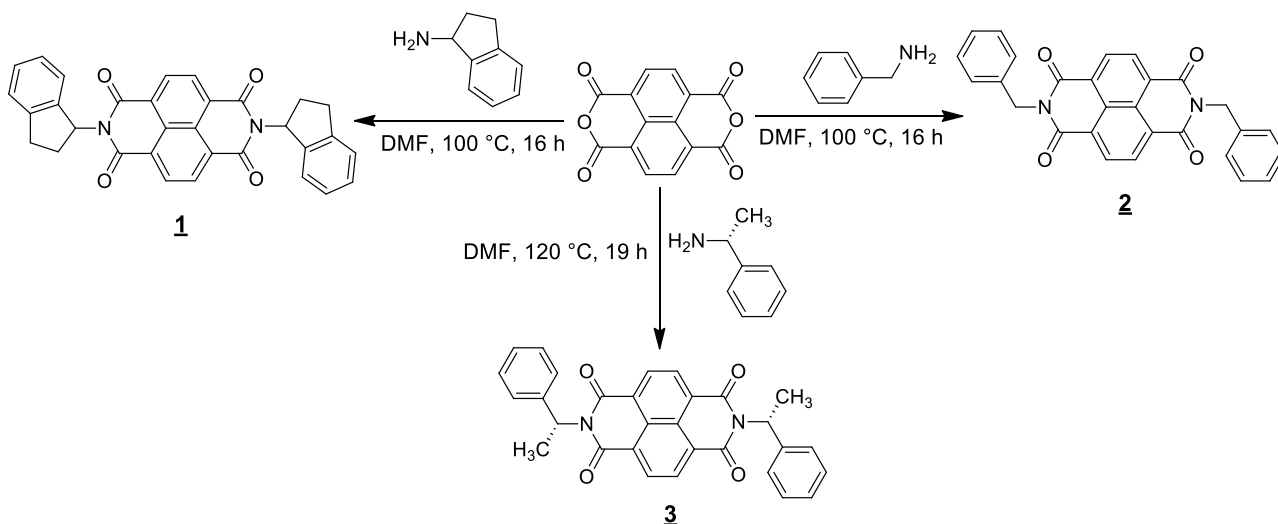
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/684449?lang=en®ion=LT> [žiūrėta 2020-03-18]

- kaitinant aukštoje temperatūroje fulerenai linkę agreguotis. Dėl molekulių sukibimo į didesnius darinius pablogėja sluoksnio morfologija, o tai lemia didesnę krūvininkų rekombinaciją.

Per pastaruosius penkerius metus yra publikuota šiek tiek daugiau nei 60 fulerenų darinių su įvairiomis polinėmis ir nepolinėmis grupėmis. Tokius darinius PSE bandoma pritaikyti labai įvairiai, be elektronų transportavimo funkcijos jie panaudojami kaip papildomas elektronų selektyvusis sluoksnis tarp elektrodo ir pagrindinės ETM ar kaip sluoksnis apsaugantis perovskitą nuo aplinkoje esančios drėgmės. Visgi sudėtingesnė elemento struktūra nesuteikia papildomo teigiamo efekto, nes bendras PSE efektyvumas neviršija 20 % [47]. Šių trūkumų visuma verčia ieškoti alternatyvių junginių, tinkamų ETM panaudojimui.

1.2.2. Naftalentetrakarboksidiimido fragmentą turinčios ETM

Naftalentetrakarboksidianhidridas yra pigi, komerciškai prieinama medžiaga, kuri pasižymi geru tirpumu įvairiuose organiniuose tirpikliuose. Iš literatūros šaltinių žinoma, kad naftalentetrakarboksidiimidai (NDI) efektyviai transportuoja elektronus bei demonstruoja gerą terminį stabilumą. NDI privalumas – „one-pot“ sintezė, kurios metu neišskiriami tarpiniai junginiai, taip neišvaistomi reagentai ir sumažinamas atliekų kiekis, o sintezės savikaina sumažėja. O. Kwon'as su bendradarbiais pristatė centrinę NDI fragmentą turinčias ETM invertuotam PSE. Junginiai **1**, **2** ir **3** gaunami vykdant kondensacijos reakcijas, produktus iškristalinant iš reakcijos mišinio (žr. 1.1 schemą). Pasiektas įrenginių našumas su NDI **1**, **2** ir **3** atitinkamai 20,2 %, 19,6 %, 20,5 % [48–50].



1.1 schema. NDI **1**, **2**, **3** sintezė [48–50]

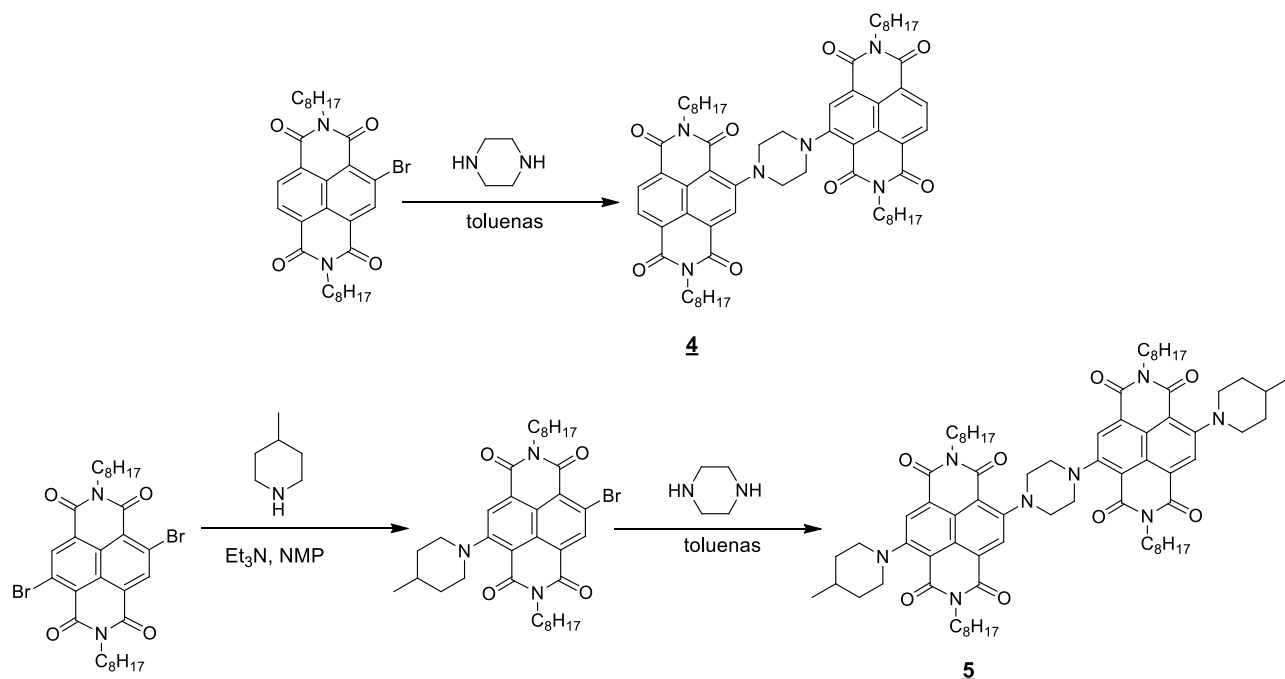
Junginys **2** demonstravo išskirtinai aukštą elektronų judrį $0,72 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei neblogą laidumą $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$. Palyginimui, PC₆₁BM elektronų judris yra $1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, o laidumas $1,64 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$. ETM **1** ir **3** pasižymėjo žema elektronų pernaša ($1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Pagrindinės PSE charakteristikos, pritaikius NDI junginius, aprašytos 1.2 lentelėje [48–50].

1.2 lentelė. PSE gautos charakteristikos naudojant ETM **1–10**

ETM	LUMO, eV	V _{oc} , V	J _{sc} , mA/cm ²	FF, %	Našumas, %	Nuorodos
1	n. d.	1,10	23,0	80,0	20,2	[48]
2	n. d.	1,08	22,8	79,6	19,6	[49]

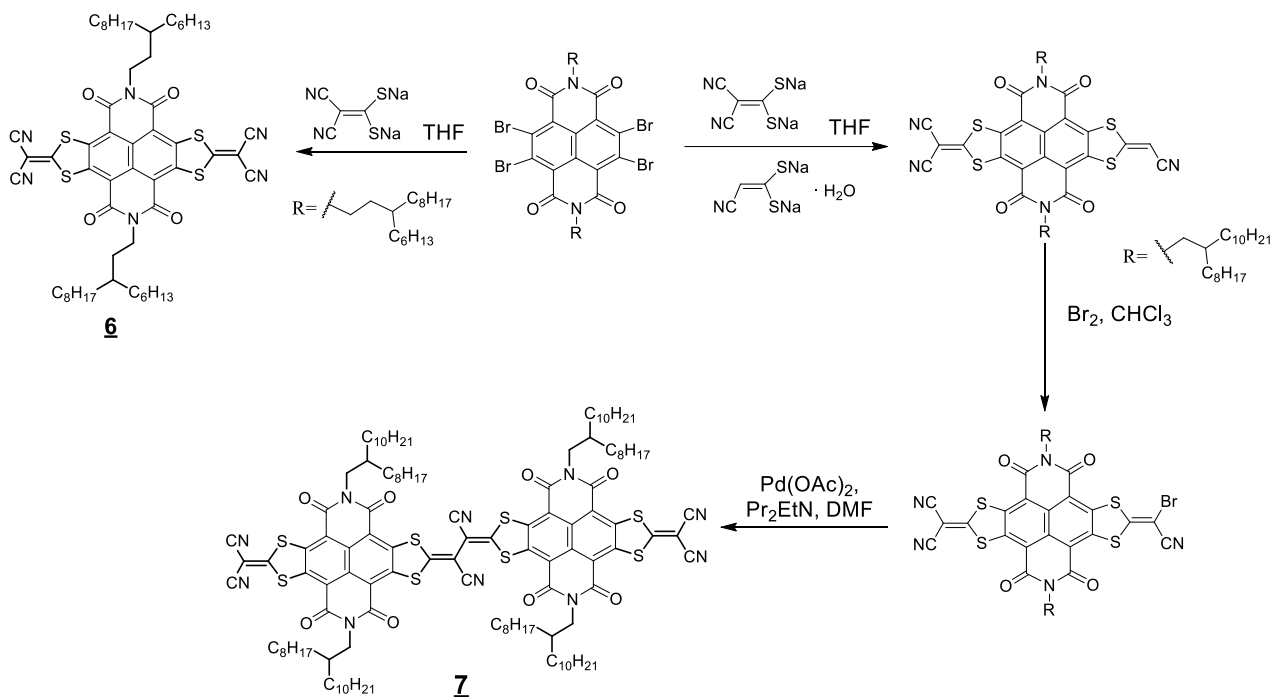
3	n. d.	1,10	23,1	80,8	20,5	[50]
4	-3,73	0,76	22,9	44	7,6	[51]
5	-3,65	0,84	22,4	49	9,2	[51]
6	-4,38	0,96	18,6	48,9	8,7	[52]
7	-4,25	0,9	22,80	62,9	12,9	[52]
8	-4,02	0,88	16,90	73	10,8	[53]
9	-4,01	0,89	17,10	71	10,8	[53]
10	-3,90	0,71	1,41	17,5	0,18	[53]

Gan kuklūs rezultatai buvo pasiekti naudojant medžiagas **4** ir **5**, tarpusavyje sujungtas per bendrą centrinę piperazin grupę (žr. 1.2 schemą). Prietaisai su abejais NDI junginiais pasižymi maža įtampa, žemu užpildymo faktoriumi, todėl saulės elementai demonstruoja prastą efektyvumą. Modifikavus molekulės **4** struktūrą, prijungiant šonines piperazin grupes 3 ir 6' naftaleno žiedų padėtyse (**5**), PSE našumas padidėja 1,6 % (žr. 1.2 lentelę) [51].



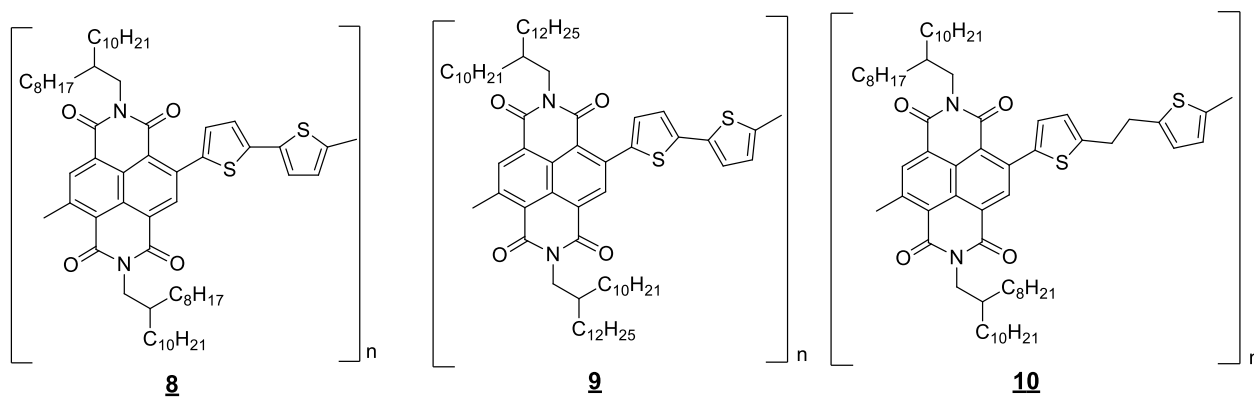
1.2 schema. NDI **4** ir **5** sintezė [51]

Tą pačią organinių puslaidininkių klasę tyrinėjo ir X. Gao mokslinė grupė. Naftalendiimidas **6** buvo gautas sąlyginai nesudėtingos vienos pakopos reakcijos metu, tuo tarpu junginiui **7** gauti reikalinga daugiapakopė sintezė, agresyvūs (Br₂) bei pakankamai brangūs (Pd katalizatorius) reagentai (žr. 1.3 schemą). ETM **7** demonstravo didesnę elektronų judrį ($5,95 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) už ETM **6** ($7,41 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ir palyginamąjį PC₆₁BM ($3,27 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Vis dėlto, sukonstruotų PSE su minėtais naftalendiimidų dariniais FF reikšmės nusileidžia PC₆₁BM, o tai yra glaudžiai susiję su prastesniais PCE rezultatais (žr. 1.2 lentelę), lyginant su PC₆₁BM, kurio našumas siekė 14,3 % [52].



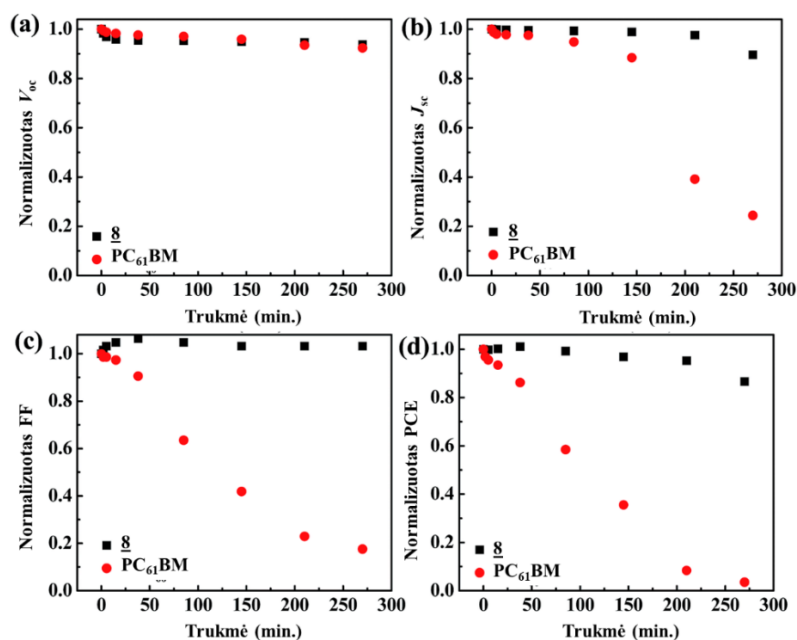
1.3 schema. ETM **6** ir **7** daugiapakopė sintezė [54,55]

Mokslininkus tai pat sudomino ir polimerinės ETM. Šiuo metu literatūroje publikuojama nemažai polimerinių junginių, turinčių naftalentetrakarboksidiimido centrinį frangmentą. Prietaisai, kuriuose kaip ETM naudojamos medžiagos **8** ir **9** (žr. 1.4 pav.) gautas maksimalus naudingumas siekė 10,8 %. Kai tuo tarpu polimerinės medžiagos **10** efektyvumas neviršijo 1 % (žr. 1.2 lentelę). Tikėtina, kad prastą naudingumą galėjo lemti žemas ETM **10** elektronų judris ($1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), dėl kurio elektronai negali būti efektyviai pernešami link elektrodo. Ši priežastis gali lemti krūvių kaupimąsi sluoksnyje, ir to pasėkoje gali atsirasti dideli nuostoliai dėl krūvininkų rekombinacijos [53].



1.4 pav. Polimerinių ETM **8**, **9**, **10** struktūros [53]

Konstruojant saulės elementą su ETM **8** buvo pasiektas ženkliai geresnis įrenginio stabilumas, nei su palyginamuoju PC₆₁BM junginiu (žr. 1.5 pav.). Tyrimo metu, saulės elementui su ETM **8** veikiant oro aplinkoje, po 270 minučių šis išsaugojo 87 % pradinio efektyvumo. Tomis pačiomis sąlygomis laikant PSE su PC₆₁BM, J_{sc} ir FF sumažėjo atitinkamai iki 24 % ir 17 %, dėl to, PCE nukrito iki 3,5 % [53].

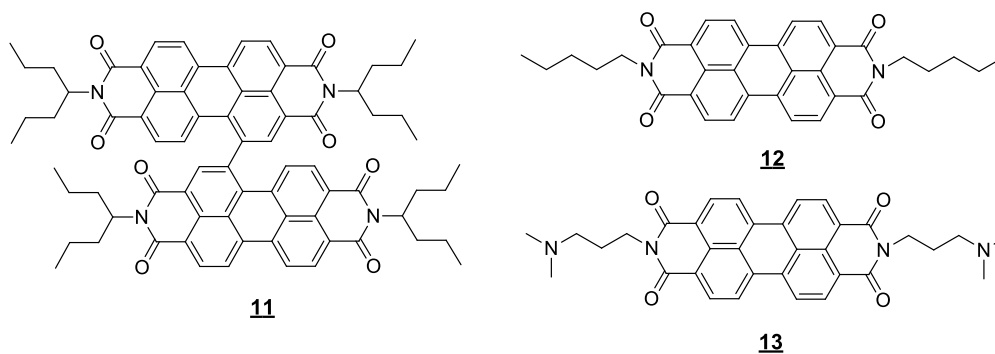


1.5 pav. Stabilumo rezultatai su ETM **8** ir PC₆₁BM [53]

Kita vertus, nepaisant pasiekto gero stabilumo, medžiagos **8** našumas nėra didelis, o tai yra svarbus veiksnys, trukdantis jos praktiniam panaudojimui PSE. Be to, daugeliui polimerinių junginių gauti reikalinga sudėtinga ir brangi paladžio katalizė [53].

1.2.3. Perilentetrakarboksidiimido fragmentą turinčios ETM

3,4,9,10-perilentetrakarboksidiimidai (PDI) yra viena iš labiausiai ištirtų organinių dažiklių klasių. Šios medžiagos išsiskiria aukšta fluorescencijos kvantine išėiga, puikiomis elektronų pernašos savybėmis bei unikaliu terminiu, cheminiu ir foto stabilumu, kas leidžia jas taikyti optinėje elektronikoje. Todėl, akivaizdu, kad perilendiimidus buvo bandyta pritaikyti ir saulės elementuose [56].



1.6 pav. ETM **11**, **12**, **13** struktūros [57,58]

Naudojant junginį **11** (žr. 1.6 pav.) sukonstruotų saulės elementų bendras našumas tesiekė 7,1 %, tai galima susieti su mažu elektronų laidumu $4,5 \cdot 10^{-12} \text{ S/cm}^{-1}$ (žr. 1.3 lentelę). Atlikus medžiagos

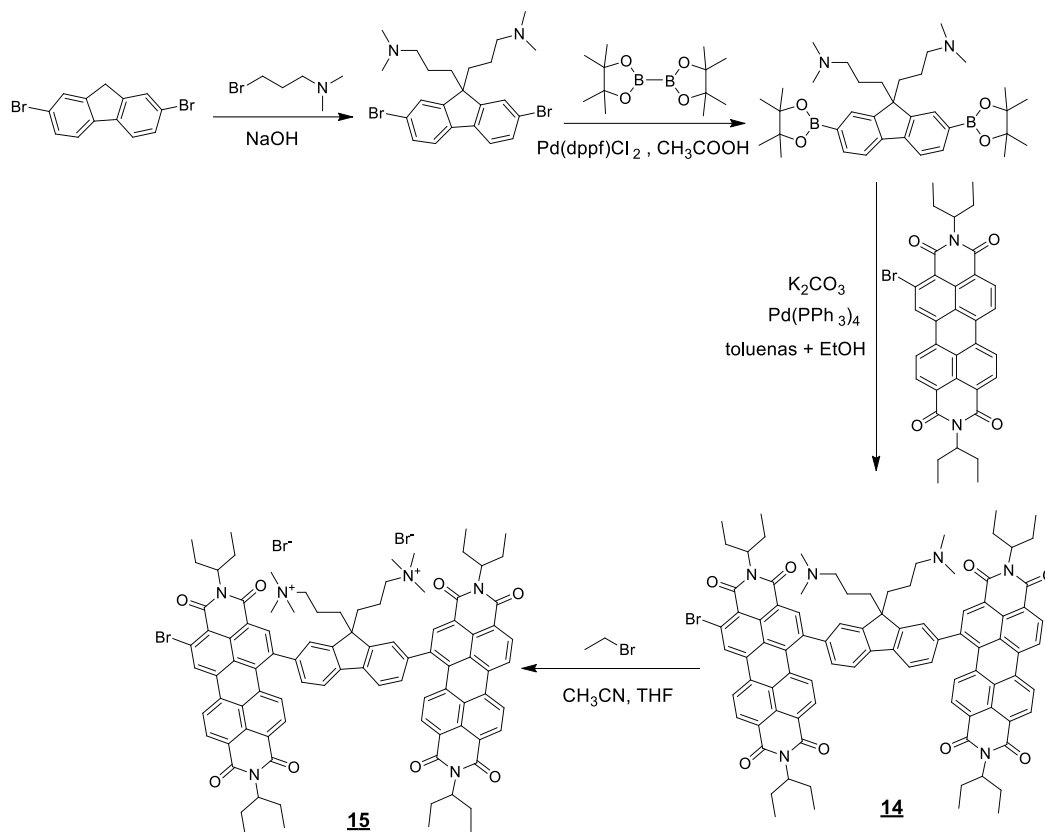
legiravimą laidumas buvo pagerintas ($7,6 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}^{-1}$), tačiau PSE našumas išliko pakankamai žemas (10 %) [57].

