

Uniwersytet Śląski w Katowicach  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Instytut Chemii



**ROZPRAWA DOKTORSKA**

**Analiza wybranych właściwości  
 $\pi$ -skoniugowanych związków  
pod kątem możliwości ich wykorzystania  
w nieorganiczno-organicznym ogniwach  
fotowoltaicznych**

**mgr inż. Agnieszka Katarzyna Pająk**

**Promotor: prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak**

**Promotor: dr hab. Marek Lipiński, prof. IMIM PAN**

**Promotor pomocniczy: dr inż. Sonia Kotowicz**

Katowice 2024

***Pragnę złożyć serdeczne podziękowania***

***Pani prof. dr hab. inż. Ewie Schab-Balcerzak***

*za opiekę naukową, wszelakie wskazówki, bezcenne uwagi naukowe,  
niezastąpioną pomoc oraz cierpliwość i wyrozumiałość  
Szczególnie dziękuję Pani Profesor za możliwość rozwoju  
w trakcie realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej*



***Chciałabym również podziękować***

***Panu prof. IMIM PAN dr hab. Markowi Lipińskiemu***

*za możliwość realizacji części badań  
w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej*



***Serdecznie dziękuję***

***Pani dr inż. Soni Kotowicz***

*za wspólną pracę, wspieranie mnie i moich planów,  
nieocenioną pomoc i motywację do zgłębiania zagadnień naukowych*

*Pragnę wyrazić moją wdzięczność  
Panu prof. dr hab. Janowi Małeckiemu  
za przeprowadzenie badań obliczeniowych DFT*

*Dziękuję*

*Zespołowi Polimerów i Materiałów Funkcjonalnych  
(dawnemu zakładowi Chemii Polimerów)*

*Institutu Chemii  
Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach  
za wspólną pracę, pomoc i wsparcie*

*Dziękuję*

*Pracownikom Pracowni Inżynierii Materiałów Funkcjonalnych*

*Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych  
PAN w Zabrze  
za współpracę, pomoc i wsparcie*

*Dziękuję*

*Zespołowi Pana prof. Sauliusa Grigaleviciusa*

*Wydziału Technologii Chemicznej  
Politechniki w Kownie  
za syntezę związków wykorzystanych  
w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej*

*Pracę dedykuję Mojemu Tacie*



*Część badań przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej  
przeprowadzono w ramach*

*grantu OPUS 2018/31/B/ST8/03294*

*„Otrzymywanie i charakterystyka nowych materiałów  
do perowskitowych ogniw słonecznych”*



N A R O D O W E   C E N T R U M   N A U K I

## **SPIS TREŚCI**

<b>WYKAZ OZNACZEŃ I SKRÓTÓW</b> .....	<b>- 8 -</b>
<b>STRESZCZENIE</b> .....	<b>- 12 -</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>- 13 -</b>
<b>WPROWADZENIE</b> .....	<b>- 14 -</b>
<b>1. CEL I ZAKRES PRACY</b> .....	<b>- 17 -</b>
<b>2. CZĘŚĆ LITERATUROWA</b> .....	<b>- 19 -</b>
<b>2.1. Półprzewodniki organiczne</b> .....	<b>- 19 -</b>
<b>2.2. Związki <math>\pi</math>-sprężone dla urządzeń optoelektronicznych</b> .....	<b>- 21 -</b>
2.2.1. Naftalimidy i azometinoimidy .....	- 21 -
2.2.2. Azometiny .....	- 47 -
2.2.3. Oksetany .....	- 60 -
2.2.4. Pochodne fluorenu i karbazolu .....	- 65 -
<b>2.3. Ogniwa fotowoltaiczne</b> .....	<b>- 81 -</b>
<b>2.4. Perowskitowe ogniwa słoneczne</b> .....	<b>- 84 -</b>
2.4.1. Budowa perowskitowych ogniw słonecznych .....	- 84 -
2.4.2. Działanie perowskitowego ogniwa słonecznego .....	- 89 -
<b>3. CZĘŚĆ BADAWCZA</b> .....	<b>- 92 -</b>
<b>3.1. Azometinoimidy</b> .....	<b>- 96 -</b>
3.1.1. Synteza i charakterystyka strukturalna .....	- 96 -
3.1.2. Badania właściwości termicznych .....	- 99 -
3.1.3. Badania właściwości elektrochemicznych.....	- 101 -
3.1.4. Badania właściwości optycznych w zakresie UV-Vis .....	- 103 -
3.1.5.1. Przygotowanie ogniw PSCs .....	- 108 -
3.1.5.2. Zastosowanie azometinoimidów w perowskitowych ogniwach słonecznych .....	- 111 -
3.1.6. Podsumowanie.....	- 118 -
<b>3.2. Azometiny</b> .....	<b>- 120 -</b>
3.2.1. Synteza i charakterystyka strukturalna .....	- 120 -
3.2.2. Badania właściwości termicznych .....	- 124 -
3.2.3. Badania właściwości elektrochemicznych.....	- 128 -
3.2.4. Badania właściwości optycznych w zakresie UV-Vis .....	- 130 -
3.2.5. Zastosowanie azometin w perowskitowych ogniwach słonecznych .....	- 139 -
3.2.6. Podsumowanie.....	- 151 -
<b>3.3. Oksetany</b> .....	<b>- 154 -</b>

3.3.1. Synteza.....	- 154 -
3.3.2. Badania właściwości termicznych.....	- 156 -
3.3.3. Badania właściwości elektrochemicznych.....	- 158 -
3.3.4. Badania właściwości optycznych w zakresie UV-Vis.....	- 159 -
3.3.5. Zastosowanie oksetanów w perowskitowych ogniwach słonecznych.....	- 162 -
3.3.6. Podsumowanie.....	- 168 -
<b>3.4. Pochodne fluorenu i karbazolu .....</b>	<b>- 170 -</b>
3.4.1. Synteza.....	- 170 -
3.4.2. Badania właściwości termicznych.....	- 172 -
3.4.3. Badania właściwości elektrochemicznych.....	- 173 -
3.4.4. Badania właściwości optycznych w zakresie UV-Vis.....	- 175 -
3.4.5. Zastosowanie pochodnych fluorenu i karbazolu w perowskitowych ogniwach słonecznych.....	- 180 -
3.4.6. Podsumowanie.....	- 186 -
<b>4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....</b>	<b>- 188 -</b>
4.1. Metody eksperymentalne.....	- 188 -
4.2. Zastosowane odczynniki i rozpuszczalniki .....	- 190 -
4.3. Przygotowanie ogniw perowskitowych .....	- 191 -
4.3.1. Czyszczenie podłoża szklanych i otrzymywanie warstw TiO <sub>2</sub> .....	- 191 -
4.3.2. Przygotowanie warstwy perowskitu .....	- 192 -
4.3.3. Przygotowanie warstwy z badanego związku i nanoszenie przeciwelektrody..-	192 -
4.4. Przygotowanie cienkich warstw do badań optycznych.....	- 193 -
4.5. Obliczenia teoretyczne.....	- 193 -
4.6. Synteza i charakterystyka związków .....	- 193 -
4.6.1. Synteza i charakterystyka azometinoimidów (AZHNI i AZDNI) .....	- 193 -
4.6.2. Charakterystyka oksetanów ze strukturami karbazolu (OX).....	- 198 -
4.6.3. Charakterystyka pochodnych fluorenu i karbazolu (FL i KA).....	- 200 -
4.6.4. Synteza i charakterystyka diaminy tiofenowej (DAT) .....	- 201 -
4.6.5. Synteza i charakterystyka azometin niesymetrycznych (AZT).....	- 202 -
4.6.6. Synteza i charakterystyka azometin symetrycznych (AZDT).....	- 205 -
<b>5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI .....</b>	<b>- 208 -</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>- 214 -</b>
<b>SPIS RYSUNKÓW.....</b>	<b>- 227 -</b>
<b>SPIS TABEL.....</b>	<b>- 231 -</b>
<b>DOROBEK NAUKOWY .....</b>	<b>- 233 -</b>



## WYKAZ OZNACZEŃ I SKRÓTÓW

<b>AFM</b>	– mikroskopia sił atomowych (z ang. <i>atomic force microscopy</i> )
<b>AM</b>	– współczynnik masy powietrza (z ang. <i>air mass</i> )
<b>ANI</b>	– N-heksylo-3-amino-1,8-naftalimid
<b>AZ</b>	– azometyny
<b>BCP</b>	– 2,9-dimetylo-4,7-bifenylo-1,10-fenantrolina
<b>BePP2</b>	– bis(2-(2-hydroksyfenylo)-pirydino)beryl
<b>Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub></b>	– heksafluorofosforan tetrabutylamonu
<b>CB</b>	– pasmo przewodnictwa (z ang. <i>conduction band</i> )
<b>CBP</b>	– 4,4'-bis(N-karbazolilo)-1,1'-bifenyl
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	– chloroform deuterowany
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	– chloroform
<b>CuPc</b>	– ftalocyjanina miedzi (II)
<b>CV</b>	– woltamperometria cykliczna (z ang. <i>cyclic voltammetry</i> )
<b>DAT</b>	– 2,5-diaminotiofeno-3,4-ester dietylowy kwasu karboksylowego
<b>DMA</b>	– N,N-dimetyloacetamid
<b>DMF</b>	– N,N-dimetyloformamid
<b>DMSO</b>	– dimetylosulfotlenek
<b>DMSO-d<sub>6</sub></b>	– dimetylosulfotlenek deuterowany
<b>DSC</b>	– skaningowa różnicowa kalorymetria (z ang. <i>differential scanning calorimetry</i> )
<b>DSSC</b>	– barwnikowe ogniwo słoneczne (z ang. <i>dye sensitized solar cell</i> )
<b>DSVD</b>	– osadzanie próżniowe z dwóch źródeł (z ang. <i>dual-source vapor deposition</i> )
<b>DTG</b>	– krzywa różniczkowa termogravimetryczna
<b>EA</b>	– powinowactwo elektronowe (z ang. <i>electron affinities</i> ) [eV]
<b>E<sub>g</sub></b>	– przerwa energetyczna (z ang. <i>energy band gap</i> ) [eV]
<b>EIS</b>	– elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (z ang. <i>electrochemical impedance spectroscopy</i> )
<b>EML</b>	– warstwa emisyjna (z ang. <i>emissive layer</i> )
<b>ETL</b>	– warstwa transportująca elektrony (z ang. <i>electron transport layer</i> )
<b>ETM</b>	– materiał transportujący elektrony (z ang. <i>electron transport material</i> )

<b>E<sub>utl(onset)</sub></b>	– potencjał początku procesu utleniania [V]
<b>E<sub>red(onset)</sub></b>	– potencjał początku procesu redukcji [V]
<b>FTIR</b>	– spektroskopia w podczerwieni (z ang. <i>fourier transform infrared spectroscopy</i> )
<b>FTO</b>	– tlenek cyny domieszkowany fluorem (z ang. <i>fluorine doped tin oxide</i> )
<b>GC</b>	– elektroda węglowa
<b>HOMO</b>	– najwyższy obsadzony orbital molekularny (z ang. <i>highest occupied molecular orbital</i> ) [eV]
<b>HTL</b>	– warstwa transportująca dziury (z ang. <i>hole transport layer</i> )
<b>HTM</b>	– materiał transportujący dziury (z ang. <i>hole transport material</i> )
<b>IP</b>	– potencjał jonizacji (z ang. <i>ionization potential</i> ) [eV]
<b>IPCE</b>	– wydajność generowanych elektronów przez padające fotony (z ang. <i>incident photon-to-current efficiency</i> )
<b>ITO</b>	– tlenek cyny domieszkowany indem (z ang. <i>indium doped tin oxide</i> )
<b>KBr</b>	– bromek potasu
<b>LUMO</b>	– najniższy obsadzony orbital molekularny (z ang. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> ) [eV]
<b>NMP</b>	– N-metylopirolidon
<b>NMR</b>	– spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (z ang. <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> )
<b>NPB</b>	– N,N'-bis(naftalen-1-ylo)-N,N'-bis(fenilo)benzydyna
<b>OFET</b>	– organiczny tranzystor cienkowarstwowy (z ang. <i>organic thin-film transistor</i> )
<b>OLED</b>	– organiczna dioda elektroluminescencyjna (z ang. <i>organic light emitting diode</i> )
<b>OPV</b>	– organiczne ogniwo fotowoltaiczne (z ang. <i>organic photovoltaic cell</i> )
<b>PCBM</b>	– pochodna fulerenu C <sub>61</sub> podstawiona estrem butylowym kwasu masłowego
<b>PCE</b>	– sprawność konwersji energii (z ang. <i>power conversion efficiency</i> ) [%]
<b>PD</b>	– fotodioda (z ang. <i>photodiode</i> )
<b>PEDOT:PSS</b>	– poli-3,4-etylenodiotiofen:polistyren sulfonowany
<b>P3HT</b>	– poli(3-heksylotiofen-2,5-diył)
<b>P3OT</b>	– poli(3-oktylotiofeno-2,5-diył)

<b>PL</b>	– fotoluminescencja (z ang. <i>photoluminescence</i> )
<b>PSC</b>	– perowskitowe ogniwo słoneczne (z ang. <i>perovskite solar cell</i> )
<b>Pt</b>	– elektroda platynowa
<b>PTAA</b>	– poli(bis(4-fenylo)(2,4,6-trimetylofenylo)amina
<b>PTB7</b>	– poli[[4,8-bis[(2-etyloheksylo)oksy]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofeno-2,6-diylo][3-fluoro-2-[(2-etyloheksylo)karbonylo]tieno[3,4-b]tiofenodiy]]
<b>PV</b>	– fotowoltaika (z ang. <i>photovoltaics</i> )
<b>PVK</b>	– poli(N-wynylkarbazol)
<b>QDSC</b>	– ogniwo słoneczne wykorzystujące kropki kwantowe (z ang. <i>quantum dots solar cell</i> )
<b>SEM</b>	– skaningowa mikroskopia elektronowa (z ang. <i>scanning electron microscope</i> )
<b>STC</b>	– standardowe warunki oświetlenia (z ang. <i>standard test conditions</i> )
<b>TCO</b>	– elektroda przezroczysta (z ang. <i>transparent conductive oxide</i> )
<b>TGA</b>	– analiza termogravimetryczna (z ang. <i>thermogravimetric analysis</i> )
<b>T<sub>g</sub></b>	– temperatura zeszklenia (z ang. <i>glass transition temperature</i> ) [°C]
<b>T<sub>5%</sub></b>	– temperatura 5 % ubytku masy [°C]
<b>T<sub>t</sub></b>	– temperatura topnienia [°C]
<b>T<sub>k</sub></b>	– temperatura krystalizacji [°C]
<b>THF</b>	– tetrahydrofuran
<b>TFA</b>	– kwas trifluorooctowy
<b>TMS</b>	– tetrametylosilan
<b>TPA</b>	– trifenyloamina
<b>TPBi</b>	– 2,2',2''-(1,3,5-benzynotriylo)-tris(1-fenylo-1-H-benzimidazol)
<b>TPD</b>	– N,N-bis(3-metylofenylo)-N,N-difenylo-1,1-bifenylo-4,4-diamina
<b>TSI</b>	– stała słoneczna (z ang. <i>total solar irradiance</i> )
<b>UV-Vis</b>	– zakres nadfioletu i promieniowania widzialnego
<b>VASP</b>	– przetwarzanie z roztworu wspomagane parą (z ang. <i>vapour-assisted solution process</i> )
<b>VB</b>	– pasmo walencyjne (z ang. <i>valence band</i> )
<b>ε</b>	– stała dielektryczna (przenikalność elektryczna)
<b>Φ<sub>PL</sub></b>	– wydajność kwantowa [%]
<b>τ<sub>PL</sub></b>	– czas zaniku fluorescencji (z ang. <i>fluorescence decay time</i> ) [ns lub μs]

- $\lambda_{em}$  – długość fali w maksimum pasma emisji promieniowania UV-Vis [nm]
- $\lambda_{maks}$  – długość fali w maksimum pasma absorpcji promieniowania UV-Vis [nm]
- $\lambda_{wzb}$  – długość fali wzbudzenia [nm]
- $\varepsilon$  – molowy współczynnik absorpcji [ $dm^3/mol \cdot cm$ ]

## STRESZCZENIE

W ostatnich latach nastąpił ogromny postęp w zakresie syntezy organicznych związków elektroaktywnych, co przyczyniło się do komercyjnych ich zastosowań w różnych urządzeniach optoelektronicznych, takich jak: diody elektroluminescencyjne, tranzystory polowe, czy też ogniwa fotowoltaiczne barwnikowe i organiczne o heterozłączu objętościowym. Jednakże nadal prowadzone są intensywne prace ukierunkowane na otrzymanie materiałów organicznych o jak najkorzystniejszych właściwościach i umożliwiających jak najmniej skomplikowaną produkcję przemysłową urządzeń optoelektronicznych przy niskich kosztach.

Niniejsza rozprawa doktorska wpisuje się w obszar badań dotyczących opracowania przetwarzalnych z roztworu oraz stabilnych związków wykazujących zdolność do transportu ładunków dodatnich. W pracy omówiono wyniki badań wybranych właściwości czterech grupy związków, a mianowicie: (i) azometinoimidów, (ii) azometin, (iii) oksetanów ze strukturami karbazolu oraz (iv) związków zawierających jako rdzeń fluoren lub karbazol.

Celem pracy była analiza ich właściwości termicznych, absorpcyjnych w zakresie UV-Vis i fotoluminescencyjnych oraz elektrochemicznych, a także określenie zdolności do transportu ładunków dodatnich, którą weryfikowano w nieorganiczno-organicznym, czyli perowskitowym ogniwie fotowoltaicznym. Na podstawie termogramów TGA i DSC analizowano stabilność termiczną oraz badano zmiany temperatur podczas przemian fazowych badanych związków. Właściwości fotofizyczne badano na podstawie pomiarów absorpcji, emisji oraz wydajności kwantowej i czasów życia fluorescencji w roztworze z uwzględnieniem wpływu polarności rozpuszczalnika, i stężenia oraz w ciele stałym. Energie orbitali granicznych HOMO i LUMO oraz przerwy energii wzbronionych oszacowano z potencjałów utleniania i redukcji otrzymanych z pomiarów elektrochemicznych prowadzonych za pomocą voltamperometrii cyklicznej. Związki zastosowano jako warstwę organiczną w ogniwach o strukturze FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**związek**/Au, których parametry fotowoltaiczne (prąd zwarcia, napięcie obwodu otwartego, współczynnik wypełnienia i sprawność) wyznaczono z charakterystyk prądowo-napięciowych. Parametry fotowoltaiczne (PV) analizowano w odniesieniu do parametrów wytworzonych ogniw wzorcowych bez warstwy organicznej. Podjęto także próby wyjaśnienia wpływu zastosowanych związków na parametry PV konstruowanych ogniw z uwzględnieniem ich wpływu na zakres absorpcji UV-Vis, współczynnik chropowatości z pomiarów AFM i dla wybranych na intensywność PL oraz kąt zwilżania struktur FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**związek** w odniesieniu do struktur bez warstwy organicznej. Analizie poddano także wyznaczone energie HOMO badanych związków w stosunku do pasma walencyjnego perowskitu.

Najbardziej obiecujące jako półprzewodniki typu *p* dla urządzeń optoelektronicznych okazały się takie związki jak: azometina z centralną grupą trifenyloaminy, imina ze strukturą morfoliny oraz azometinoimid naftalenowy z jedną grupą trifenyloaminy, dla których stwierdzono wielokrotny wzrost sprawności ogniw w stosunku do ogniw wzorcowych. Azometinoimid z  $-C\equiv C-$  oraz oksetan z podstawnikami etylokarbazolowymi nie wykazywały elektroaktywności, ponieważ sprawności ogniw, w których zostały zastosowane były niższe lub na poziomie ogniw wzorcowego. Niektóre z badanych związków, tj. oksetan z naftalenowymi podstawnikami i oksetan z trifenyloaminą charakteryzowały się wysokimi wydajnościami kwantowymi fotoluminescencji w roztworze oraz były emisyjne w postaci warstwy, co może wskazywać na możliwość wykorzystania ich jako składników warstw aktywnych w diodach elektroluminescencyjnych.

## ABSTRACT

In recent years, there has been tremendous progress in the synthesis of organic electroactive compounds, which has contributed to their commercial applications in various optoelectronic devices, such as light-emitting diodes, field-effect transistors, or dye-sensitized and bulk-heterojunction solar cells. However, intensive work is still being carried out to obtain organic materials with the most favorable properties and enable the least complicated industrial production of optoelectronic devices at low costs.

This doctoral dissertation is a part of the research field and the development of solution-processable and stable compounds that can transport positive charges. The work discusses the studies' results of four groups compounds' selected properties, namely: (i) azomethinoimides, (ii) azomethines, (iii) oxetanes with carbazole structures, and (iv) compounds containing fluorene or carbazole as a core.

The work aimed to analyze their thermal, absorption properties in the UV-Vis range, photoluminescence, and electrochemical properties, as well as to determine the ability to transport positive charges, which was verified in inorganic-organic, i.e. perovskite solar cells. Thermal stability and temperature changes during phase transformations of the tested compounds were analyzed based on TGA and DSC thermograms. The photophysical properties were examined based on measurements of the solution's absorption, emission, quantum yield, and fluorescence lifetimes, considering the influence of the solvent polarity and concentration, as well as in a solid form. The energies of the HOMO and LUMO boundary orbitals and energy band gaps were estimated from the oxidation and reduction potentials obtained from electrochemical measurements carried out using cyclic voltammetry. The compounds were used as organic layer in cells with the FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**compound**/Au structure, whose photovoltaic parameters (short-circuit current, open circuit voltage, fill factor, and efficiency) were determined from the current-voltage characteristics. Photovoltaic (PV) parameters were analyzed in relation to the parameters of the produced reference cells without an organic layer. Attempts were also made to explain the impact of the used compounds on the PV parameters of the constructed cells, taking into account their impact on the UV-Vis absorption range, the roughness coefficient from AFM measurements, and for selected ones, the PL intensity and contact angle of FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**compound** to structures without an organic layer. The determined HOMO energies of the tested compounds concerning the perovskite valence band were also analyzed.

The most promising compounds as the *p*-type semiconductors for optoelectronic devices were: azomethine with a central triphenylamine group, imine with a morpholine structure, and naphthalene azomethinoimide with a triphenylamine group, for which a multiple increase in cell efficiency was found compared to the reference cells. The azomethinoimide with  $-C\equiv C-$  and oxetane with ethylcarbazole substituents did not show electroactivity because the efficiencies of the cells in which they were used were lower or at the level of the reference cell. Some of the tested compounds, i.e. oxetane with naphthalene substituents and oxetane with triphenylamine were characterized by high photoluminescence quantum yields in solution and were emissive in the form of a layer, which may indicate the possibility of using them as components of active layers in light-emitting diodes.

## **WPROWADZENIE**

XXI wiek to czas ogromnego rozwoju nowych, funkcjonalnych materiałów organicznych, o unikatowych właściwościach i potencjale aplikacyjnym jako elementów układów optoelektronicznych. Pomimo znacznego postępu, jaki dokonał się w ostatnich latach w tej dziedzinie, nadal napotyka się na wiele problemów związanych z przetwarzaniem półprzewodników organicznych oraz z efektywnością i stabilnością testowanych urządzeń. Dlatego też nieustannie poszukuje się nowych, stabilnych i przetwarzalnych materiałów opartych na związkach organicznych, jak również nowych rozwiązań dotyczących konstrukcji urządzeń optoelektronicznych, które mogłyby sprostać wciąż rosnącym wymaganiom. Zatem konieczne jest zrozumienie korelacji pomiędzy budową chemiczną materiałów półprzewodnikowych a ich właściwościami (termicznymi, elektrochemicznymi, optycznymi i elektrycznymi). Pogłębienie wiedzy w kwestii zależności pomiędzy budową chemiczną materiałów organicznych a wybranymi właściwościami istotnymi pod kątem aplikacyjnym pozwoli na otrzymanie związków organicznych o założonych właściwościach i udoskonalenie układów optoelektronicznych.

Zainteresowanie materiałami organicznymi i zjawiskami w nich zachodzącymi pod wpływem światła słonecznego sięga roku 1839, w którym to francuski fizyk Aleksander Edmund Becquerel odkrył efekt fotoelektryczny. Becquerel stwierdził, że napromieniowanie powierzchni odpowiedniego materiału światłem pozwala na uwalnianie elektronów z tego materiału, co dało początek nowej dziedzinie nauki — fotowoltaice [1-3]. Pierwszy uproszczony model ogniwa fotowoltaicznego skonstruował brytyjski fizyk William Grylls Adams ze swoim uczniem Richardem Evansem Dayem w 1877 roku. Ich eksperyment polegał na umieszczeniu pręta z selenu w szklanej rurce, na końcach tego pręta zamontowano platynowe elektrody, następnie tak przygotowany układ poddano ekspozycji na światło słoneczne. W ten sposób Adams i Day odkryli, iż impuls elektryczny można wytworzyć podczas naświetlania odpowiedniego materiału. Wszakże tak wykonany model uproszczonego ogniwa nie mógł przekształcić wystarczającej ilości energii słonecznej w energię elektryczną potrzebną do zasilania urządzeń elektrycznych, to jednak udowodniono, iż dobrze dobrany materiał w odpowiednim układzie jest zdolny do wytworzenia

energii elektrycznej bezpośrednio z promieniowania słonecznego [4]. W 1905 roku Albert Einstein wykazał, że światło to strumień cząstek (fotonów), w którym każda cząstka posiada określoną porcję energii (kwant energii). Foton padający na powierzchnię płytki metalu oddziałuje z elektronem tego metalu i przekazuje mu całą swoją energię. Gdy energia tego fotonu jest większa niż energia wiązania elektronu, to wtedy elektron zostaje wybity z powierzchni płytki i zachodzi zjawisko fotoelektryczne (zewnętrzne) [3]. W 1954 roku Daryl Chapin, Calvin Fuller i Gerald Pearson wykonali pierwsze nieorganiczne ogniwo fotowoltaiczne w laboratorium Bell Labs. Zaprezentowane ogniwo słoneczne potrafiło zasilić radio oraz zabawkę (wiatrak). Wykonane ogniwo osiągało sprawność na poziomie 6,00 % [3-5]. W latach 60. XX wieku skonstruowano nieorganiczne ogniwo słoneczne o sprawności powyżej 10,00 %, co zapoczątkowało produkcję krzemowych i selenowych ogniw słonecznych [6]. Aktualnie sprawność krzemowych ogniw wynosi około 22,00 % (w warunkach laboratoryjnych nawet powyżej 26,00 %) [7]. Pomimo rozwoju i komercjalizacji tego typu ogniw, technologia ich wytwarzania jest nadal droga i energochłonna. Ogniwa krzemowe stanowią tylko 12,8 % światowej produkcji energii (ostatnia aktualizacja danych 06.12.2022 r.) [8]. Alternatywą jak i możliwością poszerzenia zastosowań dla krzemu mogą być ogniwa na bazie organicznych materiałów przewodzących. Już na początku XX wieku badano fotoprzewodnictwo kryształów antracenu, jednak dopiero w latach 70. zaobserwowanie przewodnictwa elektrycznego w domieszkowanym poliacetylenie spowodowało początek rewolucji półprzewodników organicznych w elektronice dotychczas zdominowanej przez nieorganiczne półprzewodniki (głównie przez krzem i german) [9-11]. W latach 80. Tang i współpracownicy wykonali pierwszą działającą diodę elektroluminescencyjną (OLED) oraz ogniwo fotowoltaiczne (OPV) oparte na półprzewodnikach organicznych [12, 13]. Współcześnie implementuje się półprzewodniki organiczne w organicznych tranzystorach cienkowarstwowych (OFETs), fotodiodach (PDs), organicznych diodach elektroluminescencyjnych oraz w organicznych ogniwach fotowoltaicznych [14-19]. Urządzenia oparte na związkach organicznych charakteryzują się niższymi kosztami produkcji oraz wymagają mniej skomplikowanych technologii otrzymywania w porównaniu do tradycyjnych rozwiązań na bazie krzemu. W przypadku materiałów organicznych istnieje możliwość nanoszenia warstw na elastyczne podłoże/a oraz ogniwa



z warstwami ograniczonymi wykonywane są w dużo niższych temperaturach [16, 20, 21].

Obecnie obserwuje się intensywną tendencję prowadzenia badań w kierunku poszukiwania nowej generacji przetwarzalnych półprzewodników organicznych o zdolności transportu ładunków dodatnich dla zastosowań jako stały elektrolit w ogniwach barwnikowych (DSSCs) oraz w perowskitowych ogniwach słonecznych (PSCs). W opracowaniu materiałów transportujących ładunki kluczowe i konieczne jest zrozumienie korelacji pomiędzy budową chemiczną a ich właściwościami istotnymi pod względem aplikacyjnym. Dlatego też niniejsza praca doktorska jest poświęcona temu zagadnieniu badawczemu. Uzyskane wyniki z przeprowadzonych badań pozwolą na sformułowanie pewnych ogólnych zależności, które mogą być pomocne przy projektowaniu nowych półprzewodników o konkretnych właściwościach. Otrzymane rezultaty w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej mają charakter poznawczy, przyczyniają się do znacznego rozszerzania wiedzy dotyczącej wybranych grup związków oraz prowadzą do otrzymania nowych materiałów dla potencjalnego zastosowania w optoelektronice.

## 1. CEL I ZAKRES PRACY

Celem rozprawy doktorskiej jest analiza wybranych właściwości fizykochemicznych związków małowcząsteczkowych zawierających wiązania  $\pi$ -sprężone oraz określenie wpływu elementów strukturalnych na ich właściwości decydujące o możliwościach ich zastosowania, jako półprzewodników organicznych posiadających zdolność transportu ładunków dodatnich, którą weryfikowano w nieorganiczno-organicznych ogniwach słonecznych. Obiektem badań są cztery grupy związków, a mianowicie: (i) azometinoimidy, (ii) azometiny, (iii) oksetany ze strukturami karbazolu oraz (iv) związki posiadające jako rdzeń fluoren lub karbazol.

Zakres pracy obejmował:

- ❖ syntezę zaprojektowanych azometin i azometinoimidów oraz potwierdzenie ich budowy chemicznej za pomocą powszechnie stosowanych metod spektroskopowych ( $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR, FTIR) oraz analizy elementarnej,
- ❖ przeprowadzenie wybranych badań — rozpuszczalności oraz (i) właściwości optycznych (absorpcyjnych i emisyjnych) w zakresie UV-Vis w roztworze oraz w ciele stałym, (ii) elektrochemicznych z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej (CV) i (iii) termicznych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), i analizy termogravimetrycznej (TGA) syntezowanych azometin i azometinoimidów oraz przeprowadzenia badań związków syntezowanych w grupie prof. Sauliusa Grigaleviciusa w ramach współpracy,
- ❖ dobór warunków eksperymentalnych przygotowania ogniw perowskitowych, m.in. dobór rozpuszczalnika, przygotowanie substratów oraz wyznaczenie parametrów fotowoltaicznych ogniw z pomiaru charakterystyk prądowo-napięciowych (I-U),
- ❖ badania powierzchni przygotowanych warstw perowskitu bez i z warstwą HTM (otrzymaną z wybranych związków) za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM),
- ❖ przeprowadzenie badań optycznych w zakresie UV-Vis wybranych warstw perowskitu pokrytych warstwą HTM,

- ❖ konstrukcje i wyznaczenie parametrów PV ogniwo zawierających warstwy z otrzymanych związków różniących się ilością bis-(trifluorometanosulfonylo)imidu litu (Li-TFSI).

Niniejsza praca była realizowana w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach oraz w Laboratorium Fotowoltaicznym w Kozach Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN. Ponadto, w ramach pobytów naukowych oraz zatrudnienia w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN przeprowadzono badania z wykorzystaniem technik mikroskopowych AFM i SEM oraz kąta zwilżania.

## 2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

### *2.1. Półprzewodniki organiczne*

Półprzewodniki organiczne można podzielić na polimery i związki małowcząsteczkowe. Ich wspólną cechą jest układ naprzemiennych wiązań podwójnych i pojedynczych (wiązania  $\pi$ -sprzężone), który umożliwia powstanie swobodnych nośników ładunku. W budowie chemicznej związków małowcząsteczkowych posiadających wiązania  $\pi$ -sprzężone wyróżnia się: (i) naprzemienne wiązania wielokrotne, (ii) pierścień/nie heterocykliczny/e, (iii) pierścień/nie aromatyczny/ne oraz (iv) struktury mieszane. Ponadto, obecność wiązań wodorowych może również przyczynić się do wykazywania właściwości przewodzących przez dany związek małowcząsteczkowy [22-24].

Wiązanie  $\sigma$  w wiązaniu podwójnym węgiel — węgiel powstaje w wyniku hybrydyzacji trygonalnej (uśrednienia jednego orbitalu typu s i dwóch orbitali typu p). Wiązanie  $\sigma$  jest trwalsze niż wiązanie  $\pi$ , tworzy szkielet cząsteczki. Z kolei, wiązanie  $\pi$  w wiązaniu C=C tworzy się poprzez boczne nakładanie się niezhybrydowanych orbitali atomowych typu  $p_z$  dwóch sąsiednich atomów węgla (powstanie dwóch orbitali molekularnych typu  $\pi$ ). W rezultacie czego powstaje orbital molekularny wiążący  $\pi$  i antywiązący  $\pi^*$ . Orbital molekularny o mniejszej energii, czyli orbital wiążący  $\pi$  określany jest poziomem HOMO (najwyższy obsadzony orbital molekularny), natomiast orbital molekularny o większej energii antywiązący  $\pi^*$  poziomem LUMO (najniższy obsadzony orbital molekularny) [25, 26]. W związkach organicznych poziomy HOMO i LUMO uważane są za odpowiedniki pasma walencyjnego (VB) oraz pasma przewodnictwa (CB) występującego w związkach nieorganicznych. Różnica pomiędzy położeniem poziomu HOMO i LUMO również nazywana jest przerwą energetyczną ( $E_g$ ), tak jak w przypadku odległości pomiędzy pasmem walencyjnym i przewodnictwa. W przypadku materiałów, w których pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa pokrywają się ze sobą lub gdy ich pasmo przewodnictwa może być tylko częściowo wypełnione, to taki materiał uznaje się za przewodnik. Poprzez szerokość przerwy energetycznej można stwierdzić, czy badany materiał jest półprzewodnikiem, czy izolatorem. Materiał jest półprzewodnikiem, gdy zaadsorbowany kwant promieniowania o energii równej lub większej niż przerwa energetyczna pozwala

na przeniesienie elektronu/ów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Natomiast gdy szerokość  $E_g$  jest zbyt duża, aby elektron mógł zostać przeniesiony, to analizowany materiał jest izolatorem [25, 27, 28].

Zwiększając ilość wiązań  $\pi$ -sprzężonych w związku organicznym, poprawia się warunki do transportu nośników ładunku. Aby uzyskać w nich zwiększenie przewodnictwa, stosuje się domieszkowanie, czyli wprowadzanie nadmiarowych nośników ładunku. Ze względu na charakter procesu domieszkowania wyróżnia się *p*-domieszkowanie (częściowe utlenianie cząsteczki) oraz *n*-domieszkowanie (częściową redukcję cząsteczki), które prowadzą do wytworzenia w cząsteczce jonorodników. Domieszkowanie związku organicznego można wykonać poprzez: (i) reakcję chemiczną (z przeniesieniem ładunku), (ii) reakcję elektrochemiczną (z przeniesieniem ładunku i wbudowaniem przeciwjonu), (iii) reakcję kwasowo-zasadową, (iv) międzyfazowe wstrzykiwanie ładunku do pasma  $\pi$  lub pasma  $\pi^*$  oraz (v) fotochemiczne domieszkowanie [29-31].

W zależności od rodzaju transportowanego ładunku wyróżnia się: (i) półprzewodniki przewodzące dziury (typu *p*), (ii) półprzewodniki przewodzące elektrony (typu *n*) oraz (iii) półprzewodniki ambipolarne (typu *p-n*). W przypadku półprzewodników typu *p* reakcja utleniania zachodzi łatwo, następuje usunięcie elektronów z pasma walencyjnego (są donorami elektronów), a tym samym występuje w nich duże nagromadzenie dziur. Za to półprzewodniki typu *n* łatwo ulegają reakcji redukcji, powodując pojawienie się w paśmie przewodnictwa elektronów (są akceptorami elektronów), zatem występuje w nich duża koncentracja elektronów. Półprzewodniki typu *p-n* wykazują jednocześnie właściwości donorowe, jaki i akceptorowe [28].

Związki małowczątkowe  $\pi$ -skoniungowane będące półprzewodnikami organicznymi, charakteryzujące się dobrą przetwarzalnością oraz wysoką stabilnością termiczną, o odpowiednich poziomach energetycznych HOMO i LUMO, a także wykazujące odpowiednią wartość szerokości przerwy energetycznej mogą być początkiem otrzymywania niedrogich, stabilnych oraz o wysokiej sprawności urządzeń optoelektronicznych.

## ***2.2. Związki $\pi$ -sprzężone dla urządzeń optoelektronicznych***

Tematem rozprawy doktorskiej jest analiza wybranych właściwości związków małowymiarowych z wiązaniami  $\pi$ -sprzężonymi oraz zastosowanie wybranych związków jako potencjalnych półprzewodników organicznych posiadających zdolność do transportu ładunków dodatnich w ogniwach perowskitowych. Przedmiotem badań są azometinoimidy, azometiny, oksetany ze strukturami karbazolu oraz związki posiadające jako rdzeń fluoren lub karbazol. Pierwsza część przeglądu literaturowego została poświęcona powyżej wymienionym grupom związków.

### ***2.2.1. Naftalimidy i azometinoimidy***

Spśród struktur chemicznych z pierścieniami imidowymi wyróżnia się związki o budowie niesymetrycznej (imidy) oraz symetrycznej (diimidy). Związki organiczne zawierające pierścienie imidowe można otrzymać z bezwodników ftalowych, naftalenowych oraz perylenowych (struktury sześć- i pięciocłonowe). Ich właściwości można dostosowywać poprzez zmianę podstawnika przy atomie azotu lub poprzez modyfikację pierścienia naftalenowego, lub perylenowego. Struktury te są często stosowane jako akceptory w organicznej elektronice (półprzewodniki typu  $n$ ) [32-34].

Układ 1,8-naftalimidu wykazuje szerokie spektrum unikatowych właściwości fizykochemicznych, dzięki którym pochodne tego układu mogą być wykorzystywane od obrazowania komórkowego po organiczną elektronikę [34-39]. Tak różnorodna aplikacyjność spowodowana jest przede wszystkim strukturą aromatyczną imidu, która skutkuje: (i) wysoką stabilnością termiczną i oksydacyjną, (ii) dużym powinowactwem elektronowym, (iii) dobrą ruchliwością nośników ładunku, (iv) zdolnością do absorpcji i emisji w zakresie widzialnym oraz również (v) zdolnością do interakcji z nicią DNA [34, 40-42]. Ponadto, wprowadzając do struktury 1,8-naftalimidu podstawnik donorowy, można otrzymać związki z dominującym transportem dziur [43, 44]. W organicznej elektronice pochodne naftalimidu są stosowane w diodach elektroluminescencyjnych, ogniwach fotowoltaicznych i tranzystorach polowych [41, 45-48].

Według doniesień literaturowych pochodne naftalimidów zastosowano również w perowskitowych ogniwach słonecznych: (i) jako materiał typu ETM, (ii) dodatek do perowskitu poprawiający jego stabilność, (iii) w celu pasywacji powierzchni perowskitu, (iv) jako samoorganizującą się monowarstwę (modyfikacja powierzchni ITO) oraz (v) dodatek do polistyrenu w celu poprawy stabilności działania ogniwa oraz ochrony przed zniszczeniem ogniwa spowodowanym nadmiernym promieniowaniem UV [49-58].

W publikacjach H. Donga i innych oraz M. Poddara i innych opisano fuleren funkcjonalizowany naftalimidem jako materiał ETM w perowskitowym ogniwie słonecznym o konfiguracji odwróconej FTO/NiOx/perowskit/**PC<sub>61</sub>BNI**(ETM)/Au (PCE = 10,78 %, dla porównania PC<sub>61</sub>BM PCE = 15,87 %). Analizowano wpływ zastąpienia grupy metylowej (PC<sub>61</sub>BM) alkilem podstawionym z ugrupowaniem naftalimidu (**PC<sub>61</sub>BNI**) w akceptorze na właściwości optyczne, elektrochemiczne i fotowoltaiczne. Związek **PC<sub>61</sub>BNI** wykazał zbliżone właściwości absorpcyjne do właściwości związku PC<sub>61</sub>BM. Oszacowana energia LUMO **PC<sub>61</sub>BNI** wynosiła -3,75 eV (dla porównania -3,91 eV dla PC<sub>61</sub>BM) [49, 50].

C. Deng i współpracownicy opracowali pochodną naftalimidu z łańcuchami bocznymi estru kwasu fosfonowego jako materiał ETM w odwróconym ogniwie PSC o strukturze ITO/HTL/MAPbI<sub>3</sub>/**związek**/C<sub>60</sub>/BCP/Ag (PCE = 18,25 %). Zastosowanie takiej struktury związku pozwoliło na zmniejszenie gęstości pułapek oraz ułatwienie zdolności do transportu elektronów w ogniwie (poprawiono morfologię powierzchni warstwy perowskitu) [51].

H. I. Kim i inni zaprojektowali związek z ugrupowaniem naftalimidu zawierający podstawnik dicyjanotiofenowy. Aplikacja tego związku w odwróconym perowskitowym ogniwie słonecznym ITO/HTL/MAPbI<sub>3</sub>/**związek**/Ag (PCE = 17,00 %) przyczyniła się do poprawy zdolności ekstrakcji elektronów oraz wytworzenia hydrofobowej warstwy, a także urządzenia elastyczne z pochodną naftalimidu charakteryzowały się lepszą stabilnością mechaniczną niż urządzenia oparte na PCBM (urządzenia poddano 500 cyklom gięcia) [52].

R. F. Moral i współpracownicy zastosowali połączenie N-(2-aminoetylo)naftalimidu z kwasem sulfanylopropanowym, aby poprawić długoterminową stabilność pracy ogniw poprzez pasywację perowskitu. Obecność kwasu spowodowała protonowanie pierwszorzędowej aminy, a tym samym

ułatwiła interakcje ze strukturą perowskitu. Skonstruowano urządzenia o strukturze FTO/SnO<sub>2</sub>/KCl/CsFAMA/spiro-MeOTAD/Au. Po 500 godzinach ekspozycji na warunki otoczenia ogniwa z opracowaną mieszaniną zachowały około 90 % swojej początkowej sprawności konwersji energii (dla porównania ogniwa bez dodatku mieszaniny około 58 %) [55].

W pracy T. Wu i innych przedstawiono dwie pochodne naftalimidu z podstawnikiem 4-fluorofenylovym lub 4-jodofenylovym w pozycji C-4 (połączenie za pomocą mostka tlenowego ze strukturą naftalimidu) w celu skutecznej pasywacji powierzchni warstwy perowskitu. Obliczenia teoretyczne dla otrzymanych struktur wykazały, iż pochodna zawierająca atom jodu charakteryzowała się większą wartością energii wiązania z perowskitem niż pochodna z atomem fluoru. Cząsteczki tych dwóch związków wykazywały tendencję do tworzenia międzyfazowej elektrycznej warstwy dipolowej na powierzchni warstwy perowskitu, co spowodowało znaczną poprawę międzyfazowej iniekcji nośników ładunku, a także przyczyniło się do niskiej wartości nieradiacyjnej rekombinacji w ogniwie PSC [56].

S. O. Furer i inni opracowali serię pochodnych naftalimidów (o oznaczeniu **SAM**) oraz zbadali możliwość aplikacyjną tych związków do dostrojenia właściwości ITO w zastosowaniach fotowoltaicznych, m.in. w perowskitowych ogniwach słonecznych (ITO/**SAM**/perowskit/HTM/Au). Zastosowanie pochodnych powodowało zwiększenie hydrofobowości i zmniejszenie wartości pracy wyjścia ITO. Przedstawione rozwiązanie poprawiło stabilność termiczną przygotowanych urządzeń (urządzenia poddano testom temperaturowym, m.in. przechowywano je w piecu w temperaturze 85 °C przez 1000 godzin i następnie zmierzono parametry PV) [57].

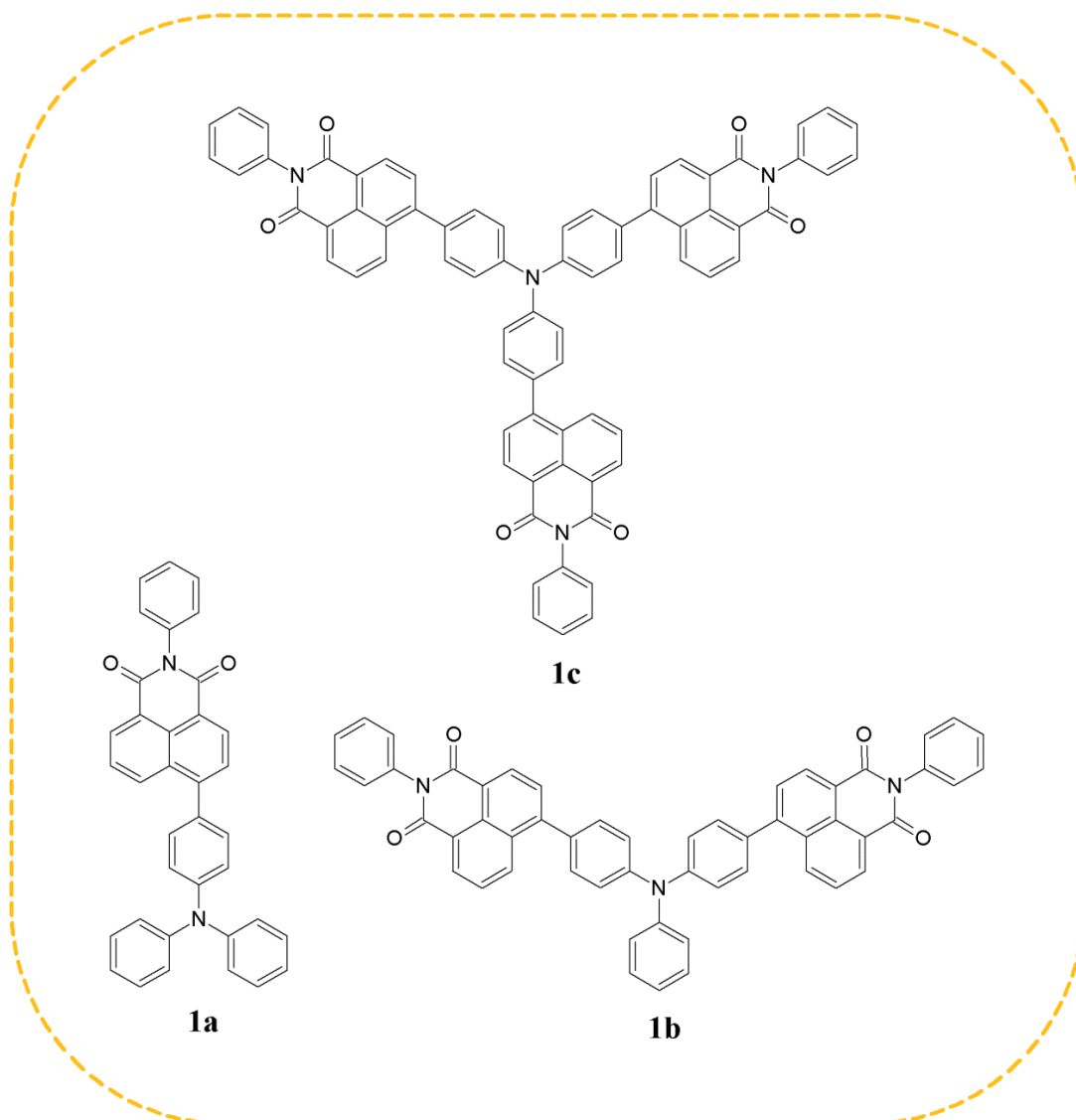
A. Gheno i współpracownicy opisali tetrazynę z ugrupowaniem naftalimidowym jako środek chroniący przed promieniowaniem UV oraz stabilizujący działanie ogniwa PSC. Po 3 godzinach ekspozycji na światło słoneczne z symulatora, wartość PCE wykonanych urządzeń o strukturze FTO/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-mp/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/spiro-MeOTAD/Au (z folią polistyrenową z dodatkiem tetrazyny na kwarcu — ochrona przed nadmiernym promieniowaniem UV) spadła do 40 % wartości początkowej PCE. Z kolei, PCE dla ogniwa o tej samej strukturze bez ochrony przed UV spadła do 30 % wartości początkowej [58].



Podsumowując, duże powinowactwo elektronowe, dobra ruchliwość nośników ładunku oraz dobra stabilność termiczna pochodnych naftalimidów pozwoliły na otrzymanie nowych materiałów o możliwości zaimplementowania w perowskitowych ogniwach słonecznych. Analizując kolejne pozycje literaturowe podczas przygotowywania tej części rozprawy doktorskiej zaobserwowano brak prac naukowych na temat naftalimidów zastosowanych w PSCs jako materiały HTM, mimo, iż istnieje możliwość wprowadzenia do struktury naftalimidu podstawnika/ów donorowego/ych, co spowodowałoby otrzymanie związków z dominującym transportem dziur. Dlatego też podjęto badania w tym zakresie w ramach niniejszej rozprawy.

Ze względu na szerokie spektrum zastosowań naftalimidów w dalszej części przeglądu zostaną przybliżone właściwości fizykochemiczne pochodnych 1,8-naftalimidów podobnych strukturalnie do związków badanych w niniejszej pracy doktorskiej. Przegląd dotyczy 1,8-naftalimidów różniących się rodzajem podstawnika przy atomie azotu w pierścieniu imidowym oraz rodzajem podstawnika w pozycji C-3 lub C-4 w części naftalenowej cząsteczki.

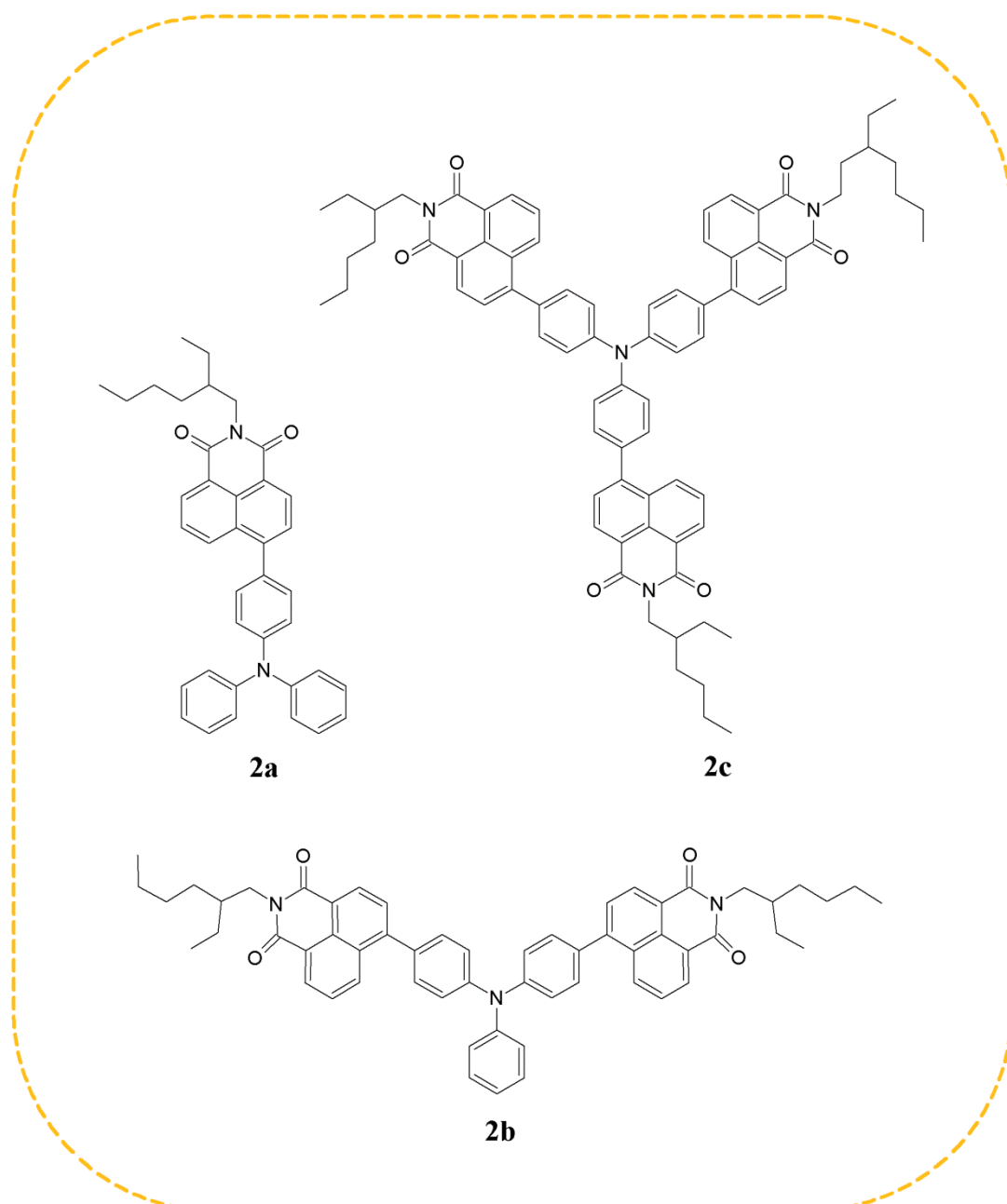
R. Arunchai i współpracownicy opisali trzy pochodne 1,8-naftalimidu z grupą fenyłową przy atomie azotu oraz podstawnikiem trifenyloaminowym w pozycji C-4 (związki **1a** – **1c**, rysunek 1). Badania optyczne wykonano w roztworze chloroformu oraz w cienkiej warstwie. Dla wszystkich związków w roztworze zaobserwowano po dwa pasma absorpcji. Pierwsze pasmo z  $\lambda_{\text{maks}}$  w zakresie od 312 (**1a**) do 326 nm (**1c**) przypisuje się charakterystycznemu przejściu  $\pi - \pi^*$ , drugie od 430 (**1c**) do 433 nm (**1a**) transferowi ładunku między naftalimidem/ami a trifenyloaminą. Dla cienkiej warstwy również zauważono dwa pasma absorpcji, pierwsze z  $\lambda_{\text{maks}}$  od 316 (**1a**) do 336 nm (**1c**), drugie pasmo z  $\lambda_{\text{maks}}$  od 435 (**1a** i **1b**) do 437 nm (**1c**). W przypadku emisji dostrzeżono jedno pasmo w obu mediach, w roztworze z  $\lambda_{\text{maks}}$  w zakresie od 564 (**1c**) do 599 nm (**1a**) oraz w cienkiej warstwie z  $\lambda_{\text{maks}}$  w zakresie od 550 (**1c**) do 555 nm (**1a**). Najwyższą wydajność kwantową PL odnotowano dla związku **1c** z trzema ugrupowaniami naftalimidu ( $\Phi_{\text{PL}} = 55,00\%$ ) w  $\text{CHCl}_3$ . Opisywane związki cechowały się wysoką stabilnością termiczną. Temperatury 10 % ubytku masy mieściły się w zakresie 398 – 527 °C (**1a** i **1c**).



**Rysunek 1.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [41, 59].

Dla związku **1b** i **1c** zarejestrowano temperaturę zeszklenia w 254 °C. Energie HOMO **1a** – **1c** były zbliżone (-5,25 – -5,21 eV), jak również energie LUMO (-2,73 – -2,71 eV). Skonstruowano urządzenia ITO/PEDOT:PSS/**1c**/LiF/Al, ITO/PEDOT:PSS/**1c**/BCP/LiF/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/CBP:**1**/BCP/LiF/Al. Dla urządzenia ITO/PEDOT:PSS/**1c**/LiF/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/**1c**/BCP/LiF/Al odnotowano maksimum pasma emisji elektroluminescencji przy 586 nm, natomiast dla urządzeń ITO/PEDOT:PSS/CBP:**1**/BCP/LiF/Al w zakresie od 530 (dla **1a**, maksymalna luminancja 10404 cd/m<sup>2</sup>) do 533 nm (dla **1c**) [41, 59].

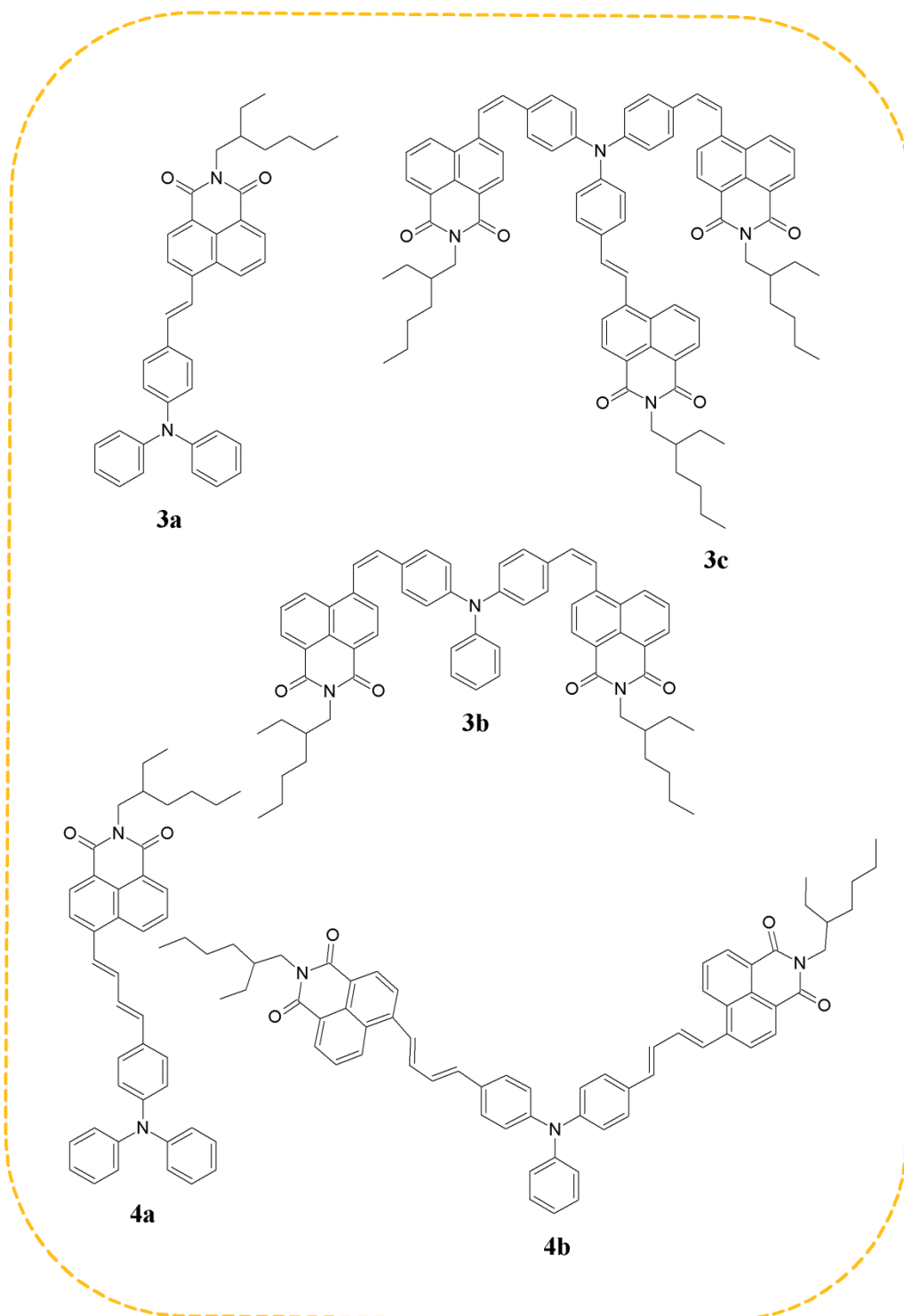
D. Gudeika i inni opublikowali również pochodne 1,8-naftalimidu z grupą alkilową — 2-etyloheksylową przy atomie azotu w pierścieniu imidowym i podstawnikiem trifeniloaminowym w pozycji C-4 (związki **2a** – **2c**, rysunek 2).



**Rysunek 2.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [60, 61].

Związki **2a** – **2c** wykazywały temperatury 5 % ubytku masy w zakresie 437 – 483 °C (**2a** i **2c**). IP dla stałych próbek otrzymanych związków wyznaczono od -6,01 (**2c**) do -5,79 eV (**2a**). Ponadto, zarejestrowano największą ruchliwość dziur dla związku **2b** ( $4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [60, 61].

W następnej pracy D. Gudeika i współpracownicy opisali analogiczne związki do serii **2**, różniące się sposobem połączenia układu 1,8-naftalimidu z podstawnikiem trifenyloaminowym (związki **3a** – **3c**, rysunek 3).



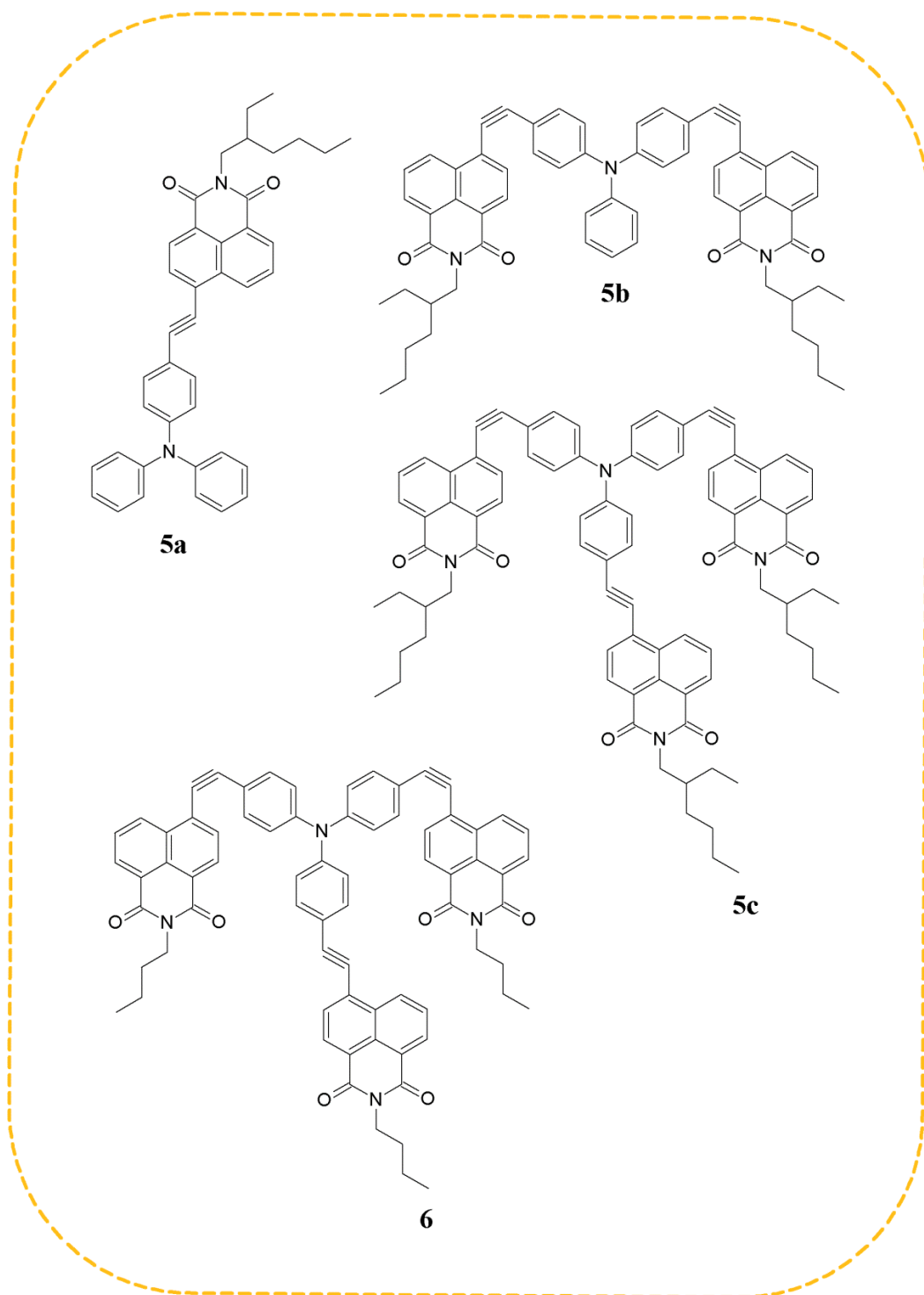
**Rysunek 3.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [60, 62, 63].

W tym wypadku wprowadzono połączenie  $-\text{CH}=\text{CH}-$  pomiędzy pierścieniami z naftalimidu a trifenyloaminy. Badania optyczne przeprowadzono w roztworze tetrahydrofuranu (THF) oraz w cienkiej warstwie. Dla THF  $\lambda_{\text{maks}}$  obejmowało zakres 455 – 474 nm (**3a** i **3c**), dla cienkiej warstwy 470 – 490 nm (**3a** i **3c**). W przypadku emisji dla roztworu odnotowano położenie maksimum pasm emisji 641 – 646 nm (**3a** i **3c**), z kolei dla warstwy 624 – 652 nm (**3a** i **3c**). Dla roztworów zarejestrowano wydajność kwantową fluorescencji od 45,00 (**3b**) do 64,00 % (**3a**), a dla warstwy od 9,00 (**3c**) do 18,00 % (**3a**). Początek degradacji termicznej otrzymanych związków mieścił się w zakresie 431 – 448 °C (**3a** i **3c**). Oszacowano również energie HOMO (-5,18 eV dla **3a**; -5,24 eV dla **3b**; -5,25 eV dla **3c**) i LUMO (-3,06 eV dla **3a**; -3,07 eV dla **3b**; -3,08 eV dla **3c**). Związki **3a** i **3b** wykazywały ruchliwość dziur na poziomie  $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , a związek **3c**  $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [60, 62].

W kolejnej pracy D. Gudeika i inni opracowali dwie podobne struktury do związków serii **3** (związki **4a** i **4b**, rysunek 3) z tym, że zastosowane połączenie pomiędzy pierścieniami z naftalimidu a trifenyloaminy wydłużono do dwóch wiązań podwójnych oddzielonych jednym wiązaniem pojedynczym ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ). Badania właściwości absorpcyjnych i emisyjnych przeprowadzono w pięciu rozpuszczalnikach o różnej polarności (w cykloheksanie, toluenie, THF, acetonie i acetonitrylu) oraz w ciele stałym w postaci cienkiej warstwy. Dla **4a** zakres  $\lambda_{\text{maks}}$  mieścił się od 457 (w cykloheksanie) do 465 nm (w acetonitrylu), dla **4b** od 466 (w cykloheksanie) do 468 nm (w acetonitrylu). Z kolei, w ciele stałym  $\lambda_{\text{maks}}$  było przesunięte w kierunku fal o niższej energii (dla **4a** 528 nm, dla **4b** 532 nm). Porównując  $\lambda_{\text{em}}$  dla obu związków we wszystkich rozpuszczalnikach, zauważono, iż  $\lambda_{\text{em}}$  dla rozpuszczalników polarnych były przesunięte ku czerwieni (polarny stan wzbudzony jest bardziej ustabilizowany w polarnych rozpuszczalnikach). Wydajność kwantowa fluorescencji w roztworze wahała się od 13,00 (w acetonitrylu) do 51,00 % (w cykloheksanie) dla związku **4a**, od 6,50 (w acetonitrylu) do 72,00 % (w cykloheksanie) dla związku **4b**. Oba związki charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną ( $T_{5\%} = 350 \text{ °C}$  — **4a**,  $T_{5\%} = 363 \text{ °C}$  — **4b**). Energie HOMO związków były bardzo zbliżone, tj. dla **4a** -5,25 eV, a dla **4b** -5,22 eV, tak samo energie LUMO (dla **4a** -3,20 eV,

a dla **4b** -3,18 eV). Co więcej, zarejestrowano ruchliwość dziur na poziomie  $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dla **4a** i  $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dla **4b** [60, 63].

W następnej publikacji D. Gudeika i współpracownicy zaprezentowali trzy pochodne analogiczne do związków **3a** – **3c** (związki **5a** – **5c**, rysunek 4), w połączeniu pierścienia naftalimidu z tryfenyloaminą zastosowano  $-\text{CH}=\text{CH}-$ .

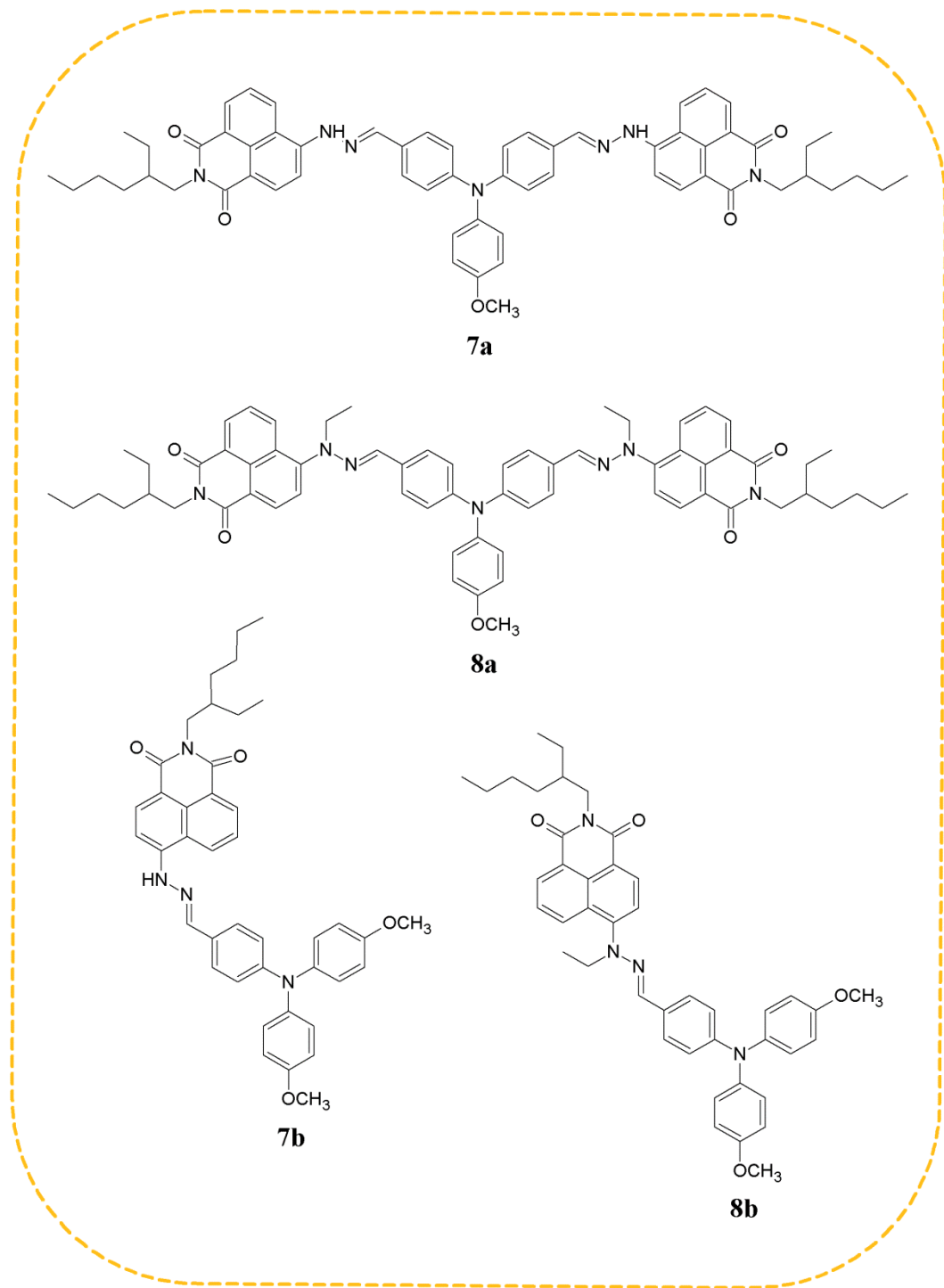


**Rysunek 4.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [60, 64, 65].

Badania optyczne w zakresie UV-Vis wykonano w pięciu rozpuszczalnikach o różnej polarności (w cykloheksanie, toluenie, chloroformie, tetrahydrofuranie i acetonitrylu) i w ciele stałym (w postaci cienkiej warstwy). Dla związku **5a** i **5b** najwyższe wydajności kwantowe zarejestrowano w roztworze toluenu odpowiednio 89,00 % i 94,00 %. Dla związku **5c** maksymalną wydajność kwantową odnotowano dla roztworu acetonitrylu (11,10 %). Temperatury 5 % ubytku masy wynosiły odpowiednio 421 °C dla **5a**, 454 °C dla **5b** i 462 °C dla **5c**. Uzyskano IP w zakresie od -5,61 (**5c**) do -5,48 eV (**5b**) i EA od -3,29 (**5c**) do -3,16 eV (**5b**). Związek **5a** wykazywał ruchliwość dziur na poziomie  $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , a związek **5b**  $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [60, 64].

J. Xiao i Z. Deng opracowali pochodną 1,8-naftalimidu (**6**), różniącą się od związku **5c** tylko grupą alikową przy atomie azotu w pierścieniu imidowym, dołączono grupę butylową (rysunek 4). Związek **6** wykazywał wydajność kwantową PL na poziomie 2,10 % w roztworze THF, a 2,80 % w blendzie 10 % wag. PVK (poli(N-winyłkarbazolu)). Dla **6** energia HOMO wynosiła -5,73 eV, a LUMO -3,34 eV. Oprócz tego przygotowano urządzenie o strukturze ITO/PVK:6(20 % wag.)/BCP/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al (pomarańczowo-czerwony emiter, luminancja 6600 cd/m<sup>2</sup>) [60, 65].

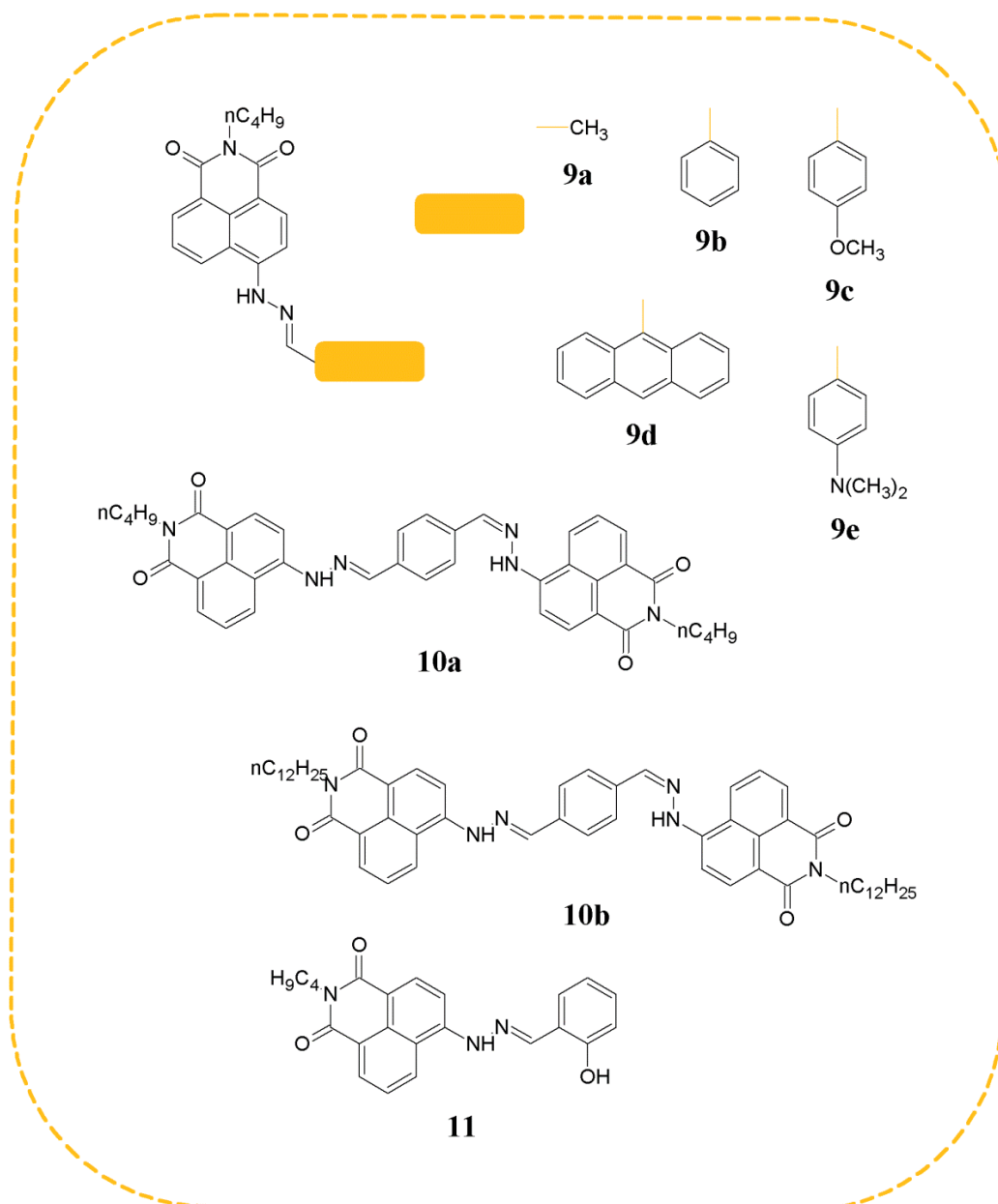
D. Gudeika i inni opisali cztery pochodne hydrazonu zawierające jednostkę/i 1,8-naftalimidu i ugrupowanie trifenyloaminowe (związki **7a**, **7b** i **8a**, **8b**, rysunek 5). Początek degradacji termicznej mieścił się w zakresie 268 – 348 °C (**8a** i **7b**). Związki symetryczne (**7a** i **8a**) wykazywały taki sam IP równy -5,06 eV. Dla związków niesymetrycznych (**7b** i **8b**) potencjał jonizacji również był taki sam (-5,01 eV). Uzyskano EA w zakresie -3,00 (**8a**, **8b**) – -2,91 eV (**7a**, **7b**) [60, 66].



**Rysunek 5.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [60, 66].

W pracy J. A. Gana i współpracowników przedstawiono dwie serie związków (**9a** – **9e** i **10a** – **10b**) z wiązaniem/ami iminowym/i, zawierające jednostkę/i 1,8-naftalimidu (rysunek 6). Badane związki w roztworze acetonitrylu wykazywały maksimum pasma absorpcji od 431 (**9a**) do 486 nm (**10b**), odnotowano batochromowe przesunięcie spowodowane wzrostem stopnia koniugacji.





**Rysunek 6.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [41, 67, 68].

W roztworze acetonitrylu dla związków **9a** – **9e** również zaobserwowano batochromowe przesunięcia pasma emisji (zakres  $\lambda_{em}$  od 521 do 536 nm). W przypadku związków **10a** – **10b** zauważono mniejszą wartość  $\lambda_{em}$  dla związku z podstawnikiem  $-nC_{12}H_{25}$  przy atomie azotu z pierścienia imidowego (517 nm) niż dla związku z grupą  $-nC_4H_9$  (536 nm). Dla **9a** – **9e** zakres położenia pasm maksimum emisji w warstwie mieścił się od 545 (**9a**) do 661 nm (**9d**). Z kolei, dla związków z dwoma ugrupowaniami 1,8-naftalimidu zaobserwowano pasmo przy  $\lambda_{em} = 618$  nm (**10a**) i 620 nm (**10b**). W acetonitrylu związek **10b** wykazał najwyższą wydajność kwantową (96,00 %), a najniższą związek **9e** (2,40 %). Związek **9d** wykorzystano

jako warstwę emisyjną w OLED (luminancja 15,5 cd/m<sup>2</sup>, napięcie zewnętrzne 22 V, napięcie włączenia diody 14 V) [41, 67].

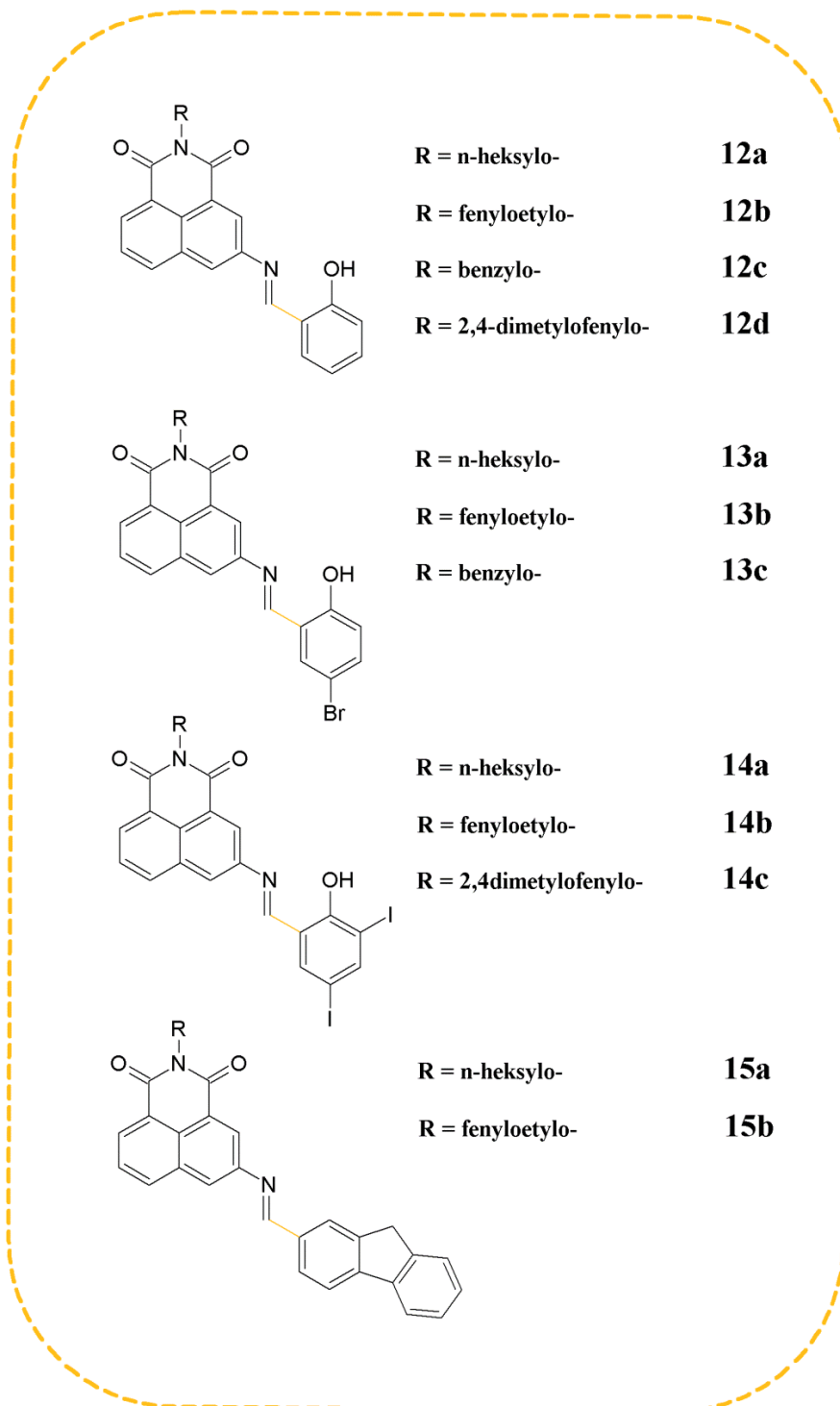
Z. Gao i inni opisali jedną pochodną naftalimidu zawierającą wiązanie iminowe (**11**, rysunek 6). W roztworze THF związek **11** wykazywał  $\lambda_{\text{maks}}$  równe 445 nm i  $\lambda_{\text{em}}$  514 nm. Temperatura 5 % ubytku masy dla tego związku wynosiła około 301 °C. Odnotowano energię HOMO na poziomie -5,19 eV oraz energię LUMO -2,63 eV. Związek **11** zastosowano w polimerowym ogniwie słonecznym o strukturze ITO/**11**-ZnO/PTB7:PC71BM/MoO<sub>3</sub>/Al. Wprowadzenie do urządzenia związku **11** spowodowało pasywację defektów powierzchniowych ZnO, co prowadziło do zwiększenia dysocjacji ekscytonów, wydajnego zbierania nośników ładunku oraz zmniejszenia strat ładunku na drodze rekombinacji. PCE dla urządzenia bez dodatku związku **11** wynosiła 7,23 %, a dla ogniwa z **11** 8,10 % [68].

W publikacjach M. Korca i współpracowników przedstawiono serię niesymetrycznych pochodnych 1,8-naftalimidu z różnymi podstawnikami przy atomie azotu w pierścieniu imidowym oraz z podstawieniem w pozycji C-3 (wykorzystano podstawienie poprzez wiązanie iminowe; związki **12a** – **12d**, **13a** – **13c**, **14a** – **14c**, **15a** – **15b**, rysunek 7). Wybrane właściwości absorpcyjne i emisyjne w roztworze oraz w ciele stałym umieszczono w tabelach 1 – 4.

**Tabela 1.** Wybrane właściwości związków **12a** – **12d** w roztworze i w ciele stałym [69-71].

Związek	Medium	UV-Vis	PL	$\Delta\nu^a$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{\text{PL}}^b$ [%]	$\tau_{\text{PL}}^c$ [ns]
		$\lambda_{\text{maks}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]			
<b>12a</b>	CHCl <sub>3</sub>	287, 316, <u>340</u> , 373 <sup>u</sup>	520	10181	13,09	20,78
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	340, 373 <sup>u</sup>	510	9804	–	–
	Warstwa	<u>350</u> , 397 <sup>u</sup>	464 <sup>u</sup> , <b>540</b> , 576 <sup>u</sup>	10053	2,86	3,32
<b>12b</b>	CHCl <sub>3</sub>	290, 315, <u>340</u> , 373 <sup>u</sup>	520	10181	2,37	20,42
	Warstwa	<u>320</u> , 348, 392 <sup>u</sup>	464 <sup>u</sup> , <b>538</b> , 570 <sup>u</sup>	12663	1,40	2,56
<b>12c</b>	CHCl <sub>3</sub>	285, 314, <u>340</u> , 372 <sup>u</sup>	526	10400	5,74	20,34
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	340, 372 <sup>u</sup>	514	9957	–	–
	Warstwa	<u>320</u> , 346, 386 <sup>u</sup>	463 <sup>u</sup> , <b>536</b> , 570 <sup>u</sup>	12593	1,55	29,78
<b>12d</b>	CHCl <sub>3</sub>	340, 370 <sup>u</sup>	524	10328	13,65	20,09
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	340, 370 <sup>u</sup>	515	9994	–	–

<sup>a</sup>Przesunięcia Stokesa obliczone według równania  $\Delta\nu = (1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{em}}) \cdot 10^7$  [cm<sup>-1</sup>].  
<sup>b</sup>Wydajność kwantowa. <sup>c</sup>Czas zaniku fluorescencji. Stężenie roztworów = 10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>.  
 Warstwa przygotowana z roztworu chloroformu. <sup>u</sup> – Ugięcie. Podkreślenie wskazuje na dominujące pasmo. Pogrubienie wskazuje najbardziej intensywną PL.



**Rysunek 7.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [69-71].

Porównując przedstawione wyniki dla poszczególnych serii związków, zauważono, iż w roztworze chloroformu ( $\text{CHCl}_3$ ) związki wykazywały od jednego do czterech  $\lambda_{\text{maks}}$ , a w roztworze acetonitrylu ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ) od jednego do trzech  $\lambda_{\text{maks}}$  (główne pasmo przy około 340 nm — przejście  $n - \pi^*$  w jednostce imidowej). W ciele stałym odnotowano od jednego do dwóch maksimum pasm absorpcji. Związki **12a** – **12d** absorbowały promieniowanie elektromagnetyczne z  $\lambda_{\text{maks}}$

w zakresie 285 – 373 nm w roztworze CHCl<sub>3</sub>, 340 – 373 nm w roztworze C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N oraz 320 – 397 nm w warstwie. W grupie **12** nie zaobserwowano znacznego wpływu zmiany podstawnika przy atomie azotu w pierścieniu imidowym na wartość  $\lambda_{\text{maks}}$ . W roztworze związki **12a** – **12d** emitowały światło z  $\lambda_{\text{em}}$  o barwie zielonej (510 – 526 nm), a w cieple stałym zielono-żółtej (536 – 540 nm). Najwyższą wydajność kwantową fluorescencji zarejestrowano w CHCl<sub>3</sub> dla **12d** (13,65 %, podstawnik 2,4-dimetylofenylowy), a najniższą w cieple stałym dla **12b** (1,40 %, podstawnik feniloetylowy). Dla związków **13a** – **13c** położenie maksimum pasm absorpcji obejmowało zakres 310 – 375 nm w CHCl<sub>3</sub>, 310 – 370 nm w C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N, 318 – 383 nm w cieple stałym w postaci cienkiej warstwy.

**Tabela 2.** Wybrane właściwości związków **13a** – **13c** w roztworze i w cieple stałym [69-71].

Związek	Medium	UV-Vis	PL	$\Delta\nu^a$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{\text{PL}}^b$ [%]	$\tau_{\text{PL}}^c$ [ns]
		$\lambda_{\text{maks}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]			
<b>13a</b>	CHCl <sub>3</sub>	310, <u>340</u> , 375 <sup>u</sup>	523	10291	5,25	20,79
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	310, 340, 370 <sup>u</sup>	510	9804	–	–
	Warstwa	324, 380 <sup>u</sup>	464 <sup>u</sup> , <b>555</b> , 585 <sup>u</sup>	12846	2,48	3,48
<b>13b</b>	CHCl <sub>3</sub>	316, <u>340</u> , 373 <sup>u</sup>	520	10180	2,00	20,21
	Warstwa	<u>318</u> , 383 <sup>u</sup>	464 <sup>u</sup> , <b>550</b>	13265	1,45	2,00
<b>13c</b>	CHCl <sub>3</sub>	310, 340, 368 <sup>u</sup>	528	10472	13,11	21,34
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	310, 340, 368 <sup>u</sup>	515	9994	–	–

<sup>a</sup>Przesunięcia Stokesa obliczone według równania  $\Delta\nu = (1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{em}}) \cdot 10^7$  [cm<sup>-1</sup>].  
<sup>b</sup>Wydajność kwantowa. <sup>c</sup>Czas zaniku fluorescencji. Stężenie roztworów = 10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>.  
 Warstwa przygotowana z roztworu chloroformu. <sup>u</sup> – Ugięcie. Podkreślenie wskazuje na dominujące pasmo. Pogrubienie wskazuje najbardziej intensywną PL.

W grupie **13** również nie zauważono znacznego wpływu zmiany podstawnika przy atomie azotu w pierścieniu imidowym na wartość  $\lambda_{\text{maks}}$ . Związki serii **13** również emitowały światło z  $\lambda_{\text{em}}$  w obszarze barwy zielonej (510 – 528 nm) w roztworze oraz żółto-zielonej w warstwie (550 – 555 nm). Związek **13c** z ugrupowaniem benzylowym wykazał najwyższą wydajność kwantową — 13,11 % w CHCl<sub>3</sub>, najniższą związek **13b** z podstawnikiem feniloetylowym w warstwie (1,45 %). W serii **14** także nie stwierdzono wpływu zmiany podstawnika przy atomie azotu w pierścieniu imidowym na położenie maksimum pasm absorpcji. Ponadto, położone  $\lambda_{\text{maks}}$  prezentowanych związków obejmowało zakres od 318 do 373 nm w CHCl<sub>3</sub>, od 314 do 376 nm w C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N oraz od 325 do 390 nm w cieple stałym.

**Tabela 3.** Wybrane właściwości związków **14a** – **14c** w roztworze i w ciele stałym [69-71].

Związek	Medium	UV-Vis	PL	$\Delta\nu^a$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{PL}^b$ [%]	$\tau_{PL}^c$ [ns]
		$\lambda_{maks}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]			
<b>14a</b>	CHCl <sub>3</sub>	318, 373 <sup>u</sup>	528	12507	3,09	20,91
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	340, 376 <sup>u</sup>	529	10508	–	–
	Warstwa	325, 386 <sup>u</sup>	464 <sup>u</sup> , <b>580</b>	13528	0,82	0,17
<b>14b</b>	CHCl <sub>3</sub>	318, 372 <sup>u</sup>	520	12216	1,02	21,55
	Warstwa	<u>325</u> , 390 <sup>u</sup>	415, 450 <sup>u</sup> , <b>582</b>	13587	0,21	4,00
<b>14c</b>	CHCl <sub>3</sub>	318, 373 <sup>u</sup>	522	12289	1,62	19,67
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	314, 373 <sup>u</sup>	513	12354	–	–

<sup>a</sup>Przesunięcia Stokesa obliczone według równania  $\Delta\nu = (1/\lambda_{abs} - 1/\lambda_{em}) \cdot 10^7$  [cm<sup>-1</sup>].  
<sup>b</sup>Wydajność kwantowa. <sup>c</sup>Czas zaniku fluorescencji. Stężenie roztworów = 10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>.  
 Warstwa przygotowana z roztworu chloroformu. <sup>u</sup> – Ugięcie. Podkreślenie wskazuje na dominujące pasmo. Pogrubienie wskazuje najbardziej intensywną PL.

W przypadku widma absorpcyjnego związku **14a** zaobserwowano batochromowe przesunięcie wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika, czyli zjawisko solwatochromizmu. W roztworze związki emitowały światło z  $\lambda_{em}$  w obszarze barwy zielonej (513 – 529 nm) oraz barwy żółtej w ciele stałym (580 – 582 nm). Wydajności kwantowe w tej grupie związków są znacznie mniejsze, tj. najwyższa zarejestrowana wydajność kwantowa była równa 3,09 % (**14a** z podstawnikiem n-heksylowym, w CHCl<sub>3</sub>), a najniższa 0,21 % (**14b** z podstawnikiem fenyloetylowym, w warstwie). Obecność grupy elektronoakceptorowej, w szczególności podstawnika z atomami jodu przy wiązaniu iminowym w grupie **14** może skutkować zmniejszeniem  $\Phi_{PL}$ .

**Tabela 4.** Wybrane właściwości związków **15a** i **15b** w roztworze i w ciele stałym [69-71].

Związek	Medium	UV-Vis	PL	$\Delta\nu^a$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{PL}^b$ [%]	$\tau_{PL}^c$ [ns]
		$\lambda_{maks}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]			
<b>15a</b>	CHCl <sub>3</sub>	340	525	10364	1,20	10,70
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	336	511	10192	1,53	17,89
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	330	512	10771	0,46	14,93
	Warstwa	338	440, <b>488</b>	9094	–	–
<b>15b</b>	CHCl <sub>3</sub>	340	522	10255	1,08	17,23
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	337	507	9950	2,80	17,86
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	333	508	10345	0,80	12,94
	Warstwa	340	500	9412	–	–

<sup>a</sup>Przesunięcia Stokesa obliczone według równania  $\Delta\nu = (1/\lambda_{abs} - 1/\lambda_{em}) \cdot 10^7$  [cm<sup>-1</sup>].  
<sup>b</sup>Wydajność kwantowa. <sup>c</sup>Czas zaniku fluorescencji. Stężenie roztworów = 10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>.  
 Warstwa przygotowana z roztworu chloroformu. Pogrubienie wskazuje najbardziej intensywną PL.

Dla związków **15a** i **15b** wykonano badania optyczne w trzech rozpuszczalnikach o różnej polarności, tj. w chloroformie, dichlorometanie ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) i acetonitrylu oraz w ciele stałym w postaci warstwy. Dla wszystkich rozpuszczalników zaobserwowano po jednym maksimum pasma absorpcji. W widmach absorpcyjnych dostrzeżono nieznaczne hipsokromowe przesunięcia wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika, czyli nieznaczny solwatochromizm. Zestawiając ze sobą powyższe wyniki, zauważono, iż większe różnice w wartościach  $\lambda_{\text{maks}}$  odczytano pomiędzy roztworami tego samego związku ( $\Delta \lambda_{\text{maks}} = 10 \text{ nm}$ ) niż porównując  $\lambda_{\text{maks}}$  w danym rozpuszczalniku pomiędzy związkami **15a** i **15b** ( $\Delta \lambda_{\text{maks}} = 7 \text{ nm}$ ). Związki emitowały światło z  $\lambda_{\text{em}}$  w obszarze barwy zielonej w roztworze oraz niebiesko-zielonej w warstwie. W grupie **15** związki również wykazały niższe wydajności kwantowej niż  $\Phi_{\text{PL}}$  w powyżej opisanych grupach (0,46 – 2,80 %). Porównując wartości  $\lambda_{\text{maks}}$ ,  $\lambda_{\text{em}}$  oraz  $\Phi_{\text{PL}}$  w grupach **12** – **15** biorąc pod uwagę zastosowany podstawnik w pozycji C-3 dostrzeżono znaczny wpływ podstawnika na wydajność kwantową. Zastosowanie podstawnika 2-hydroksyfenyloвого w związkach **a** oraz 5-bromo-2-hydroksyfenyloвого w związkach **c** w pozycji C-3 spowodowało podwyższenie wydajności kwantowej w roztworze  $\text{CHCl}_3$  odpowiednio do 13,09 % i 13,11 %. Właściwości termiczne i elektrochemiczne opisywanych związków przedstawiono za pomocą tabeli 5.