1.3 lentelė. PSE gautos charakteristikos naudojant ETM **11–15**

ETM	LUMO, eV	V_{oc} , V	J_{sc} , mA/cm ²	FF, %	Našumas, %	Nuorodos
11	-4,04	0,8	17,2	51	7,1	[57]
12	-3,74	0,93	19,3	61,48	11,04	[58]
13	-3,72	1,03	20,34	73,31	15,28	[58]
14	-3,97	1,03	20,5	63,8	13,5	[59]
15	-3,95	1,08	21,3	74,5	17,1	[59]

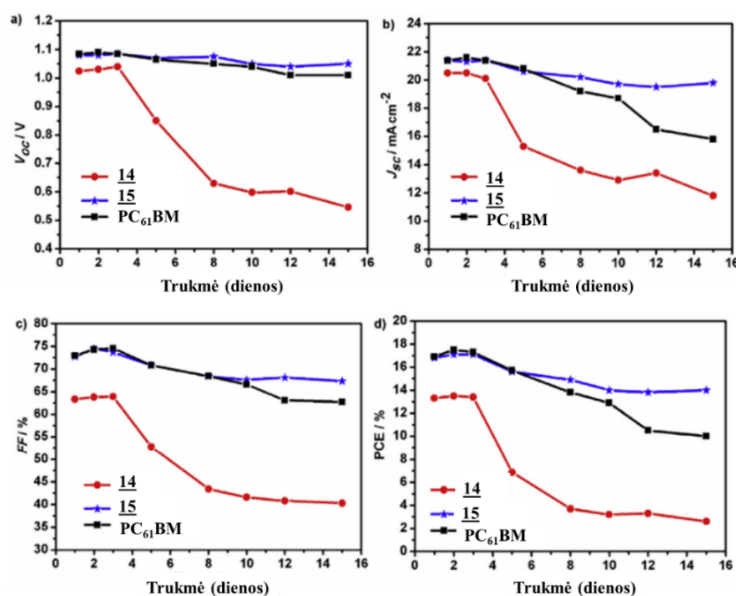
Gerai rezultatai pasiekti su medžiagomis **12** ir **13**, turinčiomis simetrines alifatinės grandinės ir galines amino grupes (**13**). Naudojant geru elektronų judriu ($1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) pasižymintį junginį **12** pasiektas neblogas 11,04 % PCE. Molekulės struktūroje alifatinę grandinę pakeitus 4-(dimetilamino)propil grupe gaunamas $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}^{-1}$ laidumas, o našumas siekia 17,66 %. Pastebėta, kad įrenginyje, su medžiaga **13**, pagreitėja perovskito degradacija, kurią galimai paskatina sluoksnio formavimo metu naudojamas metanolis. Problema išsprendžiama pastarąjį pakeičiant 2,2,2-trifluoretanoliumi, bet nepaisant pasiekto geresnio stabilumo saulės elemento našumas sumažėja iki 15,28 % [58].

C. Cheng'as su bendradarbiais susintetino ir atliko tyrimus su perilendiimido dimerais **14** ir **15** turinčiais bis(3-(dimetilamino)propil)fluoreno fragmentą. Šių junginių sintezė apima 4 žingsnius (žr. 1.4 schemą) naudojant komercines pradines medžiagas. Pradžioje iš 2,7-dibrom-9*H*-fluoreno ir 3-dimetilaminopropilchloro hidrochlorido buvo gautas 3,3'-(2,7-dibromo-9*H*-fluoreno-9,9-dii)bis(*N,N*-dimetilpropan-1-aminas). Sekantis žingsnis paladžiu katalizuojama Miyaura bis-boronio rūgšties pinakolio esterio prijungimo reakcija, jos metu gaunamas jungiamasis fragmentas. Trečiuoju žingsniu vykdant Suzuki-Miyaura reakciją susintetinamas dimeras **14**. Galiausiai į struktūrą įvedant metilbromido grupę, gaunama joninės funkcines grupes turinti medžiaga **5**. Pasiekti saulės elementų naudingumai su ETM **14** ir **15** atitinkamai 13,5 % ir 17,1 % (žr. 1.3 lentelę) [59].



1.4 schema. ETM **14** ir **15** daugiapakopė sintezė [59]

Dimeras **15** demonstruoja gerą elektronų judrį ($1,12 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ir laidumą ($8,66 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$). Be to, formuojant sluoksnius ant perovskito paviršiaus sudaro labai homogeniškas plėveles, kurios savo ruožtu pagerina elektronų pernašą ir atsparumą drėgmei. Stabilumo eksperimentas buvo vykdytas (žr. 1.7 pav.) su PSE, kuriuose panaudoti perilendiimidai **14** ir **15**. Neįkapsuliuoti saulės elementai laikyti esant oro drėgmei $\approx 20\%$. Po 15 dienų, PSE su ETM **15** išsaugojo apie 80 % pradinio efektyvumo, kai tuo tarpu ETM **14** išlaikė tik 20 % naudingumo, PC₆₁BM – 57 %. Taip pat žymiai krito ir kitų parametų vertės [59].



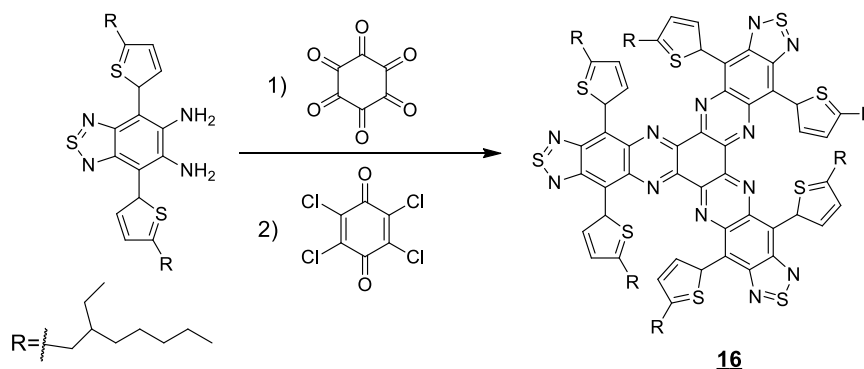
1.7 pav. Stabilumo rezultatai su ETM **14**, **15** ir PC₆₁BM [59]

Spėjama, kad geresnį prietaiso stabilumą lėmė didesnis ETM **15** hidrofobiškumas (vilgymo kampas siekia 100°), kuomet ETM **14** ir PC₆₁BM vilgymo kampai yra atitinkamai 96° ir 80°. Lyginant su PC₆₁BM, ETM **14** ir ETM **15** sluoksniai efektyviau užkerta kelią drėgmės prasiskverbimui į perovskitą [59].

1.2.4. Azaaceno fragmentą turinčios ETM

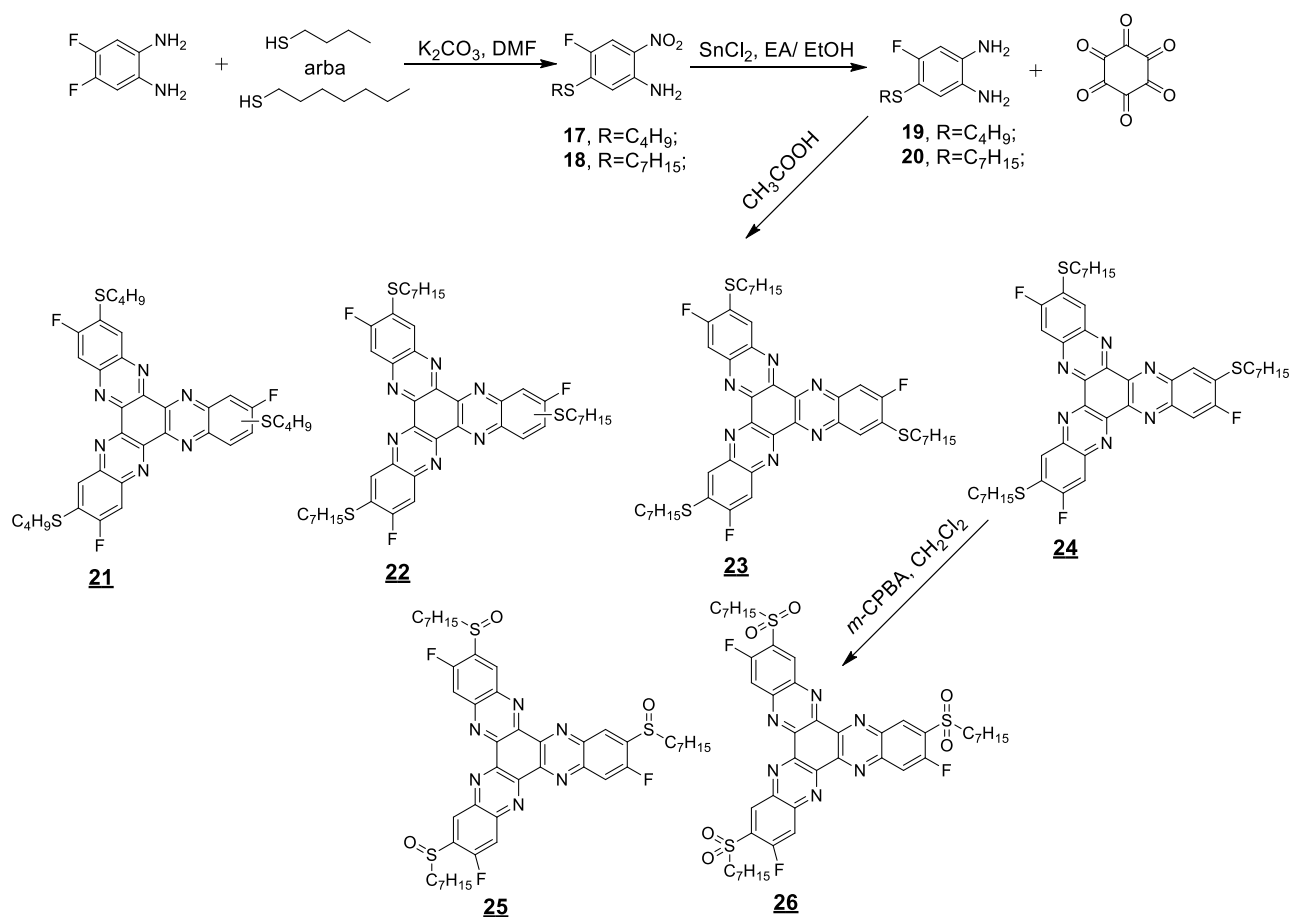
Azaacenas vadinama policiklinių aromatinių heterociklų klasė, kurią sudaro keletas šešianarių arba penkianarių kondensuotų heterociklų. Šie junginiai pasižymi dideliu elektronų judriu, todėl yra sėkmingai pritaikyti sensoriuose, lauko tranzistoriuose, šviesos dioduose bei organiniuose tūrio heterosandūros saulės elementuose [60].

W. Sun'o ir Q. Zhang'o mokslinės grupės susintetino ir atliko tyrimus su mažamolekule ETM **16**. Šis junginys buvo gautas (žr. 1.5 schemą) vykdant kondensacijos reakciją tarp 4,7-bis(5-(2-etilheksil) tiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-5,6-diamino ir heksaketocikloheksano. ETM **16** pademonstravo aukštą elektronų judrį $1,73 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (palyginimui PC₆₁BM judris yra apie $10^{-3} - 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), o nustačius optimalų sluoksnio storį (35 nm) buvo gautas 18,1 % PSE prietaiso efektyvumas (žr. 1.4 lentelę) [60].



1.5 schema. Junginio ETM **16** sintezė [60]

A. K-Y. Jen'o mokslinė grupė pristatė seriją susintetintų heksaazatrinaftileno darinių su įvairaus ilgio alkilsulfanilo, alkilsulfoksido ir alkilsulfono grandinėmis. ETM **21–26** gaunamos (žr. 1.6 schemą) daugiapakopės sintezės metu. Sintezę sudaro nukleofilinė pakaitų reakcija, kurios metu gaunami alkilsulfanilo pakaitus turintys tarpiniai junginiai **17** ir **18**. Reakcijoje dalyvaujant SnCl₂ ir EA/ EtOH aromatiname žiede esanti nitro grupė redukuojama susidarant atitinkamiems diaminams **19** ir **20**. Vėliau acto rūgštyje vykdoma tioalkil- pakeistų heksaazatrinaftileno darinių **19** ir **20** kondensacijos reakcija, dalyvaujant heksaketocikloheksano oktahidratui. Tolimesnę sintezės eigą bei tarpinių produktų gryninimą apsunkina iš junginio **20** gautas simetrinių **22–24** izomerų mišinys. Galiausiai išgrynintas produktas **24** oksiduojamas *m*-chlorperoksibenzoine rūgštimi (*m*-CPBA) susidarant junginiams **25** ir **26** [61].



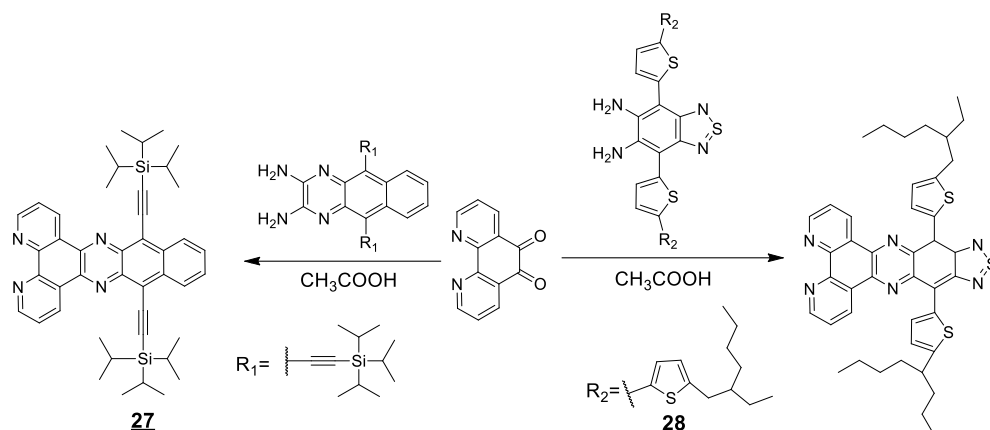
1.6 schema. Daugiapakopė ETM **21–26** sintezė [61]

Konstruojant PSE, turinčius ETM **21–26**, geriausi rezultatai pasiekti su **25** ir **26**. Molekulės struktūroje alkilsulfanilo grupę pakeitus į alkilsulfoksido pakaitą pastebimas pagerėjęs užpildymo faktorius (78,6 %) ir PCE (17,62 %). Tiriant medžiagos **25** panaudojimą PSE nustatyta, kad prietaisas po 30 dienų išlaiko 80 % savo pradinio PCE, kai tuo tarpu palyginamasis PC₆₁BM – 30 %. Tikėtina, kad ilgalaikį stabilumą galėjo lemti junginio struktūroje esantys F atomai, kurie suformuoja hidrofobinį paviršių. Vilgymo kampo reikšmės ETM **25** ir PC₆₁BM (papildomai dengto bis-C₆₀ PAM) atitinkamai 89,48° ir 70,88° [61].

1.4 lentelė. PSE gautos charakteristikos naudojant ETM **16–28**

ETM	LUMO, eV	V _{oc} , V	J _{sc} , mA/cm ²	FF, %	Našumas, %	Nuorodos
16	-4,0	1,07	21,83	77,8	18,1	[60]
21	-3,63	0,95	16,81	72,2	11,59	[61]
22	n.d	0,95	18,28	76,1	13,49	[61]
23	-3,65	0,96	18,31	76,3	13,38	[61]
24	-3,67	0,94	19,69	75,8	13,95	[61]
25	-3,92	1,08	20,73	78,6	17,62	[61]
26	-4,16	1,00	19,44	74,2	14,42	[61]
27	n.d	0,86	17,19	64,3	9,5	[62]
28	-4,03	1,05	22,4	77,7	18,2	[62]

Tos pačios klasės ETM buvo susintetintos kondensacijos reakcijos metu (žr. 1.7 schemą), reaguojant 1,10-fenantrolin-5,6-dionui su 4,7-bis(5-bromo-2-tienyl)-2,1,3-benzotiazolu (**27**) ir 1,4-bis((triizopropilsilil)etinin)antraceno-2,3-diaminu (**28**) [62].



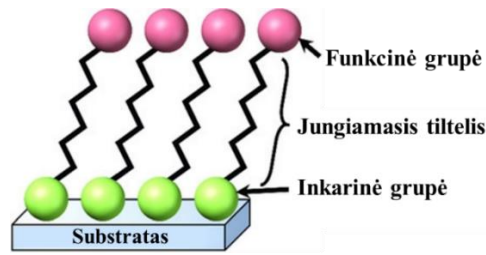
1.7 schema. ETM **27** ir **28** sintezė [62]

Tiofeno grupę turinti azaaceno molekulė (**28**) demonstravo geriausius rezultatus – maksimalus PSE našumas 18,2 %, elektronų judris $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (žr. 1.4 lentelę). Tolimesni tyrimų rezultatai parodė, kad ETM **28** tai pat pagerina ir prietaiso stabilumą. Pasiėktus aukštus rezultatus galėjo lemti tiofeno grupė, kuri, tikėtina, gali koordinuotis su Pb atomu, esančiu perovskito struktūroje [62].

1.3. Perovskito paviršiaus modifikavimas

Tolimesnis naujų ETM kūrimas yra svarbi tyrimų sritis. Pritaikant neorganines elektronų transportines medžiagas susiduriama su tirpumo problemomis, gan brangiais technologiniais procesais, ko pasėkoje didėja gamybos kaštai. Be to, aukštos sluoksnių formavimo temperatūros yra nesuderinamos su perovskitu. Eksperimentiškai nustatyta, kad perovskitinių medžiagų MAPbI_3 ir FAPbI_3 lėtas terminis skilimas prasideda nuo 250 °C [63]. Organiniai puslaidininkiai, priešingai, jų sluoksniai gali būti formuojami iš tirpalų veikiant išcentrinei jėgai (angl. *spin coating* principas), o gautos plėvelės atkaitinamos, esant atmosferos slėgiui ir žemai temperatūrai (100 °C). Kitas aspektas – organinių junginių savybes galima keisti pasitelkus molekulinę inžineriją. Deja, sėkmingai pritaikytų organinių ETM, tinkančių komerciniam naudojimui, išskyrus fulerenų darinius, šiuo metu nėra.

Per pastaruosius kelerius metus, mokslininkai susidomėjo puslaidininkinių medžiagomis, kurios geba formuoti savitvarkius monosluoksnius (SAM). Tokie monosluoksniai gaunami organinėms molekulėms adsorbuojantis ant substrato paviršiaus iš dujų ar tirpalo [64]. Medžiagos adsorbciją ant paviršiaus lemia įvairūs cheminiai ryšiai (pvz.: koordinacinis, vandenilinis ir kt. ryšiai) [65]. Konstruojant saulės elementą, monosluoksnį sudaranti molekulė privalo turėti „inkarinę“ grupę (žr. 1.8 pav.), kuri, su perovskite esančiu divalenčiu metalo (Pb) atomu, sudaro vieną ar kelis koordinacinius ryšius bei stabilizuoja paviršiaus atomus. Tai pat gali užimti metilamoniu arba formamididžiu neužpildytas tuštumas perovskito kristalinėje gardelėje. „Inkarais“ gali būti piridino, tiolinė (SH), ciano (CN), amino (NH_2), hidroksi (OH), fosfonrūgštis (PO_3H_2) ir sulfoninės rūgšties (SO_2H) grupės bei ketvirtinės amonio druskos ($\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$) [64,65].

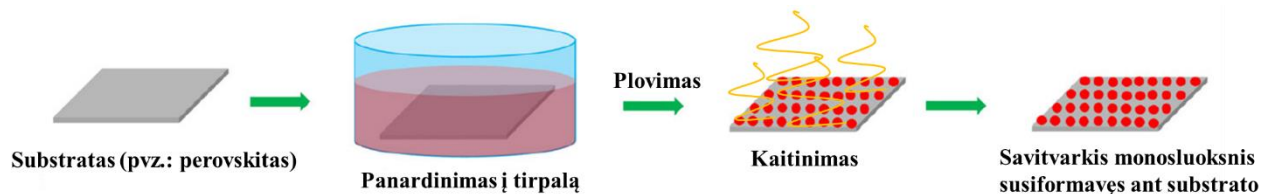


1.8 pav. Savitvarkio monosluoksnių struktūra [64]

Jungiamasis tiltelis – tai angliavandenilinės grandinės arba įvairių aromatinių žiedų fragmentai. Tiltelis veikia kaip tarpinis fragmentas, tarp inkarinės ir funkcinės grupių. Priklausomai nuo sudėties gali būti keičiamos pačio puslaidininkio optinės savybės ir elektrinis laidumas. Funkcinė grupė apsprendžia monosluoksnių paskirtį bei suteikia norimas paviršiaus savybes [21]. Savitvarkio monosluoksnių pagrindiniai privalumai [64,65]:

- formuojant monosluksnį ant bet kokio nelygaus paviršiaus išlaikoma tvarkinga, nepertaukiama sluksnių struktūra ir minimalus storis (1–3 nm);
- monosluksniai yra termiškai ir chemiškai patvarūs;
- kontroliuojamos paviršiaus savybės (pvz.: hidrofobinių paviršių gavimas);
- monosluksnis lengvai suformuojamas, išvengiant sukamojo liejimo ir vakuuminio garinimo metodų trūkumų.

Vienas paprasčiausių ir populiariausių monosluksnių formavimo būdų yra substrato merkimas į 0,1–10 mM praskiestą medžiagos tirpalą (žr. 1.9 pav.). Molekulių adsorbcija ant paviršiaus trunka nuo kelių sekundžių iki kelių minučių. Adsorbcijos metu veikiant silpniesiems ryšiams (Van der Valso jėgos, hidrofobinė sąveika) susidarys multisluksniai plaunami švariame tirpiklyje. Procesas užbaigiamas substrato atkaitinimu, tuo metu medžiagos inkarinės grupės sudaro stipresnius ryšius su paviršiumi bei išgarinami tirpiklio likučiai. Šiuo metu, toks metodas taikomas mezoporiniams TiO_2 sluksniams modifikuoti PSE [65]. Tarp perovskito ir TiO_2 suformuotas savitvarkis monosluksnis (pvz.: 4-aminobenzoinė rūgštis) gali palengvinti krūvininkų ekstrakciją ir transportavimą bei sumažinti krūvių rekombinaciją, padidinant prietaiso efektyvumą [66].