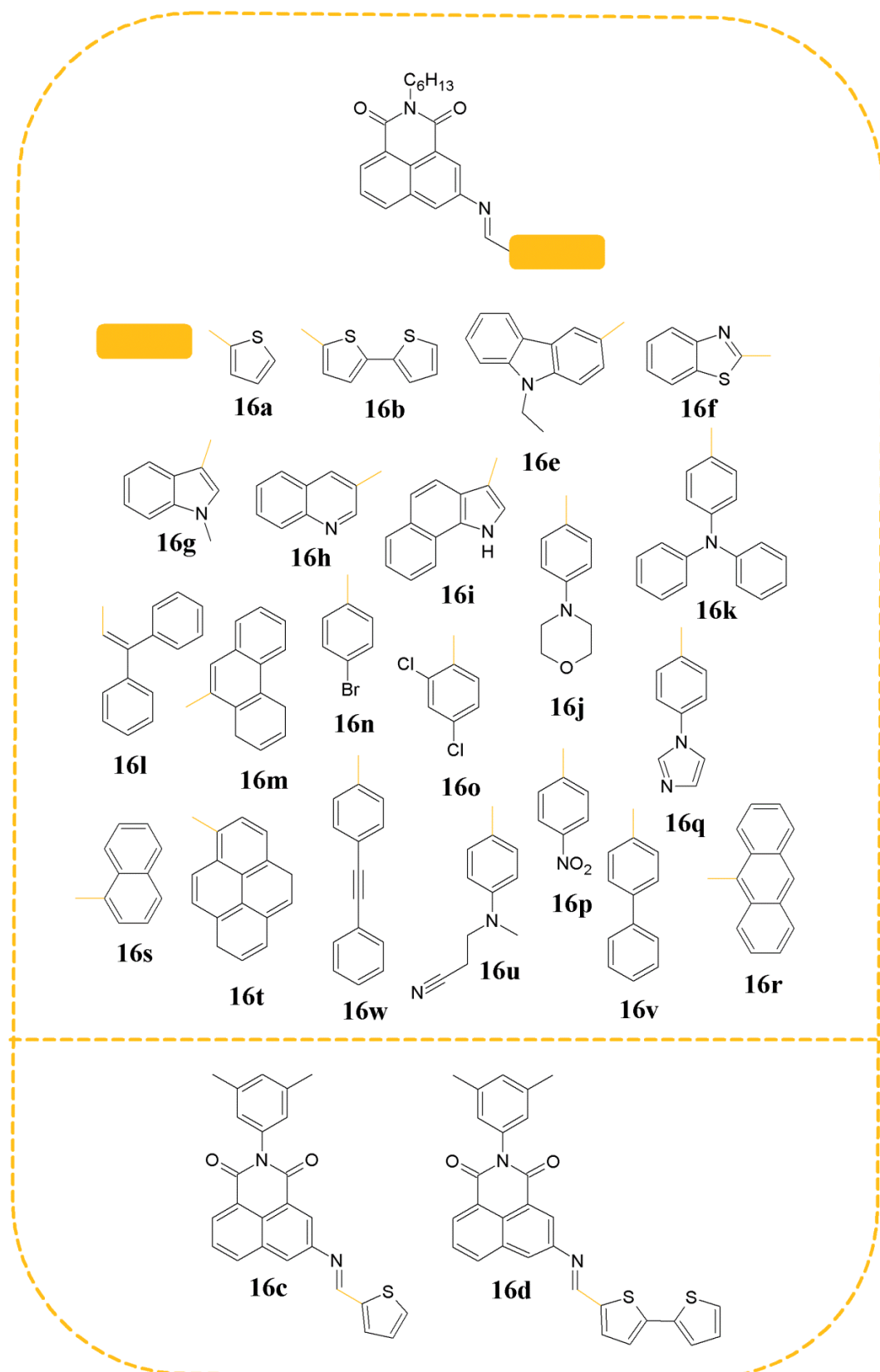
**Tabela 5.** Wybrane właściwości związków opisanych w pracach [69, 71].

Związek	TGA			DSC				IP [eV]	EA [eV]
				I cykl grzania		II cykl grzania			
	$T_{5\%}^a$ [°C]	$T_{10\%}^a$ [°C]	$T_{\text{maks}}^b$ [°C]	$T_t^c$ [°C]	$T_g^d$ [°C]	$T_k^d$ [°C]	$T_t^d$ [°C]		
<b>12a</b>	312	328	375	128	19	nw	nw	-5,97	-3,46
<b>12b</b>	332	349	391	194	57	125	193	-6,00	-3,47
<b>12c</b>	325	339	400	219	72	nw	nw	-6,05	-3,54
<b>13a</b>	322	332	357	153	36	124	153	-6,06	-3,65
<b>13b</b>	321	331	345	202	72	180	203	-6,00	-3,56
<b>14a</b>	300	319	357	196	75	nw	nw	-6,09	-3,77
<b>14b</b>	310	321	325	257	108	198	255	-6,09	-3,70
<b>15a</b>	338	362	412	161	41	nw	nw	-5,76	-3,42
<b>15b</b>	368	389	428	198	77	155	199	-5,77	-3,53

<sup>a</sup> $T_{5\%}$  i  $T_{10\%}$  – temperatura 5 % i 10 % ubytku masy. <sup>b</sup> $T_{\text{maks}}$  – temperatura maksimum rozkładu wyznaczona z krzywej DTG. <sup>c</sup> $T_t$  – temperatura topnienia z pierwszego cyklu grzania. <sup>d</sup>Temperatury odczytane z drugiego cyklu grzania:  $T_g$  – temperatura zeszklenia,  $T_k$  – temperatura krystalizacji,  $T_t$  – temperatura topnienia. nw – nie wykryto. IP =  $-5,1 - E_{\text{utl(onset)}}$ , EA =  $-5,1 - E_{\text{red(onset)}}$ .

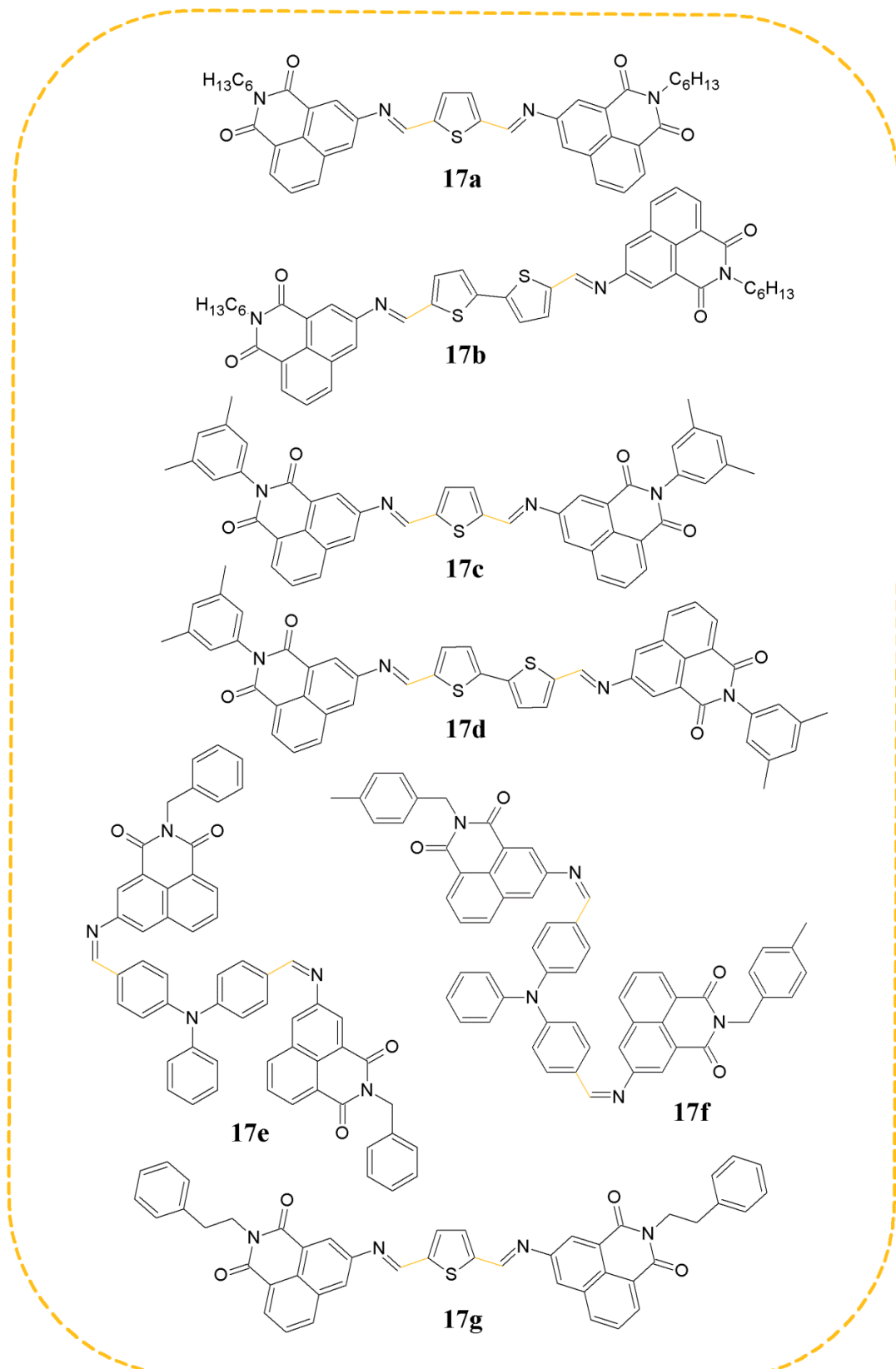
Związki z serii **12 – 15** wykazywały temperatury 5 % ubytku masy powyżej 300 °C, wyjątek stanowił **14a** ( $T_{5\%} = 300$  °C). Najwyższą  $T_{5\%}$  odnotowano dla związku **15b**, zawierającego podstawnik fenyloetylowy przy atomie azotu w pierścieniu imidowym (w pozycji C-3 struktura fluorenu). Analizując  $T_{5\%}$  w poszczególnych grupach (**12 – 15**), zauważono, iż zastosowanie podstawnika fenyloetylowego powodowało podwyższenie  $T_{5\%}$  (z wyjątkiem grupy **13**). Wszystkie związki charakteryzowały się jednostopniowym rozkładem ( $T_{maks} = 325 - 428$  °C) oraz były krystaliczne ( $T_t = 128 - 257$  °C). Zaobserwowano temperaturę zeszklenia ( $T_g$ ) podczas drugiego cyklu grzania w zakresie od 19 (**12a**, grupa n-heksylowa przy atomie azotu, w pozycji C-3 2-hydroksyfenyl) do 108 °C (**14b**, grupa fenyloetylowa przy atomie azotu, w pozycji C-3 3,5-dijodo-2-hydroksyfenyl). Ponadto, w trakcie drugiego cyklu grzania związki **12a**, **12c**, **14a** i **15a** nie wykazywały temperatury krystalizacji ( $T_k$ ) ani następnie endotermii topnienia. W dodatku zauważono, iż wprowadzenie dwóch atomów jodu lub jednego atomu bromu do podstawnika 2-hydroksyfenylowego (odpowiednio **14b** i **13b**) skutkowało otrzymaniem wyższej  $T_g$  (108 °C; 72 °C) w porównaniu do temperatury zeszklenia związku niezawierającego jodu w pierścieniu 2-hydroksyfenylowym (**12b**, 57 °C). Co więcej, związki z podstawnikiem n-heksylowym przy atomie azotu w pierścieniu imidowym wykazywały znacznie niższe  $T_g$  w stosunku do  $T_g$  związków zawierających inny podstawnik przy atomie azotu w danej grupie. Energia HOMO dla związków z serii **12 – 15** wynosiła od -6,09 (**14a**, **14b**) do -5,76 eV (**15a**), a energia LUMO od -3,77 (**14a**) do -3,42 eV (**15a**). Oprócz tego, sprawdzono zdolność do elektroluminescencji pochodnych 1,8-naftalimidu w urządzeniach o strukturze ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:**związek**(2 % lub 15 % wag.)/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/**związek**/Al. Najwyższą intensywność elektroluminescencji zarejestrowano dla diody z warstwą aktywną PVK:PBD:**12c**(2 % wag.) przy napięciu 24 V) [69-71].

Zespół badawczy E. Schab-Balcerzak opisał również pochodne 1,8-naftalimidu podstawione w pozycji C-3 poprzez wiązanie iminowe (**16a – 16w** i **17a – 17g**, rysunek 8 i 9). Wyniki przedstawione przez powyższy zespół badawczy w publikacjach zebrano w tabelach 6 – 10.



Rysunek 8. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [72-75].





Rysunek 9. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [72, 76].

**Tabela 6.** Wybrane właściwości związków **16a – 16d** i **17a – 17d** [72].

Związek	UV-Vis	PL		IP [eV]	EA [eV]
	$\lambda_{\text{maks}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\Delta\nu^a$ [cm <sup>-1</sup> ]		
<b>16a</b>	326, 341, <u>406</u>	500, 501	9365	-5,92	-3,50
<b>16b</b>	260, <u>387</u>	498	5759	-5,94	-3,42
<b>16c</b>	329 <sup>u</sup> , 341, <u>408</u>	498, 502	9245	-5,77	-3,29
<b>16d</b>	257, <u>375</u>	502	6746	-5,82	-3,41
<b>17a</b>	347, <u>389</u>	498, 499	5667	-6,18	-3,50
<b>17b</b>	252, 350, <u>429</u>	505	3508	-5,77	-3,42
<b>17c</b>	347, <u>388</u>	496, 497	5652	-5,80	-3,52
<b>17d</b>	349, <u>425</u>	<b>504</b>	3688	-5,77	-3,46

<sup>a</sup>Przesunięcia Stokesa obliczone według równania  $\Delta\nu = (1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{em}}) \cdot 10^7$  [cm<sup>-1</sup>].  
 Stężenie roztworów CHCl<sub>3</sub> = 5 · 10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>. <sup>u</sup> – Ugięcie.  
 Podkreślenie wskazuje na dominujące pasmo. Pogrubienie wskazuje najbardziej intensywną PL.  
 IP = -5,1 - E<sub>utl(onset)</sub>, EA = -5,1 - E<sub>red(onset)</sub>.

W roztworze CHCl<sub>3</sub> dla związków niesymetrycznych **16a – 16d** odnotowano  $\lambda_{\text{maks}}$  w zakresie od 257 (**16d**) do 408 nm (**16c**), a dla związków symetrycznych **17a – 17d** od 252 (**17b**) do 429 nm (**17b**). Dla związków symetrycznych **17b** i **17d** zawierających strukturę bitiofenu przy wiązaniu iminowym zauważono batochromowe przesunięcia  $\lambda_{\text{maks}}$  w stosunku do  $\lambda_{\text{maks}}$  swoich odpowiedników niesymetrycznych (**16b** i **16d**). Z kolei, porównując związki symetryczne **17a** i **17c** zawierające strukturę tiofenu zaobserwowano hipsochromowe przesunięcia  $\lambda_{\text{maks}}$  wobec do  $\lambda_{\text{maks}}$  swoich odpowiedników niesymetrycznych **16a** i **16c**. Porównując powyższe serie związków, dostrzeżono, iż zmiana podstawnika przy atomie azotu z pierścienia imidowego nie wpłynęła znacząco na położenia  $\lambda_{\text{maks}}$ . Związki **16a – 16d** i **17a – 17d** emitowały światło z  $\lambda_{\text{em}}$  w zakresie barwy niebiesko-zielonej i zielonej. Wykazywały T<sub>g</sub> w zakresie od 73 (**16a**) do 278 °C (**17c**). Energia HOMO tych związków mieściła się w zakresie -6,18 (**17a**) – -5,77 eV (**16c, 17b, 17d**), a energia LUMO -3,52 (**17c**) – -3,29 eV (**16c**). Poza tym skonstruowano i przetestowano urządzenia ITO/PVK:**związek**/Al. Urządzenia zawierające w matrycy PVK związki **16c** i **16d** nie wykazały emisji światła. Diody ze związkami **16a** i **16b** emitowały światło o barwie zielonej [72].

**Tabela 7.** Wybrane właściwości związków **16e – 16w** w roztworze chloroformu [73-75].

Związek	UV-Vis	PL			
	$\lambda_{\text{maks}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\Delta\nu^a$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{\text{PL}}^b$ [%]	$\tau_{\text{PL}}^c$ [ns]
<b>16e</b>	246, 292, 340	501	9452	2,00; 2,10; 2,30	9,00
<b>16f</b>	241, 334, 371 <sup>u</sup>	495, 496	9738, 9779	0,20	20,20
<b>16g</b>	247, 344	500	9070	3,00	11,40
<b>16h</b>	262, 328	500	10488	–	–
<b>16i</b>	250, 326, 342	501	9280	2,70; 7,30	11,60
<b>16j</b>	249, 322	557	13103	8,70	–
<b>16k</b>	252, 333, 380	565, 568	8617, 8710	12,50; 14,00	15,40
<b>16l</b>	340, 388 <sup>u</sup>	519	10144	0,60	12,00
<b>16m</b>	346, 385 <sup>u</sup>	519	9634	3,50	14,00
<b>16n</b>	328, 346	520	9671	1,20	12,00
<b>16o</b>	339 <sup>u</sup> , 389 <sup>u</sup>	520	10268	1,00	14,60
<b>16p</b>	341, 375 <sup>u</sup>	524	10242	1,00	10,40
<b>16q</b>	331, 381 <sup>u</sup>	430, <b>514</b>	10756	3,20	11,50
<b>16r</b>	331, 411	511	4761, 10642	0,40; 2,00	14,00
<b>16s</b>	338	511	10016	2,50	9,80
<b>16t</b>	381, 405	499, 509	5045, 6207	0,20; 1,40	9,50
<b>16u</b>	349	523	9533	4,40	8,30
<b>16v</b>	323	511	11390	2,70	10,90
<b>16w</b>	335	508	10166	0,50	15,70

<sup>a</sup>Przesunięcia Stokesa obliczone według równania  $\Delta\nu = (1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{em}}) \cdot 10^7$  [cm<sup>-1</sup>].  
<sup>b</sup>Wydajność kwantowa. <sup>c</sup>Czas zaniku fluorescencji. Stężenie roztworów = 10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>.  
 Warstwa przygotowana z roztworu chloroformu. <sup>u</sup> – Ugięcie. Pogrubienie wskazuje najbardziej intensywną PL.  $\Phi_{\text{PL}}$  **16e**, **16i**, **16k**, **16r**, **16t** podana dla każdego wzbudzenia przy tej samej  $\lambda_{\text{em}}$ .

W roztworze chloroformu związki **16e – 16w** absorbowały w zakresie  $\lambda_{\text{maks}}$  241 – 411 nm, a w cieple stałym w postaci cienkiej warstwy  $\lambda_{\text{maks}}$  325 – 420 nm. Pasma absorpcji z  $\lambda_{\text{maks}}$  w zakresie 241 – 262 nm przypisuje się przejściom elektronowym  $\pi - \pi^*$  w pierścieniu naftalenowym, a także w pierścieniach aromatycznych. Z kolei,  $\lambda_{\text{maks}}$  w zakresie 322 – 349 nm powiązane jest z przejściami  $\pi - \pi^*$  w ugrupowaniu imidowym. W roztworze CHCl<sub>3</sub> największe batochromowe przesunięcie wśród związków **16e – 16w** zaobserwowano dla związku **16r** z podstawnikiem antracenyowym przy wiązaniu iminowym, co powiązane jest z wyższym stopniem koniugacji w porównaniu do stopnia innych związków z grupy, a hipsochromowe dla **16f** z jednostką benzotiazolową.

**Tabela 8.** Wybrane właściwości związków **16e – 16w** w ciele stałym [73-75].

Związek	UV-Vis	PL		
	$\lambda_{\text{maks}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\Delta\nu^a$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{\text{PL}}^b$ [%]
<b>16e</b>	340	510	9804	2,30
<b>16f</b>	334	462, 491	8295	–
<b>16g</b>	344	369	1969	2,10
<b>16h</b>	358	518	8628	3,60
<b>16i</b>	326	370	3648	2,70
<b>16j</b>	344	371, 555	2116	2,60; 1,90
<b>16k</b>	377	530	7657	2,60
<b>16m</b>	342	525	10192	3,50
<b>16n</b>	325	390	5128	1,10
<b>16o</b>	338 <sup>u</sup> , 376 <sup>u</sup> , 397 <sup>u</sup>	–	–	–
<b>16p</b>	354, 395 <sup>u</sup> , 423 <sup>u</sup>	–	–	–
<b>16q</b>	328	504		1,20
<b>16t</b>	420	547	5528	3,50
<b>16u</b>	344	566	11402	2,70
<b>16w</b>	356	411	3759	2,10

<sup>a</sup>Przesunięcia Stokesa obliczone według równania  $\Delta\nu = (1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{em}}) \cdot 10^7$  [cm<sup>-1</sup>]. <sup>b</sup>Wydajność kwantowa. Warstwa przygotowana z roztworu chloroformu. <sup>u</sup> – Ugięcie.

W ciele stałym zauważono największe przesunięcie pasma absorpcji w kierunku fal o niższej energii dla związku **16t** (podstawnik pirenowy), a fal o wyższej energii dla **16n** zawierającego podstawnik 4-bromofenyłowy. Porównując  $\lambda_{\text{maks}}$  związków w roztworze CHCl<sub>3</sub> i w warstwie stwierdzono, iż tylko w przypadku związków **16e** (etylokarbazol), **16f** (benzotiazol), **16g** (metyloindol) i **16i** (benzoindol) nie odnotowano przesunięć  $\lambda_{\text{maks}}$ . Związki **16e – 16w** w CHCl<sub>3</sub> oraz w warstwie emitowały światło z  $\lambda_{\text{em}}$  w zakresie od barwy fioletowej do żółtej. W przypadku **16o** zawierającego podstawnik 2,4-dichlorofenyłowy i **16p** podstawnik 4-nitrofenyłowy dla warstwy nie zarejestrowano żadnej emisji. Opisywane związki wykazały  $\Phi_{\text{PL}}$  od 0,20 (**16f** i **16t**) do 14,00 % (**16k**) w roztworze CHCl<sub>3</sub> oraz od 1,10 (**16n**) do 3,60 % (**16h**) w ciele stałym.

**Tabela 9.** Wybrane właściwości związków **17e** – **17g** w roztworze i w ciele stałym [76].

Związek	Medium	UV-Vis	PL	$\Delta\nu^a$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{PL}^a$ [%]	$\tau_{PL}^b$ [ns]
		$\lambda_{maks}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]			
<b>17e</b>	CHCl <sub>3</sub>	246, 260 <sup>u</sup> , 345, 415	533	5335	26,00	19,10
	Warstwa	348, 402	544	6493	4,00	16,20
<b>17f</b>	CHCl <sub>3</sub>	246, 260 <sup>u</sup> , 345, 415	533	5335	14,00	21,00
	Warstwa	345, 397	544	6807	3,70	15,30
<b>17g</b>	CHCl <sub>3</sub>	246 <sup>u</sup> , 274, 345, 390	515	6224	1,00	22,00
	Warstwa	348, 397	577	4221	1,70	2,20

<sup>a</sup>Przesunięcia Stokesa obliczone według równania  $\Delta\nu = (1/\lambda_{abs} - 1/\lambda_{em}) \cdot 10^7$  [cm<sup>-1</sup>].  
<sup>b</sup>Wydajność kwantowa. <sup>c</sup>Czas zaniku fluorescencji. Stężenie roztworów = 10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>.  
 Warstwa przygotowana z roztworu chloroformu. <sup>u</sup> – Ugięcie.

Dla związków symetrycznych **17e** – **17g** odnotowano pasma absorpcji z  $\lambda_{maks}$  od 246 do 415 nm w CHCl<sub>3</sub>, a w cienkiej warstwie od 345 do 402 nm. W roztworze największe batochromowe przesunięcie  $\lambda_{maks}$  zaobserwowano dla związków **17e** i **17f**, zawierających różne podstawniki przy atomie azotu w pierścieniu imidowym oraz przy wiązaniu iminowym strukturę tryfenyloaminy. Zestawiając  $\lambda_{maks}$  związku **17e** i **17g** zauważono również, iż zastosowanie pierścienia tiofenowego w analogicznej strukturze związku spowodowało hipsochromowe przesunięcie  $\lambda_{maks}$  w roztworze i w warstwie. Związki **17e** – **17g** emitowały światło z  $\lambda_{em}$  od barwy zielonej do zielono-żółtej w roztworze oraz od zielono-żółtej do żółtej w ciele stałym. Wydajność kwantowa przedstawionych wyżej związków mieściła się w zakresie od 1,00 (**17g**) do 26,00 % (**17e**) w roztworze oraz od 1,70 (**17g**) do 4,00 % (**17e**) w warstwie. Ponadto, porównując  $\lambda_{em}$  związków **17a**, **17c** i **17g**, różniące się podstawnikiem przy atomie azotu w pierścieniu imidowym, w roztworze chloroformu dostrzeżono batochromowe przesunięcie maksimum pasma emisji o ponad 10 nm, spowodowane zastosowaniem podstawnika benzyloвого. Związki niesymetryczne **16e** – **16w** oraz symetryczne **17e** – **17g** charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną. Związki wykazywały temperatury 5 % ubytku masy od 283 do 368 °C (**16u**, **16k**) oraz od 428 do 446 °C (**17g**, **17f**).

Dla **16e** zawierającego podstawnik etylokarbazolowy, **16f** podstawnik benzotiazolowy, **16i** podstawnik benzoindolowy i **16u** podstawnik 4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]benzylowy zarejestrowano dwustopniowy rozkład odpowiednio w 436 °C i 494 °C, w 403 °C i 480 °C, w 389 °C i 448 °C, w 301 °C i 407 °C. Podczas pierwszego cyklu grzania **16e** – **16w** wykazywały temperaturę topnienia w zakresie 69 – 238 °C, a **17e** – **17g** w zakresie 209 – 259 °C.

**Tabela 10.** Wybrane właściwości związków opisanych w pracach [73-76].

Związek	TGA			DSC				IP [eV]	EA [eV]
	T <sub>5%</sub> <sup>a</sup> [°C]	T <sub>10%</sub> <sup>a</sup> [°C]	T <sub>maks</sub> <sup>b</sup> [°C]	I cykl grzania		II cykl grzania			
				T <sub>t</sub> <sup>c</sup> [°C]	T <sub>g</sub> <sup>d</sup> [°C]	T <sub>k</sub> <sup>d</sup> [°C]	T <sub>t</sub> <sup>d</sup> [°C]		
<b>16e</b>	363	387	436, 494	115, 164	55	nw	nw	-5,81	-3,46
<b>16f</b>	366	380	403, 480	173	35	110	171	-5,84	-3,60
<b>16g</b>	361	375	422	136	47	nw	nw	-5,69	-3,31
<b>16h</b>	366	383	435	87, 138	28	nw	nw	-5,69	-3,44
<b>16i</b>	345	358	389, 448	69, 238	nw	nw	232	-5,71	-3,70
<b>16j</b>	362	376	402	162	41	146	164	-5,59	-3,46
<b>16k</b>	368	417	460	147	51	nw	nw	-5,58	-3,06
<b>16l</b>	337	354	388	143	35	nw	nw	-6,09	-3,49
<b>16m</b>	365	387	460	164	51	nw	nw	-5,86	-3,52
<b>16n</b>	291	312	365	120	18	78	120	-5,75	-3,56
<b>16o</b>	297	322	376	138	18	93	138	-5,84	-3,45
<b>16p</b>	309	326	374	153	34	72	152	-6,08	-3,83
<b>16q</b>	288	327	397	154	53	nw	nw	-5,79	-3,74
<b>16r</b>	322	nz	411	175	51	135	172	-5,76	-3,84
<b>16s</b>	315	nz	380	132	26	120	131	-5,76	-3,35
<b>16t</b>	372	nz	460	182	58	nw	nw	-5,91	-3,77
<b>16u</b>	283	nz	301, 407	158	24	127	160	-5,55	-3,58
<b>16v</b>	318	nz	387	145	23	nw	nw	-5,65	-3,37
<b>16w</b>	359	nz	527	151	29	90	151	-5,74	-3,49
<b>17e</b>	431	nz	479	259	140	nw	nw	-5,65	-3,37
<b>17f</b>	446	nz	488	209	138	nw	nw	-5,66	-3,27
<b>17g</b>	428	nz	498	255	118	170	226	-5,56	-3,35

<sup>a</sup>T<sub>5%</sub> i T<sub>10%</sub> – temperatura 5 % i 10 % ubytku masy. <sup>b</sup>T<sub>maks</sub> – temperatura maksimum rozkładu wyznaczona z krzywej DTG. <sup>c</sup>T<sub>t</sub> – temperatura topnienia z pierwszego cyklu grzania. <sup>d</sup>Temperatury odczytane z drugiego cyklu grzania: T<sub>g</sub> – temperatura zeszklenia, T<sub>k</sub> – temperatura krystalizacji, T<sub>t</sub> – temperatura topnienia. nw – nie wykryto. nz – nie zamieszczono. IP = -5,1 – E<sub>utl(onset)</sub>, EA = -5,1 – E<sub>red(onset)</sub>.

W trakcie drugiego cyklu grzania dostrzeżono temperatury zeszklenia od 18 do 58 °C dla związków niesymetrycznych, a dla symetrycznych od 118 do 140 °C. Zaobserwowano również, iż wprowadzając do struktury 1,8-naftalimidu w pozycji C-3 podstawnik zawierający trzy lub więcej pierścieni aromatycznych, a także w przypadku związku **16q** z podstawnikiem N-fenylimidazolowym poprzez wiązanie iminowe

uzyskano wyższą  $T_g$ , większą niż 50 °C. Podczas dalszego ogrzewania związki **16f**, **16j**, **16n** – **16p**, **16r**, **16s**, **16u**, **16w** i **17g** wykazały egzodermę i następnie endotermę. Energia HOMO dla związków **16e** – **16w** wynosiła od -6,09 (**16l**) do -5,55 eV (**16u**), a LUMO od -3,84 (**16r**) do -3,06 eV (**16k**). Z kolei, dla związków **17e** – **17g** energia HOMO mieściła się w zakresie -5,66 – -5,56 eV (odpowiednio **17f** i **17g**), a LUMO -3,37 – -3,27 eV (**17e**, **17f**). Zestawiając energię HOMO i LUMO związków symetrycznych **17a**, **17c** i **17g**, zawierających przy wiązaniu iminowym pierścien tiofenu, zauważono, iż wprowadzając podstawnik alifatyczny (n-heksyloowy) przy atomie azotu w pierścieniu imidowym, uzyskano potencjał jonizacji na poziomie -6,18 eV i powinowactwo elektronowe -3,50 eV. Opisywane związki zastosowano w urządzeniach typu OLED o strukturze ITO/PEDOT:PSS/**związek**/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:**związek**(2 % lub 15 % wag.)/Al. Urządzenie o strukturze ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:**16n**(2 % wag.)/Al, zawierające związek niesymetryczny ze strukturą n-heksylo- przy atomie azotu w pierścieniu naftalimidowym oraz podstawnik 4-bromofenyloowy przy wiązaniu iminowym emitowało światło z obszaru barwy zielonej (najintensywniejsza elektroluminescencja), natomiast dla ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:**17f**(2 % wag.)/Al, zawierającego związek symetryczny z podstawnikiem 4-metylobenzylowym przy atomie azotu w pierścieniu naftalimidowym oraz strukturą trifenyloaminy przy wiązaniu iminowym odnotowano światło o barwie zielono-żółtej (najniższa wartość zliczeń elektroluminescencji) [72-76].

Reasumując, na podstawie opisanych w literaturze i przeanalizowanych właściwości fizykochemicznych powyższych przykładów pochodnych naftalimidów stwierdzono, iż pochodne 1,8-naftalimidu, zawierające jednocześnie pierścień/nie imidowy/e i wiązanie/a iminowe (azometinoimidy), stanowią interesującą grupę półprzewodników organicznych, które jak do tej pory nie były badane jako materiały transportujące dziury, co było motywacją do podjęcia badań w tym zakresie w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej.

### 2.2.2. Azometiny

Azometiny nazywane również iminami czy też zasadami Schiffa to związki organiczne posiadające w swojej strukturze wiązanie iminowe ( $-\text{HC}=\text{N}-$ ), charakteryzujące się obiecującymi właściwościami dla zastosowań w optoelektronice. Imina powstaje w wyniku kondensacji aminy pierwszorzędowej ze związkiem karbonylowym (aldehydem bądź ketonem), z wyróżnieniem produktu pośredniego, czyli polarnej tetraedrycznej struktury, prowadzącej do otrzymania obojętnej karbinoloaminy, a następnie do tworzenia się jonu iminowego wraz z oderwaniem protonu wodoru z atomu azotu, co na koniec skutkuje uzyskaniem iminy. Związki te są otrzymywane w łagodnych warunkach reakcyjnych, nie wymagają stosowania specjalnych i kosztownych katalizatorów oraz proces ich oczyszczania nie jest skomplikowany. Poprzez odpowiedni dobór struktury aminy i związku karbonylowego można uzyskać daną strukturę azometiny o konkretnych właściwościach dostosowanych dla danego zastosowania.

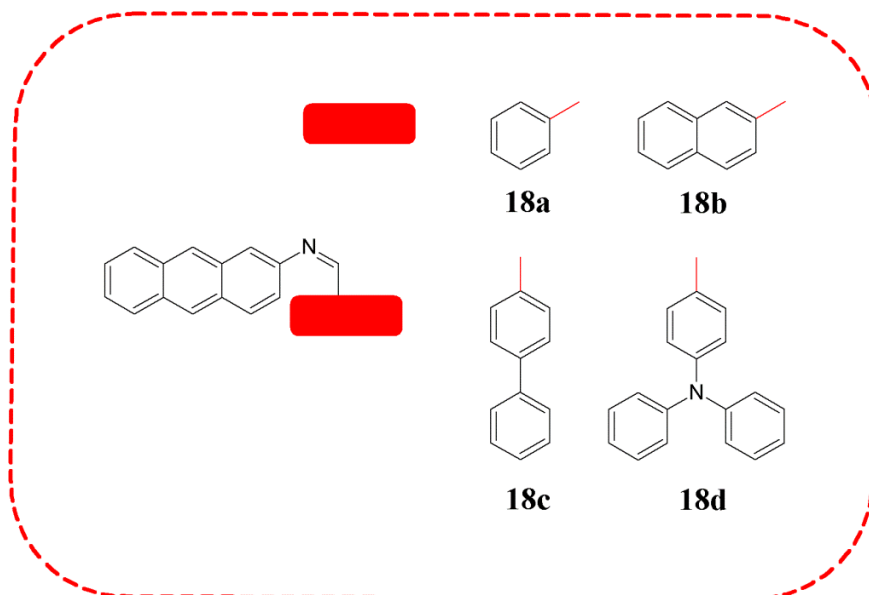
Potencjał utleniania imin jest niższy niż ich analogicznych struktur zawierających wiązanie  $-\text{C}=\text{C}-$ , na podstawie czego można wnioskować, iż azometiny są potencjalnie dobrymi półprzewodnikami typu *p*. Cechują się dobrą przewodnością elektryczną w stosunku do ich odpowiedników strukturalnych z wiązaniem winylowym oraz są względem nich izolektryczne. Azometiny charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną, wykazują zdolność do tworzenia faz ciekłokrystalicznych oraz nieliniowość optyczną. Mają również zdolność do protonowania i kompleksowania, a także są wykorzystywane jako inhibitory korozji (np. stali miękkiej, glinu, miedzi i cynku). Wykazują właściwości elektrochromowe i termochromowe oraz są aktywne biologicznie [77-85]. Stąd też iminy są stosowane w wielu dziedzinach nauki, tj. od medycyny i farmakologii po optoelektronikę [77-116]. Na podstawie doniesień literaturowych można stwierdzić, że azometiny są również aplikowane w perowskitowych ogniwach słonecznych jako materiały transportujące dziury [87-97].

W poniższym przeglądzie literaturowym przedstawiono wybrane struktury imin wraz z ich właściwościami fizykochemicznymi. Co więcej, wykazano, iż azometiny mogą pełnić funkcję materiału typu HTM w perowskitowych ogniwach słonecznych (PCE powyżej 15,00 %), stanowiąc dobrą alternatywę dla kosztownego



spiro-MeOTAD. Do przeglądu wybrano azometyny mające takie same lub podobne elementy strukturalne do związków prezentowanych w niniejszej pracy doktorskiej.

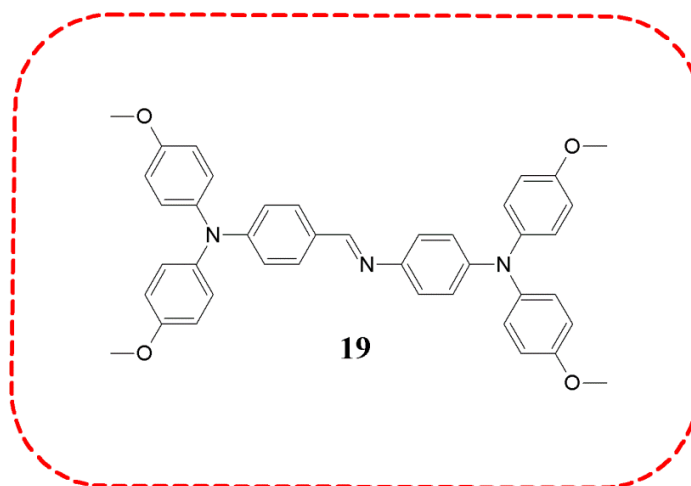
W pracy D. Sęk i współpracowników opisano szereg azometin niesymetrycznych ze strukturą antracenu **18a** – **18d** (rysunek 10).



**Rysunek 10.** Budowa chemiczna imin przedstawionych w pracy [86].

W roztworze chloroformu związki **18a** – **18d** absorbowały z  $\lambda_{\text{maks}}$  od 251 do 408 nm. Pasma absorpcji z  $\lambda_{\text{maks}}$  poniżej 300 nm można przypisać przejściom elektronowym w pierścieniu aromatycznym,  $\lambda_{\text{maks}}$  równe 320 – 330 nm przejściom  $\pi - \pi^*$  w podstawniku dołączonym do struktury azometiny poprzez wiązanie iminowe oraz  $\lambda_{\text{maks}}$  w zakresie 370 – 400 nm przejściom pasm wibronicznych w ugrupowaniu antracenu. Największe batochromowe przesunięcie maksimów pasm absorpcji odnotowano dla związku **18d** z podstawnikiem trifenylaminowym przy wiązaniu iminowym. Związki emitowały światło z  $\lambda_{\text{em}}$  w zakresie od barwy niebieskiej do niebiesko-zielonej w  $\text{CHCl}_3$ . Azometiny wykazały temperaturę topnienia w zakresie od 165 (**18d**) do 277 °C (**18e**). Energia HOMO wynosiła od -5,76 (**18b**) do -5,55 eV (**18d**), a energia LUMO od -3,15 (**18b**) do -3,05 eV (**18a** i **18d**). Opisywane związki testowano w urządzeniach o strukturze ITO/PEDOT:PSS/P3HT:związek(1:1 lub 1:2)/Al i ITO/PEDOT:PSS/P3OT:związek(1:1 lub 1:2)/Al. Nawiższą sprawność konwersji energii (PCE = 0,25 %) zarejestrowano dla urządzenia ITO/PEDOT:PSS/P3OT:**18c**(1:1)/Al [86].

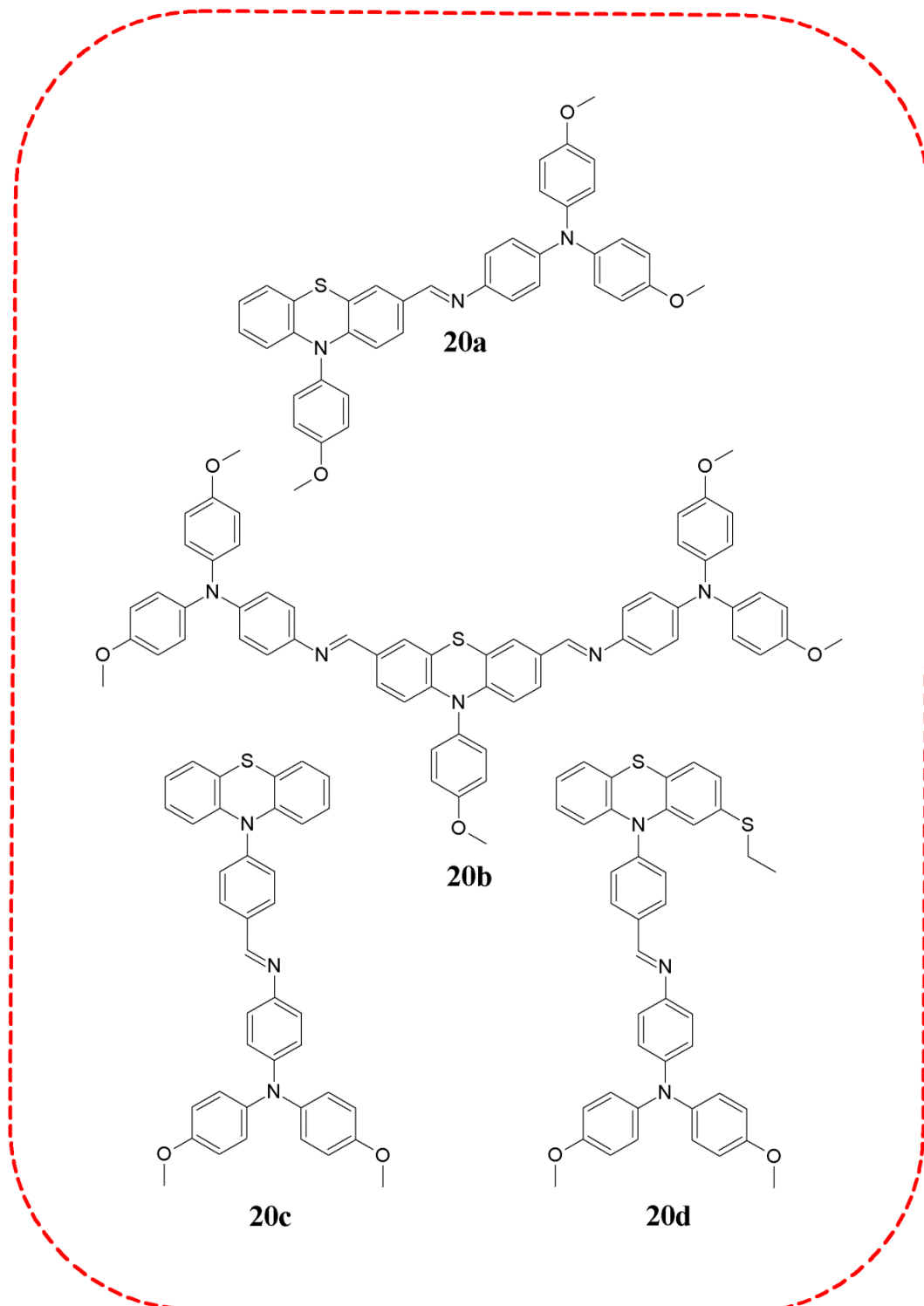
B. B. Ma i inni opisali azometinę z dwoma ugrupowaniami trifenyloaminy zakończonymi grupami metoksy- ( $-\text{OCH}_3$ ), zawierającą w swojej strukturze jedno wiązanie iminowe (**19**, rysunek 11).



**Rysunek 11.** Budowa chemiczna azometiny przedstawionej w pracy [87].

Dla związku **19** zaobserwowano trzy maksima pasma absorpcji z  $\lambda_{\text{maks}}$  przy 299 nm, 356 nm i 410 nm. Imina charakteryzowała się wysoką stabilnością termiczną. Temperatura 10 % ubytku masy wynosiła 320 °C. Energia HOMO dla **19** wynosiła -5,24 eV, a energia LUMO -2,76 eV. Opisywany związek zastosowano w perowskitowym ogniwie słonecznym o konstrukcji FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /**19**/Au. Sprawność konwersji tego ogniwa wynosiła 6,68 % [87].

W pracach J. Salunke i innych przedstawiono cztery związki z rdzeniem fenotiazyny połączonym wiązaniem/ami iminowym/i (**20a** – **20d**, rysunek 12). Dla związków **20a** – **20d** zaobserwowano maksima pasm absorpcji przy  $\lambda_{\text{maks}}$  od 409 do 453 nm w roztworze dichlorometanu, od 412 do 460 nm w ciele stałym w postaci cienkiej warstwy. Batochromowe przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  związku **20b** w stosunku do  $\lambda_{\text{maks}}$  **20a** było spowodowane wzrostem stopnia koniugacji.

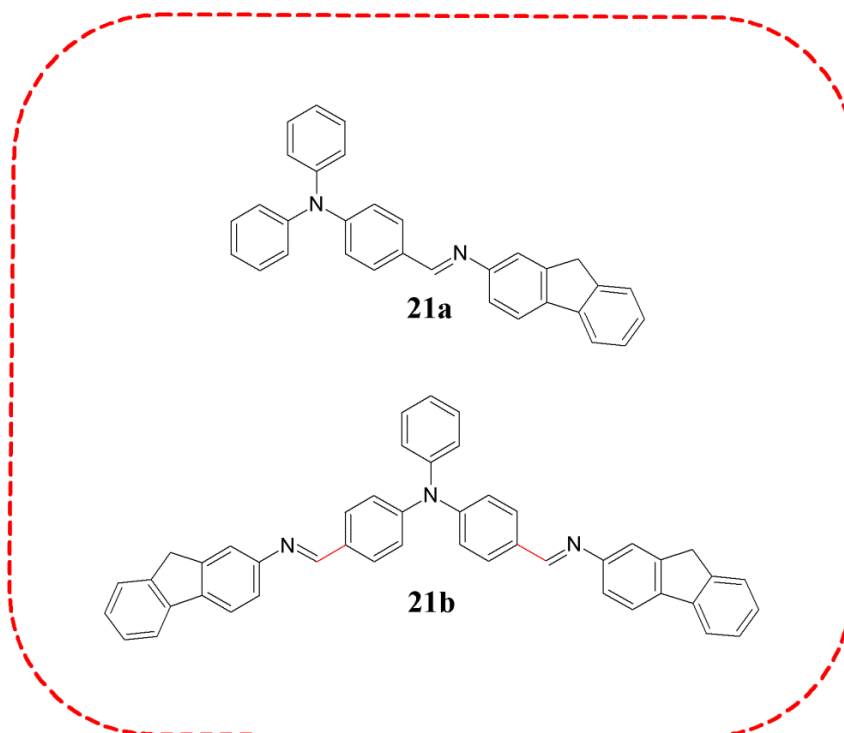


**Rysunek 12.** Budowa chemiczna imin przedstawionych w pracach [88-89].

Z kolei, porównując wartości  $\lambda_{\text{maks}}$  dla **20c** i **20d**, zauważono niewielkie batochromowe przesunięcie maksimum pasma absorpcji dla **20d**, wynikające z obecności dodatkowego podstawnika w postaci grupy tioetylowej. Związki **20a** i **20b** emitowały światło przy  $\lambda_{\text{em}}$  z obszaru barwy zielono-żółtej w roztworze i w ciele stałym. Natomiast związki **20c** i **20d** emitowały światło przy  $\lambda_{\text{em}}$  z zakresu barwy zielono-żółtej

w roztworze oraz żółtej w warstwie. Dla związków **20a** i **20b** wykonano analizę termogravimetryczną i różnicową kalorymetrię skaningową. Temperatura 5 % ubytku masy wynosiła 392 °C i 405 °C odpowiednio dla **20a** i **20b**. Związek **20a** wykazywał  $T_g$  w 85 °C i  $T_m$  w 232 °C oraz **20b**  $T_g$  w 120 °C i  $T_m$  w 288 °C. Energia HOMO mieściła się w zakresie od -4,99 (**20d**) do -4,94 eV (**20b**). Ponadto, zarejestrowano ruchliwość dziur na poziomie  $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dla **20a** i  $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dla **20b**. Co więcej, wykonano perowskitowe ogniwa słoneczne o konstrukcji ITO/SnO<sub>2</sub>/Cs<sub>0,05</sub>MA<sub>1-y</sub>FA<sub>y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/związek/Au. Najwyższą sprawność ogniwa odnotowano dla związku **20b** (PCE = 15,60 %) [88-89].

E. Priyatha i współpracownicy opracowali dwie azometyny **21a** i **21b** z rdzeniem trifenyloaminy, zawierające ugrupowanie fluorenu poprzez wiązanie/a iminowe (rysunek 13).

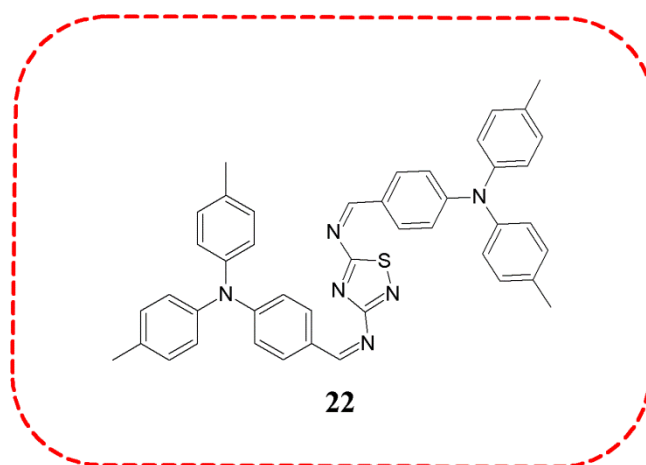


**Rysunek 13.** Budowa chemiczna azometin przedstawionych w pracy [90].

Widma absorpcyjne i emisyjne związków zarejestrowano w rozpuszczalnikach o różnej polarności (m.in. w benzenie, toluenie, chloroformie, chlorobenzenie (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl), tetrahydrofuranie, dichlorometanie, N-metylopirolidonie (NMP), dimetyloformamidzie (DMF), dimetylosulfotlenku (DMSO)). Dla związku **21a** zauważono maksima pasma absorpcji przy  $\lambda_{maks}$  w zakresie od 384 (w roztworze THF i DMF) do 389 nm (w CHCl<sub>3</sub>), dla **21b**  $\lambda_{maks}$  w zakresie od 404 (w THF) do 410 nm (w CHCl<sub>3</sub>). Stwierdzono brak wpływu polarności rozpuszczalnika na położenie  $\lambda_{maks}$ .

Położenie maksimum pasma emisji obejmowało od 452 (w roztworze toluenu) do 501 nm (w DMSO) dla **21a** oraz od 454 (w roztworze toluenu) do 493 nm (w DMSO) dla **21b**. Na podstawie widm emisji zaobserwowano batochromowe przesunięcie  $\lambda_{em}$  spowodowane zwiększającą się polarnością zastosowanego rozpuszczalnika. Oba związki charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną (temperatura rozkładu związków powyżej 300 °C). Odnotowano endotermę topnienia przy 192 °C dla **21a** i 260 °C dla **21b**. Energia HOMO dla **21a** wynosiła -5,26 eV, a energia LUMO -3,6 eV oraz dla **21b** odpowiednio -5,14 eV i -3,45 eV [90].

K. A. Bogdanowicz i inni opisali symetryczną iminę z rdzeniem 1,2,4-tiadiazolowym, z dwoma ugrupowaniami trifenyloaminy (**22**, rysunek 14).

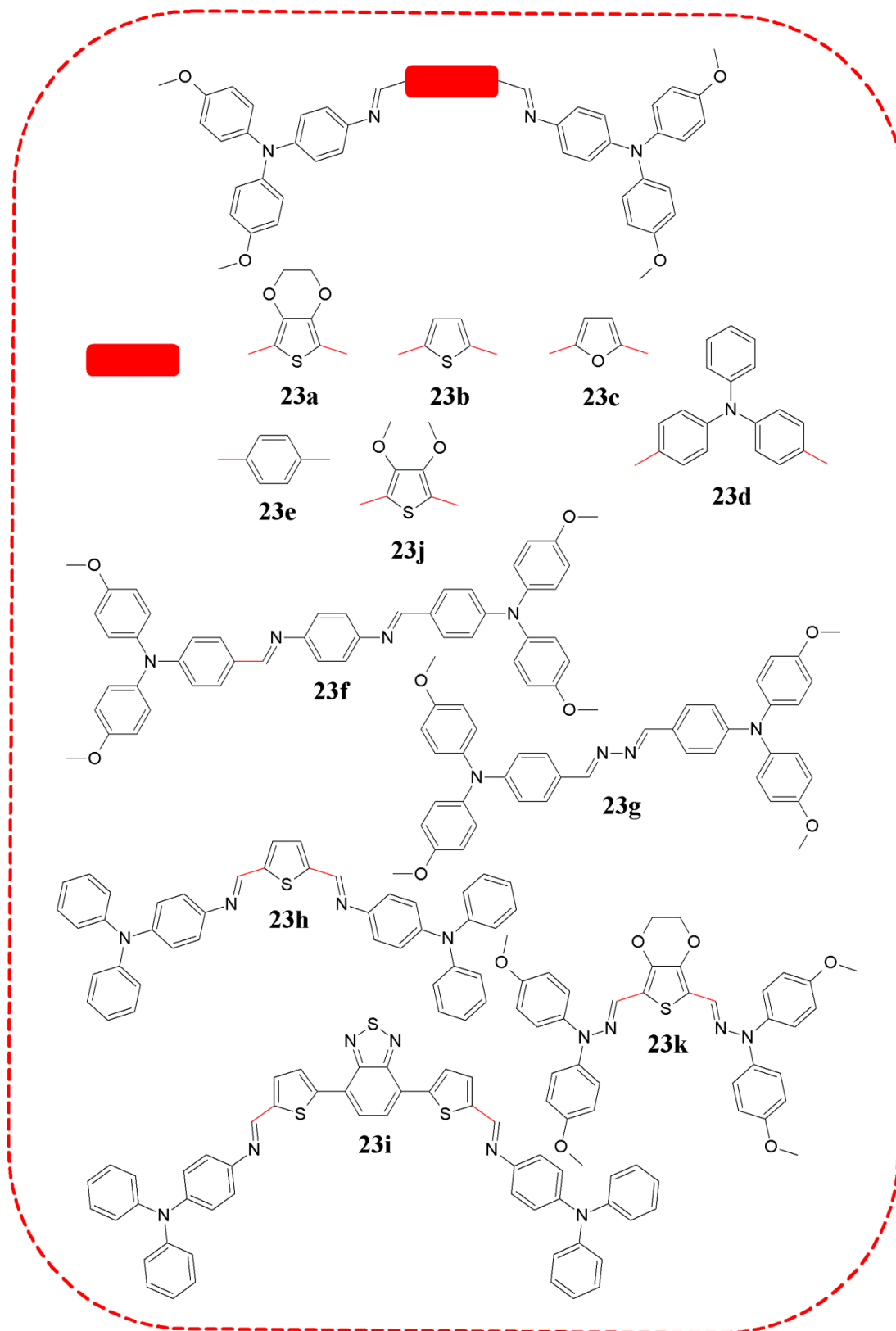


**Rysunek 14.** Budowa chemiczna iminy przedstawionej w pracy [91].

W roztworze  $\text{CHCl}_3$  dla **22** odnotowano  $\lambda_{maks}$  przy 247 nm, 297 nm i 375 nm, a w  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$   $\lambda_{maks}$  przy 297 nm i 370 nm. Związek **22** wykazał  $T_{5\%}$  powyżej 150 °C oraz uległ całkowitemu rozkładowi w temperaturze około 650 °C. Energia HOMO dla tego związku wynosiła -5,19 eV, a energia LUMO -2,52 eV. Skonstruowano perowskitowe ogniwo słoneczne o strukturze  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\mathbf{22}/\text{Ag}$  (PCE = 14,37 %) [91].

W pracach M. L. Petrus oraz w pracy A. Idrissi i współpracowników przedstawiono szereg azometin z ugrupowaniem trifenyloaminowym **23a** – **23k** (rysunek 15). Wybrane właściwości związków **23a** – **23k** przedstawiono za pomocą tabeli 11. W roztworze  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  związki **23a** – **23g** i **23k** absorbowały w zakresie  $\lambda_{maks}$  415 – 501 nm. Największe batochromowe przesunięcie  $\lambda_{maks}$  w  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  odnotowano dla **23a**, zawierającego jako rdzeń strukturę 3,4-etylenodioksytiofenu (EDOT, podstawnik elektronodonorowy), a największe hipsochromowe przesunięcie

$\lambda_{\text{maks}}$  dla **23f**, zawierającego pierścień benzenowy połączony wiązaniami iminowymymi ze strukturami tryfenyloaminy.



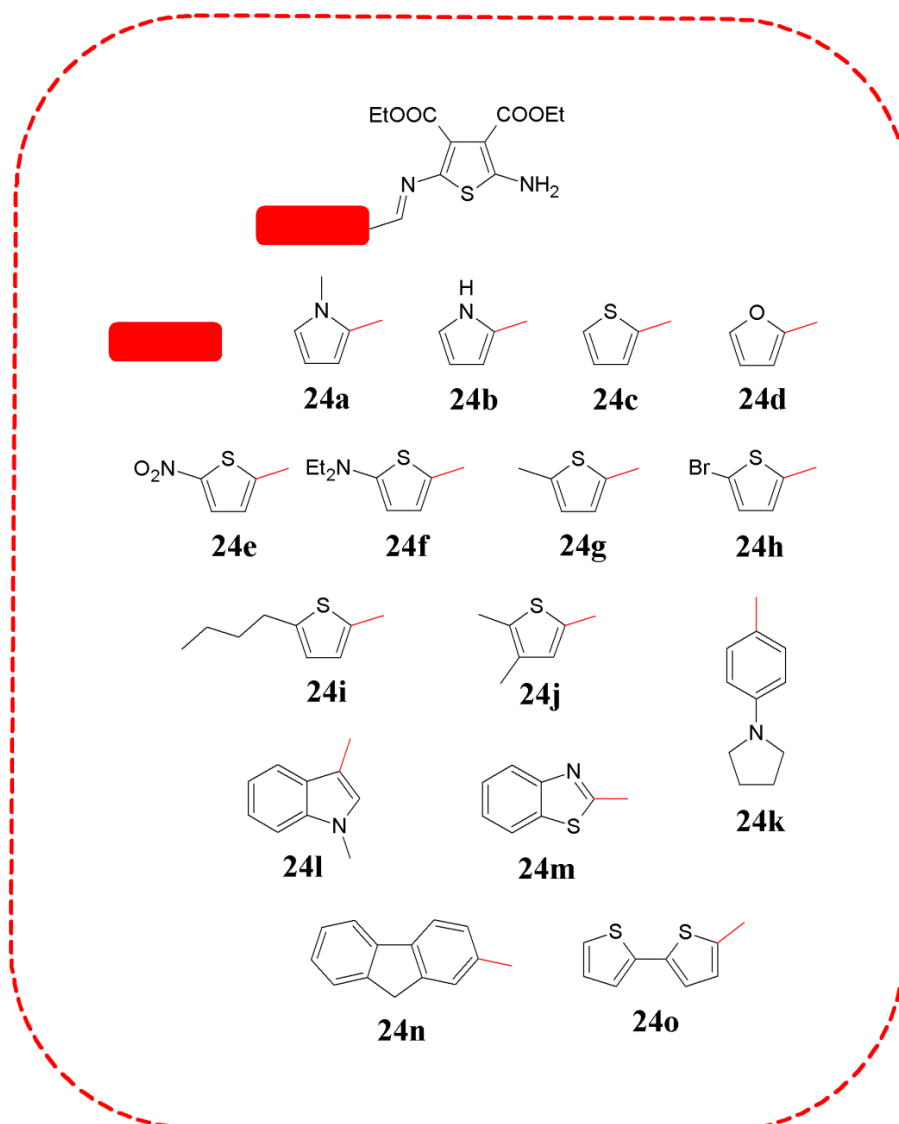
**Rysunek 15.** Budowa chemiczna azometin przedstawionych w pracach [92-97].

**Tabela 11.** Wybrane właściwości związków **23a** – **23k** [92-97].

Związek	UV-Vis	IP [eV]
	$\lambda_{\text{maks}}$ [nm]	
<b>23a</b>	501 <sup>a</sup>	-5,28
<b>23b</b>	457 <sup>a</sup>	-5,30
<b>23c</b>	492 <sup>a</sup>	-5,30
<b>23d</b>	472 <sup>a</sup>	-5,30
<b>23e</b>	430 <sup>a</sup>	-5,28
<b>23f</b>	415 <sup>a</sup>	-5,39
<b>23g</b>	419 <sup>a</sup>	-5,36
<b>23h</b>	306 <sup>b</sup> , 467 <sup>b</sup>	-5,32
<b>23i</b>	306 <sup>b</sup> , 389 <sup>b</sup> , 520 <sup>b</sup>	-5,26
<b>23j</b>	456 <sup>c</sup>	-5,16
<b>23k</b>	458 <sup>a</sup>	-5,08

<sup>a</sup>W roztworze C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl. <sup>b</sup>W roztworze CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  
<sup>c</sup> W roztworze CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wyznaczona wartość za pomocą DFT.

W CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **23h** i **23i** absorbowały przy  $\lambda_{\text{maks}}$  306 – 520 nm, zmiana rdzenia związku spowodowała przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  o ponad 50 nm. Związki **23a** – **23i** wykazywały T<sub>5%</sub> powyżej 300 °C. Dla tych związków również odnotowano T<sub>g</sub> od 70 (**23c**) do 120 °C (**23g**). Zaobserwowano także T<sub>t</sub> w zakresie od 106 (**23c** i **23f**) do 248 °C (**23i**). Energię HOMO zarejestrowano od -5,39 (**23f**) do -5,08 eV (**23k**). Związki **23a** – **23g** i **23k** przetestowano w urządzeniach FTO/TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/związek/Au. Najwyższą sprawność ogniwa uzyskano dla **23a** i **23g** (PCE = 14,40 %). Dla związku **23k** również wykonano ogniwo o strukturze FTO/TiO<sub>2</sub>/Cs<sub>0,05</sub>(FA<sub>0,83</sub>MA<sub>0,17</sub>)<sub>0,95</sub>Pb(I<sub>0,83</sub>Br<sub>0,17</sub>)<sub>3</sub>/**23k**/Au (PCE = 14,60 %). Poza tym dla **23h** i **23i** przygotowano organiczne ogniwo fotowoltaiczne ITO/MoO<sub>x</sub>/związek:PCBM(1:2)/LiF/Al, otrzymując odpowiednio PCE = 1,21 % i 1,15 % [92-97].



**Rysunek 16.** Budowa chemiczna azometin ze strukturą DAT przedstawionych w pracach [98-104].

Azometiny **24a** – **24g** i **24o** absorbowały przy  $\lambda_{\text{maks}}$  w zakresie od 390 do 490 nm w roztworze acetonitrylu (rysunek 16, tabela 12). Największe batochromowe przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  dostrzeżono dla związku **24e**, zawierającego pierścień tiofenowy z dołączoną grupą elektronoakceptorową  $-\text{NO}_2$  w roztworze  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ , natomiast największe hipsochromowe przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  dla **24a** — pirol z dołączoną grupą  $-\text{CH}_3$  do atomu azotu i **24d** pierścień furanowy. Dla związków **24i** i **24j** analizowano właściwości absorpcyjne w dichlorometanie (odpowiednio  $\lambda_{\text{maks}} = 406$  nm i 408 nm). Dla **24k** – **24n** zaobserwowano zakres położenia  $\lambda_{\text{maks}}$  od 304 do 462 nm w roztworze chloroformu. Największe batochromowe przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  zauważono dla **24l** zawierającego podstawnik metyloindolowy w roztworze  $\text{CHCl}_3$ .



**Tabela 12.** Wybrane właściwości związków **24a – 24o** [98-104].

Związek	UV-Vis	PL	$\Phi_{PL}^d$ [%]	IP [eV]	EA [eV]
	$\lambda_{maks}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]			
<b>24a</b>	390 <sup>a</sup>	472 <sup>a</sup>	0,043	-5,10	-2,50
<b>24b</b>	391 <sup>a</sup>	474 <sup>a</sup>	0,026	-5,40	-2,50
<b>24c</b>	400 <sup>a</sup>	480 <sup>a</sup>	0,290	-5,28	-3,65
<b>24d</b>	390 <sup>a</sup>	469 <sup>a</sup>	0,077	-5,30	-3,10
<b>24e</b>	490 <sup>a</sup>	637 <sup>a</sup>	0,120	-5,41	-3,86
<b>24f</b>	452 <sup>a</sup>	542 <sup>a</sup>	0,270	-4,70	-2,20
<b>24g</b>	404 <sup>a</sup>	516 <sup>a</sup>	0,230	-5,16	-3,60
<b>24i</b>	406 <sup>b</sup>	500 <sup>b</sup>	–	-5,20	2,90
<b>24j</b>	408 <sup>b</sup>	497 <sup>b</sup>	–	-5,20	2,90
<b>24k</b>	330 <sup>c</sup> , 416 <sup>c</sup> , 433 <sup>uc</sup>	380 <sup>c</sup>	–	-5,19	-3,78
<b>24l</b>	304 <sup>c</sup> , 392 <sup>c</sup> , 412 <sup>c</sup> , 462 <sup>c</sup>	379 <sup>uc</sup> , 403 <sup>c</sup> , 428 <sup>uc</sup>	–	-5,41	-3,90
<b>24m</b>	305 <sup>c</sup> , 442 <sup>c</sup>	361 <sup>uc</sup> , 381 <sup>c</sup>	–	-5,59	-4,04
<b>24n</b>	309 <sup>c</sup> , 383 <sup>uc</sup> , 403 <sup>c</sup> , 423 <sup>c</sup>	338 <sup>c</sup> , 464 <sup>c</sup>	–	-5,37	-3,66
<b>24o</b>	466 <sup>a</sup>	541 <sup>a</sup>	0,060	-4,80	-2,50

<sup>a</sup>W roztworze C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N. <sup>b</sup>W roztworze CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>c</sup>W roztworze CHCl<sub>3</sub>. <sup>d</sup>Wydajność kwantowa.  
<sup>u</sup> – Ugięcie. IP = -5,1 – E<sub>utl(onset)</sub>, EA = -5,1 – E<sub>red(onset)</sub>.

Związki **24a – 24g** i **24o** emitowały światło przy  $\lambda_{em}$  z obszaru od barwy niebieskiej do czerwonej w C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N. Zastosowanie podstawnika tiofenowego z grupą –NO<sub>2</sub> spowodowało batochromowe przesunięcie maksimum pasma emisji o 168 nm w C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N (**24e**). Dla związków **24i** i **24j** zaobserwowano niewielkie różnice w położeniu maksimum pasm emisji w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (odpowiednio  $\lambda_{em}$  = 500 nm i 497 nm). W roztworze CHCl<sub>3</sub> **24k – 24n** emitowały światło przy  $\lambda_{em}$  z zakresu od barwy fioletowej do niebieskiej. Największe batochromowe przesunięcie  $\lambda_{em}$  odnotowano dla struktury **24n** z podstawnikiem fluorenowym przy wiązaniu iminowym w CHCl<sub>3</sub>. Dla związków **24a – 24g** i **24o** zarejestrowano wydajności kwantowe fotoluminescencji od 0,026 (**24b**) do 0,290 % (**24c**) (tabela 12).

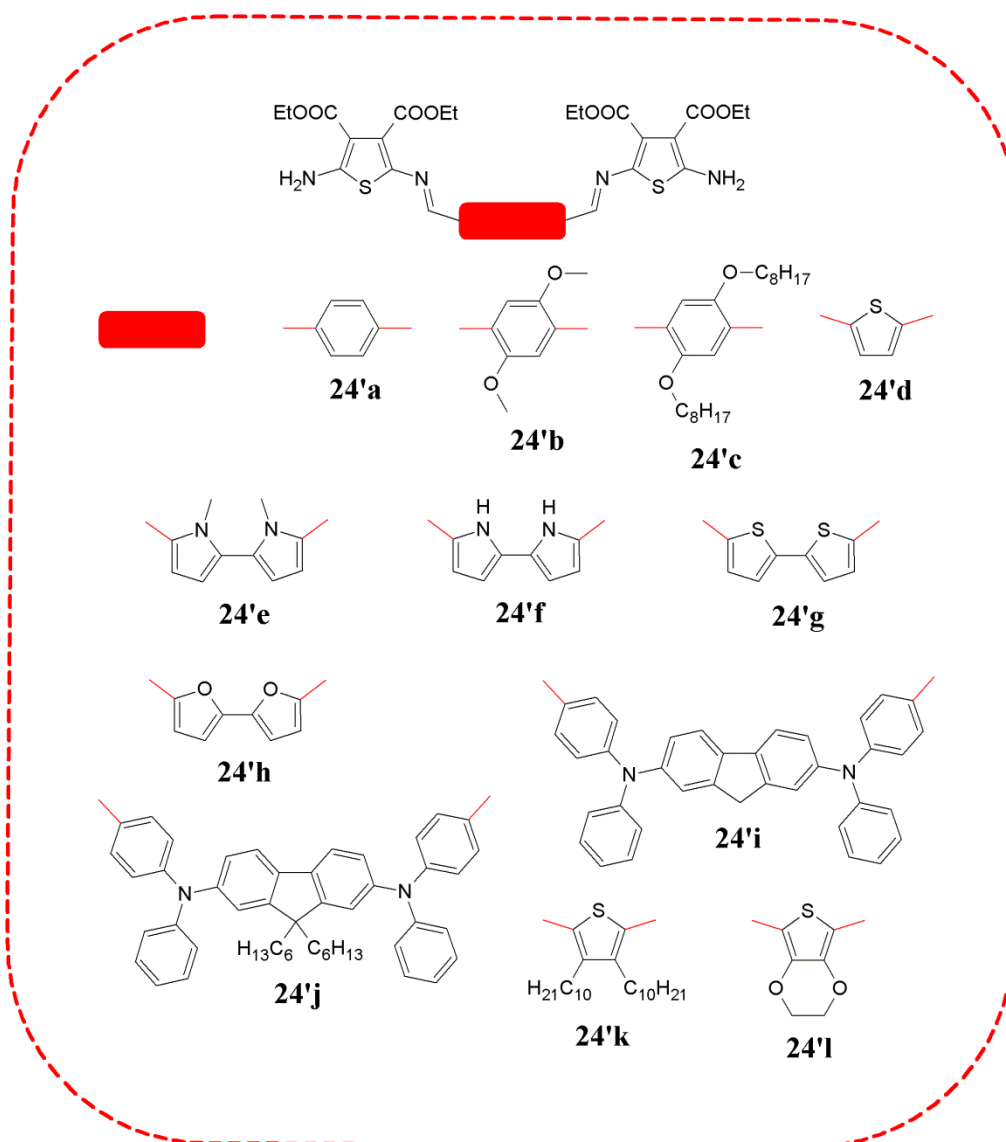
**Tabela 13.** Wybrane właściwości związków opisanych w pracach [98-104].

Związek	TGA			DSC			
				I cykl grzania		II cykl grzania	
	T <sub>5%</sub> <sup>a</sup> [°C]	T <sub>10%</sub> <sup>a</sup> [°C]	T <sub>maks</sub> <sup>b</sup> [°C]	T <sub>t</sub> <sup>c</sup> [°C]	T <sub>g</sub> <sup>d</sup> [°C]	T <sub>k</sub> <sup>d</sup> [°C]	T <sub>t</sub> <sup>d</sup> [°C]
<b>24k</b>	221	231	233; 316; 357	216	135	nw	nw
<b>24l</b>	221	237	224; 337; 693	211	122	nw	nw
<b>24m</b>	237	268	279; 390	216	84	nw	nw
<b>24n</b>	251	273	273; 385	184	76	nw	nw

<sup>a</sup>T<sub>5%</sub> i T<sub>10%</sub> – temperatura 5 % i 10 % ubytku masy. <sup>b</sup>T<sub>maks</sub> – temperatura maksimum rozkładu wyznaczona z krzywej DTG. <sup>c</sup>T<sub>t</sub> – temperatura topnienia z pierwszego cyklu grzania. <sup>d</sup>Temperatury odczytane z drugiego cyklu grzania: T<sub>g</sub> – temperatura zeszklenia, T<sub>k</sub> – temperatura krystalizacji, T<sub>t</sub> – temperatura topnienia. nw – nie wykryto.

Dla związków **24k** – **24n** przeprowadzono badania właściwości termicznych. Związki **24k** – **24n** wykazywały  $T_{5\%}$  powyżej 200 °C. Podczas pierwszego cyklu grzania odnotowano  $T_i$  od 184 (**24n**) do 216 °C (**24k** i **24m**), a w drugim cyklu grzania  $T_g$  od 76 (**24n**) do 135 °C (**24k**). Potencjał jonizacji zarejestrowano od -5,59 (**24m**) do -4,70 eV (**24f**), a powinowactwo elektronowe od -4,04 (**24m**) do -2,20 eV (**24f**) (tabela 12 i 13) [98-104].

W licznych publikacjach naukowych zespołu W. G. Skene oraz w dwóch pracach P. Nitschke opracowano również azometyny oparte na diaminie DAT zawierające w swojej strukturze dwa pierścienie tiofenowe pochodzące od diaminy, oraz różniące się rdzeniem związku (**24'a** – **24'l**, rysunek 17).



**Rysunek 17.** Budowa chemiczna azometin ze strukturami DAT przedstawionych w pracach [98, 103, 105-116].

W tabelach 14 i 15 przedstawiono wybrane właściwości niektórych związków z grupy **24'**. Dla związków **24'a** – **24'c** zaobserwowano położenie maksimum pasm absorpcji od 262 do 512 nm w roztworze chloroformu. Największe batochromowe przesunięcie  $\lambda_{maks}$  zauważono dla **24'b** zawierającego pierścień benzenowy z dwoma grupami  $-OCH_3$  jako rdzeń w roztworze  $CHCl_3$ . Dla azometin **24'd**, **24'k** i **24'l** dostrzeżono  $\lambda_{maks}$  w zakresie 493 – 510 nm w roztworze dichlorometanu. Największe batochromowe przesunięcie  $\lambda_{maks}$  odnotowano dla związku **24'l** zawierającego strukturę EDOT jako rdzeń w  $CH_2Cl_2$ .

**Tabela 14.** Wybrane właściwości związków **24'a** – **24'd** i **24'i** – **24'l** [98, 103, 105-116].

Związek	UV-Vis	PL	
	$\lambda_{maks}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]	$\Phi_{PL}^c$ [%]
<b>24'a</b>	262 <sup>b</sup> , 307 <sup>b</sup> , 453 <sup>b</sup> , 482 <sup>b</sup>	275 <sup>b</sup> , 531 <sup>b</sup>	–
<b>24'b</b>	324 <sup>b</sup> , 480 <sup>b</sup> , 512 <sup>b</sup>	378 <sup>b</sup> , 544 <sup>b</sup> , 550 <sup>b</sup> , 558 <sup>b</sup>	–
<b>24'c</b>	264 <sup>b</sup> , 314 <sup>b</sup> , 477 <sup>b</sup> , 509 <sup>b</sup>	486 <sup>b</sup> , 545 <sup>b</sup> , 550 <sup>b</sup> , 558 <sup>b</sup>	–
<b>24'd</b>	493 <sup>a</sup>	594 <sup>a</sup>	–
<b>24'i</b>	nz	585 <sup>a</sup>	0,22
<b>24'j</b>	nz	613 <sup>a</sup>	0,25
<b>24'k</b>	504 <sup>a</sup>	621 <sup>a</sup>	0,15
<b>24'l</b>	510 <sup>a</sup>	595 <sup>a</sup>	–

<sup>a</sup>W roztworze  $CH_2Cl_2$ . <sup>b</sup>W roztworze  $CHCl_3$ . <sup>c</sup>Wydajność kwantowa. nz – nie zamieszczono.

W roztworze chloroformu związki **24'a** – **24'c** emitowały światło przy  $\lambda_{em}$  z zakresu od barwy niebiesko-zielonej do zielono-żółtej. Z kolei, związki **24'd** – **24'l** emitowały światło przy  $\lambda_{em}$  z obszaru od barwy żółtej do czerwonej w roztworze dichlorometanu. Dla **24'd** – **24'l** odnotowano  $\Phi_{PL}$  od 0,15 (**24'k**) do 0,25 % (**24'j**) w  $CH_2Cl_2$ .

**Tabela 15.** Wybrane właściwości związków opisanych w pracach [98, 103, 105-116].

Związek	TGA			DSC				IP [eV]	EA [eV]
				I cykl grzania		II cykl grzania			
	$T_{5\%}^a$ [°C]	$T_{10\%}^a$ [°C]	$T_{maks}^b$ [°C]	$T_t^c$ [°C]	$T_g^d$ [°C]	$T_k^d$ [°C]	$T_t^d$ [°C]		
<b>24'a</b>	277	287	280; 375	265	111	nw	nw	-5,52	-3,35
<b>24'b</b>	291	296	292; 377	286	188	nw	nw	-5,55	-3,50
<b>24'c</b>	275	293	280; 382	210	62	nw	nw	-5,56	-3,49
<b>24'd</b>	nz	nz	nz	nz	nz	nz	nz	-5,40	-3,30
<b>24'k</b>	nz	nz	nz	nz	nz	nz	nz	-5,10	-3,50
<b>24'l</b>	nz	nz	nz	nz	nz	nz	nz	-5,10	-3,50

<sup>a</sup> $T_{5\%}$  i  $T_{10\%}$  – temperatura 5 % i 10 % ubytku masy. <sup>b</sup> $T_{maks}$  – temperatura maksimum rozkładu wyznaczona z krzywej DTG. <sup>c</sup> $T_t$  – temperatura topnienia z pierwszego cyklu grzania. <sup>d</sup>Temperatury odczytane z drugiego cyklu grzania:  $T_g$  – temperatura zeszklenia,  $T_k$  – temperatura krystalizacji,  $T_t$  – temperatura topnienia. nw – nie wykryto. nz – nie zamieszczono. IP = -5,1 –  $E_{utl(onset)}$ , EA = -5,1 –  $E_{red(onset)}$ .

Dla związków **24'a** – **24'c** przeprowadzono badania właściwości termicznych. Związki wykazywały temperaturę 5 % ubytku masy powyżej 250 °C. Dla **24'a** – **24'c** zaobserwowano rozkład dwustopniowy odpowiedni w 280 °C, 292 °C, 280 °C oraz 375 °C, 377 °C, 382 °C. W pierwszym cyklu grzania azometiny wykazywały  $T_t$  w zakresie od 210 (**24'c**) do 286 °C (**24'b**). Ponadto, **24'a** – **24'c** wykazywały  $T_g$  od 62 (**24'c**) do 188 °C (**24'b**). Energia HOMO **24'a** – **24'd** oraz **24'k** i **24'l** mieściła się od -5,56 (**24'c**) do -5,10 eV (**24'k** i **24'l**), a energia LUMO od -3,50 (**24'b**, **24'k**, **24'l**) do -3,30 eV (**24'd**) [98, 103, 105-116].

Podsumowując, na podstawie zaprezentowanego powyżej przeglądu literaturowego potwierdzono, iż wiązanie/a iminowe oraz podstawniki zastosowane przy nim/nich, takie jak: tiofen, furan, pirol, bifenyl, naftalen, antracen, fenotiazyna, fluoren, czy też trifenyloamina umożliwiają uzyskanie związków małowymiarowych o obiecujących właściwościach jako półprzewodniki organiczne dla optoelektroniki. W przeglądzie literaturowym wykazano również, iż azometiny tiofenowe można zastosować w perowskitowych ogniwach słonecznych jako materiały transportujące dziury. W związku z tym, w ramach niniejszej pracy doktorskiej otrzymano i przebadano szereg azometin tiofenowych oraz przetestowano w prototypowych nieorganiczno-organicznym ogniwach słonecznych jako potencjalne materiały transportujące dziury.

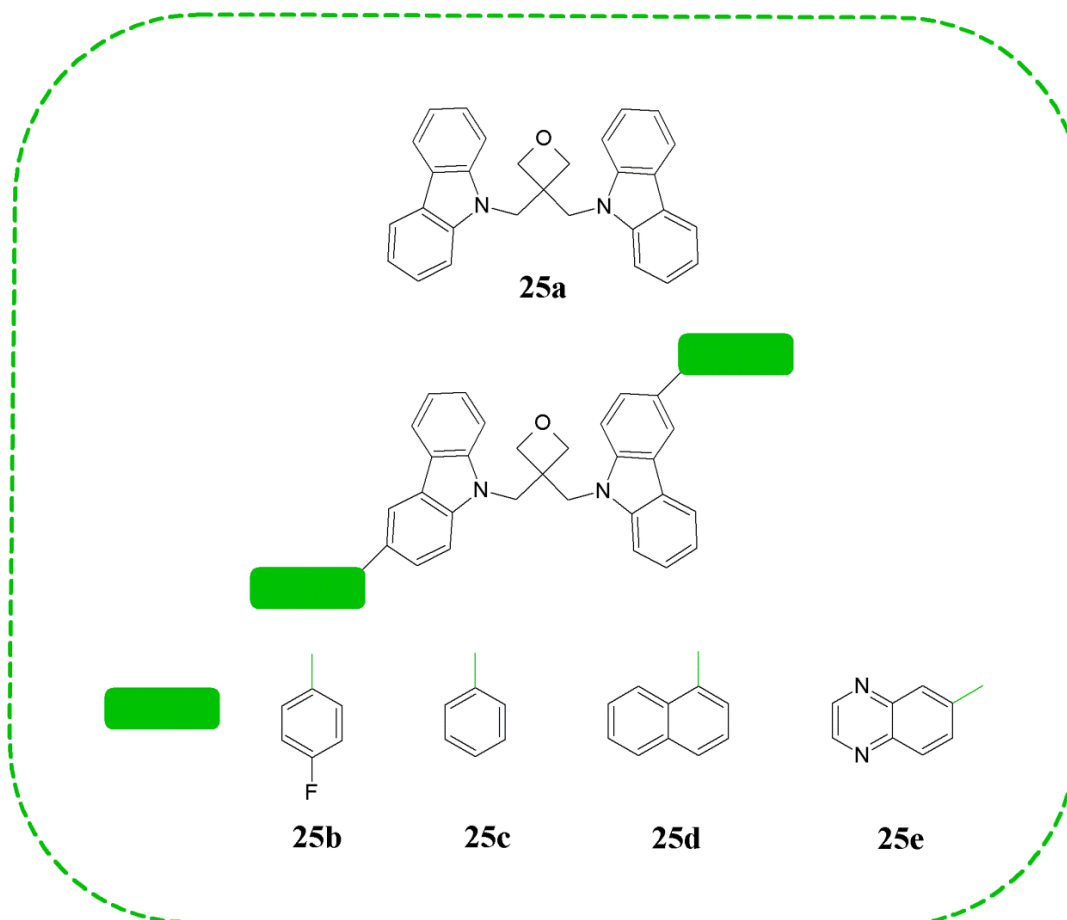
### 2.2.3. Oksetany

Oksetan to związek heterocykliczny nasycony, składający się z czteroatomowego pierścienia (z trzech atomów węgla i jednego atomu tlenu). Kąt pomiędzy wiązaniem –C–O–C– odsłania wolne pary elektronów tlenu, które umożliwiają tworzenie się wiązań wodorowych. Zastosowanie ugrupowania oksetanowego w strukturze związku poprawia również rozpuszczalność tego związku. Oksetany charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną oraz wykazują zdolność do tworzenia jednorodnych warstw [117-120]. Ze względu na swoje szczególne właściwości, związki z ugrupowaniem oksetanowym wykorzystuje się w przemyśle farmaceutycznym (w opracowaniu nowych leków), agrochemii, a także w optoelektronice jako elementy organicznych diod elektroluminescencyjnych [117-140]. Dodatkowo związki te są zdolne do sieciowania oraz podczas polimeryzacji oksetany wykazują bardzo małą objętość kurczenia się, dzięki czemu można uzyskać warstwy o jeszcze lepszej stabilności i jakości w urządzeniach optoelektronicznych [121-128].

W pracy Y. Wu opisano badania związane z zastosowaniem związku z dwoma pierścieniami oksetanowymi (bis((3-metyloksetan-3-ylo)metylowy)tiofeno-2,5-dikarboksylan) jako środka sieciującego w perowskitowych ogniwach słonecznych. Wybrany związek charakteryzował się wysoką aktywnością w miejscu (obniżał temperaturę sieciowania) — taką, aby proces sieciowania in situ i proces wzrostu perowskitu zachodził jednocześnie. Przede wszystkim zadaniem zastosowanego oksetanu było regulowanie jakości warstwy perowskitu oraz poprawa stabilności mechanicznej otrzymanej warstwy, co przełożyło się na otrzymanie sprawności konwersji energii powyżej 20,00 % [131].

Zastosowanie oksetanów jako matryce dla OLED przedstawiają prace zespołu badawczego S. Grigaleviciusa (**25a** – **25e**, rysunek 18) [132-135]. Związek **25a** wykorzystano jako tzw. gospodarza (matrycę dla struktury gościa) w warstwie emisyjnej w diodzie OLED o konstrukcji ITO/PEDOT:PSS/**25a**:PO-01 (7,5 % lub 10 % lub 12,5 % lub 15 % wag.)/TPBi/LiF/Al, w celu zwiększenia wydajności urządzenia. Przygotowane diody emitowały światło żółte niezależnie od wartości domieszki kompleksu irydu (PO-01). Zastosowany materiał **25a** przyczynił się do poprawy transferu energii oraz transportu nośnika ładunku. Związki **25b** – **25c** charakteryzujące się wysoką stabilnością chemiczną ( $T_{5\%} = 350$  °C), przetestowano jako warstwy wstrzykujące dziury w OLED.

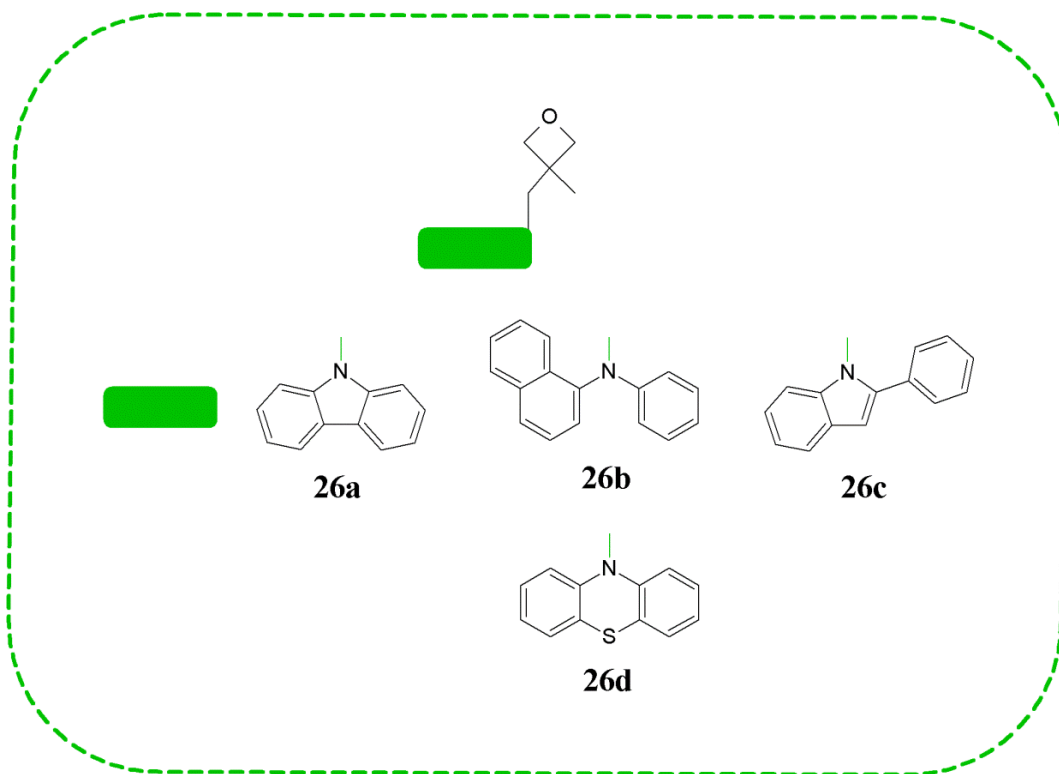
W badaniu DSC podczas drugiego cyklu grzania zaobserwowano temperaturę zeszklenia przy 115 °C dla **25b** zawierającego podstawnik 4-fluorofenyłowy, 107 °C dla **25c** podstawnik fenyłowy i 142 °C dla **25d** podstawnik naftalenowy.



**Rysunek 18 .** Budowa chemiczna oksetanów przedstawionych w pracach [132-135].

Zarejestrowany potencjał jonizacji wynosił odpowiednio -5,85 eV dla **25b**, -5,80 eV dla **25c** i -5,65 eV dla **25d**. Przygotowano urządzenia o strukturze ITO/związek/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al. Dla wszystkich urządzeń odnotowano emisję jasnozieloną (największa wartość maksymalnej luminancji 13193 cd/m<sup>2</sup> dla **25d**). Związek **25e** zawierający dwie struktury chinoksaliny, zastosowano jako gospodarz w ITO/PEDOT:PSS/**25e**:gość(7,5 % lub 10 % lub 12,5 % lub 15 % wag.)/TPBi/LiF/Al. **25e** wykazywał T<sub>5%</sub> powyżej 380 °C oraz T<sub>g</sub> = 136 °C. Dla **25e** zarejestrowano IP równy -5,85 eV. W testowanych urządzeniach wykorzystano niebieski, zielony oraz żółty emiter PO-01 (bis(4-fenylo-tieno[3,2-c]pirydynato-NC20)(acetyloacetonato)iryd(III)). Urządzenia oparte na PO-01 wykazały wyższą wydajność niż diody z pozostałymi emiterami. Największa wartość luminancji wynosiła 4051 cd/m<sup>2</sup> dla ITO/PEDOT:PSS/**25e**:PO-01(7,5 %)/TPBi/LiF/Al [132-135].

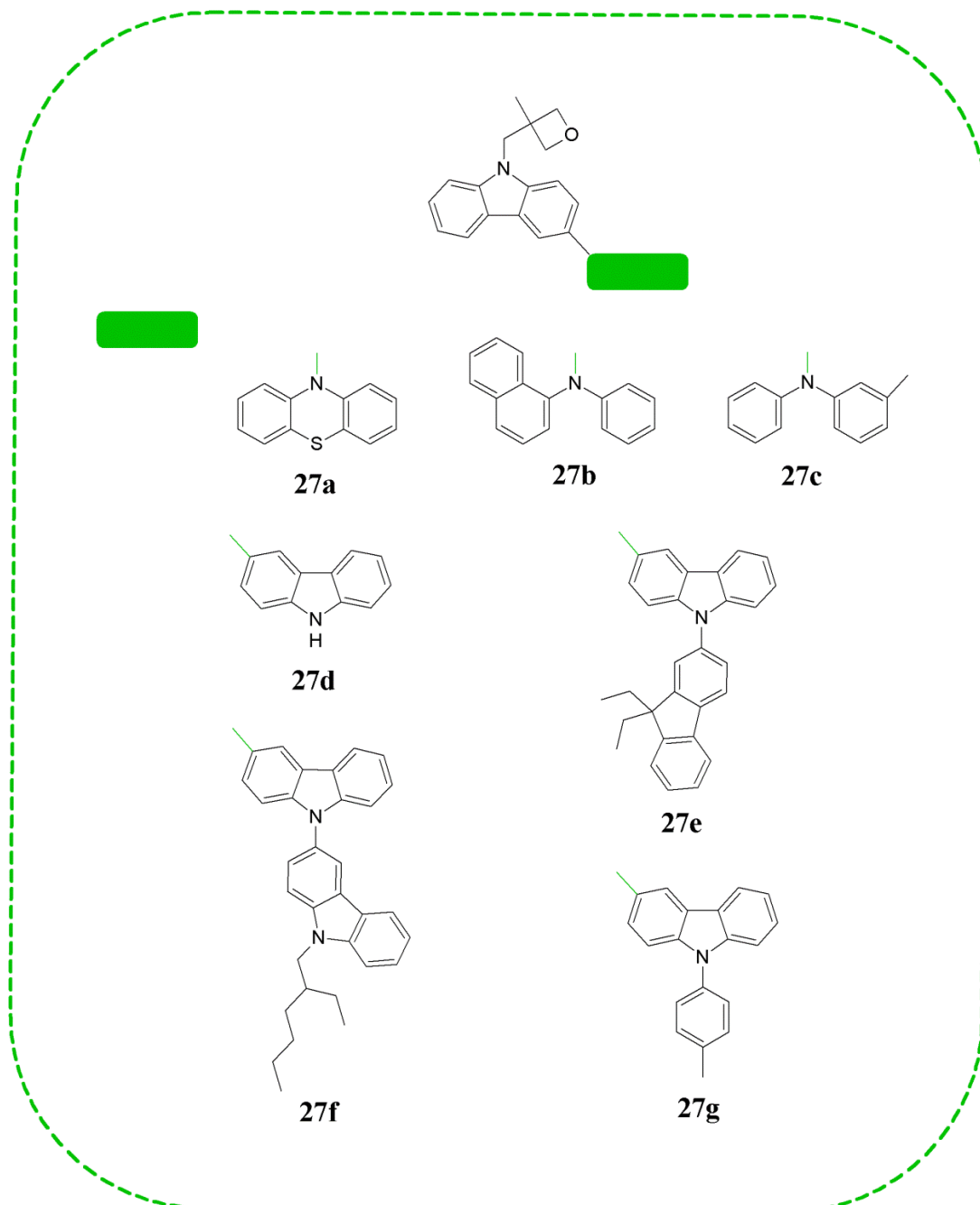
W pracach R. Stanionyte i innych oraz S. Lengvinaite i innych opisano czternaście związków ze strukturą oksetanu o potencjalnym wykorzystaniu w organicznej elektronice [136-140].



**Rysunek 19.** Budowa chemiczna oksetanów przedstawionych w pracy [136].

W pracy R. Stanionyte i innych opracowano cztery związki chemiczne z pierścieniem oksetanowym, które poddano dalszej syntezie, otrzymując oligomery jako potencjalne związki transportujące dziury (**26a** – **26d**, rysunek 19). Dla związków **26a** – **26d** wykonano tylko badania absorpcyjne i emisyjne w roztworze THF. Odnotowano położenie maksimów pasm absorpcji od 254 (**26b**, podstawnik fenylnaftalen-1-aminowy) do 342 nm (**26a**, dołączony pierścień karbazolu). Związki emitowały światło z  $\lambda_{em}$  w zakresie od 364 (**26a**) do 384 nm (**26b**) [136].

S. Lengvinaite i inni opisali siedem związków zawierających strukturę oksetanu, związki **27a** – **27c** poddano dalszym syntezom (**27a** – **27g**, rysunek 20).