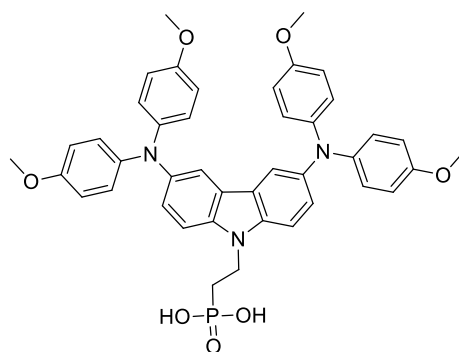


1.9 pav. Monosluksnių formavimas mirkymo būdu [65]

Remiantis literatūros duomenimis įrodyta, kad savitvarkių monosluksnių naudojimas yra efektyvi strategija, siekiant padidinti įrenginio efektyvumą ir ilgaamžiškumą. SAM ant tikslinio paviršiaus (substrato) gali sudaryti tvarkingą sluksnį, turintį aiškiai apibrėžtą orientaciją. Molekulių išsirikiavimas viena kryptimi sukuria pastovų dipolio momentą, kuris daro didelę įtaką krūvininkų transportavimo funkcijai bei energetinių lygmenų suderinamumui sluksnių sandūroje. Pritaikius skirtingas funkcines grupes, SAM gali susiformuoti susidarant joniniams, koordinaciniams ryšiams ar veikiant Van der Valso jėgoms. Įtraukiant į SAM molekulės struktūrą ypač didelį hidrofobiškumą suteikiančias grupes, pvz.: fluoro atomus, galima ženkliai pagerinti perovskito atsparumą drėgmei

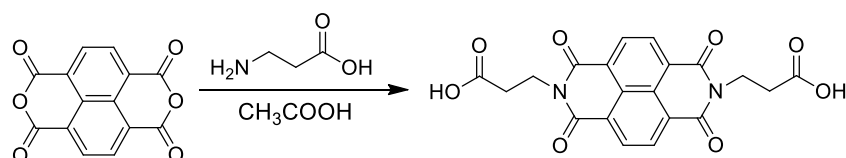
[65]. Be to, monosluoksniio formavimas – nesudėtingas ir pigus, tinkantis didesnių konstrukcijų įrenginių gamybai, nes nereikalauja specialios įrangos.

Pirmieji monosluoksniai skirti PSE buvo sėkmingai pritaikyti invertuotos struktūros įrenginiuose, formuojant STM sluoksnius ant ITO elektrodo. Vienas jų – STM **29** (žr. 1.10 pav.), kurį naudojant kartu su butilfosfonio rūgštimi, pasiektas pakankamai aukštas 17,8 % efektyvumas. Paminėtinas geras gauto įrenginio stabilumas – po 180 dienų (oro aplinkoje) PSE išlaikė ~94 % pradinio efektyvumo [67].



1.10 pav. STM **29** struktūrinė formulė [67]

Atsižvelgiant į jau pasiektus STM SAM rezultatus, monosluoksnių suteikiamus privalumus bandyta pritaikyti ir formuojant ETM sluoksnius. Viena pirmųjų tokio tipo ETM – naftalentetrakarboksidiimido centrinį fragmentą turintis junginys **30**, gebantis suformuoti monosluoksnį ant ITO. Minėtas naftalentetrakarboksidiimido darinys gaunamas vieno etapo sintezės metu (žr. 1.8 schemą). PSE su ETM **30** demonstruoja pakankamai aukštas charakteristikas – 70 % FF bei 16 % PCE [68].

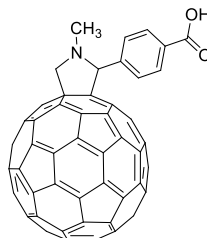


1.8 schema. ETM **30** sintezė [68]

Pastebėtina ir tai, kad iki šiol naudotos ETM monosluoksniio formavimui PSE yra taikomos tik neinvertuotoje PSE struktūroje, sluoksnį formuojant ant elektrodo (ITO ar FTO) arba neorganinių puslaidininkių (ZnO ir TiO₂) (žr. 1.5 lentelę). Šiuo metu nėra ETM, kurios būtų naudojamos invertuotoje PSE struktūroje, formuojant monosluoksnį ant perovskito paviršiaus. Todėl minėtų puslaidininkių plėtojimas yra perspektyvi tyrimų sritis, siekiant tolimesnio progreso invertuotų PSE srityje.

1.5 lentelė. ETM medžiagos formuojančios SAM

SAM struktūra	Substratas	Našumas, %	Nuorodos
	ZnO	10,2	[69]

	TiO ₂	15,7	[70]
---	------------------	------	------

1.4. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Išanalizavus literatūros duomenis galima daryti išvadą, kad perovskitiniai saulės elementai yra labai perspektyvi ir konkurencinga fotovoltinių sistemų technologija. Perovskitas yra gan universalus junginys. Derinant įvairias pradines medžiagas, šis absorbuoja šviesą plačiame spektro intervale. Be to, pigios pradinės medžiagos ir paprasta gamyba daro PSE patrauklesnius už silicio pagrindu gaminamus saulės elementus. Perovskitiniai saulės elementai efektyviai funkcionuoja esant skirtingoms įrenginių struktūroms. Praktiniu aspektu vis dar neišvengiamai susiduriama su ilgalaikio stabilumo problemomis, kas riboja jų tolimesnį komercializavimą.

Neseniai, dėl paprastesnės įrenginio architektūros ir gamybos proceso, didelio tyrėjų dėmesio sulaukė invertuoti PSE. Pastaraisiais metais pasiektas aukštas energijos konversijos efektyvumas tokios struktūros saulės elementus daro ypač perspektyvius, tuo pačiu žemos transportinių sluoksnių formavimo temperatūros leidžia sumažinti įrenginio savikainą. Be to, prietaisai demonstruoja geresnį stabilumą lyginant su mezoskopinės struktūros PSE.

Invertuotos struktūros PSE svarbus vaidmuo tenka ETM, kurios daro didelę įtaką saulės elemento našumui bei perovskito ir pačio įrenginio stabilumui. Minėtoje struktūroje populiariausios elektronus transportuojančios medžiagos yra fulerenai bei jų dariniai, kurie pasižymi geromis krūvininkų pernašos savybėmis. Vis dėlto, šių puslaidininkių gamybos kaštai yra dideli, jie yra linkę sudaryti agregatus, taip nukenčiant PSE našumui. Todėl vis daugiau dėmesio skiriama kitų organinių ETM sintezei, kurie galėtų būti pritaikomi invertuotos struktūros PSE.

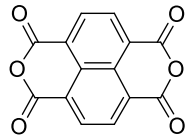
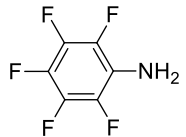
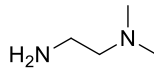
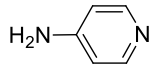

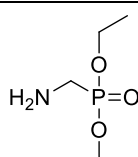
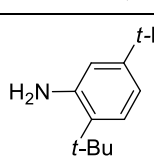
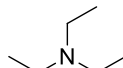
Atliekant literatūros analizę, pastebėta, kad naftaleno centrinį fragmentą turintys junginiai pasižymi geromis elektronų pernašos bei terminėmis savybėmis, o jų sintezė, lyginant su fulerenais, yra gerokai paprastesnė ir pigesnė. Taip pat, pastebėta, kad į ETM cheminę struktūrą įvedant specifines funkcines grupes, galima suformuoti hidrofobinį sluoksnį, kuris apsaugotų perovskitą nuo aplinkoje esančios drėgmės. Manoma, kad šios funkcines grupės gali būti puikiai suderinamos su „inkarinėmis“ grupėmis, gebančiomis sudaryti ryšius su perovskitu, taip formuojant monosluoksnį ant pastarojo paviršiaus. Pabrėžtina, kad tokių junginių šiuo metu nėra, todėl ETM, su „inkarinėmis“ grupėmis bei hidrofobiškumą suteikiančiais fragmentais, sintezė ir taikymas pasirinkti kaip tikslinė tyrimų tematika, siekiant tolimesnio progreso invertuotų PSE srityje.

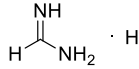
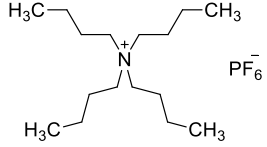
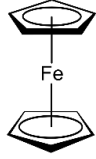
2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Medžiagos

Reagentai buvo įsigyti iš „Sigma-Aldrich“, „Fluka“, „DyesolTM“, „TCI Europe“ ir „abcr“ firmų (žr. 2.1 lentelę). Darbe naudotos medžiagos papildomai grynintos nebuvo. Visi organiniai tirpikliai pirkti iš „Eurochemicals“ ir prieš naudojimą buvo distiliuoti.

2.1 lentelė. Sintzei ir tyrimams naudotos medžiagos

Reagento pavadinimas	Cheminė struktūra arba formulė	Gamintojas ir medžiagos grynumo klasė	CAS nr.
1,4,5,8-naftalentetrakarboksidianhidridas		TCI Europe, >97 %	81-30-1
2,3,4,5,6-pentafluoranilinas		TCI Europe, 98 %	771-60-8
N,N-dimetiletilendiaminas		TCI Europe, >98 %	108-00-9
4-aminopiridinas		TCI Europe, >99 %	504-24-5
Metiljodidas arba jodmetanas	I-CH ₃	Sigma-Aldrich, 99 %	74-88-4
1,4-butano sultonas		Sigma-Aldrich, ≥99 %	1633-83-6
Dietil(aminometil)fosfonatas		abcr, 97 %	50917-72-1
2,5-di- <i>tret</i> -butilanilinas		Sigma-Aldrich, 99 %	21860-09-7
Bromtrimetilsilanas	$\text{Br}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	TCI Europe, >95 %	2857-97-8
Trietilaminas		Sigma-Aldrich, ≥99 %	121-44-8
Švino jodidas	PbI ₂	TCI Europe, 99,99 %	10101-63-0
Švino bromidas	PbBr ₂	TCI Europe, >98 %	10031-22-8
Cezio jodidas	CsI	Sigma-Aldrich, 99,99 %	7789-17-5

Natrio sulfatas	Na_2SO_4	<i>Eurochemicals</i> 99,5 %	7757-82-6
Metilamonio bromidas	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_3^+ \text{Br}^-$	<i>Dyesol</i> TM , 98 %	6876-37-5
Formamididžio jodidas		<i>Dyesol</i> TM , 99,5 %	879643-71-7
Tetrabutilamonio heksafluorofostatas		<i>Fluka</i> , >99 %	3109-63-5
Ferocenas		<i>Fluka</i> , 98 %	102-54-5

Reakcijų vyksmo eiga sekama plonasluoksnės chromatografijos metodu naudojant MACHEREY-NAGEL DC-Fetigfolien ALUGRAM® SIL G/UV254 TLC plokšteles. Sintezės metu gautų junginių chromatografiniam gryninimui buvo naudojamas silikagelis Merck Grade 9385 (dalelių dydis 230–400, porų dydis 60 Å) pirktas iš „Sigma-Aldrich“ įmonės.

2.2. Aparatūra

Branduolių magnetinis rezonansas (BMR)

Branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektrai užrašyti Bruker Avance III spektrometru. ¹H BMR spektrui užrašyti naudojamas 400 MHz, o ¹³C BMR – 101 MHz dažniai. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m.d.). Vidiniu standartu naudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.). Gautų junginių spektrinė analizė atlikta deuteriuotų chloroformo (CDCl₃), dimetilsulfoksido (DMSO – d₆) ir trifluoracto rūgšties (CF₃COOD) tirpaluose.

Ultravioletinės ir regimosios šviesos sugerties spektroskopija (UV/ RŠ)

Tiriamųjų medžiagų spektrai regimosios ir ultravioletinės šviesos spektro srityse užrašyti Shimadzu UV–2600 spektrofotometru. Paruošti 10⁻⁴ M koncentracijos medžiagų bandiniai (tirpiklis – bevandenis dichlormetanas). Junginių dichlormetano tirpaluose absorbcija buvo matuota bangos ilgio intervale 500–200 nm. Difrakcinės gardelės plyšio plotis 2 nm. Bandinio atstumas nuo šviesos šaltinio 5 cm. Spektrų registracijos greitis 1 nm/s. Kiuvetės storis d=0,1 cm. UV/ RŠ spektre bangos ilgis (λ) pateikiamas nm, o absorbcijos intensyvumas – ekstinkcijos koeficientu M⁻¹·cm⁻¹.

Elementinė analizė

Junginių elementinė analizė atlikta Exeter Analytical CE–440 (C/H/N/) aparatu.

Lydimosi temperatūros nustatymas

Medžiagų lydymosi temperatūra buvo nustatyta kapiliariniu aparatu Electrothermal MEL–TEMP®.

Termogravimetrinė analizė (TGA)

Sintezės metu gautų medžiagų terminis stabilumas buvo tiriamas termogravimetrinės analizės metodu, azoto atmosferoje. Analizei atlikti naudotas TA Instruments Q50 termogravimetrinis analizatorius. Kaitinimo ir aušinimo režimas 10 K/min.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)

Junginių šiluminiai virsmai tirti TA Instruments Q2000 diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru. Iš gautų kreivių nustatyta stiklėjimo temperatūra. Kaitinimo ir aušinimo režimas 10 K/min. Analizė atlikta azoto atmosferoje.

Ciklinės voltamperometrijos (CV) matavimai

Siekiant įvertinti elektronų transportuojančių medžiagų energetinius lygmenis (E_{HOMO} ir E_{LUMO}) buvo atlikti CV matavimai potenciostatu BioLogic SP-150. Matuota anglies elektrodo, tiriamąją medžiagą ištirpinus dichlormetano tirpale, kuriame kaip elektrolitas naudojamas 0,1 M tetrabutilamonio heksafluorofostatas. Palyginamasis elektrodas – Ag/ AgNO₃, pagalbinis elektrodas – Pt. Matavimai buvo kalibruoti ferocenu (Fc), o potencialai apskaičiuoti su Fc/ Fc⁺. Konversijos koeficientai: ferocenas DCM tirpale vs SCE: 0,46 [71]; SCE vs SHE: 0,244 [72]; SHE vs vakuumas: 4,43 [73]. E vs Fc/ Fc⁺ = $E_{\text{red}}^{\text{onset}} - E_{1/2}$ vs Fc; $E_{\text{LUMO}} = (E$ vs Fc/ Fc⁺ + 0,46 + 0,244 + 4,43); $E_{\text{HOMO}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{g opt.}}$; $E_{\text{g opt.}} = \frac{1240}{\lambda}$; [74].

Perovskito ir puslaidininkio sluoksnių bandinių gamyba

Eksperimentams atlikti buvo paruoštas perovskito tirpalas – pradiniai komponentai PbI₂ (0,507 g), PbBr₂ (0,074 g), CsI (0,042 g), MABr (0,023 g), FAI (0,172 g) buvo ištirpinti 1 ml DMSO ir DMF mišinyje (1:4). Ištirpintas medžiagų mišinys paliekamas 24 valandoms. Perovskito sluoksnis suformuojamas 80 μl paruošto tirpalo paskirstant ant Corning[®] skaidraus stiklelio sukamojo liejimo principu (angl. *spin coating*). Stalelio sukimosi greitis – 1000 aps/min., sukimosi trukmė – 10 sekundžių, vėliau greitis nenutrūkstantai padidinamas iki 6000 aps/min. ir sukimasis tęsiamas dar 15 sekundžių. Praėjus šiam laikui ant stikliuko yra sulašinamas chlorbenzenas (500 μl) ir sukama dar 10 sekundžių. Bandiniai yra kaitinami 1 valandą 100 °C temperatūroje suformuojant perovskito kristalinę struktūrą.

Puslaidininkis, turintis amonio, piridino bei fosfonrūgšties „inkarines“ grupes, buvo dengiamas monoslauksniu ant perovskito paviršiaus mirkymo būdu. Bandiniai su perovskito sluoksniu buvo merkami į 10 ml 2,5 mM tiriamos medžiagos tirpalą (tirpiklis – bevandenis dichlormetanas) palaikomi 1 minutę bei praplaunami švarių tirpikliu. Bandiniai džiovinami 15 minučių, esant 100 °C temperatūrai.

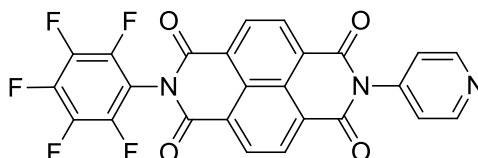
Fluorescencijos spektroskopija

Bandinių fluorescencijos spektrai užrašyti Edinburgh Instruments fluorescencijos spektrofotometru FLS920. Atliekant perovskito fluorescencijos gesinimo eksperimentą buvo lyginamos nedengto ir padengto elektronų transportinėmis medžiagomis perovskito fluorescencijos kreivės.

Vilgymo kampo nustatymas

Bandinių vilgymo kampas buvo nustatytas su Biolin Scientific Theta Lite prietaisu. Matavimo metu nustatomas kontakto kampas tarp nedengto perovskito bandinio, bandinio padengto puslaidininkio monoslukšniu ir tirpiklio lašo (tirpikliai – dist. vanduo ir bevandenis chlorbenzenas). Vilgymo kampo matavimo diapazonas 0–180°, skiriamoji geba $\pm 0,1^\circ$ tikslumu.

2.3. Eksperimentų aprašymas



***N*-(4-piridin)-*N'*-(2,3,4,5,6-pentafluorfenil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimidis (1)**

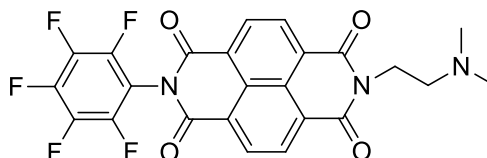
Apvaliadugnėje kolbutėje bevandeniam DMF (30 ml) ištirpinamas 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidianhidridas (0,5 g; 1,86 mmol) ir suberiamas 2,3,4,5,6-pentafluoranilinas (0,341 g; 1,86 mmol). Reakcija vykdoma inertinėje argono atmosferoje 24 valandas 120 °C temperatūroje. Gautas tarpinės reakcijos produktas (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – acetonas:heksanas, 1:4) nėra ekstrahuojamas ir gryninamas. Į reakcijos mišinį suberiamas 4-aminopiridinas (0,210 g; 2,23 mmol) ir toliau reakcija vykdoma 24 valandas 140 °C temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – metanolis:chloroformas, 1:249) vykdoma ekstrakcija etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Tirpiklis nudistiliuojamas, o reakcijos mišinys gryninamas chromatografiškai (eliuentas – metanolis:chloroformas, 1:249). Gauta 0,475 g (50 %) oranžinių kristalų ($T_{lyd} = 382$ °C lydosi ir skyla).

Apskaičiuota, %: C 58,95; H 1,58; F 18,65; N 8,25; O 12,56. C₂₅H₈F₅N₃O₄ (509,34 g/mol).

Nustatyta, %: C 58,67; H 1,33; N 8,04.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,89 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H, Py); 8,87 (s, 4H, Naft 2,3,6,7-H); 7,34 (d, $J = 5,8$ Hz, 2H, Py).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃) δ 162,20; 161,56; 151,46; 142,49; 132,13; 131,81; 127,60; 127,44; 127,07; 126,75; 123,91.



***N*-[3-(dimetilamino)etil]-*N'*-(2,3,4,5,6-pentafluorfenil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimidis (2)**

Inertinėje argono atmosferoje bevandeniam DMF (70 ml) ištirpinamas 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidianhidridas (2 g; 7,45 mmol) ir sulašinamas *N,N*-dimetiletilendiaminas (0,407 ml; 7,45 mmol). Reakcija vykdoma 90 °C temperatūroje 5 valandas. Sureagavęs (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – metanolis:dichlormetanas, 1:24) reakcijos mišinys naudojamas sekančiam reakcijos etapui, neišskiriant tarpinio produkto. Temperatūra pakeliama iki tirpiklio virimo

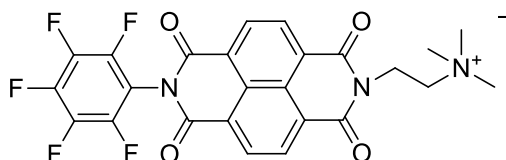
temperatūros, suberiamas 2,3,4,5,6-pentafluoranilinas (1,638 g; 8,94 mmol) ir mišinys virinamas 24 valandas. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – metanolis:dichlormetanas, 1:24) mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Tikslinė medžiaga gryninama chromatografiškai (eliuentas – metanolis:dichlormetanas, 1:24). Gauta 0,560 g (15 %) rusvai oranžinės spalvos kristalų (T_{lyd} =184–186 °C).

Apskaičiuota, %: C 57,26; H 2,80; F 18,87; N 8,35; O 12,71. C₂₄H₁₄F₅N₃O₄ (503,38 g/mol).

Nustatyta, %: C 57,05; H 2,60; N 8,09.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9,22 – 8,46 (m, 4H, Naft 2,3,6,7–H); 4,37 (t, J =6,7 Hz, 2H, N-CH₂); 2,68 (t, J =6,7 Hz, 2H, (CH₃)₂N-CH₂); 2,34 (s, 6H, (CH₃)₂N).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 162,82; 162,70; 161,78; 161,38; 132,20; 132,00; 131,25; 131,21; 127,81; 127,53; 127,49; 127,23; 127,18; 126,11; 125,70; 57,08 (CH₂); 45,96 (CH₂); 39,00 (CH₃N); 38,96 (CH₃N).



***N*-[3-(trimetilamonio)etil]-*N'*-(2,3,4,5,6-pentafluorfenil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido jodidas (3)**

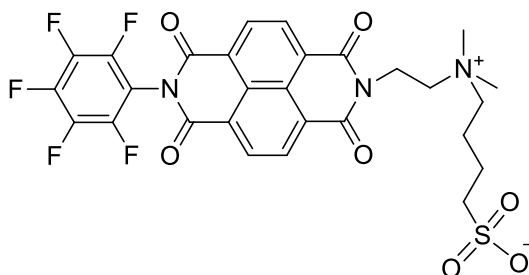
Dvigurklėje apvaliadugnėje kolbutėje bevandeniame DMF (30 ml) ištirpinamas diimidas **2** (0,40 g; 0,79 mmol) ir sulašinamas metiljodidas (0,25 ml; 3,96 mmol). Reakcija vykdoma inertinėje argono atmosferoje 48 valandas kambario temperatūroje. Sintzei pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – metanolis:dichlormetanas, 1:24) mišinys supilamas į dietileterį (300 ml) ir šaldomas 30 minučių, iškritę kristalai filtruojami ir keletą kartų praplaunami dietileteriu. Gauta 0,453g (88 %) gelsvai oranžinės spalvos kristalų (T_{lyd} =260 °C lydosi ir skyla).