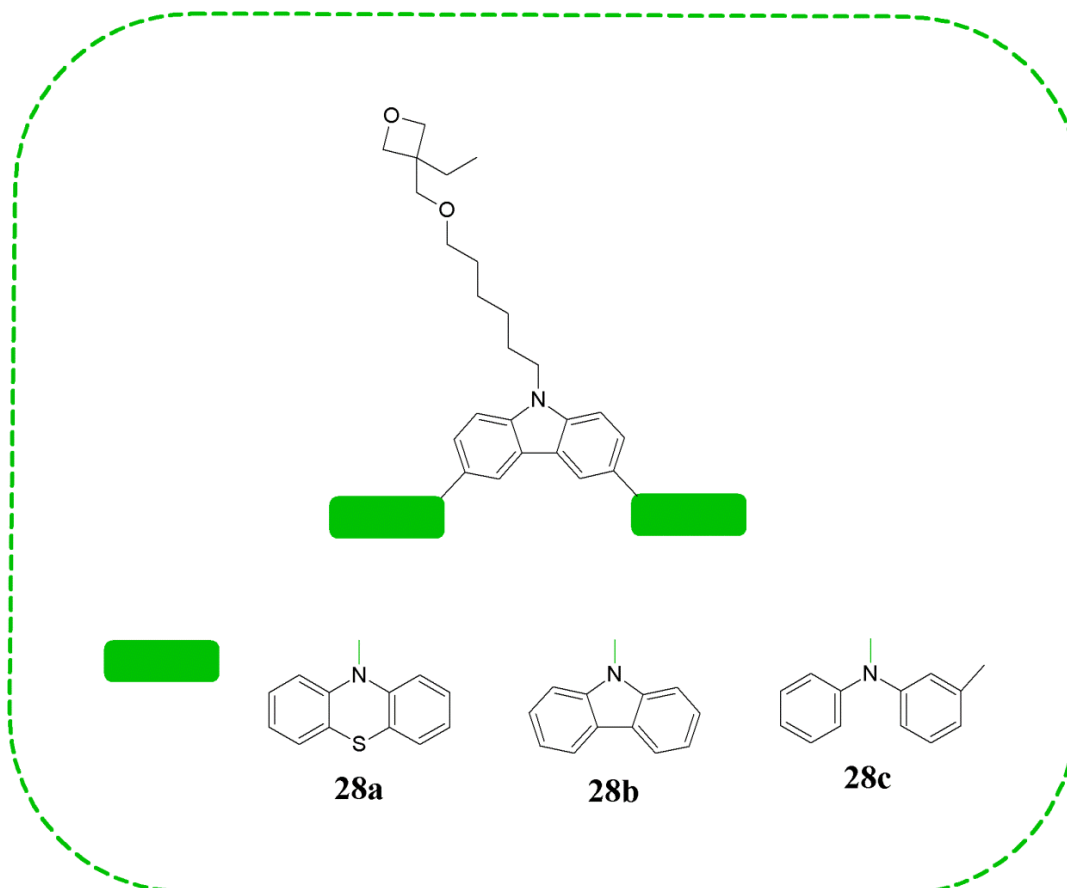
**Rysunek 20.** Budowa chemiczna oksetanów przedstawionych w pracach [137-139].

W roztworze tetrahydrofuranu dla **27a** – **27g** zaobserwowano położenie maksimów pasm absorpcji od 239 do 371 nm. Największe batochromowe przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  zaobserwowano dla związku **27c** zawierającego podstawnik metyldifenyloaminowy, a największe hipsochromowe przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  dla **27b** z ugrupowaniem fenylonaftalen-1-aminowym oraz emisję promieniowania z  $\lambda_{\text{em}}$  w obszarze od barwy



fioletowej do barwy niebieskiej (385 – 450 nm) w THF. Związki **27a** – **27g** wykazywały  $T_{5\%}$  powyżej 290 °C (związki **27f** i **27g** nawet powyżej 400 °C). Odnotowano również temperaturę zeszklenia od 50 (**27c**) do 120 °C (**27e**). Zarejestrowano IP od -5,50 (**27e**) do -5,20 eV (**27g**) [137-139].

W kolejnej pracy S. Lengvinaite i innych przedstawiono trzy symetryczne oksetany, które poddano badaniom właściwości absorpcyjnych i emisyjnych w roztworze THF (**28a** – **28c**, rysunek 21).



**Rysunek 21.** Budowa chemiczna oksetanów przedstawionych w pracy [140].

Położenie maksimów pasm absorpcji zauważono od 240 (**28b**, podstawnik karbazolowy) do 310 nm (**28c**, podstawnik metylo-difenyloaminowy). Związki emitowały światło przy  $\lambda_{em}$  z zakresu od barwy fioletowej do barwy niebieskiej. **28a** – **28c** wykazywały temperaturę 5 % ubytku masy powyżej 260 °C oraz  $T_g$  od 48 (**28c**) do 83 °C (**28a**). Zarejestrowano IP od -5,67 (**28b**) do -5,24 eV (**28c**). Ponadto, ruchliwość dziur dla związku **28c** wynosiła  $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [140].

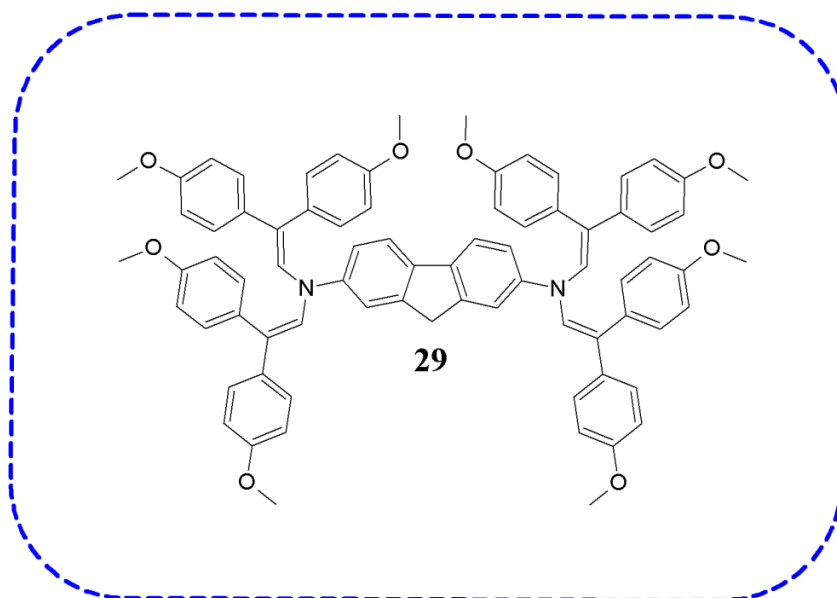
Przygotowując tę część przeglądu literaturowego zauważono, iż pomimo stosowania związków z ugrupowaniem oksetanowym w różnych dziedzinach nauki nadal brakuje prac opisujących kompleksowo właściwości fizykochemiczne tych związków. Brak analizy zależności pomiędzy budową chemiczną oksetanów a ich właściwościami (termicznymi, elektrochemicznymi i optycznymi) był motywacją do przeprowadzenia badań w tym zakresie w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej. Pomimo, że pochodne oksetanów są badane jako HTM w technologii OLED, nie były testowane w perowskitowych ogniwach słonecznych. Ponadto, zaobserwowano brak kompleksowych badań elektrochemicznych.

#### *2.2.4. Pochodne fluorenu i karbazolu*

Struktury fluorenu i karbazolu to układy aromatyczne, składające się z trzech pierścieni, tj. z dwóch pierścieni benzenowych i jednego centralnego pięcioczołowego. W przypadku karbazolu jeden atom węgla w pierścieniu centralnym jest zastąpiony przez atom azotu. Dzięki takiej budowie chemicznej półprzewodniki organiczne zawierające ugrupowanie fluorenu lub/i karbazolu, wykazują interesujące właściwości fizykochemiczne dla aplikacji w optoelektronice. Pochodne obu tych struktur charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną. Właściwości optyczne i elektroniczne materiałów z rdzeniem fluorenu lub/i karbazolu zależą głównie od budowy chemicznej danej pochodnej związku oraz od organizacji supramolekularnej. Pochodne fluorenu cechują się dobrą rozpuszczalnością oraz wysoką fotostabilnością. Według doniesień literaturowych związki na bazie fluorenu mogą wykazywać wysoką wydajność kwantową fotoluminescencji, a także liniowe bądź nieliniowe właściwości optyczne pożądane w określonym rodzaju zastosowania [141-147]. Pochodne fluorenu są biologicznie aktywne — stosuje się je w biomedycynie (m.in. w badaniach nad terapią fotodynamiczną, lekami generycznymi), czy też w badaniach dynamiki molekularnej [141, 146]. Poza tym związki zawierające ugrupowanie karbazolu wykazują zdolność do tworzenia jednorodnych warstw, intensywną luminescencję oraz zdolność do transportu ładunków dodatnich [147-151]. Pochodne karbazolu znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach nauki, tj. od bioobrazowania po zastosowanie w technologii OLED, czy też w perowskitowych ogniwach słonecznych jako materiały typu HTM [147-151, 156-175].

Ta część przeglądu literaturowego została poświęcona pochodnym fluorenu i karbazolu, których budowa strukturalna jest zbliżona do budowy chemicznej związków przebadanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej.

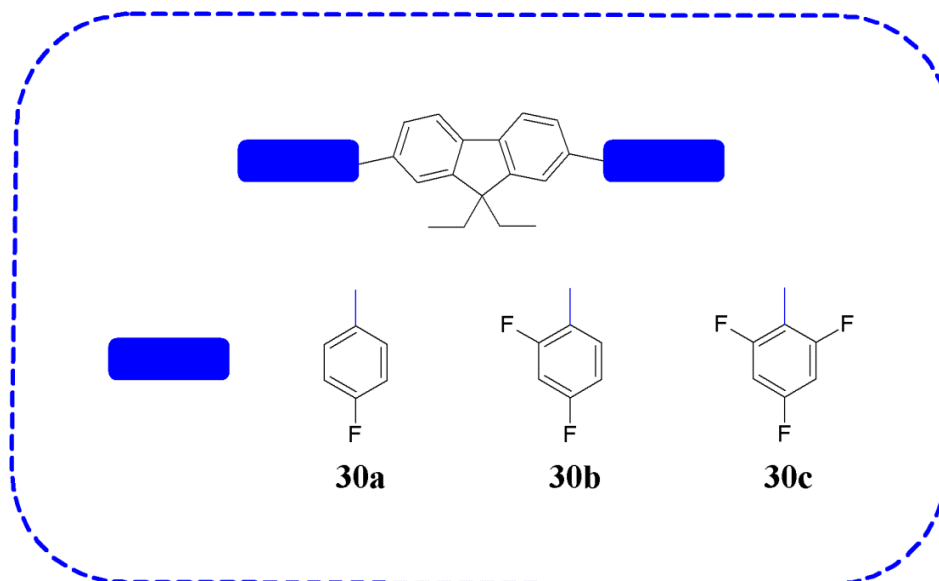
S. Daskeviciute i współpracownicy opisali związek z rdzeniem fluorenowym o potencjalnym zastosowaniu jako HTM w ogniwach PSCs (**29**, rysunek 22). Właściwości absorpcyjne i emisyjne związku **29** analizowano w roztworze THF. Odnotowano położenie maksimów pasm absorpcji od 262 do 401 nm. Pasma absorpcji przy  $\lambda_{\text{maks}} = 262$  nm odpowiadało przejściom  $\pi - \pi^*$ , a przy  $\lambda_{\text{maks}} = 401$  nm przejściom  $n - \pi^*$ , wynikającymi z bardziej intensywnej delokalizacji ładunku sprzężonej struktury.



**Rysunek 22.** Budowa chemiczna związku przedstawionego w pracy [152].

Związek emitował światło w zakresie barwy zielonej ( $\lambda_{\text{em}} = 508$  nm). Temperaturę rozkładu związku **29** zarejestrowano przy 403 °C, temperaturę topnienia przy 255 °C oraz temperaturę zeszklenia przy 150 °C. Dodatkowo zarejestrowano ruchliwość dziur na poziomie  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dla **29**. Z badanym związkiem przygotowano ogniwo o strukturze FTO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/[(FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0,87</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0,13</sub>]<sub>0,92</sub>(CsPbI<sub>3</sub>)<sub>0,08</sub>/**29**/Au otrzymując PCE równe 19,30 % (dla domieszkowanego **29**) oraz PCE = 17,10 % (dla niedomieszkowanego **29**) [152].

W publikacji zespołu badawczego S. Grigaleviciusa przedstawiono trzy pochodne fluorenu, różniące się podstawnikami w pozycji 2 i 7 (**30a** – **30c**, rysunek 23).

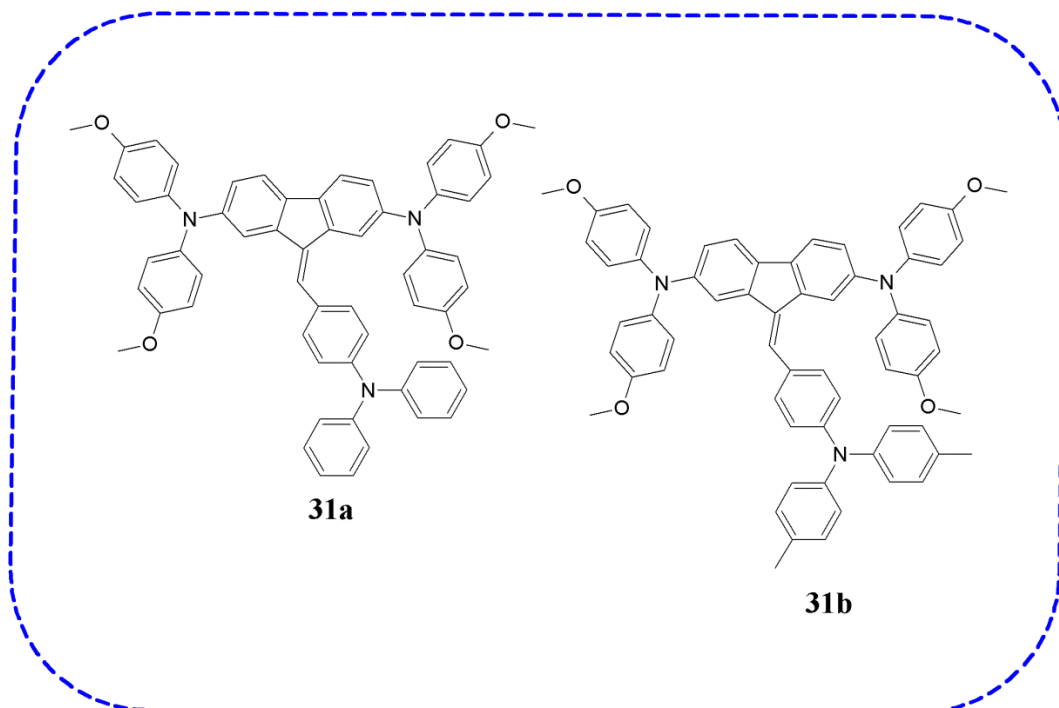


**Rysunek 23.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracy [153].

Związki wykazywały temperaturę 5 % ubytku masy powyżej 250 °C. Najwyższą  $T_{5\%}$  odnotowano dla **30a** zawierającego podstawnik fluorofenyłowy ( $T_{5\%} = 279$  °C), a najniższą dla **30c** z podstawnikiem trifluorofenyłowy ( $T_{5\%} = 260$  °C). Zaobserwowano  $T_i$  przy 109 °C dla **30a**, 218 °C dla **30b** i 152 °C dla **30c** oraz  $T_k$  przy 82 °C dla **30a**, 182 °C dla **30b** i 89 °C dla **30c**. Temperaturę zeszklenia odnotowano tylko dla związku **30a** ( $T_g = 51$  °C). Związki **30a** i **30b** przetestowano w diodach OLED o konstrukcji ITO/związek/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al (maksymalna luminancja 960 cd/m<sup>2</sup> dla **30a**) [153].

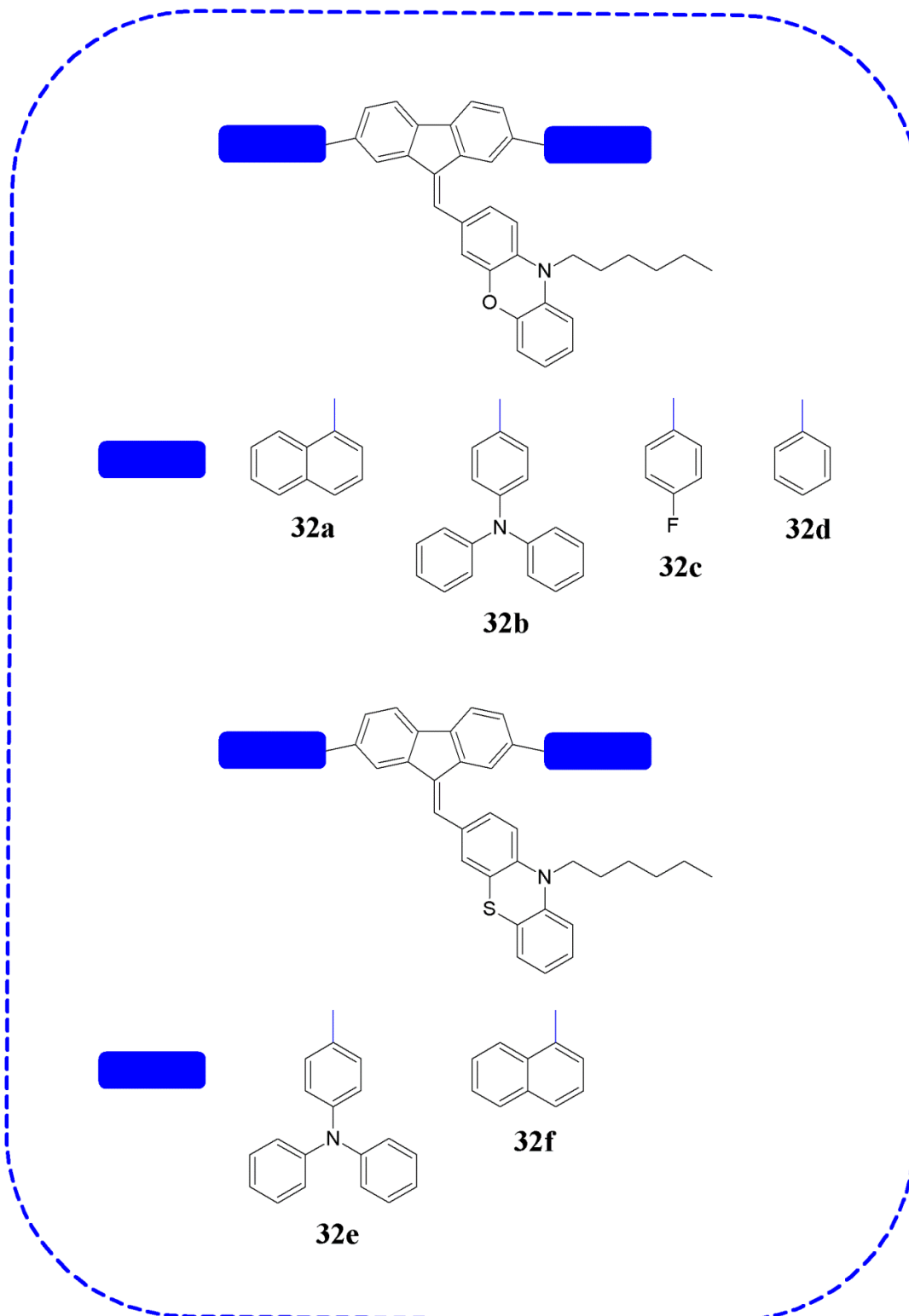
R. Tiazkis i inni opracowali również dwa związki na bazie fluorenu, zawierające ugrupowanie trifenyloaminy w pozycji 9, połączone z rdzeniem fluorenowym wiązaniem winylowym (**31a** i **31b**, rysunek 24). W roztworze tetrahydrofuranu zauważono maksimum pasma absorpcji przy 382 nm dla związku **31a**, a dla **31b** przy 383 nm, pasma z  $\lambda_{maks}$  odpowiadały przejściom  $\pi - \pi^*$ . Temperatura 5 % ubytku masy wynosiła 416 °C dla związku **31a** i 413 °C dla **31b**. Odnotowano również  $T_g$  dla obu związków (108 °C – **31a** i 89 °C – **31b**). Energia HOMO wynosiła -5,13 eV dla związku **31a** oraz -5,05 eV dla **31b**. Ponadto, zarejestrowano ruchliwość dziur, wynoszącą  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dla **31a** i  $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dla **31b**. Badane związki wykorzystano w ogniwach

FTO/TiO<sub>2</sub>/perowskit/**związek**/Au jako materiały typu HTM. Dla **31a** PCE wynosiła 14,52 %, a dla **31b** 16,79 % [154].



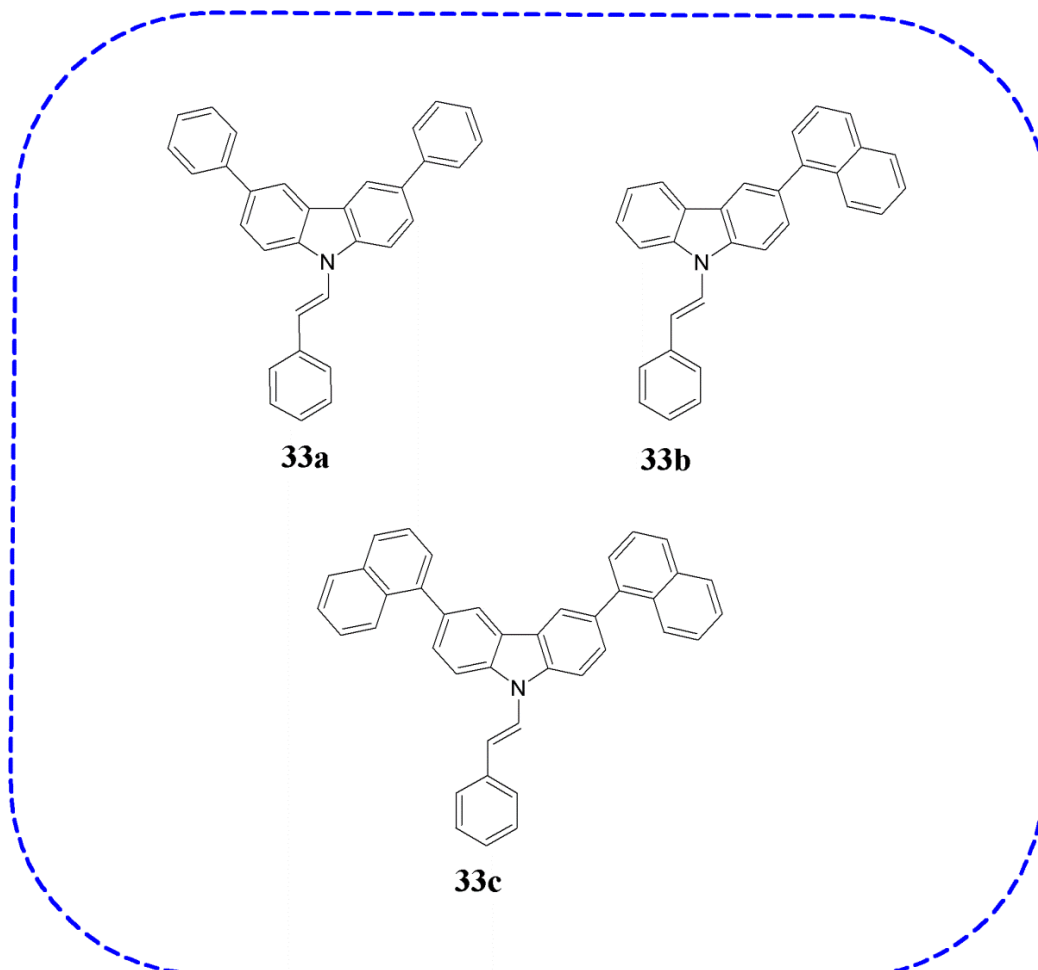
**Rysunek 24.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracy [154].

M. R. Nagar i inni opracowali serię związków opartych na strukturze fluorenu (**32a** – **32f**, rysunek 25). Właściwości absorpcyjne i emisyjne związków **32a** – **32f** analizowano w roztworze THF. Zaobserwowano położenie maksimów pasm absorpcji od 337 do 404 nm. Największe batochromowe przesunięcie  $\lambda_{maks}$  odnotowano dla związku **32a** zawierającego podstawnik naftalenowy w pozycji 2 i 7 oraz w pozycji 9 pierścienia fenoksazyny, a hipsochromowe dla **32e** podstawnik tryfenyloaminowy w pozycji 2 i 7 oraz w pozycji 9 pierścienia fenotiazyny. Dla **32a** – **32f** zarejestrowano emisję promieniowania z  $\lambda_{em}$  w obszarze barwy zielonej (od 503 do 527 nm). Energia HOMO wynosiła od -5,84 (**32e**) do 5,32 eV (**32a** i **32b**), a energia LUMO od -2,30 (**32c**) do -2,16 eV (**32e**). Związki wykazały temperaturę rozkładu powyżej 350 °C. Temperatura topnienia związków wynosiła od 144 (**32d**) do 231 °C (**32e**). Odnotowano również  $T_g$  od 53 (**32d**) do 107 °C (**32e**). Związki **32a** – **32f** zastosowano w urządzeniach o konstrukcji ITO/PEDOT:PSS/**związek**/CBP:PO-01 (12,5 % wag.)/TPBi/Al (PO-01 żółty emiter, maksymalna luminancja 19409 cd/m<sup>2</sup> dla **32e**) i ITO/PEDOT:PSS/**związek**/CBP:4CzIPN(5 % wag.)/TPBi/Al (4CzIPN zielony emiter, maksymalna luminancja 44278 cd/m<sup>2</sup> dla **32e**) [155].



**Rysunek 25.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracy [155].

S. Kumar i współpracownicy opisali trzy pochodne karbazolu przedstawione na rysunku 26 (związki **33a** – **33c**). Związki **33a** – **33c** absorbowały przy  $\lambda_{\text{maks}}$  w zakresie 245 – 326 nm w roztworze THF. Największe batochromowe przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  odnotowano dla związku niesymetrycznego **33b** z podstawnikiem naftalenowym w pozycji 3.

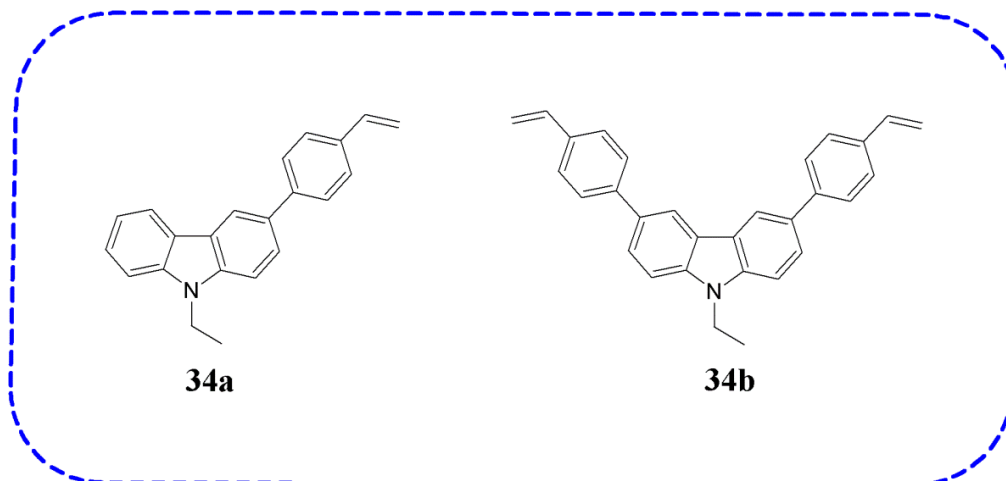


**Rysunek 26.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracy [156].

Zobserwowano emisję promieniowania z  $\lambda_{\text{em}}$  w obszarze barwy fioletowej (381 – 384 nm) w THF. Energia HOMO mieściła się od -5,31 (**33c**) do -4,93 eV (**33a**), a energia LUMO od -2,21 (**33c**) do -1,82 eV (**33a**). Związki **33a** – **33c** rozkładały się powyżej 360 °C. Dla badanych związków zarejestrowano  $T_{\text{t}}$  w zakresie od 120 (**33b**) do 265 °C (**33c**) oraz  $T_{\text{g}}$  w zakresie od 55 (**33a**) 107 °C (**33c**). Ponadto, odnotowano ruchliwość ładunków dodatnich w zakresie od  $3,5 \cdot 10^{-5}$  (**33a**) do  $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (**33b**). Przygotowano diody OLED o budowie ITO/PEDOT:PSS/związek/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al (maksymalna luminancja 10360 cd/m<sup>2</sup>

dla **33b**) oraz ITO/PEDOT:PSS/związek/CBP:Ir(ppy)<sub>3</sub>(10 % wag.)/TPBi/LiF/Al (maksymalna luminancja 15140 cd/m<sup>2</sup> dla **33b**) [156].

W pracach zespołu naukowego S. Grigaleviciusa przedstawiono dwa związki **34a** i **34b**, zawierające podstawnik etylowy przy atomie azotu w strukturze karbazolu (rysunek 27) [157, 158].

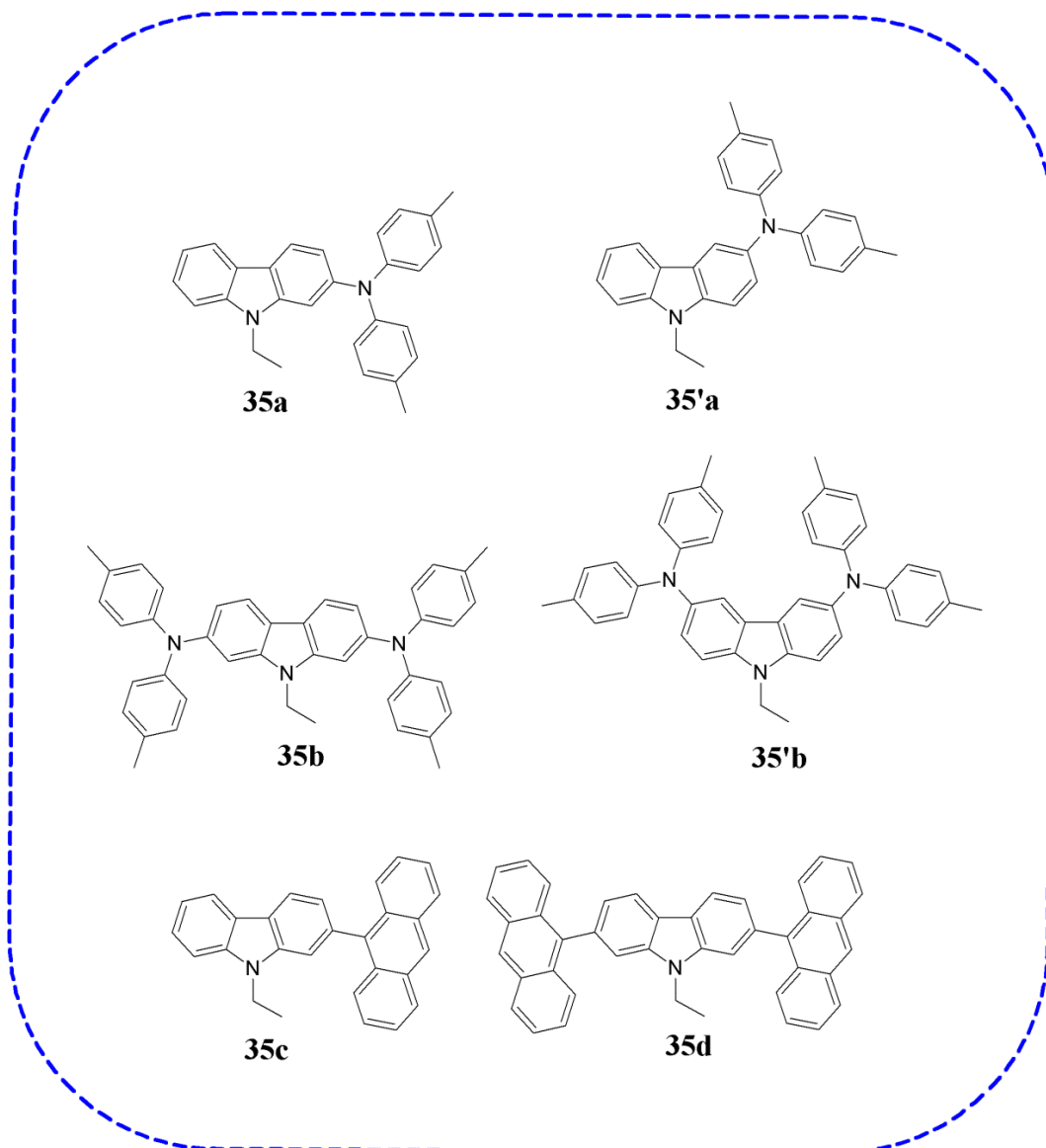


**Rysunek 27.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [157, 158].

Związek **34a** wykorzystano jako monomer w polimeryzacji rodnikowej. Otrzymany oligomer zastosowano w diodach OLED o strukturze ITO/oligomer/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al jako materiał transportujący dziury (maksymalna luminancja 1000 cd/m<sup>2</sup>) [157]. Związek **34b** absorbował promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie 220 – 320 nm oraz emitował światło z  $\lambda_{em}$  w obszarze barwy fioletowej. Dla **34b** energia HOMO wynosiła -5,30 eV, a energia LUMO -2,00 eV. Związek **34b** wykazywał temperaturę 5 % ubytku masy równą 350 °C oraz temperaturę zeszklenia 109 °C. Zarejestrowano również ruchliwość dziur na poziomie  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dla **34b**. Związek **34b** wykorzystano do konstrukcji diod OLED o strukturze ITO/PEDOT:PSS/**34b**/EML/TPBi/LiF/Al (warstwa emisyjna, EML, maksymalna luminancja 28470 cd/m<sup>2</sup>, Ir(ppy)<sub>3</sub>) [158].



W kolejnej pracy zespołu S. Grigaleviciusa opisano sześć pochodnych karbazolu przedstawione poniżej na rysunku 28 (**35a** – **35d** i **35'a** – **35'b**).

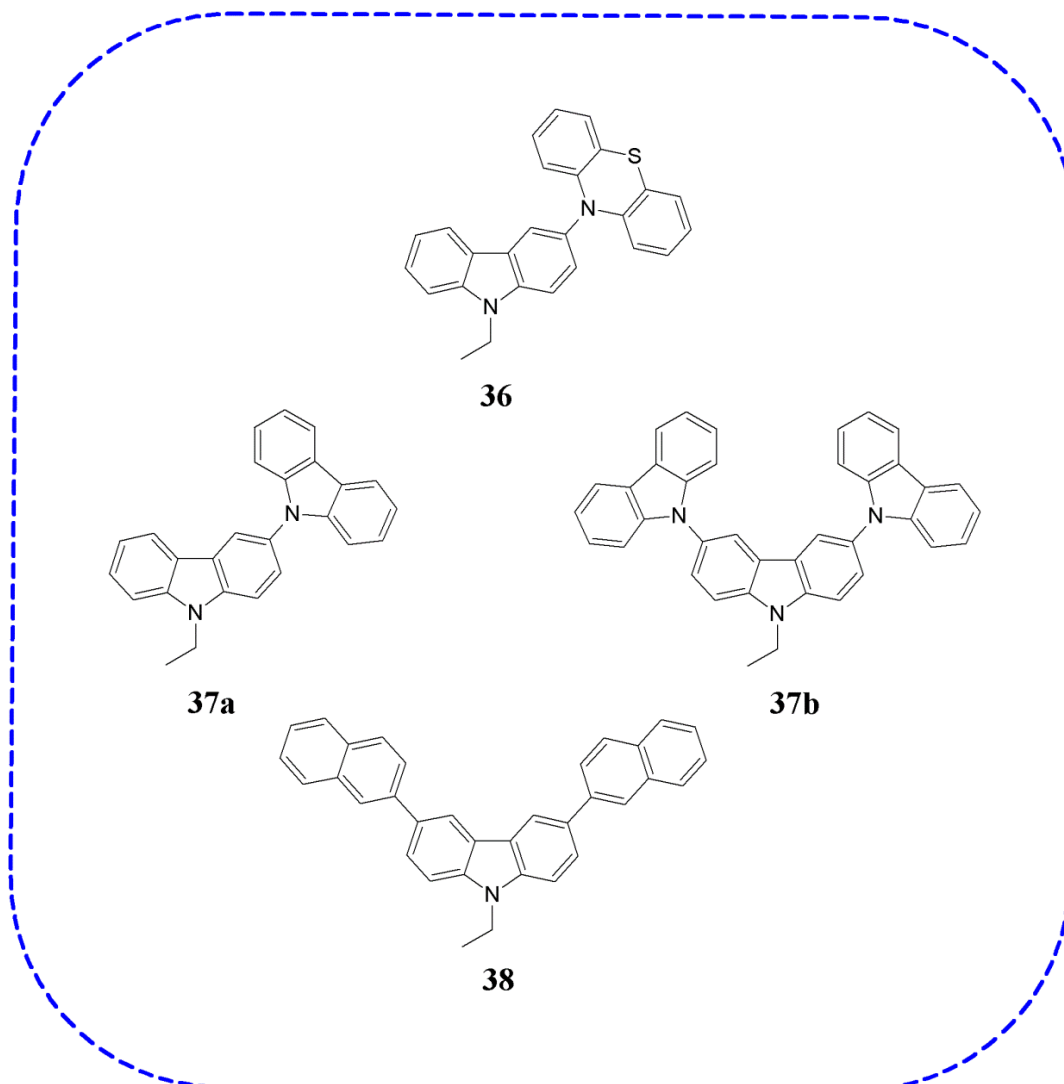


**Rysunek 28.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [139, 159, 160].

Dla związków **35a** i **35b** położenie maksimów pasm absorpcji obejmowało zakres od 268 do 384 nm w roztworze THF. Wraz ze wzrostem stopnia koniugacji związków **35a** i **35b** zaobserwowano przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  ku czerwieni. Z kolei, dla związków **35'a** i **35'b**  $\lambda_{\text{maks}}$  odnotowano od 305 do 405 nm w THF. W przypadku **35'a** i **35'b** również zauważono przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  ku czerwieni wraz ze wzrostem stopnia koniugacji związku. Porównując wartości  $\lambda_{\text{maks}}$  **35a** i **35b** i ich odpowiedników **35'a** i **35'b** dostrzeżono, iż zmiana pozycji podstawnika spowodowała batochromowe przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  o około 20 nm.

Związki **35a** i **35b** emitowały światło z  $\lambda_{em}$  w zakresie barwy fioletowej (odpowiednio  $\lambda_{em} = 400$  nm i  $\lambda_{em} = 407$  nm w THF oraz  $\lambda_{em} = 410$  nm i  $\lambda_{em} = 412$  nm w ciecie stałym w postaci cienkiej warstwy). Natomiast związek **35'a** emitował światło z  $\lambda_{em}$  w zakresie barwy fioletowej w obu mediach ( $\lambda_{em} = 425$  nm w THF i  $\lambda_{em} = 429$  nm w ciecie stałym), a **35'b** w zakresie barwy niebieskiej ( $\lambda_{em} = 437$  nm w THF i  $\lambda_{em} = 444$  nm w ciecie stałym). Zarejestrowano wydajność kwantową fotoluminescencji 11,00 % dla **35'b** i 45,00 % dla **35b** w THF oraz 4,00 % dla **35b** i 17,00 % dla **35a** w ciecie stałym. Związki **35c** i **35d** absorbowowały promieniowanie elektromagnetyczne od 350 do 388 nm w dichlorometanie oraz od 393 do 357 nm w ciecie stałym, nie zaobserwowano wpływu koniugacji związków na położenie  $\lambda_{maks}$ . Związki **35c** i **35d** emitowały światło z  $\lambda_{em}$  w obszarze barwy fioletowej w  $CH_2Cl_2$  (odpowiednio  $\lambda_{em} = 431$  nm i  $\lambda_{em} = 433$  nm) oraz barwy niebieskiej i niebiesko-zielonej w ciecie stałym (odpowiednio  $\lambda_{em} = 446$  nm i  $\lambda_{em} = 493$  nm). Energia HOMO mieściła się od -5,40 (**35d**) do -4,81 eV (**35b**). Związki **35a** – **35d** i **35'a** – **35'b** wykazywały  $T_{5\%}$  od 308 (**35c**) do 425 °C (**35d**). Dla związków **35a**, **35b** i **35'b** odnotowano  $T_t$  151 °C, 256 °C i 223 °C, a dla związków **35a** – **35d** i **35'a** – **35'b** zarejestrowano  $T_g$  od 38 (**35'a**) do 100 °C (**35b**). Przygotowano urządzenia o strukturze ITO/PEDOT:PSS/NPB/związek/TPBi/LiF/Al dla związków **35c** i **35d** (maksymalna luminancja 9240 cd/m<sup>2</sup> dla **35d**) [139, 159, 160].

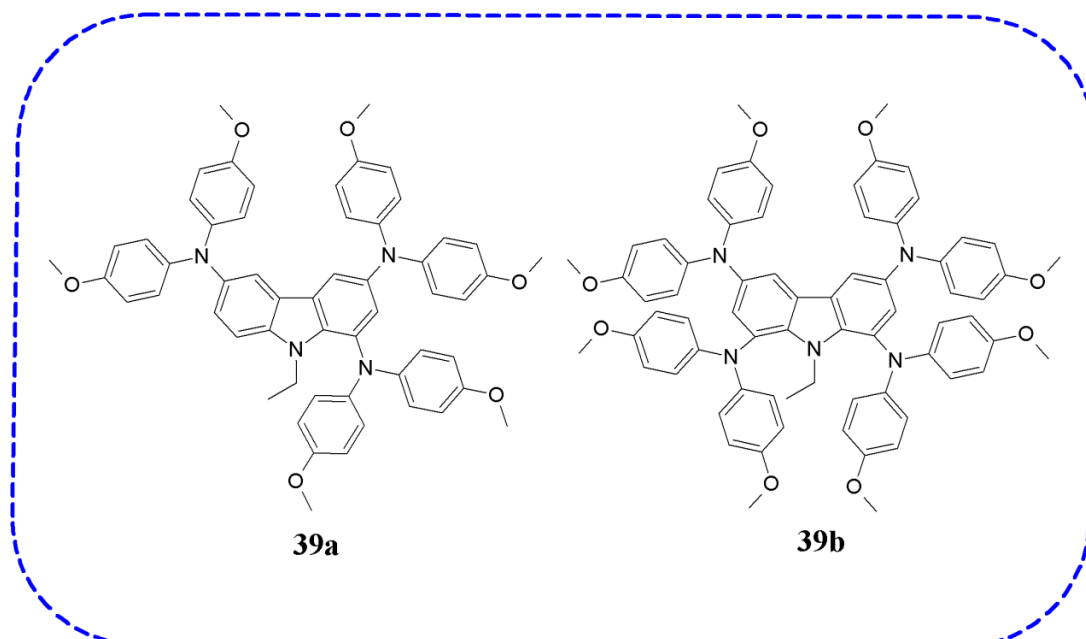
W następnych pracach naukowych dotyczących związków z rdzeniem karbazolu przedstawiono związki **36**, **37a**, **37b** i **38** (rysunek 29).



**Rysunek 29.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [139, 161-163].

Dla związków **36** i **37a** zaobserwowano położenie  $\lambda_{\text{maks}}$  w zakresie od 210 do 350 nm oraz  $\lambda_{\text{em}}$  od 370 do 500 nm dla **36** i  $\lambda_{\text{em}}$  równe 320 nm dla **37a** w roztworze THF. Dla **38** zauważono  $\lambda_{\text{maks}}$  równe 308 nm w roztworze  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i 312 nm w ciele stałym oraz  $\lambda_{\text{em}}$  406 nm w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 410 nm i 510 nm w ciele stałym. Związki wykazywały temperatury rozkładu w zakresie od 334 (**36**) do 478 °C (**38**) oraz temperatury zeszklenia od 72 (**36**) do 119 °C (**38**). Pochodną karbazolu **38** zastosowano jako materiał transportujący dziury w urządzeniu o strukturze ITO/**38**/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al (maksymalna luminancja 18600 cd/m<sup>2</sup>) [139, 161-163].

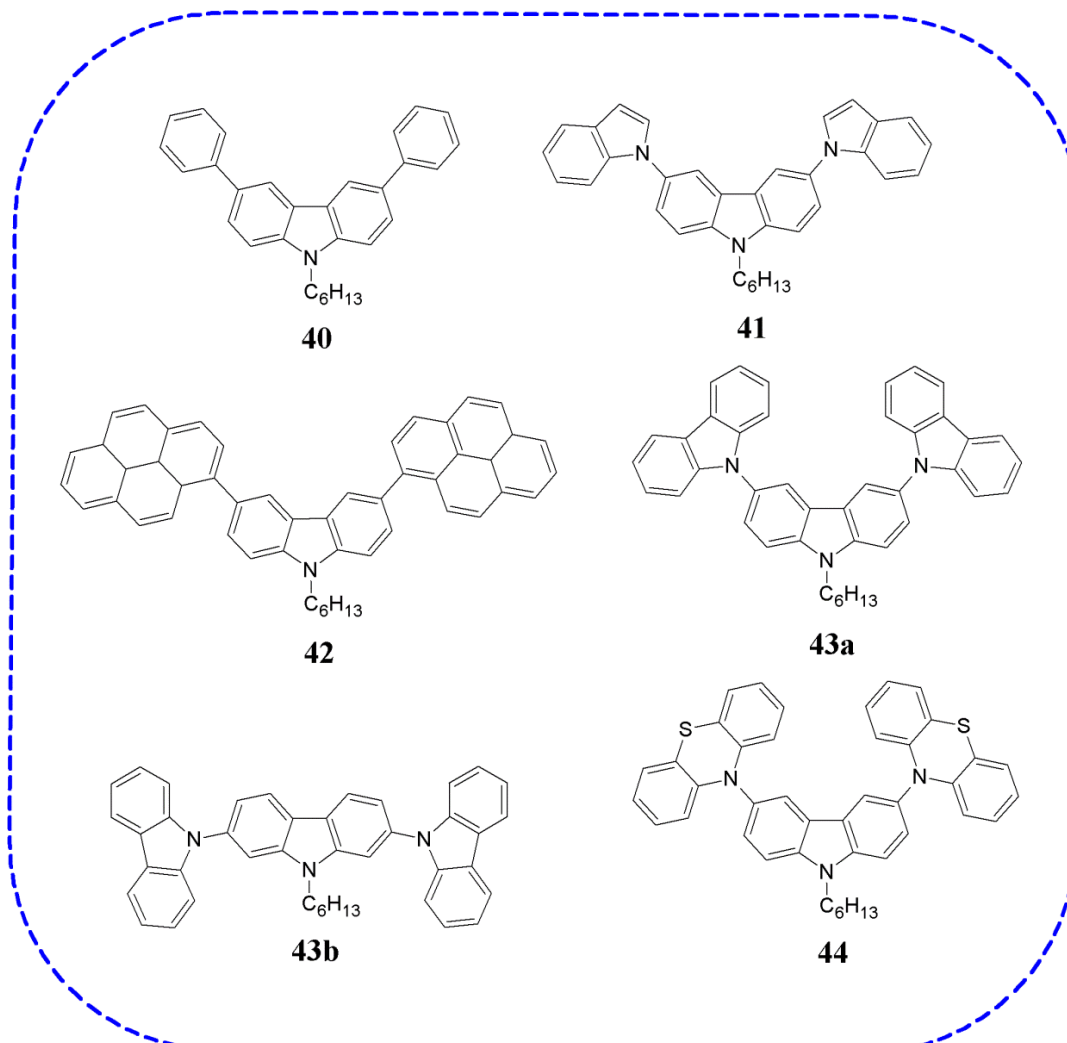
Z. Li i współpracownicy opracowali dwie pochodne karbazolu (**39a** i **39b**) oraz zastosowali je w perowskitowych ogniwach słonecznych jako materiały transportujące dziury (rysunek 30).



**Rysunek 30.** Budowa chemiczna związku przedstawionego w pracy [164, 165].

Związki **39a** i **39b** absorbowały promieniowanie elektromagnetyczne przy  $\lambda_{\text{maks}}$  od około 300 do 450 nm. Energia HOMO wynosiła -5,27 eV dla **39b** i -5,20 eV dla **39a**, a energia LUMO -2,52 eV dla **39b** i -2,45 eV dla **39a**. Związki wykazywały  $T_{5\%}$  odpowiednio 393 °C **39a** i 423 °C **39b**. Dla **39b** odnotowano  $T_i$  równą 262 °C i  $T_g$  115 °C. Zarejestrowano również ruchliwość dziur dla **39a**  $1,42 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  i  $1,82 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dla **39b**. Skonstruowano ogniwa PSCs o strukturze FTO/TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/**39a**/Au (PCE = 16,36 %) i FTO/SnO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/**39b**/Au (PCE = 17,81 %) [164, 165].

G. Kremser i inni opisali symetryczną pochodną karbazolu, zawierającą podstawnik fenyłowy w pozycji 3 i 6 oraz grupę heksylową przyłączoną do atomu azotu z pierścienia karbazolu (**40**, rysunek 31).



**Rysunek 31.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [166-170].

Dla związku **40** odnotowano położenie  $\lambda_{\text{maks}}$  od 298 do 364 nm w roztworze chloroformu. Zaobserwowano również dla tego związku  $\lambda_{\text{em}}$  równe 395 nm w  $\text{CHCl}_3$ . Zarejestrowano także dla **40** związku  $\Phi_{\text{PL}}$  na poziomie 3,00 %. Związek **40** wykazywał  $T_{5\%} = 326 \text{ }^\circ\text{C}$  oraz  $T_t = 123 \text{ }^\circ\text{C}$  [166].

Z kolei, Q. Li i współpracownicy opracowali symetryczny związek **41** z rdzeniem karbazolu, zawierający strukturę indolu w pozycji 3 i 6 (rysunek 31). Związek **41** wykazał  $\lambda_{\text{em}} = 360 \text{ nm}$  w roztworze THF [167].

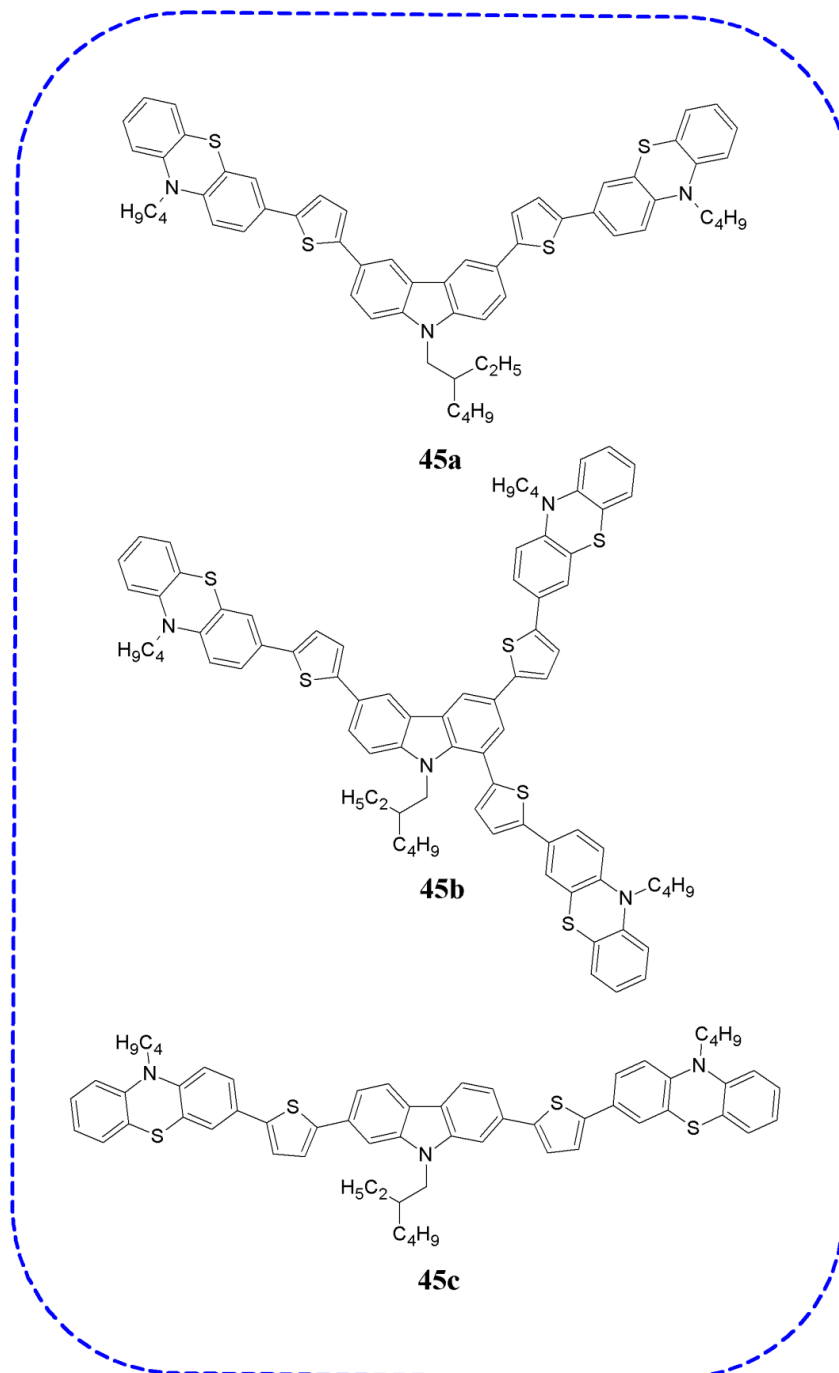
W pracy C. He i innych opisano następną pochodną karbazolu, mającą w swojej strukturze jednostkę pirenu (**42**, rysunek 31). Dla **42** odnotowano  $\lambda_{\text{maks}}$  przy 349 nm w roztworze THF i 368 nm w ciele stałym. Co więcej, dla tego związku uzyskano  $\lambda_{\text{em}}$

przy 426 nm w THF oraz 442 nm w ciele stałym. Zarejestrowano wydajność kwantową fotoluminescencji na poziomie 85,00 % w THF. Dla **42** energia HOMO wynosiła -5,81 eV, a energia LUMO -2,66 eV. Związek **42** wykazał temperaturę zeszklenia przy około 115 °C [168].

W kolejnych dwóch publikacjach naukowych opracowano dwa związki z ugrupowaniami karbazolu (**43a** i **43b**, rysunek 31). Związki **43a** i **43b** wykorzystano jako monomery w elektropolimeryzacji [162, 169].

G. Blazys i inni opisali związek **44** z rdzeniem karbazolu, zawierający jednostkę fenotiazyny w pozycji 3 i 6 (rysunek 31). Dla związku **44** zaobserwowano  $\lambda_{\text{maks}}$  od 254 do 308 nm w roztworze chloroformu oraz  $\lambda_{\text{em}}$  przy 466 nm w roztworze THF. Pochodna karbazolu **44** charakteryzowała się wysoką stabilnością termiczną, początkową utratę masy odnotowano powyżej 340 °C [170].

W pracy R. K. Konidena i współpracowników przedstawiono trzy pochodne karbazolu z przyłączoną grupą etyloheksylową do atomu azotu w pierścieniu karbazolu oraz z ugrupowaniami fenotiazyny (**45a** – **45c**, rysunek 32).

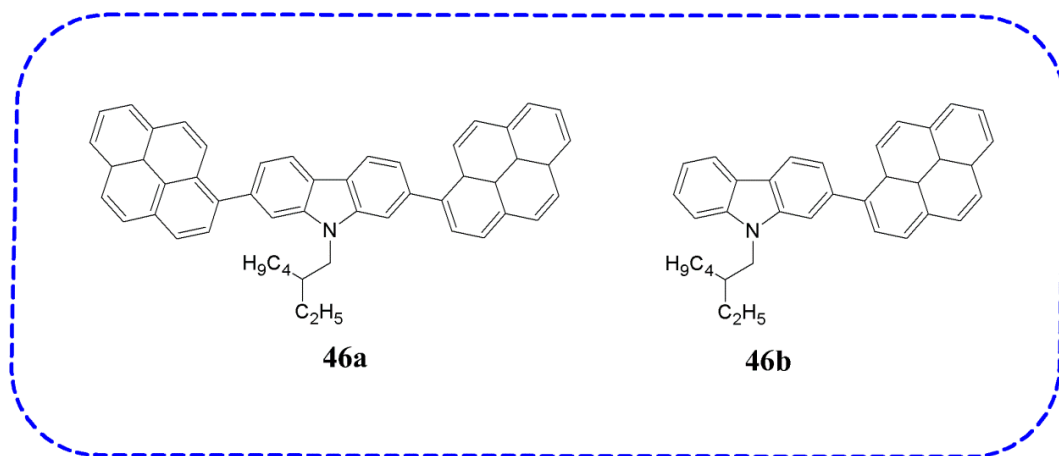


**Rysunek 32.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracy [171].

Dla związków **45a** – **45c** położenie  $\lambda_{\text{maks}}$  zaobserwowano od 307 do 415 nm w roztworze dichlorometanu. Największe batochromowe przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  odnotowano dla związku **45c** podstawionego w pozycji 2 i 7 w roztworze  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Związki **45a** – **45c** emitowały światło z  $\lambda_{\text{em}}$  z obszaru barwy niebiesko-zielonej i zielonej ( $\lambda_{\text{em}} = 496$  nm dla **45a**,  $\lambda_{\text{em}} = 517$  nm dla **45b**,  $\lambda_{\text{em}} = 518$  nm dla **45c**). Energia HOMO mieściła się od -5,02 (**45b**) do -4,95 eV (**45a**), a energia LUMO od -2,30 (**45c**) do -2,11 eV (**45a**). Związki **45a** – **45c** wykazywały temperaturę 10 %

ubytku masy powyżej 380 °C oraz temperaturę rozkładu powyżej 460 °C. Zarejestrowano także temperaturę topnienia w zakresie od 140 (**45a**) do 190 °C (**45c**). Badane związki przetestowano w urządzeniach o konstrukcji ITO/PEDOT:PSS/CBP:związek(10 % wag.)/TPBi/LiF/Al (największa wartość maksymalnej luminancji 2233 cd/m<sup>2</sup> dla **45c**) [171].

W publikacji S. Krotkusa i innych opisano także dwie pochodne karbazolu z przyłączoną grupą etyloheksylową do atomu azotu w pierścieniu karbazolu, ale zastosowano tym razem strukturę pirenu jako podstawnik w pozycji 2 i 7 (**46a** i **46b**, rysunek 33).

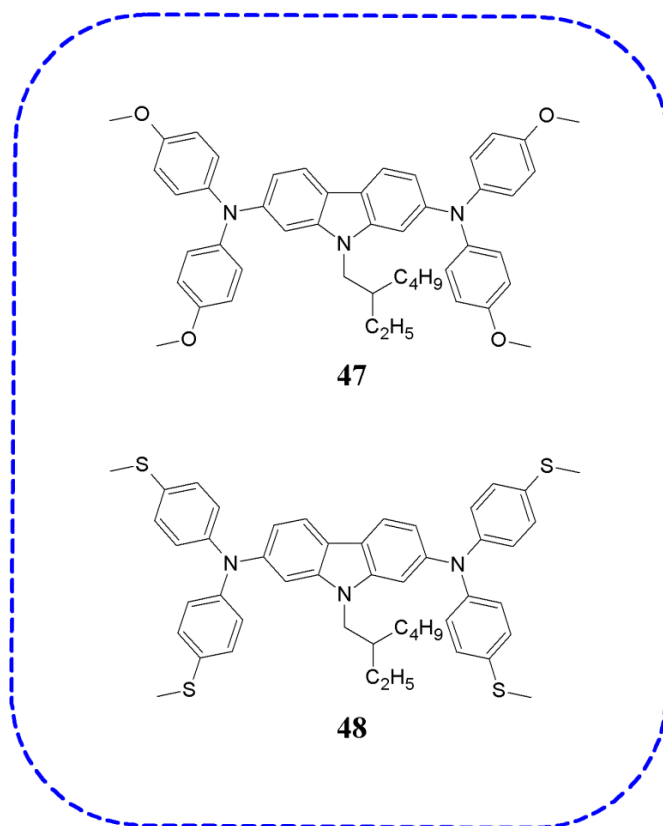


**Rysunek 33.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracy [172].

Odnotowano  $\lambda_{\text{maks}}$  przy 302 nm i 347 nm dla związku **46a** pochodna monopodstawiona oraz  $\lambda_{\text{maks}} = 357$  nm dla **46b** pochodna dipodstawiona w roztworze THF. Zaobserwowano batochromowe przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  wraz ze wzrostem stopnia koniugacji związków. Dla związku **46a** zauważono  $\lambda_{\text{em}}$  równe 410 nm i 416 nm, a dla **46b** 422 nm. W przypadku widm emisji związków również dostrzeżono wpływ wzrostu stopnia koniugacji na położenie  $\lambda_{\text{em}}$ . Dla dipodstawionej pochodnej karbazolu (**46b**) odnotowano przesunięcie  $\lambda_{\text{em}}$  ku czerwieni w stosunku do położenia  $\lambda_{\text{em}}$  monopodstawionej pochodnej (**46a**). Wydajność kwantowa fluorescencji wynosiła 72,00 % dla **46a** i 82,00 % dla **46b** w THF. Związki charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną (związek **46a** wykazywał  $T_{5\%}$  przy 409 °C, a **46b** przy 507 °C). Ponadto, zarejestrowano  $T_g$  w zakresie od 30 (**46a**) do 105 °C (**46b**) oraz  $T_m$  od 136 (**46a**) do 208 °C (**46b**) [172].



Pochodne karbazolu z przyłączoną grupą etyloheksylową do atomu azotu w pierścieniu karbazolu stosowane również są w perowskitowych ogniwach słonecznych jako materiały typu HTM (**47** i **48**, rysunek 34).



**Rysunek 34.** Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [173-175].

Dla FTO/TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/**47** zaobserwowano  $\lambda_{\text{maks}}$  przy 391 nm, a dla FTO/TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/**48** przy 294 nm, 339 nm i 396 nm. Energia HOMO wynosiła od -4,90 (**48**) do -4,78 eV (**47**), a energia LUMO od -1,98 (**48**) do -1,82 eV (**47**). Oba związki wykazały T<sub>g</sub> równe 325 °C. Poza tym wykazano ruchliwość dziur od  $1,4 \cdot 10^{-5}$  (**47**) do  $2,6 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> · V<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup> (**48**). Przygotowano urządzenia o strukturze FTO/TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/**związek**/Au (dla **47** PCE = 15,92 %, dla **48** PCE = 13,05 %) [173-175].

Powyższy przegląd literaturowy wskazuje na korzystne właściwości fizykochemiczne oraz zdolność do transportu dziur pochodnych fluorenu oraz karbazolu dla zastosowań w organicznej elektronice, jak również w perowskitowych ogniwach słonecznych, co było motywacją do przeprowadzenia badań związków z rdzeniem fluorenowym oraz karbazolowym także pod kątem wykorzystywania w ogniwach nieorganiczno-organicznych.

### ***2.3. Ogniwa fotowoltaiczne***

Gwałtowne przyspieszenie rozwoju cywilizacyjnego w ostatnich dziesięcioleciach, stopniowa degradacja środowiska oraz pogłębiający się niedobór surowców energetycznych zmusiły naukowców do poszukiwania alternatywnych źródeł energii, skutkującego opracowaniem nowych technologii. Największym i najbardziej dostępnym źródłem energii odnawialnej jest Słońce. Energia słoneczna i sposoby jej przekształcania w inne formy energii nabierają coraz większego znaczenia na całym świecie, ponieważ można ją pozyskać bez skutków ubocznych, szkodliwych emisji dla środowiska, czy też bez wyczerpywania zasobów naturalnych.

Energię słoneczną można przekształcić w energię elektryczną, m.in. za pomocą ogniw fotowoltaicznych, czyli urządzeń wykorzystujących efekt fotowoltaiczny. Jest to zjawisko znane już w nauce od 1839 roku. To właśnie Aleksander Edmund Becquerel zauważył, iż pod wpływem padającego promieniowania słonecznego na materiał, powstaje siła elektromotoryczna w materiale [1-3, 176]. Bezpośrednia zamiana energii słonecznej w energię elektryczną nazywana jest konwersją fotowoltaiczną. Konwersja energii słonecznej na energię elektryczną składa się z następujących etapów: (i) absorpcji fotonu i utworzenia ekscytonu, (ii) dyfuzji ekscytonu, (iii) rozdzielenia ładunku, (iv) transportu ładunku do elektrod, (v) gromadzeniu ładunku na elektrodach, (vi) wyprowadzeniu ładunku do obwodu zewnętrznego [177, 178].

Gęstość mocy promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni atmosfery Ziemi wynosi około  $1360 \text{ W/m}^2$  (stała słoneczna, TSI). Wielkość ta określa całkowitą ilość energii przekazywaną przez promieniowanie Słońca na powierzchnię prostopadłą do kierunku padania promieni słonecznych wynoszącą  $1 \text{ m}^2$  oraz położoną od Słońca w odległości równej orbicie ziemskiej [177, 179]. Należy jednak pamiętać, iż natężenie promieniowania słonecznego docierającego do atmosfery waha się o około 6,6 % [180]. Jest to spowodowane zmieniającą się odległością pomiędzy Ziemią a Słońcem. Korzystne energetycznie promieniowanie słoneczne pochodzi głównie z zewnętrznej powierzchni warstwy gazowej Słońca (fotosfery). Emisja fotosfery to przede wszystkim promieniowanie elektromagnetyczne o widmie ciągłym (maksimum rozkładu energii około 460 nm). Ten fakt skłania do tworzenia modelu rozkładu promieniowania Słońca zgodnego z prawem Stefana-Boltzmana,

czyli na podstawie modelu ciała doskonale czarnego. Niestety w rzeczywistości emisja słoneczna nie pokrywa się idealnie z rozkładem ciała doskonale czarnego. Największe różnice w rozkładach wynikają z obecności atmosfery ziemskiej, której głównymi składnikami są: azot, tlen, para wodna, gazy szlachetne oraz pyły. Mieszanina o takim składzie wywiera ogromny wpływ na światło słoneczne docierające do powierzchni Ziemi. Im dłuższa jest droga wiązki światła w atmosferze, tym zmiany natężenia światła słonecznego są większe [181-183]. Dlatego też wprowadzono standardowe warunki oświetlenia (STC). Dzięki zastosowaniu takiego rozwiązania można przeprowadzać uniwersalne pomiary parametrów fotowoltaicznych urządzeń optoelektronicznych w miejscach o różnej szerokości geograficznej. Standardowe warunki oświetlenia oznaczają, że wykonywany pomiar odbywa się w 25 °C, przy natężeniu promieniowania równego 1000 W/m<sup>2</sup> oraz dla widma promieniowania słonecznego AM1,5. Współczynnik masy powietrza (AM) wyraża stosunek długości drogi światła słonecznego przechodzącego przez atmosferę ziemską do długości najkrótszej możliwej drogi, gdy Słońce jest w pozycji zenitu. Współczynnik AM1,5 odpowiada odległości zenitalnej wynoszącej 48,2°. Wykorzystywane symulatory światła słonecznego do testowania opracowywanych urządzeń powinny odwzorowywać widmo promieniowania słonecznego dla tych parametrów [181-184].

Ze względu na wykorzystywane materiały i technologię stosowaną przy wykonywaniu ogniw fotowoltaicznych można wyodrębnić podział ogniw na trzy generacje [185-187].

Do pierwszej generacji zalicza się ogniwa krzemowe monokrystaliczne oraz polikrystaliczne. Działanie tych ogniw opiera się na złączu p-n. Obecnie ogniwa na bazie krzemu krystalicznego dominują na rynku ogniw PV, stanowią ponad 80 % rynku. Rekordowa ich sprawność w warunkach laboratoryjnych wynosi ponad 25,00 %. Pomimo komercjonalizacji ogniw krzemowych, produkcja ich jest nadal droga i energochłonna. Wysoka czystość i jakość stosowanych materiałów generują wysokie koszty wytwarzania.

Ogniwa cienkowarstwowe z tellurku kadmu (CdTe), z mieszaniny miedzi (Cu), indu (In), galu (Ga) i selenu (Se, CIGS), i z krzemu amorficznego stanowią drugą generację ogniw PV. Ogniwa te wykonywane są w technologiach cienkowarstwowych. Materiały do produkcji tego typu ogniw są znacznie tańsze niż materiały,

z który są wytwarzane ogniwa I-generacji. Niestety ogniwa II-generacji wykazują niższą sprawność (około ponad 20,00 %), a także ich stabilność jest znacznie mniejsza. Tym samym ogniwa te są rzadziej wykorzystywane na rynku energetycznym [182, 185-188].

Trzecią generację ogniw fotowoltaicznych tworzą: (i) ogniwa organiczne (OPVs), (ii) ogniwa barwnikowe (DSSCs), (iii) ogniwa perowskitowe (PSCs) oraz (iv) ogniwa wykorzystujące kropki kwantowe (QDSCs). Poszukiwanie nowych materiałów organicznych o unikatowych właściwościach, rozwój nanotechnologii przyczyniły się do powstania tej generacji ogniw. Szczególne właściwości organicznych materiałów pozwalają naukowcom na opracowanie nowych rozwiązań technologicznych dotyczących ogniw słonecznych. Niższe koszty produkcji, procesy prowadzone w niższych temperaturach oraz możliwość osadzania ogniw na elastycznym podłożu to główne zalety ogniw III-generacji [185-187].

## ***2.4. Perowskitowe ogniwa słoneczne***

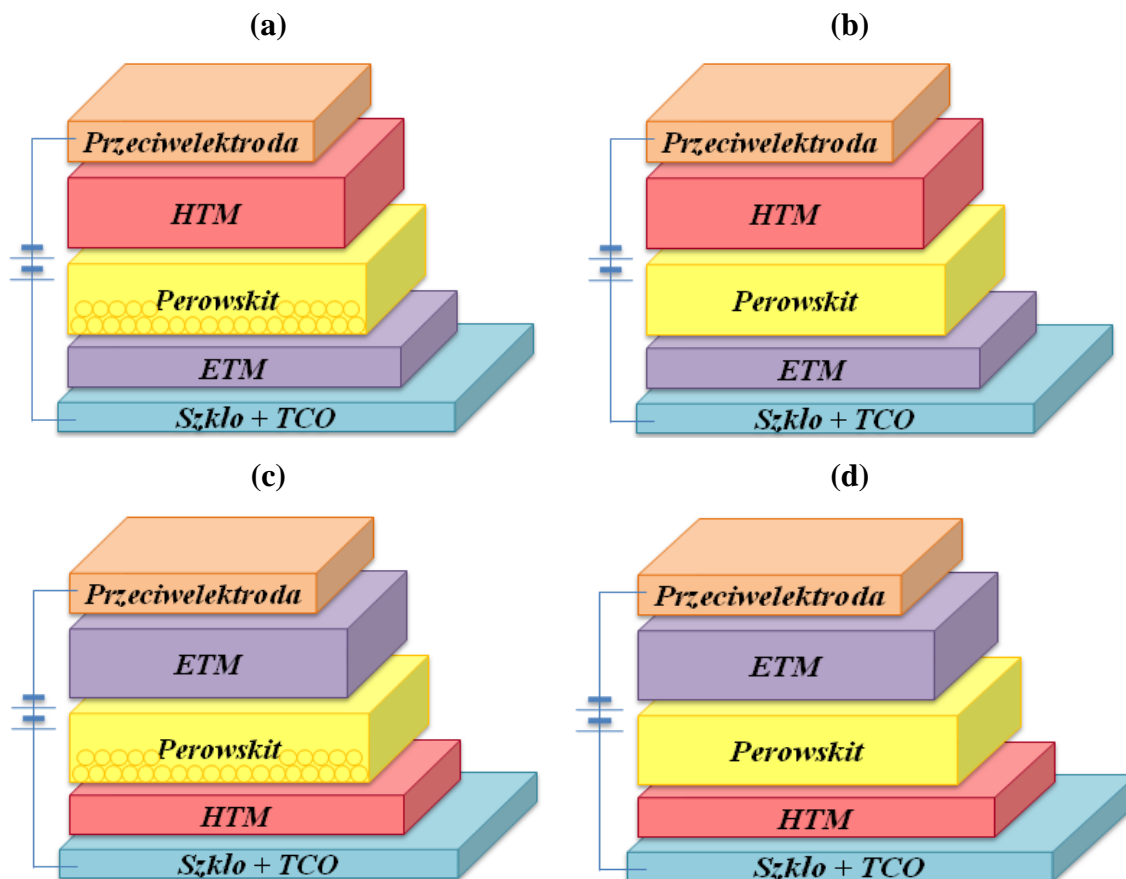
Potencjał perowskitu w zastosowaniach fotowoltaicznych dostrzeżono dopiero w 2009 roku w ogniwach barwnikowych. Wykorzystany perowskit otoczył porowatą strukturę  $\text{TiO}_2$ , pełniąc funkcję barwnika w urządzeniu. Uzyskano sprawność fotokonwersji na poziomie 3,80 % [189]. Przełomowym rokiem rozwoju ogniw perowskitowych był rok 2012, kiedy płynny elektrolit zastąpiono materiałem stałym, co spowodowało wzrost sprawności do około 10,00 % [190]. W kolejnych pracach naukowych udoskonalano konstrukcję ogniwa oraz właściwości perowskitu, a także poprawiano jakość warstwy perowskitowej [191-193]. Dalsze badania i modyfikacje ogniw PSCs spowodowały gwałtowny wzrost sprawności ogniw perowskitowych do ponad 25,00 % [194, 195]. Ogniwa PSCs ewoluowały szybciej niż jakikolwiek inny typ ogniwa fotowoltaicznego. W przeciągu zaledwie 10 lat nastąpił ponad sześciokrotny wzrost sprawności ogniw PSCs. Dlatego też konstrukcje perowskitowe stały się interesującym tematem badań w dziedzinie fotowoltaiki. Niestety nadal ogniwa PSCs nie są dostępne komercyjnie.

### ***2.4.1. Budowa perowskitowych ogniw słonecznych***

W perowskitowych ogniwach słonecznych wyróżnia się dwie główne konfiguracje. Pierwsza z nich to konfiguracja konwencjonalna, czyli typu n-i-p, druga to konfiguracja odwrócona — p-i-n (rysunek 35). W konfiguracji typu n-i-p elektroda przezroczysta (TCO) zostaje pokryta warstwą ETL (warstwa transportująca elektrony). Natomiast w przypadku konfiguracji p-i-n TCO pokrywa się warstwą HTL (warstwa transportująca dziury) [196, 197].

Zadaniem warstwy TCO jest transport elektronów lub dziur z zastosowanego w ogniwie materiału typu ETM (materiał transportujący elektrony) lub typu HTM (materiał transportujący dziury). W urządzeniach optoelektronicznych jako warstwa TCO stosowany jest tlenek indu (III), tlenek cynku (II) oraz tlenek cyny (IV). Dodatkowo powyższe tlenki modyfikuje się poprzez domieszkowanie w celu zwiększenia ich przewodnictwa. Najczęściej stosowany jest tlenek cyny domieszkowany indem (ITO) oraz tlenek cyny domieszkowany fluorem (FTO). Główne zalety FTO to: (i) niższy koszt wytworzenia w porównaniu do ITO (nie zawiera drogiego indu), (ii) wykazuje lepszą stabilność termiczną,

(iii) charakteryzuje się wyższą przewodnością oraz (iv) jest bardziej odporny na metody czyszczenia w trakcie przygotowania podłoża do konstrukcji urządzeń [198, 199].



**Rysunek 35.** Schematy struktur perowskitowych ogniw słonecznych: (a) n-i-p z warstwą mezoporowatą, (b) n-i-p z warstwą planarną, (c) p-i-n z warstwą mezoporowatą, (d) p-i-n z warstwą planarną [196, 197].

Główną rolą warstwy ETL jest wydobywanie elektronów z warstwy absorbera (perowskitu) oraz transport elektronów do elektrody kontaktowej. Ponadto, ETL oddziela materiał aktywny od elektrody oraz blokuje transport dziur do elektrody (tworzy barierę potencjału). Aby warstwa ETL zapobiegała powstawaniu dziur, powinna całkowicie pokrywać TCO lub warstwę perowskitu. W urządzeniach typu n-i-p pełni rolę miejsca zarodkowania perowskitu (wpływ na wzrost kryształów), a w typu p-i-n bariery dyfuzji jonów metali oraz warstwy odpornej na wilgoć. Zarówno w przypadku struktur planarnych i mezoprowatych materiały ETM powinny wykazywać odpowiednie współczynniki załamania światła oraz wysoką przepuszczalność optyczną w celu zmniejszania strat optycznych. Dodatkowo ETM powinien charakteryzować się odpowiednio wysoką ruchliwością elektronów dla efektywnego transportu elektronów w warstwie ETL.

W perowskitowych ogniwach słonecznych stosowane są zarówno organiczne, jak i nieorganiczne materiały ETM. Organiczne materiały ETM takie jak fulereny lub ich pochodne (np. PCBM — pochodna fulerenu  $C_{61}$  podstawiona estrem butylovym kwasu masłowego,  $C_{60}$  — fuleren- $C_{60}$ ) stosuje się zwykle w PSC typu p-i-n. W przypadku PSC n-i-p stosowane są nieorganiczne materiały ETM, m.in. tlenek tytanu (IV) ( $TiO_2$ ), tlenek cyny (IV) ( $SnO_2$ ), tlenek cynku (II) ( $ZnO$ ) [200, 201].

W ogniwach PSCs warstwa  $TiO_2$  osadzana jest w postaci zwartej (tak zwanej kompaktowej) lub z dodatkową warstwą spiekanych nanocząstek (warstwa mezoporowata).  $TiO_2$  cechuje się szerokim pasmem wzbronionym oraz odpowiednią energią pasma przewodnictwa wymaganymi dla ETL w PSC.  $TiO_2$  posiada cztery formy krystaliczne dominujące, tj.: (i)  $TiO_2$ -B, (ii) brukit, (iii) rutil, (iv) anataz. Najczęściej stosowany jako ETM jest  $TiO_2$  w formie anatazu. Kompaktowa warstwa  $TiO_2$  uzyskiwana jest w wyniku pirolizy aerozolowej lub powlekania obrotowego wykorzystującego roztwór na bazie tytanu. Z kolei, mezoporowata warstwa  $TiO_2$  otrzymywana jest podczas powlekania obrotowego rozcieńczonej (np. etanolem) pasty  $TiO_2$  lub w wyniku zastosowania sitodruku. Podczas badań nad ogniwami PSCs opracowano wiele technik wytwarzania warstw  $TiO_2$ , m.in. już wspomniane (i) powlekanie obrotowe, (ii) pirolizę natryskową, (iii) osadzanie w kąpeli chemicznej, (iv) osadzanie warstw atomowych, (v) osadzanie elektrochemiczne oraz (vi) rozpylanie magnetronowe [201-203].

Związki chemiczne o wzorze ogólnym  $ABX_3$  i strukturze krystalicznej minerału  $CaTiO_3$  nazywane są perowskitami. W perowskitowych ogniwach słonecznych A oznacza duży kation organiczny (jon metyloamoniowy —  $[CH_3NH_3]^+$ , jon formamidyniowy —  $[HC(NH_2)_2]^+$ ) lub mały kation metalu (np. cezu,  $Cs^+$ ), B to kation ołowiu ( $Pb^{2+}$ ), cyny ( $Sn^{2+}$ ) lub rubidu ( $Rb^{2+}$ ), natomiast X to anion halogenowy, czyli anion jodkowy ( $I^-$ ), bromkowy ( $Br^-$ ) lub chlorkowy ( $Cl^-$ ) [196, 197, 204].

Materiały perowskitowe: (i) wykazują niską energię wiązania ekscytonu ( $\sim 2$  meV), (ii) posiadają niską przerwę pasmową oraz (iii) szeroką absorpcję światła widzialnego i bliskiej podczerwieni. Ponadto, perowskity charakteryzują się: (iv) wysoką ruchliwością nośnika ładunku (do około  $2320$   $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ ), (v) wysoką stałą dielektryczną ( $\sim 18 - 70$ ) i (vi) długim czasem życia nośników

(~ 270 ns), co skutkuje bezproblemowym transportem ładunku przez absorber [196, 205, 206].

Perowskit o strukturze  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ) jest najlepiej przebadanym absorberem w PSCs. Stosowany w ogniwach ze względu na swoje szczególne właściwości optoelektroniczne, m.in. szeroki zakres absorpcji, wysoki współczynnik absorpcji ( $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), odpowiednia przerwa energetyczna (1,5 – 1,6 eV), zmniejszona koncentracja stanów pułpkowych, odpowiednia długość drogi dyfuzji nośników oraz wysoka ruchliwość nośników ładunku. Poza tym zastosowanie  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  w ogniwie może skutkować wysokim napięciem w obwodzie otwartym ( $V_{oc}$ ) i niską energią wiązania ekscytonu (lepszy transport ładunku) [207-209].

Metoda osadzania warstwy perowskitu decyduje o stopniu pokrycia powierzchni, krystaliczności, grubości i jakości przygotowywanej warstwy, a tym samym o sprawności ogniwa. Można wyróżnić następujące metody osadzania: (i) metodę jednostopniową, (ii) metodę dwustopniową, (iii) przetwarzanie z roztworu wspomagane parą (VASP), (iv) powlekanie natryskowe, (v) sekwencyjne osadzanie z fazy gazowej, (vi) osadzanie próżniowe z dwóch źródeł (DSVD) [204, 210, 211].

Niestety zbyt duża wilgotność, wysoka temperatura, tlen czy nadmierne promieniowanie UV powodują deformację i stopniową degradację struktury perowskitu, niszcząc również właściwości optoelektroniczne materiału [207-209]. Dlatego też stosuje się różne podejścia mające na celu rozwiązanie problemów związanych z niestabilnością perowskitu, a tym samym ogniw PSCs. Wprowadza się, m.in. nowe materiały HTM, inżynierię materiałów perowskitowych, modyfikacje międzyfazowe, nowe rozwiązania dotyczące elektrod, nowatorskie konfiguracje ogniw oraz enkapsulacje urządzeń.

Wprowadzenie mieszanych kationów i anionów halogenowych poprawia właściwości optoelektroniczne, ale również powoduje poprawę stabilności materiału perowskitowego. Obecnie osiąga się najwyższe sprawności ogniw z mieszanymi perowskitami. Pomimo tego faktu perowskit o strukturze  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  nadal jest stosowany ze względu: (i) na łatwość jego otrzymywania, (ii) niski koszt substratów (w porównaniu do pozostałych kationów i anionów), a także (iii) na uzyskiwaną dość wysoką sprawność. Uważany jest za standardowy materiał perowskitowy [209, 212].

Najważniejszym zadaniem warstwy HTL w ogniwie PSC jest ekstrakcja i transport dziur z perowskitu do elektrody. Ponadto, HTL zapobiega przenoszeniu



elektronów do elektrody oraz izoluje perowskit od niej. Aby materiał typu HTM spełniał swoją rolę, powinien charakteryzować się: (i) odpowiednimi poziomami energii (zwłaszcza poziomem HOMO), tak żeby wpasowały się w przerwę energetyczną perowskitu, (ii) wysoką ruchliwością dziur, (iii) dobrą stabilnością fotochemiczną i termiczną, oraz (iv) dobrą zdolnością do tworzenia warstw. W perowskitowych ogniwach słonecznych jako HTM badane są następujące związki: (i) związki nieorganiczne (np.  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{CuSCN}$ ,  $\text{NiO}$  i  $\text{MoS}_2$ ), (ii) polimery (np. poli-3,4-etylenodioksytyofen:polistyren sulfonowany (PEDOT:PSS), poli(3-heksylotiofen-2,5-diyl) (P3HT), poli(bis(4-fenyl)(2,4,6-trimetylofenyl)amina) (PTAA)), oraz (iii) związki małowczątkowe (np. 2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-metoksyfenyl)amino]-9,9'-spirobifluoren (spiro-MeOTAD)).

Jak dotąd najczęściej stosowanym HTM w PSCs jest spiro-MeOTAD, którego  $E_g$  wynosi około 3 eV, a energia poziomu HOMO -5,00 eV [216]. Spiro-MeOTAD cechuje się dobrą rozpuszczalnością oraz stabilnością termiczną, wykazuje przewodnictwo na poziomie  $2 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  i ruchliwość dziur  $4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . W celu zwiększenia ruchliwości dziur w spiro-MeOTAD, a tym samym skonstruowania urządzenia o wyższej sprawności, stosuje się domieszkowanie tego związku. Powszechnie wykorzystuje się dwa dodatki polepszające właściwości otrzymanej warstwy HTL: bis(trifluorometanosulfonyl)imid litu (Li-TFSI), aby zwiększyć ruchliwość dziur w spiro-MeOTAD oraz 4-tert-butylopirydynę (tBP), aby zwiększyć rozpuszczalność Li-TFSI (otrzymanie warstwy o większej jednorodności). Niestety synteza spiro-MeOTAD jest bardzo skomplikowana i wymaga substratów o wysokiej czystości, dlatego też poszukuje się nowych związków małowczątkowych wykazujących właściwości materiału typu HTM [213-217].

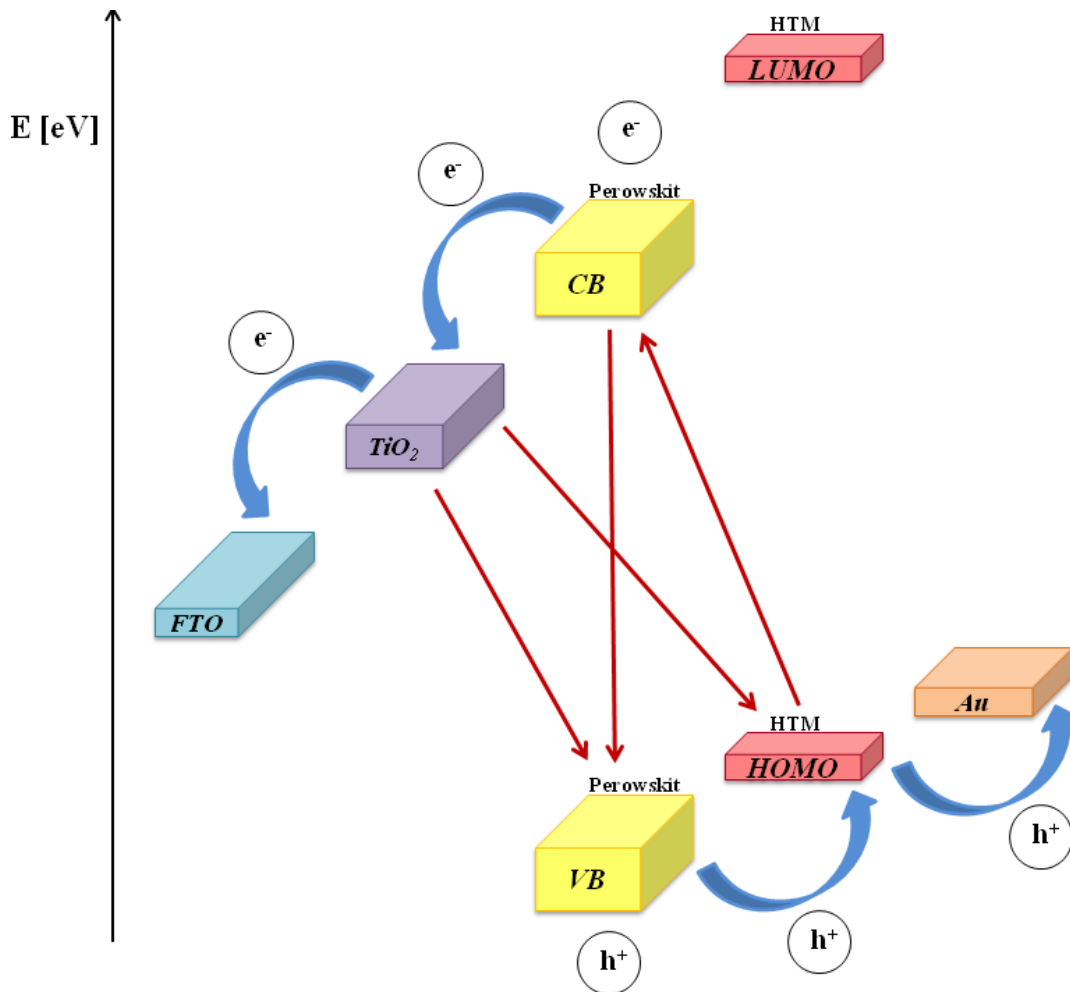
Przeciwelektroda odpowiada za gromadzenie ładunku oraz ochronę urządzenia. Powinna cechować się dobrym przewodnictwem oraz jej praca wyjścia powinna być wyższa niż poziom HOMO materiału HTM w ogniwie PSC typu n-i-p, aby ułatwić sprawne zbieranie ładunku na granicy HTM/przeciwelektroda. Natomiast, w przypadku PSC bez HTM praca wyjścia przeciwelektrody musi być wyższa niż poziom Fermiego perowskitu. W perowskitowych ogniwach słonecznych zwykle stosuje się metale szlachetne jako przeciwelektrody (np. złoto i srebro), a także elektrody węglowe, PEDOT:PSS, glin, miedź i nikiel.

Metalowe elektrody zostają osadzone w wyniku parowania próżniowego, pozostałe za pomocą sitodruku lub nanoszenia z roztworu [218, 219].

#### *2.4.2. Działanie perowskitowego ogniwa słonecznego*

Jak już wcześniej wspomniano, absorberem promieniowania słonecznego w ogniwach PSCs jest perowskit. Podczas ekspozycji na światło słoneczne perowskit absorbuje fotony, co powoduje utworzenie ekscytonów (par elektron — dziura). Z powodu niskiej energii wiązania ekscytonów, ekscytony ulegają rozdzieleniu. Powstałe wolne nośniki ładunku (elektrony i dziury) migrują pod wpływem pól elektrycznych i gradientów stężeń nośników odpowiednio do ETL/perowskit i perowskit/HTL. Na skutek ciągłego spadku potencjału na granicach ETL/perowskit i perowskit/HTL, elektrony oraz dziury są wyłapywane przez warstwę ETL i HTL. Kolejno są transportowane odpowiednio przez warstwę ETL i HTL. Na samym końcu są zbierane odpowiednio przez elektrodę TCO i przeciwelektrodę, a następnie transportowane do obwodu zewnętrznego w celu wytworzenia prądu (rysunek 36). Niestety w trakcie działania perowskitowego ogniwa słonecznego występują niepożądane straty fotonapięcia spowodowane procesami rekombinacji pomiędzy warstwą ETL, perowskitem i warstwą HTL [220-222].

Przy założeniu, że każdy zaabsorbowany foton wygenerowałby jedną parę elektron — dziura oraz wszystkie nośniki ładunku zostałyby zebrane przez elektrody, wewnętrzna wydajność kwantowa byłaby równa 100 %. W rzeczywistości w ogniwach PSCs wewnętrzna wydajność kwantowa wynosi około 90 %. Jest to spowodowane występowaniem zjawiska rekombinacji nośników. Rekombinacja w ogniwach PSCs może zachodzić: (i) w objętości, (ii) wzdłuż granic ziaren perowskitu, (iii) na granicy ETL/perowskit, (iv) na granicy perowskit/HTL. Ponadto, wyróżnia się dwie ścieżki rekombinacji nośników: radiacyjną oraz nieradiacyjną (wspomaganą defektami i z efektem Augera) [223-225].



**Rysunek 36.** Uproszczony schemat mechanizmu działania perowskitowego ogniwa słonecznego o strukturze FTO/TiO<sub>2</sub>/perowskit/HTM/Au [220-222].

W rekombinacji radiacyjnej elektron pochodzący z pasma przewodnictwa łączy się bezpośrednio z dziurą w paśmie walencyjnym i zostaje uwolniony foton. Emitowany foton jest słabo absorbowany, ponieważ wykazuje energię podobną do energii pasma wzbronionego. Rekombinacja wspomagana przez defekty (rekombinacja Shockleya-Reada-Halla, SRH lub RHS) zachodzi poprzez poziom pułapki lub poziom energii defektu w paśmie wzbronionym. Rekombinacja SRH jest procesem dwuetapowym. Elektron (lub dziura) jest uwięziony przez stan energetyczny w paśmie zabronionym, który jest wprowadzany przez defekty w sieci krystalicznej. W przypadku gdy dziura (lub elektron) przejdzie do tego samego stanu energetycznego (przed ponowną emisją termiczną elektronu do pasma przewodnictwa), nastąpi rekombinacja. Z kolei, w rekombinacji, której towarzyszy zjawisko Augera, elektron i dziura rekombinują, ale energia nie jest emitowana w postaci ciepła lub fotonu, tylko przekazywana innemu nośnikowi (elektronowi w paśmie przewodnictwa), który powraca do stanu równowagi na krawędzi pasma

przewodnictwa. Dominującym mechanizmem rekombinacji w perowskitowych ogniwach słonecznych jest rekombinacja nieradiacyjna [223-225].

W celu analizy hybrydowych ogniw perowskitowych rejestruje się charakterystyki prądowo-napięciowe ogniwa (I-U), przeprowadza elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS) lub/i określa (w warunkach ogniwa zwartego) procentową sprawność przetwarzania padających fotonów na elektrony (IPCE) [226].

Parametry fotowoltaiczne ogniw, takie jak prąd zwarcia ( $J_{sc}$ ), napięcie obwodu otwartego ( $V_{oc}$ ), współczynnik wypełnienia (FF) i sprawność ogniwa (PCE) wyznacza się lub oblicza na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych (I-U). Padające światło słoneczne na ogniwo powoduje wytwarzanie i gromadzenia się nośników ładunku, w wyniku czego powstaje prąd zwarcia, będący natężeniem prądu płynącego w ogniwie (złącza, obwodzie) bez przyłożonego napięcia (wartość napięcia na ogniwie = 0). W przypadku idealnego ogniwa słonecznego wartość prądu zwarcia i prądu generowanego przez światło są identyczne (przy zachowaniu umiarkowanego mechanizmu strat rezystancyjnych). Napięcie obwodu otwartego to maksymalne napięcie osiągalne z ogniwa słonecznego (przy wartości natężenia = 0), odpowiadające wielkości polaryzacji ogniwa w kierunku przewodzenia (polaryzacja złącza w wyniku powstałego prądu podczas ekspozycji na światło). Współczynnik wypełnienia zdefiniowano jako stosunek maksymalnej mocy ogniwa słonecznego do iloczynu  $I_{sc}$  i  $V_{oc}$ . Sprawnością ogniwa określa się wydajność konwersji energii słonecznej na użyteczną moc elektryczną, wyrażoną jako stosunek iloczynów  $J_{max}$  i  $V_{max}$  do  $J_{sc}$  i  $V_{oc}$  [227].

Podczas pomiaru I-U ogniw PSCs dla różnego sposobu skanowania (z ang. *forward* i *backward*) obserwuje się zjawisko histerezy, tzn. zarejestrowana krzywa I-U skanowania *forward* nie nakłada się z krzywą *backward*. Gdy sprawność ogniwa PSCs jest wyższa dla skanowania *backward* niż sprawność dla skanowania *forward*, to występuje histereza normalna, natomiast gdy PCE jest wyższa dla skanowania *forward* niż PCE dla *backward* to występuje histereza odwrócona. Można również zauważyć punkty przecięcia się charakterystyk I-U dla obu kierunków skanów, które odpowiadają mieszanej histerezie, czyli w punkcie przecięcia można stwierdzić obecność histerezy normalnej, jak i odwróconej [228-230].

### **3. CZĘŚĆ BADAWCZA**

W części badawczej niniejszej rozprawy doktorskiej zaprezentowano i omówiono wyniki dotyczące aspektów syntetycznych oraz badań wybranych właściwości fizykochemicznych czterech grup związków małowymiarowych zawierających wiązania  $\pi$ -sprzężone, tj. (i) azometinoimidów, (ii) azometin, (iii) oksetanów ze strukturami karbazolu oraz (iv) związków posiadających jako rdzeń fluoren lub karbazol. Podjęte badania mieszczą się w aktualnym, w skali światowej nurcie związanym z rozwojem optoelektroniki organicznej. Pomimo faktu, że w ostatnich latach nastąpił ogromny postęp w zakresie syntezy organicznych związków elektroaktywnych, co przyczyniło się do komercyjnych ich zastosowań w różnych urządzeniach optoelektronicznych (OLEDs, OFETs, DSSCs, BHJs), to nadal prowadzone są intensywne prace ukierunkowane na otrzymanie materiałów o jak najkorzystniejszych właściwościach i umożliwiających jak najmniej skomplikowaną produkcję przemysłową tych urządzeń przy niskich kosztach. Otrzymywanie przetwarzalnych z roztworu oraz stabilnych związków wykazujących zdolność do transportu elektronów lub/i ładunków dodatnich stanowi istotne wyzwanie. Dlatego też takiemu zagadnieniu jest poświęcona niniejsza rozprawa doktorska. Założeniem niniejszej pracy było otrzymanie i przeanalizowanie związków charakteryzujących się przewodnictwem typu  $p$ , czyli możliwością transportu dziurowych nośników ładunku (HTM), w kontekście budowa chemiczna a wybrane właściwości. Na podstawie przeprowadzonych badań prezentowanych związków można wykazać korelację pomiędzy ich budową chemiczną a właściwościami istotnymi pod względem aplikacyjnym. Motywacją do podjęcia badań wybranych grup związków, był dokonany przegląd literatury (rozdział 2.), z którego wynika, iż półprzewodniki zawierające analogiczne elementy strukturalne do związków badanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej, charakteryzują się obiecującymi właściwościami dla zastosowań w ogniwach fotowoltaicznych III-generacji lub wydają się być obiecujące, a nie były w tym kierunku badane.

Omawiany rozdział składa się z czterech podrozdziałów i w każdym z nich przedstawiono jedną grupę spośród analizowanych związków. W dwóch pierwszych podrozdziałach (3.1. i 3.2.) opisano syntezę oraz wyniki badań azometinoimidów i azometin, a w kolejnych (3.3. i 3.4.) przedstawiono właściwości oksetanów

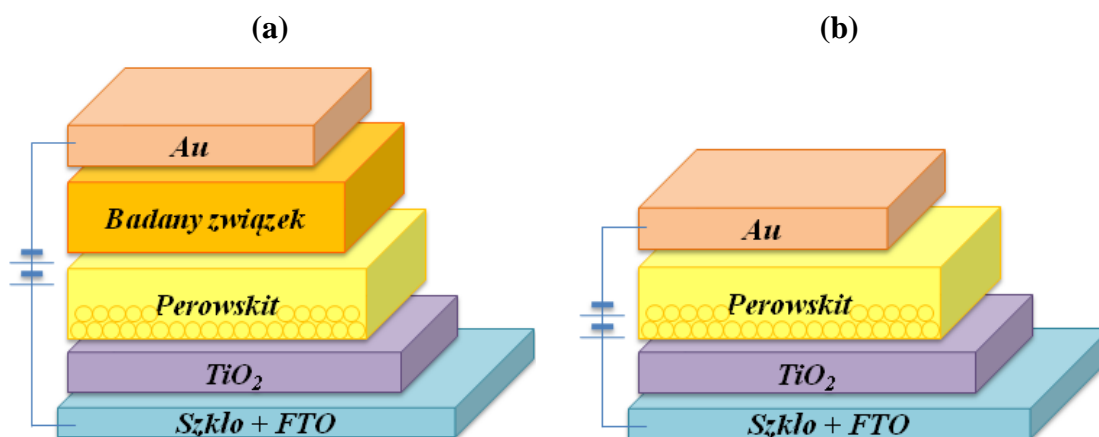
i pochodnych fluorenu oraz karbazolu, które otrzymano w zespole prof. Sauliusa Grigaleviciusa z Politechniki w Kownie i przekazano do badań w ramach współpracy.

Budowę chemiczną syntezowanych związków potwierdzono za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) oraz spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Przeprowadzono również analizę elementarną (EA) w celu potwierdzenia ich czystości. Z uwagi na fakt, że związki stosowane w optoelektronice (m.in. w ogniwach PSCs) powinny charakteryzować się odpowiednią stabilnością termiczną oraz odpowiednimi temperaturami przejść fazowych, co jest istotne przy zmianach temperatur w trakcie pracy danego urządzenia, a także przy zmianie temperatury otoczenia, przeprowadzono badania ich właściwości termicznych [214-218]. Określono stabilność termiczną za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA, na podstawie temperatury 5 % ubytku masy ( $T_{5\%}$ ) oraz temperatury maksymalnej szybkości rozkładu z krzywej różniczkowej (DTG,  $T_{maks}$ )). Wyznaczono temperatury topnienia ( $T_i$ ) lub/i temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) lub/i temperatury krystalizacji ( $T_k$ ) z pomiarów różnicowej kalymetrii skaningowej (DSC).

Związki elektroaktywne powinny charakteryzować się odpowiednimi zarówno poziomami energetycznymi granicznych orbitali molekularnych, jak i przerwą energii wzbronionej ( $E_g$ ), dlatego też przeprowadzono badania w celu eksperymentalnego wyznaczenia HOMO i LUMO oraz  $E_g$ . Z uwagi na fakt, że energie poziomów HOMO i LUMO są skorelowane z potencjałem jonizacji (IP) oraz powinowactwem elektronowym (EA), które można wyznaczyć z pomiarów elektrochemicznych, zastosowano woltamperometrię cykliczną (CV) jako metodę pośrednią do oszacowania energii granicznych orbitali molekularnych. Potencjał jonizacji oraz powinowactwo elektronowe wyznaczono odpowiednio z początku pierwszego procesu utleniania  $E_{utl(onset)}$ , który związany jest z usunięciem elektronu z HOMO oraz redukcji ( $E_{red(onset)}$ ), który z kolei odpowiada wprowadzeniu elektronu na orbital LUMO. Pomiary przeprowadzono w roztworze dichlorometanu lub acetonitrylu ( $c = 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>), stosując jako elektrodę pracującą elektrodę platynową lub węglową oraz jako elektrodę referencyjną elektrodę srebrną. Otrzymane wartości potencjałów ( $E_{utl}$  oraz  $E_{red}$ ) badanych związków odniesiono względem ferrocenu ( $Fc/Fc^+$ ). Obliczono również  $E_g$  badanych związków jako różnicę pomiędzy  $E_{utl(onset)}$  a  $E_{red(onset)}$ .

Związki stosowane jako HTM powinny absorbować promieniowanie elektromagnetyczne w szerokim zakresie spektralnym [214-218]. Dlatego też kolejny etap pracy obejmował badania właściwości optycznych (absorpcyjnych i fotoluminescencyjnych (PL)) w zakresie UV-Vis w roztworze (stężenie  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> i/lub  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>) oraz w ciele stałym w postaci cienkich warstw na podłożach szklanych (przygotowane poprzez powlekanie obrotowe) oraz w postaci proszku. Do badań optycznych wykorzystano rozpuszczalniki o różnej polarności (acetonitryl, dichlorometan, chloroform, chlorobenzen). Pomiary wydajności kwantowej PL ( $\Phi_{PL}$ ) oraz czasu zaniku PL ( $\tau$ ) przeprowadzono przy użyciu sfery całkującej oraz metody czasowo-skorelowanego zliczania pojedynczego fotonu (TCSPC). W pracy uwzględniono analizę właściwości fotoluminescencyjnych badanych związków z uwagi na fakt, że można wskazać na ich potencjał jako emiterów światła, co też wynika z dokonanego przeglądu literaturowego.

Ostatni etap obejmował sprawdzenie zdolności badanych związków do transportu ładunków dodatnich w perowskitowych ogniwach słonecznych. Na pierwszym etapie badań wykorzystując mikroskopię sił atomowych (AFM) wyznaczono współczynnik chropowatości (RMS) wybranych warstw perowskitu bez warstwy organicznej (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>) i pokrytych warstwą badanego związku (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**warstwa organiczna**). Dodatkowo zastosowano skaningową mikroskopię elektronową (SEM) do wyznaczenia grubości poszczególnych warstw w ogniwie. Przeprowadzono również badania powinowactwa rozpuszczalnika do powierzchni struktury FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**warstwa organiczna**, celem wyznaczenia kąta zwilżania, a tym samym określenia hydrofilowości lub hydrofobowości powierzchni analizowanej struktury. Wytworzono ogniwa o strukturze FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**warstwa organiczna**/Au oraz ogniwa wzorcowe niezawierające testowanych związków FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Au, których budowę przedstawiono na rysunku 37.



**Rysunek 37.** Schematy struktur wytworzonych perowskitowych ogniw słonecznych (a) z HTL, (b) bez HTL.

Parametry fotowoltaiczne ogniw ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF i PCE) wyznaczono z charakterystyk prądowo-napięciowych (I-U) rejestrowanych w atmosferze powietrza. Pomiary I-U wykonano dla różnego sposobu skanowania (*forward* od 0 do 1 V i *backward* od 1 V do 0 V) w celu analizy zjawiska histerezy. Wytworzone ogniwa nie były poddane hermetyzacji w celu zabezpieczenia przed wpływem czynników zewnętrznych.

Ogniwa konstruowano i badano w Laboratorium Fotowoltaicznym w Kozach Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, gdzie jako wykonawca realizowałam projekt Opus w ramach konsorcjum z UŚ (2018/31/B/ST8/03294) oraz w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, gdzie jestem zatrudniona. Należy zaznaczyć, iż otrzymane niskie wartości parametrów PV mogą być spowodowane, m.in. przygotowaniem i pomiarem ogniw w zwykłych warunkach laboratoryjnych, tj. bez zastosowania odpowiednio wydajnych systemów eliminujących wilgoć i tlen. Otrzymane rezultaty mają charakter poznawczy, a wyniki uzyskane z przeprowadzonych badań pozwalają na sformułowanie pewnych ogólnych zależności, które zostaną przedstawione poniżej.



### 3.1. Azometinoimidy

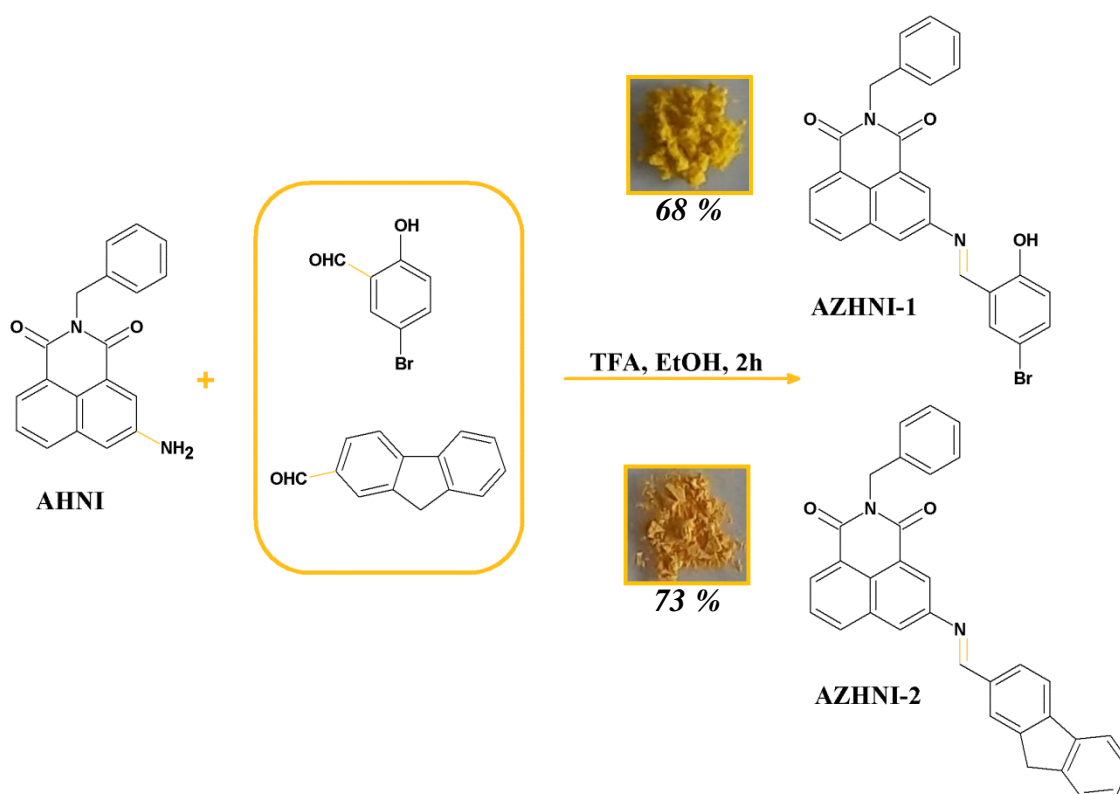
W ramach niniejszej pracy doktorskiej syntezowano i przebadano niesymetryczne (**AZHNI-1** i **AZHNI-2**) oraz symetryczne azometinoimidy (**AZDNI-1**, **AZDNI-2**, **AZDNI-3**). Jak już wcześniej wspomniano, związki z pierścieniami imidowymi wykazują wysoką stabilność termiczną, dobrą ruchliwość ładunków oraz zdolność do absorpcji i emisji w zakresie widzialnym [34, 40-42]. Pochodne imidów aromatycznych mają charakter akceptorowy, ale odpowiednia modyfikacja struktury 1,8-naftalimidu poprzez dołączenie podstawnika donorowego pozwala na otrzymanie związków z dominującym transportem dziur [43, 44]. Syntezowane związki posiadały w swojej budowie chemicznej takie elementy donorowe jak: wiązania iminowe, fenyl, bifenyl, fluoren, trifenyloamina. Wyniki z przeprowadzonych badań azometinoimidów **AZHNI** i **AZDNI** opisano w publikacjach [76, 231].

#### 3.1.1. Synteza i charakterystyka strukturalna

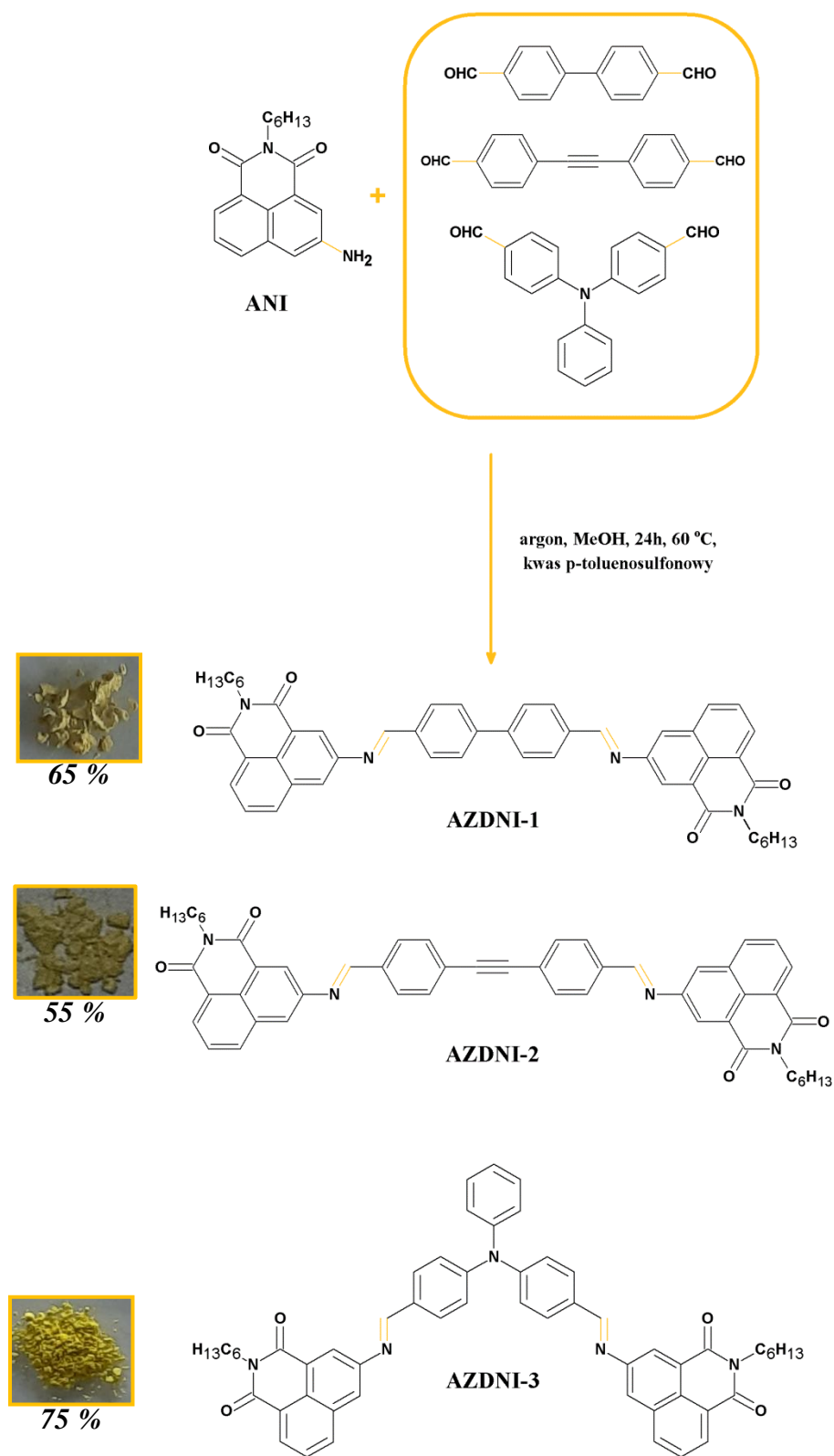
Syntezę azometinoimidów rozpoczęto od otrzymania dwóch wyjściowych amin, tj. 5-amino-2-benzylo-1H-benzo[de]izochinolino-1,3(2H)-dionu (**AHNI**) i 5-amino-2-heksylo-1H-benzo[de]izochinolino-1,3(2H)-dionu (**ANI**) zgodnie z publikacjami [69-76]. Uzyskane aminy poddano reakcji kondensacji z wybranymi aldehydami, otrzymując 2-benzylo-5-[(E)-(5-bromo-2-hydroksybenzylideno)amino]-1H-benzo[de]izochinolino-1,3(2H)-dion (**AZHNI-1**), (E)-5-(((9H-fluoren-2-yl)metyleno)amino)-2-benzylo-1H-benzo[de]izochinolino-1,3(2H)-dion (**AZHNI-2**), 5,5'-(((1E,1'E)-[1,1'-bifenyl]-4,4'-diylobis(metanylideno))bis(azanylideno))bis(2-heksylo-1H-benzo[de]izochinolino-1,3(2H)-dion) (**AZDNI-1**), 5,5'-(((1E,1'E)-(etynyl-1,2-diylobis(4,1-fenyleno))bis(metanylideno))bis(azanylideno))bis(2-heksylo-1H-benzo[de]izochinolino-1,3(2H)-dion) (**AZDNI-2**), 5,5'-(((1,1'E)-((fenyloazanodiylo)bis(4,1-fenyleno))bis(metanylideno))bis(azanylideno))bis(2-heksylo-1H-benzo[de]izochinolino-1,3(2H)-dion) (**AZDNI-3**) [69, 70, 76, 231].

Budowę chemiczną i schemat reakcji otrzymywania analizowanych azometinoimidów przedstawiono na rysunku 38 i 39.

Strukturę chemiczną amin **AHNI** i **ANI** potwierdzono odnotowując na widmach  $^1\text{H}$  NMR sygnał singlet pochodzący od protonów grupy aminowej ( $-\text{NH}_2$ ) odpowiednio przy 6,01 i 5,97 ppm. Poza tym dla **AHNI** zaobserwowano sygnał przy 5,23 ppm protonów grupy  $-\text{CH}_2-$  jako singlet oraz dla **ANI** przy 4,05 – 3,96 ppm; 1,65 – 1,56 ppm; 1,39 – 1,29 ppm sygnały od protonów grupy  $-\text{CH}_2-$  i 0,84 ppm sygnał protonów grupy  $-\text{CH}_3$ . Na widmie FTIR **AHNI** zauważono pasma absorpcyjne drgań rozciągających  $-\text{NH}_2$  przy 3354 i 3325  $\text{cm}^{-1}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$  w pierścieniu imidowym przy 1706 i 1663  $\text{cm}^{-1}$  oraz drgań deformacyjnych  $-\text{NH}_2$  przy 1597  $\text{cm}^{-1}$ . Dla **ANI** odnotowano pasma absorpcyjne drgań rozciągających  $-\text{NH}_2$  przy 3469 i 3367  $\text{cm}^{-1}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$  w pierścieniu imidowym przy 1691 i 1649  $\text{cm}^{-1}$  oraz drgań deformacyjnych  $-\text{NH}_2$  przy 1624  $\text{cm}^{-1}$ .



**Rysunek 38.** Schemat reakcji otrzymywania azometionimidów **AZHNI** z wydajnościami reakcji i ze zdjęciami **AZHNI** w formie ciała stałego przy świetle dziennym.



**Rysunek 39.** Schemat reakcji otrzymywania azometionimidów **AZDNI** z wydajnościami reakcji i ze zdjęciami **AZDNI** w formie ciała stałego przy świetle dziennym.

Na widmach  $^1\text{H}$  NMR azometinoimidów nie zarejestrowano sygnałów protonów grupy aminowej oraz protonów grupy aldehydowej. Sygnał protonu/ów grupy iminowej ( $-\text{HC}=\text{N}-$ ) zaobserwowano przy 8,57 ppm dla **AZHNI-1**; 8,98 ppm dla **AZHNI-2** oraz przy 8,74 ppm dla **AZDNI-1**; 8,70 ppm dla **AZDNI-2**; 8,63 ppm dla **AZDNI-3**. Dla azometinoimidów symetrycznych **AZDNI-3** z podstawnikiem trifenyloaminowym wykazał największe przesunięcie sygnału protonów wiązania iminowego w stronę niższych częstości w wyniku silniejszego ekranowania jąder magnetycznych.

Na widmach FTIR związków **AZHNI** i **AZDNI** pasmo absorpcyjne wiązania  $-\text{HC}=\text{N}-$  występowało przy  $1608\text{ cm}^{-1}$  dla **AZHNI-1** i  $1603\text{ cm}^{-1}$  dla **AZHNI-2** oraz  $1615\text{ cm}^{-1}$  dla **AZDNI-1** i **AZDNI-3**,  $1613\text{ cm}^{-1}$  dla **AZDNI-2**. Najniższe częstości pasm absorpcyjnych grupy iminowej stwierdzono dla **AZHNI-1** ( $1608\text{ cm}^{-1}$ ) i **AZHNI-2** ( $1603\text{ cm}^{-1}$ ). Wraz ze wzrostem koniugacji następowało zmniejszenie energii wiązania iminowego i ulegało ono wydłużeniu, co powodowało, że w układach bardziej sprzężonych pasmo to występowało przy niższych częstościach. Ponadto, dla wiązania  $-\text{C}=\text{O}$  (w pierścieniu imidowym) odnotowano pasma absorpcyjne drgań rozciągających w zakresie od  $1698$  (**AZDNI-3**) do  $1703\text{ cm}^{-1}$  (**AZHNI-1**) oraz od  $1655$  (**AZDNI-2**) do  $1664\text{ cm}^{-1}$  (**AZHNI-1**).

Wyniki analizy elementarnej wykazały dobrą zgodność pomiędzy obliczonymi a otrzymanymi zawartościami procentowymi węgla, wodoru oraz azotu w aminach i azometinoimidach.

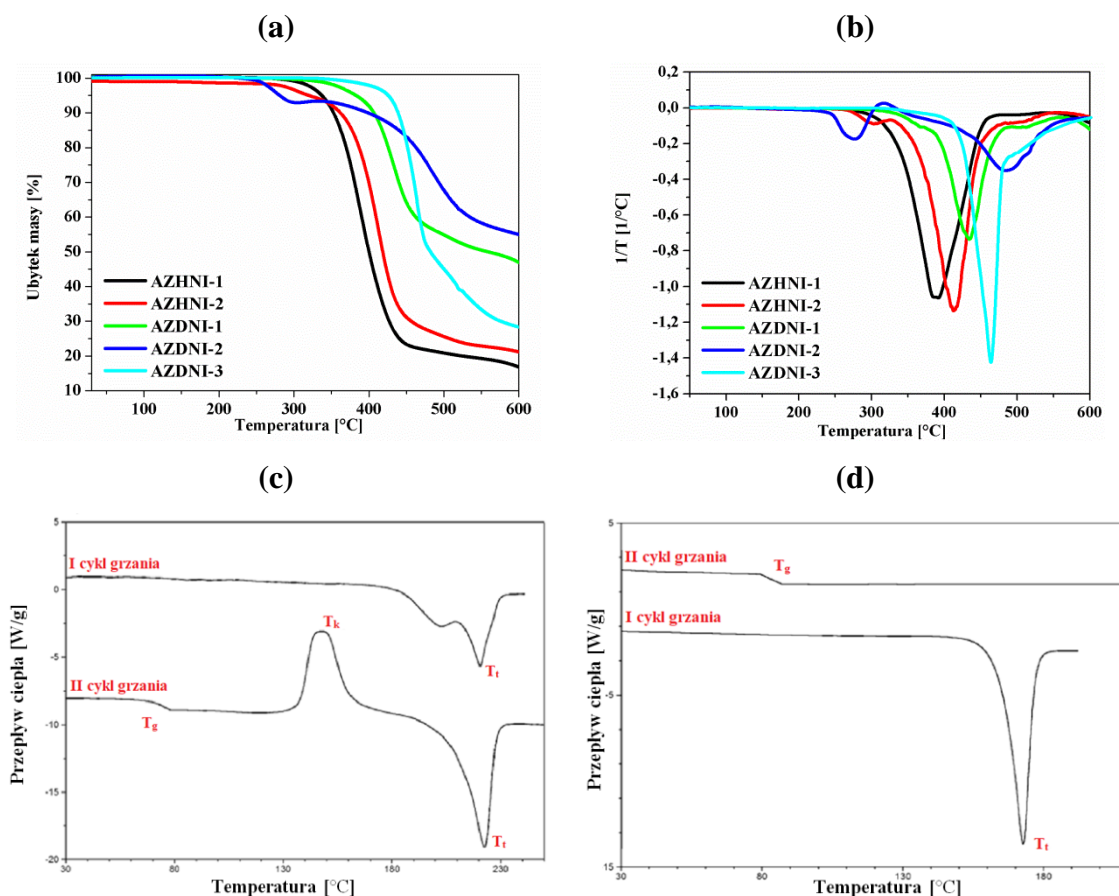
Badane związki były rozpuszczalne w chloroformie, chlorobenzenie, dichlorometanie, N-metylopirolidynie, acetonitrylu oraz w dimetylosulfotlenku.

### 3.1.2. *Badania właściwości termicznych*

Na rysunku 40 przedstawiono krzywe termogravimetryczne i wybrane termogramy DSC azometinoimidów. W tabeli 16 zebrano otrzymane wyniki badań właściwości termicznych związków **AZHNI** i **AZDNI**.

Porównując wyniki dla azometinoimidów w grupie, zauważono, iż podstawnik 5-bromo-2-hydroksyfenylowy (**AZHNI-1**) spowodował podwyższenie  $T_{5\%}$  ( $338\text{ }^\circ\text{C}$ ) w porównaniu do  $T_{5\%}$  **AZHNI-2** zawierającego podstawnik fluorenowy ( $320\text{ }^\circ\text{C}$ ). Analizując  $T_{10\%}$  dla **AZHNI** zaobserwowano odwrotną zależność. Z kolei, wprowadzenie wiązania  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  (**AZDNI-2**) spowodowało obniżenie  $T_{5\%}$  w porównaniu do  $T_{5\%}$  **AZDNI-1** z podstawnikiem bifenylowym (z  $387\text{ }^\circ\text{C}$  do  $285\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Zarejestrowano jednostopniowy rozkład termiczny dla AZHNI-1, AZDNI-1 i AZDNI-3 oraz dwustopniowy dla AZHNI-2 i AZDNI-2 (rysunek 40a i 40b, tabela 16).



**Rysunek 40.** Termogramy (a) TGA oraz (b) DTG AZHNI i AZDNI, DSC (c) AZDNI-1 i (d) AZDNI-3.

W pierwszym cyklu ogrzewania w pomiarach DSC wszystkie badane azetinoimidy wykazywały temperaturę topnienia. W trakcie drugiego cyklu grzania zarejestrowanym po gwałtownym schłodzeniu próbki, zaobserwowano temperaturę zeszklenia również dla każdego analizowanego azetinoimidu (rysunek 40c i 40d, tabela 16).

**Tabela 16.** Właściwości termiczne azometinoimidów **AZHNI** i **AZDNI**.

Związek	TGA			DSC			
				I cykl grzania	II cykl grzania		
	T <sub>5%</sub> <sup>a</sup> [°C]	T <sub>10%</sub> <sup>a</sup> [°C]	T <sub>maks</sub> <sup>b</sup> [°C]	T <sub>t</sub> <sup>c</sup> [°C]	T <sub>g</sub> <sup>d</sup> [°C]	T <sub>k</sub> <sup>d</sup> [°C]	T <sub>t</sub> <sup>d</sup> [°C]
<b>AZHNI-1</b>	338	353	391	265	92	176	226, 237, 261
<b>AZHNI-2</b>	320	363	301, 412	158, 164, 210	103	nw	nw
<b>AZDNI-1</b>	387	407	433	202, 220	74	148	225
<b>AZDNI-2</b>	285	399	277, 482	251	127	nw	nw
<b>AZDNI-3</b>	426	438	466	173	86	nw	nw

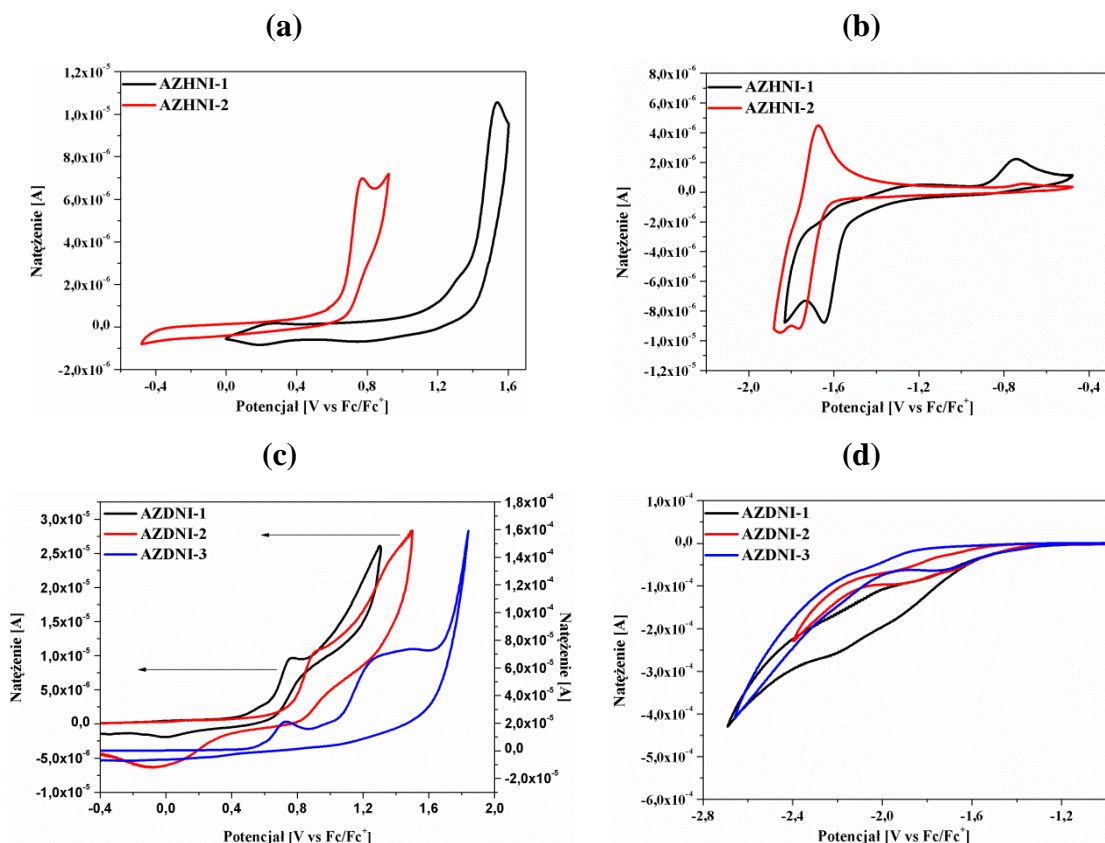
<sup>a</sup>T<sub>5%</sub> i T<sub>10%</sub> – temperatura 5 % i 10 % ubytku masy. <sup>b</sup>T<sub>maks</sub> – temperatura maksimum rozkładu wyznaczona z krzywej DTG. <sup>c</sup>T<sub>t</sub> – temperatura topnienia z pierwszego cyklu grzania. <sup>d</sup>Temperatury odczytane z drugiego cyklu grzania: T<sub>g</sub> – temperatura zeszklenia, T<sub>k</sub> – temperatura krystalizacji, T<sub>t</sub> – temperatura topnienia. nw – nie wykryto.

W przypadku związków **AZHNI** zastosowanie podstawnika fluorenowego (**AZHNI-2**) oraz związków **AZDNI** wiązania  $-C\equiv C-$  (**AZDNI-2**) przyczyniło się do podwyższenia temperatury zeszklenia w porównaniu z T<sub>g</sub> innych azometinoimidów. Podczas drugiego cyklu ogrzewania tylko związki **AZHNI-1** i **AZDNI-1** wykazywały egzotermę krystalizacji (T<sub>k</sub>), a następnie endotermę topnienia. Dla pozostałych azometinoimidów stwierdzono brak tendencji do krystalizacji po przejściu w stan amorficzny (rysunek 40c i 40d, tabela 16).

### 3.1.3. Badania właściwości elektrochemicznych

Uzyskane wyniki z przeprowadzonych pomiarów elektrochemicznych przy wykorzystaniu woltamperometrii cyklicznej zebrano w tabeli 17. Woltamogramy CV przedstawiające reakcję redoks w roztworze CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> azometinoimidów **AZHNI** i **AZDNI** zaprezentowano na rysunku 41.

Azometinoimidy **AZHNI** i **AZDNI** charakteryzowały się nieodwracalnymi procesami redukcji oraz utleniania. Wyjątkiem był związek **AZHNI-2**, dla którego zarejestrowano *quasi*-odwracalny proces redukcji ( $\Delta E = 90$  mV) (rysunek 41b). Proces redukcji zachodził na elektronoakceptorowym fragmencie cząsteczki, ugrupowaniu 1,8-naftalimidu (redukcja  $C=O \rightarrow C=O^-$ ) [69, 71, 73-76].



**Rysunek 41.** Woltamogramy CV (a) procesu utleniania i (b) procesu redukcji azometinoimidów **AZHNI** oraz (c) procesu utleniania i (d) procesu redukcji **AZDNI**.

Nie zarejestrowano dodatkowych pików redukcji poniżej  $-2,4$  V, wskazujących na redukcję wiązania iminowego. Brak dodatkowych pików redukcji mogłoby być związane z oknem elektrochemicznym użytego rozpuszczalnika. Proces redukcji zachodził łatwiej dla azometinoimidów **AZDNI** prawdopodobnie ze względu na obecność dwóch ugrupowań 1,8-naftalimidowych (tabela 17). Proces utleniania zachodził na elektronodonorowych fragmentach cząsteczki. Proces ten zachodził najłatwiej dla związku z tryfenyloaminą (**AZDNI-3**) oraz bifenylem (**AZDNI-1**), co świadczy o silnym charakterze elektronodonorowym tych podstawników. Nie obserwowano wpływu łańcucha alifatycznego na procesy redukcji oraz utleniania. Na podstawnikach przy wiązaniu iminowym oraz ugrupowaniu 1,8-naftalimidu zlokalizowane są orbitale HOMO oraz LUMO, co stwierdzono na podstawie obliczeń DFT [73].

**Tabela 17.** Właściwości elektrochemiczne azometinoimidów **AZHNI** i **AZDNI**.

Związek	$E_{\text{red(onset)}}$ [V]	$E_{\text{utl(onset)}}$ [V]	EA [eV]	IP [eV]	$E_g$ [eV]
<b>AZHNI-1</b>	-1,52	1,19	-3,58	-6,29	2,71
<b>AZHNI-2</b>	-1,63	0,62	-3,37	-5,72	2,25
<b>AZDNI-1</b>	-1,38	0,41	-3,72	-5,51	1,79
<b>AZDNI-2</b>	-1,27	0,70	-3,83	-5,80	1,97
<b>AZDNI-3</b>	-1,23	0,53	-3,87	-5,63	1,76

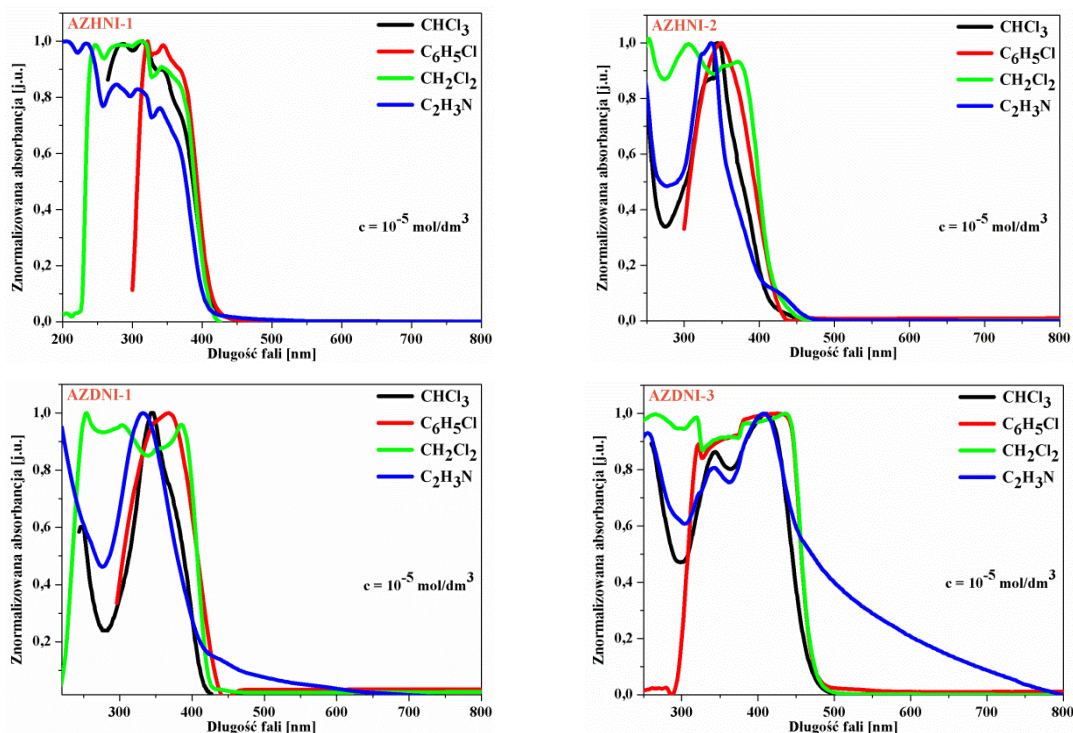
$IP = -5,1 - E_{\text{utl(onset)}} \cdot |e^-|$ ,  $EA = -5,1 - E_{\text{red(onset)}} \cdot |e^-|$ ,  $E_g = E_{\text{utl(onset)}} - E_{\text{red(onset)}}$ .

Proces utleniania najtrudniej zachodził dla związku z podstawnikiem 5-bromo-2-hydroksyfenylowym (**AZHNI-1**), obniżając tym samym potencjał jonizacji i podwyższając przerwę energetyczną. Otrzymano zbliżone powinowactwa elektronowe, z wyjątkiem azometinoimidu zawierającego podstawnik fluorenowy (**AZHNI-2**). Niskie przerwy energetyczne odnotowano dla **AZDNI-1** oraz **AZDNI-3** (tabela 17).

### 3.1.4. Badania właściwości optycznych w zakresie UV-Vis

Badania właściwości absorpcyjnych i fotoluminescencyjnych w zakresie UV-Vis związków **AZHNI** i **AZDNI** przeprowadzono w czterech rozpuszczalnikach o różnej polarności, tj. w roztworze chloroformu ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\epsilon = 4,81$ ), chlorobenzenu ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\epsilon = 5,62$ ), dichlorometanu ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\epsilon = 10,66$ ) i acetonitrylu ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ,  $\epsilon = 37,50$ ) oraz w ciele stałym w postaci cienkich warstw. Na rysunku 42 przedstawiono wybrane widma w zakresie UV-Vis analizowanych azometinoimidów. Zebrano również uzyskane wyniki z badań fotofizycznych w tabeli 18.





**Rysunek 42.** Wybrane widma absorpcji UV-Vis azometinoimidów **AZHNI** i **AZDNI** w roztworze o stężeniu wynoszącym  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Pasmo absorpcji o wyższej energii przypisano przejściom  $\pi - \pi^*$  w pierścieniu naftalenowym i aromatycznym. Z kolei, pasmo o niższej energii odpowiadało przejściom  $\pi - \pi^*$  w ugrupowaniu imidowym [73-75]. Wprowadzenie podstawnika fluorenowego (**AZHNI-2**) powodowało przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  w kierunku fal o niższej energii w porównaniu do  $\lambda_{\text{maks}}$  **AZHNI-1** zawierającego podstawnik 5-bromo-2-hydroksyfenylowy w roztworze dichlorometanu i acetonitrylu. Największe batochromowe przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  o ponad 50 nm zaobserwowano dla związku **AZDNI-3** zawierającego podstawnik tryfenyloaminowy w roztworze i w ciele stałym. Analizując wpływ polarności rozpuszczalnika na  $\lambda_{\text{maks}}$  dla wszystkich azometinoimidów nie zaobserwowano żadnych znaczących różnic (rysunek 42).

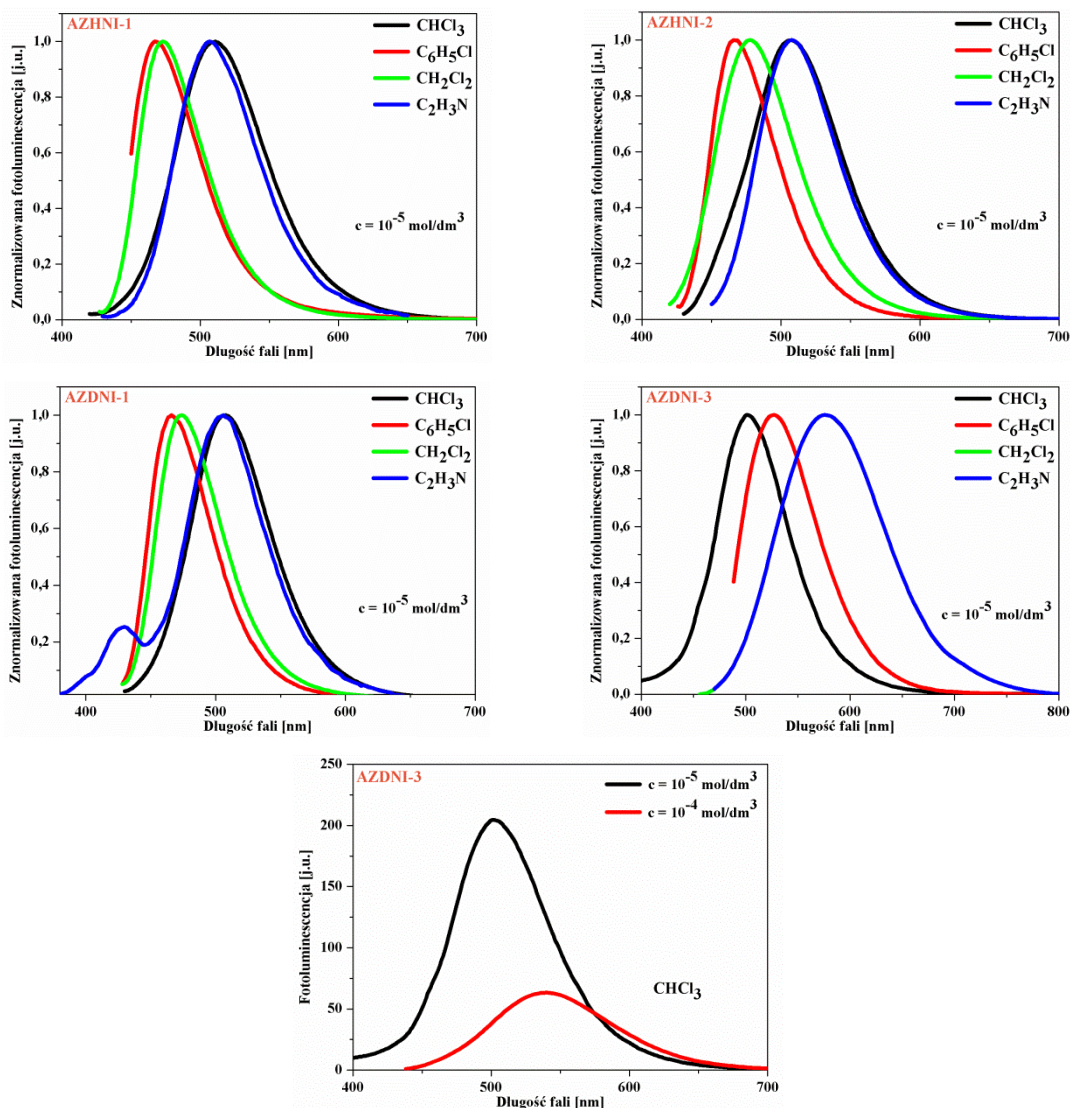
**Tabela 18.** Właściwości optyczne analizowanych azometinoimidów **AZHNI** i **AZDNI**.

Związek	Medium	UV-Vis		PL					
		$\lambda_{\text{maks}} (\epsilon \cdot 10^4)^a$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\Delta\nu^b$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{\text{PL}}$ [%]	$\tau_{\text{PL}}^c$ [ns]	$X^2$	$k_r \cdot 10^d$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_{\text{nr}} \cdot 10^d$ [s <sup>-1</sup> ]
<b>AZHNI-1</b>	CHCl <sub>3</sub>	287 <sup>(2,28)</sup> , 314 <sup>(2,34)</sup> , <u>342</u> <sup>(2,09)</sup>	511	9670	4,26	3,47	1,056	1,23	27,59
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	<u>322</u> <sup>(1,31)</sup> , <u>332</u> <sup>u(1,25)</sup> , 344 <sup>(1,29)</sup>	468	7702	1,25	–	–	–	–
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<u>247</u> <sup>(5,53)</sup> , <u>280</u> <sup>(7,21)</sup> , 294 <sup>(3,17)</sup> , <u>312</u> <sup>(3,45)</sup> , <u>344</u> <sup>(3,00)</sup>	473	1091 0	2,69	–	–	–	–
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	<u>206</u> <sup>(1,71)</sup> , <u>234</u> <sup>(1,70)</sup> , 278 <sup>(1,45)</sup> , <u>308</u> <sup>(1,42)</sup> , <u>340</u> <sup>(1,31)</sup>	507	9688	5,69	2,49	1,033	2,29	37,88
	Warstwa	370	<u>414</u> , 435	2872	0,56	1,23	0,956	0,46	80,85
<b>AZHNI-2</b>	CHCl <sub>3</sub>	<u>244</u> <sup>(4,13)</sup> , <u>337</u> <sup>u(3,65)</sup> , <u>345</u> <sup>(4,15)</sup>	508	9300	3,69	2,45	1,056	1,51	39,31
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	<u>350</u> <sup>(6,09)</sup>	466	7112	1,11	–	–	–	–
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<u>252</u> <sup>(5,74)</sup> , <u>305</u> <sup>(4,83)</sup> , <u>353</u> <sup>u(6,70)</sup> , <u>371</u> <sup>(4,34)</sup>	477	5990	2,78	–	–	–	–
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	<u>244</u> <sup>(1,07)</sup> , <u>324</u> <sup>u(1,14)</sup> , <u>336</u> <sup>(1,19)</sup>	508	1007 7	4,45	2,00	0,898	2,23	47,78
	Warstwa	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>AZDNI-1</b>	CHCl <sub>3</sub>	<u>243</u> <sup>(3,6)</sup> , <u>340</u> <sup>(9,1)</sup>	503	9531	7,00	<u>16,7</u> 0	1,123	0,42	5,57
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	<u>346</u> <sup>u(1,06)</sup> , <u>368</u> <sup>(8,57)</sup>	466	5715	1,49	–	–	–	–
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<u>254</u> <sup>(7,66)</sup> , <u>298</u> <sup>u(7,74)</sup> , <u>304</u> <sup>(8,98)</sup> , <u>354</u> <sup>u(1,34)</sup> , <u>386</u> <sup>(8,66)</sup>	474	4810	3,48	–	–	–	–
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	<u>333</u> <sup>(2,85)</sup>	<u>430</u> , <u>506</u>	1026 7	4,25	<u>12,6</u> 9	1,056	0,33	7,55
	Warstwa	345	<u>435</u> , <u>490</u> <sup>u</sup>	5997	4,80	<u>11,0</u> 0	1,056	0,44	8,65
<b>AZDNI-2</b>	CHCl <sub>3</sub>	<u>345</u> <sup>(9,8)</sup> , <u>376</u> <sup>(8,8)</sup>	470	5319	3,00	<u>11,2</u> 0	1,012	0,27	8,66
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	<u>354</u> <sup>(5,69)</sup> , <u>385</u> <sup>(6,02)</sup>	490	5566	1,25	–	–	–	–
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<u>352</u> <sup>(6,96)</sup> , <u>383</u> <sup>(7,12)</sup>	510	6502	2,49	–	–	–	–
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	<u>348</u> <sup>(7,18)</sup> , <u>378</u> <sup>(8,8)</sup>	525	7407	2,81	9,05	1,000	0,31	10,74
	Warstwa	<u>360</u> , <u>389</u> <sup>u</sup> , <u>424</u> <sup>u</sup>	<u>471</u> <sup>u</sup> , <u>509</u>	8131	4,60	9,00	1,047	0,51	10,60
<b>AZDNI-3</b>	CHCl <sub>3</sub>	<u>345</u> <sup>(2,5)</sup> , <u>411</u> <sup>(9,8)</sup>	501	4371	25,0 0	<u>16,9</u> 0	1,045	1,48	4,44
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	<u>322</u> <sup>(2,58)</sup> , <u>374</u> <sup>u(4,00)</sup> , <u>425</u> <sup>(5,21)</sup>	527	4554	8,63	–	–	–	–
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<u>265</u> <sup>(2,94)</sup> , <u>320</u> <sup>(2,32)</sup> , <u>362</u> <sup>u(2,55)</sup> , <u>382</u> <sup>u(2,67)</sup> , <u>436</u> <sup>(2,27)</sup>	577	5605	15,2 6	–	–	–	–
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	<u>256</u> <sup>(9,06)</sup> , <u>322</u> <sup>u(7,59)</sup> , <u>343</u> <sup>(8,21)</sup> , <u>408</u> <sup>(9,53)</sup>	577	7179	18,4 8	<u>15,2</u> 4	0,986	1,21	5,35
	Warstwa	<u>345</u> , <u>413</u>	537	5591	3,80	<u>12,5</u> 0	0,930	0,30	7,70

<sup>a</sup> $\epsilon$  – Molowy współczynnik absorpcji [dm<sup>3</sup>/mol·cm]. <sup>b</sup> – Przesunięcia Stokesa obliczone według równania  $\Delta\nu = (1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{em}}) \cdot 10^7$  [cm<sup>-1</sup>]. <sup>c</sup> – Czas życia fluorescencji. <sup>d</sup> –  $k_r$  jako szybkość zaniku procesów radiacyjnych i  $k_{\text{nr}}$  jako szybkość zaniku procesów nieradiacyjnych obliczone według równań:  $k_r = \Phi/\tau$ ;  $k_{\text{nr}} = (1-\Phi)/\tau$ . Stężenie roztworów = 10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>. Warstwa przygotowana z roztworu chloroformu. Podkreślenie wskazuje  $\lambda_{\text{wzb}}$ . Pogrubienie wskazuje najbardziej intensywną PL. <sup>u</sup> – Ugięcie.

Analizując molowy współczynnik absorpcji ( $\epsilon$ ) w  $\lambda_{\text{maks}}$ , najwyższy  $\epsilon$  stwierdzono dla związku **AZHNI-1** w roztworze CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\epsilon > 3 \cdot 10^4$  dm<sup>3</sup>/mol·cm), dla **AZHNI-2** w C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl ( $\epsilon > 6 \cdot 10^4$  dm<sup>3</sup>/mol·cm), a dla azometinoimidów symetrycznych **AZDNI** w CHCl<sub>3</sub> ( $\epsilon > 9 \cdot 10^4$  dm<sup>3</sup>/mol·cm), a zatem w tych rozpuszczalnikach analizowane związki absorbowały najmocniej.

W przypadku widm absorpcyjnych związków **AZHNI-1** i **AZDNI-1** w warstwie zauważono przesunięcie batochromowe w porównaniu do widm badanych związków w roztworze, co mogłoby wskazywać na wzrost stopnia uporządkowania molekularnego w warstwie (rysunek 42, tabela 18) [232].



**Rysunek 43.** Wybrane widma fotoluminescencji azometinoimidów **AZHNI** i **AZDNI** w roztworze o stężeniu wynoszącym  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  i  $10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ .

Azometinoimid **AZHNI-1** zawierający grupę 5-bromo-2-hydroksyfenylową i **AZHNI-2** ze strukturą fluorenu emitowały światło z maksimum pasma emisji z zakresu barwy niebieskiej w roztworze  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , barwy niebiesko-zielonej w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oraz barwy zielonej w  $\text{CHCl}_3$  i  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  (rysunek 43, tabela 18). Związek **AZHNI-1** emitował światło z zakresu barwy fioletowej w warstwie. **AZHNI-2** zawierający podstawnik fluorenowy był nieemisyjny w warstwie w przeciwieństwie do pozostałych azometinomidów. Dla **AZDNI-1** zarejestrowano

emisję promieniowania w obszarze barwy niebieskiej w roztworze  $C_6H_5Cl$ , barwy niebiesko-zielonej w  $CH_2Cl_2$ , barwy zielonej w  $CHCl_3$  i  $C_2H_3N$  oraz barwy fioletowej w cienkiej warstwie. **AZDNI-2** emitował światło w zakresie barwy niebiesko-zielonej w  $CHCl_3$  i  $C_6H_5Cl$ , barwy zielonej w  $CH_2Cl_2$ ,  $C_2H_3N$  i w ciecie stałym (tabela 18). Tak jak w przypadku widm absorpcyjnych zauważono, iż wprowadzenie podstawnika trifenyloaminowego do struktury związku (**AZDNI-3**) przyczyniło się do batochromowego przesunięcia  $\lambda_{em}$  w porównaniu do otrzymanych  $\lambda_{em}$  w roztworze i w ciecie stałym pozostałych związków **AZDNI** (tabela 18). Azometinoimid z podstawnikiem trifenyloaminowym (**AZDNI-3**) emitował światło z zakresu barwy zielonej w roztworze chloroformu i chlorobenzenu, barwy żółtej w dichlorometanu i acetonitrylu oraz barwy zielono-żółtej w ciecie stałym (tabela 18). Badano także wpływ stężenia związku **AZDNI-3** na właściwości emisyjne w roztworze  $CHCl_3$ . Zaobserwowano wzrost intensywności fotoluminescencji wraz z rozcieńczaniem, czyli następowało wygaszenie stężeniowe (rysunek 43).

Obliczono przesunięcia Stokesa ( $\Delta\nu$ ) w roztworze i w ciecie stałym, z wyjątkiem **AZHNI-2**. Zbyt małe  $\Delta\nu$  (nakładanie się widm absorpcyjnych i emisyjnych) mogłoby powodować samoabsorpcję, co wiązałoby się z zmniejszeniem intensywności emisji [233]. Dla **AZHNI-1** największe  $\Delta\nu$  odnotowano w roztworze dichlorometanu ( $\Delta\nu = 10910\text{ cm}^{-1}$ ) oraz dla **AZHNI-2** ( $\Delta\nu = 10077\text{ cm}^{-1}$ ), **AZDNI-1** ( $\Delta\nu = 10267\text{ cm}^{-1}$ ), **AZDNI-2** ( $\Delta\nu = 7407\text{ cm}^{-1}$ ), **AZDNI-3** ( $\Delta\nu = 7179\text{ cm}^{-1}$ ) w roztworze acetonitrylu (tabela 18). Z kolei, najmniejsze  $\Delta\nu$  otrzymano w  $C_6H_5Cl$  dla **AZHNI-1** ( $\Delta\nu = 7702\text{ cm}^{-1}$ ), w  $CH_2Cl_2$  dla **AZHNI-2** i **AZDNI-1** ( $\Delta\nu = 5990\text{ cm}^{-1}$  i  $\Delta\nu = 4810\text{ cm}^{-1}$ ) oraz w  $CHCl_3$  dla **AZDNI-2** i **AZDNI-3** ( $\Delta\nu = 5319\text{ cm}^{-1}$  i  $\Delta\nu = 4371\text{ cm}^{-1}$ ). W ciecie stałym odnotowano największe przesunięcia Stokesa dla związku **AZDNI-2** zawierającego enylo(etynylofenyl) jako rdzeń ( $\Delta\nu = 8131\text{ cm}^{-1}$ ) (tabela 18).

Azometinoimidy niesymetryczne **AZHNI** emitowały światło z wydajnością kwantową poniżej 6,00 %, a symetryczne **AZDNI** poniżej 26,00 %. Najwyższe  $\Phi_{PL}$  dla **AZHNI** otrzymano w roztworze acetonitrylu (5,69 % dla **AZHNI-1** i 4,45 % dla **AZHNI-2**), a najniższe  $\Phi_{PL}$  w chlorobenzenu (1,25 % dla **AZHNI-1** i 1,11 % dla **AZHNI-2**). Najwyższe  $\Phi_{PL}$  dla **AZDNI** odnotowano w roztworze chloroformu (7,00 % dla **AZDNI-1**; 3,00 % dla **AZDNI-2** i 25,00 % dla **AZDNI-3**), a najniższe  $\Phi_{PL}$  w chlorobenzenu (1,49 % dla **AZDNI-1**; 1,25 % dla **AZDNI-2**

i 8,63 % dla **AZDNI-3**). Najwyższą  $\Phi_{PL}$  w warstwie zarejestrowano dla związku symetrycznego **AZDNI-1** zawierającego bifenyl jako rdzeń ( $\Phi_{PL} = 4,80$  %), a najniższą dla związku niesymetrycznego **AZHNI-1** ( $\Phi_{PL} = 0,56$  %) (tabela 18).

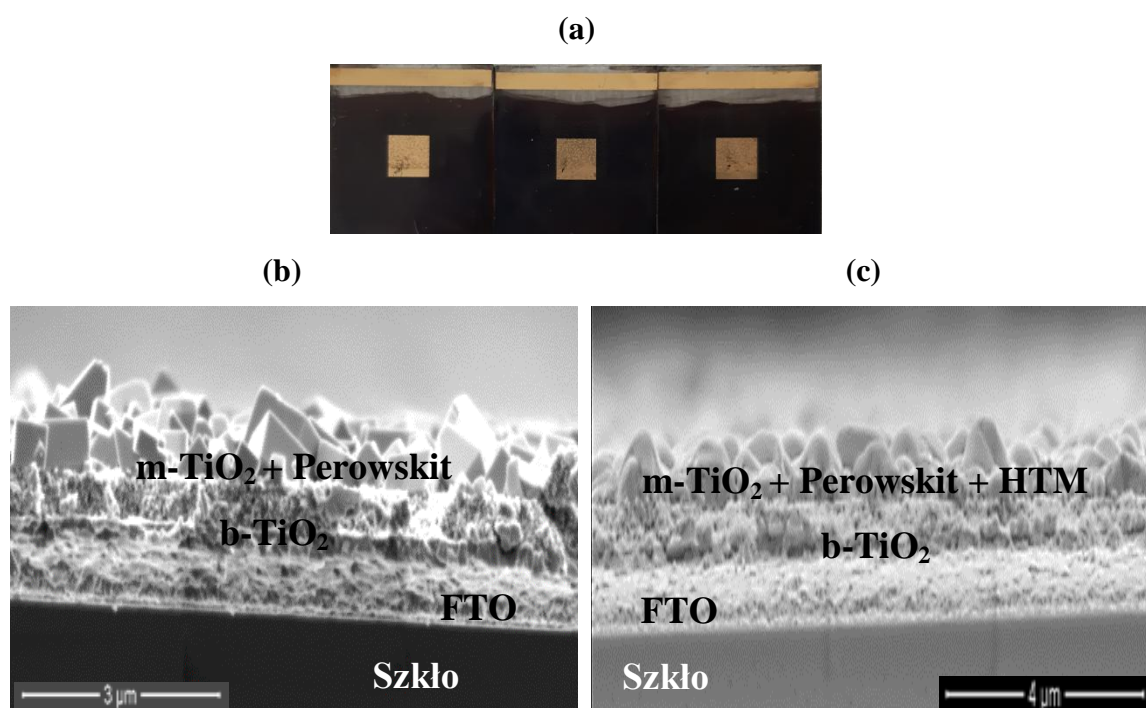
Zarejestrowano również czas życia fotoluminescencji dla azometinoimidów **AZHNI** i **AZDNI** w roztworze  $CHCl_3$  i  $C_2H_3N$  oraz w warstwie. Najdłuższy  $\tau_{PL}$  zaobserwowano w roztworze chloroformu dla wszystkich badanych azometinoimidów od 2,45 (**AZHNI-2**) do 16,90 ns (**AZDNI-3**), a najkrótszy w roztworze acetonitrylu od 2,00 (**AZHNI-2**) do 15,24 ns (**AZDNI-3**). W ciele stałym odnotowano  $\tau_{PL}$  na poziomie 1,23 ns dla **AZHNI-1**; 11,00 ns dla **AZDNI-1**; 9,00 ns dla **AZDNI-2** oraz 12,50 ns dla **AZDNI-3**. Na podstawie wydajności kwantowej i pomiarów czasów życia obliczono szybkość zaniku procesów radiacyjnych ( $k_r$ ) oraz szybkość zaniku procesów nieradiacyjnych ( $k_{nr}$ ) w roztworze i w ciele stałym w postaci cienkiej warstwy. Analizując otrzymane wartości  $k_r$  i  $k_{nr}$  stwierdzono, iż dominowały procesy nieradiacyjne w obu mediach (tabela 18).

### 3.1.5.1. Przygotowanie ogniw PSCs

Na pierwszym etapie pracy przygotowywania prototypowych perowskitowych ogniw słonecznych zdecydowano się na zastosowanie struktury konwencjonalnej urządzenia (n-i-p), mającą na celu polepszenie jakości warstwy i krystaliczności powierzchni perowskitu oraz zmniejszenie bariery energetycznej do ekstrakcji ładunku na stykach typu n i typu p [234]. Badania przeprowadzono dla ogniw niepoddanych hermetyzacji zabezpieczającej przed wpływem czynników zewnętrznych. Pomiaru charakterystyk prądowo-napięciowych wykonano w atmosferze powietrza.

Ogniwa wykonano na podłożu szklanym z tlenkiem cyny domieszkowanym fluorem (FTO jako warstwa TCO). Następnie naniesiono metodą powlekania obrotowego warstwę blokującą  $TiO_2$  (b- $TiO_2$ ). Kolejno na strukturę FTO/b- $TiO_2$  naniesiono warstwę mezoporowatą  $TiO_2$  za pomocą sitodruku (m- $TiO_2$ ). Zastosowano standardowy perowskit  $CH_3NH_3PbI_3$  ( $MAPbI_3$ ) najlepiej przebadany absorber w ogniwach PSCs. Warstwę perowskitu  $MAPbI_3$  na FTO/b- $TiO_2$ /m- $TiO_2$  przygotowano metodą dwustopniową, umożliwiającą większą kontrolę nad procesem krystalizacji perowskitu w porównaniu do metody jednostopniowej, a tym samym otrzymywanie warstwy bardziej zwartej i jednolitej. Ponadto, metoda dwustopniowa

zapewnia większą powtarzalność wykonywania ogniw PSCs [235-238]. Pomimo tego, podjęto również próby otrzymywania warstwy perowskitu metodą jednostopniową [239]. Podczas przeprowadzonych prób nie udało się uzyskać sprawności ogniwa powyżej 0,10 %. Dlatego też zaniechano dalszych testów z wykorzystaniem metody jednostopniowej przygotowywania perowskitu. Szczegółowy opis przygotowania MAPbI<sub>3</sub> zamieszczono w 4. **CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA**. Przeprowadzono również badania zamieniając stosowany rozpuszczalnik N,N-dimetyloformamid na dimetylosulfotlenek dodawany do PbI<sub>2</sub>. Stosując DMSO otrzymano sprawność ogniwa w zakresie 0,10 – 0,15 % w tych samych warunkach laboratoryjnych, w jakich badano ogniwa z DMF. W późniejszych seriach ogniw skupiono się nad uzyskaniem wyższej sprawności ogniwa referencyjnego, m.in. poprzez odpowiednie przygotowanie użytych substratów do otrzymania warstwy perowskitu, polegające na wprowadzeniu jodku ołowiu (II) do fiolki z DMF zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, którą następnie ogrzewano do odpowiedniej temperatury, co poskutkowało otrzymaniem bardziej jednolitej warstwy z PbI<sub>2</sub> [238].



**Rysunek 44.** (a) Zdjęcie przykładowych wykonanych ogniw PSCs oraz wybrane obrazy przekrojowe SEM struktur (b) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>, (c) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/HTM.

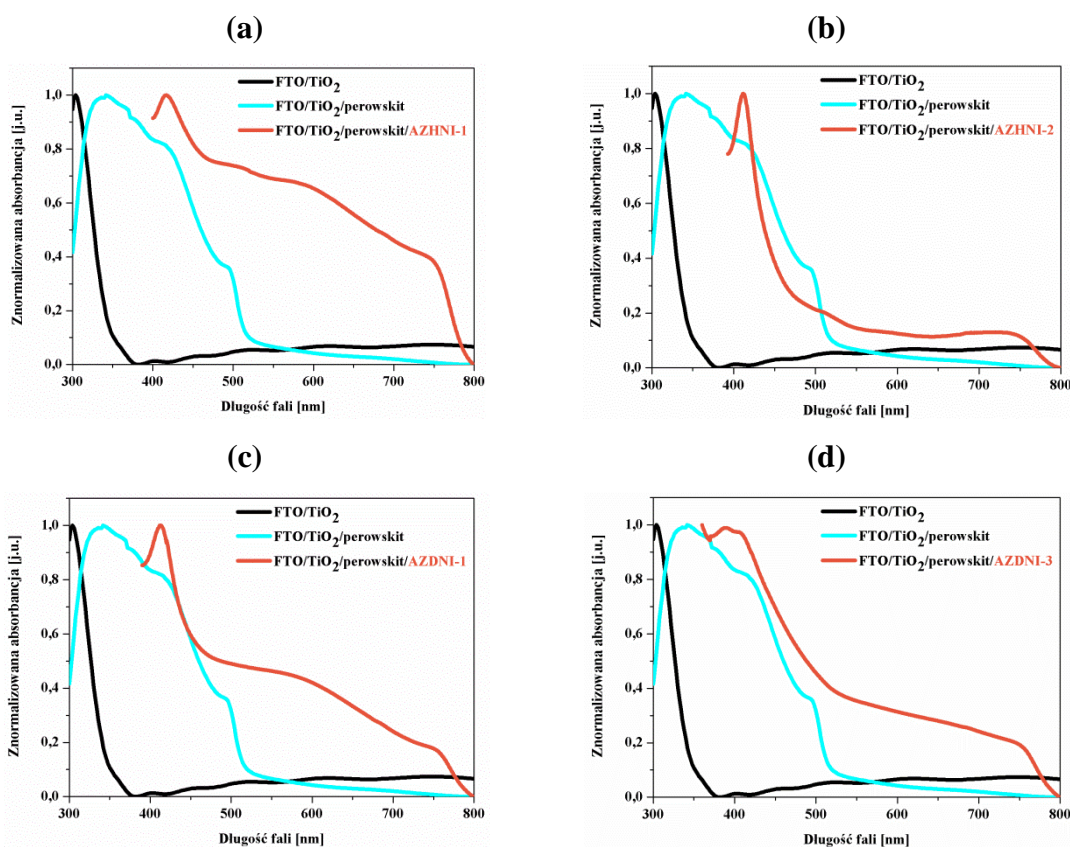
Zmniejszono również stężenie roztworu jodku metyloamonu —  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  (MAI) w izopropanolu (IPA) z  $11 \text{ mg/cm}^3$  do około  $9 \text{ mg/cm}^3$ . Ponadto, zastosowano dodatkowe zwilżanie próbki (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>) przed zanurzeniem jej w roztworze MAI z IPA [238]. Takie modyfikacje pozwoliły na otrzymywanie ogniw wzorcowych o sprawności powyżej 0,10 %.

Związki przedstawione w rozprawie doktorskiej zastosowano w prototypowych ogniwach PSCs w celu sprawdzenia ich zdolności do transportu ładunków dodatnich w ogniwie nieorganiczno-organicznym (rysunek 44). Związki rozpuszczono w chlorobenzenie z 4-tert-butylopirydyną oraz z  $0,00875 \text{ cm}^3$  ( $V_1$ ) lub  $0,0175 \text{ cm}^3$  ( $V_2$ ) lub  $0,035 \text{ cm}^3$  ( $V_3$ ) bis(trifluorometanosulfonylo)imidem litu (Li-TFSI w acetonitrylu) i naniesiono za pomocą powlekania obrotowego na strukturę FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> [237]. Objętość dodanego roztworu Li-TFSI ( $0,0175 \text{ cm}^3$  —  $V_2$ ) do roztworu badanego związku w chlorobenzenie ustalono na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego przed przystąpieniem do wykonywania ogniw PSCs [m.in. 237]. Dwie pozostałe objętości roztworu Li-TFSI zostały dobrane w taki sposób, aby  $V_1$  była dwukrotnie mniejsza niż  $V_2$ , a  $V_3$  dwukrotnie większa niż  $V_2$ . Jako domieszkę wykorzystano powszechnie stosowaną sól Li-TFSI, mającą na celu poprawę ruchliwości dziur testowanych związków w perowskitowych ogniwach słonecznych. Wprowadzenie tBP do roztworu związku zapobiegało segregacji fazowej Li-TFSI i badanego związku, co przyczyniło się do otrzymania jednorodnej warstwy HTM. Poza tym dodanie tBP do roztworu HTM najprawdopodobniej również tłumilo rekombinację oraz powodowało, iż złącze perowskit/HTM stawało się bardziej selektywne względem dziur [240-242]. Na samym końcu naparowano próżniowo przeciwelektrodę Au na FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> i FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/HTM. Szczegóły przygotowania ogniw PSCs umieszczono w **4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA**.

### 3.1.5.2. Zastosowanie azometinoimidów w perowskitowych ogniwach słonecznych

Syntezowane azometinoimidy **AZHNI** i **AZDNI** wykorzystano jako warstwę organiczną w nieorganiczno-organicznych ogniwach o budowie n-i-p (PSCs), w celu określenia zdolności syntezowanych związków do transportu ładunków dodatnich.

Dla struktur  $\text{FTO/b-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{MAPbI}_3$  i  $\text{FTO/b-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{warstwa organiczna}$  przeprowadzono badania absorpcyjne w zakresie UV-Vis, analizowano powierzchnię za pomocą AFM oraz poziomy energii HOMO i LUMO azometinoimidów w celu wytypowania związku o najkorzystniejszych właściwościach poprawiających parametry fotowoltaiczne (rysunek 45, 46 i 47).

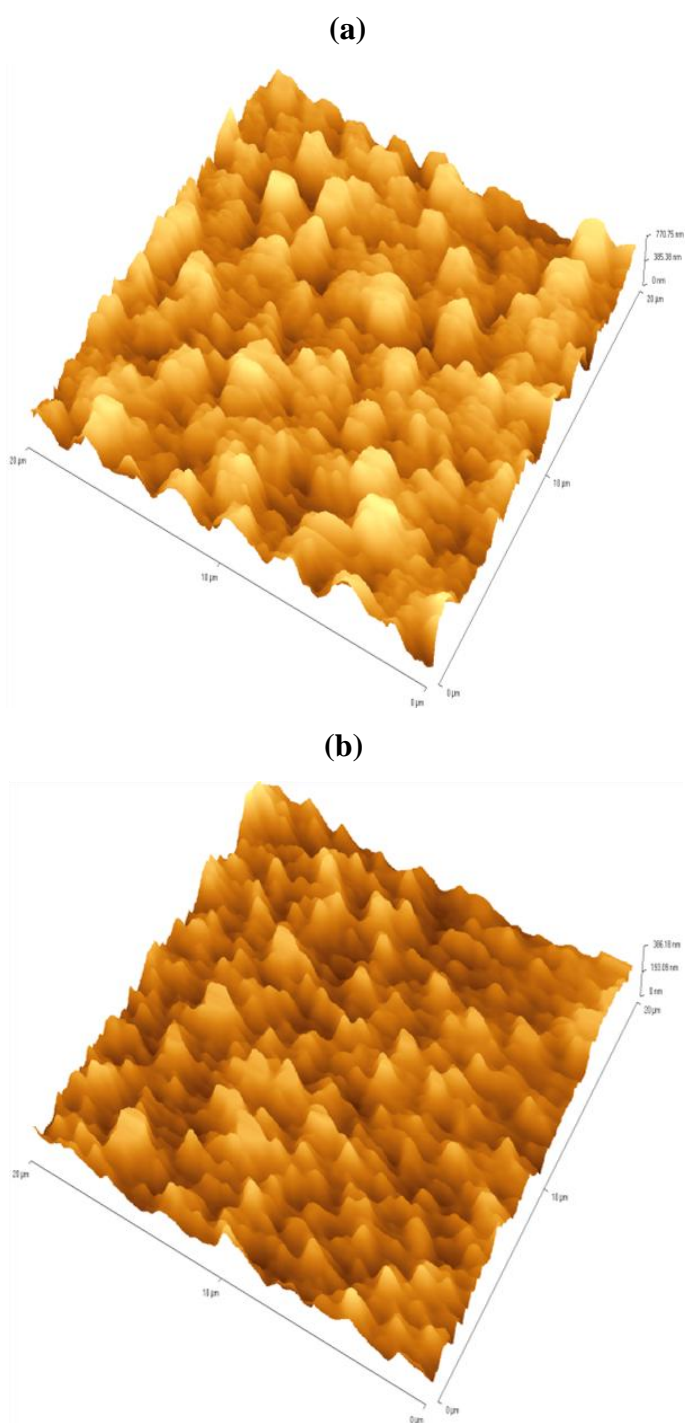


**Rysunek 45.** Widma absorpcji UV-Vis (a)  $\text{FTO/b-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{AZHNI-1}$ , (b)  $\text{FTO/b-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{AZHNI-2}$ , (c)  $\text{FTO/b-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{AZDNI-1}$  (d) oraz  $\text{FTO/b-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{AZDNI-3}$ .

Analizując przedstawione na rysunku 45 widma absorpcyjne badanych struktur dostrzeżono poszerzenie widma w przypadku zastosowania warstwy związku **AZHNI-1**, **AZDNI-1** i **AZDNI-3** w porównaniu do widma struktury bez dodatkowej



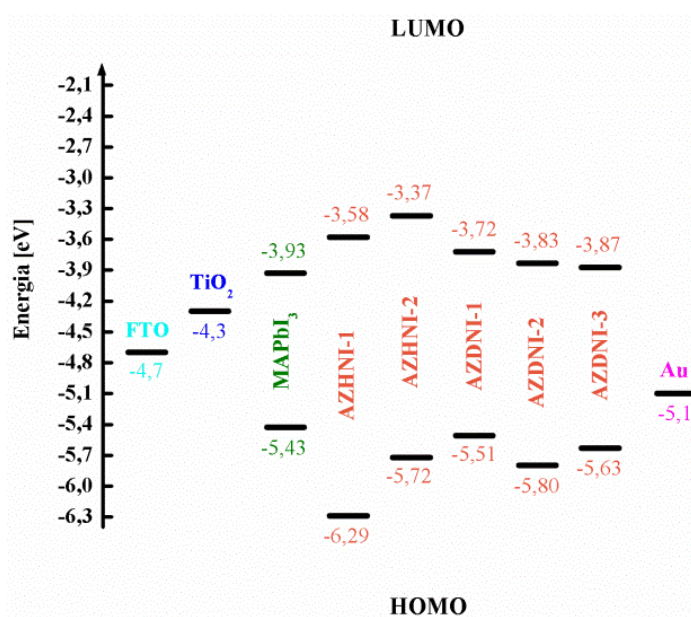
warstwy organicznej. Największe poszerzenie widma absorpcyjnego w zakresie UV-Vis zaobserwowano dla struktury ze związkiem **AZHNI-1** zawierającym podstawnik 5-bromo-2-hydroksyfenylowy. Taka zależność mogłaby prowadzić do otrzymania ogniwa o zwiększonym prądzie zwarcia, a tym samym pośrednio możemy oczekiwać, iż PCE dla ogniwa z **AZHNI-1** będzie najwyższe spośród testowanych ogniw z azometinoimidami.



**Rysunek 46.** Obrazy AFM (a) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>,  
(b) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**AZDNI-3**.

Dla struktur z azometinoimidami niesymetrycznymi otrzymano średnie kwadratowe odchylenie chropowatości powierzchni (RMS) 110 nm dla **AZHNI-1**, a dla **AZHNI-2** 130 nm. Z kolei, dla struktur z warstwą azometinoimidu symetrycznego uzyskano RMS 98 nm dla **AZDNI-1**, a dla **AZDNI-3** 65 nm (rysunek 46). Natomiast RMS dla struktury bez warstwy organicznej wynosił 170 – 180 nm (rysunek 46). Zaobserwowano zmniejszenie chropowatości powierzchni dla wszystkich struktur, w których zastosowano warstwę organiczną w porównaniu do warstwy perowskitu niepokrytej badanym związkami. Ponadto, analizując RMS można przypuszczać, iż ogniwo z warstwą związku **AZDNI-3** osiągnie najwyższą PCE, ponieważ dla tej struktury odnotowano najmniejsze średnie kwadratowe odchylenie chropowatości powierzchni zapewniające najlepszy kontakt międzyfazowy perowskit/związek/Au.

Dla przygotowanych struktur określono grubość poszczególnych warstw za pomocą SEM (4. **CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA**). Nie zaobserwowano znaczących różnic pomiędzy grubościami otrzymanych warstw z analizowanych azometinoimidów. Grubość warstwy organicznej mieściła się w zakresie 300 – 400 nm.



**Rysunek 47.** Diagram energetyczny elementów ogniwa FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/HTM/Au wraz z pracą wyjścia zastosowanej elektrody i przeciwelektrody.

Na rysunku 47 przedstawiono diagram energetyczny elementów ogniwa PSC z azometinoimidami. Dopasowanie poziomów energii HOMO i LUMO związków transportujących ładunki dodatnie oraz VB i CB perowskitu zapewnia otrzymanie wysokich sprawności ogniwa [243]. Poziomy energii HOMO **AZHNI** i **AZDNI** są niższe niż VB perowskitu (-5,43 eV), co pozwoliłoby przypuszczać, iż uzyska się niższą ekstrakcję dziur. Natomiast energie LUMO azometinoimidów są wyższe niż CB perowskitu (-3,93 eV), w skutek czego transfer niepożądanych elektronów z perowskitu do przeciwelektrody zostałyby stłumiony, a zatem rekombinacja ładunku zostałaby zmniejszona. Analizując otrzymane energie HOMO badanych azometinoimidów przypuszczano, iż napięcie w obwodzie otwartym będzie wyższe dla ogniw PSCs zawierających **AZDNI-1** i **AZDNI-3** niż dla urządzeń z pozostałymi związkami, co mogłoby również poprawić PCE ogniw. Aczkolwiek zależność pomiędzy  $V_{oc}$  ogniwa PSC a poziomem HOMO związku transportującego ładunki dodatnie nie zawsze jest spełniona [244].

Ponadto, dostrzeżono w dominującym stopniu zjawisko histerezy odwróconej. Pomimo rozwoju ogniw PSCs pochodzenie histerezy jest nadal przedmiotem dyskusji wśród naukowców. Nie opracowano uniwersalnej i skutecznej metody pozwalającej na eliminację tego zjawiska, a jedynie kilka strategii jego łagodzenia, m.in. zastosowanie mezoporowatej warstwy  $TiO_2$ , która zapewnia większą powierzchnię kontaktu pomiędzy m- $TiO_2$  a materiałem perowskitowym, co prowadzi do bardziej wydajnego przenoszenia i separacji ładunków oraz modyfikacji materiału HTM poprzez odpowiednie dopasowanie poziomu energetycznego HOMO do pasma walecyjnego perowskitu [228-246].

W tabeli 19 przedstawiono otrzymane wyniki parametrów fotowoltaicznych przygotowanych ogniów PSCs.

**Tabela 19.** Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/warstwa org./Au) zawierających warstwę **AZHNI** i **AZDNI** z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,0175 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Au).

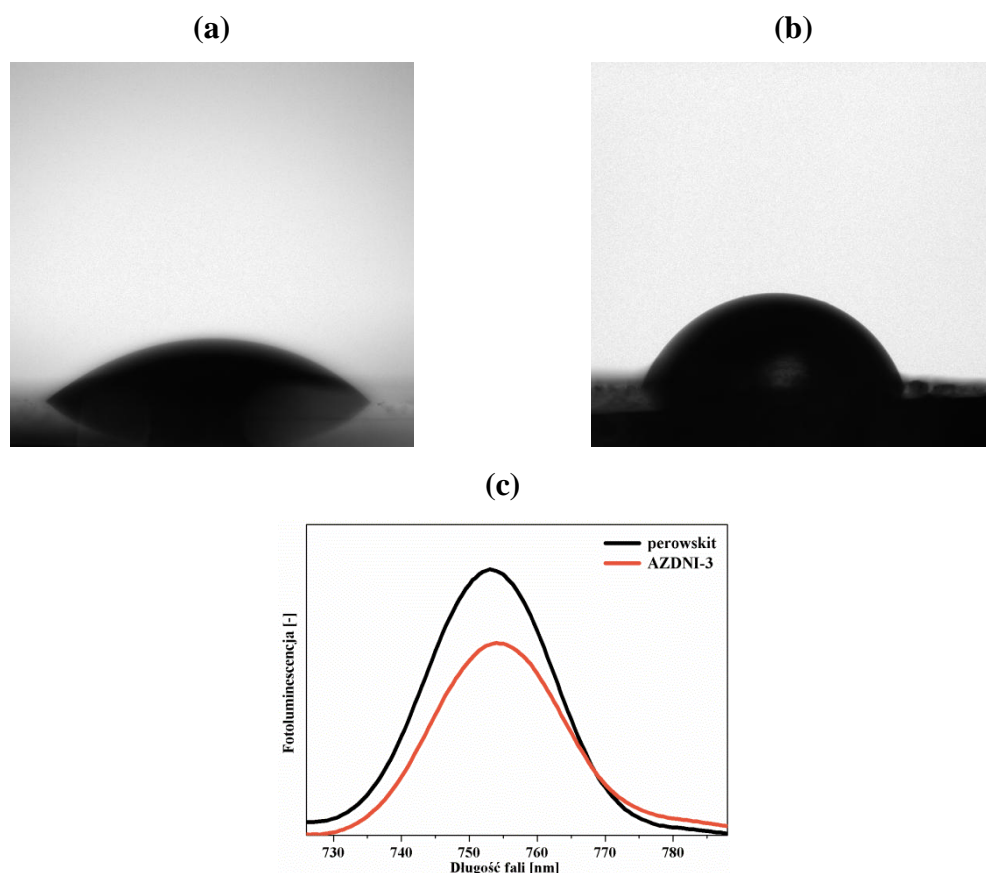
Warstwa organiczna	$J_{\text{sc}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{\text{oc}}$ [mV]	FF [-]	PCE [%]
Forward	1,79 ± 0,02	202,3 ± 24,3	0,26 ± 0,00	0,10 ± 0,02
Backward	1,42 ± 0,14	217,7 ± 17,0	0,25 ± 0,00	0,08 ± 0,01
<b>AZHNI-1</b>				
Forward	3,20 ± 0,28	599,0 ± 19,7	0,34 ± 0,01	0,68 ± 0,06
Backward	2,35 ± 0,03	626,4 ± 19,0	0,30 ± 0,00	0,47 ± 0,03
<b>AZHNI-2</b>				
Forward	2,73 ± 0,02	540,2 ± 21,1	0,32 ± 0,01	0,50 ± 0,03
Backward	2,68 ± 0,07	494,7 ± 49,4	0,26 ± 0,00	0,36 ± 0,04
<b>AZDNI-1</b>				
Forward	1,14 ± 0,05	700,0 ± 61,7	0,40 ± 0,05	0,33 ± 0,07
Backward	0,96 ± 0,03	710,0 ± 4,9	0,39 ± 0,04	0,28 ± 0,03
<b>AZDNI-2</b>				
Forward	0,39 ± 0,06	689,4 ± 27,2	0,37 ± 0,03	0,10 ± 0,02
Backward	0,29 ± 0,01	633,5 ± 1,3	0,35 ± 0,01	0,07 ± 0,00
<b>AZDNI-3</b>				
Forward	7,44 ± 0,11	581,9 ± 13,9	0,24 ± 0,01	1,10 ± 0,02
Backward	8,63 ± 0,73	591,6 ± 53,2	0,15 ± 0,00	0,83 ± 0,15

Ogniwo wzorcowe (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Au) charakteryzowało się bardzo niską sprawnością (PCE = 0,10 %). Jak już wspomniano, najprawdopodobniej tak niska PCE była spowodowana przygotowaniem i pomiarem w zwykłych warunkach laboratoryjnych, bez systemów eliminujących wilgoć i tlen. Dla wszystkich urządzeń zaobserwowano wzrost napięcia w obwodzie otwartym w porównaniu do napięcia ogniwa PSCs bez warstwy azometinoimidu, co mogłoby wskazywać na niższe straty napięcia na złączu.

Dla warstw badanych związków zastosowano domieszkowanie 0,0175 cm<sup>3</sup> Li-TFSI w celu zwiększenia przewodnictwa azometinoimidów, a tym samym zwiększenia ruchliwości dziur [247]. Testowane ogniwa z warstwą organiczną wykazały wyższą sprawność niż PCE ogniwa wzorcowego, z wyjątkiem pochodnej 1,8-naftalimidu z mostkiem etynylowym (**AZDNI-2**). Najwyższą PCE (1,10 %) oraz najwyższy  $J_{\text{sc}}$  (7,44 mA/cm<sup>2</sup>) uzyskano dla ogniwa z **AZDNI-3** z podstawnikiem trifenyloaminowym. Z kolei, najwyższe  $V_{\text{oc}}$  (699,5 mV) i najwyższy współczynnik wypełnienia (FF= 0,40) przy PCE = 0,33 % otrzymano dla ogniwa **AZDNI-1** z bifenylenem (tabela 19).

Zweryfikowano zgodność uzyskanych parametrów PV z wcześniej opisanymi założeniami dotyczącymi widm absorpcyjnych w zakresie UV-Vis i średnimi kwadratowymi odchyleniami chropowatości powierzchni oraz energii HOMO azometinoimidów. Analizując otrzymane wyniki z badań absorpcyjnych w przypadku związków niesymetrycznych dostrzeżono zależność pomiędzy najmniejszym zakresem absorpcji a otrzymanym najniższym  $J_{sc}$  ( $2,73 \text{ mA/cm}^2$ ) przy PCE = 0,50 % ogniwa z związkiem **AZHNI-2** zawierającym podstawnik fluorenowy. Z kolei, dla drugiego niesymetrycznego azometinoimidu **AZHNI-1** z podstawnikiem 5-bromo-2-hydroksyfenylowym zaobserwowano, iż największy zakres absorpcji najprawdopodobniej przyczynił się do otrzymania najwyższego  $J_{sc}$  ( $3,20 \text{ mA/cm}^2$ ) przy PCE = 0,68 % spośród związków niesymetrycznych. W przypadku symetrycznych azometinoimidów dla **AZDNI-3** odnotowano największą poprawę  $J_{sc}$  ( $7,44 \text{ mA/cm}^2$ ) przy PCE 1,10 % w stosunku do pozostałych ogniw z **AZDNI**, co najprawdopodobniej wynikało z zwiększenia zakresu absorpcji struktury. Rozważając RMS w opisywanej grupie związków zauważono, iż dla **AZDNI-3** zawierającego podstawnik trifenyloaminowy uzyskano największe wygładzenie powierzchni (najmniejszy RMS), zapewniające najlepszy kontakt międzyfazowy perowskit/związek/Au, które mogłoby również być przyczyną otrzymania najwyższej sprawności wśród badanych azometinoimidów. Przy niższym poziomie HOMO dla **AZDNI-3** (-5,63 eV) w porównaniu do poziomu **AZDNI-1** (-5,51 eV) otrzymano niższe  $V_{oc}$  (581,9 mV) przy PCE = 1,10 % ogniwa z **AZDNI-3** niż  $V_{oc}$  (699,5 mV) przy PCE = 0,33 % ogniwa z **AZDNI-1**. W tym przypadku zależność pomiędzy niższą energią HOMO a wyższym  $V_{oc}$  nie została spełniona.

W celu dalszej analizy otrzymanych wyników wyznaczono kąt zwilżania dla struktury, którego ogniwo charakteryzowało się najwyższą i najniższą sprawnością.



**Rysunek 48.** Obrazy kropli wody na powierzchni (a) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>, (b) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZDNI-3, (c) widma fotoluminescencyjne struktur.

Odnotowano zależność pomiędzy uzyskaną sprawnością ogniwa PSC a kątem zwilżania analizowanej struktury. Dla FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZHNI-2 przy PCE = 0,50 % otrzymano kąt zwilżania 50°, FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZHNI-1 przy PCE = 0,68 % 57°, FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZDNI-1 przy PCE = 0,33 % 40°, a dla FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZDNI-3 przy PCE = 1,10 % 61° (rysunek 48a i 48b). Warstwa perowskitu wykazywała silny hydrofilowy charakter, co wpływało negatywnie na sprawność ogniwa [248]. Zastosowanie warstwy organicznej spowodowało zwiększenie kąta zwilżania, a tym samym zmniejszył się charakter hydrofilowy struktury, co pozwoliło na zarejestrowanie wyższych sprawności ogniwa.

Dodatkowo zarejestrowano widma PL struktury FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> i FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZDNI-3 (rysunek 48c). Jak widać z przedstawionego powyżej rysunku, intensywność emisji perowskitu została tylko częściowo wygaszona

przez azometinoimid **AZDNI-3**, co mogłoby wskazywać na nie do końca wydajny proces ekstrakcji ładunków i uzyskanie stosunkowo niskich sprawności ogniw [249].

### 3.1.6. Podsumowanie

Podsumowując, na podstawie wyżej otrzymanych wyników badań azometinoimidów niesymetrycznych **AZHNI** i symetrycznych **AZDNI** stwierdzono, że:

- ❖ badane związki charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną —  $T_{5\%}$  w zakresie od 285 dla **AZDNI-2** (enylo(etynylofenyl) jako rdzeń) do 426 °C dla **AZDNI-3** (podstawnik trifenyloaminowy) oraz wysokimi temperaturami topnienia powyżej 150 °C, co jest istotne w trakcie pracy urządzenia optoelektronicznego. Zarejestrowana  $T_g$  dla wszystkich azometinoimidów potwierdziła możliwość amorfizacji badanych związków.  $T_g$  w zakresie od 74 dla **AZDNI-1** (bifenyl jako rdzeń) do 127 °C dla **AZDNI-2** (enylo(etynylofenyl) jako rdzeń),
- ❖ były elektrochemicznie aktywne, ulegały redukcji i utlenianiu. Przerwa energetyczna mieściła się w zakresie od 1,76 (**AZDNI-3**) do 2,71 eV (**AZHNI-1**), a energia HOMO od -6,29 (**AZHNI-1**) do -5,51 eV (**AZDNI-1**),
- ❖ największe batochromowe przesunięcie  $\lambda_{maks}$  w roztworze i w ciele stałym w postaci warstwy zaobserwowano dla związku **AZDNI-3** zawierającego podstawnik trifenyloaminowy. Nie odnotowano wpływu polarności rozpuszczalnika na położenie  $\lambda_{maks}$ ,
- ❖ azometinoimidy emitowały światło w zakresie od barwy niebieskiej do żółtej w roztworze, od barwy fioletowej do zielono-żółtej w ciele stałym w postaci warstwy. Zaobserwowano wygaszenie stężeniowe dla związku symetrycznego zawierającego trifenyloaminę jako rdzeń (**AZDNI-3**) w  $CHCl_3$  oraz dla **AZDNI-3** odnotowano również najwyższą wydajność kwantową ( $\Phi_{PL} = 25,00\%$ ) i najdłuższy czas życia ( $\tau_{PL} = 16,90\text{ ns}$ ) w roztworze chloroformu,
- ❖ najwyższą sprawność (PCE = 1,10 %) otrzymano dla ogniwa PSC z **AZDNI-3** zawierającym podstawnik trifenyloaminowy, co najprawdopodobniej wynikało z najwyższego  $J_{sc}$  (7,44 mA/cm<sup>2</sup>) uzyskanego również dla tego ogniwa, na co z kolei prawdopodobnie miało

wpływ poszerzenie widma absorpcji w zakresie UV-Vis struktury FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**AZDNI-3** odpowiadającej temu urządzeniu. Ponadto, dla powyższej struktury otrzymano najmniejszy RMS (65 nm) spośród badanych struktur z azometinoimidami, zapewniający najlepszy kontakt międzyfazowy perowskit/**związek**/Au oraz największy kąt zwilżania (61°) potwierdzający najmniejszą hydrofilowość związku w grupie,

- ❖ dla otrzymanych charakterystyk I-U ogniw PSCs z **AZHNI** i **AZDNI** w dominującym stopniu stwierdzono zjawisko histerezy odwróconej.



## 3.2. Azometiny

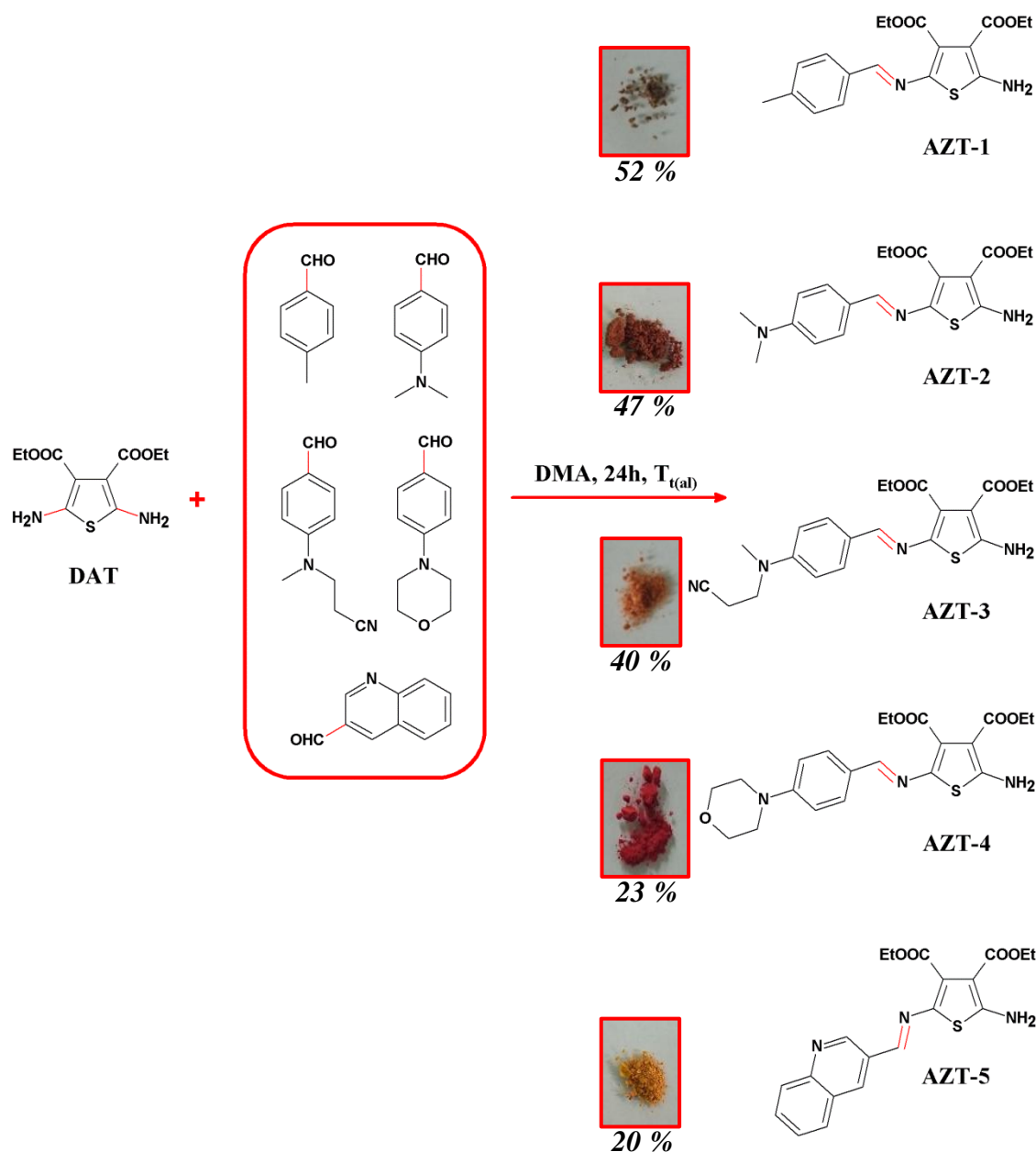
W ramach rozprawy doktorskiej syntezowano i przebadano dwie serie azometin: niesymetryczne (**AZT**) i symetryczne (**AZDT**). Azometiny mogą być stosowane jako półprzewodniki typu *p*, charakteryzują się dobrą przewodnością elektryczną oraz wykazują wysoką stabilność termiczną [77-116]. Z przeglądu literaturowego wynika, iż stosowane iminy jako materiały HTM poprawiały sprawność ogniw PSCs [87-97]. Wyniki z przeprowadzonych badań związków **AZT** i **AZDT** opisano w publikacjach [250, 251].