Apskaičiuota, %: C 46,53; H 2,66; F 14,72; I 19,67; N 6,51; O 9,92. C₂₅H₁₇F₅IN₃O₄ (645,32 g/mol).

Nustatyta, %: C 46,27; H 2,47; N 6,31.

¹H BMR (400 MHz, DMSO – d₆) δ 9,26 – 8,59 (m, 4H, Naft 2,3,6,7–H); 4,51 (t, J =7 Hz, 2H, N-CH₂); 3,67 (t, J =7,2 Hz, 2H, (CH₃)₃N-CH₂); 3,26 (s, 9H, (CH₃)₃N).

¹³C BMR (101 MHz, DMSO – d₆) δ 163,00; 161,94; 161,63; 132,02; 131,01; 127,72; 127,63; 127,33; 127,24; 127,01; 125,97; 125,91; 61,99 (N-CH₂); 52,92 ((CH₃)₃N-CH₂); 34,41 ((CH₃)₃N).



***N*-[4-((dimetilamonio)3-etil)butil]-*N'*-(2,3,4,5,6-pentafluorfenil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido sulfonatas (4)**

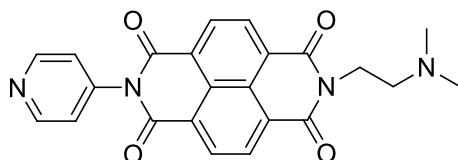
Diimidas **2** (0,05 g; 0,1 mmol) ištirpinamas degazuotame acetone (10 ml) ir sulašinamas 1,4-butano sultonas (0,12 ml, 1,9 mmol). Reakcijos tirpalas virinamas 72 valandas tirpiklio virimo temperatūroje, kas 12 valandų papildomai sulašinant 0,05 ml 1,4-butano sultono. Įvykus reakcijai (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – metanolis:dichlormetanas, 1:49) susidarę produkto kristalai filtruojami ir praplaunami nedideliu kiekiu acetono. Gauta 0,03 g (48 %) rudos spalvos kristalų ($T_{lyd}=269\text{ }^{\circ}\text{C}$ lydosi ir skyla).

Apskaičiuota, %: C 52,58; H 3,47; F 14,85; N 6,57; O 17,51; S 5,01. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{F}_5\text{N}_3\text{O}_7\text{S}$ (639,55 g/mol).

Nustatyta, %: C 52,33; H 3,21; N 6,29.

^1H BMR (400 MHz, DMSO – d_6) δ 8,79 (s, 4H, Naft 2,3,6,7–H); 3,59 (t, $J=7,2$ Hz, 2H, CH_2); 3,51 (t, $J=8,2$ Hz, 2H, CH_2); 3,20 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 2,11 – 2,02 (m, 2H, CH_2); 1,86 (t, $J=7,6$ Hz, 2H, CH_2); 1,80 – 1,72 (m, 2H, CH_2); 1,67 (t, $J=7,6$ Hz, 2H, CH_2).

^{13}C BMR (101 MHz, DMSO – d_6) δ 163,02; 161,97; 161,67; 161,65; 132,01; 131,04; 127,67; 127,01; 125,98; 74,84 (CH_2); 63,68 (CH_2); 59,36 (CH_2); 48,25 (CH_2); 34,14 ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 23,34 (CH_2); 22,94 (CH_2); 22,56 (CH_2).



***N*-[3-(dimetilamino)etil]-*N'*-(4-piridin)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimidis (5)**

I metodas. Argono atmosferoje bevandeniam DMF (10 ml) ištirpinamas 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidianhidridas (0,2 g; 0,75 mmol) ir suberiamas 4-aminopiridinas (0,070 g; 0,745 mmol). Įstatomas grįžtamasis kondensatorius ir sintezė vykdoma 6 valandas tirpiklio virimo temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – metanolis:dichlormetanas, 1:24) tarpinis produktas nėra išskiriamas. Reakcijos mišinys atvėsinamas iki 90 $^{\circ}\text{C}$ temperatūros, sulašinamas *N,N*-dimetiletilendiaminas (0,097 ml; 0,89 mmol) ir reakcija paliekama vykti 24 valandas. Sureagavęs (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – metanolis:dichlormetanas, 1:24) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinė dalis džiovinama bevandeniu Na_2SO_4 . Tirpiklis nudistilijuojamas, o produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – metanolis:dichlormetanas, 1:24). Gauti rusvos spalvos milteliai – 0,05 g (16 %).

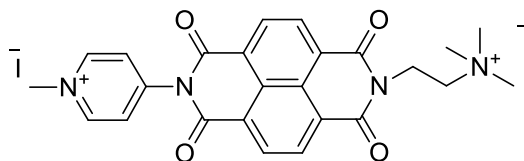
II metodas. Inertinėje argono atmosferoje bevandeniame DMF (40 ml) ištirpinamas 1,4,5,8-naftalentetrakarbonsidianhidridas (0,5 g; 1,86 mmol) suberiamas 4-aminopiridinas (0,175 g; 1,86 mmol) ir sulašinamas trietilaminas (0,1 ml; 0,95 mmol). Įstatomas grįžtamasis kondensatorius ir sintezė vykdoma 6 valandas dimetilformamido virimo temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – metanolis:dichlormetanas, 1:24) tarpinis produktas nėra išskiriamas. Reakcijos mišinys atvėsinamas iki 90 °C temperatūros, sulašinamas *N,N*-dimetiletilendiaminas (0,24 ml; 2,23 mmol) bei 0,1 ml trietilamino. Reakcija vykdoma 24 valandas. Sureagavęs (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – metanolis:dichlormetanas, 1:24) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Tirpiklis nudistilijuojamas, o produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – metanolis:dichlormetanas, 1:24). Gauti rusvos spalvos milteliai – 0,22 g (28 %).

Apskaičiuota, %: C 66,66; H 4,38; N 13,52; O 15,44. C₂₃H₁₈N₄O₄ (414,41 g/mol).

Nustatyta, %: C 66,45; H 4,19; N 13,40.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,85 (d, *J*=5,6 Hz, 2H, Py); 8,80 (s, 4H, Naft 2,3,6,7-H); 7,32 (d, *J*=5,6 Hz, 2H, Py); 4,37 (t, *J*=6,7 Hz, 2H, N-CH₂); 2,70 (t, *J*=6,6 Hz, 2H, (CH₃)₂N-CH₂); 2,35 (s, 6H, (CH₃)₂N).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃) δ 162,85; 162,43; 151,43; 142,62; 131,73; 131,26; 127,41; 127,18; 127,07; 126,31; 123,95; 57,09 (CH₂); 45,93 (CH₂); 38,90 (CH₃N).



***N*-[3-(trimetilamonio)etil]-*N'*-[4-metil(piridin)-1,4,5,8-naftalentetrakarbonsidiimido diiodidas (6)**

I metodas. Argono atmosferoje bevandeniame DMF (30 ml) ištirpinamas diimidas **5** (0,218 g; 0,53 mmol) ir sulašinamas metiljodidas (0,17 ml; 2,63 mmol). Sinteze vykdoma 48 valandas kambario temperatūroje. Įvykus reakcijai (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – metanolis:dichlormetanas, 1:24) mišinys supilamas į dietileterį (150 ml) ir paliekamas pastovėti 30 minučių, iškritę kristalai nufiltruojami ir keletą kartų praplaunami dietileteriu. Gauta 0,254 g (44 %) oranžinės spalvos kristalų.

II metodas. Inertinėje argono atmosferoje bevandeniame DMF (18 ml) ištirpinamas diimidas **5** (0,056 g; 0,14 mmol) ir sulašinamas metiljodidas (0,02 ml; 0,20 mmol). Sinteze vykdoma 48 valandas kambario temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – metanolis:dichlormetanas, 1:24) tirpalas supilamas į dietileterį (100 ml) ir paliekamas pastovėti 30 minučių, iškritę produkto kristalai nufiltruojami ir plaunami dietileteriu. Gauta 0,064 g (69 %) oranžinės spalvos kristalų.

III metodas. Argono atmosferoje chloroforme (12 ml) ištirpinamas diimidas **5** (0,071 g; 0,17 mmol) ir sulašinamas metiljodidas (0,09 ml; 0,15 mmol). Sinteze vykdoma 48 valandas kambario temperatūroje. Įvykus reakcijai (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – metanolis:dichlormetanas, 1:24) chloroformas nudistilijuojamas, o sausas mišinio likutis ištirpinamas

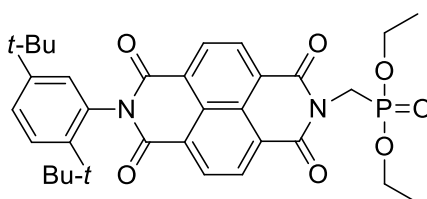
etilacetate. Neištirpusios priemaišos nufiltruojamos ir praplaunamos etilacetatu. Filtratas surenkamas ir nudistiliuojamas. Gauta 0,043 g (39 %) oranžinės spalvos kristalų ($T_{lyd}=277$ °C lydosi ir skyla).

Apskaičiuota, %: C 43,00; H 3,46; F 14,72; I 36,35; N 8,02; O 9,16. $C_{25}H_{24}I_2N_4O_4$ (698,29 g/mol).

Nustatyta, %: C 42,76; H 3,16; N 7,78.

1H BMR (400 MHz, DMSO – d_6) δ 9,24 (d, $J=6,5$ Hz, 2H, Py); 8,78 (s, 4H, 4H, Naft 2,3,6,7–H); 8,33 (d, $J=6,5$ Hz, 2H, Py); 4,50 (t, $J=7,2$ Hz, 2H, N–CH $_2$); 4,47 (s, 3H, Py–CH $_3$); 3,67 (t, $J=7,2$ Hz, 2H, (CH $_3$) $_3$ N–CH $_2$); 3,26 (s, 9H, (CH $_3$) $_3$ N).

^{13}C BMR (101 MHz, DMSO – d_6) δ 163,07; 162,55; 150,76; 147,70; 131,26; 130,95; 128,89; 127,40; 127,01; 126,85; 126,79; 62,04 (N–CH $_2$); 52,93 ((CH $_3$) $_3$ N–CH $_2$); 48,73 (Py CH $_3$ N); 34,37 ((CH $_3$) $_3$ N).



***N*-(2,5-di-*tert*-butil-fenil)-*N'*-[dietyl(metilfosfonato)]-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimidaz (7)**

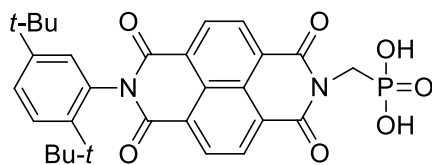
Apvaliadugnėje kolboje 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidianhidridas (0,5 g; 1,86 mmol) ištirpinamas bevandeniame DMF (50 ml) ir sulašinamas DMF praskiestas dietil(aminometil)fosfonatas (0,337 g; 1,86 mmol). Reakcija vykdoma argono atmosferoje 4 valandas 110 °C temperatūroje. Sureagavęs (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – acetonas:heksanas, 1:4, chromatograma ryškinama 1 % ninhidrino tirpalu) reakcijos mišinys naudojamas sekančiam reakcijos etapui, neišskiriant tarpinio produkto. Mišinio temperatūra pakeliama iki 140 °C ir suberiamas 2,5-di-*tert*-butilanilinas (0,458 g; 2,23 mmol). Sintezė vykdoma 24 valandas, reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – acetonas:heksanas, 1:4) mišinys atvėsinaamas ir ekstrahuojamas etilacetatu, organinė dalis džiovinama bevandeniū Na $_2$ SO $_4$. Tirpiklis nudistiliuojamas, tikslinis produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – acetonas:heksanas, 1:4). Gauta 0,236 g (21 %) žalsvai gelsvos spalvos kristalų ($T_{lyd}=217$ – 218 °C).

Apskaičiuota, %: C 65,55; H 6,17; N 4,63; O 18,52; P 5,12. $C_{33}H_{37}N_2O_7P$ (604,23 g/mol).

Nustatyta, %: C 65,29; H 5,91; N 4,34.

1H BMR (400 MHz, CDCl $_3$) δ 8,82 (s, 4H, Naft 2,3,6,7–H); 7,60 (d, $J=8,6$ Hz, 1H, Ph 3–H); 7,48 (d, $J=10,8$ Hz, 1H, Ph 4–H); 7,00 (s, 1H, Ph 6–H); 4,71 (d, $J=12,8$ Hz, 2H, CH $_2$ –PO); 4,30 – 4,19 (m, 4H, CH $_2$ O); 1,36 (t, $J=7,1$ Hz, 6H, CH $_2$ –CH $_3$); 1,32 (s, 9H, C–CH $_3$); 1,26 (s, 9H, C–CH $_3$).

^{13}C BMR (101 MHz, CDCl $_3$) δ 163,87; 162,33; 150,51; 143,82; 132,09; 131,56; 131,52; 129,13; 127,66; 127,07; 126,82; 126,60; 62,99 (CH $_2$ O); 62,93 (CH $_2$ O); 36,96 (CH $_2$); 35,69 (C–CH $_3$); 34,41 (C–CH $_3$); 31,84 (C–CH $_3$); 31,32 (C–CH $_3$); 16,55 (CH $_2$ –CH $_3$); 16,49 (CH $_2$ –CH $_3$).



***N*-(2,5-di-*tert*-butil-fenil)-*N'*-(fosfometil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimidaz (8)**

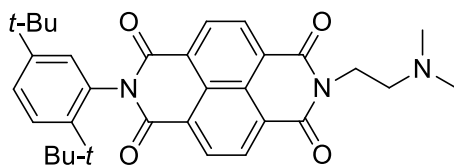
Inertinėje argono atmosferoje bevandeniame 1,4-dioksane (5 ml) ištirpinamas diimidaz **7** (0,150 g; 0,24 mmol) ir sulašinamas bromtrimetilsilanas (0,32 ml; 2,42 mmol). Reakcija vykdoma 12 valandų kambario temperatūroje. Pasibaigus reakcijai (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – acetonas:heksanas, 1:4) į mišinį sulašinamas metanolis (1 ml), reakcija paliekama 4 valandas maišytis, vėliau lašinamas dist. vanduo (10 ml) kol mišinys susidrumsčia. Suspensija maišoma dar 12 valandų. Produktas filtruojamas ir praplauamas dietileteriu (150 ml). Medžiaga džiovinama vakuume. Gauta 0,096 g (73 %) žalsvai gelsvos spalvos kristalų ($T_{lyd}=275-276\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Apskaičiuota, %: C 63,50; H 5,33; N 5,11; O 20,42; P 5,65. $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{F}_5\text{N}_2\text{O}_7\text{P}$ (548,52 g/mol).

Nustatyta, %: C 63,27; H 5,08; N 4,88.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,78 (s, 4H, Naft 2,3,6,7–H); 7,57 (d, $J=8,6$ Hz, 1H, Ph 3–H); 7,46 (d, $J=10,6$ Hz, 1H, Ph 4–H); 6,99 (s, 1H, Ph 6–H); 4,53 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{–P}$); 3,49 (s, 1H, OH); 3,48 (s, 1H, OH); 1,26 (s, 9H, C– CH_3); 1,22 (s, 9H, Ph C– CH_3).

^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3) δ 163,95; 162,73; 150,46; 143,79; 132,13; 131,91; 131,53; 129,11; 127,64; 127,50; 126,80; 126,37; 66,01 (P– CH_2); 34,38 ($\underline{\text{C}}\text{–CH}_3$); 31,85 (C– $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 31,30 (C– $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 29,84 (C– $\underline{\text{C}}\text{H}_3$).



***N*-(2,5-di-*tert*-butil-fenil)-*N'*-[3-(dimetilamino)etil]-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimidaz (9)**

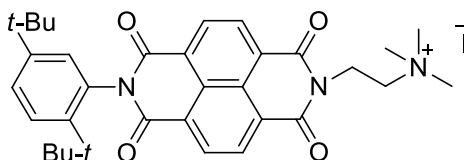
Inertinėje argono atmosferoje bevandeniame DMF (50 ml) ištirpinamas 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidianhidridas (0,5 g; 1,86 mmol) ir suberiamas 2,5-di-*tert*-butilanilinas (0,382 g; 1,86 mmol). Reakcija vykdoma 4 valandas $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Įvykus reakcijai (plonasluoksnė chromatografija eliuentas – metanolis:dichlormetanas, 1:24) susidaręs tarpinis produktas neišskiriamas, o naudojamas sekančiam sintezės etapui. Reakcijos mišinys atvėsinamas iki $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir sulašinamas *N,N*-dimetiletilendiaminas (0,24 ml; 2,22 mmol). Reakcija vykdoma 24 valandas. Pasibaigus reakcijai (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – acetonas:heksanas, 1:4) vykdoma ekstrakcija etilacetatu, organinė dalis džiovinama bevandeniu Na_2SO_4 . Tirpiklis nudistilijuojamas, produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – metanolis:dichlormetanas, 1:24). Gauta 0,319 g (33 %) oranžinės spalvos kristalų ($T_{lyd}=264-265\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Apskaičiuota, %: C 73,12; H 6,71; N 7,99; O 12,18. $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_4$ (525,64 g/mol).

Nustatyta, %: C 72,91; H 6,59; N 7,72.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,81 (s, 4H, Naft 2,3,6,7-H); 7,60 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H, Ph 3-H); 7,48 (d, *J* = 10,7 Hz, 1H, Ph 4-H); 7,00 (s, 1H, Ph 6-H); 4,37 (t, *J* = 6,7 Hz, 2H, N-CH₂); 2,69 (t, *J* = 6,7 Hz, 2H, (CH₃)₂N-CH₂); 2,35 (s, 6H, (CH₃)₂N); 1,32 (s, 9H, C-CH₃); 1,26 (s, 9H, C-CH₃).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃) δ 163,99; 163,07; 150,49; 143,82; 132,17; 131,50; 131,23; 127,67; 127,28; 127,15; 127,04; 126,79; 57,11 (CH₂); 45,96 (CH₂); 38,82 (CH₃N); 35,68 (C-CH₃); 34,41 (C-CH₃); 31,85 (C-CH₃); 31,33 (C-CH₃).



***N*-(2,5-di-*tert*-butil-fenil)-*N'*-[3-(trimetilamonio)etil]-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido jodidas (10)**

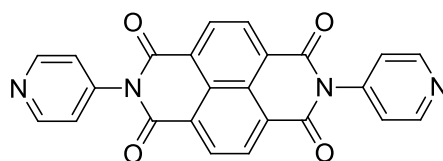
Dvigurklėje apvaliadugnėje kolboje, bevandeniame DMF (15 ml) ištirpinamas diimidas **9** (0,200 g; 0,38 mmol) ir sulašinamas metiljodidas (0,12 ml; 1,9 mmol). Reakcija vykdoma argono atmosferoje 48 valandas kambario temperatūroje. Pasibaigus reakcijai (plonasluoksni chromatografija: eliuentas – metanolis:dichlormetanas, 1:24) mišinys išsodinamas dietileteryje (60 ml), iškritę kristalai filtruojami bei keletą kartų praplaunami dietileteriu. Gauta 0,227 g (89 %) rausvai oranžinės spalvos kristalų (*T*_{lyd} = 235 °C lydosi ir skyla).

Apskaičiuota, %: C 59,37; H 5,74; I 19,01; N 6,29; O 9,59. C₃₃H₃₈IN₃O₄ (667,58 g/mol).

Nustatyta, %: C 59,10; H 5,51; N 6,01.

¹H BMR (400 MHz, DMSO – d₆) δ 8,75 (s, 4H, Naft 2,3,6,7-H); 7,56 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H, Ph 3-H); 7,46 (d, *J* = 6,5 Hz, 1H, Ph 4-H); 7,38 (s, 1H, Ph 6-H); 4,52 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H, N-CH₂); 3,67 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H, (CH₃)₃N-CH₂); 3,25 (s, 9H, (CH₃)₃N); 1,28 (s, 9H, C-CH₃); 1,16 (s, 9H, C-CH₃).

¹³C BMR (101 MHz, DMSO – d₆) δ 164,18; 163,18; 162,71; 149,89; 143,55; 133,24; 131,14; 128,70; 128,42; 127,31; 127,10; 126,20; 62,08 (N-CH₂); 52,92 ((CH₃)₃N-CH₂); 35,46 ((CH₃)₃N); 34,45 (C-CH₃); 31,72 (C-CH₃); 31,44 (C-CH₃); 31,18 (C-CH₃).



***N, N'*-bis(4-piridin)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimidis (11)**

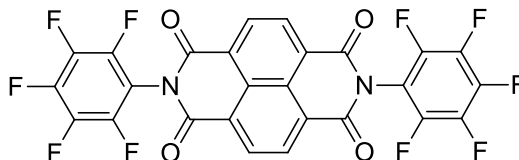
Argono atmosferoje bevandeniame DMF (50 ml) ištirpinamas 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidianhidridas (1 g; 3,72 mmol) ir suberiamas 4-aminopiridinas (0,877 g; 9,32 mmol), reakcija vykdoma tirpiklio virimo temperatūroje 7 valandas. Reakcijos pabaiga stebima (plonasluoksni chromatografija: eliuentas – metanolis:chloroformas, 1:249) iškritus produkto kristalams. Mišinys filtruojamas ir keletą kartų praplaunamas metanoliu. Gauta 0,915 g (58 %) pilkšvos spalvos kristalų (*T*_{lyd} > 405 °C).

Apskaičiuota, %: C 68,57; H 2,88; N 13,33; O 15,22. C₂₄H₁₂N₄O₄ (420,38 g/mol).

Nustatyta, %: C 68,34; H 3,08; N 13,17.

¹H BMR (400 MHz, CF₃COOD) δ 9,08 (d, J =6,4 Hz, 4H, Py); 9,00 (s, 4H, Naft 2,3,6,7-H); 8,33 (d, J =6,4 Hz, 4H, Py).

¹³C BMR (101 MHz, CF₃COOD) δ 162,49; 162,05; 161,62; 161,18; 118,46; 115,65; 112,83; 110,02.



***N, N'*-bis(2,3,4,5,6-pentafluorfenil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimidas (12)**

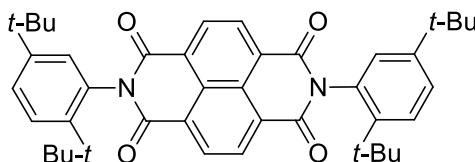
Argono atmosferoje bevandeniam DMF (45 ml) ištirpinamas 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidianhidridas (0,5 g; 1,86 mmol) ir suberiamas 2,3,4,5,6-pentafluoranilinas (0,853 g; 4,65 mmol), reakcija vykdoma DMF virimo temperatūroje 12 valandų. Reakcijos metu (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – acetonas:heksanas, 2:23) susidaręs tikslinis produktas išsodinamas į 250 ml dist. vandens ir plaunamas dist. vandeniu (500 ml). Gautos nuosėdos gryninamos chromatografiškai du kartus (pirmas gryninimas: eliuentas – acetonas:heksanas, 2:23; antras gryninimas: eliuentas – heksanas:dichlormetanas, 11:14). Gauta 0,210 g (19 %) oranžinės spalvos kristalų (T_{lyd} = 303–305 °C).

Apskaičiuota, %: C 52,19; H 0,67; F 31,75; N 4,68; O 10,70. C₂₆H₄F₁₀N₂O₄ (598,30 g/mol).

Nustatyta, %: C 51,92; H 0,38; N 4,41.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,91 (s, 4H, Naft 2,3,6,7-H).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃) δ 161,44; 161,16; 132,29; 132,12; 127,76; 127,16; 126,74; 126,46.



***N, N'*-bis(2,5-di-*tert*-butil-fenil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimidas (13)**

Bevandeniam DMF (40 ml) ištirpinamas 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidianhidridas (0,5 g; 1,86 mmol) ir suberiamas 2,5-di-*tert*-butilanilinas (1,14 g; 5,57 mmol) bei sulašinamas trietilaminas (0,1 ml; 0,95 mmol). Reakcija vykdoma 140 °C temperatūroje 24 valandas inertinėje argono atmosferoje. Sureagavęs (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – etilacetatas:heksanas, 1:24) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Nudistilivus tirpiklį, produktas gryninamas chromatografiškai du kartus (pirmas gryninimas: eliuentas – etilacetatas:heksanas, 1:24; antras gryninimas: eliuentas – acetonas:heksanas, 3:22). Gauta 0,427 g (36 %) šviesiai geltonos spalvos kristalų (T_{lyd} = 374–376 °C).

Apskaičiuota, %: C 78,47; H 7,21; N 4,36; O 9,96. C₄₂H₄₆N₂O₄ (642,83 g/mol).

Nustatyta, %: C 78,20; H 6,97; N 4,07.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,86 (s, 4H, 2,3,6,7-H Naft); 7,62 (d, *J*=8,6 Hz, 2H, Ph 3-H); 7,50 (d, *J*=10,5 Hz, 2H, Ph 4-H); 7,03 (s, 2H, Ph 6-H); 1,34 (s, 18H, CH₃); 1,31 (s, 18H, CH₃).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃) δ 163,99; 150,55; 143,90; 132,24; 131,61; 129,11; 127,70; 127,44; 127,29; 126,84; 35,71 (C-CH₃); 34,44 (C-CH₃); 31,95 (C-CH₃); 31,35 (C-CH₃) .

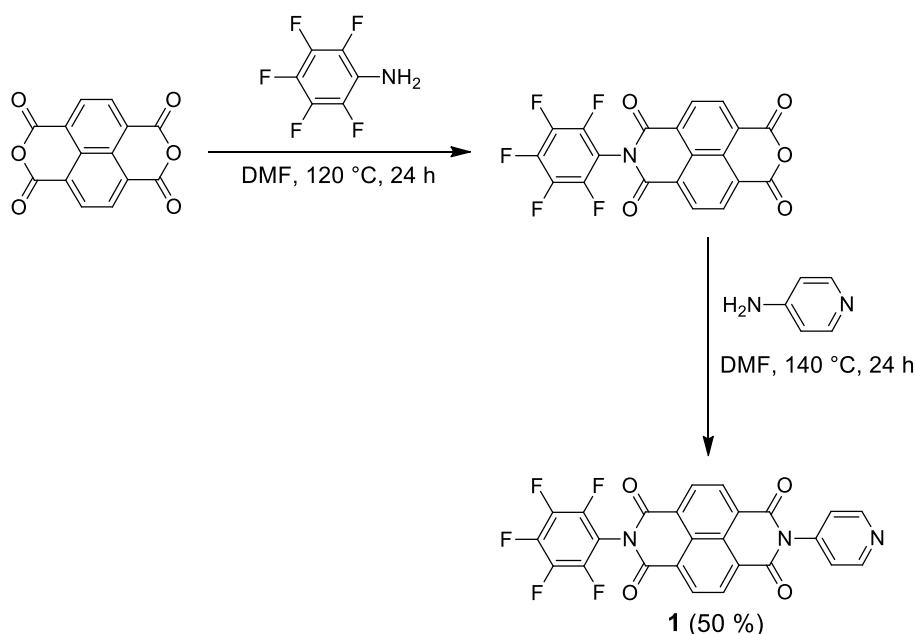
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Fulerenų dariniai yra plačiausiai naudojamos elektronų transportinės medžiagos su kuriomis buvo pasiektas geriausias našumas invertuotos struktūros perovskitiniuose saulės elementuose. Deja, šie junginiai yra brangūs ir turi nemažai trūkumų, o tai riboja jų taikymą. Literatūrinėje dalyje aprašyti pavyzdžiai puikiai iliustruoja 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido fragmentą turinčių junginių potencialą, kaip efektyvių *n* tipo puslaidininkių PSE. Šiame skyriuje pateikiama naujų 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimidų su piridino, amonio, fosfonrūgšties, sulfonrūgšties „inkarinėmis“ grupėmis ir apsauginiu pentafluorfenil arba di-*tret*-butilfenil fragmentu sintezė ir tyrimai. Tai pat šiame darbe siūlomas monosluoksnių formavimas ant perovskito paviršiaus, kaip efektyvi strategija siekiant padidinti įrenginio ilgalaikį stabilumą ir našumą.

3.1. *n* tipo 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido puslaidininkių su „inkarinėmis“ piridino, amonio, fosfonrūgšties ir sulfonrūgšties grupėmis sintezė

Tikslinės elektronų transportinės medžiagos **1**, **2**, **5**, **7** ir **9** buvo gautos panaudojant „one-pot“ sintezės metodiką. Minėti junginiai susintetinti vykdant vieną po kitos kelias reakcijas neišskiriant tarpinių produktų. Darbo eigoje buvo ieškoma labiausiai tinkamų reakcijų vyksmo sąlygų ir gryninimo procedūrų.

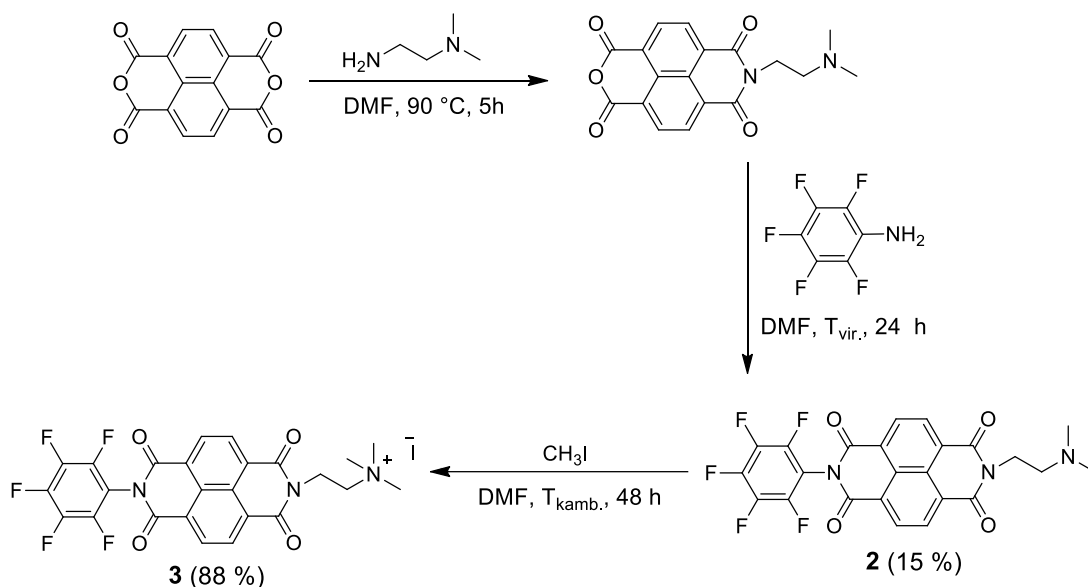
Naujas puslaidininkis turintis piridino „inkarinę“ grupę ir apsauginį pentafluorfenil fragmentą **2** ir **7** naftalentetrakarboksidiimido padėtyse buvo gautas 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimidą kondensuojant su 2,3,4,5,6-pentafluoranilinu DMF, 120 °C temperatūroje. Sintezės metu gauta tarpinė medžiaga panaudojama kitoje reakcijos stadijoje neišskiriant iš reakcijos mišinio. Tarpinis produktas kondensuojamas su 4-aminopiridinu susidarant naftalentetrakarboksidiimidui **1** (žr. 3.1 schemą).



3.1 schema. *N*-(4-piridin)-*N'*-(2,3,4,5,6-pentafluorfenil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido (**1**) sintezė

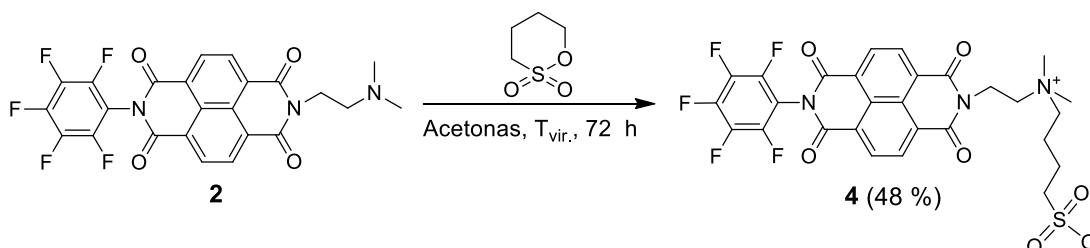
Siekiant susintetinti jonines funkcines grupes turinčias medžiagas (žr. 3.2 schemą), iš pradžių prie centrinio fragmento kondensacijos reakcijos metu prijungiamas *N,N*-dimetiletildiaminas. Susidaręs

tarpinis produktas neišskiriamas, o veikiamas 2,3,4,5,6-pentafluoranilinu DMF virimo temperatūroje, reakciją vykdant 24 valandas.



3.2 schema. *N*-[3-(trimetilamonio)etil]-*N'*-(2,3,4,5,6-pentafluorfenil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido jodido (**3**) sintezė

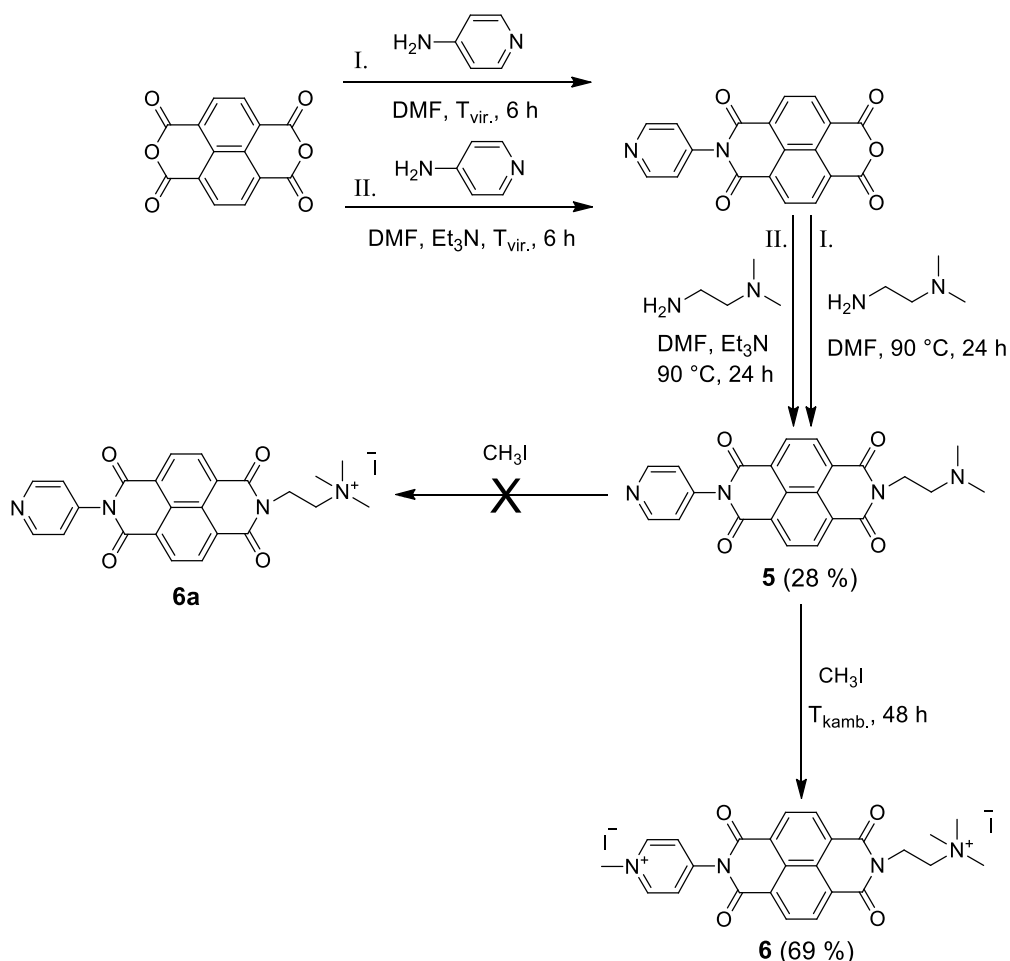
Gautas *N*-[3-(dimetilamino)etil]-*N'*-(2,3,4,5,6-pentafluorfenil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimididas (**2**) buvo ištirpintas bevandeniame DMF ir vykdyta kvaternizacijos reakcija metiljodidu, kurios metu susidarė galutinis naftalentetrakarboksidiimido jodidas **3**.



3.3 schema. *N*-[4-((dimetilamonio)3-etil)butil]-*N'*-(2,3,4,5,6-pentafluorfenil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido sulfonato (**4**) sintezė

Diimido sulfonatas **4** sintetinamas (žr. 3.3 schemą) naftalentetrakarboksidiimidui **2** reaguojant su 1,4-butano sultoniu degazuotame acetone. Sintezės metu, kas 12 valandų, buvo papildomai lašinamas 1,4-butano sultonas. Į puslaidininkio struktūrą įvedus butilsulfonil grupę gaunamas diimidas turintis dvigubą „inkarinę“ grupę. Tokiu būdu perovskite esantis Pb atomas galėtų sudaryti joninius ryšius su ketvirtine amonio ir sulfonrūgšties grupėmis. Deja, šio junginio platesnį pritaikymą riboja prastas tirpumas organiniuose tirpikliuose.

Dvejetainė reakcijos sąlygomis (žr. 3.1 lentelę) buvo vykdyta naftalentetrakarboksidiimido **5** sintezė (žr. 3.4 schemą). Pirmuoju metodu galutinė medžiaga **5** gauta „one-pot“ metodika, kondensuojant 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidianhidridą su 4-aminopiridinu DMF virimo temperatūroje. Gautas tarpinis junginys toliau buvo kondensuojamas su *N,N*-dimetiletilendiaminu 90 °C temperatūroje. Galutinė tikslinio produkto išeiga siekė tik 16 %.



3.4 schema. *N*-[3-(trimetilamonio)etil]-*N'*-[4-metil(piridin)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido diiodido (**6**) sintezė

Antruoju sintezės metodu naftalentetrakarboksidiimidą **5** pasirinktą sintetinti papildomai į reakcijos mišinį pridedant Et_3N tiek piridino grupės prijungimo, tiek ir (dimetilamino)etil- grupės jungimo etape. Pastebėta, kad antroji sintezės metodika leido padidinti galutinio produkto **5** išeigą iki 28 %.

3.1 lentelė. Naftalentetrakarboksidiimido **5** sintezės reakcijų sąlygos

ETM	Metodo nr.	Bazė	Išeiga, %
5	I	–	16
	II	Et_3N	28

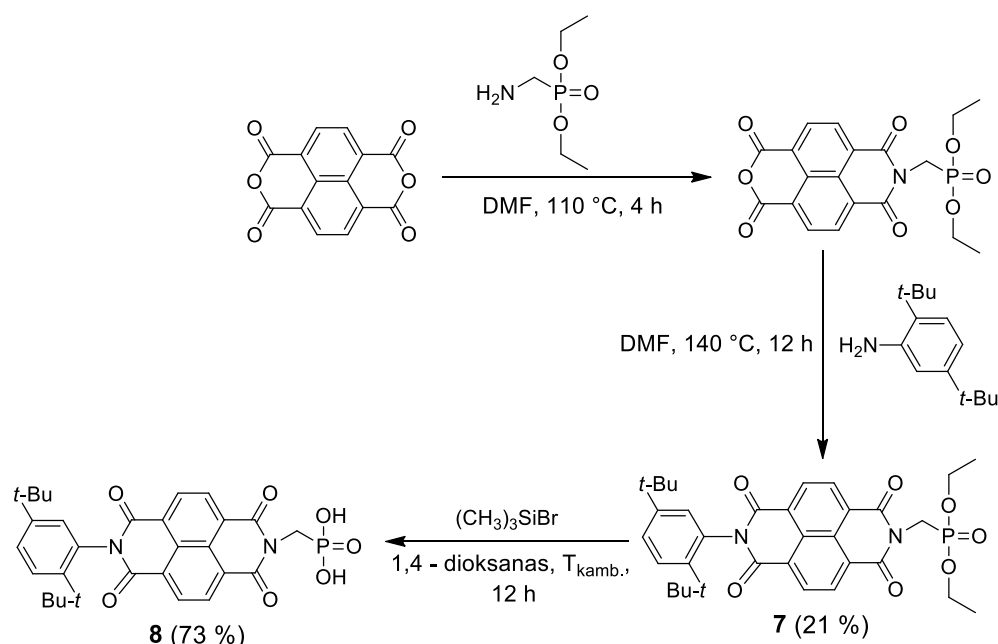
Įvedant metiljodido grupę į junginio **5** struktūrą tikėtasi gauti tikslinę medžiagą **6a** (žr. 3.4 schemą). Iš pradžių sintezė buvo vykdyta naudojant pradinių medžiagų santykį 1:5. Užrašius gautų kristalų ^1H BMR ir ^{13}C BMR spektrus, nustatyta, kad metiljodido grupė tai pat prisijungia ir prie N atomo, esančio piridino fragmente, susidarant *N*-[3-(trimetilamonio)etil]-*N'*-[4-metil(piridin)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido diiodidui (**6**). Kadangi išbandytais reakcijos sąlygomis nepavyko gauti medžiagos **6a**, nuspręsta išbandyti kitus sintezės kelius, pakeičiant pradinių medžiagų

ekvivalentų santykį bei tirpiklį (žr. 3.2 lentelę). Tačiau aprašytais sąlygomis tikslinis puslaidininkis **6a** nebuvo gautas, visais atvejais išskirtas diimidas **6**.

3.2 lentelė. Naftalentetrakarboksidiimido **6** sintezės reakcijų sąlygos

ETM	Metodo nr.	Ekvivalentų santykis	Tirpiklis	Išėja, %
6	I	1:5	DMF	44
	II	2:3	DMF	69
	III	10:9	CHCl ₃	39

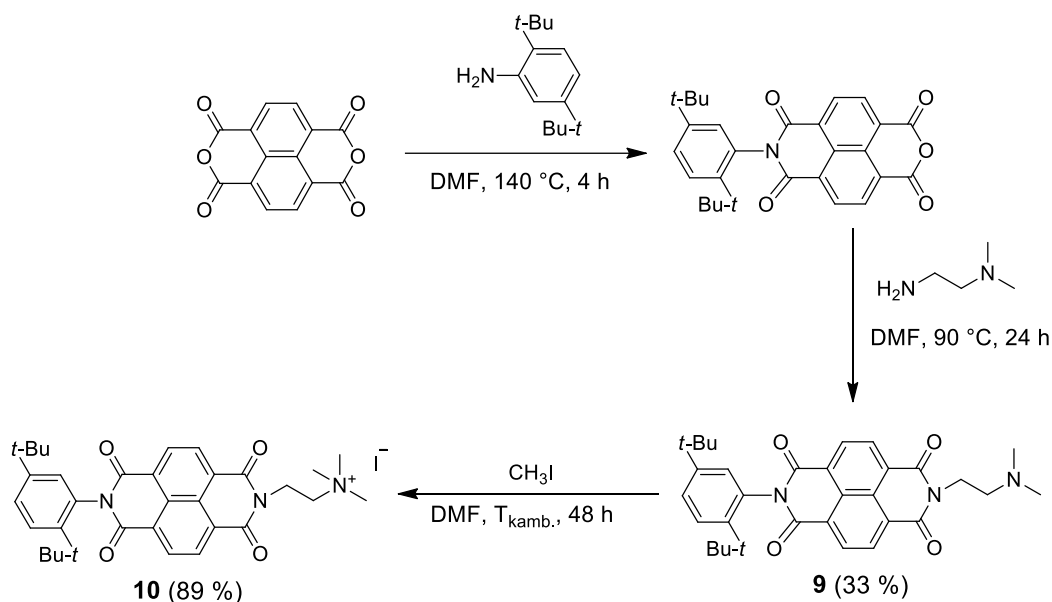
N-dipakeistas asimetrinis naftalentetrakarboksidiimidas **7** buvo susintetintas per dvi viena po kitos vykstančias reakcijas pakopas, neišskiriant ir negryninant tarpinio produkto. Pradinei medžiagai 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidianhidridui reaguojant su dietil(aminometil)fosfonatu vyko tarpinio junginio susidarymas (žr. 3.5 schemą). Su pastaruoju vykdoma kondensacija su 2,5-di-*tert*-butilanilinu susidarant *N*-(2,5-di-*tert*-butil-fenil)-*N'*-[dietil(metilfosfonato)]-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimidui (**7**).