### 3.2.1. Synteza i charakterystyka strukturalna

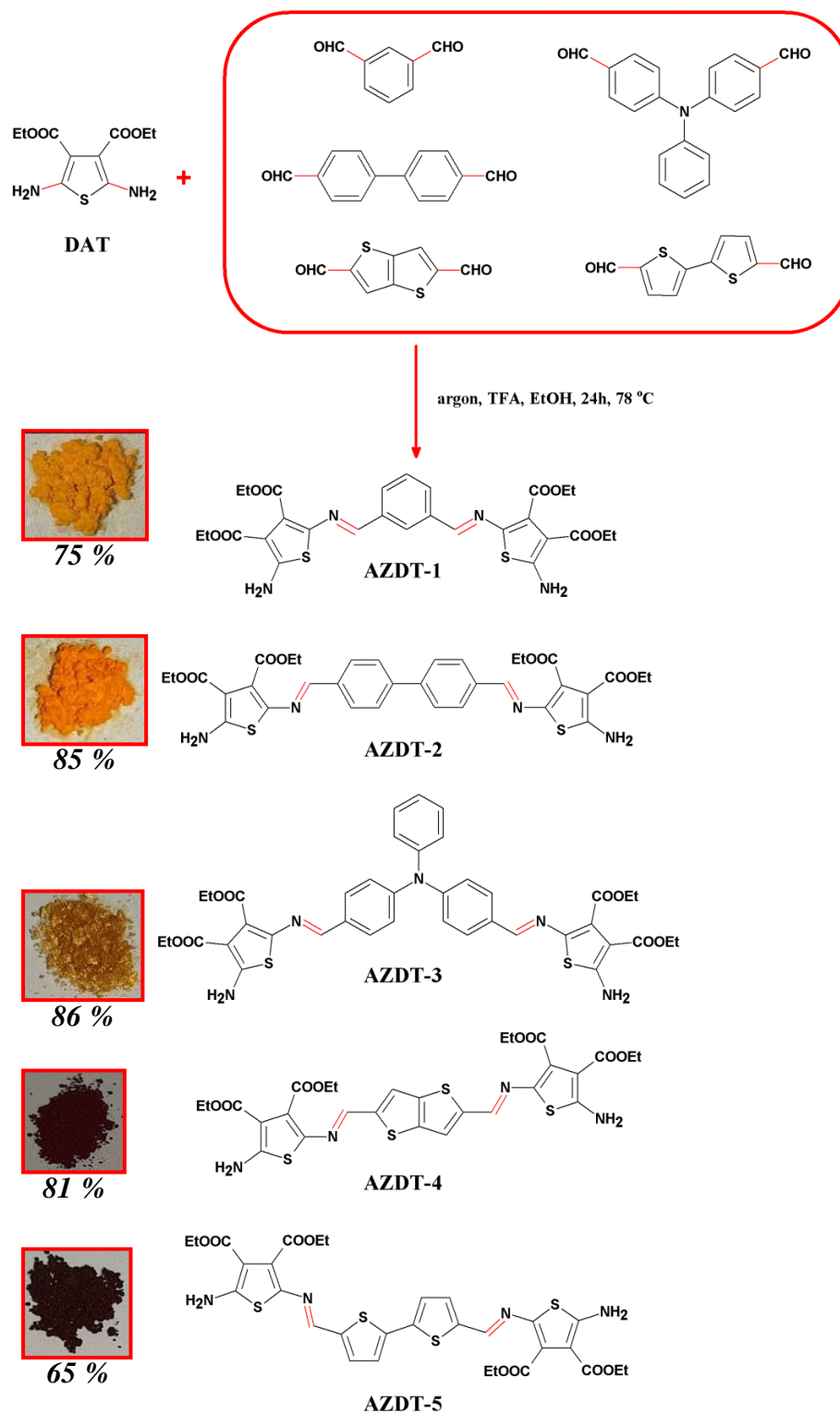
2-amino-5-[(E)-(4-metylobenzylideno)amino]tiofeno-3,4-dikarboksylan dietylu (**AZT-1**), 2-amino-5-[(E)-[4-(dimetyloamino)benzylideno]amino]tiofeno-3,4-dikarboksylan dietylu (**AZT-2**), (E)-2-amino-5-(((4-((2-cyanoetylo)(metylo)amino)benzylideno)amino)tiofeno-3,4-dikarboksylan dietylu (**AZT-3**), (E)-2-amino-5-(((4-morfolinobenzylideno)amino)tiofeno-3,4-dikarboksylan dietylu (**AZT-4**), 2-amino-5-[(E)-(chinolin-3-ylometylideno)amino]tiofeno-3,4-dikarboksylan dietylu (**AZT-5**) oraz tetraetylo5,5'-(((1E,1'E)-1,3-fenylenobis(metanyliideno))bis(azanyliideno))bis(2-aminotiofeno-3,4-dikarboksylan) (**AZDT-1**), tetraetylo5,5'-(((1E,1'E)-[1,1'-bifenylo]-4,4'-diylbis(metanyliideno))bis(azanyliideno))bis(2-aminotiofeno-3,4-dikarboksylan) (**AZDT-2**), tetraetylo5,5'-(((1E,1'E)-((fenyloazanodiylo)bis(4,1-fenyleno))bis(metanyliideno))bis(azanyliideno))bis(2-aminotiofeno-3,4-dikarboksylan) (**AZDT-3**), tetraetylo5,5'-(((1E,1'E)-tieno[3,2-b]tiofeno-2,5-diylbis(metanyliideno))bis(azanyliideno))bis(2-aminotiofeno-3,4-dikarboksylan) (**AZDT-4**), tetraetylo5,5'-(((1E,1'E)-[2,2'-bitiofeno]-5,5'-diylbis(metanyliideno))bis(azanyliideno))bis(2-aminotiofeno-3,4-dikarboksylan) (**AZDT-5**) otrzymano w wyniku reakcji kondensacji 2,5-diaminotiofeno-3,4-dikarboksylanu dietylu (**DAT**) z wybranymi aldehydami. Budowę chemiczną otrzymanych azometin przedstawiono na rysunku 49 i 50.

Syntezę niesymetrycznych azometin **AZT** i symetrycznych azometin **AZDT** rozpoczęto od otrzymania diaminy pierwszorzędowej **DAT** w wyniku reakcji siarki elementarnej z cyanoocetanem etylu i trietyloaminą w dimetyloformamidzie

[252]. Następnie przeprowadzono reakcję kondensacji diaminy **DAT** z wybranymi aldehydami. Syntezy prowadzono w temperaturze topnienia aldehydu ( $T_{t(al)}$ ) przez 24 godziny. Po około 4 godzin trwania syntezy dodano kilka kropli N,N-dimetyloacetamidu. Uzyskaną mieszaninę poreakcyjną rozpuszczono w chloroformie oraz następnie wytrącono produkt w heksanie (wydajność reakcji od 20 do 52 %) (rysunek 49).



**Rysunek 49.** Schemat reakcji syntezy azometin **AZT** z wydajnościami reakcji i ze zdjęciami **AZT** w formie ciała stałego przy świetle dziennym.



**Rysunek 50.** Schemat reakcji syntezy azometin **AZDT** wydajnościami reakcji i ze zdjęciami **AZDT** w formie ciała stałego przy świetle dziennym.

Na widmie  $^1\text{H}$  NMR diaminy **DAT** stwierdzono sygnał protonów grupy  $-\text{NH}_2$  przy 6,46 ppm, grupy  $-\text{CH}_2-$  przy 4,09 ppm oraz grupy  $-\text{CH}_3$  przy 1,20 ppm. Na widmach FTIR zaobserwowano pasma absorpcyjne drgań rozciągających  $-\text{NH}_2$  przy 3310 i 3346  $\text{cm}^{-1}$ , pasmo absorpcyjne  $-\text{C}=\text{O}$  w grupie estrowej przy 1674  $\text{cm}^{-1}$  oraz drgań deformacyjnych  $-\text{NH}_2$  przy 1644  $\text{cm}^{-1}$ .

Dla niesymetrycznych azometin **AZT** odnotowano sygnał protonów grupy  $-\text{NH}_2$  w zakresie 7,73 – 8,02 ppm i protonu grupy  $-\text{HC}=\text{N}-$  7,92 – 8,32 ppm na widmie  $^1\text{H}$  NMR. Brak sygnału protonu grupy aldehydowej potwierdziło całkowite zajęcie reakcji kondensacji. Największe przesunięcie sygnału protonu wiązania iminowego zaobserwowano dla **AZT-5** (8,32 ppm), czyli dla azometiny ze strukturą chinoliny. Zastosowanie takiego podstawnika spowodowało, iż proton  $-\text{HC}=\text{N}-$  był słabiej ekranowany w porównaniu do protonów pozostałych podstawników. Największe przesunięcie w stronę niższych częstości odnotowano dla związku **AZT-2** z podstawnikiem  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  przy pierścieniu benzenowym. Sygnał protonów grupy  $-\text{CH}_3$  i  $-\text{CH}_2-$  pochodzących z diaminy **DAT** zarejestrowano przy około 1,20 i 1,30 ppm jako tryplet i 4,13 – 4,34 ppm jako kwartet. Ponadto, dla związku **AZT-1** zauważono sygnał protonów grupy metylowej ( $-\text{CH}_3$ ) przy 2,35 ppm, dla związku **AZT-2**  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  przy 3,00 ppm, dla związku **AZT-3**  $-\text{NCH}_3$  przy 3,03 ppm oraz  $-(\text{CH}_2)_2-$  przy 2,75 ppm i 3,76 ppm. Na widmie FTIR pasma absorpcyjne drgań rozciągających  $-\text{NH}_2$  odnotowano przy 3385 – 3443  $\text{cm}^{-1}$  i 3248 – 3330  $\text{cm}^{-1}$  (**AZT-5** i **AZT-4**). Pasma absorpcyjne drgań rozciągających  $-\text{HC}=\text{N}-$  obserwowano w zakresie 1661 (**AZT-2**) – 1682  $\text{cm}^{-1}$  (**AZT-5**) oraz pasma absorpcyjne od  $-\text{C}=\text{O}$  1702 (**AZT-3**) – 1732  $\text{cm}^{-1}$  (**AZT-1**). Na podstawie otrzymanych widm  $^1\text{H}$  NMR i FTIR stwierdzono, iż w przypadku związku zawierającego pierścień chinoliny (**AZT-5**) znaczne przesunięcie chemiczne (8,32 ppm) oraz mniejsza wartość częstości drgań absorpcyjnych wiązania iminowego mogą świadczyć o lepszym stopniu koniugacji dla tej azometiny [253].

Syntezy symetrycznych imin **AZDT** prowadzono w etanolu w 78 °C przez 24 godziny (rysunek 50). Po około 15 minutach trwania reakcji dodano niewielką ilość kwasu trifluorooctowego. Uzyskany produkt oczyszczano przy pomocy węgla aktywnego (wydajność reakcji od 65 do 86 %) (rysunek 50).

Na widmie  $^1\text{H}$  NMR związków **AZDT** zaobserwowano sygnał protonów grupy aminowej ( $-\text{NH}_2$ ) w zakresie 7,87 – 7,97 ppm oraz protonu wiązania iminowego 8,02 – 8,29 ppm. Nie odnotowano sygnałów od grupy aldehydowej. Na skutek słabszego lub silniejszego ekranowania protonów  $-\text{HC}=\text{N}-$  otrzymano największe przesunięcie chemiczne wiązania iminowego dla azometiny **AZDT-4** z rdzeniem tieno[3,2-b]tiofenowym, a najmniejsze dla **AZDT-3** z rdzeniem trifenyloaminowym. Sygnał protonów grupy  $-\text{CH}_3$  i  $-\text{CH}_2-$  w pierścieniu tiofenowym diaminy **DAT** zarejestrowano w zakresie 1,20 – 1,22 ppm i 1,28 – 1,34 ppm (tryplety) oraz 4,14 – 4,32 ppm (kwartet). Ponadto, dostrzeżono wzrost stopnia koniugacji dla związku **AZDT-2** zawierającego bifenył jako rdzeń w odniesieniu do związku **AZDT-1** fenyl jako rdzeń. Zaobserwowano pasma absorpcyjne drgań rozciągających  $-\text{HC}=\text{N}-$  w zakresie 1649 (**AZDT-1** i **AZDT-3**) – 1692  $\text{cm}^{-1}$  (**AZDT-4**) oraz pasma absorpcyjne  $-\text{C}=\text{O}$  1706 (**AZDT-1** i **AZDT-3**) – 1773  $\text{cm}^{-1}$  (**AZDT-5**). Na widmie FTIR pasma absorpcyjne drgań rozciągających  $-\text{NH}_2$  zauważono przy 3423 – 3462  $\text{cm}^{-1}$  i 3295 – 3321  $\text{cm}^{-1}$ .

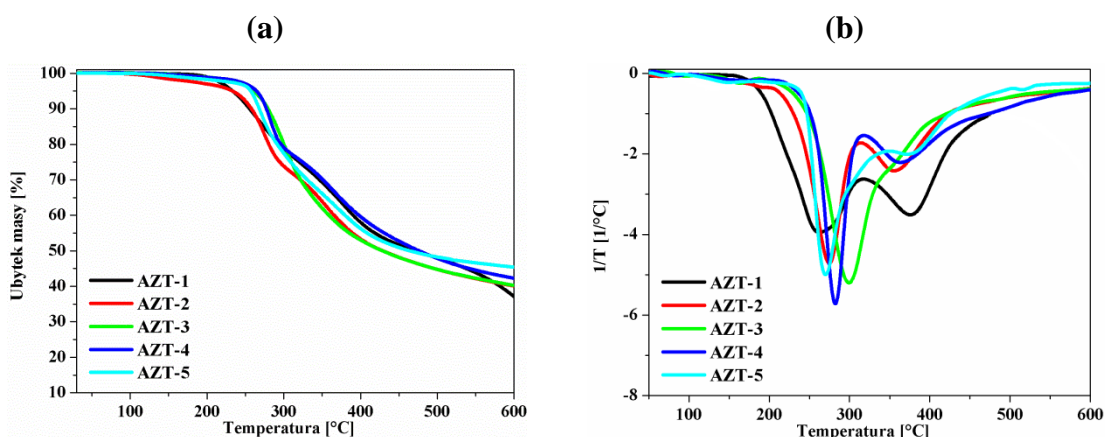
Eksperymentalne wyniki analizy elementarnej były zgodne z obliczonymi zawartościami procentowymi węgla, wodoru i azotu.

Azometiny niesymetryczne i symetryczne były rozpuszczalne w chloroformie, chlorobenzenie, dichlorometanie, NMP, acetonitrylu oraz w DMSO.

### 3.2.2. *Badania właściwości termicznych*

Wynki badań właściwości termicznych azometin **AZT** i **AZDT** przedstawiono w tabeli 20 i 21. Dodatkowo zamieszczono krzywe termogravimetryczne (rysunek 51) oraz termogramy DSC (rysunek 52 i 53).

Niesymetryczne iminy **AZT** wykazywały temperatury 5 % ubytku masy powyżej 230 °C. Najwyższą  $T_{5\%}$  charakteryzował się związek **AZT-4** zawierający strukturę morfoliny (265 °C), a najniższą **AZT-1** z podstawnikiem metylofenylowym (233 °C).



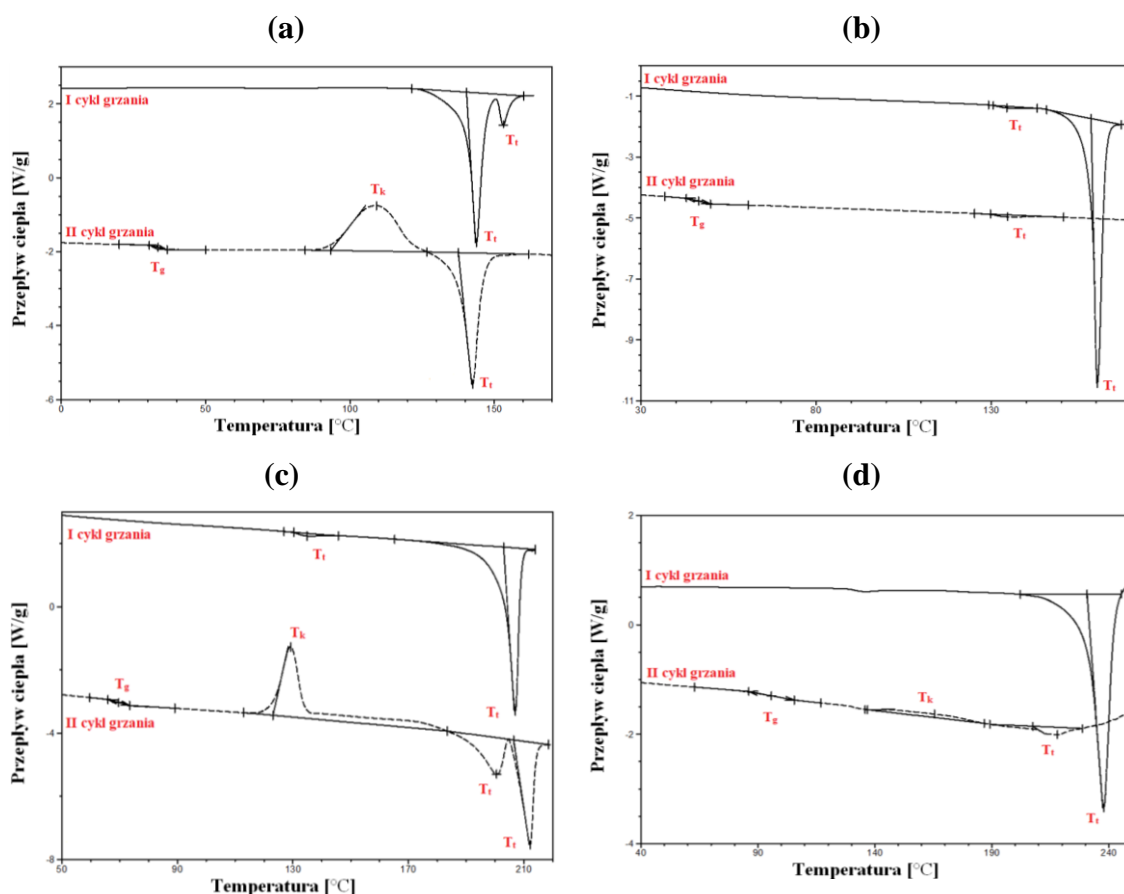
**Rysunek 51.** Termogramy (a) TGA, (b) DTG związków **AZT**.

Najwyższą  $T_{10\%}$  wykazywała azometina **AZT-3** zawierająca grupę  $H_3C-N(CH_2)_2CN$  przyłączoną do pierścienia benzenowego (278 °C) i **AZT-4** podstawnik morfolinowy (278 °C), a najniższą **AZT-1** podstawnik metylofenylowy (255 °C). Azometiny **AZT** charakteryzowały się dwustopniowym przebiegiem rozkładu termicznego, ale w przypadku **AZT-3** odnotowano jednostopniowy rozkład. Wszystkie analizowane związki **AZT** rozkładały się powyżej 260 °C (rysunek 51, tabela 20).

**Tabela 20.** Właściwości termiczne azometin **AZT**.

Związek	TGA			DSC			
				I cykl grzania		II cykl grzania	
	$T_{5\%}^a$ [°C]	$T_{10\%}^a$ [°C]	$T_{maks}^b$ [°C]	$T_t^c$ [°C]	$T_g^d$ [°C]	$T_k^d$ [°C]	$T_t^d$ [°C]
<b>AZT-1</b>	233	255	262, 376	144, 153	34	109	143
<b>AZT-2</b>	234	259	275, 355	180	54	152	180
<b>AZT-3</b>	260	278	300	135, 160	46	nw	135
<b>AZT-4</b>	265	278	282, 363	135, 207	70	129	201, 212
<b>AZT-5</b>	257	268	270, 372	238	96	166	218

<sup>a</sup> $T_{5\%}$  i  $T_{10\%}$  – temperatura 5 % i 10 % ubytku masy. <sup>b</sup> $T_{maks}$  – temperatura maksimum rozkładu wyznaczona z krzywej DTG. <sup>c</sup> $T_t$  – temperatura topnienia z pierwszego cyklu grzania. <sup>d</sup>Temperatury odczytane z drugiego cyklu grzania:  $T_g$  – temperatura zeszklenia,  $T_k$  – temperatura krystalizacji,  $T_t$  – temperatura topnienia. nw – nie wykryto.



**Rysunek 52.** Termogramy DSC (a) AZT-1, (b) AZT-3, (c) AZT-4, (d) AZT-5.

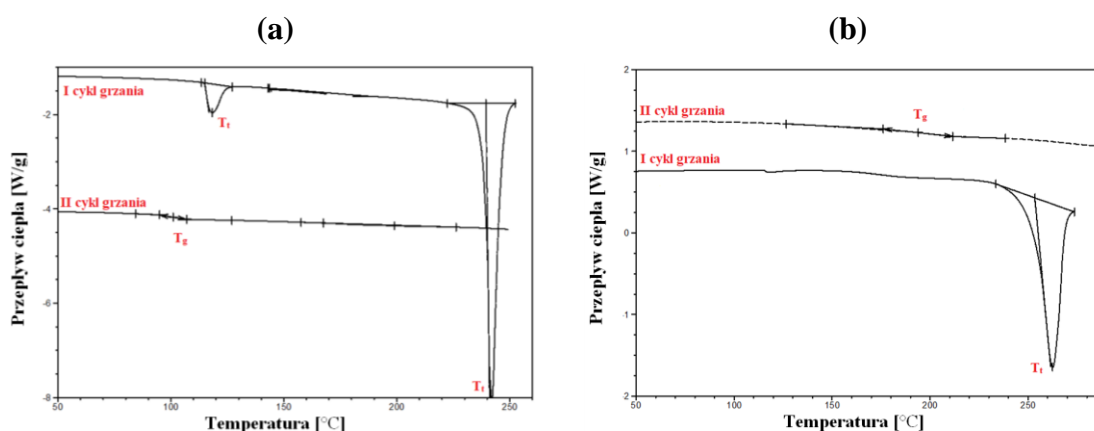
Na termogramach DSC zaobserwowano po dwie endotermie topnienia dla azometin **AZT-1**, **AZT-3** i **AZT-4**. Związki **AZT** topiły się od 135 (**AZT-3** i **AZT-4**) do 238 °C (**AZT-5**). W drugim cyklu grzania wszystkie iminy **AZT** wykazywały temperaturę zeszklenia w zakresie od 34 (**AZT-1**) do 96 °C (**AZT-5**) (rysunek 52, tabela 20).

Zastosowanie pierścienia chinoliny przy wiązaniu iminowym (**AZT-5**) wpłynęło na poprawę stabilności termicznej azometiny niesymetrycznej. Co więcej, uzyskano wszystkie wyższe temperatury przejść fazowych w obu cyklach grzania dla **AZT-5** niż dla pozostałych azometin **AZT** (tabela 20).

**Tabela 21.** Właściwości termiczne azometin **AZDT**.

Związek	DSC			
	I cykl grzania		II cykl grzania	
	$T_t^c$ [°C]	$T_g^d$ [°C]	$T_k^d$ [°C]	$T_t^d$ [°C]
<b>AZDT-1</b>	118, 242	101	nw	nw
<b>AZDT-2</b>	118, 300	163	nw	300
<b>AZDT-3</b>	262	194	nw	nw
<b>AZDT-4</b>	117, 297	157	nw	nw
<b>AZDT-5</b>	118, 260	137	nw	nw

Dla symetrycznych azometin **AZDT** zarejestrowano dwie endotermy topnienia podczas pierwszego cyklu grzania, z wyjątkiem dla **AZDT-3** zawierającej trifenyloaminę jako rdzeń ( $T_t = 262$  °C) (rysunek 53, tabela 21). Otrzymanie dwóch  $T_t$  może wskazywać na występowanie dwóch faz krystalicznych, jak również na możliwość występowania izomerów *cis* i *trans*. Izomery *cis* i *trans* różnią się właściwościami fizycznymi, a tym samym temperaturami topnienia [71]. Na kolejnym etapie badań związków o podobnej budowie chemicznej do związków zaprezentowanych w niniejszej rozprawie doktorskiej będzie wykorzystanie mikroskopu polaryzacyjnego celem obserwacji i identyfikacji przejść fazowych.

**Rysunek 53.** Termogramy DSC (a) **AZDT-1**, (b) **AZDT-3**.

W drugim biegu grzania odnotowano dla wszystkich związków **AZDT**  $T_g$  od 101 (**AZDT-1**) do 194 °C (**AZDT-3**), czyli badane iminy **AZDT** wykazały przejście w stan amorficzny (rysunek 53, tabela 21). Podczas dalszego ogrzewania nie stwierdzono temperatury  $T_t$  z wyjątkiem dla **AZDT-2** zawierającego bifenył jako rdzeń ( $T_t = 300$  °C) (tabela 21).

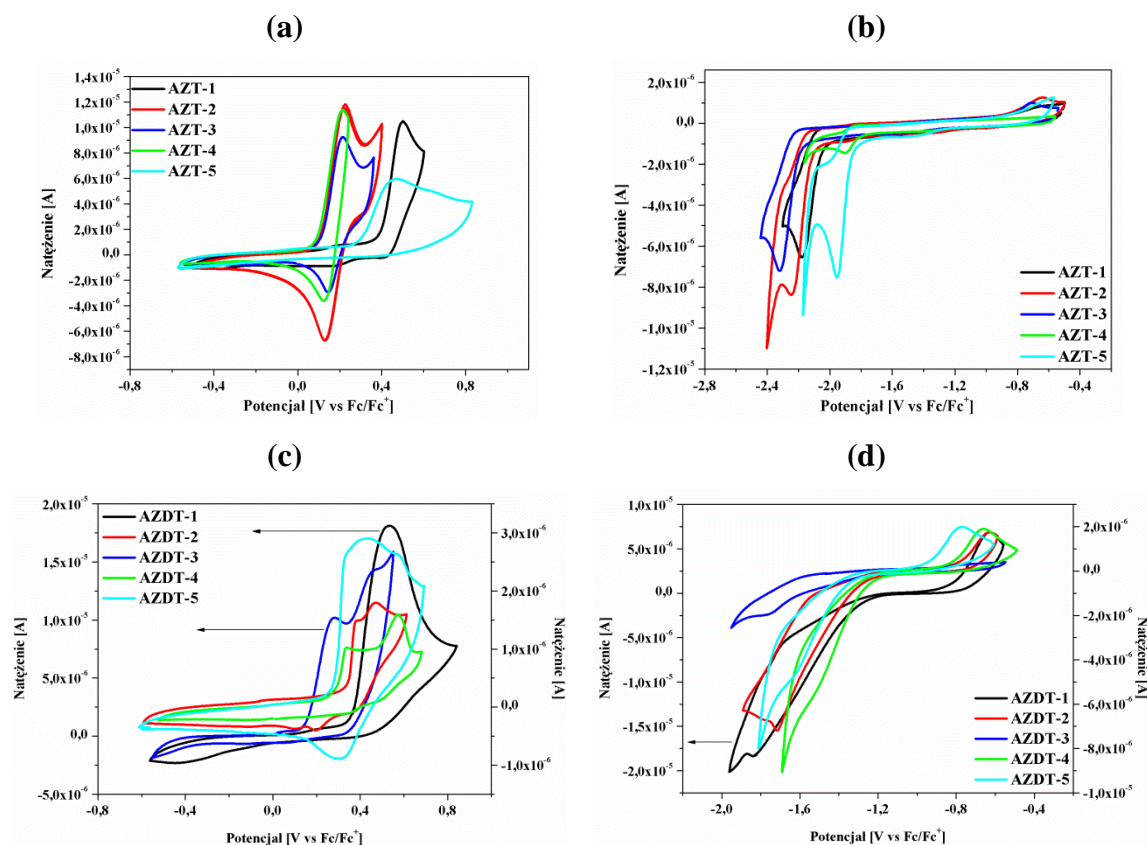
Przeprowadzone badania DSC wykazały, iż syntezowane azometyny **AZDT** są stabilnymi szklami molekularnymi. Wysokie temperatury zeszklenia ( $> 100$  °C) są korzystne dla zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych (tabela 21).



### 3.2.3. Badania właściwości elektrochemicznych

Uzyskane wyniki z przeprowadzonych badań właściwości elektrochemicznych w roztworze  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dla azometin **AZT** i **AZDT** zebrano w tabeli 22 oraz zamieszczono woltamogramy CV na rysunku 54.

Otrzymane iminy **AZT** były aktywne elektrochemicznie z nieodwracalnym procesem redukcji zarejestrowanym dla związków **AZT-1** (przyłączona grupa  $\text{CH}_3$  do pierścienia benzenowego podstawnika przy wiązaniu iminowym) i **AZT-3** (przyłączona grupa  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$  do pierścienia benzenowego podstawnika iminy). Natomiast dla związków **AZT-2** z podstawnikiem  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  przy pierścieniu benzenowym, **AZT-4** z podstawnikiem morfolinowym i **AZT-5** ze strukturą chinoliny przyłączoną do pierścienia tiofenu za pomocą wiązania iminowego zarejestrowano proces *quasi*-odwracalny ( $\Delta E_p < 100$  mV).



**Rysunek 54.** Woltamogramy CV (a) procesu utleniania i (b) procesu redukcji azometin niesymetrycznych **AZT** oraz (c) procesu utleniania i (d) procesu redukcji symetrycznych azometin **AZDT**.

Pierwszy proces redukcji zachodził na rdzeniu cząsteczki, czyli na pierścieniu tiofenowym z utworzeniem anionorodnika [250]. Nie obserwowano redukcji wiązania iminowego na woltamogramach CV, co mogłoby być związane z oknem elektrochemicznym użytego rozpuszczalnika. W przypadku związku **AZT-5** pierwszy proces redukcji można przypisać procesowi redukcji chinoliny [250]. Odwracalny proces utleniania zarejestrowano dla związku **AZT-3** ( $\Delta E_p = 60$  mV) z utworzeniem kationorodnika po utlenieniu pierścienia tiofenowego. *Quasi*-odwracalny proces utleniania ( $\Delta E_p < 90$  mV) zaobserwowano w przypadku związków **AZT-2** i **AZT-4**, a proces nieodwracalny w przypadku związków **AZT-1** i **AZT-5** również związany z utworzeniem kationorodnika. Ze względu na podobną budowę chemiczną podstawników przy pierścieniu iminowym związków **AZT-2** – **AZT-4** odnotowano zbliżone  $E_{\text{utl(onset)}}$ . Dla tych związków proces redukcji zachodził najłatwiej.

**Tabela 22.** Właściwości elektrochemiczne azometin **AZT** i **AZDT**.

Związek	$E_{\text{red(onset)}}$ [V]	$E_{\text{utl(onset)}}$ [V]	EA [eV]	IP [eV]	$E_g$ [eV]
<b>AZT-1</b>	-2,05	0,39	-3,05	-5,49	2,44
<b>AZT-2</b>	-2,10	0,09	-3,00	-5,19	2,19
<b>AZT-3</b>	-2,18	0,09	-2,92	-5,19	2,27
<b>AZT-4</b>	-1,76	0,05	-3,34	-5,15	1,81
<b>AZT-5</b>	-1,82	0,26	-3,28	-5,36	2,08
<b>AZDT-1</b>	-1,29	0,36	-3,81	-5,46	1,65
<b>AZDT-2</b>	-1,30	0,34	-3,80	-5,44	1,64
<b>AZDT-3</b>	-1,50	0,14	-3,60	-5,24	1,64
<b>AZDT-4</b>	-1,24	0,27	-3,86	-5,37	1,51
<b>AZDT-5</b>	-1,28	0,25	-3,82	-5,35	1,53

$IP = -5,1 - E_{\text{utl(onset)}} \cdot |e^-|$ ,  $EA = -5,1 - E_{\text{red(onset)}} \cdot |e^-|$ ,  $E_g = E_{\text{utl(onset)}} - E_{\text{red(onset)}}$ .

Wprowadzenie podstawnika metylofenylowego i chinoliny (**AZT**) spowodowało obniżenie IP w porównaniu do IP pozostałych azometin niesymetrycznych. Powinowactwo elektronowe **AZT** odnotowano w zakresie od -3,34 (**AZT-4**) do -2,92 eV (**AZT-3**). Obliczono  $E_g$  w zakresie od 1,81 (**AZT-4**) do 2,44 eV (**AZT-1**) (rysunek 54, tabela 22).

Dla związków **AZDT** zaobserwowano nieodwracalny pierwszy proces utleniania i redukcji, z wyjątkiem **AZDT-5** (rdzeń bitiofen, *quasi*-odwracalny proces utleniania,  $\Delta E = 110 \text{ mV}$ ) [254]. Drugi i trzeci proces redukcji **AZDT** to redukcja części akceptorowej z wytworzeniem anionorodników oraz redukcja wiązania iminowego [104]. Początek procesu utleniania **AZDT** zarejestrowano w zakresie od 0,14 (**AZDT-3**) do 0,36 V (**AZDT-1**). Analizując potencjały utleniania stwierdzono, iż związek **AZDT-3** (rdzeń trifenyloamina) charakteryzował się większą zdolnością do oddawania elektronów przy niższym potencjale względem pozostałych **AZDT**. Podczas drugiego procesu utleniania (pierwszy proces utleniania poniżej potencjału 0,4 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) zaobserwowano utworzenie dikationu [255]. Ponadto, brak podstawienia w pozycji *para* w pierścieniu trifenyloaminy (**AZDT-3**) może pozwolić na polimeryzację [255, 256]. A zatem podjęto próby polimeryzacji, ale nie udało się zarejestrować zmian natężenia prądu podczas dalszego przemiatania potencjałem w zakresach -0,4 – 0,4 V, -0,4 – 5,5 V oraz -0,4 – 6,5 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>. Pozostałe związki **AZDT** również nie wykazywały zdolności do elektropolimeryzacji [251].

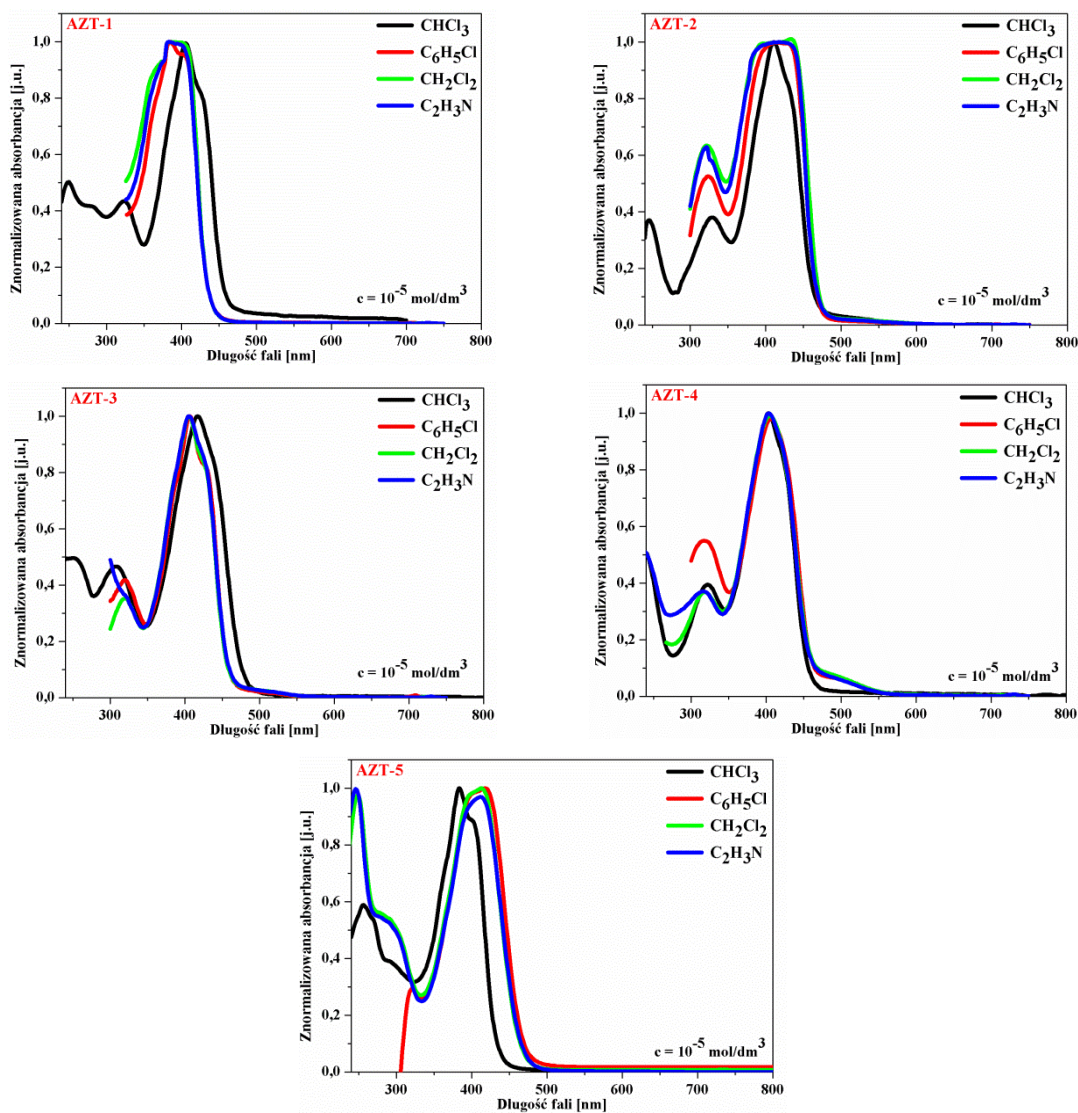
Obecność dwóch pierścieni tiofenowych w rdzeniu związku **AZDT** (**AZDT-4** — tieno[3,2-b]tiofen i **AZDT-5** — bitiofen) przyczyniła się do obniżenia EA i podwyższenia IP w porównaniu do IP otrzymanych dla pozostałych azometin **AZDT**.  $E_g$  otrzymano w zbliżonym zakresie od 1,51 (**AZDT-4**) do 1,65 eV (**AZDT-1**). Zauważono również wpływ obecności dwóch pierścieni tiofenowych w rdzeniu związku (**AZDT-4** i **AZDT-5**) na obniżenie  $E_g$  (rysunek 54, tabela 22).

#### 3.2.4. Badania właściwości optycznych w zakresie UV-Vis

Właściwości optyczne podobnie jak azometinoimidów (3.1.4.) związków **AZT** i **AZDT** badano w czterech rozpuszczalnikach o różnej polarności oraz w ciele stałym w postaci cienkich warstw i proszku. Otrzymane wyniki zebrano w tabelach 23 i 24 oraz przedstawiono wybrane widma w zakresie UV-Vis badanych azometin na rysunkach 55 – 60.

Na widmach absorpcyjnych **AZT** dominowało pasmo absorpcji przy  $\lambda_{\text{maks}}$  w zakresie 383 – 434 nm, związane z przejściem  $S_0 - S_1$ . Pasma absorpcji o wyższej energii przypisano przejściom  $\pi - \pi^*$  w pierścieniu aromatycznym [104]. Zastosowanie podstawnika morfolinowego (**AZT-4**) powodowało hipsochromowe

przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  w porównaniu do  $\lambda_{\text{maks}}$  pozostałych związków **AZT** w  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  i  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ . Azometina **AZT-5** zawierająca strukturę chinoliny wykazała batochromowe przesunięcia  $\lambda_{\text{maks}}$  w stosunku do  $\lambda_{\text{maks}}$  pozostałych azometin niesymetrycznych w roztworze chlorobenzenu i acetonitrylu (rysunek 55, tabela 23).



**Rysunek 55.** Widma absorpcji UV-Vis azometin niesymetrycznych **AZT** w roztworze o stężeniu wynoszącym  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ .

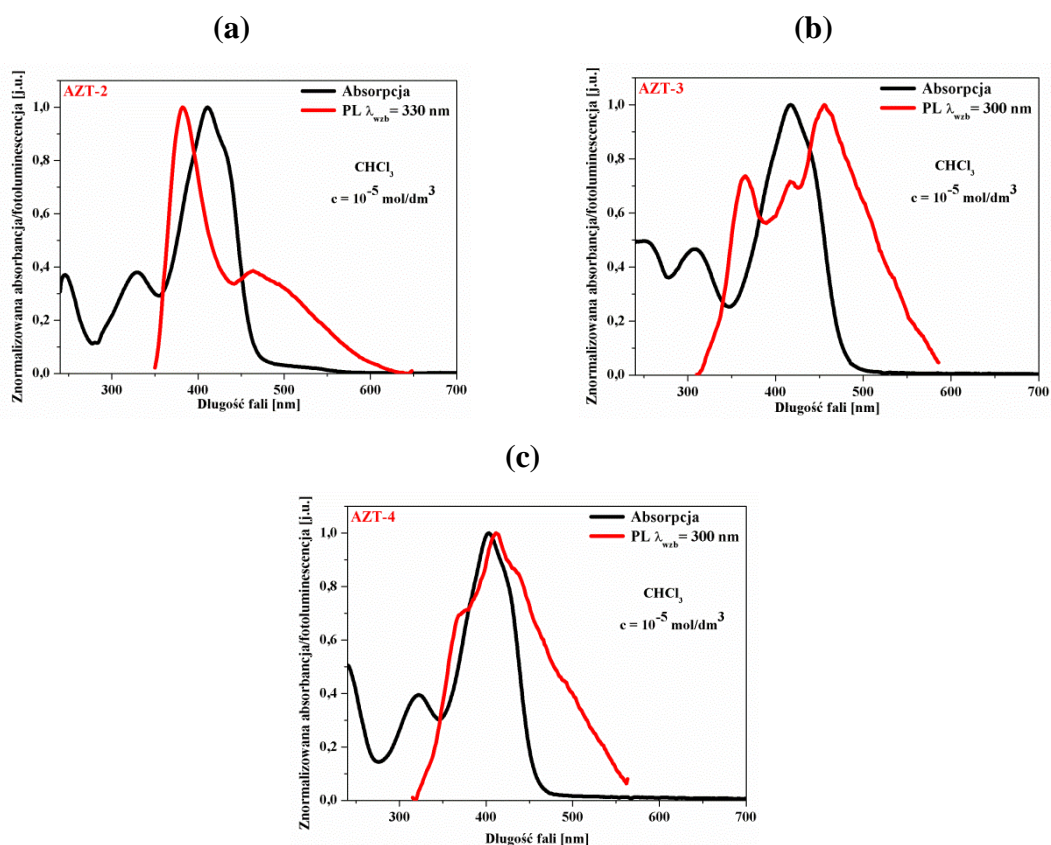
Ponadto, w roztworze dichlorometanu zaobserwowano największe przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  w kierunku fal o niższej energii dla związku **AZT-2** z podstawnikiem  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  przy pierścieniu benzenowym. Analizując wpływ polarności rozpuszczalnika dla danego związku **AZT** zauważono batochromowe przesunięcie pasma absorpcji w acetonitrylu względem pasma absorpcji w chloroformie, czyli solwatochromizm dla **AZT-5** zawierającego strukturę chinoliny (rysunek 55, tabela 23).

**Tabela 23.** Właściwości optyczne otrzymanych azometin niesymetrycznych **AZT**.

Związek	Medium	UV-Vis	PL		
		$\lambda_{\text{maks}} (\epsilon \cdot 10^4)^a$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\Delta\nu^b$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{\text{PL}}$ [%]
<b>AZT-1</b>	CHCl <sub>3</sub>	248 <sup>(0,69)</sup> , 280 <sup>(0,58)</sup> , 325 <sup>(0,60)</sup> , <u>405</u> <sup>(1,35)</sup> , 426 <sup>u(1,10)</sup>	450, 468	2469	0,15
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	385 <sup>(2,30)</sup> , <u>401</u> <sup>(2,09)</sup>	450	2715	0,02
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	377 <sup>u(3,68)</sup> , <u>387</u> <sup>(3,77)</sup>	466	4381	0,23
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	377 <sup>u(2,46)</sup> , <u>384</u> <sup>(2,55)</sup>	472	4855	0,35
	Warstwa	389, 413	–	–	–
	Proszek	403, 422	–	–	–
<b>AZT-2</b>	CHCl <sub>3</sub>	245 <sup>(3,75)</sup> , 329 <sup>(3,75)</sup> , <u>409</u> <sup>(10,02)</sup> , 433 <sup>u(8,16)</sup>	504	4609	0,56
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	324 <sup>(1,44)</sup> , <u>415</u> <sup>(2,68)</sup>	491	3730	0,01
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	322 <sup>(1,84)</sup> , 398 <sup>(4,43)</sup> , <u>434</u> <sup>(4,18)</sup>	492	2716	0,42
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	322 <sup>(1,51)</sup> , 327 <sup>u(1,46)</sup> , <u>412</u> <sup>(3,82)</sup>	492	3947	1,03
	Warstwa	<u>326</u> , 415, 488 <sup>u</sup>	496	10514	0,75
	Proszek	344, 426, 452 <sup>u</sup>	–	–	–
<b>AZT-3</b>	CHCl <sub>3</sub>	251 <sup>(2,72)</sup> , 309 <sup>(2,55)</sup> , <u>417</u> <sup>(5,49)</sup>	481	3191	0,27
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	321 <sup>(0,84)</sup> , <u>407</u> <sup>(0,82)</sup> , 424 <sup>u(0,73)</sup>	481	3780	0,04
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	321 <sup>(0,70)</sup> , <u>406</u> <sup>(1,20)</sup> , 423 <sup>u(1,05)</sup>	481	3841	0,47
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	323 <sup>u(6,70)</sup> , <u>406</u> <sup>(0,11)</sup> , 418 <sup>u(0,10)</sup>	477	3666	0,58
	Warstwa	330, 413, 444 <sup>u</sup>	–	–	–
	Proszek	338 <sup>u</sup> , 425, 444	–	–	–
<b>AZT-4</b>	CHCl <sub>3</sub>	241 <sup>(5,08)</sup> , 322 <sup>(3,97)</sup> , <u>401</u> <sup>(10,13)</sup>	457	3056	0,34
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	319 <sup>(1,50)</sup> , <u>407</u> <sup>(2,45)</sup>	470	3293	0,15
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	318 <sup>(1,34)</sup> , <u>405</u> <sup>(3,06)</sup>	472	3505	0,53
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	238 <sup>(2,27)</sup> , 317 <sup>(1,73)</sup> , <u>404</u> <sup>(4,11)</sup>	479	3876	0,69
	Warstwa	327, 361, 411, 433	–	–	–
	Proszek	424, 445 <sup>u</sup>	–	–	–
<b>AZT-5</b>	CHCl <sub>3</sub>	255 <sup>(4,13)</sup> , 271 <sup>u(3,73)</sup> , 291 <sup>u(2,77)</sup> , <u>383</u> <sup>(7,04)</sup> , 403 <sup>u(6,20)</sup>	419 <sup>u</sup> , <b>473</b>	4968	0,19
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	322 <sup>(1,43)</sup> , <u>402</u> <sup>u(1,51)</sup> , <u>418</u> <sup>(1,54)</sup>	482	3177	0,09
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	248 <sup>(6,80)</sup> , 277 <sup>u(2,60)</sup> , <u>413</u> <sup>(8,90)</sup>	476	3205	0,21
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	246 <sup>(1,39)</sup> , 277 <sup>u(0,76)</sup> , <u>412</u> <sup>(1,35)</sup>	476	3263	0,45
	Warstwa	380, 427	–	–	–
	Proszek	420 <sup>u</sup> , 438	–	–	–

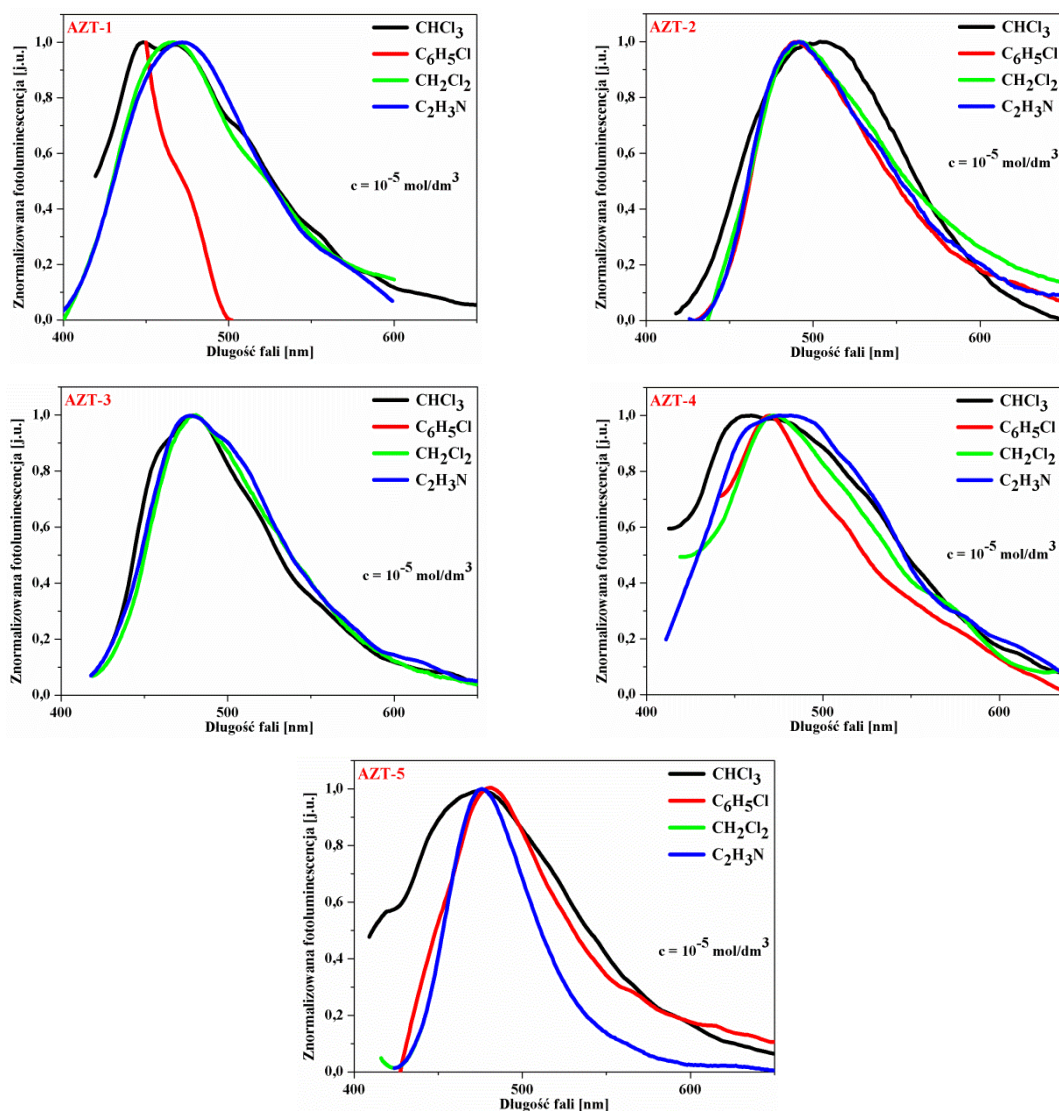
<sup>a</sup> $\epsilon$  – Molowy współczynnik absorpcji [dm<sup>3</sup>/mol·cm]. <sup>b</sup> – Przesunięcia Stokesa obliczone według równania  $\Delta\nu = (1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{em}}) \cdot 10^7$  [cm<sup>-1</sup>]. Stężenie roztworów = 10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>. Warstwa przygotowana z roztworu chloroformu. Podkreślenie wskazuje  $\lambda_{\text{wz}}$ . Pogrubienie wskazuje najbardziej intensywną PL. <sup>u</sup> – Ugięcie.

Dla azometiny **AZT-1** zawierającej podstawnik metylofenylowy i **AZT-5** strukturę chinoliny odnotowano najwyższy molowy współczynnik absorpcji w roztworze CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Poza tym dla widm absorpcyjnych azometin niesymetrycznych **AZT-4** i **AZT-5** w warstwie zaobserwowano batochromowe przesunięcie w porównaniu do widm badanych związków w roztworze, co mogłoby wskazywać na wzrost stopnia uporządkowania molekularnego (tabela 23) [232].



**Rysunek 56.** Widma absorpcji UV-Vis i fotoluminescencji azometin (a) **AZT-2**, (b) **AZT-3** i (c) **AZT-4** w roztworze  $\text{CHCl}_3$  o stężeniu wynoszącym  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ .

**AZT-3** (przyłączona grupa  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$  do pierścienia benzenowego podstawnika iminy) i **AZT-5** (struktura chinoliny) emitowały światło w zakresie barwy niebiesko-zielonej w roztworze we wszystkich zastosowanych rozpuszczalnikach. Związek z podstawnikiem metylofenylowym (**AZT-1**) emitował światło w zakresie barwy niebieskiej w roztworze  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , a w  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  barwy niebiesko-zielonej (rysunek 56 i 57, tabela 23). Związek **AZT-2** z podstawnikiem  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  przy pierścieniu benzenowym emitował promieniowanie elektromagnetyczne z  $\lambda_{\text{em}} = 504 \text{ nm}$  w  $\text{CHCl}_3$ , a z kolei w pozostałych rozpuszczalnikach emitował światło w zakresie barwy niebiesko-zielonej. Azometina **AZT-4** z podstawnikiem morfolinowym emitowała światło w zakresie barwy niebieskiej w roztworze  $\text{CHCl}_3$  i  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  oraz barwy niebiesko-zielonej w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ . Emisję dla ciała stałego zarejestrowano tylko dla **AZT-2** z  $\lambda_{\text{em}} = 496 \text{ nm}$ . Ponadto, analizując widma emisyjne azometin niesymetrycznych obserwowano batochromowe przesunięcie  $\lambda_{\text{em}}$  w  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  względem pasma emisji w  $\text{CHCl}_3$  dla **AZT-4** o 22 nm, czyli zjawisko solwatochromizmu (tabela 23).



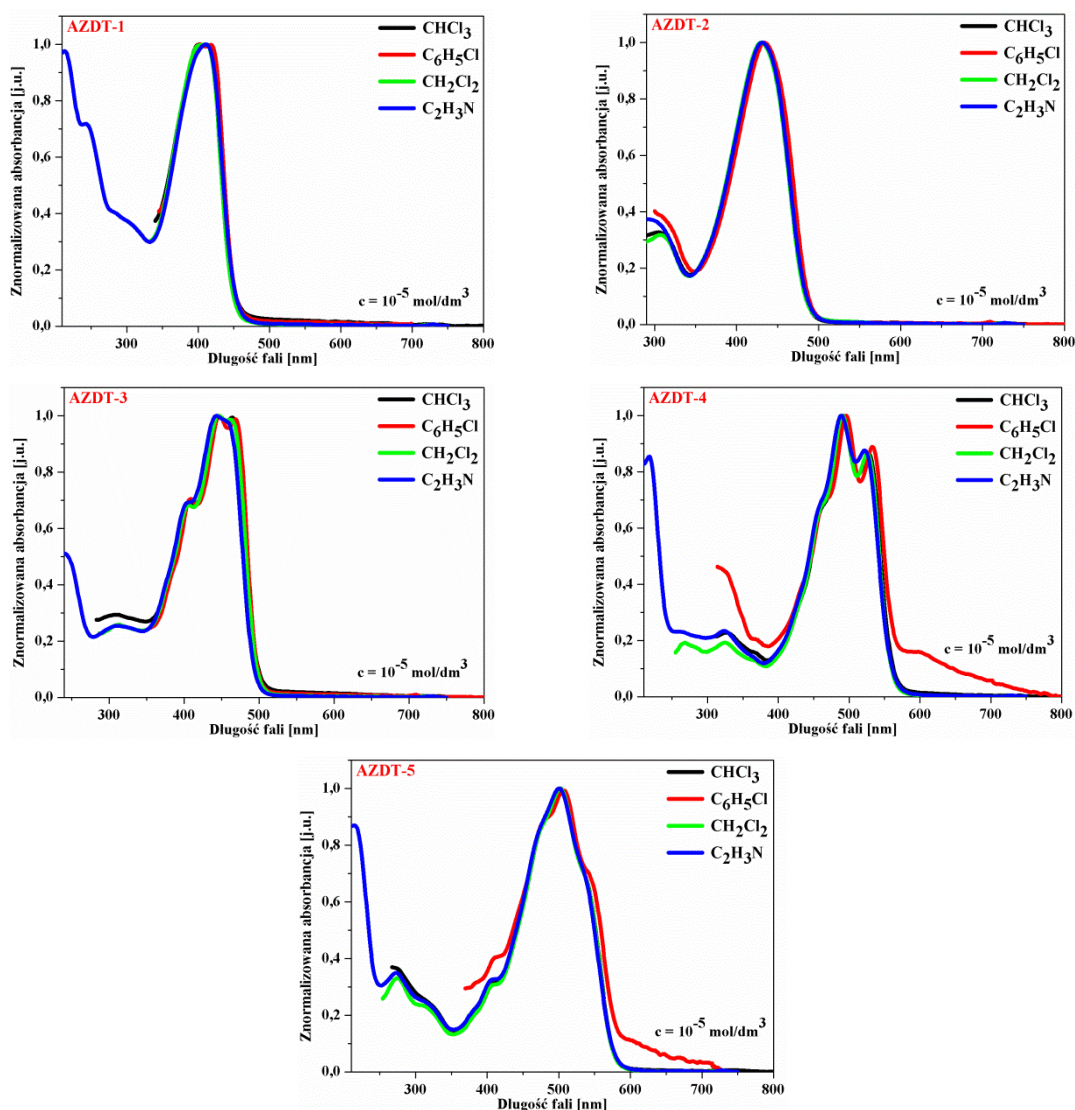
**Rysunek 57.** Widma fotoluminescencji azometin niesymetrycznych **AZT** w roztworze o stężeniu wynoszącym  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Jak widać z rysunku 56 pasmo emisji i absorpcji azometin **AZT-2**, **AZT-3** i **AZT-4** nakładało się w roztworze chloroformu o stężeniu wynoszącym  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> [250]. Przyczyną była emisja ze stanu  $S_2$  do  $S_0$ , co potwierdziły obliczenia DFT [250]. Przejście ze stanu  $S_2$  do  $S_0$  jest możliwe wtedy, gdy zachodzący proces konwersji wewnętrznej jest wystarczająco wolny oraz przerwa energetyczna między  $S_2$  a  $S_1$  jest większa niż  $3000\text{ cm}^{-1}$  [104]. Zjawisko fotoluminescencji ze stanu  $S_2$  w tej grupie związków opisano w [104, 250].

Obliczono przesunięcia Stokesa w roztworze dla wszystkich **AZT** i w ciele stałym dla **AZT-2**. Zbyt małe  $\Delta\nu$  mogłyby powodować samoabsorpcję, co wiązałoby się z zmniejszeniem intensywności emisji [233]. Dla **AZT-1** i **AZT-4** największe  $\Delta\nu$  odnotowano w roztworze acetonitrylu ( $\Delta\nu = 4855\text{ cm}^{-1}$  i  $\Delta\nu = 3876\text{ cm}^{-1}$ ),

dla **AZT-2** i **AZT-5** w roztworze chloroformu ( $\Delta\nu = 4609 \text{ cm}^{-1}$  i  $\Delta\nu = 4968 \text{ cm}^{-1}$ ), a dla **AZT-3** w roztworze dichlorometanu ( $\Delta\nu = 3841 \text{ cm}^{-1}$ ) (tabela 23). Z kolei, najmniejsze  $\Delta\nu$  otrzymano w  $\text{CHCl}_3$  dla **AZT-1**, **AZT-3** i **AZT-4** ( $\Delta\nu = 2469 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu = 3191 \text{ cm}^{-1}$  i  $\Delta\nu = 3056 \text{ cm}^{-1}$ ), w  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  **AZT-5** ( $\Delta\nu = 3177 \text{ cm}^{-1}$ ) oraz w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  **AZT-2** ( $\Delta\nu = 2716 \text{ cm}^{-1}$ ) (tabela 23).

Azometiny niesymetryczne **AZT** emitowały światło z wydajnością kwantową poniżej 1,00 %, co oznaczało słabą zdolność do emisji światła badanych związków. Obecność ciężkiego atomu (siarki) w strukturze związku **AZT** oraz wewnątrz konwersja najprawdopodobniej przyczyniła się do dezaktywacji stanów wzbudzonych [104].



**Rysunek 58.** Widma absorpcji UV-Vis azometin symetrycznych **AZDT** w roztworze o stężeniu wynoszącym  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ .



Dla poszczególnych azometin **AZT** zaobserwowano, iż wyższe  $\Phi_{PL}$  zarejestrowano w roztworze acetonitrylu niż w chloroformie. Analizowane azometyny **AZT** charakteryzowały się słabą intensywnością emisji lub były nieemisyjne w postaci warstwy (tabela 23).

Pasmo absorpcji **AZDT** o wyższej energii przypisano przejściom  $\pi - \pi^*$  w pierścieniu aromatycznym, tak jak w przypadku **AZT**, z kolei dominujące pasmo absorpcji zaobserwowano przy niższych wartościach energii (rysunek 58, tabela 24) [104, 250, 251].

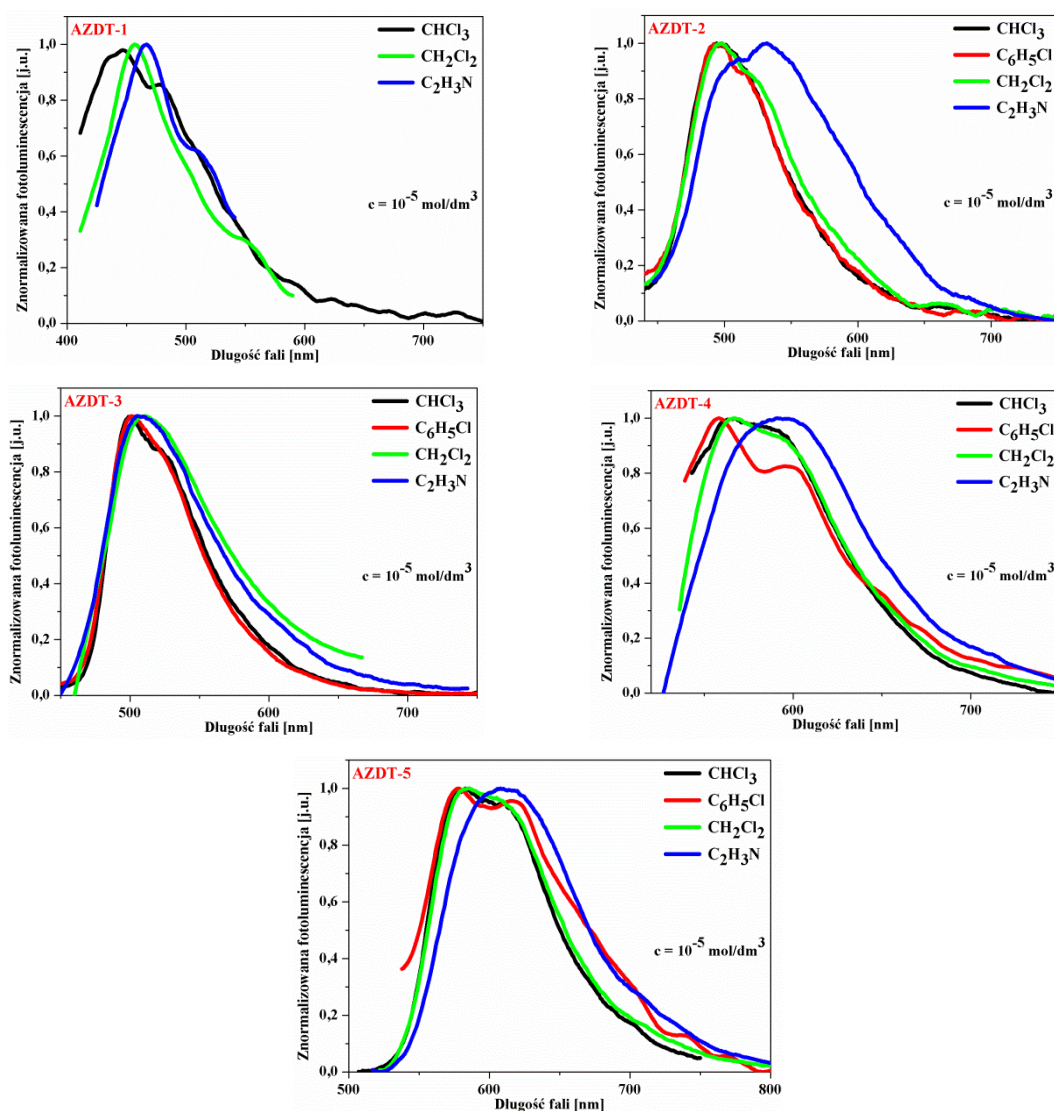
**Tabela 24.** Właściwości optyczne otrzymanych azometin symetrycznych **AZDT**.

Związek	Medium	UV-Vis	PL		
		$\lambda_{maks} (\epsilon \cdot 10^4)^a$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]	$\Delta\nu^b$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{PL}$ [%]
<b>AZDT-1</b>	CHCl <sub>3</sub>	401 <sup>(4,05)</sup>	<b>450, 480</b>	2715	0,20
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	401 <sup>(2,68)</sup>	—	—	—
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	404 <sup>(3,88)</sup>	453	2677	0,10
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	211 <sup>(4,41)</sup> , 242 <sup>(3,32)</sup> , <u>410<sup>(4,51)</sup></u>	468	3023	0,10
	Warstwa	407	—	—	—
<b>AZDT-2</b>	CHCl <sub>3</sub>	304 <sup>(2,29)</sup> , <u>428<sup>(6,28)</sup></u>	494	3122	0,10
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	310 <sup>(2,33)</sup> , <u>433<sup>(5,76)</sup></u>	494	2852	0,20
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	308 <sup>(1,74)</sup> , <u>431<sup>(4,76)</sup></u>	496	3041	0,20
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	295 <sup>(2,32)</sup> , <u>431<sup>(5,63)</sup></u>	510, <b>530</b>	4334	0,20
	Warstwa	445	—	—	—
<b>AZDT-3</b>	CHCl <sub>3</sub>	306 <sup>(2,56)</sup> , 404 <sup>u(5,36)</sup> , <u>445<sup>(7,52)</sup></u>	500	2472	2,40
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	407 <sup>u(4,96)</sup> , <u>446<sup>(6,96)</sup></u>	501	2461	2,00
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	309 <sup>(2,59)</sup> , 404 <sup>u(3,88)</sup> , <u>445<sup>(5,54)</sup></u>	506	2709	2,30
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	242 <sup>(3,69)</sup> , 310 <sup>(2,90)</sup> , 401 <sup>u(4,83)</sup> , <u>442<sup>(6,92)</sup></u>	507	2901	0,50
	Warstwa	454	—	—	—
<b>AZDT-4</b>	CHCl <sub>3</sub>	325 <sup>(1,62)</sup> , 459 <sup>u(3,81)</sup> , 492 <sup>(5,58)</sup> , <u>527<sup>(4,88)</sup></u>	564	1245	1,80
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	325 <sup>(1,55)</sup> , 461 <sup>u(1,99)</sup> , 494 <sup>(2,57)</sup> , <u>533<sup>(2,34)</sup></u> , 601 <sup>u(0,06)</sup>	<b>560, 591</b>	905	1,20
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	266 <sup>(1,59)</sup> , 322 <sup>(1,59)</sup> , 459 <sup>u(4,68)</sup> , 489 <sup>(6,83)</sup> , <u>525<sup>(5,94)</sup></u>	564	1317	0,90
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	220 <sup>(5,46)</sup> , 325 <sup>(1,77)</sup> , 487 <sup>(6,42)</sup> , <u>521<sup>(5,69)</sup></u>	595	2387	1,00
	Warstwa	495	—	—	—
<b>AZDT-5</b>	CHCl <sub>3</sub>	272 <sup>(2,62)</sup> , 404 <sup>u(2,18)</sup> , <u>500<sup>(6,58)</sup></u>	582	2818	2,00
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	406 <sup>u(0,94)</sup> , 474 <sup>u(1,44)</sup> , <u>507<sup>(1,57)</sup></u> , 542 <sup>u(1,27)</sup>	<b>578, 616</b>	2423	1,00
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	272 <sup>(2,38)</sup> , 311 <sup>u(1,79)</sup> , 401 <sup>u(2,11)</sup> , <u>501<sup>(6,52)</sup></u>	585	2866	1,20
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	219 <sup>(4,64)</sup> , 272 <sup>(2,11)</sup> , 404 <sup>u(1,97)</sup> , <u>501<sup>(5,35)</sup></u>	612	3620	1,30
	Warstwa	489	—	—	—

<sup>a</sup> $\epsilon$  – Molowy współczynnik absorpcji [dm<sup>3</sup>/mol·cm]. <sup>b</sup> – Przesunięcia Stokesa obliczone według równania  $\Delta\nu = (1/\lambda_{abs} - 1/\lambda_{em}) \cdot 10^7$  [cm<sup>-1</sup>]. Stężenie roztworów = 10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>. Warstwa przygotowana z roztworu chloroformu. Podkreślenie wskazuje  $\lambda_{wzb}$ . Pogrubienie wskazuje najbardziej intensywną PL. <sup>u</sup> – Ugięcie.

Wprowadzenie do struktury chemicznej związku **AZDT-4** tieno[3,2-b]tiofenu jako rdzeń przyczyniło się do największego batochromowego przesunięcia  $\lambda_{\text{maks}}$  w porównaniu do  $\lambda_{\text{maks}}$  pozostałych związków **AZDT**, a do najmniejszego przesunięcia  $\lambda_{\text{maks}}$  zastosowanie fenylu jako rdzenia azometiny **AZDT-1** w roztworze, jak i w ciele stałym (tabela 24). Analizując wpływ polarności rozpuszczalnika na  $\lambda_{\text{maks}}$  dla azometin symetrycznych **AZDT** nie dostrzeżono żadnych znaczących różnic.

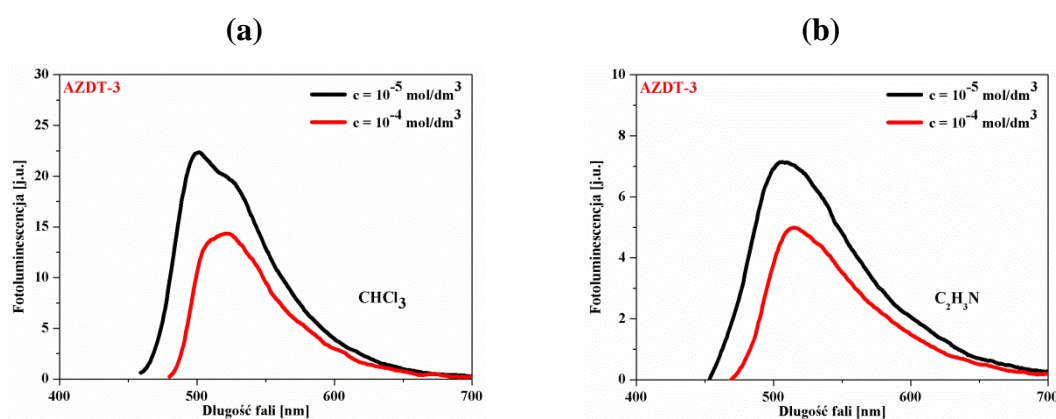
Najwyższy molowy współczynnik absorpcji **AZDT** będący miarą intensywności pasma absorpcji odnotowano w roztworze chloroformu dla **AZDT-2** ( $\epsilon > 6 \cdot 10^4 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ ), **AZDT-3** ( $\epsilon > 7 \cdot 10^4 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ ) i **AZDT-5** ( $\epsilon > 6 \cdot 10^4 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ ), dla **AZDT-1** w acetonitrylu ( $\epsilon > 4 \cdot 10^4 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ ) i dla **AZDT-4** w dichlorometanie ( $\epsilon > 6 \cdot 10^4 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ ) (tabela 24).



**Rysunek 59.** Widma fotoluminescencji azometin symetrycznych **AZDT** w roztworze o stężeniu wynoszącym  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ .

Nie odnotowano emisji dla azometin symetrycznych w warstwie. Podobnie jak w przypadku widm absorpcyjnych, podczas analizy widm emisyjnych w roztworze zauważono wpływ rdzenia związku **AZDT** na położenie pasma emisji. Zastosowanie bitiofenu (**AZDT-5**) spowodowało największe batochromowe przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  w roztworze w porównaniu do położenia pasm emisji pozostałych azometin **AZDT** w roztworze. Związki **AZDT** emitowały światło w zakresie barwy niebieskiej (**AZDT-1**), niebiesko-zielonej (**AZDT-2** w  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), zielonej (**AZDT-2** w  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ , **AZDT-3**), zielono-żółtej (**AZDT-4** w  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), żółtej (**AZDT-5** w  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) i pomarańczowej (**AZDT-4** w  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ , **AZDT-5** w  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ). Dla **AZDT-2**, **AZDT-4** i **AZDT-5** zaobserwowano również batochromowe przesunięcie pasma emisji w  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  względem pasma emisji w  $\text{CHCl}_3$  (rysunek 59 i 60, tabela 24).

Dla wszystkich azometin **AZDT** otrzymano największe przesunięcia Stokesa w roztworze acetonitrylu ( $\Delta\nu = 3023 \text{ cm}^{-1}$  dla **AZDT-1**,  $\Delta\nu = 4334 \text{ cm}^{-1}$  dla **AZDT-2**,  $\Delta\nu = 2901 \text{ cm}^{-1}$  dla **AZDT-3**,  $\Delta\nu = 2387 \text{ cm}^{-1}$  dla **AZDT-4**,  $\Delta\nu = 3620 \text{ cm}^{-1}$  dla **AZDT-5**), natomiast najmniejsze  $\Delta\nu$  ( $\Delta\nu = 2852 \text{ cm}^{-1}$  dla **AZDT-2**,  $\Delta\nu = 2461 \text{ cm}^{-1}$  dla **AZDT-3**,  $\Delta\nu = 905 \text{ cm}^{-1}$  dla **AZDT-4**,  $\Delta\nu = 2423 \text{ cm}^{-1}$  dla **AZDT-5**) w roztworze chlorobenzenu (z wyjątkiem dla **AZDT-1** w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\Delta\nu = 2677 \text{ cm}^{-1}$ ) (tabela 24). Zbyt małe  $\Delta\nu$ , czyli nakładanie się widm absorpcyjnych i emisyjnych mogłoby powodować samoabsorbpcję, co wiązałoby się z zmniejszeniem intensywności emisji [233].



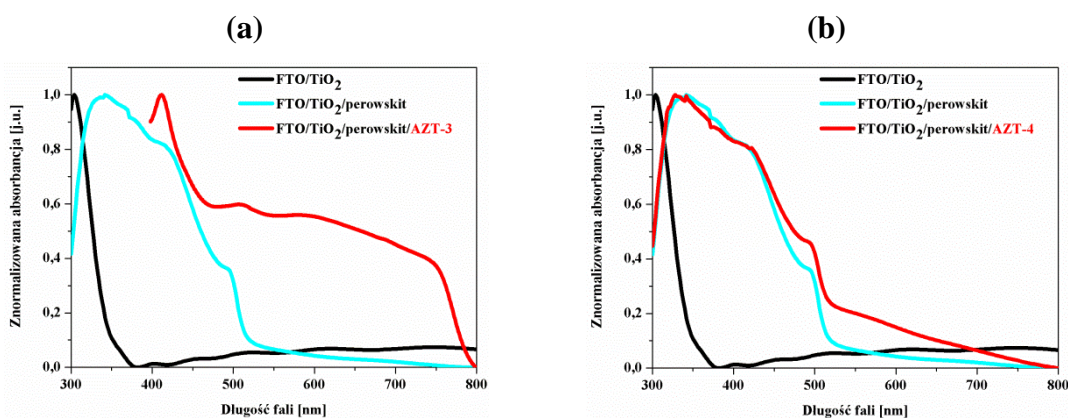
**Rysunek 60.** Widma fotoluminescencji azometiny **AZDT-3** w roztworze (a)  $\text{CHCl}_3$  i (b)  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  o stężeniu wynoszącym  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  i  $10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ .

Badano również wpływ stężenia związku **AZDT-3** na właściwości emisyjne w roztworze  $\text{CHCl}_3$  i  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ . Odnotowano wzrost intensywności fotoluminescencji wraz z rozcieńczaniem w obu rozpuszczalnikach, czyli zjawisko wygaszenia stężeniowego (rysunek 60).

Zarejestrowana wydajność kwantowa fotoluminescencji badanych związków **AZDT** wynosiła poniżej 2,50 % w roztworze. Najwyższe  $\Phi_{\text{PL}}$  **AZDT** otrzymano w roztworze chloroformu z wyjątkiem **AZDT-2** zawierającym bifenyl jako rdzeń ( $\Phi_{\text{PL}} = 0,20$  % w  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ), a najniższe w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  dla **AZDT-1**, w  $\text{CHCl}_3$  dla **AZDT-2**, w  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  dla **AZDT-3**, w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dla **AZDT-4** oraz w  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  dla **AZDT-5**. Podjęto próbę pomiaru czasów zaniku fotoluminescencji, aczkolwiek ze względu na niskie wartości wydajności kwantowej nie udało się zarejestrować krzywych zaniku PL (tabela 24).

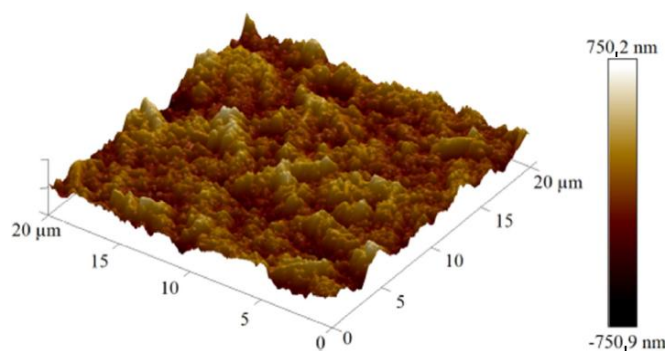
### 3.2.5. Zastosowanie azometin w perowskitowych ogniwach słonecznych

Syntezy azometiny **AZT** i **AZDT** testowano w ogniwach PSCs o budowie  $\text{FTO/b-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{AZT}/\text{Au}$  i  $\text{FTO/b-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{AZDT}/\text{Au}$  w celu sprawdzenia zdolności związków **AZT** i **AZDT** do transportu ładunków dodatnich. Na podstawie przeglądu literaturowego dotyczącego zastosowania imin w ogniwach PSCs, który udowodnił, iż azometiny wykazują zdolność do transportu ładunków dodatnich jako materiały HTM, zdecydowano się na przetestowanie wszystkich otrzymanych azometin w ogniwach oraz na zastosowanie różnego domieszkowania w przypadku azometin symetrycznych [87-97].



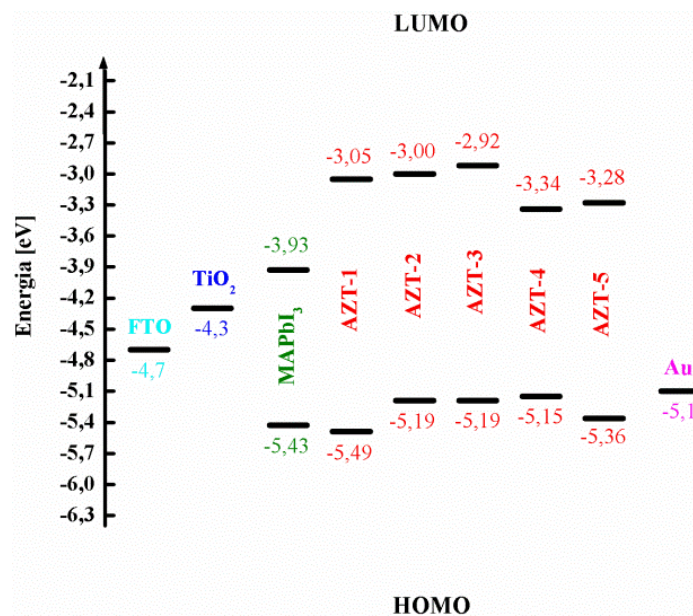
**Rysunek 61.** Widma absorpcji UV-Vis (a)  $\text{FTO/b-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{AZT-3}$ , (b)  $\text{FTO/b-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{AZT-4}$ .

Dla struktur FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>, FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZT i FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZDT wykonano również badania absorpcyjne w zakresie UV-Vis, analizowano powierzchnię za pomocą AFM oraz energie HOMO i LUMO azometin (rysunek 61 – 63, 65 – 67a). Analizując zaprezentowane na rysunku 61 wybrane widma absorpcyjne przygotowanych struktur zaobserwowano poszerzenie widma absorpcyjnego tylko w przypadku zastosowania warstwy organicznej związku AZT-3 w porównaniu do widma struktury bez warstwy organicznej oraz z warstwą AZT-4. Na podstawie otrzymanych wyników przypuszczano, iż warstwa związku AZT-3 w ogniwie PSC przyczyni się do uzyskania wyższego J<sub>sc</sub> niż J<sub>sc</sub> dla ogniwa bez dodatkowej warstwy organicznej. Ponadto, podejrzewano, iż warstwa związku AZT-4 w niewielkim stopniu mogłaby wpłynąć na J<sub>sc</sub> wykonanego ogniwa PSC.



**Rysunek 62.** Obraz AFM FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZT-4.

Dla struktury z warstwą związku AZT-3 zawierającego grupę H<sub>3</sub>C–N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CN przyłączoną do pierścienia benzenowego otrzymano RMS 95 nm, a dla struktury z AZT-4 z podstawnikiem morfolinowym 50 nm (rysunek 62). Dostrzeżono również zmniejszenie chropowatości powierzchni dla wszystkich struktur, w których zastosowano warstwę organiczną w porównaniu do badanej struktury bez dodatkowej warstwy. W opraciu o uzyskane RMS założono, iż sprawność dla ogniwa PSC z AZT-4 będzie wyższa niż sprawność ogniwa z AZT-3, ponieważ warstwa AZT-4 zapewniłaby lepszy kontakt międzyfazowy perowskit/związek/Au. Dodatkowo dla badanych struktur określono grubość warstwy organicznej AZT, która wynosiła 300 – 400 nm.



**Rysunek 63.** Diagram energetyczny elementów ogniwa FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZT/Au wraz z pracą wyjścia zastosowanej elektrody i przeciwelektrody.

Na rysunku 63 zaprezentowano diagram energetyczny elementów ogniwa PSC z azometinami niesymetrycznymi. Jak już wcześniej wspomniano, aby otrzymać wysokie sprawności ogniwa powinno się dopasować poziomy energii HOMO i LUMO związku transportującego ładunki dodatnie w ogniwie oraz VB i CB perowskitu [243]. Poziomy energii HOMO AZT są wyższe niż VB perowskitu (-5,43 eV). Na podstawie czego oczekiwano, iż otrzyma się wyższą ekstrakcję dziur. Natomiast dla AZT-1 energia HOMO wynosiła -5,49 eV, czyli niżej niż VB perowskitu, lecz należy pamiętać, iż CV jest metodą przybliżoną wyznaczania energii granicznych orbitali molekularnych. Z kolei, energie LUMO AZT są wyższe niż CB perowskitu (-3,93 eV), dzięki czemu transfer elektronów z perowskitu do przeciwelektrody zostałyby stłumiony, w związku z tym rekombinacja ładunku zostałyby zmniejszona. Porównując uzyskane energie HOMO analizowanych azometin niesymetrycznych przypuszczano, że  $V_{oc}$  będzie wyższe dla ogniw PSCs z AZT-1 i AZT-5 niż dla ogniw z pozostałymi AZT, co może również poprawić sprawność ogniwa, lecz należy pamiętać, iż powyższa zależność nie zawsze jest spełniona [244].

W tabeli 25 przedstawiono uzyskane wyniki parametrów PV wykonanych ogniw PSCs. Dla warstw związków **AZT** zastosowano domieszkowanie  $0,0175 \text{ cm}^3$  roztworem Li-TFSI w celu zwiększenia przewodnictwa azometin niesymetrycznych, a więc ruchliwości dziur [247]. Dla wszystkich ogniw PSCs zaobserwowano zjawisko histerezy odwróconej.

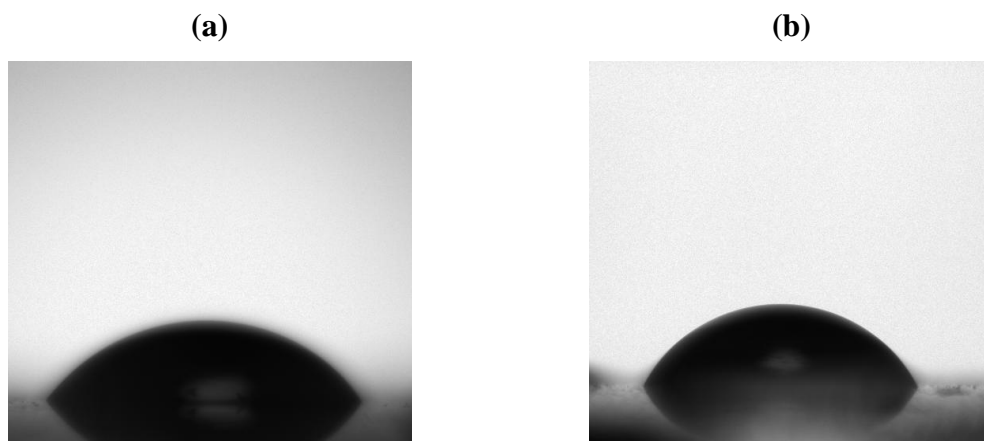
**Tabela 25.** Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/warstwa org./Au) zawierających warstwę **AZT** z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,0175 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Au).

Warstwa organiczna	$J_{\text{sc}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{\text{oc}}$ [mV]	FF [-]	PCE [%]
Forward	$1,42 \pm 0,23$	$420,7 \pm 66,4$	$0,25 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,05$
Backward	$1,58 \pm 0,10$	$483,4 \pm 40,6$	$0,26 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,03$
<b>AZT-1</b>				
Forward	$9,24 \pm 0,14$	$462,4 \pm 15,3$	$0,28 \pm 0,01$	$1,24 \pm 0,03$
Backward	$6,95 \pm 0,09$	$354,6 \pm 0,4$	$0,30 \pm 0,01$	$0,77 \pm 0,01$
<b>AZT-2</b>				
Forward	$5,15 \pm 1,60$	$525,1 \pm 49,3$	$0,25 \pm 0,07$	$0,72 \pm 0,06$
Backward	$3,28 \pm 0,06$	$506,0 \pm 46,2$	$0,33 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,07$
<b>AZT-3</b>				
Forward	$3,73 \pm 0,13$	$450,6 \pm 18,0$	$0,29 \pm 0,04$	$0,50 \pm 0,02$
Backward	$2,60 \pm 0,05$	$338,4 \pm 0,9$	$0,26 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,01$
<b>AZT-4</b>				
Forward	$8,10 \pm 0,27$	$569,6 \pm 19,5$	$0,32 \pm 0,01$	$1,51 \pm 0,16$
Backward	$5,70 \pm 0,09$	$471,2 \pm 9,6$	$0,36 \pm 0,01$	$1,02 \pm 0,04$
<b>AZT-5</b>				
Forward	$2,81 \pm 0,17$	$750,4 \pm 1,1$	$0,39 \pm 0,01$	$0,85 \pm 0,08$
Backward	$2,02 \pm 0,17$	$729,7 \pm 0,8$	$0,38 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,07$

Dla ogniwa wzorcowego FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Au odnotowano również bardzo niską sprawność ogniwa PV (PCE = 0,17 %). Ponadto, zauważono wzrost  $V_{\text{oc}}$  dla ogniw perowskitowych z **AZT** wobec  $V_{\text{oc}}$  ogniwa referencyjnego, co mogłoby również wynikać z niskich strat na złączu (tabela 25). Najwyższą sprawność ogniwa PSC (PCE = 1,59 %) przy  $J_{\text{sc}} = 8,20 \text{ mA/cm}^2$  zaobserwowano dla ogniwa z warstwą związku **AZT-4** zawierającego podstawnik morfolinowy. Najwyższy prąd zwarcia ( $J_{\text{sc}} = 8,89 \text{ mA/cm}^2$ ) przy PCE = 1,25 % otrzymano dla urządzenia z **AZT-1** zawierającego podstawnik metylofenylowy. Natomiast najwyższy  $V_{\text{oc}}$  (750,9 mV) i jednocześnie najwyższy FF (0,39) dla ogniwa z **AZT-5** zawierającym pierścień chinoliny (tabela 25).

W kolejnym kroku zweryfikowano zgodność otrzymanych parametrów PV z wcześniej przedstawionymi założeniami dotyczącymi widm absorpcyjnych w zakresie UV-Vis, średnimi kwadratowymi odchyleniami chropowatości powierzchni opisywanych struktur z **AZT** odpowiadających wykonanym ogniwom PSCs

oraz energii HOMO **AZT**. Pomimo braku poszerzenia zakresu absorpcji dla struktury z **AZT-4** odnotowano wysoki  $J_{sc}$  ( $8,20 \text{ mA/cm}^2$ ) przy  $\text{PCE} = 1,59 \%$ . Z kolei, dla struktury z **AZT-3** otrzymano  $J_{sc}$  równy  $3,63 \text{ mA/cm}^2$  przy  $\text{PCE} = 0,50 \%$ . Rozpatrując uzyskane wyniki z badań absorpcyjnych struktur oraz parametry PV można przypuszczać, iż w przypadku ogniw z warstwą organiczną związku **AZT** to nie zakres absorpcji miał decydujący wpływ na otrzymaną  $\text{PCE}$  ogniw PSCs. Natomiast analizując zależność RMS a  $\text{PCE}$  ogniwa zaobserwowano, że warstwa związku **AZT-4** zawierającego podstawnik morfolinowy zapewniła lepszy kontakt międzyfazowy perowskit/**związek**/Au w porównaniu do pozostałych azometin **AZT** w ogniwach PSCs, co zobrazowały otrzymane parametry PV ( $J_{sc} = 8,20 \text{ mA/cm}^2$ ;  $V_{oc} = 579,3 \text{ mV}$ ;  $\text{FF} = 0,32$ ;  $\text{PCE} = 1,59 \%$ ). Przy niższym poziomie HOMO dla **AZT-1** ( $-5,49 \text{ eV}$ ) w porównaniu do poziomu **AZT-5** ( $-5,36 \text{ eV}$ ) otrzymano niższe  $V_{oc}$  ( $459,8 \text{ mV}$ ) przy  $\text{PCE} = 1,25 \%$  ogniwa z **AZT-1** niż  $V_{oc}$  ( $750,9 \text{ mV}$ ) przy  $\text{PCE} = 0,89 \%$  ogniwa z **AZT-5**. W tym przypadku zależność pomiędzy niższą energią HOMO a wyższym  $V_{oc}$  nie została spełniona.



**Rysunek 64.** Obrazy kropli wody na powierzchni (a) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**AZT-3**, (b) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**AZT-4**.

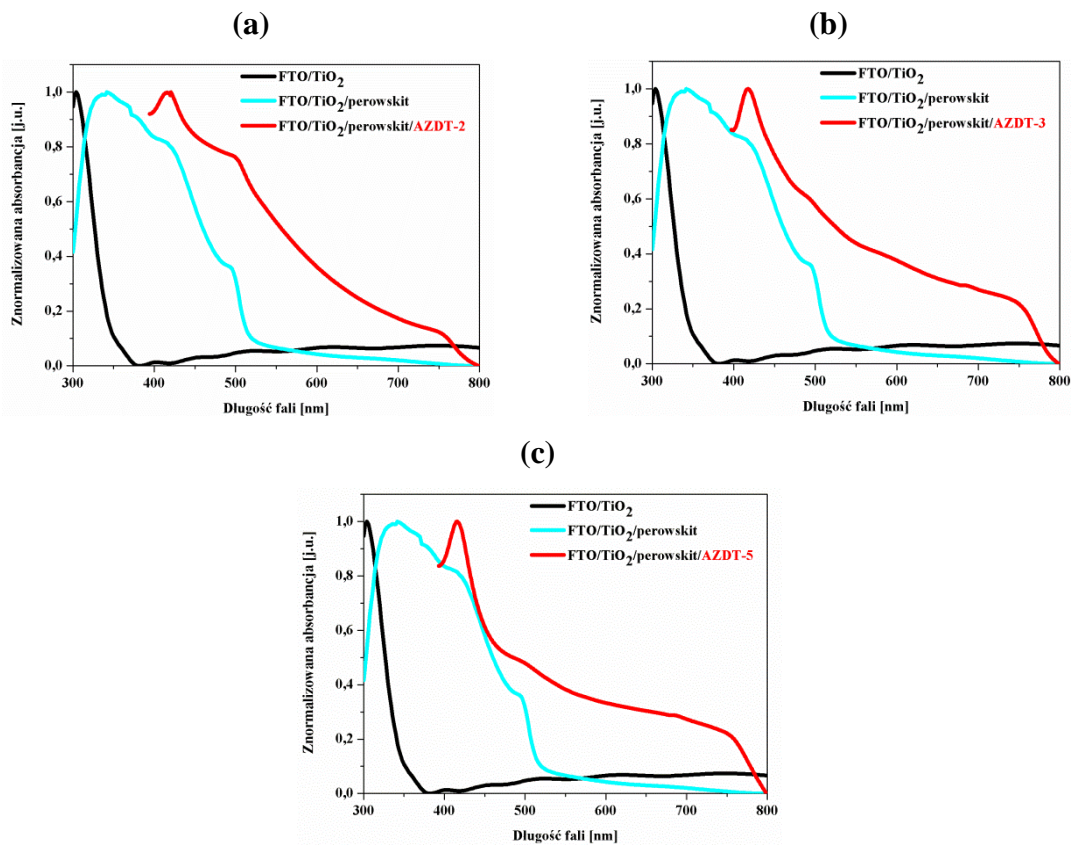
W przypadku ogniw PSCs z warstwą organiczną związku **AZT** w celu dalszej analizy uzyskanych wyników wyznaczono kąt zwilżania dla struktur odpowiadających ogniwom PSCs o najwyższej i najniższej  $\text{PCE}$ . Zaobserwowano także w tej serii związków zależność pomiędzy uzyskaną sprawnością ogniwa PSC a kątem zwilżania badanej struktury. Dla struktury z warstwą **AZT-3** z grupą  $\text{H}_3\text{C-N}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$  przyłączoną do pierścienia benzenowego kąt zwilżania wynosił  $38^\circ$  przy  $\text{PCE} = 0,50 \%$ , a dla struktury z **AZT-4** z podstawnikiem morfolinowym  $59^\circ$  przy  $\text{PCE} = 1,59 \%$  (rysunek 64a i 64b). Stwierdzono, iż zastosowanie dodatkowej warstwy **AZT**



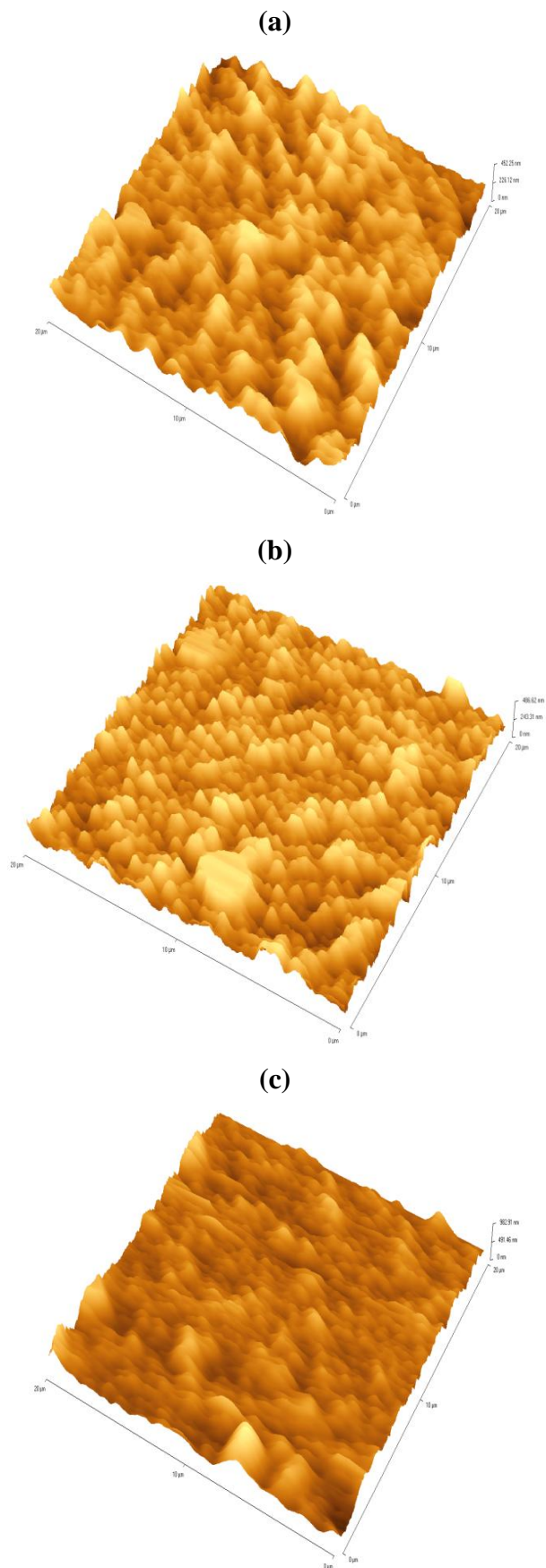
zwiększyło kąt zwilżania, a tym samym zmniejszył się charakter hydrofilowy struktury, co pozwoliło na zarejestrowanie wyższych sprawności ogniwa PSC.