3.5 schema. *N*-(2,5-di-*tert*-butil-fenil)-*N'*-(fosfonometil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido (**8**) sintezė

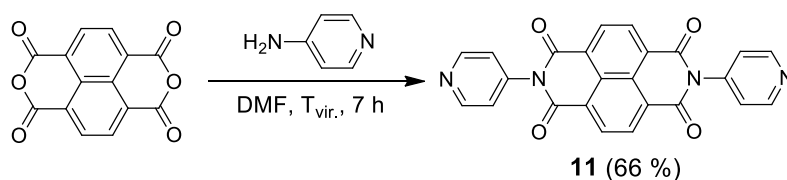
Tolimesniame sintezės etape gauta elektronų transportinė medžiaga su dietilfosfonato grupe (**7**) veikiama bromtrimetilsilano pertekliumi 1,4-dioksane, reakcija vykdoma kambario temperatūroje 12 valandų. Gaunamas naftalentetrakarboksidiimidas **8** su „inkarine“ fosfonrūgšties grupe.

N-(2,5-di-*tert*-butil-fenil)-*N'*-[3-(dimetilamino)etil]-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimidus (**9**) sintetinamas kondensacijos reakcijos metu 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidianhidridui reaguojant su 2,5-di-*tert*-butilanilinu (žr. 3.6 schemą). Gautas tarpinis junginys neišskiriant buvo panaudotas kitoje reakcijoje su *N,N*-dimetiletilendiaminu 90 °C temperatūroje, susidarant diimido dariniui **9**. Tuomet susintetintas diimidas buvo alkilinas jodmetanu kambario temperatūroje, ko pasekoje susidarė naftalentetrakarboksidiimido jodidas (**10**).



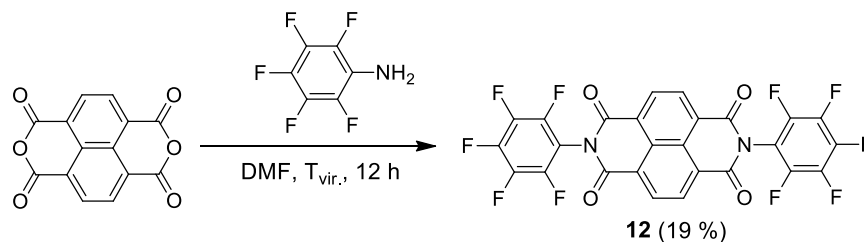
3.6 schema. *N*-(2,5-di-*tert*-butil-fenil)-*N'*-[3-(trimetilamonio)etil]-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido jodido (**10**) sintezė

Simetrinių junginių **11**, **12**, **13** sintezės būdai yra aprašyti mokslinėje literatūroje, tačiau nerasta duomenų apie jų panaudojimą kaip elektronus transportuojančių medžiagų perovskitiniuose saulės elementuose. Naftalentetrakarboksidiimidai su piridino fragmentu (**11**) buvo gautas iš 4-aminopiridino, pastarąjį kondensuojant su 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidianhidridu DMF virimo temperatūroje 7 valandas (žr. 3.7 schemą). Deja, šis junginys yra netirpus daugumoje organinių tirpiklių (išskyrus trifluoracto rūgštį), o tai riboja jo sluoksnio formavimo galimybes konstruojant saulės elementus.



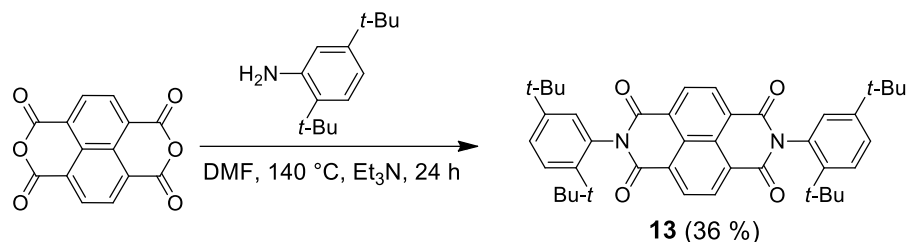
3.7 schema. *N, N'*-bis(4-piridin)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido (**11**) sintezė

Medžiaga **12** galima gauti analogiškomis reakcijos sąlygomis, reakcijos mišinį virinant 12 valandų (žr. 3.8 schemą). Gautas tikslinis junginys buvo gryninamas chromatografiškai du kartus, produkto išeiga 19 %.



3.8 schema. *N, N'*-bis(2,3,4,5,6-pentafluorfenil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido (**12**) sintezė

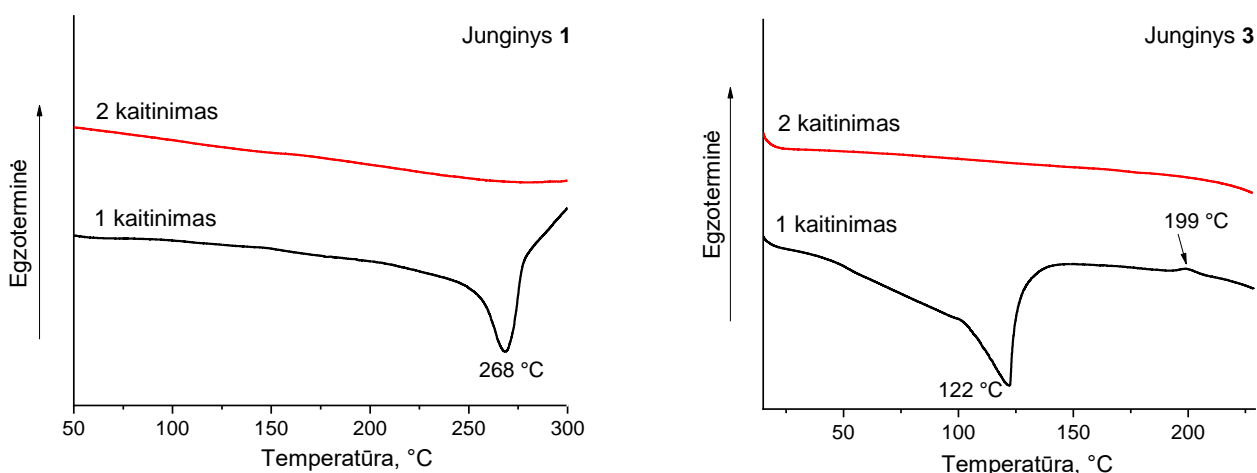
Siekiant susintetinti diimidą **13** su di-*tert*-butilfenil grupėmis 2 ir 7 diimido padėtyse, reakcija buvo vykdoma 140 °C temperatūroje 24 valandas naudojant Et₃N bazę (žr. 3.9 schemą). Gautas produktas buvo gryninamas keletą kartų. Gauta galutinė išeiga 36 %.



3.9 schema. *N, N'*-bis(2,5-di-*tert*-butil-fenil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido (**13**) sintezė

3.2. *n* tipo 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido puslaidininkių terminės savybės

Elektronų transportinių medžiagų **1** ir **3** terminiai virsmai buvo išmatuoti diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu. Tyrimo metu medžiagos kaitinamos du kartus: pirmuoju kaitinimu nustatyta lydymosi (T_{lyd}), antruoju – stiklėjimo (T_s) temperatūros.

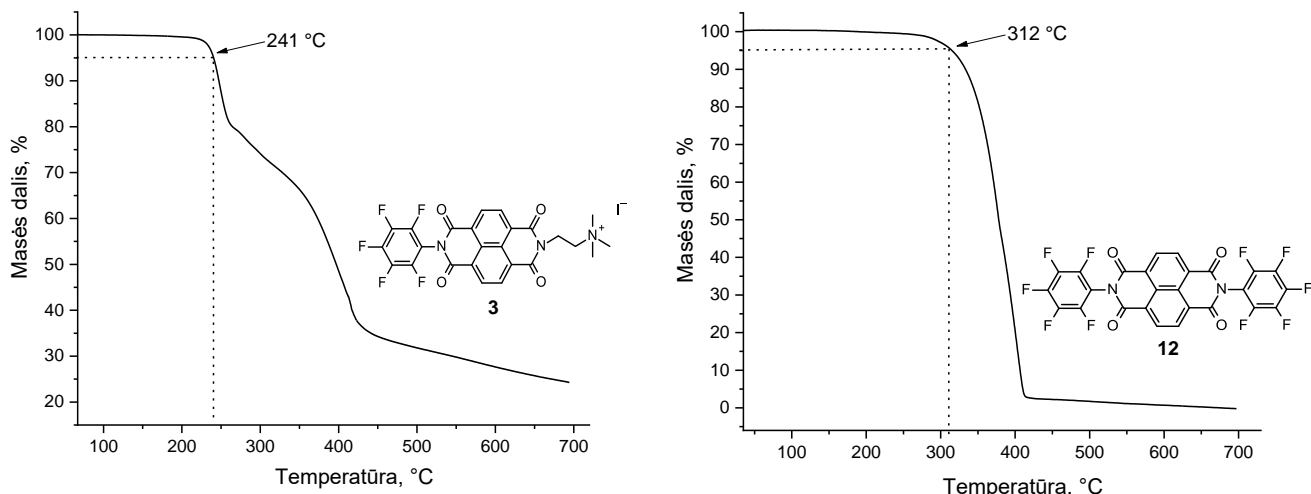


3.1 pav. Naftalentetrakarboksidiimidų **1** ir **3** DSK kreivės

Darbo metu gauto junginio **1**, turinčio inkarinį piridino fragmentą, lydymosi temperatūra yra $T_{lyd}=268$ °C (žr. 3.1 pav.). Pirmojo kaitinimo metu, medžiagos **3** endoterminis kristalų lydymosi virsmas stebimas esant $T_{lyd}=122$ °C. Temperatūrai pakilus iki 199 °C DSK kreivėje fiksuojamas neryškus egzoterminis procesas. Tikėtina, kad minėtas terminis procesas susijęs su diimido **3** struktūroje esančios ketvirtinės amonio druskos skilimu. Antro šildymo metu stiklėjimo temperatūros abiejų junginių atveju nebuvo užfiksuotos.

Šiuo metu yra atliekami naftalentetrakarboksidiimidų **8**, **10**, **11**, **12**, **13** terminių virsmų tyrimai.

PSE naudojamoms ETM būtinas geras terminis stabilumas, pageidautina, kad saulės elementų konstravime naudojamų puslaidininkių terminis stabilumas būtų ne mažesnis nei 250 °C.

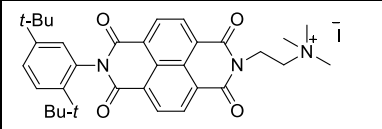
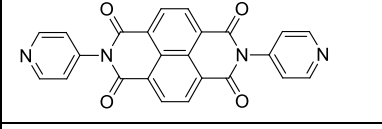
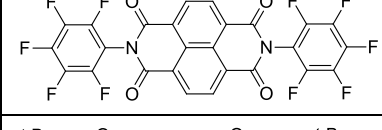
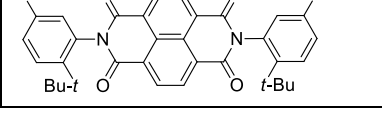


3.2 pav. Naftalentetrakarboksidiimidų **3** ir **12** TGA kreivės

Naftalentetrakarboksidiimidų terminis stabilumas buvo nustatytas termogravimetrinės analizės metodu. Iš pateiktų TGA rezultatų (žr. 3.3 lentelę.) matyti, kad diimidai **1** ir **8** su „inkariniais“ amonio ir fosfonrūgšties fragmentais demonstruoja geriausią terminį stabilumą ir atitinka ETM keliamus reikalavimus. Medžiagų 5 % masės pokytis užfiksuotas atitinkamai esant 315 °C ir 364 °C temperatūrai. Analizuojant junginio **3** TGA grafiką stebima dvipakopė skilimo kreivė (žr. 3.2 pav.), panašus vaizdas stebimas ir diimido **10** TGA grafike. Temperatūrai pakilus atitinkamai ties 241 °C ir 198 °C matomas junginių struktūroje esančios ketvirtinės amonio druskos skilimas, kuris tęsiasi iki 260 °C ir 233 °C atitinkamai. Antruoju skilimo etapu vyksta likusios diimidų struktūros terminė destrukcija. Mažas metiljodido grupės terminis atsparumas lemia gan žemą medžiagų **3** ir **10** skilimo temperatūrą lyginant su aukščiau aprašytais naftalentetrakarboksidiimidais **1** ir **8**. Iš gautų rezultatų galime pastebėti, kad „inkarinė“ grupė turi įtakos puslaidininkių terminiam stabilumui. Kaip anksčiau minėta, junginyje **8**, su fosfonrūgšties fragmentu ir di-*tert*-butilfenil grupe, masės nuostoliai patiriami temperatūrai pakilus iki 364 °C, o kai fosfonrūgšties grupė pakeičiama į amonio fragmentą naftalentetrakarboksidiimido **10** terminis stabilumas sumažėja beveik du kartus $T_{sk}=198$ °C. Tokia pati tendencija stebima ir junginiuose **1** ir **3**.

3.3 lentelė. Naftalentetrakarboksidiimidų terminės savybės

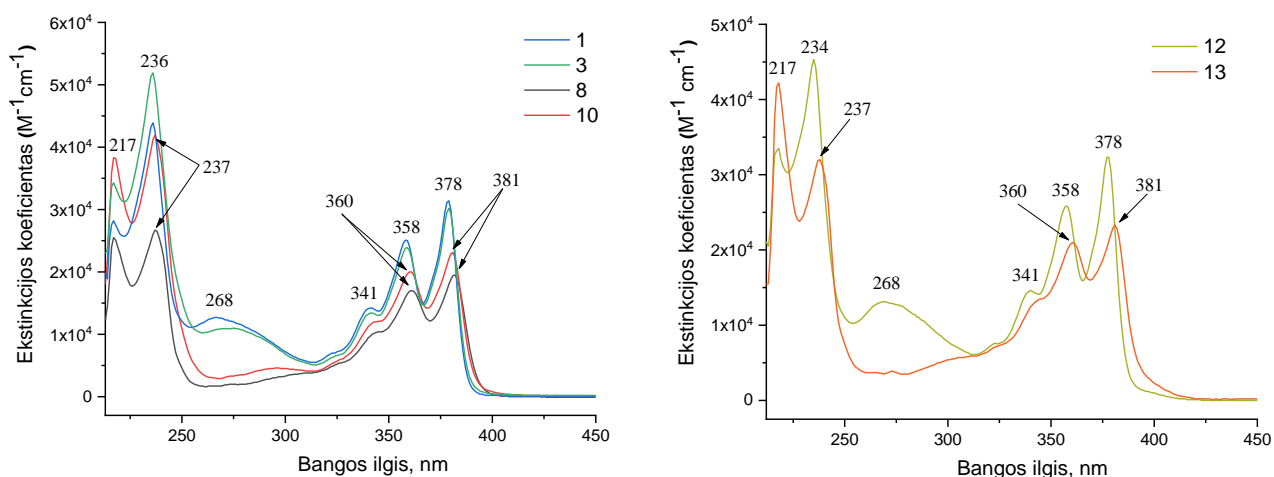
ETM	Cheminė struktūra	T_{sk} , °C
1		315
3		241
8		364

10		198
11		411
12		312
13		370

Tai pat buvo tiriamas ir simetrinių naftalentetrakarboksidiimidų **11**, **12**, **13** terminis stabilumas (žr. 3.3 lentelę). Šie puslaidininkiai pasižymėjo geru terminiu atsparumu. Termiškai stabiliausio diimido **11** skilimas užfiksuotas esant $T_{sk}=411$ °C. Tikėtina, kad simetrinius junginius **12** ir **13** būtų galima panaudoti kaip ETM konstruojant PSE, sluoksnių formavimui taikant garinimo metodą, nes TGA kreivėse matomas staigus masės mažėjimas sufleruojantis apie medžiagos garavimą, o ne skilimą.

3.3. *n* tipo 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido puslaidininkių optinės savybės

Naftalentetrakarboksidiimido puslaidininkių konjuguotos π -elektronų sistemos dydis buvo išmatuotas ultravioletinės ir regimosios šviesos sugerties spektroskopija. Spektrai užrašyti naudojant medžiagų **1**, **3**, **8**, **10**, **12** ir **13** tirpalus dichlormetane (žr. 3.3 pav.).



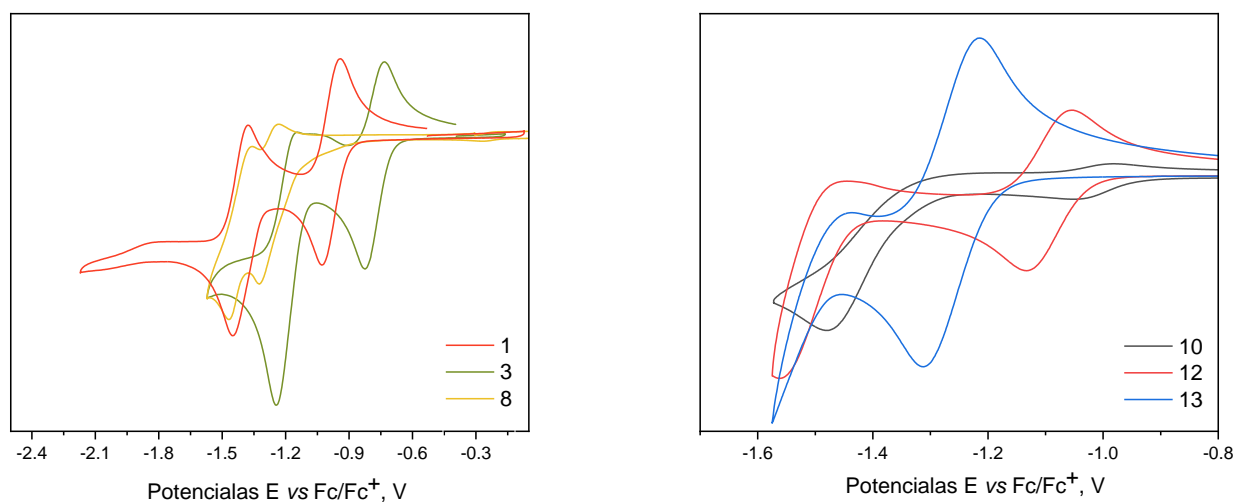
3.3 pav. Naftalentetrakarboksidiimido darinių elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrai iš tirpalų (10^{-4} M, DCM)

Medžiagoms **1**, **3**, **8**, **12**, **13**, turinčioms bendrą 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido fragmentą, UV/RŠ sugerties spektre būdingi trys absorbcijos maksimumai apie 380 nm, 360 nm, 340 nm. Diimidų **1**, **3** ir **12** struktūroje esančių pentafluorfenil ir piridino grupių π - π^* šuoliai yra matomi ties 268 nm, o σ - σ^* šuoliai – 236 nm ir 217 nm. Junginiams **8**, **10** ir **13** su di-*tert*-butilfenil grupėmis yra būdingas

neryškus 3 nm bathochrominis poslinkis, tačiau bendrai, pakaitų, esančių 2 ir 7 naftalentetrakarboksidiimido padėtyse, įtaka π -konjuguotos sistemos dydžiui yra minimali.

3.4. *n* tipo 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido puslaidininkių elektrocheminės savybės

Perovskitinio saulės elemento našumas tiesiogiai priklauso nuo fotogeneruotų krūvininkų perdavimo atitinkamiems elektrodams. Siekiant užtikrinti nenutrūkstamą elektronų judėjimą link elektrodo, perovskito ir elektronų transportinės medžiagos LUMO energetiniai lygmenys turi būti suderinti tarpusavyje. Energetinių lygmenų derinamas naudojamas ir atvirkštiniam procesui, aukšta *n* tipo puslaidininkių HOMO energija veikia kaip skylių blokavimo sluoksnis. Ciklinės voltamperometrijos metodu buvo išmatuotos naftalentetrakarboksidiimidų **1**, **3**, **8**, **10**, **12**, **13** dichlormetano tirpaluose redukcijos potencialo vertės ir apskaičiuota HOMO/ LUMO energija.



3.4 pav. Naftalentetrakarboksidiimidų tirpalų voltamperogramos

Atlikus skenavimus intervale nuo 0,0 iki -2,5 V, naftalentetrakarboksidiimidai **1**, **3**, **8** demonstravo dvigubas oksidacijos – redukcijos potencialo vertes (žr. 3.4 pav.). Medžiagoms pirmasis redukcijos potencialo maksimumas užrašytas esant atitinkamai -1,03 V, -0,82 V, -1,32 V, antrasis – -1,45 V, -1,24 V, -1,47 V. Tuo tarpu, diimidų **10**, **12**, **13** redukcijos potencialo vertės užfiksuotos ties -1,04 V ir -1,48 V, -1,13 V, -1,31 V. Iš pateiktų CV grafikų galima pastebėti visoms medžiagoms būdingą grįžtamą redukciją (simetriškos redukcijos kreivės). Jos metu tirpale esantys stabilūs anijonradikalai mažinant potencialą grįžta į neutralią būseną.

3.4 lentelė. Naftalentetrakarboksidiimido darinių elektrocheminės charakteristikos

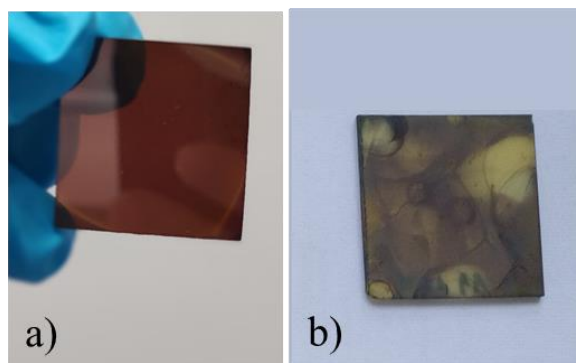
ETM	$E_{vs\ Fc/Fc^+}$	E_{HOMO}, eV	E_{LUMO}, eV	λ, nm	$E_g^{opt-sol}, eV$
1	-1,03	-7,3	-4,10	387	3,20
3	-0,82	-7,51	-4,31	387	3,20
8	-1,32	-6,97	-3,81	392	3,16
10	-1,04	-7,27	-4,09	390	3,18
12	-1,13	-7,21	-4,00	386	3,21
13	-1,31	-6,99	-3,82	391	3,17

Susintetintų medžiagų elektrocheminės charakteristikos pateiktos 3.4 lentelėje. Atlikus visų diimidų energetinių lygmenų matavimus, E_{LUMO} vertės buvo gautos intervale nuo -3,81 eV iki -4,31 eV. Iš pateiktų duomenų matyti, kad junginio **1**, turinčio piridino „inkarinę“ grupę ir pentafluorfenil fragmentą, E_{LUMO} yra 0,21 eV aukštesnė, lyginant su diimidu **3**, besiskiriančiu ketvirtine amonio grupe. Tarp junginių **8** ir **10**, turinčių bendrą di-*tret*-butilfenil fragmentą, aukštesnę E_{LUMO} vertę demonstruoja ETM su fosfonrūgšties „inkaru“ (-3,81 eV), nei aukščiau minėtas diimidas **10** (-4,09 eV) su ketvirtine amonio druska. Lyginant ketvirtinės amonio druskos fragmentus turinčius puslaidininkius **3** ir **10** pastebėta, kad pastarojo junginio su di-*tret*-butilfenil fragmentu, LUMO energija yra didesnė (0,22 eV) nei ETM **3** su pentafluorfenil funkcinė grupe. Simetrinių medžiagų **12** ir **13**, neturinčių „inkarinio“ fragmento, LUMO reikšmės buvo atitinkamai -4,00 eV ir -3,82 eV. Gautų elektronų transportuojančių medžiagų, skirtų perovskitiniams saulės elementams, E_{LUMO} vertės yra labai panašios į krūvininkus generuojančios medžiagos (≈ -4 –(-3,4) eV), todėl galima tikėtis, kad PSE vyks efektyvi elektronų ekstrakcija iš perovskito į ETM sluoksnį. Be to, dėl aukštos junginių E_{HOMO} vertės (perovskito HOMO energija $\approx -5,4$ eV), junginiai efektyviai funkcionuos kaip skylių blokavimo sluoksnis.

3.5. *n* tipo 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido puslaidininkių monosluoksnio suformuoto ant perovskito paviršiaus tyrimai

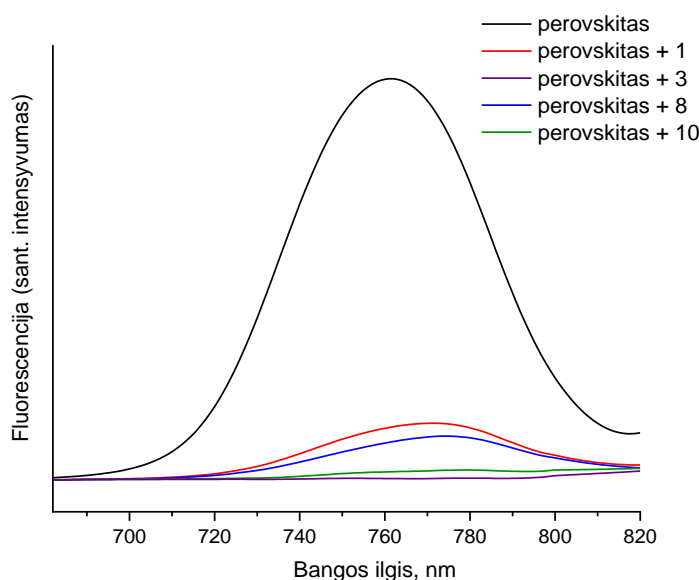
Tolimesniems eksperimentams atlikti buvo formuojami perovskito ir *n* tipo puslaidininkių sluoksnių bandiniai. Pirmiausia perovskitu padengiamas skaidrus stiklelis, o virš krūvininkus generuojančios medžiagos – elektronų transportuojantis sluoksnis. Tikėtina, kad formuojant ETM sluoksnį ant perovskito paviršiaus iš tirpalų adsorbuojasi ETM su „inkarinėmis“ piridino ir fosfonrūgšties grupėmis, taip suformuojant ETM savitvarkį monosluoksnį. Taip pat, monosluoksnis susidaro dėl amonio grupės erdvinės struktūros panašumo į $CH_3NH_3^+I^-$. Dėl to perovskito kristalinėje struktūroje metilamonio arba formamididžio katijonais neužpildytos erdvės užimamos šiomis grupėmis. Išsami bandinių gamyba aprašyta tyrimų metoduose.

Perovskito paviršių tai pat buvo bandyta padengti naftalentetrakarboksidiimido **6**, turinčio dvi ketvirtinės amonio druskos „inkarines“ grupes, savitvarkiu monosluoksniu ir patyrinėti bandinio paviršiaus savybes. Tyrimo metu sluoksnis suformuojamas perovskitu padengtą pusgaminį merkiant į diimido **6** acetonitrilo tirpalą. Iš pateiktų nuotraukų (žr. 3.5 pav.) galime matyti, kad bandinys, dengtas medžiagos **6** sluoksniu, turi dalinius šviesiai rudos ir geltonos spalvos išblukimus. Gali būti, kad sluoksnio dengimo metu medžiagos tirpalas suardė perovskito struktūrą, nes pastarajam irstant išsiskiria geltonos spalvos PbI_2 , todėl eksperimentai su perovskito ir diimido **6** bandiniu nebuvo atliekami dėl acetonitrilo sukeltos perovskito destrukcijos.



3.5 pav. a) Nepažeistas bandinys; b) Bandinys su dalinai suardyta perovskito struktūra

Fluorescencijos gesinimas yra vienas iš kriterijų, nusakančių savitvarkio monosluoksnio vientisumą ir su perovskito paviršiumi sudaromo ryšio tvirtumą.

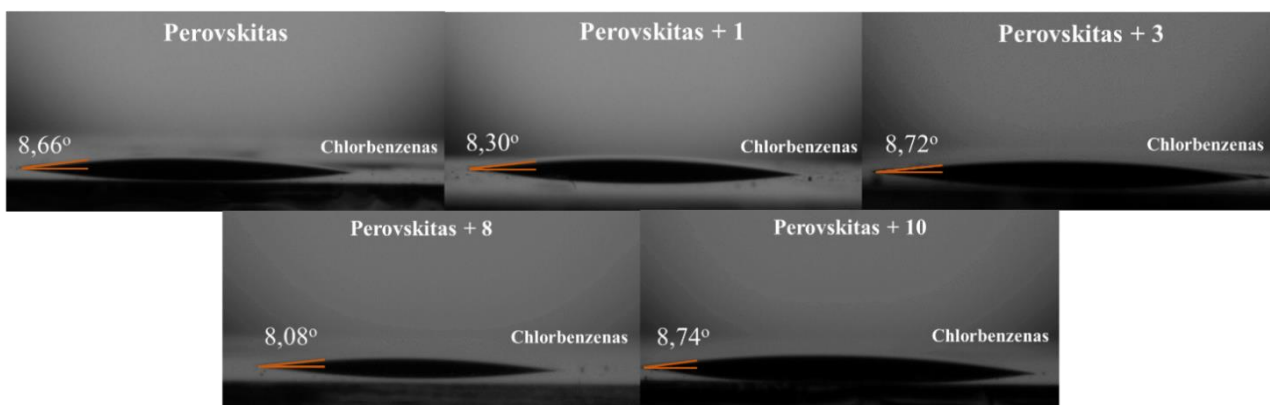


3.6 pav. Perovskito fluorescencijos gesinimo spektras esant skirtingų naftalentetrakarboksidiimidų monosluoksniams

Užrašius perovskito fluorescencijos gesinimo spektrą (žr. 3.6 pav.) galime pastebėti, kad perovskito, nedengto jokia ETM, fluorescencija yra labai intensyvi. Tuo tarpu, ant perovskito paviršiaus suformavus diimidų **1**, **3**, **8**, **10** monosluoksnius fluorescencija gesinama. Didžiausiu perovskito fluorescencijos gesinimu pasižymėjo medžiagos **3** ir **10**. Tai pat iš paveiksle pateiktų duomenų matome, kad „inkarinės“ grupės parinkimas turi įtakos monosluoksnio susiformavimui. Gali būti, kad junginių **1** ir **8** struktūrose esantys piridino ir fosfonrūgšties fragmentai neprisikabina taip stipriai arba taip tolygiai prie perovskito paviršiaus kaip ketvirtinė amonio grupė, kuri yra prijungta prie naftalentetrakarboksidiimidų **3** ir **10**.

Vilgymo kampas apibūdina skysčio sąveiką su kietu paviršiumi. Žinoma, kad įvairaus poliškumo skysčiai nevienodai drėkina medžiagos paviršių. Todėl hidrofobiškumas gali būti patikrinimas nustatant kontakto kampą tarp skysčio lašo ir bandinio. Kaip ir aukščiau aprašytame tyrime, atliekant kontakto kampo matavimą buvo naudojami dviejų tipų bandiniai, perovskitas nedengtas ETM ir

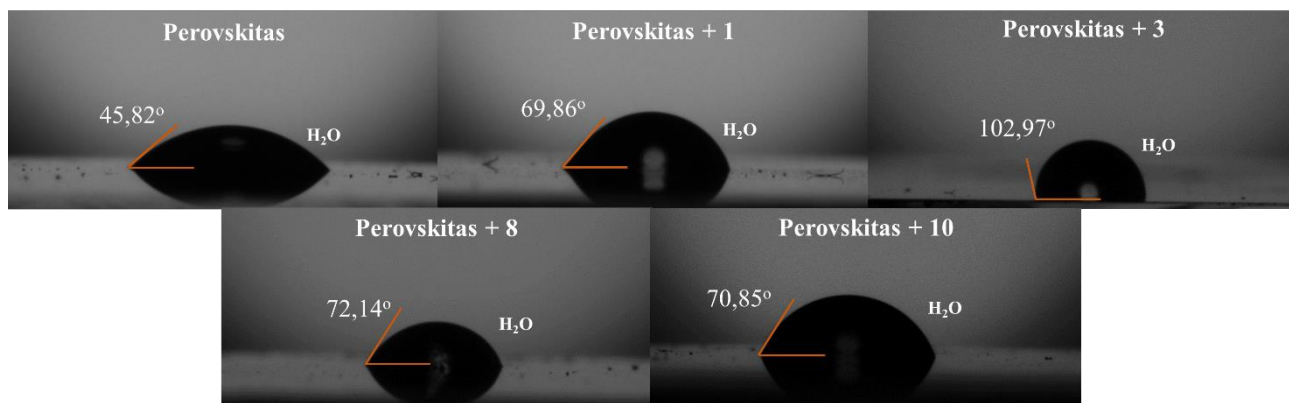
dengtas naftalentetrakarboksidiimidų monosluoksniu. Tyrimams naudotas vanduo ir organinis tirpiklis chlorbenzenas, kuris naudojamas perovskito paviršiui praplauti po sluoksnio formavimo.



3.7 pav. Vilgymo kampo nustatymas tarp chlorbenzeno lašo ir bandinio

Iš 3.7 paveikslo matyti, kad užlašinus chlorbenzeno lašą perovskito nedengto ETM monosluoksniu vilgymo kampas yra 8,66°. Labai panašus rezultatas stebimas ir bandiniuose su ETM **1**, **3**, **8**, **10**, ant šių bandinių užlašintas chlorbenzenas plačiai pasklinda ant paviršiaus. Tikėtina, kad rezultatų panašumą lemia chlorbenzeno ir puslaidininkių giminingumas.

Priešingi vilgymo kampo rezultatai stebimi bandiniuose, pateiktuose 3.8 paveiksle, šiuo atveju ant paviršiaus lašinamas distiliuoto vandens lašas. Iš pateiktų duomenų galime pastebėti, kad vilgymo kampas padidėja, kuomet ant perovskito paviršiaus yra suformuojamas elektronų transportinės medžiagos monosluoksnis. Nedengto perovskito pavyzdžio vilgymo kampas yra 45,82°.








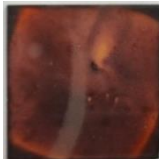
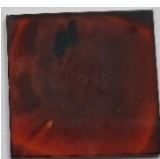

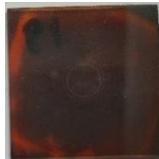
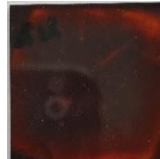





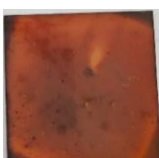



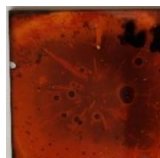
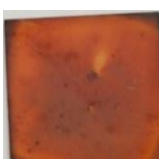




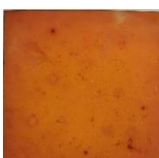
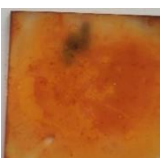
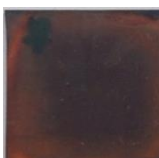
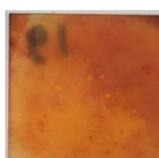

3.8 pav. Vilgymo kampo nustatymas tarp vandens lašo ir bandinio


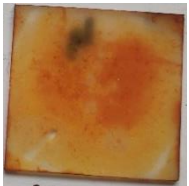
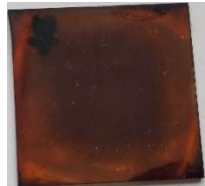




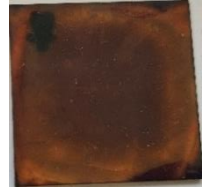






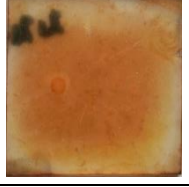



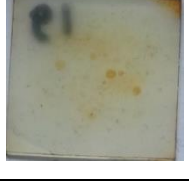

Kuomet krūvininkus generuojanti medžiaga padengiama diimidais **1**, **3**, **8**, **10** ant pastarųjų paviršiaus užlašintas vanduo suformuoja rutuliuko formos lašą. Jų vilgymo kampai yra atitinkamai 69,86°, 102,97°, 72,14°, 70,85°. Hidrofobiškiausių paviršių sudaro junginys **3**, turintis ketvirtinės amonio druskos „inkarą“ ir apsauginį pentafluorfenil fragmentą. Šis rezultatas leidžia tikėtis, kad puslaidininkis **3** neleis drėgmei taip lengvai prasiskverbti į perovskito sluoksnį ir pagerins prietaiso stabilumą. Gauti matavimai rodo, kad bandinio ir vandens lašo kontakto kampui turi įtakos „inkarinio“ fragmento parinkimas. Puslaidininkių **1** ir **3** bandinių vilgymo kampai skiriasi gan žymiai, nors šios medžiagos turi bendrą pentafluorfenil grupę ir turėtų suformuoti panašaus hidrofobiškumo paviršių. Gali būti, kad piridino „inkarinis“ fragmentas nesudaro tokio tvirto koordinacinio ryšio su perovskito paviršiumi kaip ketvirtinė amonio grupė, dėl atsiradusių ETM sluoksnio defektų. Lyginant

medžiagas **8** ir **10** su bendra di-*tret*-butilfenil grupe ir atitinkamais „inkariniais“ fosfonrūgšties ir ketvirtinės amonio druskos fragmentais, vilgymo kampas šiek tiek sumažėja kuomet struktūroje yra ketvirtinė amonio grupė.

Literatūros apžvalgoje minėta, kad perovskitas higroskopiškas ir esant drėgmei degraduoja, todėl labai svarbu perovskito paviršių padengti medžiagomis, kurios kartu atliktų ir elektronų transportavimo funkciją, ir apsaugotų perovskitą nuo aplinkoje esančios drėgmės, tokiu būdu pagerinant saulės elemento ilgalaikį stabilumą. Naftalentetrakarboksidiimidų monosluoksnių įtaka perovskito stabilumui buvo tiriama kambario temperatūroje, oro aplinkoje (santykinė drėgmė ≈40 %). Tyrimo metu nedengtas perovskito bandinys lyginamas su turinčiais ETM monosluoksnius.

3.5 lentelė. Perovskito su puslaidininkių monosluoksniais stabilumo palyginimas oro aplinkoje

Diena	Perovskitas	Perovskitas + 1	Perovskitas + 3	Perovskitas + 8	Perovskitas + 10
0					
3					
6					
9					
12					
15					

18					
21					
24					
26					

Iš 3.5 lentelėje pateiktų nuotraukų galima pastebėti, kad neapsaugotas perovskitas pradėjo degraduoti 3 dieną, o pilnas suirimas stebimas 15 eksperimento dieną (išsiskiria geltonos spalvos PbI_2). Gan ryškius perovskito suirimo požymius, tai pat galime pastebėti 3 dieną bandiniuose su puslaidininkių **1, 8, 10** monosluoksniu. Perovskito atsparumas drėgmei pagerėja, kai jo paviršius padengiamas puslaidininkiu **3** turinčiu apsauginį pentafluorfenil fragmentą ir ketvirtinę amonio grupę. Tuomet bandinio degradacija prasideda tik 21 dieną, o ryškūs perovskito suirimo požymiai matomi 26 dieną. Tikėtina, kad puslaidininkio struktūroje esantys fluoro atomai suformuoja hidrofobinį ETM monosluoksnį ir neleidžia vandens molekulėms prasiskverbti į perovskito paviršius, pagerindami jo atsparumą drėgmei.

Apibendrinant paviršiaus tyrimus pastebėta tendencija, kad stabilumo rezultatams, kaip ir vilgymo kampui bei perovskito fluorescencijos gesinimo intensyvumui, įtakos turi „inkarinio“ fragmento parinkimas. Bandiniai su puslaidininkiu **3**, kurio struktūroje yra prijungta „inkarinė“ amonio grupė ir apsauginis pentafluorfenil fragmentas, iš visų susintetintų ETM demonstruoja geriausią ilgalaikį stabilumą.

3.6. Susintetintų *n* tipo 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido puslaidininkių pritaikymas PSE

Laboratorijoje atlikus anksčiau aprašytus preliminarius fizikocheminių, terminių, optinių savybių bei stabilumo tyrimus buvo nustatyta, kad naftalentetrakarboksidiimidai **1, 3, 8, 10** gali būti panaudoti kaip elektronų transportinės medžiagos konstruojant PSE. Tolimesnis prietaisų konstravimas ir fotovoltinių charakteristikų tyrimai buvo atlikti „Helmholtz-Zentrum Berlin“ tyrimų centre, Vokietijoje. Invertuotos struktūros perovskitiniai saulės elementai buvo sukonstruoti naudojant *n* tipo puslaidininkius **1** ir **10**, pastarieji buvo formuojami tarp perovskito ir BCP sluoksnių. Pagamintų PSE fotovoltinės charakteristikos lyginamos su kontroliniu prietaisu be ETM sluoksnio ir su analogišku įrenginiu, turinčiu elektronus pernešantį C_{60} sluoksnį.

Perovskitiniuose saulės elementuose naftalentetrakarboksidiimidų **1** ir **10** monosluoksniai buvo formuojami sukamojo liejimo principu. Iš pateiktų rezultatų 3.6 lentelėje matyti, kad sukonstravus kontrolinį saulės elementą be elektronų pernešančio sluoksnio (ITO/ MeO-2PACz/ perovskitas/ BCP/ Cu) buvo pasiektas tik 5,36 % efektyvumas. Prietaise su *n* tipo puslaidininkio **1** arba **10** monosluoksniu stebimas saulės elemento našumo padidėjimas atitinkamai iki 9,83 % ir 12,14 %. Geriausią PCE demonstruoja diimidas **10** su ketvirtinės amonio druskos fragmentu ir di-*tert*-butilfenil grupe. Įrenginys su junginiu **1**, turinčiu piridino ir pentafluorfenil grupes, rodo žemą FF ir mažas V_{oc} bei J_{sc} vertes, jo maksimalus našumas nesiekia 10 %. Visgi PSE su naftalentetrakarboksidiimidų **1** ir **10** monosluoksniais efektyvumas nusileidžia C_{60} pagrindu pagaminto saulės elemento naudingumui (PCE 20,2 %).

3.6 lentelė. PSE fotovoltinės charakteristikos naudojant naftalentetrakarboksidiimidus **1** ir **10**

Perovskitinio saulės elemento sudėtis	Monosluoksnio formavimo metodas	V_{oc} , V	J_{sc} , mA/cm ²	FF, %	Našumas, %
ITO/ MeO-2PACz/ perovskitas/ BCP/ Cu	–	0,91	14,66	39,9	5,36
ITO/ MeO-2PACz/ perovskitas/ C_{60} / BCP/ Cu	–	1,14	22,2	80,5	20,2
ITO/ MeO-2PACz/ perovskitas/ETM 1 / BCP/ Cu	sukamojo liejimo principas (angl. <i>spin coating</i>). Gautas sluoksnis plautas švariu tirpikliu ir atkaitintas 100 °C temperatūroje	0,96	17,06	59,42	9,83
ITO/ MeO-2PACz/ perovskitas/ETM 10 / BCP/ Cu	sukamojo liejimo principas (angl. <i>spin coating</i>). Gautas sluoksnis plautas švariu tirpikliu ir atkaitintas 100 °C temperatūroje	0,93	20,02	64,8	12,14
ITO/ MeO-2PACz/ perovskitas/ ETM 10 / BCP/ Cu	Mirkymo metodas. Susiformavęs sluoksnis plautas švariu tirpikliu ir atkaitintas 100 °C temperatūroje	0,92	16,94	64,06	10,02
ITO/ MeO-2PACz/ perovskitas/ ETM 10 / BCP/ Cu	Mirkymo metodas. Susiformavęs sluoksnis atkaitintas 100 °C temperatūroje	0,93	17,75	64,73	10,07

Kadangi saulės elementas su puslaidininkio **10** monosluoksniu pademonstravo gan perspektyvų našumą, todėl buvo bandyta optimizuoti savitvarkio monosluoksnio formavimą ant perovskito paviršiaus. Vietoj sukamojo liejimo taikytas perovskito sluoksniu padengto substrato merkimas į tiriamo junginio **10** tirpalą bevandeniam chloroforme azoto atmosferoje. Susiformavęs monosluoksnis buvo praplaunamas švariu jį tirpdančiu tirpikliu bei atkaitinamas 100 °C temperatūroje. Antra partija PSE buvo paruošta naudojant tokią pačią metodiką tik praleidžiant plovimo žingsnį. Su tokiais būdais padengtais puslaidininkio **10** sluoksniais prietaisai demonstravo prastesnius šviesos konversijos efektyvumus atitinkamai 10,02 % ir 10,07 % lyginant su saulės elementu, kuriame ETM **10** monosluoksnis padengiamas sukamojo liejimo principu. Taip pat pastebėta, kad monosluoksnį formuojant mirkymo būdu galutiniams matavimų rezultatams mažai

įtakos turi praplovimas švairiu tirpikliu po ETM sluoksnio suformavimo. Iš gautų fotovoltinių charakteristikų matyti, kad saulės elementas su monosluoksniu gautu *spin coating* metodu demonstruoja 20 % didesnę efektyvumą nei analogiški įrenginiai sukonstruoti naudojant mirkymą.

Apibendrinant galima daryti išvadą, kad saulės elementai sukonstruoti su naftalentetrakarboksidiimidų **1** arba **10** monosluoksniais demonstruoja didesnę prietaiso efektyvumą nei kontrolinis įrenginys. Vis dėlto, susintetintų junginių gauti PSE našumo rezultatai nepasiekia C₆₀ pagrindu gauto prietaiso efektyvumo. Šiuo metu tyrinėjamos naftalentetrakarboksidiimido **3** ir **8** fotovoltinės charakteristikos perovskitiniuose saulės elementuose.