Ponadto, zarejestrowano widma PL dla struktury FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> i FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZT-4, na podstawie, których można stwierdzić, iż intensywność emisji perowskitu została tylko częściowo wygaszona przez AZT-4, co mogłoby wskazywać na mało wydajny proces ekstrakcji ładunków [249].

Dla wszystkich struktur FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZDT zauważono poszerzenie widma absorpcyjnego, co pozwoliło przypuszczać, iż wszystkie badane azometyny AZDT sprawdzą się jako warstwy organiczne w ogniwach PSCs, a prąd zwarcia dla tych urządzeń powinien osiągnąć dość wysokie wartości (rysunek 65).

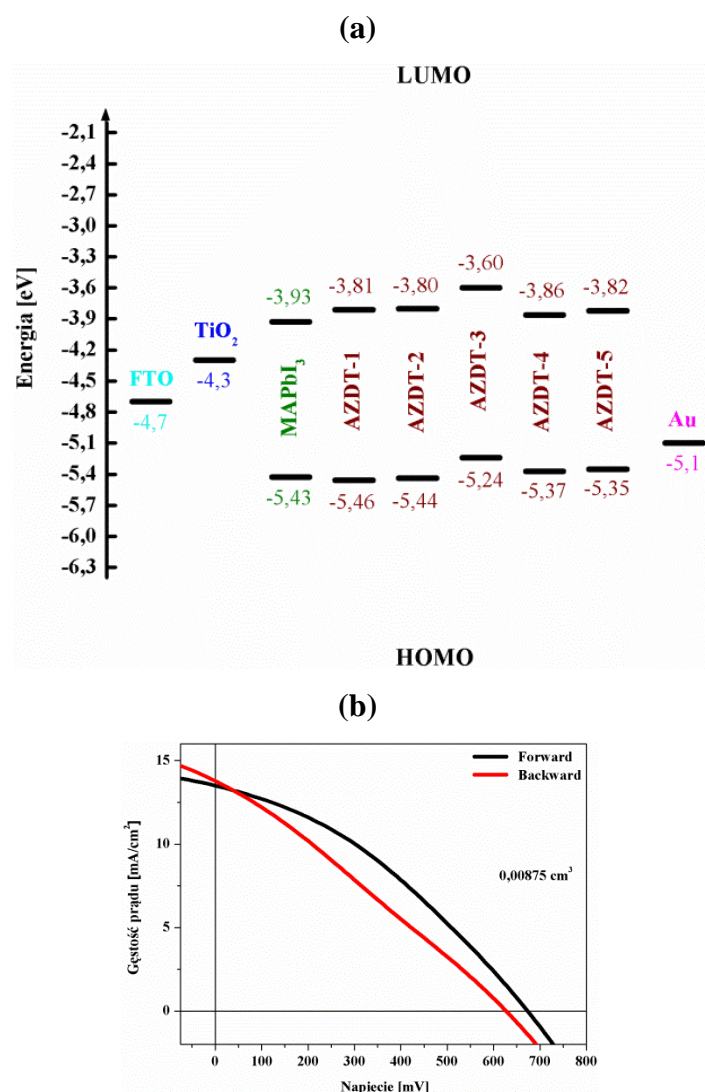


**Rysunek 65.** Widma absorpcji UV-Vis (a) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZDT-2, (b) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZDT-3 i (c) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZDT-5.



**Rysunek 66.** Obrazy AFM (a) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZDT-2, (b) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZDT-3 i (c) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZDT-5.

Dla struktury z warstwą związku **AZDT-2** zawierającego bifenyloaminy otrzymano RMS 75 nm, **AZDT-3** trifenyloaminę 85 nm, a **AZDT-5** bitiofen 90 nm (rysunek 66). Zaobserwowano również zmniejszenie chropowatości powierzchni dla wszystkich struktur, w których zastosowano warstwę organiczną w porównaniu do badanej struktury bez dodatkowej warstwy. Biorąc pod uwagę RMS analizowanych struktur przewidywano, iż najlepszy kontakt międzyfazowy perowskit/związek/Au zapewni azometina **AZDT-2**, a najgorszy **AZDT-5**. Ponadto, dla badanych struktur określono grubość warstwy organicznej **AZDT**, która wynosiła 300 – 400 nm.



**Rysunek 67.** (a) Diagram energetyczny elementów ogniwa FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZDT/Au wraz z pracą wyjścia zastosowanej elektrody i przeciwelektrody, (b) charakterystyki I-U z warstwą organiczną **AZDT-3**.

Diagram energetyczny elementów ogniwa PSC z azometinami symetrycznymi przedstawiono na rysunku 67a. Dla **AZDT-3**, **AZDT-4** i **AZDT-5** poziomy energii HOMO są wyższe niż VB perowskitu (-5,43 eV), co pozwoliłoby przypuszczać, iż otrzyma się wyższą ekstrakcję dziur. Natomiast dla **AZDT-1** i **AZDT-2** energia HOMO wynosiła odpowiednio -5,46 eV i -5,44 eV, czyli niżej niż VB perowskitu, lecz należy pamiętać, iż CV jest metodą przybliżoną wyznaczania energii granicznych orbitali molekularnych. Energie LUMO **AZDT** są wyższe niż CB perowskitu (-3,93 eV). Porównując uzyskane energie HOMO analizowanych azometin symetrycznych przewidywano, iż  $V_{oc}$  będzie wyższe dla ogniów z **AZDT-1** i **AZDT-2** niż dla urządzeń z pozostałymi **AZDT**, co może również poprawić PCE testowanych ogniów.

W tabeli 26, 27 i 28 przedstawiono otrzymane wyniki parametrów PV przygotowanych ogniów PSCs z warstwą organiczną **AZDT**. Ze względu na uzyskanie PCE ogniów FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**AZDT**/Au powyżej 2,00 % dla  $V_{Li-TFSI} = 0,0175 \text{ cm}^3$  zdecydowano się na domieszkowanie warstwy organicznej **AZDT** roztworem Li-TFSI o objętości równej 0,00875 cm<sup>3</sup> i 0,035 cm<sup>3</sup>. Wraz ze wzrostem domieszki  $V_{Li-TFSI}$  spodziewano się wzrostu  $V_{oc}$  testowanych ogniów [93, 257]. Analizując charakterystyki prądowo-napięciowe przygotowanych ogniów stwierdzono, iż dominowało zjawisko histerezy odwróconej (rysunek 67b).

**Tabela 26.** Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/warstwa org./Au) zawierających warstwę **AZDT** z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,00875 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Au).

Warstwa organiczna	$J_{\text{sc}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{\text{oc}}$ [mV]	FF [-]	PCE [%]
Forward	9,04 ± 0,20	131,4 ± 24,7	0,25 ± 0,00	0,34 ± 0,07
Backward	7,92 ± 0,08	144,8 ± 7,4	0,25 ± 0,00	0,33 ± 0,02
<b>AZDT-1</b>				
Forward	3,93 ± 0,05	518,8 ± 85,1	0,35 ± 0,06	0,81 ± 0,29
Backward	2,92 ± 0,05	521,3 ± 9,8	0,33 ± 0,00	0,58 ± 0,02
<b>AZDT-2</b>				
Forward	7,57 ± 0,04	736,1 ± 24,7	0,33 ± 0,01	2,09 ± 0,15
Backward	7,81 ± 0,05	635,3 ± 0,4	0,18 ± 0,01	1,04 ± 0,02
<b>AZDT-3</b>				
Forward	13,52 ± 0,02	667,5 ± 6,0	0,35 ± 0,00	3,58 ± 0,06
Backward	13,68 ± 0,12	608,9 ± 17,4	0,27 ± 0,00	2,61 ± 0,10
<b>AZDT-4</b>				
Forward	3,50 ± 0,42	710,8 ± 2,7	0,46 ± 0,00	1,30 ± 0,16
Backward	1,71 ± 0,03	653,0 ± 4,5	0,38 ± 0,00	0,48 ± 0,02
<b>AZDT-5</b>				
Forward	4,56 ± 0,44	796,5 ± 1,6	0,45 ± 0,00	1,85 ± 0,19
Backward	3,12 ± 0,00	733,8 ± 5,1	0,32 ± 0,01	0,85 ± 0,02

Dla  $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,00875 \text{ cm}^3$  najwyższą PCE (3,64 %) oraz najwyższy  $J_{\text{sc}}$  (13,50 mA/cm<sup>2</sup>) otrzymano dla ogniwa z **AZDT-3** z podstawnikiem trifenyloaminowym. Z kolei, najwyższe  $V_{\text{oc}}$  (798,0 mV) przy PCE = 2,04 % uzyskano dla urządzenia z **AZDT-5** z bitiofenem, a najwyższy FF (0,46) przy PCE = 1,46 % z **AZDT-4** z tieno[3,2-b]tiofenem (tabela 26).

**Tabela 27.** Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/warstwa org./Au) zawierających warstwę **AZDT** z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,0175 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Au).

Warstwa organiczna	$J_{\text{sc}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{\text{oc}}$ [mV]	FF [-]	PCE [%]
Forward	9,04 ± 0,20	131,4 ± 24,7	0,25 ± 0,00	0,34 ± 0,07
Backward	7,92 ± 0,08	144,8 ± 7,4	0,25 ± 0,00	0,33 ± 0,02
<b>AZDT-1</b>				
Forward	3,71 ± 0,03	372,1 ± 53,6	0,31 ± 0,02	0,49 ± 0,10
Backward	2,41 ± 0,06	335,3 ± 14,7	0,31 ± 0,01	0,29 ± 0,02
<b>AZDT-2</b>				
Forward	6,43 ± 0,10	756,3 ± 3,2	0,42 ± 0,00	2,34 ± 0,05
Backward	6,02 ± 0,13	712,5 ± 14,6	0,30 ± 0,01	1,45 ± 0,09
<b>AZDT-3</b>				
Forward	7,63 ± 0,17	583,7 ± 96,8	0,36 ± 0,01	1,84 ± 0,27
Backward	5,95 ± 0,45	610,5 ± 45,8	0,26 ± 0,01	1,08 ± 0,13
<b>AZDT-4</b>				
Forward	3,24 ± 0,44	753,5 ± 5,1	0,55 ± 0,04	1,55 ± 0,33
Backward	1,82 ± 0,10	506,6 ± 11,1	0,32 ± 0,00	0,33 ± 0,04
<b>AZDT-5</b>				
Forward	3,13 ± 0,16	730,2 ± 23,2	0,38 ± 0,03	1,01 ± 0,15
Backward	2,37 ± 0,01	664,3 ± 3,0	0,35 ± 0,01	0,63 ± 0,03

Dla  $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,0175 \text{ cm}^3$  najwyższą PCE (2,38 %) oraz najwyższe  $V_{\text{oc}}$  (759,5 mV) otrzymano dla urządzenia z **AZDT-2** z podstawnikiem bifenylowym. Natomiast najwyższy  $J_{\text{sc}}$  (7,80 mA/cm<sup>2</sup>) przy PCE = 2,11 % uzyskano dla ogniwa z **AZDT-3**, a najwyższy FF (0,59) przy PCE = 1,88 % z **AZDT-4** (tabela 27).

**Tabela 28.** Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/warstwa org./Au) zawierających warstwę **AZDT** z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,035 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Au).

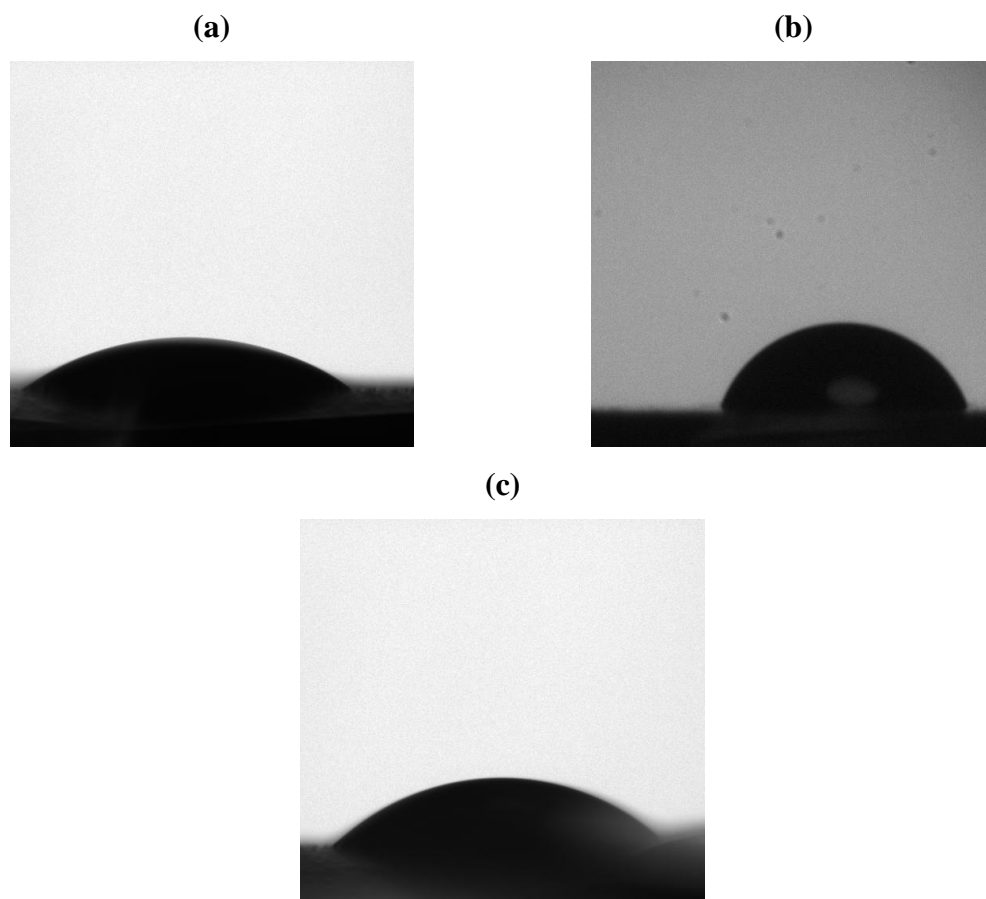
Warstwa organiczna	$J_{\text{sc}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{\text{oc}}$ [mV]	FF [-]	PCE [%]
Forward	9,04 ± 0,20	131,4 ± 24,7	0,25 ± 0,00	0,34 ± 0,07
Backward	7,92 ± 0,08	144,8 ± 7,4	0,25 ± 0,00	0,33 ± 0,02
<b>AZDT-1</b>				
Forward	6,60 ± 0,14	518,7 ± 11,6	0,34 ± 0,00	1,32 ± 0,05
Backward	5,04 ± 0,01	537,3 ± 7,4	0,35 ± 0,01	1,07 ± 0,04
<b>AZDT-2</b>				
Forward	3,90 ± 0,02	185,3 ± 115,8	0,30 ± 0,01	0,26 ± 0,16
Backward	3,12 ± 0,10	100,1 ± 23,4	0,28 ± 0,02	0,10 ± 0,04
<b>AZDT-3</b>				
Forward	2,36 ± 0,44	314,0 ± 200,0	0,33 ± 0,02	0,30 ± 0,27
Backward	1,37 ± 0,08	220,0 ± 52,0	0,29 ± 0,00	0,10 ± 0,03
<b>AZDT-4</b>				
Forward	4,32 ± 0,48	774,0 ± 4,9	0,48 ± 0,02	1,85 ± 0,29
Backward	2,86 ± 0,09	688,1 ± 8,4	0,27 ± 0,00	0,60 ± 0,04
<b>AZDT-5</b>				
Forward	1,61 ± 0,12	544,3 ± 96,1	0,31 ± 0,02	0,32 ± 0,11
Backward	1,53 ± 0,01	471,1 ± 3,4	0,29 ± 0,00	0,24 ± 0,01

Dla  $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,035 \text{ cm}^3$  najwyższą PCE (2,14 %), najwyższe  $V_{\text{oc}}$  (778,9 mV) oraz najwyższy FF (0,50) otrzymano dla ogniwa z **AZDT-4**. Z kolei, najwyższy  $J_{\text{sc}}$  (6,72 mA/cm<sup>2</sup>) przy PCE = 1,37 % uzyskano dla urządzenia z **AZDT-1** z podstawnikiem fenylowym (tabela 28).

Zweryfikowano zgodność otrzymanych parametrów PV z wcześniej opisywanymi założeniami dotyczącymi widm absorpcyjnych w zakresie UV-Vis, średnimi kwadratowymi odchyleniami chropowatości powierzchni opisywanych struktur z **AZDT** odpowiadających wykonanym ogniwom PSCs, energii HOMO **AZDT** oraz objętości domieszki. Analizując uzyskane wyniki z badań absorpcyjnych struktur z **AZDT** i bez warstwy organicznej oraz biorąc pod uwagę parametry PV stwierdzono, iż zwiększenie zakresu absorpcji struktury nie wpłynęło znacząco na  $J_{\text{sc}}$  testowanych ogniw z **AZDT** w porównaniu do  $J_{\text{sc}}$  urządzenia z samym perowskitem. Z kolei, zestawiając ze sobą RMS badanych struktur i parametry PV dostrzeżono tylko korelację w przypadku porównywania wyników dla **AZDT-2** z **AZDT-5** oraz dla **AZDT-3** z **AZDT-5**, czyli większe wygładzenie (mniejszy RMS)

spowodowało lepszy kontakt międzyfazowy perowskit/związek/Au, co zobrazowały otrzymane PCE dla tych trzech związków. Przy niższym poziomie HOMO dla **AZDT-1** (-5,46 eV) w porównaniu do **AZDT-2** (-5,44 eV) uzyskano niższe  $V_{oc}$  (425,7 mV) przy PCE = 0,59 % ogniwa z **AZDT-1** niż  $V_{oc}$  (759,5 mV) przy PCE = 2,38 % ogniwa z **AZDT-2**. W tym przypadku zależność pomiędzy niższą energią HOMO a wyższym  $V_{oc}$  nie została również spełniona.

Analizując zależność  $V_{Li-TFSI}$  (0,00875 cm<sup>3</sup>; 0,0175 cm<sup>3</sup>; 0,035 cm<sup>3</sup>) a najwyższe  $V_{oc}$  urządzeń z **AZDT** dla danej objętości domieszki zaobserwowano najpierw zmniejszenie  $V_{oc}$  (z 798,0 mV do 759,5 mV), a następnie zwiększenie  $V_{oc}$  (z 759,5 mV do 778,9 mV). Natomiast porównując otrzymane  $V_{oc}$  dla ogniw z związkiem **AZDT** odnotowano wzrost  $V_{oc}$  wraz z wzrostem  $V_{Li-TFSI}$  tylko dla ogniw z **AZDT-4**.



**Rysunek 68.** Obrazy kropli wody na powierzchni a) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**AZDT-2**, (b) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**AZDT-3**, (c) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**AZDT-5**.

W celu dalszej analizy uzyskanych wyników wyznaczono kąt zwilżania dla struktur odpowiadających ogniwom PSCs z warstwą organiczną **AZDT**, które wykazywały najwyższą i najniższą sprawność. Zaobserwowano zależność pomiędzy otrzymaną PCE ogniwa a kątem zwilżania analizowanej struktury. Dla struktury z warstwą związku **AZDT-2** zawierającego bifenyl otrzymano kąt zwilżania  $36^\circ$  przy PCE = 0,42 %, **AZDT-5** bitiofen  $34^\circ$  przy PCE = 0,42 %, a **AZDT-3** strukturę trifenyloaminy  $68^\circ$  przy PCE = 3,64 % (rysunek 68a – 68c). Aplikowanie dodatkowej warstwy **AZDT** zwiększyło kąt zwilżania, a tym samym zmniejszył się charakter hydrofilowy struktury, co pozwoliło na zarejestrowanie wyższych sprawności ogniwa PSC.

Zarejestrowano widma PL dla struktury FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> i FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**AZDT-3**. W przypadku struktury z **AZDT-3** stwierdzono również częściowo wygaszoną emisję perowskitu przez warstwę [249].

### 3.2.6. Podsumowanie

Reasumując, na podstawie wyżej opisanych wyników badań azometin niesymetrycznych **AZT** i symetrycznych **AZDT** zauważono, że:

- ❖ analizowane związki charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną, T<sub>5%</sub> w zakresie od 233 dla **AZT-1** zawierającego podstawnik metylofenylowy do 265 °C dla **AZT-4** podstawnik morfolinowy. T<sub>t</sub> wynosiły powyżej 130 °C dla azometin niesymetrycznych i powyżej 110 °C dla symetrycznych. Azometiny **AZT** i **AZDT** wykazywały właściwości szkieł molekularnych z T<sub>g</sub> wyższym dla związków symetrycznych,
- ❖ wszystkie badane azometiny były elektrochemicznie aktywne, ulegały redukcji i utlenianiu, E<sub>g</sub> mieściła się w zakresie od 1,51 (**AZDT-4**) do 2,44 eV (**AZT-1**). Energia HOMO wynosiła od -5,49 (**AZT-1**) do -5,15 eV (**AZT-4**),
- ❖ zaobserwowano największe batochromowe przesunięcie λ<sub>maks</sub> dla związku **AZT-2** zawierającego -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> przy pierścieniu benzenowym w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Odnotowano solwatochromizm dla azometiny **AZT-5** zawierającej strukturę chinoliny,



- ❖ dla **AZDT-4** zawierającego tieno[3,2-b]tiofen zaobserwowano największe batochromowe przesunięcie  $\lambda_{maks}$  w porównaniu do  $\lambda_{maks}$  pozostałych związków **AZDT** w roztworze, jak i w ciele stałym w postaci warstwy. Nie dostrzeżono wpływu polarności rozpuszczalnika na  $\lambda_{maks}$  dla danej azometiny **AZDT**,
- ❖ związki **AZT** emitowały światło w zakresie od barwy niebieskiej do niebiesko-zielonej w roztworze. Zaobserwowano batochromowe przesunięcie pasma emisji w  $C_2H_3N$  o 22 nm względem pasma emisji w  $CHCl_3$  dla **AZT-4** zawierającego strukturę morfoliny. Odnotowano również emisję ze stanu  $S_2$  do  $S_0$  przy większych energiach dla **AZT-2**, **AZT-3** i **AZT-4** w roztworze chloroformu. Azometiny **AZT** emitowały światło z  $\Phi_{PL}$  poniżej 1,00 % w roztworze. Ponadto, wyższe  $\Phi_{PL}$  zarejestrowano w  $C_2H_3N$  niż  $CHCl_3$ . Nie odnotowano emisji dla azometin niesymetrycznych w warstwie (wyjątek **AZT-2**) i w proszku,
- ❖ **AZDT** emitowały promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie od barwy niebieskiej do barwy pomarańczowej w roztworze. Zastosowanie struktury bitiofenu (**AZDT-5**) spowodowało największe batochromowe przesunięcie  $\lambda_{em}$  w roztworze w porównaniu do pozostałych azometin **AZDT**. Odnotowano również batochromowe przesunięcie pasma emisji w  $C_2H_3N$  względem pasma emisji w  $CHCl_3$  o około 30 nm dla **AZDT-2**, **AZDT-4** i **AZDT-5**. Dla azometiny symetrycznej **AZDT-3** zawierającej strukturę trifenyloaminy zaobserwowano wygaszenie stężeniowe w roztworze chloroformu i acetonitrylu. Azometiny **AZDT** emitowały światło z  $\Phi_{PL}$  poniżej 2,50 % w roztworze. Nie odnotowano emisji dla azometin symetrycznych w warstwie,
- ❖ dla azometin niesymetrycznych najwyższą sprawność (PCE = 1,59 %) otrzymano dla ogniwa PSC z **AZT-4** z podstawnikiem morfolinowym, do czego najprawdopodobniej przyczynił się, m.in. najmniejszy RMS (50 nm) spośród badanych struktur z **AZT** oraz największy kąt zwilżania ( $59^\circ$ ) potwierdzający najmniejszą hydrofilowość związku **AZT**,
- ❖ dla azometin symetrycznych najwyższą sprawność (PCE = 3,64 %) uzyskano dla ogniwa PSC z **AZDT-3** z podstawnikiem trifenyloaminowym,

co najprawdopodobniej wynikało z najwyższego  $J_{sc}$  ( $13,50 \text{ mA/cm}^2$ ) otrzymanego również dla tego ogniwa, na co z kolei prawdopodobnie miało wpływ poszerzenie widma absorpcji w zakresie UV-Vis struktury FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**AZDT-3** odpowiadającej temu urządzeniu. Ponadto, dla powyższej struktury otrzymano RMS 85 nm, zapewniający lepszy kontakt międzyfazowy perowskit/**związek**/Au oraz największy kąt zwilżania ( $68^\circ$ ) potwierdzający najmniejszą hydrofilowość związku **AZDT**,

- ❖ podczas pomiaru charakterystyk I-U ogniw PSCs z warstwą organiczną **AZT** i **AZDT** dla różnego sposobu skanowania w dominującym stopniu zaobserwowano zjawisko histerezy odwróconej.

### 3.3. Oksetany

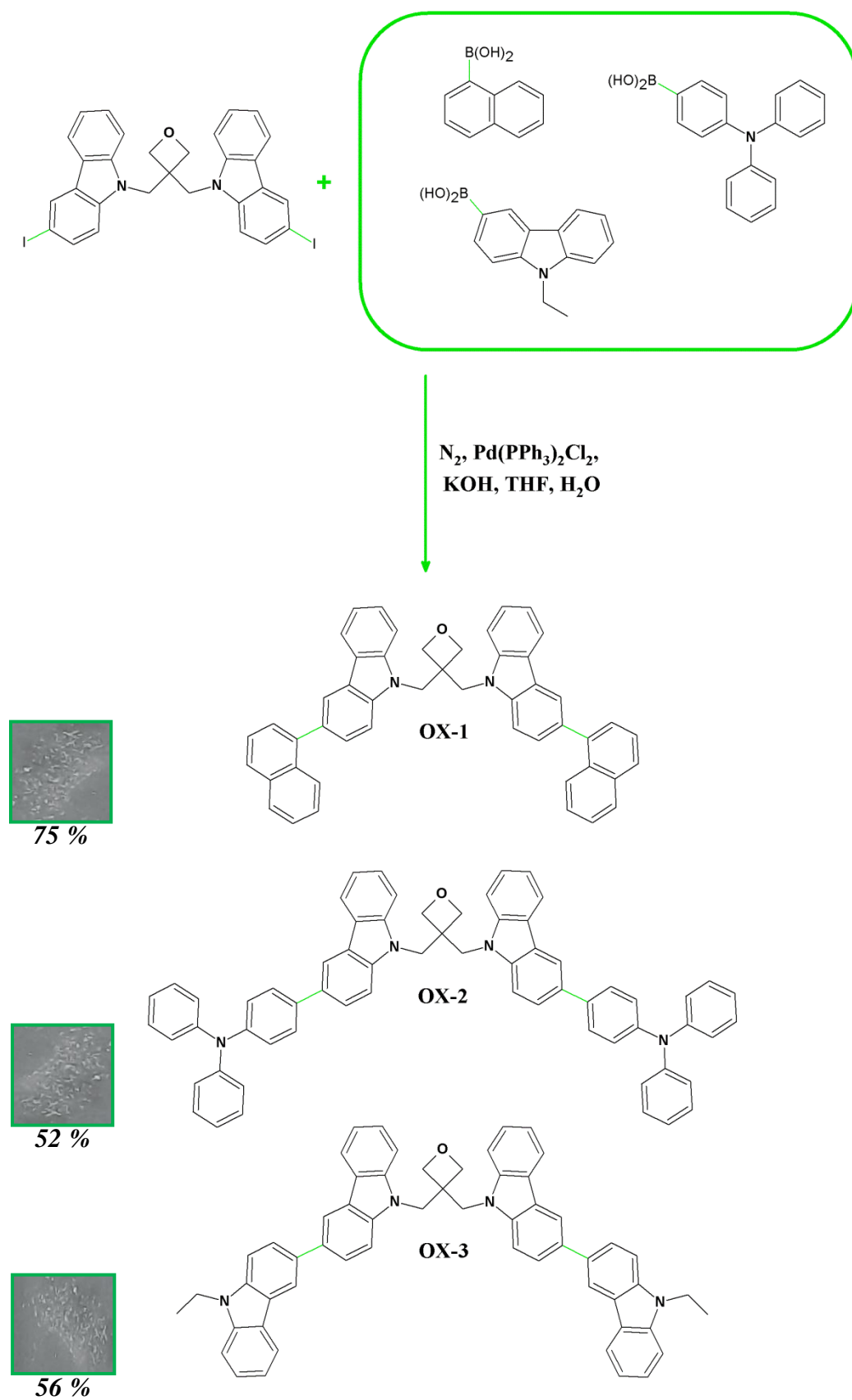
W ramach pracy doktorskiej przebadano również związki małowcząsteczkowe z ugrupowaniem oksetanowym jako potencjalne półprzewodniki typu *p*. Przede wszystkim obecność takiego ugrupowania w cząsteczce poprawia rozpuszczalność tego związku [117]. Oksetany wykazują zdolność do tworzenia jednorodnych warstw, wysoką stabilność termiczną oraz mogą być aplikowane w urządzeniach optoelektronicznych [117-140]. Do struktury **OX** wprowadzono elementy donorowe, m.in. trifenyloaminę i karbazol. Wyniki z przeprowadzonych badań związków **OX** opisano w publikacji [258].

#### 3.3.1. Synteza

Oksetany ze strukturami karbazolu (**OX**) otrzymano w zespole prof. Sauliusa Grigaleviciusa z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki w Kownie w trzyetapowej syntezie. Na pierwszym etapie uzyskano 3-jodo-9H-karbazol w wyniku jodowania Tuckera. Na drugim etapie otrzymano 9,9'-(oksetano-3,3-diylobis(metyleno))bis(3-jodo-9H-karbazol) w reakcji 3,3-bis(chlorometylo)oksetanu z nadmiarem 3-jodo-9H-karbazolu w obecności katalizatora przeniesienia fazowego (TBAHS, w warunkach zasadowych). W końcowym trzecim etapie syntezowano 9,9'-(oksetano-3,3-diylobis(metyleno))bis(3-(naftalen-1-ylo)-9H-karbazol) (**OX-1**), 4,4'-((oksetano-3,3-diylobis(metyleno))bis(9H-karbazol-9,3-diylo))bis(N,N-difenyloanilina) (**OX-2**) i 9,9'-(oksetano-3,3-diylobis(metyleno))bis(2-etylo-9H,9'H-3,3'-bikarbazol) (**OX-3**) w reakcji Suzukiego.

Budowę chemiczną badanych oksetanów oraz ostatni etap otrzymywania związków **OX** przedstawiono na rysunku 69. Struktury chemiczne badanych związków potwierdzono za pomocą  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR, FTIR oraz MS.

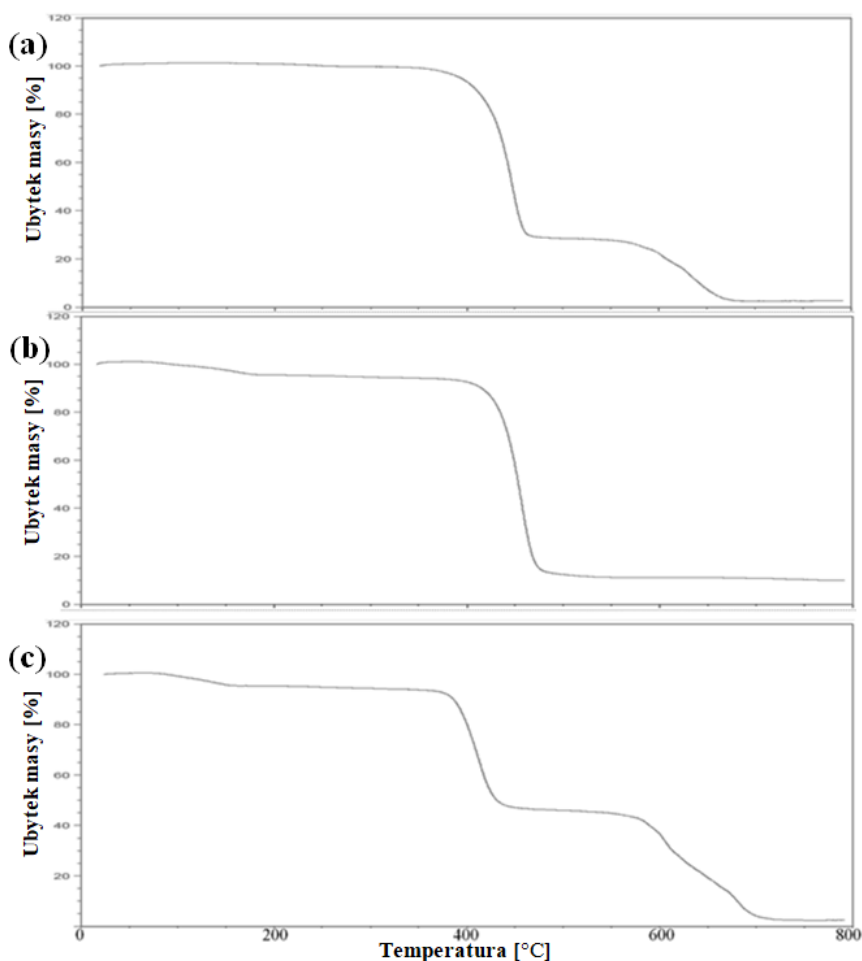
Oksetany **OX** były rozpuszczalne w chloroformie, chlorobenzenie, dichlorometanie, metanolu oraz acetonitrylu.



**Rysunek 69.** Schemat ostatniego etapu otrzymywania oksetanów **OX** wydajnościami reakcji i ze zdjęciami **OX** w formie ciała stałego przy świetle dziennym.

### 3.3.2. Badania właściwości termicznych

Uzyskane wyniki badań właściwości termicznych oksetanów **OX** zebrano w tabeli 29 oraz przedstawiono krzywe termogravimetryczne i wybrane termogramy DSC na rysunku 70 i 71.



**Rysunek 70.** Termogramy TGA oksetanów (a) **OX-1**, (b) **OX-3** i (c) **OX-2**.

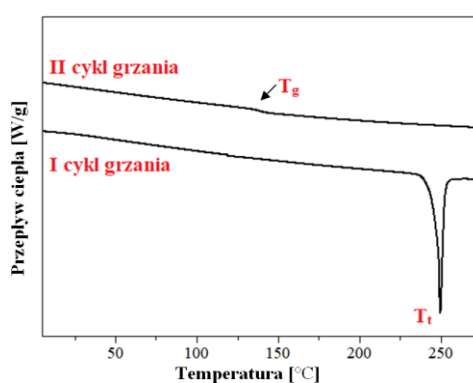
Badane związki **OX** charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną. Oksetany **OX** wykazywały temperaturę 5 % ubytku masy powyżej 360 °C. Najwyższą  $T_{5\%}$  wykazał związek **OX-1** ze strukturą naftalenu (391 °C), a najniższą **OX-2** ze strukturą trifenyloaminy (364 °C) (rysunek 70, tabela 29).

**Tabela 29.** Właściwości termiczne oksetanów (**OX**).

Związek	TGA	DSC			
		I cykl grzania		II cykl grzania	
	$T_{5\%}^a$ [°C]	$T_t^b$ [°C]	$T_g^c$ [°C]	$T_k^c$ [°C]	$T_t^c$ [°C]
<b>OX-1</b>	391	250	142	nw	nw
<b>OX-2</b>	364	nw	145	nw	nw
<b>OX-3</b>	383	nw	162	nw	nw

<sup>a</sup> $T_{5\%}$  – temperatura 5 % ubytku masy. <sup>b</sup> $T_t$  – temperatura topnienia z pierwszego cyklu grzania. <sup>c</sup>Temperatury odczytane z drugiego cyklu grzania:  $T_g$  – temperatura zeszklenia,  $T_k$  – temperatura krystalizacji,  $T_t$  – temperatura topnienia. nw – nie wykryto.

W trakcie pierwszego cyklu grzania na termogramie DSC zaobserwowano endotermę odpowiadającą temperaturze topnienia tylko dla **OX-1** przy 250 °C.



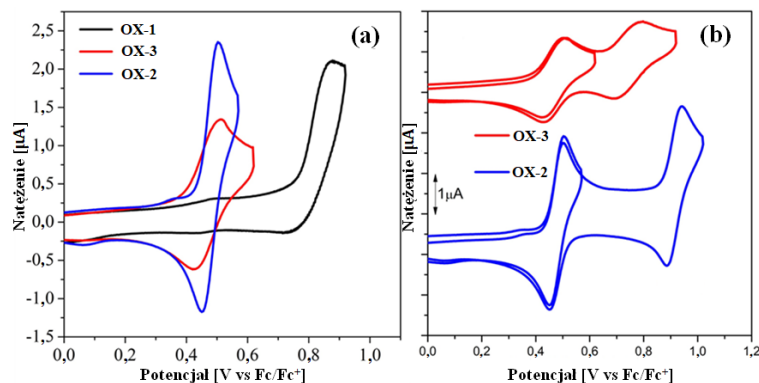
**Rysunek 71.** Termogram DSC **OX-1**.

Na termogramie DSC podczas drugiego cyklu grzania wszystkich trzech oksetanów wykazano temperatury zeszklenia w zakresie od 142 dla **OX-1** zawierającego strukturę naftalenu do 162 °C dla **OX-3** strukturę etylokarbazolu. Nie odnotowano  $T_k$  ani  $T_t$  w trakcie drugiego biegu grzania dla badanych związków (rysunek 71, tabela 29).

Związki **OX-2** i **OX-3** otrzymano bezpośrednio po syntezie jako materiały amorficzne. Okseatny **OX** wykazywały wysokie wartości  $T_g$ , co jest korzystne ze względu na ich potencjał aplikacyjny.

### 3.3.3. Badania właściwości elektrochemicznych

Otrzymane wyniki z badań właściwości elektrochemicznych związków **OX** zebrano w tabeli 30. Woltamogramy procesu utleniania zaprezentowano na rysunku 72.



**Rysunek 72.** Woltamogramy CV procesu utleniania (a) dla związków **OX** oraz (b) pierwszy i drugi pik utleniania dla **OX-3** i **OX-2**.

Wszystkie badane oksetany ulegały procesowi utleniania bez widocznego procesu redukcji w oknie elektrochemicznym użytego rozpuszczalnika (acetonitrylu). Związek **OX-1** z podstawnikiem naftalenowym charakteryzował się nieodwracalnym pierwszym procesem utleniania oraz najwyższym potencjałem spośród analizowanych oksetanów ( $E_{\text{utl(onset)}} = 0,76 \text{ V}$ ). Pozostałe dwa związki **OX-2** i **OX-3** wykazywały *quasi*-odwracalny pierwszy proces utleniania oraz  $E_{\text{utl(onset)}}$  odpowiednio przy 0,38 V i 0,43 V [259]. Pierwszy proces utleniania zachodził najłatwiej dla **OX-2**. Dla **OX-2** i **OX-3** zarejestrowano także drugi *quasi*-odwracalny proces utleniania, który można przypisać tworzeniu dikationu lub utlenianiu kolejnych dwóch podstawników karbazolowych lub trifenyloaminowych (rysunek 72b) [259, 260]. Podjęto próby polimeryzacji oksetanów **OX-2** i **OX-3**, aczkolwiek nie otrzymano zmian natężenia prądu podczas dalszych cykli skanowania. Potencjał jonizacji związków **OX** mieścił się w zakresie od -5,86 (**OX-1**, podstawnik naftalenowy) do -5,48 eV (**OX-2**, struktura trifenyloaminy).

**Tabela 30.** Właściwości elektrochemiczne oksetanów **OX**.

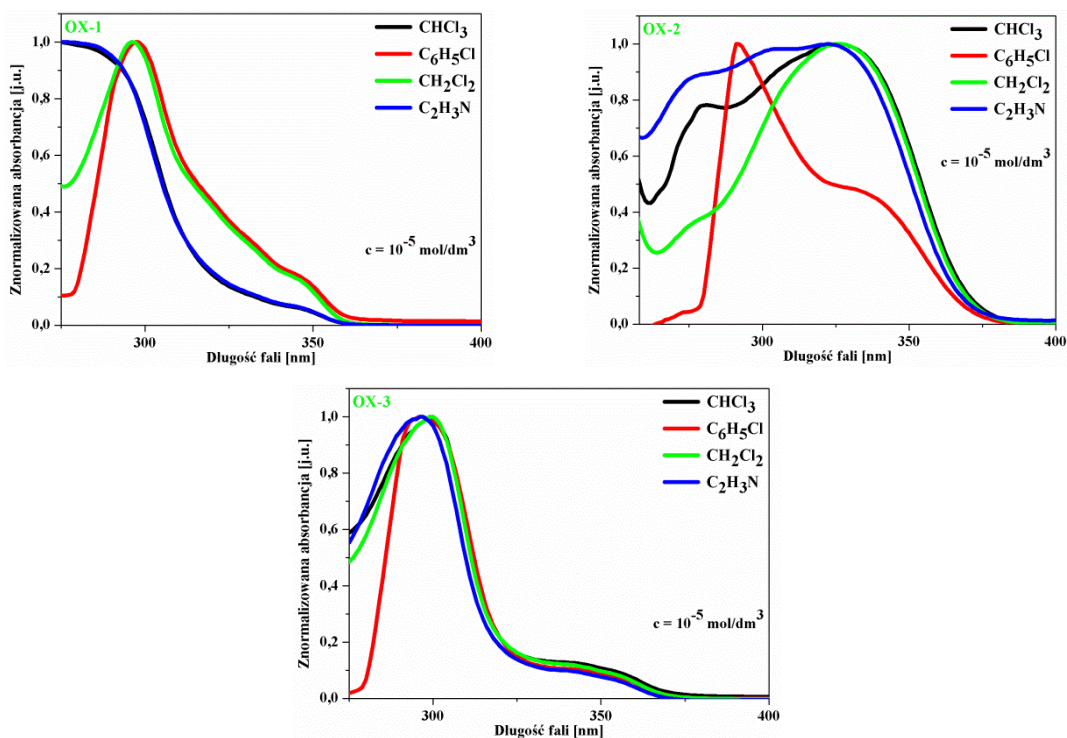
Związek	$E_{\text{utl(onsset)}}$ [V]	EA [eV]	IP [eV]	$E_g^{\text{OPT}}$ [eV]
<b>OX-1</b>	0,76	-2,41	-5,86	3,45
<b>OX-2</b>	0,38	-2,16	-5,48	3,32
<b>OX-3</b>	0,43	-2,28	-5,53	3,25

$IP = -5,1 - E_{\text{utl(onsset)}} \cdot |e^-|$ ,  $E_g^{\text{OPT}} = 1240/\lambda$  (w  $C_2H_3N$ ),  $EA = E_g^{\text{OPT}} - IP$

Celem wyznaczenia powinowactwa elektronowego obliczono optyczną przerwę energetyczną ( $E_g^{\text{OPT}}$ ) na podstawie widma absorpcji w roztworze acetonitrylu dla analizowanych oksetanów **OX**.  $E_g^{\text{OPT}}$  mieściła się w zakresie od 3,25 dla **OX-3** ze strukturą etylokarbazolu do 3,45 eV dla **OX-1** z podstawnikiem naftalenowym (tabela 30).

### 3.3.4. Badania właściwości optycznych w zakresie UV-Vis

Podobnie jak w przypadku wcześniej opisanych związków w niniejszej pracy przeprowadzono badania właściwości optycznych dla **OX** w czterech rozpuszczalnikach o różnej polarności oraz w ciele stałym w postaci cienkich warstw i proszku. Na rysunku 73 i 74 przedstawiono wybrane widma w zakresie UV-Vis analizowanych związków **OX**. W tabeli 31 zebrano uzyskane wyniki.

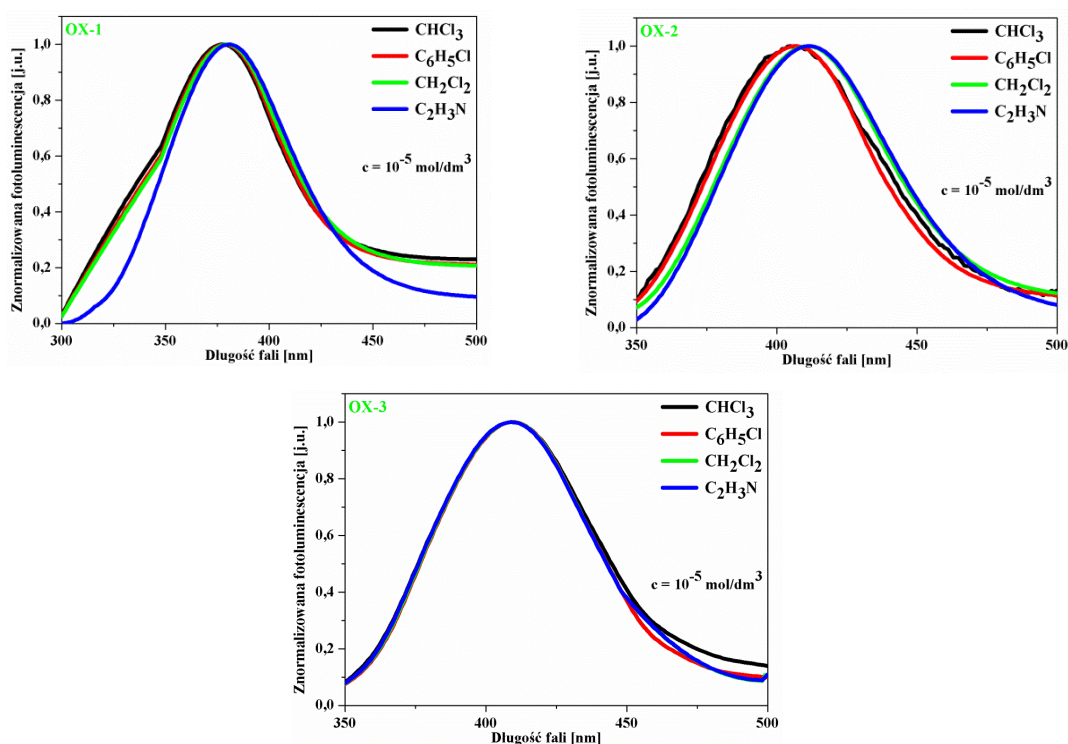
**Rysunek 73.** Widma absorpcji UV-Vis oksetanów **OX** w roztworze o stężeniu wynoszącym  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ .



W przypadku **OX-3** struktura etylokarbazolu przyczyniła się do batochromowego przesunięcia  $\lambda_{\text{maks}}$  w roztworze  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  oraz w warstwie. Analizując poszczególne wartości  $\lambda_{\text{maks}}$  w  $\text{CHCl}_3$  i  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  nie odnotowano zjawiska solwatochromizmu. Dla oksetanu **OX-1** z podstawnikiem naftalenowym zauważono przesunięcia  $\lambda_{\text{maks}}$  o ponad 20 nm w kierunku fal o niższej energii w roztworze  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wobec  $\lambda_{\text{maks}}$  w  $\text{CHCl}_3$  i  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  (rysunek 73, tabela 31).

Dla związku **OX-1** i **OX-3** odnotowano najwyższe molowe współczynniki absorpcji, tj. związki absorbowały najintensywniej w roztworze acetonitrylu (odpowiednio  $\epsilon > 14 \cdot 10^4 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$  i  $\epsilon > 12 \cdot 10^4 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ ), a dla **OX-2** ( $\epsilon > 11 \cdot 10^4 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ ) w roztworze chlorobenzenu.

Zaobserwowano batochromowe przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  w warstwie względem widm absorpcyjnych zarejestrowanych w roztworze, co mogłoby wskazywać na wzrost stopnia uporządkowania molekularnego (tabela 31) [232].



**Rysunek 74.** Widma fotoluminescencji oksetanów **OX** w roztworze o stężeniu wynoszącym  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ .

**Tabela 31.** Właściwości optyczne analizowanych oksetanów **OX**.

Związek	Medium	UV-Vis	PL		$\Delta\nu^b$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{PL}$ [%]	$\tau_{PL}^c$ [ns]	$X^2$	$k_r \cdot 10^{7e}$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_{nr} \cdot 10^{7e}$ [s <sup>-1</sup> ]
		$\lambda_{maks} (\epsilon \cdot 10^4)^a$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]						
<b>OX-1</b>	CHCl <sub>3</sub>	272 <sup>(12,89)</sup> , 296 <sup>(13,4)</sup> , 345 <sup>u(13,00)</sup>	360 <sup>u</sup> , 373	6974	19,00	6,78	0,995	2,80	11, 95	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	297 <sup>(5,0)</sup> , 345 <sup>u(4,78)</sup>	360 <sup>u</sup> , 373	6860	15,45	–	–	–	–	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	296 <sup>(7,3)</sup> , 345 <sup>u(5,98)</sup>	360 <sup>u</sup> , 374	7046	31,90	–	–	–	–	
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	273 <sup>(14,1)</sup> , 345 <sup>u(12,67)</sup>	360 <sup>u</sup> , 380	10314	87,00	4,46	1,005	19,51	2,91	
	Warstwa	351	381	2243	9,00	–	–	–	–	
	Proszek	260, 355 <sup>d</sup>	372 <sup>u</sup> , 397	–	–	–	–	–	–	
<b>OX-2</b>	CHCl <sub>3</sub>	277 <sup>u(6,00)</sup> , 326 <sup>(7,5)</sup>	400	5675	4,30	3,49	1,025	1,23	27,42	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	290 <sup>(11,6)</sup> , 338 <sup>u(10,56)</sup>	400	9483	3,43	–	–	–	–	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	273 <sup>u(4,99)</sup> , 328 <sup>(6,6)</sup>	406	5857	43,00	–	–	–	–	
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	275 <sup>u(6,54)</sup> , 302 <sup>u(8,00)</sup> , 323 <sup>(8,4)</sup>	409	6510	42,80	2,68	0,922	15,97	21,34	
	Warstwa	350	403	3758	7,20	–	–	–	–	
	Proszek	384, 398 <sup>u</sup>	399 <sup>u</sup> , 414	–	–	–	–	–	–	
<b>OX-3</b>	CHCl <sub>3</sub>	300 <sup>(11,8)</sup> , 345 <sup>u(10,00)</sup>	390 <sup>u</sup> , 410	8943	2,10	2,98	0,897	0,70	32,85	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	297 <sup>(11,9)</sup> , 345 <sup>u(10,30)</sup>	390 <sup>u</sup> , 410	9280	1,55	–	–	–	–	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	300 <sup>(11,9)</sup> , 345 <sup>u(10,20)</sup>	390 <sup>u</sup> , 410	8943	23,60	–	–	–	–	
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	295 <sup>(12,6)</sup> , 345 <sup>u(12,00)</sup>	390 <sup>u</sup> , 409	9448	25,50	2,46	0,946	10,37	30,28	
	Warstwa	311 <sup>u</sup> , 360	397 <sup>u</sup> , 419	8288	4,20	–	–	–	–	
	Proszek	261, 299 <sup>u</sup> , 334 <sup>u</sup> , 369 <sup>d</sup>	418	–	–	–	–	–	–	

<sup>a</sup> $\epsilon$  – Molowy współczynnik absorpcji [dm<sup>3</sup>/mol·cm]. <sup>b</sup> – Przesunięcia Stokesa obliczone według równania  $\Delta\nu = (1/\lambda_{obs} - 1/\lambda_{em}) \cdot 10^7$  [cm<sup>-1</sup>]. <sup>c</sup> – Czas życia fluorescencji. <sup>d</sup> – Z widma wzbudzenia. <sup>e</sup> –  $k_r$  jako szybkość zaniku procesów radiacyjnych i  $k_{nr}$  jako szybkość zaniku procesów nieradiacyjnych obliczone według równań:  $k_r = \Phi / \tau$ ;  $k_{nr} = (1 - \Phi) / \tau$ . Steżenie roztworów = 10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>. Warstwa przygotowana z roztworu chloroformu. Podkreślenie wskazuje  $\lambda_{wzb}$ . <sup>u</sup> – Ugięcie.

Oksetany **OX** emitowały światło z zakresu barwy fioletowej w roztworze i w ciele stałym. Porównując otrzymane wartości  $\lambda_{em}$  pomiędzy związkami **OX** zauważono, iż zastosowanie podstawnika naftalenowego w strukturze związku **OX-1** spowodowało hipsochromowe przesunięcie o około 30 nm  $\lambda_{em}$  względem  $\lambda_{em}$  dwóch pozostałych oksetanów **OX** w roztworze i w ciele stałym (rysunek 74, tabela 31).

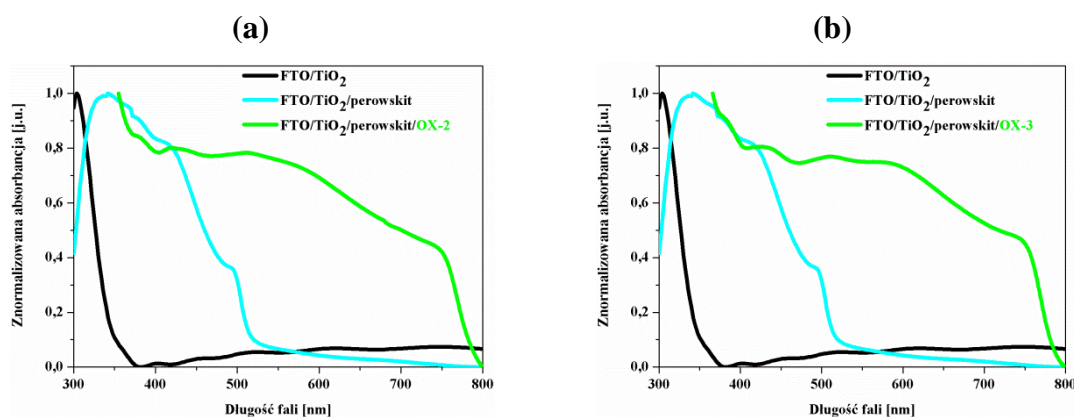
Ponadto, obliczono przesunięcia Stokesa w roztworze i w ciele stałym. Dla **OX-1** i **OX-3** otrzymano największe  $\Delta\nu$  w roztworze acetonitrylu (odpowiednio  $\Delta\nu = 10314$  cm<sup>-1</sup> i  $\Delta\nu = 9448$  cm<sup>-1</sup>), a dla **OX-2** w roztworze chlorobenzenu ( $\Delta\nu = 9483$  cm<sup>-1</sup>). Najmniejsze  $\Delta\nu$  uzyskano w roztworze chlorobenzenu dla **OX-1** ( $\Delta\nu = 6860$  cm<sup>-1</sup>), chloroformu dla **OX-2** ( $\Delta\nu = 5675$  cm<sup>-1</sup>) oraz chloroformu i dichlorometanu dla **OX-3** ( $\Delta\nu = 8943$  cm<sup>-1</sup>). Przesunięcia Stokesa w warstwie wynosiło 2243 cm<sup>-1</sup> dla **OX-1**, 3758 cm<sup>-1</sup> dla **OX-2** i 8288 cm<sup>-1</sup> dla **OX-3** (tabela 31). Zbyt małe  $\Delta\nu$  powodują nakładanie się widm absorpcyjnych i emisyjnych, co zmniejsza intensywności emisji [233].

Wydajność kwantową fotoluminescencji badanych związków zarejestrowano w roztworze oraz w warstwie. W roztworze chloroformu związki **OX** wykazywały  $\Phi_{PL}$  w zakresie od 2,10 (**OX-3**) do 19,00 % (**OX-1**), w chlorobenzenu od 1,55 (**OX-3**) do 15,45 % (**OX-1**), w dichlorometanu od 23,60 (**OX-3**) do 43,00 % (**OX-2**) i w acetonitrylu od 25,50 (**OX-3**) do 87,00 % (**OX-1**) oraz w warstwie od 4,20 (**OX-3**) do 9,00 % (**OX-1**). Zaobserwowano wzrost  $\Phi_{PL}$  wraz ze wzrostem polarności zastosowanego rozpuszczalnika (tabela 31) [261]. Zarejestrowano również czas życia fotoluminescencji **OX** w roztworze  $CHCl_3$  i  $C_2H_3N$ . Dla związków **OX** odnotowano dłuższy  $\tau_{PL}$  w roztworze chloroformu (odpowiednio 6,78 ns dla **OX-1**; 3,49 ns dla **OX-2**; 2,98 ns dla **OX-3**) niż  $\tau_{PL}$  w roztworze acetonitrylu (4,46 ns dla **OX-1**; 2,68 ns dla **OX-2**; 2,46 ns dla **OX-3**). Na podstawie  $\Phi_{PL}$  i  $\tau_{PL}$  obliczono szybkość zaniku procesów radiacyjnych ( $k_r$ ) oraz szybkość zaniku procesów nieradiacyjnych ( $k_{nr}$ ) w roztworze  $CHCl_3$  i  $C_2H_3N$ , wskazując na dominujący udział procesów nieradiacyjnych (tabela 31).

### 3.3.5. Zastosowanie oksetanów w perowskitowych ogniwach słonecznych

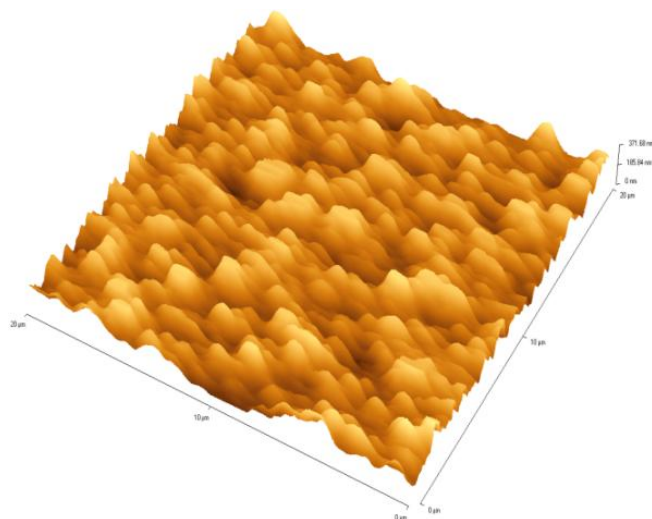
Analizowane oksetany **OX** przetestowano w ogniwach PSCs o budowie FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**OX**/Au, takiej samej jak dla wcześniej opisanych związków w ramach niniejszej pracy (3.1.5.2. i 3.2.5.). W ogniwach nieorganiczno-organicznych badano zdolność związków **OX** do transportu ładunków dodatnich.

Dla struktur FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**OX** wykonano badania absorpcyjne w zakresie UV-Vis, analizowano powierzchnię za pomocą AFM oraz energie HOMO i LUMO **OX** (rysunek 75 – 77).



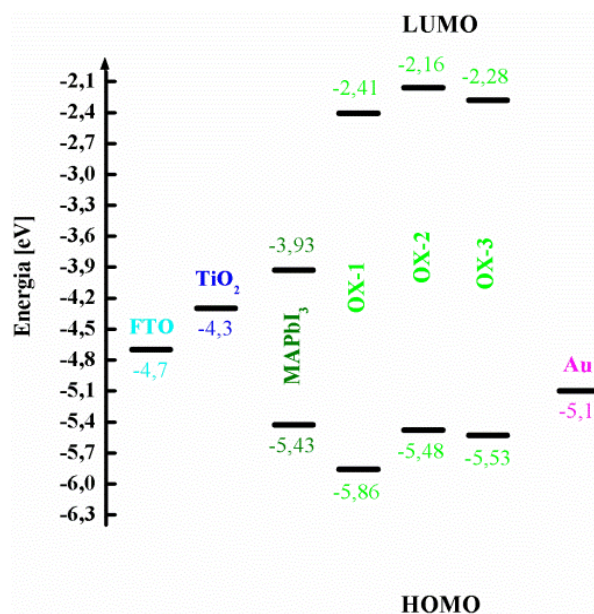
**Rysunek 75.** Widma absorpcji UV-Vis (a) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**OX-2** i (b) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**OX-3**.

Dla wszystkich badanych struktur z **OX** zauważono poszerzenie widma absorpcyjnego w porównaniu do widma struktury bez warstwy organicznej, co pozwoliło przypuszczać, iż każda warstwa z związku **OX** przyczyni się do poprawy  $J_{sc}$ , a tym samym również do poprawy PCE przygotowanych ogniw z **OX** (rysunek 75).



**Rysunek 76.** Obraz AFM FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**OX-2**.

Dla struktury z warstwą związku **OX-2** zawierającego trifenyloaminę otrzymano RMS 55 nm, a dla **OX-3** z etylokarbazolem 40 nm (rysunek 76). Dostrzeżono również znaczne zmniejszenie chropowatości powierzchni (o ponad 100 nm) dla wszystkich struktur, w których zastosowano warstwę organiczną w porównaniu do badanej struktury bez dodatkowej warstwy. Analizując RMS przypuszczano, iż dla ogniwa z warstwą związku **OX-3** uzyska się wyższą sprawność w wyniku zapewnienia lepszego kontaktu międzyfazowego perowskit/**związek**/Au w porównaniu do pozostałych ogniw PSCs z **OX**. Ponadto, dla badanych struktur określono grubość warstwy organicznej **OX**, która wynosiła 300 – 400 nm.



**Rysunek 77.** Diagram energetyczny elementów ogniwa FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/OX/Au wraz z pracą wyjścia zastosowanej elektrody i przeciwelektrody.

Na rysunku 77 przedstawiono diagram energetyczny elementów ogniwa PSC z oksetanami. Poziomy energii HOMO OX są niższe niż VB perowskitu (-5,43 eV), co pozwoliłoby przypuszczać, że otrzyma się niższą ekstrakcję dziur. Energie LUMO OX są wyższe niż CB perowskitu (-3,93 eV). Analizując uzyskane energie HOMO badanych oksetanów przypuszczano, iż  $V_{oc}$  dla urządzeń z OX-2 i OX-3 będzie wyższe niż dla ogniwa z OX-1.

W tabeli 32, 33 i 34 zaprezentowano otrzymane wyniki parametrów PV wykonanych ogniw PSCs z warstwą organiczną OX. Zdecydowano się na domieszkowanie warstwy organicznej OX roztworem Li-TFSI o objętości równej 0,00875 cm<sup>3</sup>; 0,0175 cm<sup>3</sup> i 0,035 cm<sup>3</sup>. Wraz ze wzrostem domieszki  $V_{Li-TFSI}$  spodziewano się wzrostu  $V_{oc}$  przygotowanych ogniw [93, 257]. Rejestrując charakterystyki I-U przy różnym sposobie skanowania stwierdzono zjawisko histerezy odwróconej.

**Tabela 32.** Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/warstwa org./Au) zawierających warstwę **OX** z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,00875 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Au).

Warstwa organiczna	$J_{\text{sc}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{\text{oc}}$ [mV]	FF [-]	PCE [%]
–				
Forward	8,71 ± 0,16	362,1 ± 72,6	0,28 ± 0,00	1,01 ± 0,24
Backward	7,58 ± 2,67	355,4 ± 173,5	0,23 ± 0,04	0,72 ± 0,48
<b>OX-1</b>				
Forward	10,59 ± 1,21	509,6 ± 6,2	0,27 ± 0,01	1,46 ± 0,09
Backward	8,81 ± 0,30	475,9 ± 22,4	0,25 ± 0,01	1,07 ± 0,06
<b>OX-2</b>				
Forward	13,40 ± 0,41	382,2 ± 16,3	0,26 ± 0,00	1,35 ± 0,01
Backward	11,48 ± 0,58	349,3 ± 0,92	0,21 ± 0,00	0,85 ± 0,03
<b>OX-3</b>				
Forward	5,50 ± 0,11	446,7 ± 10,2	0,26 ± 0,01	0,72 ± 0,04
Backward	4,51 ± 1,24	428,4 ± 15,5	0,25 ± 0,01	0,54 ± 0,11

Dla  $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,00875 \text{ cm}^3$  najwyższą PCE (1,53 %) oraz najwyższe  $V_{\text{oc}}$  (514,3 mV) otrzymano dla ogniwa PSC z **OX-1** z podstawnikiem naftalenowym. Z kolei, najwyższy  $J_{\text{sc}}$  (13,43 mA/cm<sup>2</sup>) przy PCE = 1,36 % uzyskano dla urządzenia z **OX-2** zawierającym strukturę trifenyloaminy. Dla wszystkich ogniw z **OX** FF wynosił 0,26 (tabela 32).

**Tabela 33.** Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/warstwa org./Au) zawierających warstwę **OX** z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,0175 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Au).

Warstwa organiczna	$J_{\text{sc}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{\text{oc}}$ [mV]	FF [-]	PCE [%]
–				
Forward	8,71 ± 0,16	362,1 ± 72,6	0,28 ± 0,00	1,01 ± 0,24
Backward	7,58 ± 2,67	355,4 ± 173,5	0,23 ± 0,04	0,72 ± 0,48
<b>OX-1</b>				
Forward	12,43 ± 1,43	527,4 ± 16,1	0,25 ± 0,02	1,65 ± 0,33
Backward	10,10 ± 0,26	522,9 ± 31,8	0,23 ± 0,01	1,25 ± 0,07
<b>OX-2</b>				
Forward	10,22 ± 1,83	661,8 ± 33,86	0,25 ± 0,00	1,72 ± 0,27
Backward	9,43 ± 0,39	714,7 ± 27,63	0,26 ± 0,01	1,79 ± 0,11
<b>OX-3</b>				
Forward	4,09 ± 2,25	472,5 ± 14,6	0,27 ± 0,16	0,57 ± 0,09
Backward	2,38 ± 0,24	475,2 ± 9,1	0,22 ± 0,01	0,28 ± 0,04

Dla  $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,0175 \text{ cm}^3$  najwyższą PCE (1,88 %) oraz najwyższe  $V_{\text{oc}}$  (628,8 mV) otrzymano dla urządzenia z **OX-2**. Natomiast najwyższy  $J_{\text{sc}}$  (13,13 mA/cm<sup>2</sup>) oraz najwyższy FF (0,26) przy PCE = 1,86 % uzyskano dla ogniwa z **OX-1** (tabela 33).

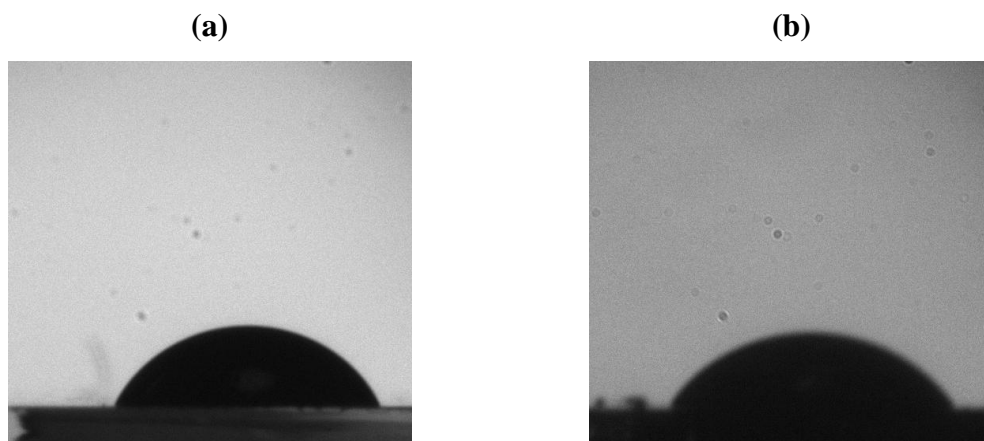
**Tabela 34.** Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/warstwa org./Au) zawierających warstwę **OX** z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,035 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Au).

Warstwa organiczna	$J_{\text{sc}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{\text{oc}}$ [mV]	FF [-]	PCE [%]
-				
Forward	8,71 ± 0,16	362,1 ± 72,6	0,28 ± 0,00	1,01 ± 0,24
Backward	7,58 ± 2,67	355,4 ± 173,5	0,23 ± 0,04	0,72 ± 0,48
<b>OX-1</b>				
Forward	12,14 ± 1,06	561,4 ± 32,70	0,25 ± 0,01	1,70 ± 0,11
Backward	9,29 ± 0,90	514,0 ± 12,44	0,23 ± 0,01	1,10 ± 0,09
<b>OX-2</b>				
Forward	17,01 ± 0,16	754,7 ± 3,37	0,22 ± 0,01	2,91 ± 0,04
Backward	17,26 ± 0,84	752,0 ± 12,09	0,21 ± 0,00	2,74 ± 0,18
<b>OX-3</b>				
Forward	4,20 ± 1,87	487,0 ± 8,6	0,24 ± 0,01	0,57 ± 0,29
Backward	2,85 ± 0,98	482,6 ± 10,5	0,23 ± 0,00	0,37 ± 0,14

Dla  $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,035 \text{ cm}^3$  najwyższą PCE (2,94 %), najwyższy  $J_{\text{sc}}$  (17,03 mA/cm<sup>2</sup>) oraz najwyższe  $V_{\text{oc}}$  (757,5 mV) otrzymano dla ogniwa z **OX-2**. Z kolei, najwyższy FF (0,25) uzyskano dla urządzenia z **OX-1** i **OX-3** z strukturą etylokarbazolu (tabela 34).

W następnym kroku zweryfikowano zgodność uzyskanych parametrów PV z wcześniej opisywanymi założeniami dotyczącymi widm absorpcyjnych w zakresie UV-Vis, średnimi kwadratowymi odchyleniami chropowatości powierzchni badanych struktur z **OX** odpowiadających przygotowanym ogniwom PSCs oraz energii HOMO **OX** oraz objętości domieszki. Tylko w przypadku ogniw PSCs z **OX-1** i **OX-2** można przypuszczać, że obecność warstwy organicznej spowodowała podwyższenie  $J_{\text{sc}}$  w wyniku zwiększenia zakresu absorpcji badanej struktury. Natomiast porównując ze sobą RMS analizowanych struktur i otrzymane PCE dla ogniw PSCs z **OX** można zauważyć brak korelacji pomiędzy wygładzeniem powierzchni układu a uzyskaną PCE. Przy niższym poziomie HOMO dla **OX-3** (-5,53 eV) w porównaniu do poziomu **OX-2** (-5,48 eV) otrzymano niższe  $V_{\text{oc}}$  (464,3 mV) przy PCE = 0,60 % ogniwa z **OX-3** niż  $V_{\text{oc}}$  (628,8 mV) przy PCE = 1,88 % ogniwa z **OX-2**. Tym razem również zależność pomiędzy niższą energią HOMO a wyższym  $V_{\text{oc}}$  nie została spełniona.

Porównując  $V_{\text{Li-TFSI}}$  (0,00875 cm<sup>3</sup>; 0,0175 cm<sup>3</sup>; 0,035 cm<sup>3</sup>) a najwyższe  $V_{\text{oc}}$  urządzeń z **OX** dla danej objętości domieszki dostrzeżono zwiększenie  $V_{\text{oc}}$  (514,3 mV; 628,8 mV; 757,5 mV) wraz ze wzrostem  $V_{\text{Li-TFSI}}$ . Analizując otrzymane  $V_{\text{oc}}$  dla urządzenia z danym związkem **OX** zaobserwowano wzrost  $V_{\text{oc}}$  wraz ze wzrostem  $V_{\text{Li-TFSI}}$  dla każdego **OX**.



**Rysunek 78.** Obrazy kropli wody na powierzchni (a) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**OX-2**, (b) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**OX-3**.

Celem dalszej analizy otrzymanych wyników wyznaczono kąt zwilżania struktur z oksetanami **OX**. Dla tej serii związków także odnotowano zależność pomiędzy uzyskaną PCE ogniwa PSC a wartością kąta zwilżania badanej struktury. Dla struktury z warstwą organiczną związku **OX-2** zawierającego strukturę trifenyloaminy kąt zwilżania wynosił 63° przy PCE = 2,94 %, a dla struktury z **OX-3** 56° przy PCE = 0,60 %. Zastosowanie dodatkowej warstwy organicznej związku **OX** zwiększyło kąt zwilżania, a tym samym zmniejszył się charakter hydrofilowy struktury, co pozwoliło na zarejestrowanie wyższych sprawności ogniwa PSC.

Ponadto, zarejestrowano widma PL dla struktury FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> i FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**OX-2**. Odnotowano również częściowo wygaszoną intensywność emisji perowskitu przez **OX-2**. Jak już wcześniej wspomniano, mogłoby to wskazywać na mało wydajny proces ekstrakcji ładunków, co z kolei prowadzić do uzyskania niskich sprawności ogniwa [249].



### 3.3.6. Podsumowanie

Podsumowując, na podstawie wyżej przedstawionych wyników badań oksetanów **OX** stwierdzono, że:

- ❖ badane związki charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną —  $T_{5\%}$  w zakresie od 364 dla **OX-2** zawierającego strukturę tryfenyloaminy do 391 °C dla **OX-1** z podstawnikiem naftalenowym. Wykazywały wysokie  $T_g$  — od 142 dla **OX-1** do 162 °C dla **OX-3** zawierającego etylokarbazol,
- ❖ wszystkie badane związki **OX** ulegały procesowi utleniania, a nie redukcji.  $E_g^{OPT}$  mieściła się w zakresie od 3,25 (**OX-3**) do 3,45 eV (**OX-1**). Energia poziomu HOMO wynosiła od -5,86 (**OX-1**) do -5,48 eV (**OX-2**),
- ❖ dla **OX-1** zawierającego podstawnik naftalenowy zauważono batochromowe przesunięcie  $\lambda_{maks}$  o ponad 20 nm w roztworze  $C_6H_5Cl$  i  $CH_2Cl_2$  wobec  $\lambda_{maks}$  w  $CHCl_3$  i  $C_2H_3N$ . Dla oksetanów **OX** nie odnotowano zjawiska solwatochromizmu w  $CHCl_3$  i  $C_2H_3N$ ,
- ❖ związki **OX** emitowały światło z zakresu barwy fioletowej w roztworze i w ciele stałym (w warstwie i proszku). Zastosowanie podstawnika naftalenowego w strukturze związku **OX-1** spowodowało hipsochromowe przesunięcie  $\lambda_{em}$  o około 30 nm względem  $\lambda_{em}$  dwóch pozostałych oksetanów **OX** w roztworze i w ciele stałym. Zarejestrowano  $\Phi_{PL}$  w zakresie od 1,55 (**OX-3**) do 87,00 % (**OX-1**) w roztworze oraz od 4,20 (**OX-3**) do 9,00 % (**OX-1**) w ciele stałym w postaci warstwy. Ponadto, zaobserwowano wzrost  $\Phi_{PL}$  wraz ze wzrostem polarności zastosowanego rozpuszczalnika. Dla **OX** odnotowano dłuższy  $\tau_{PL}$  w roztworze chloroformu niż  $\tau_{PL}$  w roztworze acetonitrylu,
- ❖ najwyższą sprawność (PCE = 2,94 %) otrzymano dla ogniwa PSC z **OX-2** z podstawnikiem tryfenyloaminowym, co najprawdopodobniej wynikało z najwyższego  $J_{sc}$  (17,03 mA/cm<sup>2</sup>) oraz najwyższego  $V_{oc}$  (757,5 mV) uzyskanego również dla tego ogniwa, na co z kolei prawdopodobnie miało wpływ poszerzenie widma absorpcji w zakresie UV-Vis struktury FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**OX-2** odpowiadającej temu urządzeniu. Ponadto, dla powyższej struktury otrzymano największy kąt zwilżania (63°) potwierdzający najmniejszą hydrofilowość związku **OX**,

- ❖ podczas pomiaru charakterystyk I-U ogniw PSCs z warstwą organiczną **OX** dla różnego sposobu skanowania zaobserwowano w dominującym stopniu zjawisko histerezy odwróconej.

### 3.4. Pochodne fluorenu i karbazolu

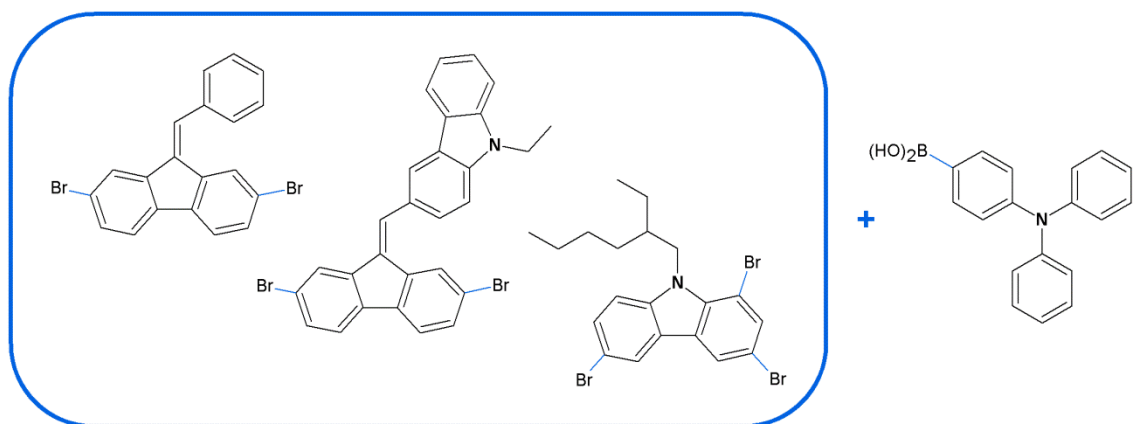
W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej przebadano również pochodne fluorenu (**FL-1** i **FL2**) i karbazolu (**KA-1**). Związki zawierające strukturę karbazolu i fluorenu cechują się dobrą stabilnością termiczną, dobrą rozpuszczalnością oraz zdolnością do transportu ładunków dodatnich [141-175]. Do analizowanych pochodnych **FL** i **KA** dodano strukturę trifenyloaminy w celu poprawienia zdolności do transportu dziur. Wyniki z przeprowadzonych badań związków **FL** i **KA** opisano w publikacjach [262, 263].

#### 3.4.1. Synteza

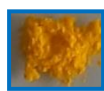
Pochodne fluorenu (**FL**) i karbazolu (**KA**) syntezowano w zespole prof. Sauliusa Grigaleviciusa. Związki **FL** uzyskano w dwóch etapach, tj. w pierwszym etapie otrzymano 9-benzylideno-2,7-dibromo-9H-fluoren oraz 3-((2,7-dibromo-9H-fluoren-9-ylideno)metylo)-9-etylo-9H-karbazol. W drugim etapie wykorzystano syntezowane materiały z pierwszego etapu i kwas [4-(difeniloamino)fenylo]boronowy w reakcji Suzukiego. Otrzymano 4,4'-(9-benzylideno-9H-fluoreno-2,7-diylo)bis(N,N-difeniloanilina) (**FL-1**) i 4,4'-(9-((9-etylo-9H-karbazol-3-ilo)metyleno)-9H-fluoreno-2,7-diylo)bis(N,N-difeniloanilina) (**FL-2**). Pochodną karbazolu (**KA-1**) uzyskano również w dwóch etapach. W pierwszym etapie 9H-karbazol przekształcono w 1,3,6-tribromo-9H-karbazol w reakcji bromowania. Następnie 1,3,6-tribromo-9H-karbazol poddano reakcji Suzukiego z kwasem [4-(difeniloamino)fenylo]boronowym. Otrzymano 4,4',4''-(9-(2-etyloheksylo)-9H-karbazol-1,3,6-triylo)tris(N,N-difeniloanilina) (**KA-1**).

Budowę chemiczną i schemat ostatniego etapu otrzymywania badanych związków **FL** i **KA** zaprezentowano na rysunku 79. Strukturę chemiczną badanych związków potwierdzono z wykorzystaniem  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR, FTIR oraz MS.

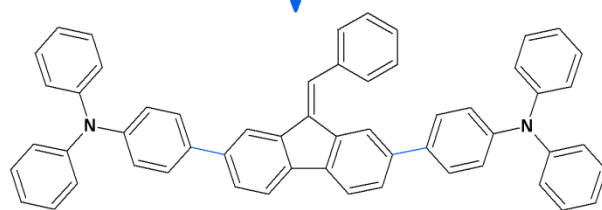
Pochodne fluorenu (**FL**) i karbazolu (**KA**) były rozpuszczalne w chloroformie, chlorobenzenie, dichlorometanie, metanolu oraz acetonitrylu.



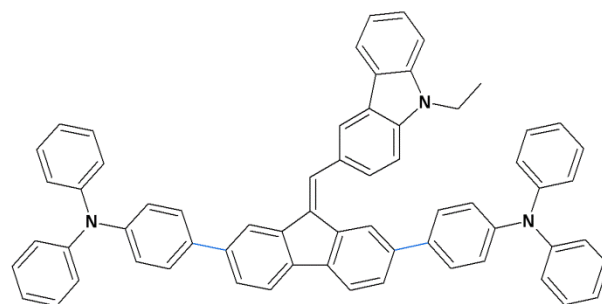
$N_2$ ,  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ ,  $KOH$ ,  
THF,  $H_2O$



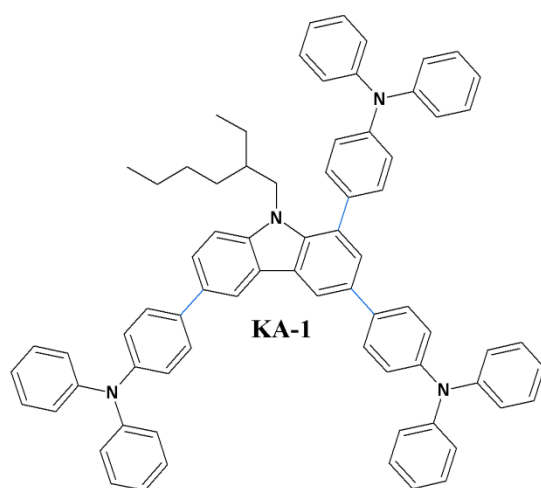
67 %



61 %



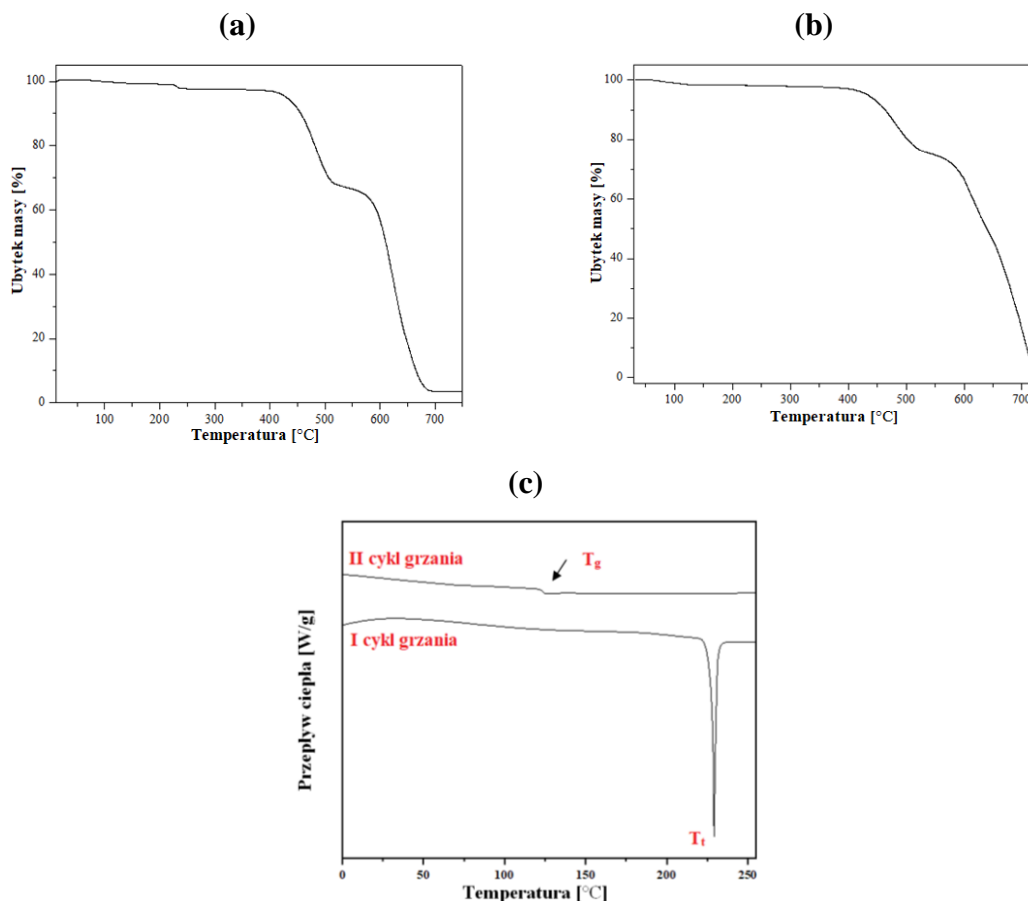
66 %



**Rysunek 79.** Schemat ostatniego etapu otrzymywania pochodnych fluorenu (**FL**) i karbazolu (**KA**) wydajnościami reakcji i ze zdjęciami w formie ciała stałego przy świetle dziennym.

### 3.4.2. Badania właściwości termicznych

Wyniki badań właściwości termicznych dla analizowanych związków **FL** i **KA** przedstawiono w tabeli 35. Wybrane krzywe termogravimetryczne i termogramy DSC zaprezentowano na rysunku 80.



**Rysunek 80.** Termogramy TGA (a) **FL-1** i (b) **FL-2** oraz (d) DSC **FL-1**.

Dla pochodnych fluorenu i karbazolu odnotowano temperatury 5 % ubytku masy powyżej 350 °C, czyli badane związki **FL** i **KA** charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną. Najwyższą  $T_{5\%}$  zarejestrowano dla związku **FL-2** w pozycji 9 dołączona struktura etylokarbazolu (432 °C), a najniższą dla **KA-1** zawierającego jako rdzeń karbazol (356 °C).

**Tabela 35.** Właściwości termiczne pochodnych fluorenu (**FL**) i karbazolu (**KA**).

Związek	TGA	DSC			
		I cykl grzania		II cykl grzania	
	T <sub>5%</sub> <sup>a</sup> [°C]	T <sub>t</sub> <sup>b</sup> [°C]	T <sub>g</sub> <sup>c</sup> [°C]	T <sub>k</sub> <sup>c</sup> [°C]	T <sub>t</sub> <sup>c</sup> [°C]
<b>FL-1</b>	413	229	125	nw	nw
<b>FL-2</b>	432	nw	133	nw	nw
<b>KA-1</b>	356	212	123	nw	212

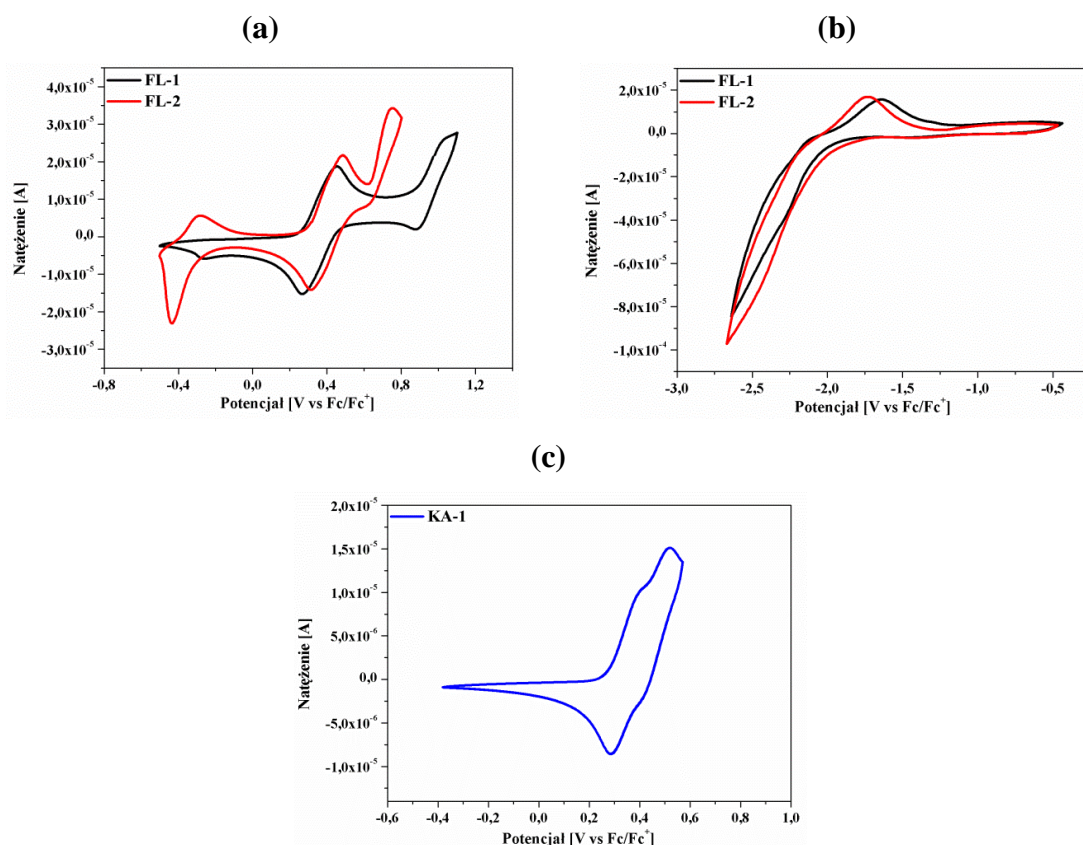
<sup>a</sup>T<sub>5%</sub> – temperatura 5 % ubytku masy. <sup>b</sup>T<sub>t</sub> – temperatura topnienia z pierwszego cyklu grzania. <sup>c</sup>Temperatury odczytane z drugiego cyklu grzania: T<sub>g</sub> – temperatura zeszklenia, T<sub>k</sub> – temperatura krystalizacji, T<sub>t</sub> – temperatura topnienia. nw – nie wykryto. nb – nie badano.

Temperatury topnienia związku **FL-2** nie zaobserwowano podczas pierwszego cyklu grzania. T<sub>t</sub> dla pozostałych związków (**FL-1** i **KA-1**) zarejestrowano odpowiednio przy 229 °C i 212 °C. W drugim cyklu grzania wszystkie związki z badanej grupy wykazywały temperatury zeszklenia. Najwyższą T<sub>g</sub> odnotowano dla **FL-2** (133 °C), a najniższą dla **KA-1** (123 °C). W trakcie drugiego cyklu grzania zarejestrowano temperaturę topnienia tylko dla związku **KA-1** (212 °C) (rysunek 80, tabela 35).

### 3.4.3. Badania właściwości elektrochemicznych

Otrzymane woltamogramy CV reakcji redoks pochodnych fluorenu (**FL**) i karbazolu (**KA**) w roztworze C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N przedstawiono na rysunku 81. Wyniki z przeprowadzonych badań właściwości elektrochemicznych zebrano w tabeli 36.

Dla związków **FL** zaobserwowano nieodwracalne procesy utleniania i redukcji. Zastosowanie struktury etylokarbazolu w pozycji 9 (**FL-2**) ułatwiło proces redukcji związku w porównaniu ze związkiem **FL-1** (podstawnik fenyłowy połączony =CH– z fluorenem). Pierwszy oraz drugi proces utleniania można przypisać tworzeniu się kationu (TPA → TPA<sup>+</sup>) oraz dikationu na podstawniku trifenyloaminowym [262]. Podczas rejestrowania odpowiedzi prądu katodowego w zakresie potencjału -0,50 – 1,00 V vs Fc/Fc<sup>+</sup> odnotowano piki katodowe przy -0,27 V (**FL-1**) oraz -0,44 V (**FL-2**) (rysunek 81a).



**Rysunek 81.** Woltamogramy CV (a) procesu utleniania związków **FL**, (b) procesu redukcji związków **FL** oraz (c) procesu utleniania związku **KA-1**.

Powyższe zachowanie dla podobnych strukturalnie związków zaobserwowały również inne grupy badawcze [264]. Obecność piku katodowego przy niskim potencjale może wynikać z procesu wyładowania utworzonego wcześniej dimeru [262]. Podstawnik tryfenyloaminowy w wyniku procesu utleniania może ulegać dimeryzacji z utworzeniem N,N,N',N'-tetrakis(fenylo)benzydyny, a następnie polimeryzować [255]. W ramach badań podjęto próbę polimeryzacji elektrochemicznej związków **FL**, gdzie tylko w przypadku **FL-2** otrzymano narastającą odpowiedź prądową procesów anodowych i katodowych podczas wielokrotnych skanów [265, 266].

**Tabela 36.** Właściwości elektrochemiczne pochodnych fluorenu (**FL**) i karbazolu (**KA**).

Związek	$E_{\text{red(onset)}}$ [V]	$E_{\text{utl(onset)}}$ [V]	EA [eV]	IP [eV]	$E_g$ [eV]
<b>FL-1</b>	-1,99	0,27	-3,11	-5,37	2,26
<b>FL-2</b>	-1,90	0,25	-3,20	-5,35	2,15
<b>KA-1</b>	–	0,25	-1,47	-5,35	3,88 <sup>a</sup>

IP =  $-5,1 - E_{\text{utl(onset)}} \cdot |e^-|$ , EA =  $-5,1 - E_{\text{red(onset)}} \cdot |e^-|$ ,  $E_g = E_{\text{utl(onset)}} - E_{\text{red(onset)}}$ .  
<sup>a</sup> $E_g^{\text{OPT}} = 1240/\lambda$  (w  $C_2H_3N$ ), EA =  $E_g^{\text{OPT}} - \text{IP}$ .

W przypadku **KA-1** zarejestrowano cztery procesy utleniania, które można również przypisać procesowi utleniania trifenyloaminy [255, 263]. Nie zaobserwowano procesu redukcji w zakresie ujemnych potencjałów dla związku **KA-1**. Związek nie ulegał elektropolimeryzacji.

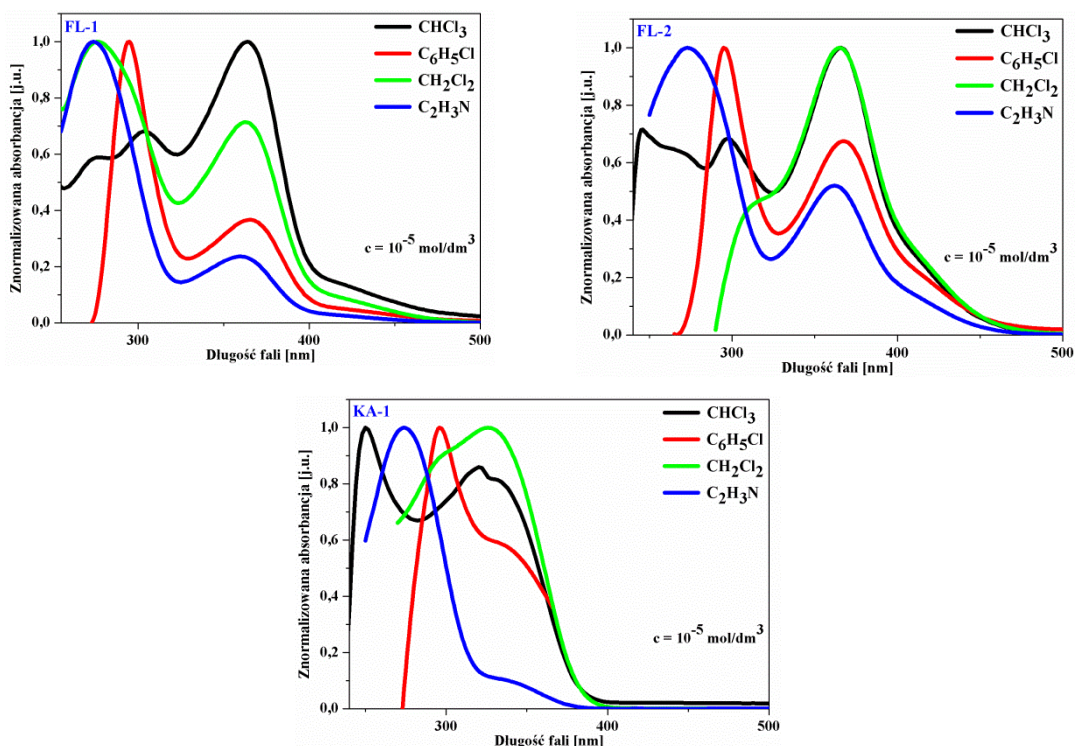
Otrzymano zbliżone potencjały jonizacji dla **FL** i **KA**.  $E_g$  mieściła się w zakresie od 2,15 dla **FL-2** zawierającego etylokarbazol do 2,26 eV dla **FL-1** podstawnik fenylowy oraz obliczono  $E_g^{\text{OPT}}$  równą 3,88 eV dla **KA-1** (tabela 36).

#### 3.4.4. Badania właściwości optycznych w zakresie UV-Vis

Badania fotofizyczne właściwości optycznych **FL** i **KA** podobnie jak wcześniej opisywanych związków przeprowadzono w czterech rozpuszczalnikach o różnej polarności oraz w ciele stałym w postaci cienkiej warstwy i proszku. Otrzymane wyniki zebrano w tabeli 37 oraz przedstawiono za pomocą wybranych widm w zakresie UV-Vis na rysunku 82 – 84.