Išvados

- 1) *n* tipo naftalentetrakarboksidiimido puslaidininkiai buvo sėkmingai susintetinti panaudojant „one-pot“ metodiką. Darbo eigoje buvo rastos optimalios reakcijų vyksmo sąlygos ir labiausiai tinkamos gryninimo procedūros.
- 2) Sintetinant medžiagas **5** ir **13**, svarbu reakcijos mišinį veikti Et₃N baze. Naudojant bazę junginio **5** išeiga buvo padidinta apie du kartus.
- 3) Ištyrinėjus termines, optines ir elektrochemines savybes nustatyta, kad puslaidininkiai **1**, **3**, **8**, **10** gali funkcionuoti kaip elektronų transportinės medžiagos perovskitiniuose saulės elementuose, o diimidų **4**, **6**, **11** panaudojimas ribotas dėl prasto tirpumo organiniuose tirpikliuose.
- 4) Remiantis paviršiaus tyrimų rezultatais nustatyta, kad „inkarinės“ grupės parinkimas turi įtakos ryšio stiprumui tarp perovskito ir elektronų transportinės medžiagos:
 - tvirčiausias ryšys sudaromas su perovskito paviršiumi kai „inkaru“ naudojama ketvirtinė amonio grupė;
 - formuojant naftalentetrakarboksidiimidų monosluoksnį ant perovskito paviršiaus pentafluorfenil grupė, lyginant su di-*tert*-butilfenil fragmentu, pagerina suformuoto sluoksnio hidrofobiškumą ir kartu padidina perovskito atsparumą drėgmei.
- 5) Naudojant *n* tipo puslaidininkius **1** ir **10** buvo sukonstruoti perovskitiniai saulės elementai bei nustatytos fotovoltinės charakteristikos:
 - saulės elementai sukonstruoti su naftalentetrakarboksidiimidu **10** demonstruoja geresnį įrenginio našumą lyginant su prietaisu, neturinčiu ETM sluoksnio, tačiau saulės elemento našumas nusileidžia su C₆₀ pagaminto prietaiso efektyvumui;
 - rezultatai parodė, kad savitvarkiai monosluoksniai yra perspektyvi tyrimų sritis ir norint pasiekti efektyvesnę šviesos konversiją būtina optimizuoti ETM struktūrą ir PSE architektūrą.

Literatūros sąrašas

1. ELLABBAN, O., et al. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. 2014, vol. **39**, 748–764 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1016/j.rser.2014.07.113
2. STEINHAUSER, G., et al. Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts. *Science of the Total Environment* [interaktyvus]. 2014, 800–817 [žiūrėta 2020-03-21].doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.10.029
3. Tracking SDG7: The Energy Progress Report 2019 [žiūrėta 2020-03-21]. Prieiga per: https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/2019_Tracking_SDG7_Report.pdf
4. NREAL Transforming energy [žiūrėta 2020-03-21]. Prieiga per: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200311.pdf>
5. WANG, D., et al. Stability of perovskite solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* [interaktyvus]. 2016, vol. **147**, 255–275 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1016/j.solmat.2015.12.025
6. THANKAPPAN, A. and SABU, T. Perovskite Photovoltaics: Basic to Advanced Concepts and Implementation: Iš: SUNETH C. WATTHAGE, et al. *Evolution of Perovskite Solar Cells*. Academic Press: Cambridge, 2018, pp. 43–79. ISBN: 9780128129159
7. MA, Y., et al. Recent research developments of perovskite solar cells. *Chinese Journal of Chemistry* [interaktyvus]. 2014, vol. **32**(10), 957–963 [žiūrėta 2020-03-016]. doi: 10.1002/cjoc.201400435
8. IVO, B., GIOVANNI, et al. Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides. *The American Physical Society* [interaktyvus]. 2018, vol. **77**(23), 235214 [žiūrėta 2020-03-16]. doi: 10.1103/PhysRevB.77.235214
9. KALAISELVI, C. R., et al. Importance of halide perovskites for next generation solar cells – A review. *Materials Letters* [interaktyvus]. 2018, vol. **219**, 198–200 [žiūrėta 2020-03-16]. doi: 10.1016/j.matlet.2018.02.089
10. SUM, T. C., et al. Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics. *Energy Environmental Science* [interaktyvus]. 2014, vol. **8**, 2518–2534 [žiūrėta 2020-03-16]. doi: 10.1039/c4ee00673a
11. KIM, H., et al. Planar heterojunction organometal halide perovskite solar cells: roles of interfacial layers. *Energy Environmental Science* [interaktyvus]. 2016, vol. **9**, 12–30 [žiūrėta 2020-03-17]. doi: 10.1039/c5ee02194d
12. WANG, R., et al. A review of perovskites solar cell stability. *Advanced Functional Materials* [interaktyvus]. 2019, vol. **29**(47), 1808843 [žiūrėta 2020-03-17]. doi: 10.1002/adfm.201808843
13. LUO, D., et al. Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells. *Nature Reviews Materials* [interaktyvus]. 2020, vol. **5**, 44–60 [žiūrėta 2020-03-17]. doi:10.1038/s41578-019-0151-y
14. WANG, S., et al. Unveiling the Role of *t*BP-LiTFSI complexes in perovskite solar cells. *Journal of the American Chemical Society* [interaktyvus]. 2018, vol. **140**(48), 16720–16730 [žiūrėta 2020-03-18]. doi: 10.1021/jacs.8b09809
15. KASPARAVIČIUS, E., et al. Long-term stability of the oxidized hole-transporting materials used in perovskite solar cells. *Chemistry – A European Journal* [interaktyvus]. 2018, vol. **24**, pp. 9910–9918 [žiūrėta 2020-03-18]. doi: 10.1002/chem.201801441

16. MAGOMEDOV, A., 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 [žiūrėta 2020-03-18]. doi: 10.1039/c8tc02242a
17. VIVO, P., et al. Hole-transporting materials for printable perovskite solar cells. *Materials* [interaktyvus]. 2017, vol. **10**(9), 1087 [žiūrėta 2020-03-28]. doi: doi.org/10.3390/ma10091087
18. ZHENG, X., et al. Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3%-efficiency inverted perovskite solar cells. *Nature Energy* [interaktyvus]. 2020, vol. **5**(2), 1–10 [žiūrėta 2020-03-28]. doi: 10.1038/s41560-019-0538-4
19. SHAHIDUZZAMAN, M., et. al. Oblique electrostatic inkjet deposited TiO₂ electron transport layers for efficient planar perovskite solar cells. *Nature Research* [interaktyvus]. 2019, vol. **9**, 19494 [žiūrėta 2020-03-20]. doi: 10.1038/s41598-019-56164-w
20. ZHOU, Y., et al. To be higher and stronger—metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells. *Small* [interaktyvus]. 2019, vol. **16**(15), 1902579 [žiūrėta 2020-03-20]. doi: 10.1002/sml.201902579
21. JIANG, O., et al. Enhanced electron extraction using SnO₂ for high-efficiency planar-structure HC(NH₂)₂PbI₃-based perovskite solar cells. *Nature Energy* [interaktyvus]. 2017, vol. **2**, 16177 [žiūrėta 2020-03-20]. doi: 10.1038/nenergy.2016.177
22. LIAN, J., et al. Electron-transport materials in perovskite solar cells. *Small Methods* [interaktyvus]. 2018, vol. **2**(10), 1800082 [žiūrėta 2020-03-20]. doi: 10.1002/smt.201800082
23. FIRDAUS, M., et al. The architecture of the electron transport layer for a perovskite solar cell. *Journal of Materials Chemistry C* [interaktyvus]. 2018, vol. **6**(4), 682–712 [žiūrėta 2020-03-20]. doi: 10.1039/c7tc04649a
24. TAN, H., et al. Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation. *Science* [interaktyvus]. 2017, vol. **355**(6326), 722–726 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1126/science.aai9081
25. SUNBIN, R. A., et al. High efficiency low-temperature processed perovskite solar cells integrated with alkali metal doped ZnO electron transport layers. *ACS Energy Letters* [interaktyvus]. 2018, vol. **3**(6), 1241–1246. [žiūrėta 2020-03-20]. doi: 10.1021/acsenenergylett.8b00493
26. SUBBIAH, A. S., et al. Novel plasma-assisted low-temperature-processed SnO₂ thin films for efficient flexible perovskite photovoltaics. *ACS Energy Letters* [interaktyvus]. 2018, vol. **3**(7), 1482–1491 [žiūrėta 2020-03-20]. doi: 10.1021/acsenenergylett.8b00692
27. WANG, K., et al. Low-temperature and solution-processed amorphous WO_x as electron-selective layer for perovskite solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [interaktyvus]. 2015, vol. **6**, 755–759 [žiūrėta 2020-03-20]. doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b00010
28. Dong, Q., et al. Proceedings SPIE 9749. Iš: Oxide-based Materials and Devices VII. 2016, vol. **9749**, 97491 [žiūrėta 2020-03-20]. ISBN 9781628419849
29. LING, X., et al. Room-temperature processed Nb₂O₅ as the electron-transporting layer for efficient planar perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* [interaktyvus]. 2017, vol. **9**, 23181–23188 [žiūrėta 2020-03-20]. doi: 10.1021/acsaami.7b05113
30. LIU, J., et al. Low-temperature, solution processed metal sulfide as an electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2015, vol. **3**, 11750–11755 [žiūrėta 2020-03-20]. doi: 10.1039/c5ta01200g

31. WANG, L., et al. Low temperature solution processed planar heterojunction perovskite solar cells with a CdSe nanocrystal as an electron transport/extraction layer. *Journal of Materials Chemistry C* [interaktyvus]. 2014, vol. **2**, 9087–9090 [žiūrėta 2020-03-20]. doi: 10.1039/c4tc01875c
32. CHENG, Y., et al. Decomposition of organometal halide perovskite films on zinc oxide nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces* [interaktyvus]. 2015, vol. **7**, 19986–19993 [žiūrėta 2020-03-28]. doi: 10.1021/acsami.5b04695
33. JUNG, S. K., et al. Non-fullerene organic electron-transporting materials for perovskite solar cells. *ChemSusChem* [interaktyvus]. 2018, vol. **11**, 3882–3892 [žiūrėta 2020-03-19]. doi: 10.1002/cssc.201801908
34. PRATO, M. Fullerene chemistry for materials science applications *Journal of Materials* [interaktyvus]. 1997, vol. **7**(7), 1097–1109 [žiūrėta 2020-03-19]. doi: 10.1039/A700080D
35. JENG, J. Y., et al. CH₃NH₃PbI₃ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2013, vol. **25**(27), 3727–3732 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1002/adma.201301327
36. SUN, S., et al. The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells. *Energy & Environmental Science* [interaktyvus]. 2014, vol. **7**, 399–407 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1039/c3ee43161d
37. CHIANG, C. H., et al. Planar heterojunction perovskite/PC₇₁BM solar cells with enhanced open-circuit voltage via a (2/1)-step spin-coating process. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2014, vol. **2**, 15897 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1039/c4ta03674c
38. NIE, W., et al. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. *Science* [interaktyvus]. 2015, vol. **347**(6221), 522–525 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1126/science.aaa0472
39. BI, C., et al. Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells. *Nature communications* [interaktyvus]. 2015, vol. **6**, 7747 [žiūrėta 2020-03-21]. doi:10.1038/ncomms8747
40. HEO, J. H., et al. Hysteresis-less inverted CH₃NH₃PbI₃ planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency. *Energy & Environmental Science* [interaktyvus]. 2015, vol. **8**, 1602–1608 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1039/c5ee00120j
41. CHIANG, C. H., et al. The synergistic effect of H₂O and DMF towards stable and 20% efficiency inverted perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science* [interaktyvus]. 2017, vol. **10**, 808 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1039/c6ee03586h
42. HADAD, C., et al. Efficient microwave-assisted synthesis of PCBM methanofullerenes (C₆₀ and C₇₀). *European Journal of Organic Chemistry* [interaktyvus]. 2015, vol. **2015**(7), 1423–1427 [žiūrėta 2020-03-19]. doi: 10.1002/ejoc.201403563
43. WANG, Y. C., et al. Efficient and hysteresis-free perovskite solar cells based on a solution processable polar fullerene electron transport layer. *Advanced Energy Materials* [interaktyvus]. 2017, vol. **7**, 1701144 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1002/aenm.201701144
44. ZHANG, Q. H., et al. *Chemistry Letters* [interaktyvus]. 2017, vol. **46**, 101–103 [žiūrėta 2020-03-21].
45. ZHENG, L., et al. Methanofullerenes used as electron acceptors in polymer photovoltaic devices. *The Journal of Physical Chemistry B* [interaktyvus]. 2004, vol. **108**, 11921–11926 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1021/jp048890i

46. WU, F., et al. Efficient small-molecule non-fullerene electron transporting materials for high-performance inverted perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2018, vol. **6**, 4443–4448 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1039/C8TA00492G
47. DENG, L. L., et al. Fullerene-based materials for photovoltaic applications: toward efficient, hysteresis-free, and stable perovskite solar cells. *Advanced Electronic Materials* [interaktyvus]. 2017, vol. **4**(10), 1700435 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1002/aelm.201700435
48. JUNG, S. K., et al. Nonfullerene electron transporting material based on naphthalene diimide small molecule for highly stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 20%. *Advanced Electronic Materials* [interaktyvus]. 2018, vol. **28**, 1800346 [žiūrėta 2020-03-19]. doi: 10.1002/adfm.201800346
49. HEO, J. H., et al. Efficient and thermally stable inverted perovskite solar cells by introduction of non-fullerene electron transporting materials. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2017, vol. **5**, 20615 [žiūrėta 2020-03-19]. doi: 10.1039/c7ta06900f
50. SAID, A. A., et al. Recent progress in organic electron transport materials in inverted perovskite solar cells. *Small* [interaktyvus]. 2019, vol. **15**, 1900854 [žiūrėta 2020-03-19]. doi: 10.1002/sml.201900854
51. SAID, A. A., et al. NDI-based small molecules as electron transporting layers in solution-processed planar perovskite solar cells. *Journal of Solid State Chemistry* [interaktyvus]. 2019, vol. **270**, 51–57 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1016/j.jssc.2018.10.045
52. GEA, C., et al. Core-expanded naphthalenediimide derivatives as non-fullerene electron transport materials for inverted perovskite solar cells. *Organic electronic* [interaktyvus]. 2018, vol. **61**, 113–118 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1016/j.orgel.2018.06.049
53. SHAO, S., et al. N-type polymers as electron extraction layers in hybrid perovskite solar cells with improved ambient stability. *Journal of Materials A* [interaktyvus]. 2016, vol. **4**, 2419 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1039/c5ta10696f
54. HU, Y., et al. A class of electron-transporting vinylogous tetrathiafulvalenes constructed by the dimerization of core-expanded naphthalenediimides. *Organic Letters* [interaktyvus]. 2017, vol. **19**, 468–471 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1021/acs.orglett.6b03614
55. HU, Y., et al. Core-expanded naphthalene diimides fused with sulfur heterocycles and end-capped with electron-withdrawing groups for air-stable solution-processed n-channel organic thin film transistors. *Chemistry of Materials* [interaktyvus]. 2011, vol. **23**(5), 1204–1215 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1021/cm102850j
56. ZHANG, F., et al. Self-assembly, optical and electrical properties of perylene diimide dyes bearing unsymmetrical substituents at bay position. *Scientific Reports* [interaktyvus]. 2018, vol. **8**, 8208 [žiūrėta 2020-03-19]. doi: 10.1038/s41598-018-26502-5
57. KIM, S. S., et al. A perylene diimide-based non-fullerene acceptor as an electron transporting material for inverted perovskite solar cells. *RSC Advances* [interaktyvus]. , 2016, vol. **6**, 19923– [žiūrėta 2020-03-19]. doi: 10.1039/c5ra27620a
58. ZHANG, H., et al. New generation perovskite solar cells with solution-processed amino-substituted perylene diimide derivative as electron-transport layer. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2016, vol. **4**, 8724–8733 [žiūrėta 2020-03-19]. doi: 10.1039/c6ta03119f

59. CHENG, C., et al. Molecular engineering of ionic type perylenediimide dimer-based electron transport materials for efficient planar perovskite solar cells. *Materials Today Energy* [interaktyvus]. 2018, vol. **9**, 264–270 [žiūrėta 2020-03-20]. doi: 10.1016/j.mtener.2018.05.017
60. WANG, N., et al. Improving interfacial charge recombination in planar heterojunction perovskite photovoltaics with small molecule as electron transport layer. *Advanced Energy Materials* [interaktyvus]. 2017, vol. **7**(18), 1700522 [žiūrėta 2020-03-19]. doi: 10.1002/aenm.201700522
61. ZHAO, D., et al. Hexaazatrinaphthylene derivatives: efficient electron-transporting materials with tunable energy levels for inverted perovskite solar cells. *Angewandte Chemie* [interaktyvus]. 2016, vol. **128**, 9145–9149 [žiūrėta 2020-03-19]. doi: 10.1002/anie.201604399
62. GU, P. Y., et al. Pushing up the efficiency of planar perovskite solar cells to 18.2% with organic small molecules as the electron transport layer. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2017, vol. **5**, 7339–7344 [žiūrėta 2020-03-20]. doi: 10.1039/c7ta01764b
63. MA, L., et al. Temperature-dependent thermal decomposition pathway of organic–inorganic halide perovskite materials. *Chemistry of Materials* [interaktyvus]. 2019, vol. **31**, 8515–8522 [žiūrėta 2020-03-28]. doi: 10.1021/acs.chemmater.9b03190
64. CHOI, K., et al. A short review on interface engineering of perovskite solar cells: a self-assembled monolayer and its roles. *Solar RRL* [interaktyvus]. 2019, vol. **4**(2), 1900251 [žiūrėta 2020-03-19]. doi: 10.1002/solr.201900251
65. QIAO, R., et al. Self-assembly monolayers boosting organic–inorganic halide perovskite solar cell performance. *Journal of Materials Research* [interaktyvus]. 2018, vol. **33**(428), 387–400 [žiūrėta 2020-03-19]. doi: 10.1557/jmr.2017.477
66. Li, B., et al. Interfacial engineering by using self-assembled monolayer in mesoporous perovskite solar cell. *RSC Advances* [interaktyvus]. 2015, vol. **5**, 94290–94295 [žiūrėta 2020-03-28]. doi: 10.1039/C5RA17129F
67. MAGOMEDOV, A., et al. Self-assembled hole transporting monolayer for highly efficient perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials* [interaktyvus]. 2018, vol. **8**, 1801892 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1002/aenm.201801892
68. LI, L., et al. Self-assembled naphthalimide derivatives as an efficient and low-cost electron extraction layer for n-i-p perovskite solar cells. *Chem. Communication* [interaktyvus]. 2019, vol. **55**, 13239–13242 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1039/c9cc06345e
69. FASSL, P., et al. High performance planar perovskite solar cells by ZnO electron transport layer engineering. *Nano Energy* [interaktyvus]. 2017, vol. **39**, 400–408 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1016/j.nanoen.2017.07.013
70. WOJCIECHOWSKI, K., et al. Heterojunction modification for highly efficient organic-inorganic perovskite solar cells. *ACS Nano* [interaktyvus]. 2014, vol. **8**(12), 12701–12709 [žiūrėta 2020-03-21]. doi: 10.1021/nn505723h
71. CONNELLY, N. G., et al. Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry. *Chemical Reviews* [interaktyvus]. 1996, vol. **96**(2), 877–910 [žiūrėta 2020-02-08]. doi: 10.1021/cr940053x.
72. PAVLISHCHUK, V. V., et al. Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C. *Inorganica Chimica Acta* [interaktyvus]. 2000, vol. **298**(1), 97–102 [žiūrėta 2020-02-08]. doi: 10.1016/S0020-1693(99)00407-7.

73. REISS, H., et al. The absolute potential of the standard hydrogen electrode: a new estimate. *The Journal of Physical Chemistry* [interaktyvus]. 1985, vol. **89**(20), 4207–4213 [žiūrėta 2020-02-08]. doi: 10.1021/j100266a013
74. KAIWEN, L., et al. Electron acceptors with a truxene core and perylene diimide branches for organic solar cells: the effect of ring-fusion. *Frontiers in Chemistry* [interaktyvus]. 2018, vol. **6**, 328 [žiūrėta 2020-02-08]. doi: 10.3389/fchem.2018.00328.

Pranešimai konferencijose

1. Svirskaitė, L. M., Kasparavičius, E., Malinauskas, T. Synthesis and investigation of new organic semiconductors containing 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimide central fragment. Lithuania-Poland Workshop on Physics and Technology, Vilnius, rugsėjo 26–27 d., 2019. ISBN 978-609-95511-6-6, pp. 52;
2. Svirskaitė, L.M., Kasparavičius, E., Malinauskas, T. Elektronus transportuojančių medžiagų, turinčių 1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimido fragmentą, sintezė ir tyrimai. Respublikinės studentų mokslinės konferencijos „Chemija ir cheminė technologija 2019“, pranešimų medžiaga, Vilnius, gegužės 17 d., 2019. ISBN 978-609-07-0176-8, pp. 274;
3. Svirskaitė, L. M., Kasparavičius, E., Malinauskas, T. Synthesis and investigation of electron transporting organic semiconductors containing anchoring fragments. Open Readings, Vilnius, kovo 17–20 d., 2020. ISBN 978-609-07-0377-9, pp. 150.

Padėka

Nuoširdžiai dėkoju magistrantūros studijų darbo vadovui **doc. dr. T. Malinauskui** už perduotas žinias saulės elementų srityje, patarimus, idėjas, kantrybę ruošiant baigiamąjį darbą bei skatinimą dalyvauti mokslinėse konferencijose.

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

Dokt. E. Kasparavičiui už visapusišką pagalbą dirbant laboratorijoje ir nuoširdų palaikymą studijų metu.

Dr. Artiom Magomedov ir **dokt. M. Steponaičiui** už naudingus patarimus ir pagalbą.

Dr. G. Ragaitei už branduolių magnetinio rezonanso spektrus.

Dr. B. Barvainienei už atliktą puslaidininkių elementinę analizę.

Dr. J. Simokaitienei ir **dr. L. Pečiulytei** už atliktus termogravimetrinės analizės matavimus.

Dokt. Amran Al-Ashouri ir **prof. dr. Steve Albrecht** už atliktus perovskitinių saulės elementų fotovoltinių charakteristikų matavimus.