Wprowadzenie do struktury związku **FL-2** etylokarbazolu w pozycji 9 spowodowało hipsochromowe przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  w roztworze  $CHCl_3$  i w warstwie oraz batochromowe przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  w roztworze  $CH_2Cl_2$ . Nie odnotowano znaczących różnic położenia  $\lambda_{\text{maks}}$  dla **FL** w roztworze  $C_6H_5Cl$ ,  $C_2H_3N$  oraz w proszku (rysunek 82, tabela 37).





**Rysunek 82.** Widma absorpcji UV-Vis pochodnych fluorenu **FL** i karbazolu **KA** w roztworze o stężeniu wynoszącym  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Zastosowanie łącznika 1,2-etenodiylowego dla związków **FL** spowodowało przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  w kierunku fal o niższej energii [154, 155]. Dla **KA-1** dostrzeżono także batochromowe przesunięcie pasma absorpcji w  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  względem pasma absorpcji w  $\text{CHCl}_3$ , czyli solwatochromizm.

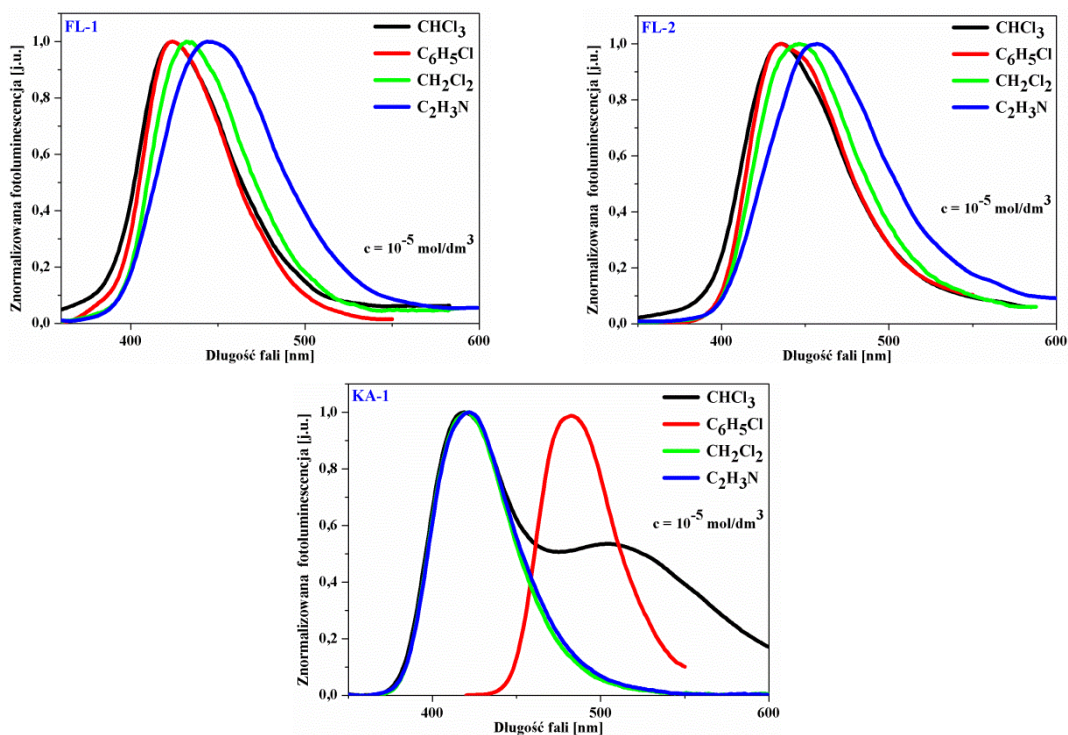
Wszystkie związki najintensywniej absorbowały promieniowanie w roztworze acetonitrylu ( $\epsilon > 14 \cdot 10^4$  dm<sup>3</sup>/mol·cm dla **FL** i  $\epsilon > 7 \cdot 10^4$  dm<sup>3</sup>/mol·cm dla **KA-1**). Ponadto, zauważono w przypadku widm absorpcyjnych związków **FL** i **KA** w warstwie batochromowe przesunięcie w porównaniu do widm w roztworze, co mogłoby świadczyć o wzroście stopnia uporządkowania molekularnego (tabela 37) [232].

**Tabela 37.** Właściwości optyczne analizowanych związków **FL** i **KA**.

Związek	Medium	UV-Vis		PL					
		$\lambda_{\text{maks}} (\epsilon \cdot 10^4)^a$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\Delta\nu^b$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{\text{PL}}$ [%]	$\tau_{\text{PL}}^c$ [ns]	$X^2$	$k_r \cdot 10^{7e}$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_{\text{nr}} \cdot 10^{7e}$ [s <sup>-1</sup> ]
<b>FL-1</b>	CHCl <sub>3</sub>	275 <sup>(2,35)</sup> , 304 <sup>(2,62)</sup> , 365 <sup>(3,84)</sup>	423, 590 <sup>u</sup>	3757	0,15	5,07	1,063	0,03	19,69
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	291 <sup>(12,06)</sup> , 365 <sup>(4,05)</sup>	423	3757	0,44	–	–	–	–
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	275 <sup>(9,25)</sup> , 363 <sup>(6,46)</sup>	433, 594 <sup>u</sup>	4454	0,92	–	–	–	–
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	273 <sup>(14,18)</sup> , 361 <sup>(3,35)</sup>	443	5127	2,22	3,79	1,098	0,59	25,80
	Warstwa	403	580	7573	3,97	–	–	–	–
	Proszek	260, 300, 328 <sup>a</sup> , 391 <sup>d</sup>	574	–	2,70	–	–	–	–
<b>FL-2</b>	CHCl <sub>3</sub>	244 <sup>(4,98)</sup> , 296 <sup>(3,23)</sup> , 367 <sup>(4,83)</sup>	435	4259	0,74	3,38	0,991	0,22	29,37
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	291 <sup>(11,34)</sup> , 367 <sup>(7,31)</sup>	434, 450 <sup>u</sup>	4206	9,29	–	–	–	–
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	311 <sup>u(3,25)</sup> , 364 <sup>(7,53)</sup>	447	5101	0,86	–	–	–	–
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	272 <sup>(14,82)</sup> , 363 <sup>(7,39)</sup>	456	5618	0,44	4,28	1,154	0,10	23,26
	Warstwa	381	589	9269	6,29	–	–	–	–
	Proszek	257, 305, 320 <sup>u</sup> , 384 <sup>ud</sup>	597	–	1,44	–	–	–	–
<b>KA-1</b>	CHCl <sub>3</sub>	250 <sup>(7,11)</sup> , 320 <sup>(5,38)</sup> , 335 <sup>u(5,01)</sup>	420, 510	7440	8,07	3,62	0,987	2,23	25,40
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	293 <sup>(4,98)</sup> , 335 <sup>(4,68)</sup>	482	13383	2,16	–	–	–	–
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	290 <sup>u(4,93)</sup> , 326 <sup>(4,67)</sup>	420	6865	9,04	–	–	–	–
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	272 <sup>(7,44)</sup> , 340 <sup>u(1,72)</sup>	420	12955	12,03	4,16	0,922	2,89	21,15
	Warstwa	343	424	5570	3,80	–	–	–	–
	Proszek	386 <sup>d</sup>	420	–	5,20	–	–	–	–

<sup>a</sup> $\epsilon$  – Molowy współczynnik absorpcji [dm<sup>3</sup>/mol·cm]. <sup>b</sup> – Przesunięcia Stokesa obliczone według równania  $\Delta\nu = (1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{em}}) \cdot 10^7$  [cm<sup>-1</sup>]. <sup>c</sup> – Czas życia fluorescencji. <sup>d</sup> – Z widm wzbudzenia. <sup>e</sup> –  $k_r$  jako szybkość zaniku procesów radiacyjnych i  $k_{\text{nr}}$  jako szybkość zaniku procesów nieradiacyjnych obliczone według równań:  $k_r = \Phi / \tau$ ;  $k_{\text{nr}} = (1 - \Phi) / \tau$ . Stężenie roztworów = 10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>. Warstwa przygotowana z roztworu chloroformu. Podkreślenie wskazuje  $\lambda_{\text{wzb}}$ . Pogrubienie wskazuje najbardziej intensywną PL. <sup>u</sup> – Ugięcie.

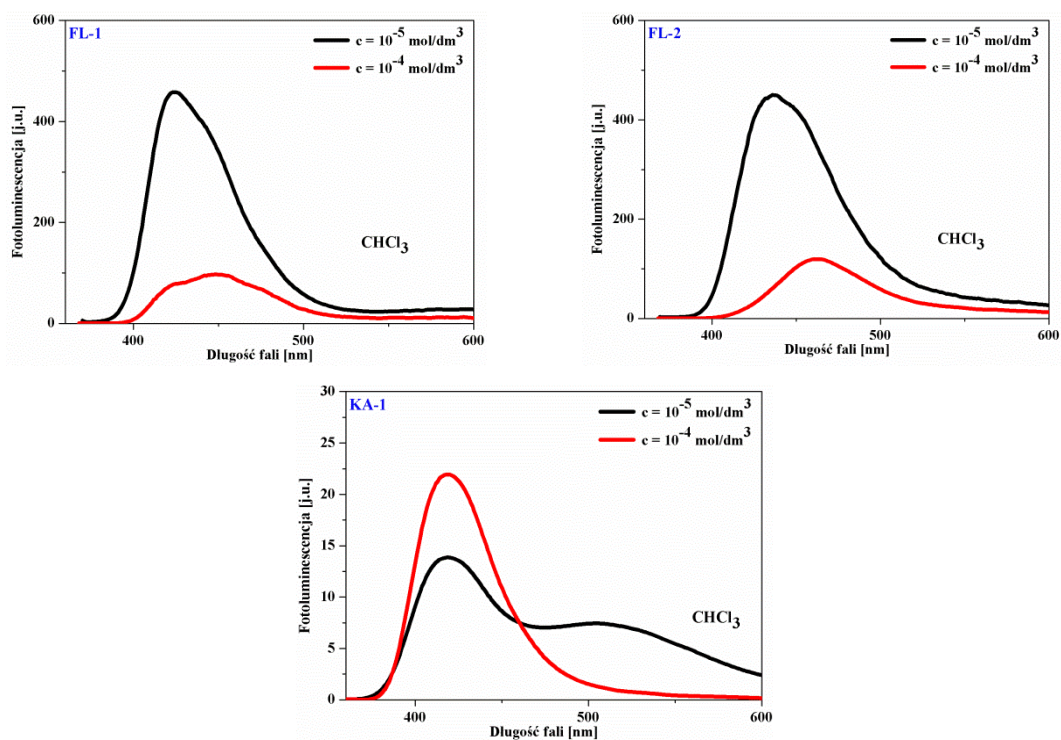
Pochodne fluorenu **FL** emitowały światło z zakresu barwy fioletowej w roztworze chloroformu oraz chlorobenzenu oraz barwy niebieskiej w roztworze acetonitrylu (rysunek 83 i 84, tabela 37). Zastosowanie podstawnika fenylowego połączonego =CH– z rdzeniem związku (**FL-1**) spowodowało hipsochromowe przesunięcie  $\lambda_{\text{em}}$  (emisja światła z zakresu barwy fioletowej) w porównaniu do  $\lambda_{\text{em}}$  (emisja światła z zakresu barwy niebieskiej) **FL-2** ze strukturą etylokarbazolu w roztworze dichlorometanu.



**Rysunek 83.** Widma fotoluminescencji pochodnych fluorenu **FL** i karbazolu **KA** w roztworze o stężeniu wynoszącym  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ .

Na podstawie zarejestrowanego widma emisji oraz obliczeń DFT stwierdzono, iż  $\lambda_{em}$  przy około 590 nm odpowiadało przejściu  $T_2 - S_0$ , czyli obserwowano zjawisko fosforescencji (rysunek 83 i 84, tabela 37). Dostrzeżono batochromowe przesunięcie pasma emisji w  $C_2H_3N$  względem  $\lambda_{em}$  w  $CHCl_3$ , czyli solwatochromizm o około 20 nm dla związku **FL-1** i **FL-2**. Związki **FL** emitowały światło z zakresu barwy żółto-pomarańczowej w warstwie i proszku. Pochodna karbazolu **KA-1** emitowała światło z zakresu barwy fioletowej w roztworze (oprócz w  $C_6H_5Cl$  barwa niebiesko-zielona) i w ciele stałym (rysunek 83 i 84, tabela 37).

W przypadku związku **KA-1** w roztworze chloroformu o stężeniu  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  dostrzeżono drugie pasmo emisji, które może odpowiadać emisji ekscymeru lub fosforescencji (rysunek 83 i 84, tabela 37) [267]. Obliczenia DFT wskazały na niewielkie różnice energii pomiędzy stanami wzbudzonymi  $S_1$  i  $T_3$ , dezaktywację w wyniku wewnętrznej konwersji. Co więcej, niewielka przerwa energetyczna pomiędzy stanami trypletowymi  $T_3$ ,  $T_2$  i  $T_1$  umożliwiła rozpraszanie energii w procesie niepromienistym. Na podstawie obliczeń metodą DFT stwierdzono, iż drugie pasmo emisji z  $\lambda_{em} = 510 \text{ nm}$  dla **KA-1** odpowiadało różnicy energii między stanem wzbudzonym  $T_1$  a stanem podstawowym cząsteczki, czyli fosforescencji [267].



**Rysunek 84.** Widma fotoluminescencji pochodnych fluorenu **FL** i karbazolu **KA** w roztworze  $\text{CHCl}_3$  o stężeniu wynoszącym  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  i  $10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ .

Badano również wpływ stężenia związków **FL** i **KA** na właściwości emisyjne w roztworze  $\text{CHCl}_3$ . Tylko dla związków **FL** dostrzeżono wzrost intensywności fotoluminescencji wraz z rozcieńczaniem w  $\text{CHCl}_3$ , czyli wygaszenie stężeniowe (rysunek 84).

Obliczono także przesunięcia Stokesa w roztworze i w ciele stałym. Zbyt małe  $\Delta\nu$ , czyli nakładanie się widm absorpcyjnych i emisyjnych mogłoby powodować samoabsorpcję, co wiązałoby się z zmniejszeniem intensywności emisji [233]. Dla związków **FL** otrzymano największe  $\Delta\nu$  w roztworze acetonitrylu ( $\Delta\nu = 5127 \text{ cm}^{-1}$  dla **FL-1** i  $\Delta\nu = 5618 \text{ cm}^{-1}$  dla **FL-2**), a najmniejsze  $\Delta\nu$  w roztworze  $\text{CHCl}_3$  ( $\Delta\nu = 3757 \text{ cm}^{-1}$  dla **FL-1**) i  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  ( $\Delta\nu = 3757 \text{ cm}^{-1}$  dla **FL-1**,  $\Delta\nu = 4206 \text{ cm}^{-1}$  dla **FL-2**). Z kolei, dla **KA-1** odnotowano największe  $\Delta\nu$  w roztworze  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  ( $\Delta\nu = 13383 \text{ cm}^{-1}$ ), a najmniejsze  $\Delta\nu$  w roztworze  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\Delta\nu = 6865 \text{ cm}^{-1}$ ). Dla ciała stałego w warstwie zaobserwowano największe  $\Delta\nu$  dla związku **FL-2** ( $\Delta\nu = 9269 \text{ cm}^{-1}$ ) (tabela 37).

Związek **FL-1** wykazywał wydajność kwantową fotoluminescencji w zakresie od 0,15 w  $\text{CHCl}_3$  do 2,22 % w  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ , **FL-2** od 0,44 w  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  do 9,29 % w  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  i **KA-1** od 2,16 w  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  do 12,03 % w  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ . Dla związków **FL** w ciele stałym wyższą  $\Phi_{\text{PL}}$  otrzymano dla warstwy, natomiast dla **KA-1** wyższą  $\Phi_{\text{PL}}$  dla proszku.

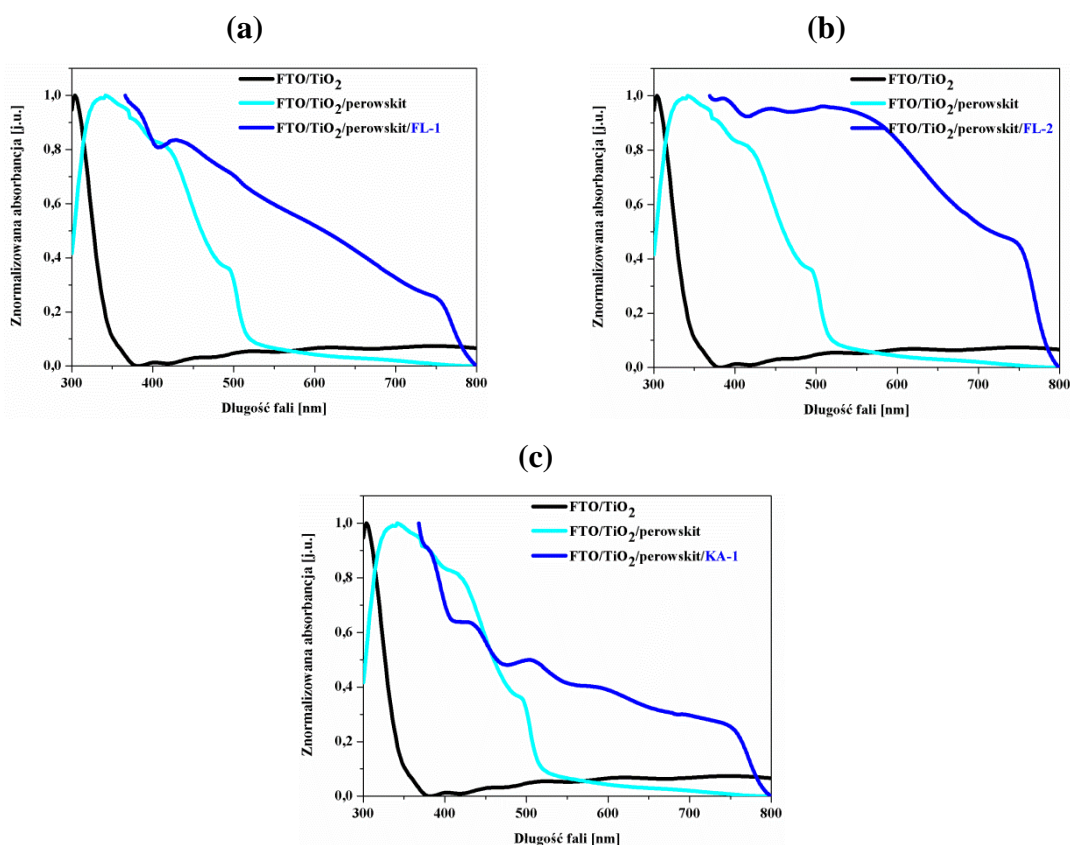
Dla analizowanych związków **FL** i **KA** udało się zmierzyć czas życia fluorescencji w roztworze chloroformu i acetonitrylu. Dla związków **FL-2** i **KA-1** odnotowano najdłuższy czas życia fluorescencji w  $C_2H_5N$  (odpowiednio 4,28 ns i 4,16 ns), a dla **FL-1** w  $CHCl_3$  (5,07 ns). Na podstawie  $\Phi_{PL}$  i  $\tau_{PL}$  obliczono szybkość zaniku procesów radiacyjnych ( $k_r$ ) oraz szybkość zaniku procesów nieradiacyjnych ( $k_{nr}$ ) w roztworze. W roztworze  $CHCl_3$  i  $C_2H_5N$  dominowały procesy nieradiacyjne (tabela 37).

### 3.4.5. Zastosowanie pochodnych fluorenu i karbazolu w perowskitowych ogniwach słonecznych

Badane pochodne fluorenu (**FL-1** i **FL-2**) i karbazolu (**KA-1**) zastosowano w ogniwach PSCs o budowie FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**FL**/Au i FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**KA**/Au, takiej samej jak dla wcześniej opisanych związków w ramach niniejszej rozprawy (3.1.5.2., 3.2.5. i 3.3.5.), w których testowano zdolność do transportu ładunków dodatnich.

Dla struktury FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**FL** i FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**KA** przeprowadzono badania absorpcyjne w zakresie UV-Vis, analizowano powierzchnię za pomocą AFM oraz energie HOMO i LUMO **FL**, i **KA** (rysunek 85 i 86). Dla wszystkich badanych struktur z warstwą organiczną związku **FL** i **KA** zaobserwowano poszerzenie widma absorpcyjnego, co pozwalało przypuszczać, że każda warstwa **FL** i **KA** przyczyni się do poprawy  $J_{sc}$  ogniwa w porównaniu do  $J_{sc}$  ogniwa PSCs bez warstwy analizowanego związku (rysunek 85).

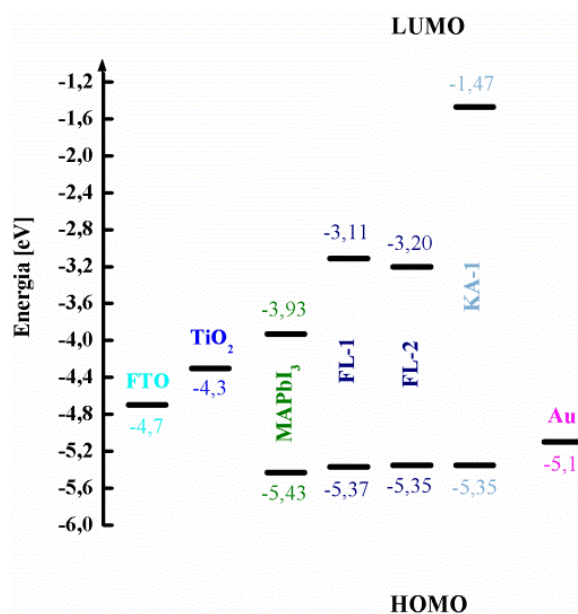
Dla struktury z warstwą **FL-1** zawierającego podstawnik fenyłowy (połączony =CH- z rdzeniem związku) otrzymano RMS 70 nm, dla **FL-2** etylokarbazol (połączony =CH- z rdzeniem związku) 67 nm, a dla **KA-1** strukturę karbazolu i trifenyloaminy 77 nm.



**Rysunek 85.** Widma absorpcji UV-Vis (a) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/FL-1, (b) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/FL-2 i (c) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/KA-1.

Zauważono również zmniejszenie chropowatości powierzchni o ponad 100 nm dla wszystkich analizowanych struktur, w których zastosowano warstwę organiczną w porównaniu do struktur bez dodatkowej warstwy. Na podstawie otrzymanych RMS przypuszczano, iż dla ogniwa z warstwą organiczną związku **FL-2** uzyska się najwyższą sprawność w wyniku zapewnienia najlepszego kontaktu międzyfazowego perowskit/**związek**/Au w porównaniu do ogniw PSCs z **FL-1** i **KA-1**. Ponadto, dla badanych struktur określono grubość warstwy organicznej **FL** i **KA**, która wynosiła 300 – 400 nm.

Na rysunku 86 przedstawiono diagram energetyczny elementów ogniwa PSC z związkami **FL** i **KA**. Jak już wcześniej wspomniano, odpowiednie dopasowanie poziomów energii HOMO i LUMO związku transportującego ładunki dodatnie w ogniwie PSC oraz VB i CB perowskitu powinno skutkować otrzymaniem wysokich sprawności urządzenia [243].



**Rysunek 86.** diagram energetyczny elementów ogniwa FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/HTM/Au wraz z pracą wyjścia zastosowanej elektrody i przeciwelektrody.

Dla **FL-1**, **FL-2** i **KA-1** poziomy energii HOMO są wyższe niż VB perowskitu (-5,43 eV), co pozwoliłoby założyć, że uzyska się wyższą ekstrakcję dziur. Energie LUMO **FL** i **KA** są wyższe niż CB perowskitu (-3,93 eV). Otrzymane energie HOMO badanych związków **FL** i **KA** są zbliżone, co pozwoliłoby oczekiwać, iż uzyskane  $V_{oc}$  dla ogniw z tymi związkami również będą zbliżone.

W tabeli 38, 39 i 40 przedstawiono otrzymane wyniki parametrów PV wykonanych ogniw PSCs z warstwą organiczną **FL** i **KA**. Zdecydowano się na domieszkowanie warstwy organicznej roztworem Li-TFSI o objętości równej 0,00875 cm<sup>3</sup>; 0,0175 cm<sup>3</sup> i 0,035 cm<sup>3</sup>. Wraz ze wzrostem domieszki  $V_{Li-TFSI}$  spodziewano się wzrostu  $V_{oc}$  przygotowanych ogniw [93, 257]. Analizując charakterystyki I-U testowanych ogniw dostrzeżono zjawisko histerezy odwróconej.

**Tabela 38.** Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/warstwa org./Au) zawierających warstwę **FL** i **KA** z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,00875 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Au).

Warstwa organiczna	$J_{\text{sc}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{\text{oc}}$ [mV]	FF [-]	PCE [%]
–				
Forward	5,22 ± 0,57	597,1 ± 7,0	0,30 ± 0,00	0,91 ± 0,10
Backward	2,76 ± 0,15	487,5 ± 3,8	0,31 ± 0,03	0,41 ± 0,02
<b>FL-1</b>				
Forward	15,98 ± 0,08	645,2 ± 45,0	0,37 ± 0,03	3,67 ± 0,47
Backward	16,27 ± 0,37	607,1 ± 9,9	0,23 ± 0,00	2,22 ± 0,05
<b>FL-2</b>				
Forward	14,14 ± 1,65	531,4 ± 23,7	0,19 ± 0,04	1,41 ± 0,39
Backward	10,83 ± 2,02	692,4 ± 25,9	0,21 ± 0,01	1,55 ± 0,14
<b>KA-1</b>				
Forward	13,79 ± 0,06	597,2 ± 40,0	0,22 ± 0,02	1,81 ± 0,02
Backward	14,01 ± 0,36	665,2 ± 14,2	0,19 ± 0,01	1,73 ± 0,04

Dla  $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,00875 \text{ cm}^3$  najwyższą PCE (4,14 %), najwyższy  $J_{\text{sc}}$  (15,90 mA/cm<sup>2</sup>), najwyższe  $V_{\text{oc}}$  (690,2 mV) oraz najwyższy FF (0,39) otrzymano dla ogniwa PSC z **FL-1** z podstawnikiem fenylowym (tabela 38).

**Tabela 39.** Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/warstwa org./Au) zawierających warstwę **FL** i **KA** z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,0175 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Au).

Warstwa organiczna	$J_{\text{sc}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{\text{oc}}$ [mV]	FF [-]	PCE [%]
–				
Forward	5,22 ± 0,57	597,1 ± 7,0	0,30 ± 0,00	0,91 ± 0,10
Backward	2,76 ± 0,15	487,5 ± 3,8	0,31 ± 0,03	0,41 ± 0,02
<b>FL-1</b>				
Forward	15,55 ± 0,14	767,5 ± 7,7	0,40 ± 0,01	4,65 ± 0,07
Backward	16,67 ± 0,02	707,1 ± 2,4	0,25 ± 0,01	2,89 ± 0,06
<b>FL-2</b>				
Forward	14,76 ± 0,47	684,3 ± 9,5	0,30 ± 0,01	2,96 ± 0,04
Backward	16,00 ± 0,09	672,3 ± 6,5	0,22 ± 0,01	2,38 ± 0,14
<b>KA-1</b>				
Forward	16,02 ± 0,01	670,5 ± 12,5	0,27 ± 0,00	2,88 ± 0,04
Backward	16,10 ± 0,17	700,2 ± 4,0	0,20 ± 0,00	2,27 ± 0,03

Dla  $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,0175 \text{ cm}^3$  najwyższą PCE (4,72 %), najwyższe  $V_{\text{oc}}$  (775,2 mV) oraz najwyższy FF (0,41) otrzymano dla urządzenia z **FL-1**. Natomiast najwyższy  $J_{\text{sc}}$  (16,03 mA/cm<sup>2</sup>) przy PCE = 2,92 % uzyskano dla ogniwa z **KA-1** (tabela 39).



**Tabela 40.** Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/warstwa org./Au) zawierających warstwę **FL** i **KA** z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,035 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Au).

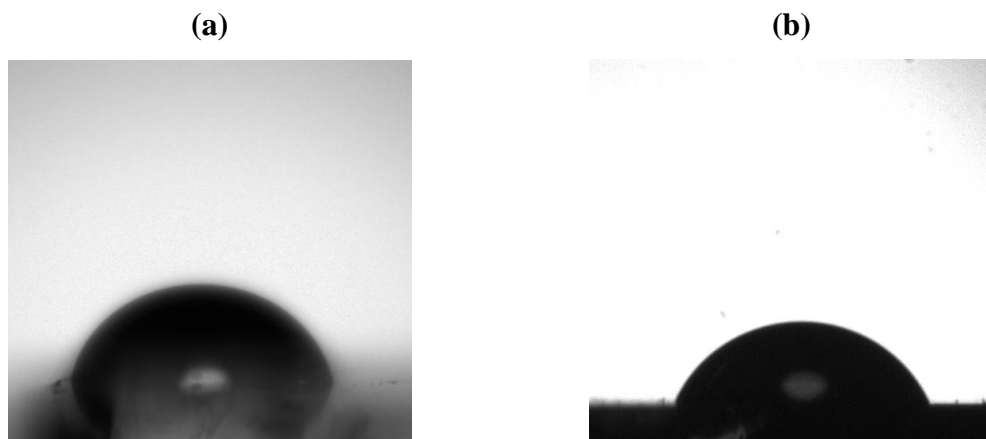
Warstwa organiczna	$J_{\text{sc}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{\text{oc}}$ [mV]	FF [-]	PCE [%]
Forward	5,22 ± 0,57	597,1 ± 7,0	0,30 ± 0,00	0,91 ± 0,10
Backward	2,76 ± 0,15	487,5 ± 3,8	0,31 ± 0,03	0,41 ± 0,02
<b>FL-1</b>				
Forward	8,61 ± 0,06	586,6 ± 53,1	0,32 ± 0,01	1,58 ± 0,17
Backward	8,22 ± 0,27	444,9 ± 25,8	0,21 ± 0,01	0,75 ± 0,04
<b>FL-2</b>				
Forward	2,48 ± 0,20	561,0 ± 7,9	0,27 ± 0,01	0,38 ± 0,06
Backward	1,16 ± 0,01	498,6 ± 0,9	0,32 ± 0,00	0,18 ± 0,01
<b>KA-1</b>				
Forward	4,84 ± 0,18	705,4 ± 45,6	0,38 ± 0,00	1,28 ± 0,04
Backward	4,59 ± 0,09	629,1 ± 6,5	0,24 ± 0,01	0,69 ± 0,00

Dla  $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,035 \text{ cm}^3$  najwyższą PCE (1,75 %) oraz najwyższy  $J_{\text{sc}}$  (8,55 mA/cm<sup>2</sup>) otrzymano dla ogniwa z **FL-1**. Z kolei, najwyższe  $V_{\text{oc}}$  (751,0 mV) i najwyższy FF (0,38) przy PCE = 1,32 % uzyskano dla urządzenia z **KA-1** (tabela 40).

Zweryfikowano zgodność otrzymanych parametrów PV z wcześniej przedstawionymi założeniami dotyczącymi widm absorpcyjnych w zakresie UV-Vis, średnimi kwadratowymi odchyleniami chropowatości powierzchni badanych struktur z **FL** i **KA** odpowiadających przygotowanym ogniwom PSCs, energii HOMO **FL** i **KA** oraz objętość domieszki. Analizując uzyskane wyniki z badań absorpcyjnych struktur z **FL** i **KA** oraz biorąc pod uwagę parametry PV stwierdzono, iż obecność warstwy **FL-1**, **FL-2** i **KA-1** spowodowała poprawę  $J_{\text{sc}}$  ogniwa w porównaniu do  $J_{\text{sc}}$  ogniwa bez warstwy organicznej. Z kolei, porównując ze sobą RMS badanych struktur i parametry PV można zauważyć tylko korelację w przypadku porównywania wyników dla **FL-1** i **KA-1** oraz **FL-2** i **KA-1**, czyli większe wygładzenie (mniejszy RMS) spowodował lepszy kontakt międzyfazowy perowskit/związek/Au, co zobrazowały otrzymane PCE dla tych trzech związków. Otrzymanie niższego poziomu HOMO dla **FL-1** (-5,37 eV) w porównaniu do poziomu **FL-2** i **KA-1** (-5,35 eV) przyczyniło się do otrzymania wyższego  $V_{\text{oc}}$  (775,2 mV) przy PCE = 4,72 % ogniwa z **FL-1** niż  $V_{\text{oc}}$  (693,8 mV) przy PCE = 3,00 % ogniwa z **FL-2** i  $V_{\text{oc}}$  (683,0 mV) przy PCE = 2,92 % ogniwa z **KA-1**.

Analizując zależność  $V_{\text{Li-TFSI}}$  (0,00875 cm<sup>3</sup>; 0,0175 cm<sup>3</sup>; 0,035 cm<sup>3</sup>) a najwyższe  $V_{\text{oc}}$  urządzeń z **FL** i **KA** dla danej objętości domieszki zaobserwowano najpierw zwiększenie  $V_{\text{oc}}$  (z 690,2 mV do 775,2 mV), a następnie zmniejszenie  $V_{\text{oc}}$  (z 775,2 mV do 751,0 mV). Natomiast porównując otrzymane  $V_{\text{oc}}$  dla ogniwa z danym

związkiem **FL** i **KA** odnotowano wzrost  $V_{oc}$  wraz z wzrostem  $V_{Li-TFSI}$  tylko dla ogniwa z **KA-1**.



**Rysunek 87.** Obrazy kropli wody na powierzchni (a) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**FL-1**, (b) FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**FL-2**.

W celu dalszej analizy uzyskanych wyników wyznaczono kąt zwilżania struktur z związkami **FL** i **KA**. Dla tej serii związków także zaobserwowano zależność pomiędzy otrzymaną PCE ogniwa PSC a wartością kąta zwilżania badanej struktury. Dla struktury z warstwą organiczną związku **FL-1** zawierającego podstawnik fenyłowy (połączony =CH– z rdzeniem związku) kąt zwilżania wynosił 72° przy PCE = 4,72 %, **FL-2** etylokarbazol (połączony =CH– z rdzeniem związku) 66° przy PCE = 3,00 %, a **KA-1** strukturę karbazolu i trifenyloaminy 63° przy PCE = 2,92 %. Aplikacja dodatkowej warstwy organicznej związku **FL** i **KA** zwiększyła kąt zwilżania struktury, a tym samym zmniejszyła charakter hydrofilowy struktury, co pozwoliło na zarejestrowanie wyższych sprawności ogniwa PSC.

Zarejestrowano również widma PL dla struktury FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> i FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**FL-1**. Stwierdzono również częściowe wygaszenie przez **FL-1** intensywności emisji perowskitu [249].

### 3.4.6. Podsumowanie

Reasumując, na podstawie wyżej opisanych wyników badań dla pochodnych fluorenu (**FL**) i karbazolu (**KA**) dostrzeżono, że:

- ❖ badane związki charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną —  $T_{5\%}$  w zakresie od 356 dla **KA-1** zawierającego strukturę karbazolu i trifenyloaminy do 432 °C dla **FL-2** etylokarbazol (połączony =CH— z rdzeniem związku). Związki wykazywały  $T_t$  powyżej 210 °C. Związki **FL** i **KA** były szklami molekularnymi o wysokich  $T_g$  od 123 (**KA-1**) do 133 °C (**FL-2**),
- ❖ wszystkie badane związki były elektrochemicznie aktywne,  $E_g$  wynosiła od 2,15 (**FL-2**) do 3,88 eV (**KA-1**,  $E_g^{OPT}$ ). Energia poziomu HOMO mieściła się w zakresie od -5,37 (**FL-1**) do -5,35 eV (**FL-2** i **KA-1**),
- ❖ dla związku **FL-2** zaobserwowano hipsochromowe przesunięcie  $\lambda_{maks}$  w roztworze  $CHCl_3$  i w warstwie oraz batochromowe przesunięcie  $\lambda_{maks}$  w roztworze  $CH_2Cl_2$  w porównaniu do  $\lambda_{maks}$  **FL-1**. Dla **KA-1** dostrzeżono batochromowe przesunięcie pasma absorpcji w  $C_2H_3N$  względem pasma absorpcji w  $CHCl_3$ , czyli solwatochromizm,
- ❖ związki emitowały światło z zakresu barwy fioletowej do barwy niebiesko-zielonej w roztworze, a w warstwie i proszku **FL** barwy żółtopomarańczowej oraz **KA-1** barwy fioletowej. Tylko dla związków **FL** zauważono wygaszenie stężeniowe w roztworze chloroformu. Związki wykazywały  $\Phi_{PL}$  w zakresie od 0,15 (**FL-1**) do 12,03 % (**KA-1**) w roztworze oraz od 1,44 (**FL-2**) do 6,29 % (**FL-2**) w ciele stałym. Zarejestrowano  $\tau_{PL}$  w zakresie od 3,38 (**FL-2**) do 5,07 ns (**FL-1**) w roztworze,
- ❖ najwyższą sprawność (PCE = 4,72 %) uzyskano dla ogniwa PSC z **FL-1** z podstawnikiem fenylowym, co najprawdopodobniej wynikało z najwyższego  $V_{oc}$  (775,2 mV) oraz najwyższego FF (0,41) również dla tego ogniwa, do czego najprawdopodobniej przyczyniło się, m.in. otrzymanie niższego poziomu HOMO dla **FL-1** (-5,37 eV) w porównaniu do poziomu **FL-2** i **KA-1** (-5,35 eV), zmniejszenie chropowatości powierzchni do 70 nm

oraz największy kąt zwilżania ( $72^\circ$ ) potwierdzający najmniejszą hydrofilowość związku **FL**,

- ❖ podczas pomiaru charakterystyk I-U ogniw PSCs z warstwą organiczną **FL** i **KA** dla różnego sposobu skanowania zaobserwowano w dominującym stopniu zjawisko histerezy odwróconej.

## 4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### 4.1. Metody eksperymentalne

#### ❖ *Analiza spektralna magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^1\text{H}$ NMR, $^{13}\text{C}$ NMR)*

Widma 1D NMR zarejestrowano za pomocą spektrometru Bruker AC 400 MHz wykorzystując rozpuszczalniki deuterowane  $\text{CDCl}_3$  lub  $\text{DMSO-d}_6$  w obecności wzorca wewnętrznego tetrametylosilanu. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej lub w temperaturze podwyższonej w  $60\text{ }^\circ\text{C}$  w przypadku  $\text{DMSO-d}_6$ .

#### ❖ *Analiza spektralna w podczerwieni (FTIR)*

Widma absorpcyjne w zakresie IR zarejestrowano za pomocą spektrometru Thermo Scientific Nicolet iS5 w zakresie promieniowania  $450 - 4000\text{ cm}^{-1}$  w temperaturze pokojowej. Próbkę były w postaci pastylki KBr.

#### ❖ *Analiza elementarna (EA)*

Analizę przeprowadzono przy użyciu Vario EL III apparatus (Elementar, Germany) w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze. Pomiary wykonano w zakresie temperatur  $25 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$  w atmosferze tlenu.

#### ❖ *Analiza termograwimetryczna (TGA)*

Analizę wykonano za pomocą PyrisTM 1 TGA Perkin Elmer lub TGA STARe system Mettler Toledo w atmosferze azotu (przepływ gazu  $20\text{ cm}^3/\text{min}$ ), z szybkością ogrzewania  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  w zakresie temperatur  $30 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ . Dla związków **OX**, **FL** oraz **KA** pomiar wykonano w zakresie temperatur  $30 - 750\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### ❖ *Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)*

Pomiary przeprowadzono przy użyciu TA-DSC 2010 TA Instruments (Newcastle, DE, USA) w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze lub przy użyciu TA DSC25 Discovery. Pomiary DSC wykonano w atmosferze azotu, z szybkością ogrzewania  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### ❖ *Analiza spektralna w zakresie światła widzialnego i ultrafioletu (UV-Vis)*

Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis roztworów o stężeniu  $c = 10^{-5}\text{ mol}/\text{dm}^3$  zarejestrowano za pomocą Lambda Bio 40 Perkin Elmer. Pomiary wykonano w kuwetach kwarcowych, długość drogi optycznej wynosiła  $1\text{ cm}$ . Widma absorpcyjne warstw zarejestrowano przy użyciu Jasco V-570 UV-Vis-NIR. Widma fotoluminescencyjne roztworów o stężeniu  $c = 10^{-5}\text{ mol}/\text{dm}^3$

i  $c = 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> zarejestrowano przy użyciu Varian Cary Eclipse, widma emisyjne warstw (w zakresie 300 – 700 nm) za pomocą Hitachi F-2500.

❖ ***Pomiary wydajności kwantowej ( $\Phi_{PL}$ ) i czasów zaniku fluorescencji ( $\tau$ )***

Wydajność kwantową i czasy zaniku fluorescencji zarejestrowano za pomocą sfery całkującej (Avantes AvaSphere-80, Edinburgh Instruments) oraz skorelowanego w czasie zliczania pojedynczych fotonów. Pomiary wydajności kwantowej wykonano wykorzystując czysty rozpuszczalnik dla roztworów lub wzorzec odbiciowy Spectralon<sup>®</sup> dla warstw. Czas zaniku fluorescencji wyznaczono przy użyciu pikosekundowego lasera pulsowego (lampa błyskowa Xe o mocy 60 W, Edinburgh Instruments), otrzymując splot funkcji odpowiedzi na impuls wzbudzający (IRF). Otrzymane wyniki przedstawiono jako średnie wartości zaniku po dopasowaniu wykładniczym odnosząc się do pomiarów roztworu LUDOX<sup>®</sup>. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

❖ ***Pomiary elektrochemiczne***

Pomiary voltamperometrii cyklicznej wykonano przy użyciu Eco Chemie Autolab PGSTAT128n w standardowym układzie elektrochemicznym w roztworze, stosując jako rozpuszczalnik dichlorometan lub acetonitryl ( $c = 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>) przy szybkości skanowania 0,1 V/s, używając jako elektrodę pracującą elektrodę platynową — Pt ( $\varnothing$  1 mm) lub węglową — GC ( $\varnothing$  2 mm), jako elektrodę referencyjną elektrodę srebrną oraz jako przeciwelektrodę cewkę platynową. Zastosowano heksafluorofosforanu tetrabutylamonu (Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, 99 %, Sigma Aldrich) jako elektrolit pomocniczy o  $c = 0,1$  mol/dm<sup>3</sup> lub  $c = 0,2$  mol/dm<sup>3</sup>. Otrzymane wartości potencjałów badanych związków odniesiono względem ferrocenu (Fc/Fc<sup>+</sup>). Przed każdym pomiarem badany roztwór nasycano argonem przez około 10 min.

❖ ***Mikroskopia Sił Atomowych***

Morfologię wybranych warstw scharakteryzowano metodą mikroskopii sił atomowych za pomocą TopoMetrix Explorer (w trybie kontaktowym, w powietrzu przy stałym reżimie siłowym) lub Dimension ICON NanoScope IIIId Bruker (w trybie kontaktu przerywanego, w powietrzu) w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze.

#### ❖ *Skaningowa Mikroskopia Elektronowa*

Grubość wybranych warstw zmierzono za pomocą SEM Quanta/FEG 250/FEI Company w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze.

#### ❖ *Wyznaczanie kąta zwilżania*

Kąt zwilżania powierzchni wyznaczono za pomocą goniometru optycznego CAM 101 (KSV Instruments Ltd., Finlandia) w temperaturze pokojowej, zastosowano metodę statyczną kropli siedzącej (rozpuszczalnik — woda destylowana) w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze. Pomiar wykonano dla dwóch próbek dla danej analizowanej struktury.

#### ❖ *Pomiary fotowoltaiczne*

Wytworzone urządzenia badano bez atmosfery ochronnej za pomocą symulatora słonecznego PET Photo Emission Tech Inc. Model SS 200AAA class w standardowych warunkach testowych (STC; 25 °C; 1000 W/m<sup>2</sup>; AM1,5; powierzchnia aktywna 0,25 cm<sup>2</sup>) lub PV Solutions oraz urządzenia Keithley 2400 SourceMeter (Tektronix, Inc., Beaverton, OR, USA) (powierzchnia aktywna 0,16 cm<sup>2</sup>). Ogniwa badano w Laboratorium Fotowoltaicznym w Kozach (Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego PAN w Krakowie) oraz w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze.

## **4.2. Zastosowane odczynniki i rozpuszczalniki**

**Odczynniki:** 1,3-benzenodialdehyd, 4,4'-bifenylodikarboksyaldehyd, bis(trifluorometanosulfonylo)imid litu, 2,2'-bitiofeno-5,5'-dikarboksyaldehyd, bromek potasu, 3-chinolinokarboksyaldehyd, 4-[(2-cyjanoetylo)metyloamino]benzaldehyd, cyjanooctan etylu, 4,4'-diformylotrifenyloamina, 4-dimetyloaminobenzaldehyd, ferrocen, heksafluorofosforanu tetrabutylamonu (99 %), Hellmanex, jodek ołowiu (II), kwas trifluorooctowy, 4-metylobenzaldehyd, 4-(4-morfolinylo)benzaldehyd, ortotytanian tetraetylu, podłoża FTO (pokryte tlenkiem cyny z domieszką fluoru (550 nm, 7 Ω/m<sup>2</sup>), siarka elementarna, 4-tert-butylopirydyna, tieno[3,2-b]tiofen-2,5-dikarboksyaldehyd, trietyloamina, węgiel aktywny zakupiono w firmie Sigma Aldrich. Jodek metyloamonu oraz pastę Ti-Nanoxide T600/SP zakupiono w firmie Solaronix. Argon wykorzystywany podczas pomiarów elektrochemicznych (nasycanie roztworów) zakupiono w firmie Linde o czystości 5.0.

**Rozpuszczalniki:** acetonitryl (bezwodny, CZDA), chlorobenzen (bezwodny; 99,9 %), chloroform (CZDA), chlorowodór (35 – 38 % CZDA), dichlorometan (CZDA), etanol (bezwodny, CZDA), heksan, izopropanol (bezwodny, CZDA), N,N-dimetyloacetamid (CZDA), N,N-dimetyloformamid (bezwodny), octan etylu (CZDA). Bezwodne rozpuszczalniki zakupiono w firmie Sigma Aldrich, pozostałe w firmie Chempur. Deuterowany chloroform i dimetylosulfotlenek zakupiono w firmie Sigma Aldrich.

### **4.3. Przygotowanie ogniw perowskitowych**

#### **4.3.1. Czyszczenie podłoży szklanych i otrzymywanie warstw $TiO_2$**

Przygotowano urządzenia o budowie warstwowej FTO/b- $TiO_2$ /m- $TiO_2$ /MAPbI<sub>3</sub>/Au i FTO/b- $TiO_2$ /m- $TiO_2$ /MAPbI<sub>3</sub>/**związek**/Au. Ogniwa perowskitowe wykonano na podłożach szklanych FTO firmy Sigma-Aldrich, pokrytych tlenkiem cyny z domieszką fluoru (rezystywność powierzchniowa około  $7 \Omega/m^2$ , grubość warstwy 500 – 550 nm), o wymiarach 2,0 x 2,0 cm. Podłoża oczyszczono w gorącym roztworze Hellmanex przez 5 minut w myjce ultradźwiękowej. Następnie podłoża FTO dwukrotnie przemyto gorącą dejonizowaną wodą. Kolejnym krokiem było umieszczenie podłoży szklanych w izopropanolu przez 5 minut w myjce ultradźwiękowej i ponowne dwukrotne przemycie gorącą dejonizowaną wodą. Oczyszczone podłoża pozostawiono do wyschnięcia na powietrzu. W kolejnym etapie otrzymano warstwę blokującą b- $TiO_2$  (1,21 g ortotytanianu tetraetylu w  $10 \text{ cm}^3$  EtOH i  $0,2 \text{ cm}^3$  HCl) (grubość warstwy około 75 nm). Tak przygotowany roztwór rozwirowano na podłożach FTO przy 2000 obrotach na minutę przez 15 s, otrzymane warstwy b- $TiO_2$  suszono w temperaturze 200 °C przez 10 minut. Następnie wygrzewano warstwy w temperaturze 500 °C przez 30 minut w atmosferze powietrza [268, 269]. Kolejno nadrukowano warstwę mezoporowatą m- $TiO_2$  (pasta Ti-Nanoxide T600/SP, Solaronix) za pomocą metody sitodruku na podłożach FTO/b- $TiO_2$  (grubość warstwy około 500 nm). Mezoporowate warstwy  $TiO_2$  również suszono w 200 °C przez 10 minut oraz następnie wygrzewano w 500 °C przez 30 minut. Potwierdzono formę krystaliczną anatazu  $TiO_2$  za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego D8 ADVANCE Bruker AXS w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze, zaobserwowano charakterystyczne piki



dla tej formy  $\text{TiO}_2$  przy około  $2\theta = 25^\circ$  i  $48^\circ$ , otrzymane wartości są zgodne z wartościami  $2\theta$  dla tej formy  $\text{TiO}_2$  z otwartej bazy danych krystalografii) [270].

#### 4.3.2. Przygotowanie warstwy perowskitu

Do przygotowania warstwy perowskitu (grubość warstwy około 300 – 400 nm) zastosowano metodę dwustopniową. W pierwszym etapie przygotowano roztwory  $\text{PbI}_2$  w bezwodnym DMF ( $400 \text{ mg/cm}^3$ ) oraz MAI w bezwodnym izoproponolu ( $9,09 \text{ mg/cm}^3$ ). Roztwór  $\text{PbI}_2$  w DMF najpierw mieszano w temperaturze pokojowej przez kilka minut, a następnie w  $70^\circ\text{C}$  przez 30 minut. Tak przygotowany roztwór rozwirowano na FTO/b- $\text{TiO}_2$ /m- $\text{TiO}_2$  przy 2000 obrotach na minutę przez 30 sekund. Rozwirowaną warstwę  $\text{PbI}_2$  wygrzewano w  $70^\circ\text{C}$  przez 3 minuty i  $90^\circ\text{C}$  przez 5 minut. Drugim etapem metody było zanurzenie FTO/b- $\text{TiO}_2$ /m- $\text{TiO}_2$  z warstwą  $\text{PbI}_2$  w roztworze MAI na 15 minut, a następnie suszenie w temperaturze  $90^\circ\text{C}$  przez 30 minut. Przed zanurzeniem próbkę wstępnie zwilżono izoproponolem. Fazę tetragonalną I4/mcm  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  potwierdzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego D8 ADVANCE Bruker AXS w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze, wyznaczono parametry sieci:  $a = 8,9302$ ,  $c = 12,8053$ , otrzymane wartości są zgodne z wartościami parametrów sieci dla tej fazy perowskitu z publikacji [235, 237, 238, 271]. Kąt zwilżania dla układu FTO/b- $\text{TiO}_2$ /m- $\text{TiO}_2$ /MAPbI<sub>3</sub> wynosił około  $28^\circ$  oraz RMS około 170 – 180 nm. Na tak przygotowaną strukturę FTO/b- $\text{TiO}_2$ /m- $\text{TiO}_2$ /MAPbI<sub>3</sub> naniesiono przeciwelektrodę Au w przypadku ogniwa wzorcowego lub badany związek, a następnie naparowano Au.

#### 4.3.3. Przygotowanie warstwy z badanego związku i nanoszenie przeciwelektrody

Do wykonania ogniw perowskitowych o budowie FTO/b- $\text{TiO}_2$ /m- $\text{TiO}_2$ /MAPbI<sub>3</sub>/**związek**/Au zastosowano roztwór badanego związku:  $5,9 \cdot 10^{-5}$  mol danego związku rozpuszczono w  $1 \text{ cm}^3$  chlorobenzenu, następnie dodano  $0,0288 \text{ cm}^3$  4-tert-butylopirydyny i  $0,00875 \text{ cm}^3$  lub  $0,0175 \text{ cm}^3$  lub  $0,035 \text{ cm}^3$  bis(trifluorometanosulfonylo)imidu litu (520 mg Li-TFSI w  $1 \text{ cm}^3$  acetonitrylu). Tak przygotowany roztwór naniesiono na FTO/b- $\text{TiO}_2$ /m- $\text{TiO}_2$ /MAPbI<sub>3</sub> i otrzymano warstwę metodą powlekania obrotowego (4000 obrotach na minutę

przez 30 sekund) (grubość warstwy z badanego związku około 300 – 400 nm) [237]. Przeciwelektrodę Au naparowano na FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> i FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/**związek** próżniowo przy ciśnieniu około 10<sup>-6</sup> mbar. Ogniwa perowskitowe konstruowano w Laboratorium Fotowoltaicznym w Kozach Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego PAN w komorze rękawicowej w atmosferze azotu bez chłodzenia oraz bez możliwości kontroli wilgotności. W Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze wytwarzano ogniwa PSCs bez zastosowania odpowiednio wydajnych systemów eliminujących wilgoć i tlen

#### ***4.4. Przygotowanie cienkich warstw do badań optycznych***

Warstwy przygotowano na podłożu szklanym z roztworu badanego związku w chloroformie ( $c = 10 \text{ mg/cm}^3$ ) metodą rozwirowania przy 1000 obrotach na minutę przez 60 sekund. Następnie wygrzewano warstwy w piecu próżniowym w temperaturze 50 °C przez 24 godziny.

#### ***4.5. Obliczenia teoretyczne***

Obliczenia teoretyczne z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości zostały przeprowadzone przez prof. dr hab. Jana Małeckiego z Zespołu Fizykochemii Związków Metali Przejściowych Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Obliczenia przeprowadzono w programie Gaussian09, wykorzystując B3LYP (funkcjonał korelacyjno-wymienny) i bazę 6-31g++.

Obliczenia GAUSSIAN-09 przeprowadzono we Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym (WCSS, Wrocław, Polska, <http://www.wcss.wroc.pl>, numer grantu 18.).

#### ***4.6. Synteza i charakterystyka związków***

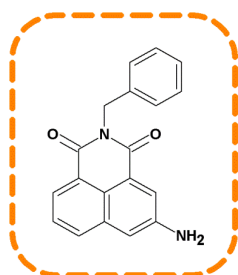
##### ***4.6.1. Synteza i charakterystyka azometinoimidów (AZHNI i AZDNI)***

Syntezę 5-amino-2-benzyl-1H-benzo[de]izochinolono-1,3(2H)-dionu (**AHNI**), 2-benzyl-5-[(E)-(5-bromo-2-hydroksybenzylideno)amino]-1H-benzo[de]izochinolono-1,3(2H)-dionu (**AZHNI-1**) oraz (E)-5-(((9H-fluoren-2-yl)metyleno)amino)-2-benzyl-

1H-benzo[de]izochinolono-1,3(2H)-dionu (**AZHNI-2**) opisano w publikacjach [69-71, 231].

Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 3,5 mmol N-benzyl-3-nitro-1,8-naftalimidu; 0,04 g Pd/C; 2 cm<sup>3</sup> hydrazyny 98 % i 35 cm<sup>3</sup> etanolu. Reakcję prowadzono w atmosferze argonu przez 6 godzin. Następnie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano rozpuszczalnik na wyparce rotacyjnej. Otrzymany produkt oczyszczono poprzez ekstrakcję w układzie chloroform:woda. Produkt suszono w piecu próżniowym w 60 °C przez 24 godziny.

Do fiolki szklanej o pojemności 25 cm<sup>3</sup> wprowadzono 3-amino-N-(benzyl)-1,8-naftalimid (**AHNI**, 1 mmol), 5-bromo-2-hydroksybenzaldehyd (1 mmol), fluoreno-2-karboksyaldehyd (1 mmol), 10 cm<sup>3</sup> etanolu oraz trzy krople kwasu trifluorooctowego. Fiolkę zamknięto i wstawiono do myjki ultradźwiękowej, gdzie prowadzono reakcję przez 2 godziny. Mieszaninę poreakcyjną wymrożono, przesączono oraz przemywano etanolem. Produkt suszono w piecu próżniowym w 60 °C przez 24 godziny.



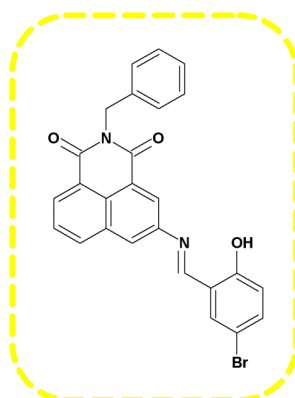
**AHNI: Pomarańczowe ciało stałe.**

**Wydajność reakcji: 68 %.**

<sup>1</sup>H NMR (δ, 400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 8,08 (dd, *J*<sub>1</sub> = 16,4; *J*<sub>2</sub> = 7,7 Hz, 2H); 7,99 (s, 1H); 7,63 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H); 7,38 – 7,20 (m, 6H); 6,01 (s, 2H); 5,23 (s, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (δ, 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 164,29; 164,13; 148,42; 137,99; 134,07; 132,20; 128,83; 127,87; 127,47; 127,46; 126,13; 122,89; 122,38; 122,08; 121,08; 112,39; 43,25.

**FTIR** (KBr, ν, cm<sup>-1</sup>): 3354, 3325 (–NH<sub>2</sub> rozciągające), 3063 (C–H aromatyczne), 2969 (C–H alifatyczne), 1706, 1663 (–C=O w pierścieniu imidowym), 1597 (–NH<sub>2</sub> deformacyjne). **Analiza elementarna** dla C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (302,33 g/mol): obliczono: C (75,48 %); H (4,67 %); N (9,27 %); otrzymano: C (76,06 %); H (4,60 %); N (9,33 %).

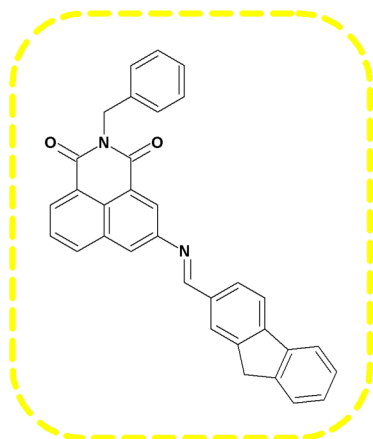


**AZHNI-1: Żółte ciało stałe.**

**Wydajność reakcji: 68 %.**

<sup>1</sup>H NMR (δ, 400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 12,59 (s, 1H); 9,20 (s, 1H); 8,57 (s, 1H); 8,54 – 8,42 (m, 3H); 7,99 (s, 1H); 7,92 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H); 7,61 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H); 7,46 – 7,18 (m, 5H); 7,01 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H); 5,29 (s, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ , 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 163,85; 163,80; 163,71; 159,70; 147,43; 137,75; 136,53; 135,02; 134,26; 132,84; 131,09; 128,86; 128,53; 128,02; 127,57; 126,74; 126,66; 125,08; 123,90; 122,54; 121,99; 119,68; 110,68; 43,49. **FTIR** (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3060 (C–H aromatyczne), 2999, 2968 (C–H alifatyczne), 1703, 1664 (–C=O w pierścieniu imidowym), 1608 (–HC=N– rozciągające). **Analiza elementarna** dla  $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_3$  (485,33 g/mol): obliczono: C (64,34 %); H (3,53 %); N (5,77 %); otrzymano: C (63,98 %); H (3,63 %); N (5,39 %).



**AZHNI-2: Żółte ciało stałe.**

**Wydajność reakcji: 73 %.**

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm): 8,98 (s, 1H); 8,56 – 8,42 (m, 3H); 8,35 (s, 1H); 8,28 (s, 1H); 8,18 – 7,97 (m, 3H); 7,92 (t,  $J = 7,6$  Hz, 1H); 7,67 (d,  $J = 7,2$  Hz, 1H); 7,50 – 7,20 (m, 7H); 5,30 (s, 2H); 4,07 (s, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ , 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 164,21; 164,11; 162,57; 150,69; 145,79;

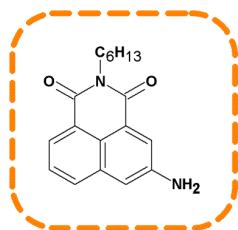
144,31; 143,86; 140,77; 137,31; 134,36; 133,82; 132,73; 130,46; 129,07; 128,99; 128,88; 128,46; 127,88; 127,49; 127,44; 127,09; 126,52; 125,42; 125,26; 125,15; 125,00; 123,72; 122,69; 120,72; 120,18; 43,65; 36,86; 30,91.

**FTIR** (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3063, 3033 (C–H aromatyczne), 2964 (C–H alifatyczne), 1702, 1662 (–C=O w pierścieniu imidowym), 1603 (–HC=N– rozciągające).

**Analiza elementarna** dla  $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$  (478,54 g/mol): obliczono: C (82,83 %); H (4,63 %); N (5,85 %); otrzymano: C (83,49 %); H (5,02 %); N (5,46 %).

5-amino-2-heksylo-1H-benzo[de]izochinolino-1,3(2H)-dion (**ANI**) otrzymano zgodnie z publikacją [72].

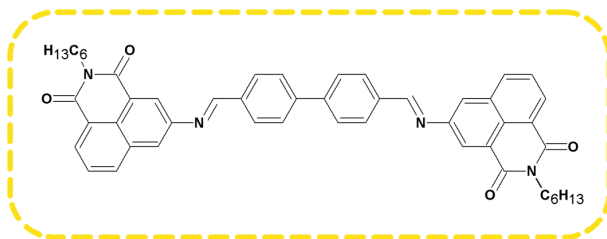
Do kolby okrągłodennej o pojemności  $100\text{ cm}^3$  zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 0,648g N-heksylo-3-nitro-1,8-naftalimidu (2 mmol) oraz  $50\text{ cm}^3$  etanolu. Mieszaninę reakcyjną intensywnie mieszano w temperaturze wrzenia etanolu w atmosferze argonu. Po osiągnięciu temperatury wrzenia etanolu dodano 0,036 g Pd/C i  $0,621\text{ cm}^3$  hydrazyny 98 % (20 mmol), ogrzewano przez 24 godziny. Następnie otrzymany produkt sączo na gorąco etanolem, przesącz pozostawiono do odparowania. Produkt suszono w piecu próżniowym w  $60\text{ }^\circ\text{C}$  przez 24 godziny.



**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , 400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, ppm): 8,05 (dd,  $J_1 = 7,2$  Hz,  $J_2 = 0,7$  Hz, 1H); 8,00 (d,  $J = 8,0$  Hz, 1H); 7,95 (d,  $J = 2,3$  Hz, 1H); 7,59 (dd,  $J_1 = 8,1$  Hz,  $J_2 = 7,5$  Hz, 1H); 7,27 (d,  $J = 2,2$  Hz, 1H); 5,97 (s, 2H); 4,05 – 3,96 (m, 2H); 1,65 – 1,56 (m, 2H); 1,39 – 1,29 (m, 6H); 0,84 (t,  $J = 6,9$  Hz, 3H). **<sup>13</sup>C NMR** ( $\delta$ , 101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, ppm): 164,15; 163,98; 148,30; 133,96; 131,84; 127,32; 125,81; 122,98; 122,16; 121,01; 112,17; 31,41; 27,92; 26,64; 22,43; 14,31. **<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 8,34 (dd,  $J_1 = 7,2$  Hz,  $J_2 = 1,0$  Hz, 1H); 8,05 (d,  $J = 2,4$  Hz, 1H); 7,94 (d,  $J = 2,3$  Hz, 1H); 7,62 (t,  $J_1 = 8,1$  Hz, 1H); 7,32 (d,  $J = 2,3$  Hz, 1H); 4,19 – 4,14 (m, 4H); 1,79 – 1,66 (m, 2H); 1,48 – 1,29 (m, 6H); 0,97 – 0,86 (m, 3H). **<sup>13</sup>C NMR** ( $\delta$ , 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 164,41; 164,18; 145,36; 133,38; 131,55; 127,22; 123,61; 122,47; 121,97; 113,83; 40,46; 31,57; 28,09; 26,82; 22,57; 14,05. **FTIR** (KBr,  $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3469, 3367 (–NH<sub>2</sub> rozciągające); 3062 (C–H aromatyczne); 2849 (C–H alifatyczne); 1691, 1649 (–C=O w pierścieniu imidowym); 1624 (–NH<sub>2</sub> deformacyjne).

Syntezę 5,5'-(((1E,1'E)-[1,1'-bifenylo]-4,4'-diylbis(metanyliłideno))bis(azanyliłideno))bis(2-heksylo-1H-benzo[de]izochinolono-1,3(2H)-dion) (**AZDNI-1**), 5,5'-(((1E,1'E)-(etyny-1,2-dylobis(4,1-fenyleno))bis(metanyliłideno))bis(azanyliłideno))bis(2-heksylo-1H-benzo[de]izochinolono-1,3(2H)-dion) (**AZDNI-2**), 5,5'-(((1,1'E)-((fenyloazanodiylo)bis(4,1-fenyleno))bis(metanyliłideno))bis(azanyliłideno))bis(2-heksylo-1H-benzo[de]izochinolono-1,3(2H)-dion) (**AZDNI-3**) opisano w publikacji [76, 231].

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm<sup>3</sup> zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 3-amino-N-(heksylo)-1,8-naftalimid (**ANI**; 1,1 mmol) oraz 4,4'-bifenylo-dykarboksyaldehyd (0,5 mmol), 4,4'-etynylo-1,2-dibenzaldehyd (0,5 mmol) i 4,4'-diformylotrifenyloaminowy aldehyd. Do mieszaniny reakcyjnej dodano szczyptę kwasu p-toluenosulfonowego. Reakcję przeprowadzono w 16 cm<sup>3</sup> metanolu w 60 °C przez 24 godziny w atmosferze argonu. Produkt przesączono i przemywano metanolem, a następnie suszono w piecu próżniowym w 60 °C przez 24 godziny.

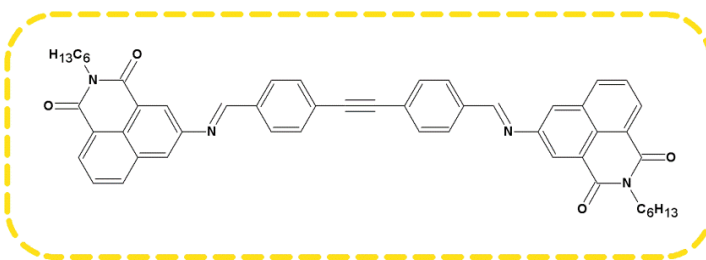


**AZDNI-1: Żółte ciało stałe.**

**Wydajność reakcji: 65 %.**

**<sup>1</sup>H NMR** (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 8,74 (s, 2H); 8,60 – 8,52 (m, 4H); 8,22 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H);

8,10 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H); 8,02 (d, *J* = 1,6 Hz, 2H); 7,84 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H); 7,77 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H); 4,28 – 4,14 (m, 4H); 1,85 – 1,70 (m, 4H); 1,54 – 1,29 (m, 12H); 0,92 (t, *J* = 6,8 Hz, 6H). **<sup>13</sup>C NMR** (δ, 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 164,02; 161,53; 150,32; 143,46; 135,39; 133,62; 132,61; 130,35; 129,76; 127,65; 127,46; 126,54; 125,01; 124,78; 123,83; 122,77; 40,60; 31,56; 28,09; 26,80; 22,57; 14,06. **FTIR** (KBr, ν, cm<sup>-1</sup>): 3061 (C–H aromatyczne); 2953, 2929 (C–H alifatyczne); 1701, 1659 (–C=O w pierścieniu imidowym); 1615 (–HC=N– rozciągające). **Analiza elementarna** dla C<sub>50</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (766,92 g/mol): obliczono: C (78,30 %); H (6,05 %); N (7,31 %); otrzymano: C (77,90 %); H (5,99 %); N (7,34 %).

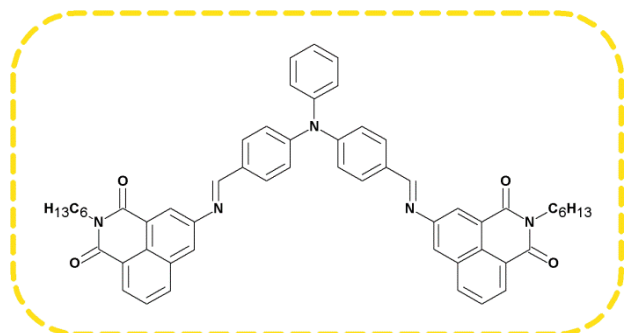


**AZDNI-2: Żółte ciało stałe.**

**Wydajność reakcji: 55 %.**

**<sup>1</sup>H NMR** (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 8,70 (s, 2H); 8,57 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H);

8,23 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H); 8,03 – 7,96 (m, 6H); 7,79 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H); 7,71 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H); 4,28 – 4,10 (m, 4H); 1,82 – 1,67 (m, 4H); 1,50 – 1,25 (m, 12H); 0,91 (m, 6H). **<sup>13</sup>C NMR** (δ, 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 164,43; 160,89; 149,94; 145,09; 136,27; 133,70; 133,09; 131,61; 129,57; 129,10; 127,56; 127,23; 125,01; 124,78; 122,84; 121,99; 114,04; 40,54; 31,57; 28,08; 26,72; 22,57; 14,05. **FTIR** (KBr, ν, cm<sup>-1</sup>): 3060 (C–H aromatyczne); 2953, 2927 (C–H alifatyczne); 2210 (–C≡C–); 1699, 1655 (–C=O w pierścieniu imidowym); 1613 (–HC=N– rozciągające). **Analiza elementarna** dla C<sub>52</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (790,95 g/mol): obliczono: C (78,96 %); H (5,86 %); N (7,08 %); otrzymano: C (78,86 %); H (5,76 %); N (6,93 %).



**AZDNI-3: Żółte ciało stałe.**

**Wydajność reakcji: 75 %.**

**<sup>1</sup>H NMR** (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):

8,63 (s, 2H); 8,55 – 8,52 (m, 4H);

8,18 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H);

7,95 (d, *J* = 1,8 Hz, 2H);

7,90 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H); 7,74 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H); 7,42 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H);

7,29 – 7,22 (m, 7H); 4,25 – 4,16 (m, 4H); 1,83 – 1,70 (m, 4H); 1,51 – 1,29 (m, 12H);

0,91 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H). **<sup>13</sup>C NMR** (δ, 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 164,13; 164,03; 161,15;

150,66; 150,39; 146,15; 133,54; 132,68; 130,49; 130,11; 129,92; 127,38; 127,20; 126,5;

126,39; 125,43; 125,17; 124,62; 123,77; 123,26; 122,76; 40,58; 31,57; 28,09; 26,81;

22,58; 14,07. **FTIR** (KBr, ν, cm<sup>-1</sup>): 3063 (C–H aromatyczne);

2954, 2927 (C–H alifatyczne); 1698, 1659 (–C=O w pierścieniu imidowym);

1615 (–HC=N– rozciągające). **Analiza elementarna** dla C<sub>56</sub>H<sub>51</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub> (858,04 g/mol):

obliczono: C (78,39 %); H (5,99 %); N (8,16 %); otrzymano: C (78,08 %); H (5,91 %);

N (7,96 %).

#### 4.6.2. Charakterystyka oksetanów ze strukturami karbazolu (**OX**)

9,9'-(Oksetano-3,3-diylobis(metyleno))bis(3-(naftalen-1-ylo)-9H-karbazol

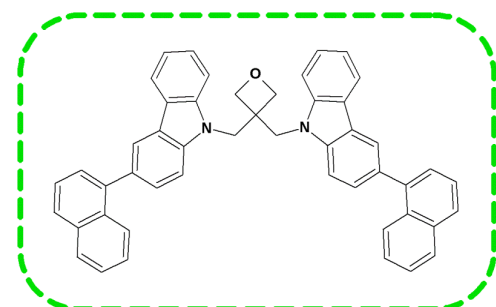
(**OX-1**), 4,4'-((oksetano-3,3-diylobis(metyleno))bis(9H-karbazol-9,3-diylo))bis(N,N-

difenylloanilina) (**OX-2**), 9',9''-(oksetano-3,3-diylobis(metyleno))bis(2-etylo-9H,9H-

3,3'-bikarbazol) (**OX-3**) syntezował zespół Pana prof. Sauliusa Grigaleviciusa

Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki w Kownie. Syntezę opisano

w publikacji [258].



**OX-1: Białe ciało stałe.**

**Wydajność reakcji: 75 %.**

**<sup>1</sup>H NMR** (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):

8,21 – 8,04 (m, 4H); 7,93 – 7,79 (m, 6H);

7,56 – 7,28 (m, 16H); 7,26 – 7,20 (m, 2H);

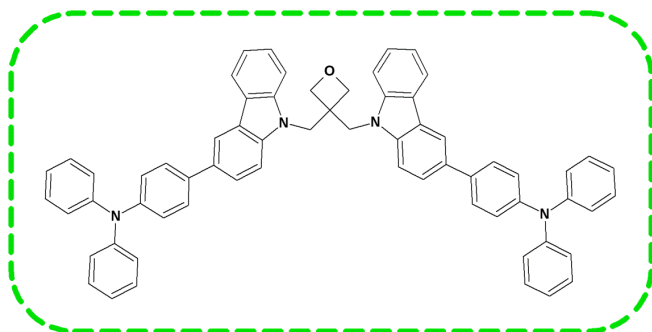
4,75 (s, 4H); 4,72 (s, 4H).

**<sup>13</sup>C NMR** (δ, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 141,90; 140,85; 140,65; 133,90; 132,52; 132,15;

128,38; 128,30; 127,41; 126,38; 126,28; 126,04; 125,76; 125,45; 123,46; 123,41;

122,09; 120,79; 119,98; 108,88; 108,44; 76,12; 50,79; 47,64.

**FTIR** (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3051, 2954, 2923, 2853, 1941, 1733, 1623, 1600, 1572, 1535, 1490, 1465, 1394, 1330, 1290, 1264, 1226, 1156, 986, 968, 800, 776, 745. **MS** (APCI<sup>+</sup>, 20 V): 669,49 ([M+H], 100 %).



**OX-2: Białe ciało stałe.**

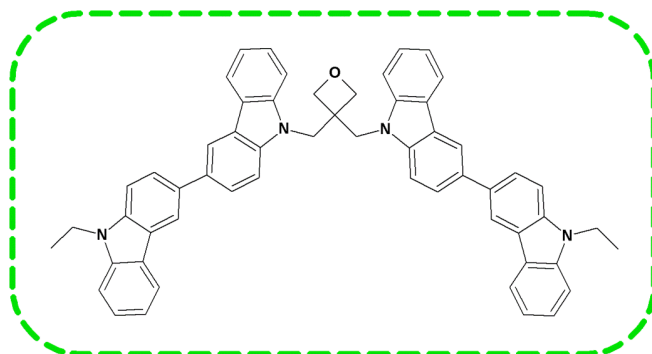
**Wydajność reakcji: 52 %.**

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8,31 – 8,09 (m, 6H); 7,47 – 7,34 (m, 10H); 7,31 – 7,12 (m, 10H); 4,65 (s, 4H);

4,64 (s, 4H); 4,37 – 4,26 (m, 4H); 1,38 (t,  $J = 6,8$  Hz, 6H). **<sup>13</sup>C NMR** ( $\delta$ , 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 141,90; 140,50; 140,44; 139,16; 134,44; 132,97; 126,24; 126,04; 125,78; 125,53; 123,95; 123,59; 123,57; 123,15; 120,77; 120,57; 119,80; 119,20; 119,09; 118,87; 108,99; 108,86; 108,73; 108,60; 76,07; 50,83; 47,52; 37,68; 13,90.

**FTIR** (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3048, 2967, 2928, 2870, 1877, 1731, 1627, 1600, 1472, 1456, 1380, 1330, 1231, 1154, 1124, 1088, 1065, 1024, 969, 878, 798, 781, 745, 727.

**MS** (APCI<sup>+</sup>, 20 V): 803,58 ([M+H], 100 %).



**OX-3: Białe ciało stałe.**

**Wydajność reakcji: 56 %.**

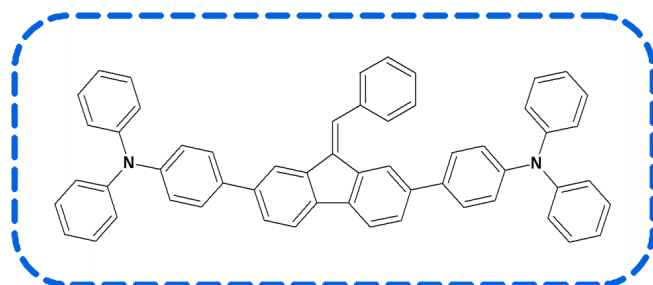
**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8,24 – 8,06 (m, 6H); 7,63 – 7,55 (m, 2H), 7,51 – 7,33 (m, 7H); 7,29 – 7,19 (m, 12H); 7,14 – 7,03

(m, 12H); 6,99 – 6,90 (m, 5H); 4,65 (s, 4H); 4,61 (s, 4H). **<sup>13</sup>C NMR** ( $\delta$ , 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 147,82; 146,65; 141,86; 140,66; 135,95; 132,89; 129,30; 127,95; 126,32; 125,33; 124,41; 124,28; 123,87; 123,48; 122,81; 120,71; 119,90; 118,66; 108,96; 108,85; 75,99; 50,77; 47,49. **FTIR** (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3055, 3031, 2954, 2923, 2866, 1965, 1625, 1589, 1515, 1488, 1451, 1384, 1331, 1275, 1230, 1178, 1155, 1073, 1028, 969, 889, 803, 748, 696. **MS** (APCI<sup>+</sup>, 20 V): 903,56 ([M+H], 100 %).



### 4.6.3. Charakterystyka pochodnych fluorenu i karbazolu (FL i KA)

4,4'-(9-benzylideno-9H-fluoreno-2,7-diylo)bis(N,N-difenyloanilina) (**FL-1**), 4,4'-(9-((9-etylo-9H-karbazol-3-ilo)metyleno)-9H-fluoreno-2,7-diylo)bis(N,N-difenyloanilina) (**FL-2**), 4,4',4''-(9-(2-etyloheksylo)-9H-karbazol-1,3,6-triylo)tris(N,N-difenyloanilina) (**KA-1**) syntezował zespół Pana prof. Sauliusa Grigaleviciusa Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki w Kownie. Syntezę opisano w publikacjach [262, 263].

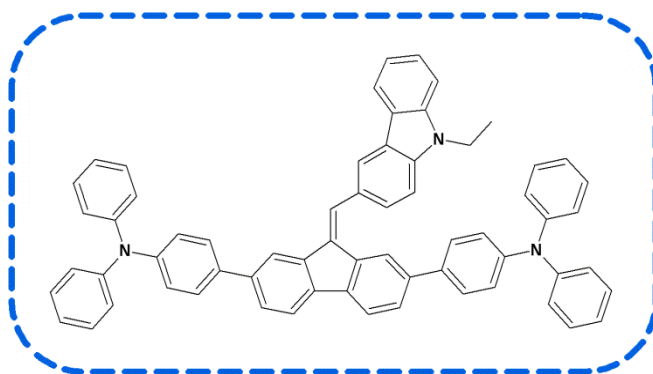


**FL-1: Żółte ciało stałe.**

**Wydajność reakcji: 67 %.**

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 8,02 (s, 1H); 7,88 (s, 1H); 7,82 (s, 1H); 7,80 – 7,67 (m, 4H); 7,67 – 7,46 (m, 7H); 7,46 – 7,22 (m, 15H); 7,19 – 7,04 (m, 11H).

**<sup>13</sup>C NMR** ( $\delta$ , 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 147,72; 147,69; 147,20; 147,02; 140,39; 139,76; 139,61; 138,67; 137,79; 137,58; 136,88; 136,60; 135,50; 134,89; 129,39; 129,32; 129,29; 128,54; 128,30; 127,80; 127,51; 127,28; 127,06; 126,93; 124,48; 124,43; 124,05; 123,84; 122,96; 122,94; 122,52; 120,01; 119,91; 118,59.  
**FTIR** (KBr,  $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3059, 3031 (C–H aromatyczne). **MS** (APCI<sup>+</sup>, 20 V): 741,34 ([M+H], 100 %).



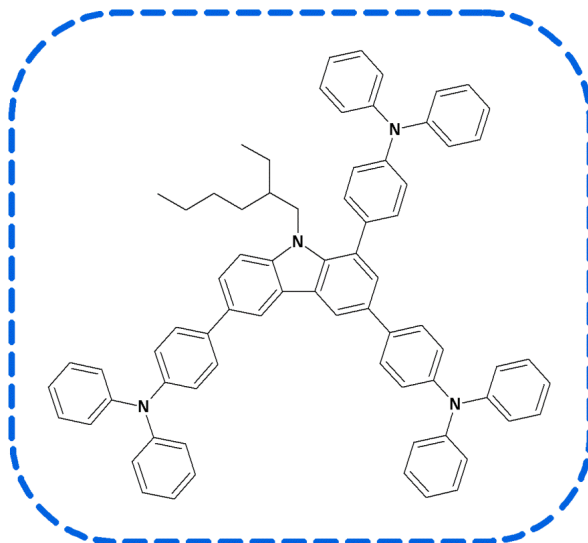
**FL-2: Żółte ciało stałe.**

**Wydajność reakcji: 61 %.**

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 8,41 (s, 1H); 8,07 (s, 1H); 8,02 (d,  $J = 7,6$  Hz, 1H); 7,97 (d,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 7,80 – 7,66 (m, 3H);

7,56 – 7,19 (m, 13H); 7,17 – 7,06 (m, 11H); 7,00 – 6,90 (m, 8H); 6,76 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H); 4,38 – 4,24 (m, 2H); 1,34 (t,  $J = 7,7$  Hz, 3H). **<sup>13</sup>C NMR** ( $\delta$ , 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 147,75; 147,58; 147,12; 146,77; 140,85; 140,39; 139,94; 139,54; 139,44; 138,68; 137,83; 137,48; 135,73; 134,97; 129,31; 129,20; 127,84; 127,35; 127,07; 126,56; 126,07; 124,68; 124,40; 124,36; 124,11; 123,63; 123,13; 122,91; 122,82; 122,37; 121,87; 120,45; 119,93; 119,86; 119,34; 118,40; 107,72; 108,33; 37,75; 13,85.

**FTIR** (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3056, 3030 (C–H aromatyczne), 2973 (alifatyczne).  
**MS** (APCI<sup>+</sup>, 20 V): 858,52 ([M+H], 100 %).



**KA-1: Białe ciało stałe.**

**Wydajność reakcji: 66 %.**

**<sup>1</sup>H NMR** ( $\delta$ , 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  
8,38 (d,  $J = 8$  Hz, 2H);  
7,72 (dd,  $J_1 = 2$  Hz,  $J_2 = 8,6$  Hz, 1H);  
7,69 – 7,65 (m, 4H); 7,56 (d,  $J = 2$  Hz,  
1H); 7,47 – 7,45 (m, 4H);  
7,36 – 7,28 (m, 13H); 7,23 – 7,17  
(m, 16H); 7,11 – 7,03 (m, 6H);  
4,10 (d,  $J = 6$  Hz, 2H); 1,15 – 1,06 (m,

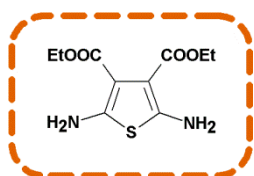
3H); 1,10 – 0,87 (m, 6H); 0,78 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H); 0,68 (t,  $J = 7,6$  Hz, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR** ( $\delta$ , 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 147,87; 147,77; 147,17; 146,46; 141,80; 137,52;  
136,40; 136,04; 134,50; 131,95; 131,69; 131,05; 129,37; 129,26; 128,42; 127,92;  
127,87; 126,38; 125,29; 124,90; 124,58; 124,50; 124,18; 124,13; 123,58; 123,06;  
122,68; 118,06; 117,02; 110,28; 48,62; 38,87; 29,73; 27,94; 23,12; 22,96; 14,24; 13,97;  
10,36. **FTIR** (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3032 (C–H aromatyczne); 2992 (C–H alifatyczne);  
1273 (C–N rozciągające). **MS** (APCI<sup>+</sup>, 20 V): 1009,5 ([M+H], 100 %).

#### 4.6.4. Synteza i charakterystyka diaminy tiofenowej (**DAT**)

2,5-Diaminotiofeno-3,4-dikarboksyłanu dietylu (**DAT**) otrzymano zgodnie z publikacją [252].

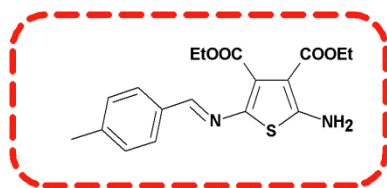
Do 2 g siarki elementarnej (62,4 mmol) w kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne dodano kolejno 10 cm<sup>3</sup> N,N-dimetyloformamidu; 13,4 cm<sup>3</sup> cyjanooctanu etylu i 2 cm<sup>3</sup> trietyloaminy (14,2 mmol), a następnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 72 godziny. Mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu oddzielenia siarki, a następnie przesącz wiano do wody. Wytrącony osad odsączono, przemywano wodą i następnie suszono na powietrzu. Otrzymany produkt poddano krystalizacji z mieszaniny octanu etylu i heksanu (1:1 v/v).



$^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ , 400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 6,46 (s, 4H,  $-\text{NH}_2$ ); 4,09 (q,  $J = 7,1$  Hz, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,20 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).  
 $^{13}\text{C NMR}$  ( $\delta$ , 101 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 164,81; 149,93; 100,34; 59,38; 14,53.  $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 5,28 (s, 4H,  $-\text{NH}_2$ ); 4,25 (q,  $J = 7,1$  Hz, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,32 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).  
 $^{13}\text{C NMR}$  ( $\delta$ , 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 165,17; 148,51; 104,14; 60,03; 14,35.  
**FTIR** (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3310, 3346 ( $-\text{NH}_2$  rozciągające); 2978 (C–H alifatyczne); 1674 ( $-\text{C}=\text{O}$ ); 1644 ( $-\text{NH}_2$  deformacyjne).

#### 4.6.5. Synteza i charakterystyka azometin niesymetrycznych (AZT)

Syntezy azometin niesymetrycznych (AZT) przeprowadzono w temperaturze topnienia aldehydu ( $T_{t(\text{al})}$ , reakcja w stopie) przez 24 godziny. Do kolby okrągłodennej o pojemności 50  $\text{cm}^3$  zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono odpowiednio 4-metylobenzaldehyd ( $T_t = 85$  °C), 4-dimetyloaminobenzaldehyd ( $T_t = 75$  °C), 4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]benzaldehyd ( $T_t = 74$  °C), 4-(4-morfolinylo)benzaldehyd ( $T_t = 69$  °C), 3-chinolinokarboksyaldehyd ( $T_t = 71$  °C) (0,5 mmol) oraz 2,5-diaminotiofeno-3,4-ester dietylowy kwasu karboksylowego (**DAT**) (0,25 mmol; 0,06458 g). W kolejnym kroku, po około 4 godzinach dodano kilka kropli N,N-dimetyloacetamidu. Po 24 godzinach uzyskany produkt rozpuszczono w chloroformie, a następnie wytrącono w heksanie oraz kilka razy przemywano heksanem. Następnie iminy suszono w 40 °C w piecu próżniowym przez 24 godziny [250].

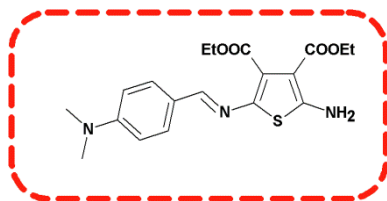


**AZT-1: Zielone ciało stałe.**

**Wydajność: 52 %.**

$^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ , 400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 8,06 (s, 1H,  $-\text{HC}=\text{N}-$ ), 7,88 (s, 2H,  $-\text{NH}_2$ ), 7,67 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2H,  $-\text{CH}$ ), 7,28 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H,  $-\text{CH}$ ), 4,28 (q,  $J = 7,1$  Hz, 2H, O- $\text{CH}_2-$ ), 4,15 (q,  $J = 7,1$  Hz, 2H, O- $\text{CH}_2-$ ), 2,35 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,31 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,21 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\delta$ , 101 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 165,30; 163,79; 161,34; 152,76; 141,34; 133,66; 132,57; 129,95; 128,44; 100,42; 61,19; 59,93; 21,75; 14,60. **FTIR** (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3403, 3242 ( $-\text{NH}_2$  rozciągające), 3029 (C–H aromatyczne), 2979, 2902 (C–H alifatyczne), 1732 (C=O), 1674 ( $-\text{HC}=\text{N}-$  rozciągające), 1245 (C–N rozciągające).

**Analiza elementarna** dla  $C_{18}H_{20}N_2O_4S$  (360,43 g/mol): obliczono: C (59,98 %), H (5,59 %), N (7,77 %), otrzymano: C (59,58 %), H (5,87 %), N (7,40 %).

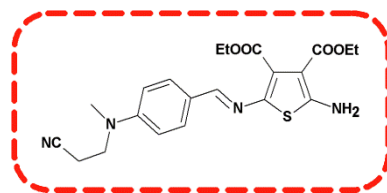


**AZT-2: Brązowe ciało stałe.**

**Wydajność: 47 %.**

$^1H$  NMR ( $\delta$ , 400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 7,92 (s, 1H,  $-HC=N-$ ), 7,73 (s, 2H,  $-NH_2$ ), 7,60 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H,  $-CH$ ), 6,76 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H,  $-CH$ ), 4,26 (q,  $J = 7,1$  Hz, 2H,  $O-CH_2-$ ), 4,13 (q,  $J = 7,1$  Hz, 2H,  $O-CH_2-$ ), 3,00 (s, 6H,  $-N-CH_3$ ), 1,31 (t,  $J = 7,0$  Hz, 3H,  $-CH_3$ ), 1,21 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H,  $-CH_3$ ).  $^{13}C$  NMR ( $\delta$ , 101 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 165,56; 163,89; 160,35; 153,22; 152,53; 134,06; 130,14; 127,17; 123,72; 112,10; 111,55; 100,22; 61,00; 59,80; 14,62. **FTIR** (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3436, 3327 ( $-NH_2$  rozciągające), 3095 (C-H aromatyczne), 2973, 2903 (C-H alifatyczne), 1728 (C=O), 1661 ( $-HC=N-$  rozciągające), 1256 (C-N rozciągające).

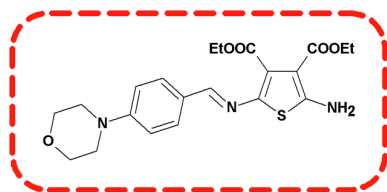
**Analiza elementarna** dla  $C_{19}H_{23}N_3O_4S$  (389,47 g/mol): obliczono: C (58,59 %), H (5,95 %), N (10,79 %), otrzymano: C (58,24 %), H (5,87 %), N (10,47 %).



**AZT-3: Pomarańczowe ciało stałe.**

**Wydajność: 40 %.**

$^1H$  NMR ( $\delta$ , 400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 7,94 (s, 1H,  $-HC=N-$ ), 7,75 (s, 2H,  $-NH_2$ ), 7,61 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H,  $-CH$ ), 6,84 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H,  $-CH$ ), 4,26 (q,  $J = 7,1$  Hz, 2H,  $O-CH_2-$ ), 4,13 (q,  $J = 7,1$  Hz, 2H,  $O-CH_2-$ ), 3,76 (t,  $J = 6,7$  Hz, 2H,  $-CH_2$ ), 3,03 (s, 3H,  $-N-CH_3$ ), 2,75 (t,  $J = 6,7$  Hz, 2H,  $-CH_2$ ), 1,31 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H,  $-CH_3$ ), 1,21 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H,  $-CH_3$ ).  $^{13}C$  NMR ( $\delta$ , 101 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 165,53; 163,88; 160,48; 153,02; 150,67; 133,87; 130,22; 127,53; 124,53; 119,91; 112,37; 100,23; 61,02; 59,82; 47,80; 38,44; 15,44; 14,67; 14,59. **FTIR** (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3406, 3299 ( $-NH_2$  rozciągające), 3078 (C-H aromatyczne), 2975, 2902 (C-H alifatyczne), 1702 (C=O), 1670 ( $-HC=N-$  rozciągające), 1255 (C-N rozciągające). **Analiza elementarna** dla  $C_{21}H_{24}N_4O_4S$  (428,50 g/mol): obliczono: C (58,86 %), H (5,65 %), N (13,07 %), otrzymano: C (58,47 %), H (5,88 %), N (13,00 %).

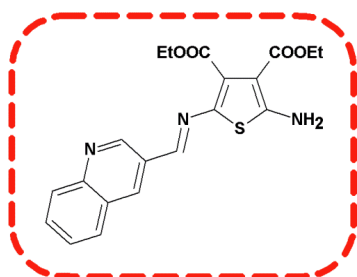


**AZT-4: Czerwone ciało stałe.**

**Wydajność: 23 %.**

$^1H$  NMR ( $\delta$ , 400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 7,96 (s, 1H,  $-HC=N-$ ), 7,78 (s, 2H,  $-NH_2$ ), 7,63 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H,

–CH), 7,00 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, –CH), 4,26 (q,  $J = 7,1$  Hz, 2H, O–CH<sub>2</sub>–), 4,14 (q,  $J = 7,1$  Hz, 2H, O–CH<sub>2</sub>–), 3,77 – 3,71 (m, 4H, –CH<sub>2</sub>), 3,28 – 3,22 (m, 4H, –CH<sub>2</sub>), 1,30 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H, –CH<sub>3</sub>), 1,21 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H, –CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR ( $\delta$ , 101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 165,47; 163,86; 160,68; 153,17; 152,82; 133,55; 131,43; 129,91; 128,12; 126,45; 125,38; 114,49; 114,24; 100,28; 66,37; 61,11; 59,85; 47,45; 14,62. **FTIR** (KBr,  $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3443, 3330 (–NH<sub>2</sub> rozciągające), 3079 (C–H aromatyczne), 2977, 2828 (C–H alifatyczne), 1728 (C=O), 1667 (–HC=N– rozciągające), 1258 (C–N rozciągające). **Analiza elementarna** dla C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S (431,50 g/mol): obliczono: C (58,45 %), H (5,84 %), N (9,74 %), otrzymano: C (57,99 %), H (5,82 %), N (9,45 %).



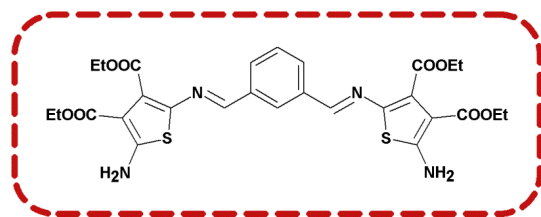
#### AZT-5: Żółte ciało stałe.

**Wydajność: 20 %.**

<sup>1</sup>H NMR ( $\delta$ , 400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 9,28 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H, –CH), 8,62 (d,  $J = 1,6$  Hz, 1H, –CH), 8,32 (s, 1H, –HC=N–), 8,08 – 8,03 (m, 2H, –CH), 8,02 (s, 2H, –NH<sub>2</sub>), 7,84 – 7,80 (m, 1H, –CH), 7,69 – 7,65 (m, 1H, –CH), 4,34 (q,  $J = 7,1$  Hz, 2H, O–CH<sub>2</sub>–), 4,17 (q,  $J = 7,1$  Hz, 2H, O–CH<sub>2</sub>–), 1,36 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H, –CH<sub>3</sub>), 1,23 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H, –CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR ( $\delta$ , 101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 164,70; 163,23; 161,53; 149,71; 148,78; 148,02; 135,90; 131,53; 131,20; 130,72; 128,92; 128,81; 128,78; 127,46; 127,23; 100,25; 60,88; 59,56; 14,19; 14,08. **FTIR** (KBr,  $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3385, 3248 (–NH<sub>2</sub> rozciągające), 3069 (C–H aromatyczne), 2982, 2903 (C–H alifatyczne), 1722 (C=O), 1682 (–HC=N– rozciągające), 1235 (C–N rozciągające). **Analiza elementarna** dla C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (397,45 g/mol): obliczono: C (60,44 %), H (4,82 %), N (10,57 %), otrzymano: C (60,27 %), H (4,88 %), N (10,29 %).

#### 4.6.6. Synteza i charakterystyka azometin symetrycznych (AZDT)

Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono odpowiednio 1,3-benzenodialdehyd, 4,4'-bifenylodikarboksyaldehyd, 4,4'-diformylotrifenyloamina, tieno[3,2-b]tiefen-2,5-dikarboksyaldehyd, 2,2'-bitiofeno-5,5'-dikarboksyaldehyd (2 mmol) oraz dodano 50 cm<sup>3</sup> etanolu. Aldehyd wraz z rozpuszczalnikiem mieszano w około 78 °C. Po około 15 minutach dodano 2,5-diaminotiofeno-3,4-ester dietylowy kwasu karboksylowego (**DAT**) (8 mmol; 2,0664 g) wraz czterema kroplami kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 24 godziny. Ostudzoną mieszaninę poreakcyjną przesączono, a następnie rozpuszczono w 20 cm<sup>3</sup> chloroformu z dodatkiem węgla aktywnego i ponownie przesączono do 10 cm<sup>3</sup> chloroformu. Główny produkt otrzymano z odparowanego roztworu chloroformu przy użyciu wyparki obrotowej [251].



**AZDT-1: Żółte ciało stałe.**

**Wydajność reakcji: 75 %.**

**<sup>1</sup>H NMR** (δ, 600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 8,13 (s, 2H, –HC=N–); 8,11 (s, 1H);

7,95 (s, 4H, –NH<sub>2</sub>); 7,83 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H); 7,56 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H);

4,32 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H); 4,16 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H); 1,32 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H);

1,22 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H). **<sup>13</sup>C NMR** (δ, 151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 165,1; 163,7; 161,7;

152,1; 136,7; 132,1; 131,0; 130,4; 129,8; 127,5; 100,6; 61,30; 60,0; 14,6; 14,5.

**FTIR** (KBr, ν, cm<sup>-1</sup>): 3423, 3315 (–NH<sub>2</sub> rozciągające), 3155 (C–H aromatyczne),

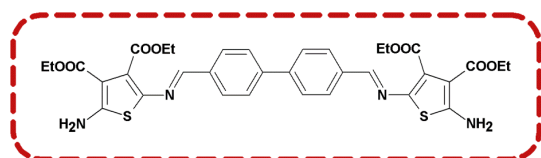
2976 (C–H alifatyczne), 1741, 1706 (C=O), 1671, 1649 (–HC=N– rozciągające),

1584 (C–N rozciągające). **Analiza elementarna** dla C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (614,69 g/mol):

obliczono: C (54,71 %), H (4,92 %), N (9,11 %); otrzymano: C (54,26 %), H (4,36 %),

N (8,58 %). **HRMS** (m/z) [M+Na]<sup>+</sup> obliczono dla C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>NaO<sub>8</sub>S<sub>2</sub>: 637,1391.

ρ = 1,39 g/cm<sup>3</sup>.



**AZDT-2: Pomarańczowe ciało stałe.**

**Wydajność reakcji: 85 %.**

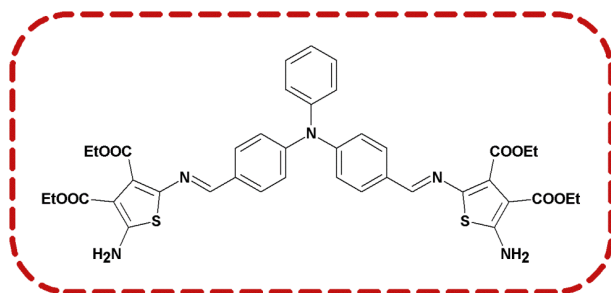
**<sup>1</sup>H NMR** (δ, 600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm):

8,15 (s, 2H, –HC=N–); 7,93 (s, 4H, –NH<sub>2</sub>); 7,87 (s, 8H); 4,30 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H);

4,16 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H); 1,34 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H); 1,22 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

**<sup>13</sup>C NMR** (δ, 151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 165,3; 163,8; 161,7; 152,0; 141,5;

135,8; 132,5; 130,7; 129,0; 127,5; 100,6; 61,2; 59,9; 14,6; 14,5.  
**FTIR** (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3423, 3308 ( $-\text{NH}_2$  rozciągające), 3161 (C–H aromatyczne), 2988 (C–H alifatyczne), 1715 (C=O), 1663 ( $-\text{HC}=\text{N}-$  rozciągające), 1593 (C–N rozciągające). **Analiza elementarna** dla  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$  (690,79 g/mol): obliczono: C (59,12 %), H (4,96 %), N (8,11 %), otrzymano: C (58,88 %), H (4,84 %), N (7,61 %). **HRMS** (m/z)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  obliczono dla  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{NaO}_8\text{S}_2$ : 713,1703.  $\rho = 1,41\text{g/cm}^3$ .

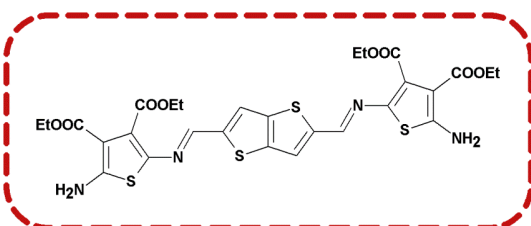


**AZDT-3: Żółte ciało stałe.**

**Wydajność reakcji: 86 %.**

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\delta$ , 600 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm): 8,02 (s, 2H,  $-\text{HC}=\text{N}-$ ); 7,87 (s, 4H,  $-\text{NH}_2$ ); 7,69 (d,  $J = 8,6$  Hz, 4H); 7,41

(t,  $J = 7,8$  Hz, 2H); 7,20 (t,  $J = 7,4$  Hz, 1H); 7,14 (d,  $J = 7,7$  Hz, 2H); 7,06 (d,  $J = 8,6$  Hz, 4H); 4,25 (q,  $J = 7,1$  Hz, 4H); 4,14 (q,  $J = 7,1$  Hz, 4H); 1,28 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H); 1,20 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H).  **$^{13}\text{C}$  NMR** ( $\delta$ , 151 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm): 165,3; 163,8; 161,2; 151,9; 149,1; 146,2; 132,9; 130,8; 130,4; 129,8; 129,5; 126,4; 125,5; 123,3; 100,5; 61,1; 59,9; 14,6; 14,5. **FTIR** (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3423, 3315 ( $-\text{NH}_2$  rozciągające), 3155 (C–H aromatyczne), 2976 (C–H alifatyczne), 1741, 1706 (C=O), 1671, 1649 ( $-\text{HC}=\text{N}-$  rozciągające), 1584 (C–N rozciągające). **Analiza elementarna** dla  $\text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{O}_8\text{S}_2$  (781,89 g/mol): obliczono: C (61,44 %), H (5,03 %), N (8,96 %), otrzymano: C (60,81 %), H (5,03 %), N (8,52 %). **HRMS** (m/z)  $[\text{M}+\text{H}]^+$  obliczono dla  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_5\text{O}_8\text{S}_2$ : 782,2306.  $\rho = 1,32\text{g/cm}^3$ .



**AZDT-4: Czerwone ciało stałe.**

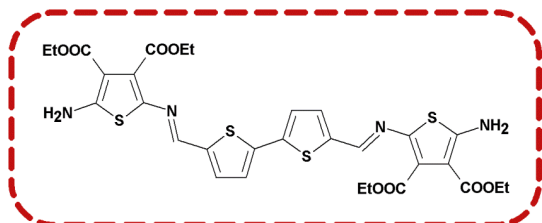
**Wydajność reakcji: 81 %.**

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\delta$ , 600 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm): 8,29 (s, 2H,  $-\text{HC}=\text{N}-$ ); 7,97 (s, 4H,  $-\text{NH}_2$ );

7,86 (s, 2H); 4,29 (q,  $J = 7,0$  Hz, 4H); 4,15 (q,  $J = 7,1$  Hz, 4H); 1,34 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H); 1,22 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H).  **$^{13}\text{C}$  NMR** ( $\delta$ , 151 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm): 165,1; 163,6; 161,2; 147,2; 146,3; 141,9; 132,0; 130,7; 125,4; 100,8; 61,3; 60,1; 14,7; 14,5. **FTIR** (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3462, 3321 ( $-\text{NH}_2$  rozciągające), 2976 (C–H alifatyczne), 1738, 1720 (C=O), 1692 ( $-\text{HC}=\text{N}-$  rozciągające), 1595 (C–N rozciągające). **Analiza elementarna** dla  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_5$  (676,80 g/mol): obliczono: C (49,69 %),

H (4,17 %), N (8,28 %), otrzymano: C (48,97 %), H (3,56 %), N (7,68 %).

**HRMS** (m/z) [M+H]<sup>+</sup> obliczono dla C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>: 677,0886. ρ = 1,45 g/cm<sup>3</sup>.



**AZDT-5: Czerwone ciało stałe.**

**Wydajność reakcji: 65 %.**

**<sup>1</sup>H NMR** (δ, 600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 8,23 (s, 2H, -HC=N-); 7,95 (s, 4H, -NH<sub>2</sub>);

7,55 (d, *J* = 3,9 Hz, 2H); 7,49 (d, *J* = 3,9 Hz, 2H); 4,29 (q, *J* = 7,0 Hz, 4H);

4,15 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H); 1,34 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H); 1,21 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

**<sup>13</sup>C NMR** (δ, 151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 165,1; 163,7; 161,5; 145,8; 142,5; 139,9; 133,8; 132,1; 130,3; 126,7; 100,7; 61,2; 60,0; 14,6; 14,5.

**FTIR** (KBr, ν, cm<sup>-1</sup>): 3456, 3295 (-NH<sub>2</sub> rozciągające), 2994 (C-H alifatyczne), 1733 (C=O), 1669 (-HC=N- rozciągające), 1574 (C-N rozciągające).

**Analiza elementarna** dla C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (702,84 g/mol): obliczono: C (51,27 %), H (4,30 %), N (7,97 %), otrzymano: C (50,37 %), H (3,93 %), N (7,63 %).

**HRMS** (m/z) [M+H]<sup>+</sup> obliczono dla C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>: 703,1039. ρ = 1,44 g/cm<sup>3</sup>.



## **5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI**

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej analizowano wybrane właściwości czterech grup związków małowcząsteczkowych zawierających wiązania  $\pi$ -sprężone, a mianowicie: (i) azometinoimidów (**AZHNI** i **AZDNI**), (ii) azometin (**AZT** i **AZDT**), (iii) oksetanów (**OX**) i (iv) związków posiadających jako rdzeń fluoren (**FL**) lub karbazol (**KA**). Azometinoimidy oraz azometiny syntezowano stosując jednoetapową kondensację odpowiednich (di)amin z wybranymi aldehydami. Wydajności ich syntez mieściły się w zakresie od 20 do 86 %. Pozostałe związki otrzymano w zespole prof. Sauliusa Grigaleviciusa z Politechniki w Kownie i przekazano do badań w ramach współpracy. Określono wpływ elementów strukturalnych na właściwości decydujące o możliwościach zastosowania badanych związków jako półprzewodników organicznych. Analizowane związki zawierały odpowiednie elementy strukturalne, które mogą zapewnić przewodnictwo typu *p*. Zdolność transportu ładunków dodatnich w badanych związkach weryfikowano w nieorganiczno-organicznym ogniwach fotowoltaicznych. Otrzymane wyniki opublikowano w sześciu publikacjach w czasopismach z JCR oraz w jednym artykule w Przeglądzie Elektrotechnicznym [231, 250, 251, 258, 262, 263, 272].

Na podstawie wyników uzyskanych z przeprowadzonych badań stwierdzono, iż:

- ❖ wszystkie związki charakteryzowały się dobrą rozpuszczalnością w standardowych rozpuszczalnikach organicznych, co jest istotne dla przygotowania warstw ekonomicznymi metodami z roztworu. Warstwy do badań przygotowywano metodą powlekania obrotowego,
- ❖ wszystkie związki charakteryzowały się odpowiednimi właściwościami termicznymi dla zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych. Początek rozkładu termicznego obserwowano w zakresie od 233 do 432 °C. Najwyższą stabilność termiczną wykazały pochodne fluorenu i karbazolu —  $T_{5\%} = 356$  (**KA-1**) – 432 °C (**FL-2**), a najniższą azometiny —  $T_{5\%} = 233$  (**AZT-1**) – 265 °C (**AZT-4**). Badania DSC wykazały, że większość z analizowanych związków otrzymano jako krystaliczne ciała stałe o wysokich temperaturach topnienia od 117 do 300 °C z możliwością ich amorfizacji z  $T_g$  powyżej 100 °C w większości przypadków.

Najwyższą  $T_g$  (194 °C) wykazał związek **AZDT-3** zawierający trifenyloaminę, a najniższą **AZT-1** z podstawnikiem metylofenylowym ( $T_g = 34$  °C),

- ❖ badane związki absorbowwały promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie od 206 do 533 nm w roztworze. Na zakres absorpcji UV-Vis oprócz budowy chemicznej miał wpływ rodzaj rozpuszczalnika. W najszerszym zakresie od 220 do 533 nm we wszystkich stosowanych rozpuszczalnikach (chloroform, chlorobenzen, dichlorometan i acetonitryl) absorbował **AZDT-4** zawierający grupę tieno[3,2-b]tiofenu, natomiast najwyższym molowym współczynnikiem absorpcji ( $14,82 \cdot 10^4 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ ) charakteryzował się **FL-2** z etylokarbazolem w  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ . Dla niektórych związków (**AZHNI-1**, **AZT-4**, **AZDT-2**, **OX-1**, **OX-2**, **OX-3**, **FL-1**, **FL-2** i **KA-1**) w warstwie odnotowano przesunięcie batochromowe  $\lambda_{\text{maks}}$  od 10 (**AZT-4**) do 60 nm (**OX-3**) w porównaniu do położenia  $\lambda_{\text{maks}}$  w roztworze, co może świadczyć o wzroście stopnia uporządkowania molekularnego w warstwie,
- ❖ wszystkie związki wykazywały zdolność do fotoluminescencji w roztworze ( $\lambda_{\text{em}} = 373 - 612 \text{ nm}$ ) z wyjątkiem **AZDT-1** w chlorobenzenie. Najwyższymi wydajnościami kwantowymi PL charakteryzowały się oksetany w roztworze z  $\Phi_{\text{PL}}$  od 25,50 (**OX-3**) do 87,00 % (**OX-1**), co może wskazywać na możliwość zastosowanie ich jako emiterów światła. W przypadku azometin **AZT-2**, **AZT-3** i **AZT-4** w chloroformie stwierdzono emisję ze stanu  $S_2$ . Azometinoimidy ( $\lambda_{\text{em}} = 414 - 537 \text{ nm}$ ), oksetany ( $\lambda_{\text{em}} = 381 - 419 \text{ nm}$ ), pochodne fluorenu i karbazolu ( $\lambda_{\text{em}} = 424 - 589 \text{ nm}$ ) oraz imina **AZT-2** ( $\lambda_{\text{em}} = 496 \text{ nm}$ ) były emisyjne także w warstwie i najwyższą  $\Phi_{\text{PL}}$  odnotowano dla **OX** ( $\Phi_{\text{PL}} = 4,20 - 9,00 \%$ ). Przesunięcia Stokesa w roztworach i warstwach mieściły się w zakresie odpowiednio od 905 (**AZDT-4**) do 13383  $\text{cm}^{-1}$  (**KA-1**), przy czym największe  $\Delta\nu$  w warstwie otrzymano dla **AZT-2** (10514  $\text{cm}^{-1}$ ),
- ❖ wszystkie badane związki ulegały elektrochemicznemu utlenianiu, a w przypadku azometinoimidów, azometin i pochodnych fluorenu obserwowano także proces redukcji. Wyznaczona przerwa energii

wzbronionej była w granicach od 1,51 (**AZDT-4**) do 3,88 eV (**KA-1**).  $E_g$  poniżej 3 eV wykazywały azometinoimidy, azometiny oraz pochodne fluorenu. Energię poziomu HOMO wyznaczono w zakresie od -6,29 (**AZHNI-1**) do -5,15 eV (**AZT-4**). Część z badanych związków (np. **AZT-1**, **AZT-5**, **AZDT-2** – **AZDT-5**, **FL-1**, **FL-2** i **KA-1**) wykazywała zbliżone energie HOMO w stosunku do VB perowskitu (-5,43 eV),

- ❖ zdolności do transportu ładunków dodatnich wszystkich związków testowano w ogniwach perowskitowych o strukturze FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/HTM/Au stosując je jako warstwy HTM z domieszką Li-TFSI w odniesieniu do ogniw wzorcowych, czyli niezawierających warstwy organicznej. Uzyskane sprawności ogniw wzorcowych były na poziomie 0,1 – 1,11 %, natomiast urządzeń z badanymi związkami w zakresie od 0,1 do 4,72 %. Przy czym takie związki jak **AZDNI-2** i **OX-3** nie wykazywały aktywności jako HTM i sprawności ogniw były niższe lub na poziomie ogniwa wzorcowego. Wytworzone ogniwa charakteryzowały się niskimi sprawnościami, czego przyczyną mogły być warunki, w jakich były przygotowywane i badane oraz fakt, że nie były hermetyzowane. Najwyższą sprawność, ponad czterokrotnie wyższą niż ogniwa wzorcowego uzyskano dla urządzenia z **FL-1** z podstawnikiem fenylowym (PCE = 4,72 %). Najniższy wzrost PCE (ponad dwukrotny) w stosunku do ogniwa wzorcowego uzyskano w przypadku zastosowania oksetanów (**OX-2**). Natomiast zastosowanie związków z grupy **FL**, azometin symetrycznych **AZDT** i niesymetrycznych **AZT** oraz azometinoimidów **AZDNI** skutkowało odpowiednio ponad czterokrotnym (**FL-1**), ośmiokrotnym (**AZDT-3**), dziewięciokrotnym (**AZT-4**) i jedenastokrotnym (**AZDNI-3**) wzrostem PCE ogniw,
- ❖ podjęto próby wyjaśnienia wpływu zastosowanych związków na parametry fotowoltaiczne wytworzonych ogniw, które uwzględniały ich wpływ na zakres absorpcji UV-Vis, współczynnik chropowatości i dla wybranych na intensywność PL oraz kąt zwilżania struktur FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/HTM w odniesieniu do struktur bez HTM.

Analizie poddano również wyznaczone energie HOMO badanych związków. Stwierdzono, że poszerzenie zakresu absorpcji UV-Vis w przypadku **AZDNI-3**, **AZDT-3**, **OX-2** spowodowało wzrost  $J_{sc}$ , co przełożyło się na wzrost PCE. Z kolei, dla **AZDNI-3** i **AZT-4** odnotowano zmniejszenie RMS o ponad 100 nm, co przyczyniło się do zapewnienia lepszego kontaktu międzyfazowego perowskit/związek/Au, a tym samym do wzrostu PCE. Dla **AZDNI-3**, **AZT-4**, **AZDT-3**, **OX-2** i **FL-1** zaobserwowano zmniejszenie hydrofilowości w grupie w stosunku do **AZHNI-1**, **AZHNI-2**, **AZDNI-1**, **AZT-3**, **AZDT-2**, **AZDT-5**, **OX-3**, **FL-2** i **KA-1**, co pozwoliło na otrzymanie wyższych sprawności ogniw. Badania PL wykazały zmniejszenie intensywności emisji światła przez strukturę FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/HTM w odniesieniu do struktury bez warstwy organicznej. Brak intensywnego wygaszenia PL mógł być jedną z przyczyn uzyskania niewysokich PCE ogniw z badanymi związkami. Rozpatrując związki (np. **AZT-1**, **AZT-5**, **AZDT-2** – **AZDT-5**, **FL-1**, **FL-2** i **KA-1**) charakteryzujące się zbliżonym położeniem orbitalu HOMO w stosunku do VB perowskitu, stwierdzono, że przełożyło się to na wzrost  $V_{oc}$ , co jednak nie zawsze powodowało wzrost PCE.

Biorąc pod uwagę fakt, że związki z niektórych grup zawierały te same elementy strukturalne w rdzeniu, np. trifenyloaminę (**AZDNI-3** i **AZDT-3**) czy bifenyl (**AZDNI-1** i **AZDT-2**), ale połączone z innymi grupami czy też inne rdzenie, a te same podstawniki (**OX-2**, **FL-1**, **FL-2** i **KA-1**), wydaje się być interesującym porównanie ich właściwości.

Rozpatrując wpływ struktury diimidu naftalenowego i pierścienia tiofenowego z grupami estrowymi i NH<sub>2</sub> będących podstawnikami związków z rdzeniem bifenylowym odpowiednio **AZDNI-1** i **AZDT-2**, stwierdzono, że obecność pierścieni tiofenu z grupami estrowymi i NH<sub>2</sub> (**AZDT-2**) w stosunku do podstawników diimidu naftalenowego (**AZDNI-1**) spowodowała:

- ❖ wzrost  $T_t$  o 80 °C i  $T_g$  o 89 °C,
- ❖ batochromowe przesunięcie  $\lambda_{maks}$  o 100 nm w warstwie,
- ❖ batochromowe przesunięcie  $\lambda_{em}$  o ponad 20 nm w roztworze (oprócz CHCl<sub>3</sub>), wygaszenie PL w warstwie,
- ❖ obniżenie  $E_g$  o 0,15 eV,

- ❖ większy wzrost sprawności ogniwa — ponad pięciokrotny wzrost (PCE = 2,38 %) w porównaniu do ogniwa wzorcowego (PCE = 0,41 %). Ponad trzykrotny wzrost PCE w porównaniu do ogniwa wzorcowego (PCE = 0,10 %) obserwowano w przypadku ogniwa z **AZDNI-1** (PCE = 0,33 %).

Analizując wpływ tych samych podstawników omawianych powyżej, w przypadku związków z trifenyloaminą stanowiącą strukturę centralną **AZDT-3** i **AZDNI-3**, stwierdzono, że obecność pierścieni tiofenu z grupami estrowymi i NH<sub>2</sub> (**AZDT-3**) w stosunku do podstawników diimidu naftalenowego (**AZDNI-3**) spowodowała:

- ❖ wzrost T<sub>t</sub> o 89 °C i T<sub>g</sub> o 108 °C,
- ❖ batochromowe przesunięcie λ<sub>maks</sub> o 41 nm w warstwie,
- ❖ hipsochromowe przesunięcie λ<sub>em</sub> o ponad 26 nm w roztworze, wygaszenie PL w warstwie,
- ❖ podwyższenie energii HOMO o 0,39 eV, obniżenie E<sub>g</sub> o 0,12 eV,
- ❖ mniejszy wzrost sprawności ogniwa — ponad pięciokrotny wzrost (PCE = 2,11 %) w porównaniu do ogniwa wzorcowego (PCE = 0,41 %). Jedenastokrotny wzrost PCE w porównaniu do ogniwa wzorcowego (PCE = 0,10 %) obserwowano w przypadku ogniwa z **AZDNI-3** (PCE = 1,10 %).

Rozpatrując wpływ struktury rdzenia związków **OX-2**, **FL-1**, **FL-2** i **KA-1** zawierających jako podstawniki trifenyloaminę, stwierdzono, że w przypadku wprowadzenia ugrupowania oksetanowego (**OX-2**) w stosunku do fluorenu połączonego =CH– z fenylem (**FL-1**) oraz do karbazolu z trifenyloaminą (**KA-1**):

- ❖ wzrost T<sub>g</sub> o 20 °C oraz wzrost T<sub>g</sub> o 22 °C,
- ❖ hipsochromowe przesunięcie λ<sub>maks</sub> o 53 nm w warstwie (**FL-1**),
- ❖ hipsochromowe przesunięcie λ<sub>em</sub> o ponad 20 nm oraz o ponad 14 nm w roztworze i o 177 nm oraz o 21 nm w warstwie,
- ❖ obniżenie energii HOMO o 0,11 eV i podwyższenie E<sub>g</sub> o 1,06 eV oraz obniżenie HOMO o 0,13 eV,
- ❖ mniejszy wzrost sprawności ogniwa — prawie dwukrotny wzrost (PCE = 1,88 %) w porównaniu do ogniwa wzorcowego (PCE = 1,11 %). Prawie trzykrotny wzrost PCE w porównaniu do ogniwa wzorcowego

(PCE = 1,01 %) obserwowano w przypadku ogniw z **FL-2** i **KA-1** (PCE = 3,00 % i 2,92 %). Ponad czterokrotny wzrost PCE w porównaniu do ogniwa wzorcowego (PCE = 1,01 %) odnotowano w przypadku ogniw z **FL-1** (4,72 %).

Podsumowując, uzyskane wyniki przyczyniają się do poszerzania wiedzy dotyczącej określonych grup związków o właściwościach półprzewodzących. Biorąc pod uwagę zdolność badanych związków do transportu ładunków dodatnich testowaną w fotowoltaicznych ogniwach perowskitowych można stwierdzić, że najbardziej obiecujące jako półprzewodniki typu *p* dla urządzeń optoelektronicznych okazały się: azometina z centralną grupą trifenyloaminy (**AZDT-3**), azometina ze strukturą morfoliny (**AZT-4**), azometinoimid z jedną grupą trifenyloaminy (**AZDNI-3**), dla których stwierdzono odpowiednio ponad ośmiokrotny, dziewięciokrotny i jedenastokrotny wzrost PCE w stosunku do ogniw wzorcowych. Niektóre z badanych związków, tj. oksetan z naftalenowymi podstawnikami (**OX-1**) i oksetan z trifenyloaminą (**OX-2**) charakteryzowały się wysokimi wydajnościami kwantowymi fotoluminescencji w roztworze oraz były emisyjne w postaci warstwy (**OX-1**  $\Phi_{PL}$  warstwy 9,00 % i **OX-2**  $\Phi_{PL}$  warstwy 7,20 %).

## **6. LITERATURA**

- [1] Becquerel A. E., C. R. Acad. Sci., 1839, 9, 145 – 149.
- [2] Becquerel A. E., Ann Phys und Chem, 1841, 54, 35 – 42.
- [3] Reinders A., Verlinden P., van Sark W., Freundlich A., Photovoltaic solar energy: from fundamentals to applications, Chichester, The United Kingdom, John Wiley & Sons, 2017, ISBN: 978-111-892-7-489.
- [4] Hadar I., Song T.-B., Ke W., Kanatzidis M. G., Adv. Energy Mater., 2019, 9, 1802766.
- [5] Chapin D. M., Fuller C. S., Pearson G. L., J. Appl. Phys., 1954, 25, 676 – 677.
- [6] Desideri U., Asdrubali F. (Eds.), Handbook of energy efficiency in buildings: a life cycle approach, Butterworth-Heinemann Inc., 2018, ISBN: 978-012-812-8-176.
- [7] Strona internetowa: <https://magazynfotowoltaika.pl/firma-longi-ustanawia-nowy-rekord-swiata-wydajnosci-krzemowych-ogniw-fotowoltaicznych-poziomie-2681/> (dostęp grudzień 2022 r.)
- [8] Strona internetowa: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/solar> (dostęp grudzień 2022 r.)
- [9] Świst A., Sołoducho J., Chemik, 2012, 66, 289 – 296.
- [10] Brütting W., Physics of Organic Semiconductors, Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, ISBN: 978-352-740-5-503.
- [11] Chiang C. K., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., J. Chem. Phys., 1978, 69, 5098 – 5104.
- [12] Tang C. W., Appl. Phys. Lett., 1986, 48, 183 – 185.
- [13] Tang C. W., Van Slyke, Appl. Phys. Lett, 1987, 51, 539 – 542.
- [14] Ostroverkhova O., Handbook of organic materials for optical and (opto)electronic devices, Woodhead Publishing Limited, 2013, ISBN: 978-085-709-2-656.
- [15] Choy W. C. (Ed.), Organic solar cells: materials and device physics, Springer Science & Business Media, 2013, ISBN 978-144-714-8-227.
- [16] Jiang H., Macromol. Rapid Commun., 2010, 31, 2007 – 2034.
- [17] Friederich P., Fediai A., Kaiser S., Konrad M., Jung N., Wenzel W., Adv. Mater., 2019, 31, 1808256.
- [18] Lee E. K., Lee M. Y., Park Ch. H., Lee H. R., Oh J. H., Adv. Mater., 2017, 29, 1703638.
- [19] Zheng B., Huo L., Sci. China Chem., 2021, 64, 358 – 384.
- [20] Romański L., Odnawialne źródła energii, Oficyna Wydawnicza ATUT Wrocławskie Wydawnictwo Oświatowe, 2013, ISBN: 978-837-432-9-095.
- [21] Abdulrazzaq O. A., Saini V., Bourdo S., Dervishi E., Biris A.S., Part. Sci. Technol., Part. Sci. Technol., 2013, 31, 427 – 442.
- [22] Rabek J. F., Współczesna wiedza o polimerach, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2008, ISBN: 978-830-118-7-064.
- [23] Głowacki E. D., Voss G., Leonat L., Irimia-Vladu M., Bauer S., Sariciftci N.S., Isr. J. Chem., 2012, 52, 540 – 551.

- [24] Klimovich I. V., Leshanskaya L., Troyanov S., Ankhin D.V., Novikov D.V., Piryazev A. A., Ivanov D.A., Dremova N. N., Troshin P. A., *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 7621 – 7631.
- [25] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012, ISBN: 978-830-116-2-818.
- [26] Morrison R. T., Neilson B. R., *Chemia organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2011, ISBN: 978-830-104-1-663.
- [27] Kittel C., *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012, ISBN: 978-830-116-8-049.
- [28] Pilawski M., *Fizyczne Podstawy Elektrotechniki*, Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 2010, ISBN: 830-202-530-5.
- [29] Shirakawa H., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, 16, 578 – 580.
- [30] Heeger A. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 2591 – 2611
- [31] Epstein A. J., Ginder J. M., Zuo F., Bigelow R. W., Woo H. S., Tanner D. B., Richter A. F., Huang W. S., MacDiarmid A. G., *Synth. Met.*, 1987, 18, 303 – 309.
- [32] Zhan C., Zhang X., Yao J., *RSC Adv.*, 2015, 5, 93002 – 93026.
- [33] Jin R. F., Chang Y.F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 2094 – 2103.
- [34] Kotowicz S., Korzec M., Siwy M., Golba S., Małecki J. G., Janeczek H., Maćkowski S., Bednarczyk K., Libera M., Schab-Balcerzak E., *Dyes Pigm.*, 2018, 158, 65 – 78.
- [35] Zhang J., Zhang X., Xiao H., Li G., Liu Y., Li C., Huang H., Chen X., Bo Z., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 5475 – 5483.
- [36] Zhang J., Xiao H., Zhnag X., Wu Y., Li G., Li C., Chen X., Ma W., Bo Z., *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4, 5656 – 5663.
- [37] Zagranyarski Y., Mutovska M., Petrova P., Tomowa R., Ivanov P., Stoyanov S., *Dyes Pigm.*, 2021, 184, 108585.
- [38] Tischer M., Sologub L., Pradel G., Holzgrabe U., *Bioorg. Med. Chem.*, 2010, 18, 2998 – 3003.
- [39] Filosa R., Peduto A., Micco D. S., Caprariis de P., Festa M., Petrella A., Capranico G., Bifulco G., *Bioorg. Med. Chem.*, 2009, 17, 13 – 24.
- [40] Uesaka T., Ishitani T., Shimeno T., Suzuki N., Yagi S., Maeda T., *RSC Adv.*, 2022, 12, 17350 – 17361.
- [41] Kagatkar S., Sunil D., *J. Mater. Sci.*, 2022, 1 – 35.
- [42] Rykowski S., Gurda-Woźna D., Fedoruk-Wyszomirska A., Orlicka-Płocka M., Kowalczyk A., Stączek P., Denel-Bobrowska M., Biniek-Antosiak K., Rypniewski W., Wyszko E., Olejniczak A. B., *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, 2023, 38, 2171028.
- [43] Gudeika D., Michaleviciute A., Grazulevicius J. V., Lygaitis R., Grigalevicius S., Jankauskas V., Miasojedovas A., Jursenas S., Sini G., *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 14811 – 14819.
- [44] Saini A., Thomas K. R. J., Sachdev A., Gopinath P., *Chem. Asian J.*, 2017, 12, 2612 – 2622.
- [45] Jilani F., Iqbal J., Shahid I., Yaseen M., Mahr M. S., Khalid M., Ayub K., *Comput. Theor. Chem.*, 2020, 1187, 112916.



- [46] Do T. T., Chavhan S., Subbiah J., Ou T. H., Manzhos S., Jones D., Bell J. M., Jou J.H., Sonar P., *New J. Chem.*, 2019, 43, 9243 – 9254.
- [47] Naeem N., Tahir T., Ans M., Rasool A., Shehzad R. A., Iqbal J., *Comput. Theor. Chem.*, 2021, 1204, 113416.
- [48] Gangadhar P. S., Reddy G., Prasanthkumar S., Giribabu L., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23, 14969 – 14996.
- [49] Dong H. Q., Wei T. B., Ma X. Q., Yang Q. Y., Zhang Y. F., Sun Y. J., Shi B. B., Yao H., Zhang Y. M., Lin Q., *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8, 13501 – 13529.
- [50] Poddar M., Sivakumar G., Misra R., *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7, 14798 – 14815.
- [51] Deng C., Wan L., Li S., Tao L., Wang S., Zhang W., Fang J., Fu Z., Song W., *Org. Electron.*, 2020, 87, 105959.
- [52] Kim H. I., Kim M. J., Choi K., Lim Ch., Kim Y. H., Kwon S. K., Park T., *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8, 1702872.
- [53] Jameel M. A., Yang T. Ch. J., Wilson G. J., Evans R. A., Gupta A., Langford S. J., *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 27170 – 27192.
- [54] Tang J., Ren K., Zhang Y., Shen W., He R., Li M., *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125, 10140 – 10150.
- [55] Moral R. F., Hermsdorff A. B., Marchezi P. E., Germino J. C., Bonato L. G., Araujo F. L., Nogueira A. F., *J. Braz. Chem. Soc. Society*, 2022, 33, 997 – 1007.
- [56] Wu T., Zhao R., Qiu J., Wang S., Zhang X., Hua Y., *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32, 2204450.
- [57] Fürer S. O., Rietwyk K. J., Pulvirenti F., McMeekin D. P., Surmiak M. A., Raga S. R., Mao W., Lin X., Hora Y., Wang J., Shi Y., Barlow S., Ginger D. S., Marder S. R., Bach U., *ACS Appl. Energy Mater.*, 2023, 6, 667 – 677.
- [58] Gheno A., Trigaud T., Boucle J., Audebert P., Ratier B., Vedraine S., *Opt. Mater.*, 2018, 75, 781 – 786.
- [59] Arunchai R., Sudyoasuk T., Prachumrak N., Namuangruk S., Promarak V., Sukwattanasinitt M., Rashatasakhon P., *New J. Chem.*, 2015, 39, 2807 – 2814.
- [60] Gudeika D., *Synth. Met.*, 2020, 262, 116328.
- [61] Gudeika D., Grazulevicius J. V., Sini G., Bucinskas A., Jankauskas V., Miasojedovas A., Jursenas S., *Dyes Pigm.*, 2014, 106, 58 – 70.
- [62] Gudeika D., Grazulevicius J. V., Sini G., Bucinskas A., Jankauskas V., Miasojedovas A., Jursenas S., *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 14811 – 14819.
- [63] Gudeika D., Sini G., Jankauskas V., Sych G., Grazulevicius J. V., *RSC Adv.*, 2016, 6, 2191 – 2201.
- [64] Gudeika D., Grazulevicius J. V., Volyniuk D., Juska G., Jankauskas V., Sini G., *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 28335 – 28346.
- [65] Xiao J., Deng Z., *J. Lumin.*, 2012, 132, 2863 – 2867.
- [66] Gudeika D., Lygaitis R., Mimaite V., Grazulevicius J. V., Jankauskas V., Łapkowski M., *Data P., Dyes Pigm.*, 2011, 91, 13 – 19.
- [67] Gan J. A., Song Q. L., Hou X. Y., Chen K., Tian H., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, 162, 399 – 406.

- [68] Gao Z., Guo L., Sun Y., Qu W., Yang T., Li B., Li J., Duan L., *Org. Electron.*, 2019, 67, 232 – 236.
- [69] Korzec M., Kotowicz S., Gawrecki R., Malarz K., Mrozek-Wilczkiewicz A., Siwy M., Schab-Balcerzak E., Grzelak J., Maćkowski S., *Dyes Pigm.*, 2021, 193, 109508.
- [70] Korzec M., Malarz K., Mrozek-Wilczkiewicz A., Rzycka-Korzec R., Schab-Balcerzak E., Polański J., *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2020, 238, 118442.
- [71] Korzec M., Kotowicz S., Rzycka-Korzec R., Schab-Balcerzak E., Małecki J. G., Czichy M., Łapkowski M., *J. Mater. Sci.*, 2020, 55, 3812 – 3832.
- [72] Schab-Balcerzak E., Siwy M., Filapek M., Kula S., Małecki J. G., Łaba K., Łapkowski M., Janeczek H., Domanski M., *J. Lumin.*, 2015, 166, 22 – 39.
- [73] Kotowicz S., Korzec M., Siwy M., Golba S., Małecki J. G., Janeczek H., Maćkowski S., Bednarczyk K., Libera M., Schab-Balcerzak E., *Dyes Pigm.*, 2018, 158, 65 – 78.
- [74] Kotowicz S., Korzec M., Malarz K., Krystkowska A., Mrozek-Wilczkiewicz A., Golba S., Siwy M., Maćkowski S., Schab-Balcerzak E., *Materials*, 2021, 14, 5504.
- [75] Kotowicz S., Korzec M., Małecki J. G., Golba S., Siwy M., Maćkowski S., Schab-Balcerzak E., *Materials*, 2022, 15, 7043.
- [76] Kotowicz S., Korzec M., Pająk A. K., Golba S., Małecki J. G., Siwy M., Grzelak J., Maćkowski S., Schab-Balcerzak E., *Materials*, 2021, 14, 2714.
- [77] Jiang H., *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, 31, 2007 – 2034.
- [78] Pistolis G., Gegiou D., Hadjoudis E., *J. Photochem. Photobiol. A*, 1996, 93, 179 – 184.
- [79] Mulholland M. E., Navarantne D., Khedri S., Skene W. G., *New J. Chem.*, 2014, 38, 1668 – 1674.
- [80] Mocanu A. S., Ilis M., Dumitrascu F., Ilie M., Circu V., *Inorganica Chim. Acta*, 2010, 363, 729 – 736.
- [81] Kumar S., Shar D. N., Saxena P. M., *J. Sci. Ind. Res.*, 2009, 68, 181 – 187.
- [82] Brodowska K., Łodyga-Chruścińska E., *Chemik*, 2014, 68, 129 – 134.
- [83] Sharma K., Singh R., Fahmi N., Singh R. V., *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2010, 75, 422 – 427.
- [84] Tadele K. T., *J. Pharm. Med. Res.*, 2017, 3, 73 – 77.
- [85] Bozorov K., Ma H. R., Zhao J. Y., Zhao H. Q., Chen H., Bobakulov K., Xin X. L., Elmuradov B., Shakhidoyatov K., Aisa H. A., *Eur. J. Med. Chem.*, 2014, 84, 739 – 745.
- [86] Sęk D., Siwy M., Grucela M., Małecki G., Nowak E. M., Lewinska G., Sanetra J., Łaba K., Łapkowski M., Kotowicz S., Schab-Balcerzak E., *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2017, 175, 24 – 35.
- [87] Ma B. B., Zhang H., Wang Y., Peng Y. X., Huang W., Wang M. K., Shen Y., *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 7748 – 7755.
- [88] Salunke J., Guo X., Lin Z., Vale J. R., Candeias N. R., Nyman M., Dahlstrom S., Osterbacka R., Priimagi A., Chang J., Vivo P., *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, 2, 3021 – 3027.

- [89] Salunke J., Guo X., Liu M., Lin Z., Candeias N. R., Priimagi A., Chang J., Vivo P., ACS omega, 2020, 5, 23334 – 23342.
- [90] Priyatha E., Sathishkumar Ch., Palanisami N., Venkatachalam S., Venkateswaran R., J. Mol. Struct., 2019, 1179, 145 – 153.
- [91] Bogdanowicz K. A., Jewłoszewicz B., Iwan A., Dysz K., Przybył W., Januszko A., Marzec M., Cichy K., Świerczek K., Kavan L., Zukalová M., Nadazdy V., Subair R., Majkova E., Micusik M., Omastova M., Özeren M. D., Kamarás K., Heo D. Y., Kim S. Y., Materials, 2020, 13, 2440.
- [92] Petrus M. L., Bein T., Dingemanas T. J., Docampo P., J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 12159 – 12162.
- [93] Petrus M. L., Music A., Closs A. C., Bijleveld J. C., Sirtl M. T., Hu Y., Dingemanas T. J., Bein T., Docampo P., J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 25200 – 25210.
- [94] Petrus M. L., Schlipf J., Li Ch., Gujar T. P., Giesbrecht N., Muller-Buschbaum P., Thelakkat M., Bein T., Huttner S., Docampo P., Adv. Energy Mater., 2017, 7, 1700264.
- [95] Petrus M. L., Bouwer R. K., Lafont U., Sthanasopoulos S., Greenham N. C., dingemans T. J., J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 9474 – 9477.
- [96] Idrissi A., Fakir Z. E., Atir R., Habsaoui A., Touhami M. E., Bouzakraoui S., Mater. Chem. Phys, 2023, 293, 126851.
- [97] Petrus M. L., Sirtl M. T., Closs A. C., Bein T., Docampo P., Mol. Syst. Des. Eng., 2018, 3, 734 – 740.
- [98] Dufresne S., Skene W. G., J. Phys. Org. Chem., 2012, 25, 211 – 221.
- [99] Liu S., Wu T., Zhu Q., Pu J., Chen G., Zhang W., Li Z., RSC Adv., 2018, 8, 12779 – 12784.
- [100] Dufresne S., Bourgeaux M., Skene W. G., J. Mater. Chem., 2007, 17, 1166 – 1177.
- [101] Guarin S. A. P., Bourgeaux M., Dufresne S., Skene W. G., J. Org. Chem., 2007, 72, 2631 – 2643.
- [102] Dufresne S., Skene W. G., J. Org. Chem., 2008, 73, 3859 – 3866.
- [103] Bolduc A., Ouahabi A. Al., Mallet C., Skene W. G., J. Org. Chem., 2013, 78, 9258 – 9269.
- [104] Gnida P., Pająk A., Kotowicz S., Małecki J. G., Siwy Mariola, Janeczek H., Maćkowski S., Schab-Balcerzak E., J. Mater. Sci., 2019, 54, 13491 – 13508.
- [105] Nitschke P., Jarzabek B., Bejan A. E., Damaceanu M. D., J. Phys. Chem. B, 2021, 125, 8588 – 8600.
- [106] Nitschke P., Synteza i charakterystyka nowych związków skoniugowanych do zastosowań w układach optoelektronicznych, 2021. Rozprawa doktorska. Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN.
- [107] Barik S., Skene W. G., Macromolecules, 2010, 43, 10435 – 10441.
- [108] Bolduc A., Rivier L., Dufresne S., Skene W. G., Mater. Chem. Phys., 2012, 132, 722 – 728.
- [109] Dufresne S., Bolduc A., Skene W. G., J. Mater. Chem., 2010, 20, 4861 – 4866.
- [110] Barik S., Navarathene D., LeBorgne M., Skene W. G., J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 5508 – 5519.

- [111] Bolduc A., Dufresne S., Skene W. G., *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 5053 – 5064.
- [112] Wałęsa-Chorab M., Tremblay M. H., Skene W. G., *Chem. Eur. J.*, 2016, 22, 11382 – 11393.
- [113] Işık D., Santato C., Skene W. G., *Org. Electron.*, 2012, 13, 3022 – 3031.
- [114] Bourgeaux M., Skene W. G., *J. Org. Chem.*, 2007, 72, 8882 – 8892.
- [115] Bolduc A., Dufresne S., Skene W. G., *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 4820 – 4826.
- [116] Bolduc A., Mallet Ch., Skene W. G., *Sci. China Chem.*, 2013, 56, 3 – 23.
- [117] Li D., Sloman D. L., Achab A., Zhou H., McGowan M. A., White C., Gibeau C., Zhang H., Pu Q., Bharanthan I., Hopkins B., Liu K., Ferguson H., Fradera X., Lesburg C. A., Martinot T. A., Qi J., Song Z. J., Yin J., Zhang H., Song L., Wan B., DAddio S., Solban N., Miller J. R., Zamlynny B., Bass A., Freeland E., Ykoruk B., Ferraro C. H. J., Zhai J., Knemeyer I., Otte K. M., Vincent S., Sciammetta N., Pasternak A., Bennett D. J., Han Y., *J. Med. Chem.*, 2022, 65, 6001 – 6016.
- [118] Burkhard J. A., Wuitschik G., Rogers-Evans M., Muller K., Carreira E. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 9052 – 9067.
- [119] Kudo H., Nishikubo T., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2007, 45, 709 – 726.
- [120] Alves F. R. D. S., Counago R. M., Laufer S., *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, 21, 8199.
- [121] Rudati P. S., Mueller D. C., Meerholz K., *Procedia Chem.*, 2012, 4, 216 – 223.
- [122] Rudati P. S., Mueller D. C., Meerholz K., *J. Appl. Res. Technol.*, 2015, 13, 253 – 260.
- [123] Feser S., Meerholz K., *Chem. Mater.*, 2011, 23, 5001 – 5005.
- [124] Gather M. C., Jin R., Mello J. De, Bradley D. D. C., Meerholz K., *Appl. Phys. B*, 2009, 95, 113 – 124.
- [125] Huang F., Cheng Y. J., Zhang Y., Liu M. S., Jen A. K. Y., *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 4495 – 4509.
- [126] Grigalevicius S., Zhang B., Xie Z., Forster M., Scherf U., *Org. Electron.*, 2011, 12, 2253 – 2257.
- [127] Fang X., Zhang Y. M., Chang K., Liu Z., Chen H., Zhang S. X. A., Liu Y., Wu C., *Chem. Mater.*, 2016, 28, 6628 – 6636.
- [128] Solomeshch O., Yu Y. J., Medvedev V., Razin A., Blumer-Ganon B., Eichen Y., Jin J. I., Tessler N., *Synth. Met.*, 2007, 157, 841 – 845.
- [129] Jungermann S., Riegel N., Muller D., Meerholz K., Nuyken O., *Macromolecules*, 2006, 39, 8911 – 8919.
- [130] Zhong C., Duan C., Huang F., Wu H., Cao Y., *Chem. Mater.*, 2011, 23, 326 – 340.
- [131] Wu Y., Xu G., Xi J., Shen Y., Wu X., Tang X., Ding J., Yang H., Cheng Q., Chen Z., Li Y., Li Y., *Joule*, 2023, 7, 398 – 415.
- [132] Shahnawaz, Nagar M. R., Swayamprabha S. S., Blazelevicius D., Krucaite G., Grigalevicius S., Jou J.-H., *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 2020, 51, 2005 – 2008.
- [133] Zostautiene R., Grazulevicius J. V., Lai Y. M., Wang W. B., Jou J. H., Grigalevicius S., *Synth. Met.*, 2011, 161, 92 – 95.
- [134] Tavgeniene D., Zhang B., Grigalevicius S., *Molecules*, 2023, 28, 2282.

- [135] Blazelevicius D., Krucaite G., Tavgeniene D., Griniene R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2020, 716, 69 – 75.
- [136] Stanionyte R., Buika G., Grazulevicius J. V., Grigalevicius S., *Polym. Int.*, 2008, 57, 1036 – 1041.
- [137] Lengvinaite S., Grazulevicius J. V., Grigalevicius S., Zhang B., Xie Z., Jankauskas V., *Synth. Met.*, 2010, 160, 1962 – 1967.
- [138] Lengvinaite S., Grazulevicius J. V., Grigalevicius S., Jankauskas V., *J. Polym. Res.*, 2011, 18, 731 – 737.
- [139] Krucaite G., Grigalevicius S., *Synth. Met.*, 2019, 247, 90 – 108.
- [140] Lengvinaite S., Grazulevicius J. V., Jankauskas V., Grigalevicius S., *Synth. Met.*, 2007, 157, 529 – 533.
- [141] Shaya J., Corridon P. R., Al-Omari B., Aoudi A., Shunnar A., Mohideen M., I., H., Qurashi A., Michel B. Y., Burger A., *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2022, 52, 100529.
- [142] Scherf U., List E. J., *Adv. Mater.*, 2002, 14, 477 – 487.
- [143] Fang Q., Xu B., Jiang B., Fu H., Zhu H., Jiang X., Zhang Z., *Synth. Met.*, 2005, 155, 206 – 210.
- [144] Abbel R., Schenning A. P. H. J., Meijer E. W., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2009, 47, 4215 – 4233.
- [145] Li X. C., Wang C. Y., Lai W. Y., Huang W., *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4, 10574 – 10587.
- [146] Yang S., Zhang Y., *Org. Lett.*, 2021, 23, 7746 – 7750.
- [147] He C., He Q., Chen Q., Shi L., Cao H., Cheng J., Deng Ch., Lin T., *Tetrahedron Lett.*, 2010, 51, 1317 – 1321.
- [148] Krucaite G., Grigalevicius S., *Materials*, 2021, 14, 6754.
- [149] Krucaite G., Grigalevicius S., *Synth. Met.*, 2019, 247, 90 – 108.
- [150] Kremser G., Hofmann O. T., Sax S., Kappaun S., List E. J. W., Zojer E., Slugovc C., *Monatsh. Chem.*, 2008, 139, 223 – 231.
- [151] Gao L., Schloemer T. H., Zhang F., Chen X., Xiao Ch., Zhu K., Sellinger A., *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3, 4492 – 4498.
- [152] Daskeviciute S., Momblona C., Rakstys K., Sutanto A. A., Daskeviciene M., Jankauskas V., Gruodis A., Bubniene G., Getautis V., Nazeeruddin M. K., *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 301 – 309.
- [153] Krucaite G., Tavgeniene D., Stulpinaite B., Sipaviciute D., Buika G., Zaleckas E., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2016, 640, 173 – 179.
- [154] Tiazkis R., Paek S., Daskeviciene M., Malinauskas T., Saliba M., Nekrasovas J., Jankauskas V., Ahmed S., Getautis V., Nazeeruddin M. K., *Sci. Rep.*, 2017, 7, 150.
- [155] Nagar M. R., Choundhury A., Tavgeniene D., Beresneviciute R., Blazelevicius D., Jankauskas V., Kumar K., Banik S., Ghosh S., Grigalevicius S., Jou J.-H., *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10, 3593 – 3608.
- [156] Kumar S., An Ch. Ch., Sahoo S., Griniene R., Volyniuk D., Grazulevicius J. V., Grigalevicius S., Jou J. H., *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5, 9854 – 9864.

- [157] Krucaite G., Tavgeniene D., Sipaviciute D., Buika G., Grazulevicius J. V., Liu L., Zhang B., Xie Z., Grigalevicius S., *Opt. Mater.*, 2014, 37, 788 – 792.
- [158] Jou J. H., Li T. H., Kumar S., An Ch. Ch., Agrawal A., Chen A. Z., Fang P. H., Krucaite G., Grigalevicius S., Grazulevicius J., Sung Ch. F., *Org. Electron.*, 2015, 24, 254 – 262.
- [159] Zhang T., Dai H., Li J., *Displays*, 2013, 34, 447 – 451.
- [160] Tomkeviciene A., Puckyte G., Grazulevicius J. V., Kazlauskas K., Jursenas S., Jankauskas V., *Dyes Pigm.*, 2013, 96, 574 – 580.
- [161] Simokaitiene J., Grazulevicius J. V., Jankauskas V., Rutkaite R., Sidaravicius J., *Dyes Pigm.*, 2008, 79, 40 – 47.
- [162] Özgün S., Asker E., Zeybek O., *J. Mol. Struct.*, 2017, 1127, 31 – 42.
- [163] Kim K. S., Jeong S., Kim Ch., Ham J. Y., Kwon Y., Choi B. D., Han Y. S., *Synth. Met.*, 2009, 159, 1870 – 1875.
- [164] Li X., Sun N., Li Z., Chen J., Sun Q., Wang H., Hao Y., *New J. Chem.*, 2021, 45, 735 – 741.
- [165] Chen Z., Li H., Zheng X., Zhang Q., Li Z., Hao Y., Fang G., *ChemSusChem*, 2017, 10, 3111 – 3117.
- [166] Kremser G., Hofmann O. T., Sax S., Kappaun S., List E. J. W., Zojer E., Slugovc C., *Monatsh. Chem.*, 2008, 139, 223 – 231.
- [167] Li Q., Yu S., Li Z., Qin J., *J. Phys. Org. Chem.*, 2009, 22, 241 – 246.
- [168] He C., He Q., Chen Q., Shi L., Cao H., Cheng J., Deng Ch., Lin T., *Tetrahedron Lett.*, 2010, 51, 1317 – 1321.
- [169] Karon K., Łapkowski M., Juozas G., *Electrochim. Acta*, 2014, 123, 176 – 182.
- [170] Blazys G., Grigalevicius S., Grazulevicius J. V., Gaidelis V., Jankauskas V., Kamparas V., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2005, 174, 1 – 6.
- [171] Konidena R. K., Thomas K. R. J., Kumar S., Wang Y. C., Li C. J., Jou J., H., *J. Org. Chem.*, 2015, 80, 5812 – 5823.
- [172] Krotkus S., Kazlauskas K., Miasojedovas A., Gruodis A., Tomkeviciene A., Grazulevicius J. V., Jursenas S., *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 7561 – 7572.
- [173] Gao L., Schloemer T. H., Zhang F., Chen X., Xiao Ch., Zhu K., Sellinger A., *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3, 4492 – 4498.
- [174] Zhang J., Xu L. J., Huang P., Zhou Y., Zhy Y. Y., Yuan N. Y., Ding J. N., Zhang Z. G., Li Y. F., *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5, 12752 – 12757.
- [175] Xu L., Huang P., Zhang J., Jia X., Ma Z., Sun Z., Sun Y., Zhou Y., Yuan N. Y., Ding J. N., *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 21821 – 21826.
- [176] Pearson G. L., *Am. J. Phys.*, 1957, 25, 591 – 598.
- [177] Mertens K., *Photovoltaics: fundamentals, technology, and practice 2<sup>nd</sup> Edition*, John Wiley & Sons, 2018, ISBN: 978-111-940-1-339.
- [178] Neville R. C., *Solar energy conversion: the solar cell*, Elsevier, 1995, ISBN: 978-008-054-1-426.
- [179] Kopp G., Lean J. L., *Geophys. Res. Lett.*, 2011, 38, L01706.
- [180] Strona internetowa: <https://www.newport.com/t/introduction-to-solar-radiation> (dostęp grudzień 2022 r.).

- [181] Tawfik M., Tonnellier X., Sansom C., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2018, 90, 802 – 813.
- [182] Znajdek K., Sibiński M., *Postępy w fotowoltaice*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2021, EAN: 978-830-121-6-665.
- [183] Chiras D., *Power from the Sun: A practical guide to solar electricity*, New Society Publishers, 2009, ISBN: 978-086-571-6-216.
- [184] Osterwald C. R., Emery K. A., Muller M., *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 2014, 22, 560 – 573.
- [185] Alaaeddin M. H., Dspusn S. M., Zuhri M. Y. M., Zainudin E. S., Al-Ogla F. M., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2019, 102, 318 – 332.
- [186] Dambhare M. V., Butey B., Moharil S. V., *J. Phys. Conf. Ser.*, 2021, 1913, 012053.
- [187] Marques Lameirinhas R. A., Torres J. P. N., de Melo Cunha J. P., *Energies*, 2022, 15, 1823.
- [188] Jastrzębska G., *Ogniwa słoneczne. Budowa, technologia i zastosowanie*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa, 2014, ISBN: 978-832-061-8-471.
- [189] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 6050 – 6051.
- [190] Kim H. S., Lee Ch. R., Im J. H., Lee K. B., Moehl T., Marchioro A., Moon S. J., Humphry-Baker R., Yum J. H., Moser J. E., Grätzel M., Park N. G., *Sci. Rep.*, 2012, 2, 1 – 7.
- [191] Wu T., Qin Z., Wang Y., Wu Y., Chen W., Zhang S., Cai M., Dai S., Zhang J., Liu J., Zhou Z., Liu X., Segawa H., Tan H., Tang Q., Fang J., Li Y., Ding L., Ning Z., Qi Y., Zhang Y., Han L., *Nano-Micro Lett.*, 2021, 13, 1 – 18.
- [192] Kim J. Y., Lee J. W., Jung H. S., Shin H., Park N. G., *Chem. Rev.*, 2020, 120, 7867 – 7918.
- [193] Li D., Zhang D., Lim K. S., Hu Y., Rong Y., Mei A., Park N. G., Han H., *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31, 2008621.
- [194] Nath B., Pradham B., Panda S. K., *New J. Chem.*, 2020, 44, 18656 – 18661.
- [195] Park S. Y., Zhu K., *Adv. Mater.*, 2022, 2110438.
- [196] Bakr Z. H., Wali Q., Fakhruddin, Schmidt-Mende L., Brown T. M., Jose R., *Nano Energy*, 2017, 34, 271 – 305.
- [197] Sun X., Zhao D., Li Z., *Chin. Chem. Lett.*, 2018, 29, 219 – 231.
- [198] Andersson A., Johansson N., Broms P., Lupo D., Salaneck W. R., *Adv. Mater.*, 1998, 10, 859 – 863.
- [199] Latif H., Liu J., Wang R., Zeng J., Zhai P. F., Sattur A., *Surf. Interfaces*, 2021, 24, 101117.
- [200] Singh T., Singh J., Piyasaka T., *ChemSusChem*, 2016, 9, 2559 – 2566.
- [201] Lin L., Jones T. W., Yang T. Ch. J., Duffy N. W., Li J., Zhao L., Chi B., Wan H. X., Wilson G. J., *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31, 2008300.
- [202] Noh M. F. M., Teh Ch. H., Daik R., Liang L., Yap Ch. Ch., Ibrahim M. A., Ludin N. A., Yusoff A. R. B M., Jang J., Teridi A. A. M., *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6, 682 – 712.

- [203] Liu H., Huang Z., Wei S., Zheng L., Xiao L., Gong Q., *Nanoscale*, 2016, 8, 6209 – 6221.
- [204] Odabaşı Ç., Yıldırım R., *Nano Energy*, 2019, 56, 770 – 791.
- [205] Stoumpos C. C., Malliakas Ch. D., Kanatzidis G., *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 9019 – 9038.
- [206] Lin Q., *Nat. Photonics*, 2015, 9, 106 – 112.
- [207] Brittman S., Adhyaksa G. W. P., Garnett E. Ch., *MRS Commun.*, 2015, 5, 7 – 26.
- [208] Haruyama J., Sodeyama K., Han L., Tateyama Y., *Acc. Chem. Res.*, 2016, 49, 554 – 561.
- [209] Mangrulkar M., Stevenson K. J., *Crystals*, 2021, 11, 814.
- [210] Mesquita I., Andrade L., Mendes A., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2018, 82, 2471 – 2489.
- [211] Tonui P., Oseni S. O., Sharma G., Yan Q., Mola G. T., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 91, 1025 – 1044.
- [212] Wali Q., Iftikhar F. J., Khan M. E., Ullah A., Iqbal Y., Jose R., *Org. Electron.*, 2020, 78, 105590.
- [213] Farokhi A., Shahroosvand H., Monache G. D., Pilkington M., Nazeeruddin M. K., *Chem. Soc. Rev.*, 2022, 51, 5974.
- [214] Ren G., Han W., Deng Y., Wu W., Li Z., Guo J., Bao H., Liu Ch., Guo W., *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 4589 – 4625.
- [215] Lin F., Luo J., Zhang Y., Zhu J., Haseeb A. M., Wan Z., Jia Ch., *J. Mater. Chem. A*, 2023, 11, 2544.
- [216] Leijtens T., Ding I. K., Giovenzana T., Bloking J. T., McGehee M. D., Sellinger A., *ACS Nano*, 2012, 6, 1455 – 1462.
- [217] Hawash Z., Ono L. K., Qi Y., *Adv. Mater. Interfaces*, 2018, 5, 1700623.
- [218] Lyu B., Yang L., Luo Y., Zhang X., Zhang J., *J. Mater. Chem. C*, 2022, 30, 10775.
- [219] Nath B., Ramamurthy P. C., Hegde G., Mahaparta D. R., *ISSS J. Micro Smart Syst.*, 2022, 11, 61 – 79.
- [220] Marchioro A., Teuscher J., Friedrich D., Kunst M., Krol R., Moehel T., Grätzel M., Moser J. E., *Nat. Photonics*, 2014, 8, 250 – 255.
- [221] Zhou D., Zhou T., Tian Y., Zhu X., Tu Y., *J. Nanomater.*, 2018, 1 – 15.
- [222] Nayak M., Akthar A. J., Guchhait A., Saha S. K., *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2021, 32, 18466 – 18511.
- [223] Kiermasch D., Fischer M., Gil-Escrig L., Baumann A., Bolink H. J., Dyakonov V., Tvigstedt, *Sol. RRL*, 2021, 5, 2100400.
- [224] Pan H., Shao H., Zhang X. L., Shen Y., Wang M., *J. Appl. Phys.*, 2021, 129, 130904.
- [225] Sherkar T. S., Momblona C., Gil-Escrig L., Avila J., Sessolo M., Bolink H. J., Koster L. J. A., *ACS Energy Lett.*, 2017, 2, 1214 – 1222.
- [226] Siuzdak K., Klein M., Łapiński K., Cenian A., *Barwnikowe ogniwa słoneczne, Rynek Energii*, 2015, 5, 75 – 83.
- [227] Al-Ezzi A. S., Ansari M. N. M., *Appl. Syst. Innov.*, 2022, 5, 67.



- [228] Liu P., Wang W., Liu S., Yang H., Zhao Z., *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9, 1803017.
- [229] Saive R., *IEEE J. Photovolt.*, 2019, 9, 1477 – 1484.
- [230] Clarke W., Cowley M. V., Wolf M. J., Cameron P., Walker A., Richardson G., *J. Appl. Phys.*, 2023, 133.
- [231] Korzec M., Kotowicz S., Pająk A. K., Schab-Balcerzak E., *Opto-electron. Rev.*, 2021, 29, 175 – 180.
- [232] Li X., Angunawela I., Chang Y., Zhou J., Huang H., Zhong L., Liebman-Pelaze A., Zhu Ch., Meng L., Xie Z., Ade H., Yan H., Li Y., *Energy Environ. Sci.*, 2020, 13, 5028 – 5038.
- [233] Hamciuc C., Hamciuc E., Bruma M., *Polymer*, 2005, 46, 5851 – 5859.
- [234] Zhang H., Park N. G., *DeCarbon*, 2023, 100025.
- [235] Etgar L., *Hole conductor free perovskite-based solar cells*, SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology, Springer, 2016, ISBN: 978-331-932-9-895.
- [236] Zhao Y., Zhu K., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 4175 – 4186.
- [237] Im J. H., Jang I. H., Pelle N., Grätzel M., Park N. G., *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9, 927 – 932.
- [238] Zhao Y., Zhu K., *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45, 655 – 689.
- [239] Chen Q., Zhou H., Fang Y., Stieg A. Z., Song T. B., Wang H. H., Xu X., Liu Y., Lu S., You J., Sun P., McKay J., Goorsky M. S., Yang Y., *Nat. Commun.*, 2015, 6, 7269.
- [240] Schloemer T. H., Christians J. A., Luther J. M., Sellinger A., *Chem. Sci.*, 2019, 10, 1904 – 1935.
- [241] Zou J., Wu J., Sun W., Zhang M., Wang X., Yuan P., Zhu Q., Yin J., Liu X., Yang Y., *Sol. Energy*, 2019, 194, 321 – 328.
- [242] Magomedov A., Kasparavicius E., Raksytys K., Peak S., Gasilova N., Genevicius K., Juska G., Malinauskas T., Nazeeruddin M. K., Getautis V., *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6, 8874 – 8878.
- [243] Lin Y. D., Lee K. M., Chang S. H., Tsai T. Y., Chung H. C., Chou C. C., Chen H. Y., Chow T. J., Sun S. S., *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, 4, 4719 – 4728.
- [244] Belisle R. A., Jain P., Prasanna R., Leijtens T., McGehee M. D., *ACS Energy Lett.*, 2016, 1, 556 – 560.
- [245] Habisreutinger S. N., Noel N. K., Snaith H. J., *ACS Energy Lett.*, 2018, 3, 2472 – 2476.
- [246] Wu F., Pathak R., Qiao Q., *Catal. Today*, 2021, 374, 86 – 101.
- [247] Hatamvand M., Vivo P., Liu M., Tayyab M., Dastan D., Cai X., Chen M., Zhan Y., Chen Y., Huang W., *Vacuum*, 2023, 214, 112076.
- [248] Pham H. D., Hayasake K., Kim J., Do T. T., Matsui H., Manzhos S., Feron K., Tokito S., Watson T., Tsoi W. Ch., Motta N., Durrant J. R., Jain S. M., Sonar P., *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6, 3699 – 3708.
- [249] Arora N., Wetzel C., Dar M. I., Mishra A., Yadav P., Steck C., Zakeeruddin S. M., Bäuerle P., Grätzel M., *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2017, 9, 44423 – 44428.

- [250] Pająk A. K., Gnida P., Kotowicz S., Małecki J. G., Libera M., Bednarczyk K., Schab-Balcerzak E., *Energy Fuels*, 2020, 34, 8, 10160 – 10169.
- [251] Pająk A. K., Kotowicz S., Gnida P., Małecki J. G., Ciemięga A., Łuczak A., Jung J., Schab-Balcerzak E., *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, 23, 8160.
- [252] Bourgeaux M., Vomscheid S., Skene W. G., *Synth. Comm.*, 2007, 37, 3551 – 3558.
- [253] Sęk D., Grucela-Zajac M., Krompiec M., Janeczek H., Schab-Balcerzak E., *Opt. Mater.*, 2012, 34, 1333 – 1346
- [254] Tshibaka T., Bishop S., Roche I. U., Dufresne S., Lubell W. D. Skene W. G., *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, 10879 – 10888.
- [255] Blanchard P., Malacrida C., Cabanetos C., Roncali J., Ludwigs S., *Polym. Int.* 2019, 68, 589 – 606.
- [256] Data P., Pander P., Zassowski P., Mimaite V., Karon K., Łapkowski M., Grazulevicius J. V., Slepski P., Darowicki K., *Electrochim. Acta* 2017, 230, 10 – 21.
- [257] Mabrouk S., Gurung A., Bahrami B., Baniya A., Bobba R. S. Wu, F., Qiao Q., *ACS Appl. Energy Mater.*, 2022, 5, 9351 – 9360.
- [258] Korzec M., Tavgeniene D., Samuel N. S., Beresnevičute R., Krucaite G., Pająk A. K., Kotowicz S., Vasylieva M., Gnida P., Małecki J. G., Grigalevicius S., Schab-Balcerzak E., *Materials*, 2021, 14, 5569.
- [259] Karon K., Łapkowski M., *J. Solid State Electrochem.*, 2015, 19, 2601 – 2610.
- [260] Contal E., Souguez C. M., Lakard S., Et Taouil A., Magnenet C., Lakard B., *Front. Mater.*, 2019, 6, 131.
- [261] Wu Q. Q., Song Q. H., *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114, 9827 – 9832.
- [262] Kotowicz S., Tavgeniene D., Beresnevičute R., Zaleckas E., Krucaite G., Pająk A. K., Korzec M., Małecki J. G., Lipiński M., Grigalevicius S., Schab-Balcerzak E., *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2023, 122832.
- [263] Kotowicz S., Korzec M., Małecki J. G., Pająk A. K., Łuczak A., Jung J., Krucaite G., Tavgeniene D., Beresnevičute R., Blazevičius D., Zaleckas E., Sutkuvienė S., Grigalevicius S., Schab-Balcerzak E., *Synth. Met.*, 2023, 117533.
- [264] Yurchenko O., Freytag D., zur Borg L., Zentel R., Heinze J., Ludwigs S., *J. Phys. Chem. B*, 2012, 116, 30 – 39.
- [265] Chiu K. Y., Su T. X., Li J. H., Lin T. H., Liou G. S., Cheng S. H., *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 575, 95 – 101.
- [266] Thangthong A., Prachumrak N., Tarsang R., Keawin T., Jungsuttiwong S., Sudyoadsuk T., Promarak V., *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 6869 – 6877.
- [267] Bagnich S. A., Athanasopoulos S., Rudnick A., Schroegel P., Bauer I., Greenham N. C., Strohriegel P., Kohler A., *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 2380 – 2387.
- [268] Bensouici F., Bououdina M., Dakhel A. A., Souier T., Tala-Ighil R., Toubane M., Iratni A., Liu S., Cai W., *Thin Solid Films*, 2016, 616, 655 – 661.
- [269] Chavan R. D., Yadav P., Nimbalkar A., Bhoite S. P., Bhosale P. N., Hong C. K., *Sol. Energy*, 2019, 186, 156 – 165.
- [270] Thamaphat K., Limsuwan P., Ngotawornchai B., *Agric. Nat. Resour.*, 2008, 42, 357 – 361.

[271] Alidaei M., Izadifard M., Ghazi M. E., Ahmadi V., Mater. Res. Express, 2018, 5, 016412.

[272] Kotowicz S., Pająk A. K., Korzec M., Schab-Balcerzak E., Przegląd Elektrotechniczny, 2022, 98, 76 – 78, ISSN 0033-2097.

## ***SPIS RYSUNKÓW***

Rysunek 1. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [41, 59].	.....	- 25 -
Rysunek 2. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [60, 61].	.....	- 26 -
Rysunek 3. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [60, 62, 63].		- 27 -
Rysunek 4. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [60, 64, 65].		- 29 -
Rysunek 5. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [60, 66].	.....	- 31 -
Rysunek 6. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [41, 67, 68].		- 32 -
Rysunek 7. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [69-71].	.....	- 34 -
Rysunek 8. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [72-75].	...	- 39 -
Rysunek 9. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [72, 76].	.....	- 40 -
Rysunek 10. Budowa chemiczna imin przedstawionych w pracy [86].	.....	- 48 -
Rysunek 11. Budowa chemiczna azometiny przedstawionej w pracy [87].	.....	- 49 -
Rysunek 12. Budowa chemiczna imin przedstawionych w pracach [88-89].	.....	- 50 -
Rysunek 13. Budowa chemiczna azometin przedstawionych w pracy [90].	.....	- 51 -
Rysunek 14. Budowa chemiczna iminy przedstawionej w pracy [91].	.....	- 52 -
Rysunek 15. Budowa chemiczna azometin przedstawionych w pracach [92-97].	....	- 53 -
Rysunek 16. Budowa chemiczna azometin ze strukturą DAT przedstawionych w pracach [98-104].	.....	- 55 -
Rysunek 17. Budowa chemiczna azometin ze strukturami DAT przedstawionych w pracach [98, 103, 105-116].	.....	- 57 -
Rysunek 18. Budowa chemiczna oksetanów przedstawionych w pracach [132-135].	....	- 61 -
Rysunek 19. Budowa chemiczna oksetanów przedstawionych w pracy [136].	.....	- 62 -
Rysunek 20. Budowa chemiczna oksetanów przedstawionych w pracach [137-139].		- 63 -
Rysunek 21. Budowa chemiczna oksetanów przedstawionych w pracy [140].	.....	- 64 -
Rysunek 22. Budowa chemiczna związku przedstawionego w pracy [152].	.....	- 66 -
Rysunek 23. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracy [153].	.....	- 67 -
Rysunek 24. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracy [154].	.....	- 68 -
Rysunek 25. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracy [155].	.....	- 69 -
Rysunek 26. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracy [156].	.....	- 70 -
Rysunek 27. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [157, 158].		- 71 -
Rysunek 28. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [139, 159, 160].	.....	- 72 -
Rysunek 29. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [139, 161-163].	.....	- 74 -
Rysunek 30. Budowa chemiczna związku przedstawionego w pracy [164, 165].	...	- 75 -

Rysunek 31. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [166-170].-	76
-	
Rysunek 32. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracy [171].	78 -
Rysunek 33. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracy [172].	79 -
Rysunek 34. Budowa chemiczna związków przedstawionych w pracach [173-175].-	80
-	
Rysunek 35. Schematy struktur perowskitowych ogniw słonecznych: (a) n-i-p z warstwą mezoporowatą, (b) n-i-p z warstwą planarną, (c) p-i-n z warstwą mezoporowatą, (d) p-i-n z warstwą planarną [196, 197].	85 -
Rysunek 36. Uproszczony schemat mechanizmu działania perowskitowego ogniwa słonecznego o strukturze FTO/TiO <sub>2</sub> /perowskit/HTM/Au [220-222].	90 -
Rysunek 37. Schematy struktur wytworzonych perowskitowych ogniw słonecznych (a) z HTL, (b) bez HTL.	95 -
Rysunek 38. Schemat reakcji otrzymywania azometionimidów AZHNI z wydajnościami reakcji i ze zdjęciami AZHNI w formie ciała stałego przy świetle dziennym.	97 -
Rysunek 39. Schemat reakcji otrzymywania azometionimidów AZDNI z wydajnościami reakcji i ze zdjęciami AZDNI w formie ciała stałego przy świetle dziennym.	98 -
Rysunek 40. Termogramy (a) TGA oraz (b) DTG AZHNI i AZDNI, DSC (c) AZDNI-1 i (d) AZDNI-3.	100 -
Rysunek 41. Woltamogramy CV (a) procesu utleniania i (b) procesu redukcji azometinoimidów AZHNI oraz (c) procesu utleniania i (d) procesu redukcji AZDNI.	102 -
Rysunek 42. Wybrane widma absorpcji UV-Vis azometinoimidów AZHNI i AZDNI w roztworze o stężeniu wynoszącym 10 <sup>-5</sup> mol/dm <sup>3</sup> .	104 -
Rysunek 43. Wybrane widma fotoluminescencji azometinoimidów AZHNI i AZDNI w roztworze o stężeniu wynoszącym 10 <sup>-5</sup> mol/dm <sup>3</sup> i 10 <sup>-4</sup> mol/dm <sup>3</sup> .	106 -
Rysunek 44. (a) Zdjęcie przykładowych wykonanych ogniw PSCs oraz wybrane obrazy przekrojowe SEM struktur (b) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> , (c) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /HTM.	109 -
Rysunek 45. Widma absorpcji UV-Vis (a) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZHNI-1, (b) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZHNI-2, (c) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZDNI-1 (d) oraz FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZDNI-3.	111 -
Rysunek 46. Obrazy AFM (a) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> , (b) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZDNI-3.	112 -
Rysunek 47. Diagram energetyczny elementów ogniwa FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /HTM/Au wraz z pracą wyjścia zastosowanej elektrody i przeciwelektrody.	113 -
Rysunek 48. Obrazy kropli wody na powierzchni (a) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> , (b) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZDNI-3, (c) widma fotoluminescencyjne struktur.	117
-	

Rysunek 49. Schemat reakcji syntezy azometin AZT z wydajnościami reakcji i ze zdjęciami AZT w formie ciała stałego przy świetle dziennym. ....	- 121 -
Rysunek 50. Schemat reakcji syntezy azometin AZDT wydajnościami reakcji i ze zdjęciami AZDT w formie ciała stałego przy świetle dziennym.....	- 122 -
Rysunek 51. Termogramy (a) TGA, (b) DTG związków AZT. ....	- 125 -
Rysunek 52. Termogramy DSC (a) AZT-1, (b) AZT-3, (c) AZT-4, (d) AZT-5. ....	- 126 -
Rysunek 53. Termogramy DSC (a) AZDT-1, (b) AZDT-3.....	- 127 -
Rysunek 54. Woltamogramy CV (a) procesu utleniania i (b) procesu redukcji azometin niesymetrycznych AZT oraz (c) procesu utleniania i (d) procesu redukcji symetrycznych azometin AZDT. ....	- 128 -
Rysunek 55. Widma absorpcji UV-Vis azometin niesymetrycznych AZT w roztworze o stężeniu wynoszącym $10^{-5}$ mol/dm <sup>3</sup> . ....	- 131 -
Rysunek 56. Widma absorpcji UV-Vis i fotoluminescencji azometin (a) AZT-2, (b) AZT-3 i (c) AZT-4 w roztworze CHCl <sub>3</sub> o stężeniu wynoszącym $10^{-5}$ mol/dm <sup>3</sup> . ....	- 133 -
Rysunek 57. Widma fotoluminescencji azometin niesymetrycznych AZT w roztworze o stężeniu wynoszącym $10^{-5}$ mol/dm <sup>3</sup> . ....	- 134 -
Rysunek 58. Widma absorpcji UV-Vis azometin symetrycznych AZDT w roztworze o stężeniu wynoszącym $10^{-5}$ mol/dm <sup>3</sup> . ....	- 135 -
Rysunek 59. Widma fotoluminescencji azometin symetrycznych AZDT w roztworze o stężeniu wynoszącym $10^{-5}$ mol/dm <sup>3</sup> . ....	- 137 -
Rysunek 60. Widma fotoluminescencji azometiny AZDT-3 w roztworze (a) CHCl <sub>3</sub> i (b) C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N o stężeniu wynoszącym $10^{-5}$ mol/dm <sup>3</sup> i $10^{-4}$ mol/dm <sup>3</sup> . ....	- 138 -
Rysunek 61. Widma absorpcji UV-Vis (a) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZT-3, (b) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZT-4.....	- 139 -
Rysunek 62. Obraz AFM FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZT-4. ....	- 140 -
Rysunek 63. Diagram energetyczny elementów ogniwa FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZT/Au wraz z pracą wyjścia zastosowanej elektrody i przeciwelektrody.....	- 141 -
Rysunek 64. Obrazy kropli wody na powierzchni (a) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZT-3, (b) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZT-4.....	- 143 -
Rysunek 65. Widma absorpcji UV-Vis (a) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZDT-2, (b) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZDT-3 i (c) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZDT-5.....	- 144 -
Rysunek 66. Obrazy AFM (a) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZDT-2, (b) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZDT-3 i (c) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZDT-5.....	- 145 -
Rysunek 67. (a) Diagram energetyczny elementów ogniwa FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZDT/Au wraz z pracą wyjścia zastosowanej elektrody i przeciwelektrody, (b) charakterystyki I-U z warstwą organiczną AZDT-3. ....	- 146 -
Rysunek 68. Obrazy kropli wody na powierzchni a) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZDT-2, (b) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZDT-3, (c) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /AZDT-5. ....	- 150 -
Rysunek 69. Schemat ostatniego etapu otrzymywania oksetanów OX wydajnościami reakcji i ze zdjęciami OX w formie ciała stałego przy świetle dziennym. ....	- 155 -

Rysunek 70. Termogramy TGA oksetanów (a) OX-1, (b) OX-3 i (c) OX-2. ....	- 156 -
Rysunek 71. Termogram DSC OX-1.....	- 157 -
Rysunek 72. Woltamogramy CV procesu utleniania (a) dla związków OX oraz (b) pierwszy i drugi pik utleniania dla OX-3 i OX-2. ....	- 158 -
Rysunek 73. Widma absorpcji UV-Vis oksetanów OX w roztworze o stężeniu wynoszącym $10^{-5}$ mol/dm <sup>3</sup> .....	- 159 -
Rysunek 74. Widma fotoluminescencji oksetanów OX w roztworze o stężeniu wynoszącym $10^{-5}$ mol/dm <sup>3</sup> .....	- 160 -
Rysunek 75. Widma absorpcji UV-Vis (a) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /OX-2 i (b) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /OX-3.....	- 162 -
Rysunek 76. Obraz AFM FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /OX-2. ....	- 163 -
Rysunek 77. Diagram energetyczny elementów ogniwa FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /OX/Au wraz z pracą wyjścia zastosowanej elektrody i przeciwelektrody. -	164 -
Rysunek 78. Obrazy kropli wody na powierzchni (a) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /OX-2, (b) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /OX-3. ....	- 167 -
Rysunek 79. Schemat ostatniego etapu otrzymywania pochodnych fluorenu (FL) i karbazolu (KA) wydajnościami reakcji i ze zdjęciami w formie ciała stałego przy świetle dziennym. ....	- 171 -
Rysunek 80. Termogramy TGA (a) FL-1 i (b) FL-2 oraz (d) DSC FL-1.....	- 172 -
Rysunek 81. Woltamogramy CV (a) procesu utleniania związków FL, (b) procesu redukcji związków FL oraz (c) procesu utleniania związku KA-1. ....	- 174 -
Rysunek 82. Widma absorpcji UV-Vis pochodnych fluorenu FL i karbazolu KA w roztworze o stężeniu wynoszącym $10^{-5}$ mol/dm <sup>3</sup> . ....	- 176 -
Rysunek 83. Widma fotoluminescencji pochodnych fluorenu FL i karbazolu KA w roztworze o stężeniu wynoszącym $10^{-5}$ mol/dm <sup>3</sup> . ....	- 178 -
Rysunek 84. Widma fotoluminescencji pochodnych fluorenu FL i karbazolu KA w roztworze CHCl <sub>3</sub> o stężeniu wynoszącym $10^{-5}$ mol/dm <sup>3</sup> i $10^{-4}$ mol/dm <sup>3</sup> .....	- 179 -
Rysunek 85. Widma absorpcji UV-Vis (a) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /FL-1, (b) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /FL-2 i (c) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /KA-1. ....	- 181 -
Rysunek 86. diagram energetyczny elementów ogniwa FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /HTM/Au wraz z pracą wyjścia zastosowanej elektrody i przeciwelektrody.....	- 182 -
Rysunek 87. Obrazy kropli wody na powierzchni (a) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /FL-1, (b) FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /FL-2. ....	- 185 -

## SPIS TABEL

Tabela 1. Wybrane właściwości związków 12a – 12d w roztworze i w ciele stałym [69-71].	- 33 -
Tabela 2. Wybrane właściwości związków 13a – 13c w roztworze i w ciele stałym [69-71].	- 35 -
Tabela 3. Wybrane właściwości związków 14a – 14c w roztworze i w ciele stałym [69-71].	- 36 -
Tabela 4. Wybrane właściwości związków 15a i 15b w roztworze i w ciele stałym [69-71].	- 36 -
Tabela 5. Wybrane właściwości związków opisanych w pracach [69, 71].	- 37 -
Tabela 6. Wybrane właściwości związków 16a – 16d i 17a – 17d [72].	- 41 -
Tabela 7. Wybrane właściwości związków 16e – 16w w roztworze chloroformu [73-75].	- 42 -
Tabela 8. Wybrane właściwości związków 16e – 16w w ciele stałym [73-75].	- 43 -
Tabela 9. Wybrane właściwości związków 17e – 17g w roztworze i w ciele stałym [76].	- 44 -
Tabela 10. Wybrane właściwości związków opisanych w pracach [73-76].	- 45 -
Tabela 11. Wybrane właściwości związków 23a – 23k [92-97].	- 54 -
Tabela 12. Wybrane właściwości związków 24a – 24o [98-104].	- 56 -
Tabela 13. Wybrane właściwości związków opisanych w pracach [98-104].	- 56 -
Tabela 14. Wybrane właściwości związków 24'a – 24'd i 24'i – 24'l [98, 103, 105-116].	- 58 -
Tabela 15. Wybrane właściwości związków opisanych w pracach [98, 103, 105-116].	- 58 -
Tabela 16. Właściwości termiczne azometinoimidów AZHNI i AZDNI.	- 101 -
Tabela 17. Właściwości elektrochemiczne azometinoimidów AZHNI i AZDNI.	- 103 -
Tabela 18. Właściwości optyczne analizowanych azometinoimidów AZHNI i AZDNI.	- 105 -
Tabela 19. Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /warstwa org./Au) zawierających warstwę AZHNI i AZDNI z domieszką Li-TFSI ( $V_{Li-TFSI} = 0,0175 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /Au).	- 115 -
Tabela 20. Właściwości termiczne azometin AZT.	- 125 -
Tabela 21. Właściwości termiczne azometin AZDT.	- 127 -
Tabela 22. Właściwości elektrochemiczne azometin AZT i AZDT.	- 129 -
Tabela 23. Właściwości optyczne otrzymanych azometin niesymetrycznych AZT.	- 132 -
Tabela 24. Właściwości optyczne otrzymanych azometin symetrycznych AZDT.	- 136 -
Tabela 25. Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /warstwa org./Au) zawierających warstwę AZT z domieszką Li-TFSI ( $V_{Li-TFSI} = 0,0175 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /Au).	- 142 -



Tabela 26. Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /warstwa org./Au) zawierających warstwę AZDT z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,00875 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /Au).-	148 -
Tabela 27. Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /warstwa org./Au) zawierających warstwę AZDT z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,0175 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /Au). .-	148 -
Tabela 28. Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /warstwa org./Au) zawierających warstwę AZDT z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,035 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /Au). ....-	149 -
Tabela 29. Właściwości termiczne oksetanów (OX).....	- 157 -
Tabela 30. Właściwości elektrochemiczne oksetanów OX.....	- 159 -
Tabela 31. Właściwości optyczne analizowanych oksetanów OX.....	- 161 -
Tabela 32. Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /warstwa org./Au) zawierających warstwę OX z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,00875 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /Au).-	165 -
Tabela 33. Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /warstwa org./Au) zawierających warstwę OX z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,0175 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /Au).-	165 -
Tabela 34. Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /warstwa org./Au) zawierających warstwę OX z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,035 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /Au)..	- 166 -
Tabela 35. Właściwości termiczne pochodnych fluorenu (FL) i karbazolu (KA)...	- 173 -
Tabela 36. Właściwości elektrochemiczne pochodnych fluorenu (FL) i karbazolu (KA). .....	- 175 -
Tabela 37. Właściwości optyczne analizowanych związków FL i KA.....	- 177 -
Tabela 38. Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /warstwa org./Au) zawierających warstwę FL i KA z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,00875 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /Au).-	183 -
Tabela 39. Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /warstwa org./Au) zawierających warstwę FL i KA z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,0175 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /Au). .-	183 -
Tabela 40. Właściwości fotowoltaiczne wytworzonych PSCs (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /warstwa org./Au) zawierających warstwę FL i KA z domieszką Li-TFSI ( $V_{\text{Li-TFSI}} = 0,035 \text{ cm}^3$ ) oraz ogniwa wzorcowego (FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /Au). ....	184 -

***I. Publikacje naukowe wchodzące w zakres rozprawy doktorskiej***

1. **A. K. Pajak**, P. Gnida, S. Kotowicz, J. G. Małecki, M. Libera, K. Bednarczyk, E. Schab-Balcerzak, New Thiophene Imines Acting as Hole Transporting Materials in Photovoltaic Devices, *Energy&Fuels*, 2020, 34, 10160 – 10169. **IF: 3,421 (2019), PMNiSW: 100**, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c01698.
2. M. Korzec, D. Tavgeniene, N. S. Samuel, R. Beresnevičute, G. Krucaite, **A. K. Pajak**, S. Kotowicz, M. Vasylieva, P. Gnida, J. G. Małecki, S. Grigalevicius, E. Schab-Balcerzak, Synthesis and Thermal, Photophysical, Electrochemical Properties of 3,3-di[3-Arylcarbazol-9-ylmethyl]oxetane Derivatives, *Materials*, 2021, 14, 5569. **IF: 3,623 (2020), PMNiSW: 140**, DOI: doi.org/10.3390/ma14195569.
3. M. Korzec, S. Kotowicz, **A. K. Pajak**, E. Schab-Balcerzak, Symmetrical and asymmetrical imino-naphthalimides in perovskite solar cells, *Opto-Electronics Review*, 2021, 29, 175 – 180. **IF: 2,489 (2020), PMNiSW: 100**, DOI:10.24425/opelre.2021.139755.
4. S. Kotowicz, **A. K. Pajak**, M. Korzec, E. Schab-Balcerzak, Ogniwa hybrydowe — iminy tiofenowe jako HTM, *PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY*, 2022, 2, 76 – 78. **PMNiSW: 70**, DOI: 10.15199/48.2022.02.15.
5. **A. K. Pajak**, S. Kotowicz, P. Gnida, J. G. Małecki, A. Ciemięga, A. Łuczak, J. Jung, E. Schab-Balcerzak, Synthesis and Characterization of New Conjugated Azomethines End-Capped with Amino-thiophene-3,4-dicarboxylic Acid Diethyl Ester, *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23, 8160. **IF: 6,208 (2021), PMNiSW: 140**, DOI: 10.3390/ijms23158160.
6. S. Kotowicz, D. Tavgeniene, R. Beresnevičute, E. Zaleckas, G. Krucaite, **A. K. Pajak**, M. Korzec, J. G. Małecki, M. Lipiński, S. Grigalevicius, E. Schab-Balcerzak, Effect of substituent structure in fluorene based compounds: experimental and theoretical study, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023, 300, 122832. **IF: 4,831 (2022-2023), PMNiSW: 140**, DOI: 10.1016/j.saa.2023.122832.
7. S. Kotowicz, M. Korzec, J. G. Małecki, **A. K. Pajak**, A. Łuczak, J. Jung, G. Krucaite, D. Tavgeniene, R. Beresnevičute, D. Blazevicius, E. Zaleckas, S. Sutkuvienė, S. Grigalevicius, E. Schab-Balcerzak, Carbazole core derivatives

and their photophysical and electrochemical investigations supported by the theoretical calculations, *Synthetic Metals*, 2023, 301, 117533. **IF: 4,000 (2022-2023), PMNiSW: 70**, DOI:10.1016/j.synthmet.2023.117533.

**Σ IF: 24,572; Σ PMNiSW: 760**

## ***II. Publikacje naukowe poza zakresem rozprawy doktorskiej***

1. **A. Pajak**, Azometyny — związki o wszechstronnym zastosowaniu, *Poszerzamy Horyzonty*, 2019, TOM XII, 562 – 572. **PMNiSW: 5**.
2. P. Gnida, **A. Pajak**, S. Kotowicz, J. G. Małecki, M. Siwy, H. Janeczek, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, Symmetrical and unsymmetrical azomethines with thiophene core: structure-properties investigations, *Journal of Materials Science*, 2019, 54, 13491 – 13508. **IF: 3,553; PMNiSW: 100**, DOI: 10.1007/s10853-019-03853-6.
3. S. Kula, **A. Pajak**, A. Szlapa-Kula, A. Mieszczanin, P. Gnida, M. Lipiński, E. Schab-Balcerzak, 9,9'-Bifluorenylidene derivatives as novel hole-transporting materials for potential photovoltaic applications, *Dyes and Pigments*, 2020, 174, 108031. **IF: 4,613; PMNiSW: 100**, DOI:10.1016/j.dyepig.2019.108031.
4. P. Gnida, M. Libera, **A. Pajak**, E. Schab-Balcerzak, Examination of selected factors effect on photovoltaic response of dye-sensitized solar cells, *Energy&Fuels*, 2020, 34, 14344 – 14355. **IF: 3,421 (2019), PMNiSW: 100**, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c02188.
5. S. Kotowicz, M. Korzec, **A. K. Pajak**, S. Golba, J. G. Małecki, M. Siwy, J. Grzelak, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, New acceptor-donor-acceptor systems based in bis-(imino-1,8-naphthalimide), *Materials*, 2021, 14, 2714. **IF: 3,623 (2020), PMNiSW: 140**, DOI:10.3390/ma14112714 (**paper has been selected as an Editor's Choice Paper**).
6. G. Kulesza-Matlak, K. Drabczyk, A. Sypień, **A. Pajak**, Ł. Major, M. Lipiński, Interlayer Microstructure Analysis of the Transition Zone in the Silicon/Perovskite Tandem Solar Cell, *Energies*, 2021, 14, 6819. **IF: 3,004 (2020), PMNiSW: 140**, DOI: 10.3390/en14206819.
7. **A. K. Pajak**, M. Lipiński, E. Schab-Balcerzak, Pochodne 9,9'-bifluorenylidenu dla zastosowań w ogniwach perowskitowych, **PRZEGLĄD**

ELEKTROTECHNICZNY, 2022, 2, 95 – 97. **PMNiSW: 70**,  
DOI: 10.15199/48.2022.02. 20.

8. P. Gnida, A. Słodek, P. Chulkin, M. Vasylieva, **A. K. Pajak**, A. Seweryn, M. Godlewski, B. S. Witkowski, G. Szafraniec-Gorol, E. Schab-Balcerzak, Impact of blocking layer on DSSC performance based on new dye – indolo[3,2,1-jk]carbazole derivative and N719, *Dyes and Pigments*, 2022, 200, 110166. **IF: 4,889 (2020)**, **PMNiSW: 100**, DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110166.
9. P. Gnida, M. F. Amin, **A. K. Pajak**, B. Jarząbek, *Polymers in High-Efficiency Solar Cells: The Latest Reports*, *Polymers* 2022, 14, 1946. **IF: 4,329 (2020)**, **PMNiSW: 100**, DOI: 10.3390/polym14101946.
10. S. Zimosz, A. Słodek, P. Gnida, A. Glinka, M. Ziółek, D. Zych, **A. K. Pajak**, M. Vasylieva, E. Schab-Balcerzak, New D- $\pi$ -D- $\pi$ -A Systems Based on Phenothiazine Derivatives with Imidazole Structures for Photovoltaics, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126, 8986 – 8999. **IF: 3,840 (2021)**, **PMNiSW: 140**, DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c01697.
11. S. Kotowicz, M. Korzec, M. Kapkowski, **A. K. Pajak**, Photophysical investigations of the organic compounds synthesized from waste poly(ethylene terephthalate), *Ecological Chemistry and Engineering S (zaakceptowana)*. **IF: 1,900 (2022)**, **PMNiSW: 40**.

**$\Sigma$  IF: 33,172;  $\Sigma$  PMNiSW: 1035**

### **III. Prezentacje plakatywne krajowe oraz zagraniczne:**

1. P. Gnida, **A. Pajak**, S. Kotowicz, E. Schab-Balcerzak, „Charakterystyka spektroskopowa azometin zawierających strukturę tiofenu”, XII Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”, 11.05.2018, Katowice.
2. **A. Pajak**, P. Gnida, S. Kotowicz, E. Schab-Balcerzak, „Związki tiofenowe z wiązaniami iminowymi dla potencjalnego zastosowania w organicznych diodach elektroluminescencyjnych”, VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa pt. „Pomiędzy Naukami”, 14.09.2018, Chorzów.
3. **A. Pajak**, P. Gnida, E. Schab-Balcerzak, „Azometiny tiofenowe dla optoelektroniki”, XI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2019 — „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, 23-24.03.2019, Lublin.
4. S. Kotowicz, **A. Pajak**, E. Schab-Balcerzak, „Związki małowcząsteczkowe dla optoelektroniki”, XI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa Tygiel 2019 — Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju, 23-24.03.2019, Lublin.
5. **A. Pajak**, P. Gnida, S. Kotowicz, E. Schab-Balcerzak, „Compounds with thiophene core — a promise for optoelectronics”, Workshop on Progress in Nanotechnology and Optoelectronics, 25-27.04.2019, Łódź.
6. S. Kotowicz, **A. Pajak**, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, „Small organic compounds for optoelectronics”, Workshop on Progress in Nanotechnology and Optoelectronics, 25-27.04.2019, Łódź.
7. **A. Pajak**, S. Kotowicz, E. Schab-Balcerzak, „Wiązania wodorowe w związkach iminowych z rdzeniem tiofenowym”, XIII Seminarium Naukowe — Aktualne Problemy Chemii Analitycznej, 17.05.2019, Katowice.
8. **A. Pajak**, S. Kula, E. Schab-Balcerzak, „Nowe związki dla zastosowań w ogniwach perowskitowych”, 8th Conference for Young Scientists Science Beyond Disciplines, 19-20.09.2019, Chorzów.
9. **A. Pajak**, S. Kula, E. Schab-Balcerzak, „New compounds for applications in perovskite solar cells”, InterNanoPoland 2019, 16-17.10.2019, Katowice.
10. **A. K. Pajak**, P. Gnida, S. Kotowicz, E. Schab-Balcerzak, M. Lipiński, „Nowe związki z grupą aminową dla zastosowań w ogniwach perowskitowych”, II Krajowa Konferencja Nauki i Przemysłu „Fotowoltaika 2025”, 31.05-3.06.2021, Ryto.

11. **A. K. Pajak**, M. Lipiński, E. Schab-Balcerzak, „Pochodne 9,9'-bifluorenylidenu dla zastosowań w ogniwach perowskitowych”, XX Krajowa Konferencja Elektroniki, 05.09-09.09.2021 r., Darłowo.
12. S. Kotowicz, **A. K. Pajak**, M. Korzec, E. Schab-Balcerzak, „Ogniwa hybrydowe – iminy tiofenowe jako HTM”, XX Krajowa Konferencja Elektroniki, 05.09-09.09.2021 r., Darłowo.
13. M. Korzec, S. Kotowicz, **A. K. Pajak**, „Symetryczne i niesymetryczne imino-naftalimidy w perowskitowych ogniwach słonecznych”, XX Krajowa Konferencja Elektroniki, 05.09-09.09.2021 r., Darłowo.
14. **A. K. Pajak**, S. Kotowicz, E. Schab-Balcerzak, „New chemical structures for applications in perovskite solar cells”, EUROMAT 2021 EUROPEAN CONGRESS AND EXHIBITION ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES, 13.09-17.09.2021 r., Austria (on-line).
15. **A. K. Pajak**, S. Kotowicz, E. Schab-Balcerzak, „Polymers for application in hybrid solar cells”, THE SILESIA MEETINGS ON POLYMER MATERIALS POLYMAT 2022 in memory of Prof. Andrzej Dworak, 17.03.2022 r., Zabrze.
16. **A. K. Pajak**, S. Kotowicz, E. Schab-Balcerzak, „Związki  $\pi$ -sprężone jako elementy hybrydowych ogniw słonecznych”, KRYSZTAŁY MOLEKULARNE 2022, 05.09-09.09.2022 r., Kroczyce.
17. **A. K. Pajak**, S. Kotowicz, E. Schab-Balcerzak, „ $\Pi$  – CONJUGATED COMPOUNDS AS ELEMENTS OF HYBRID SOLAR CELLS”, InterNanoPoland 2022, 18.10-19.10.2022 r., Katowice.
18. **A. K. Pajak**, S. Kotowicz, E. Schab-Balcerzak, „ $\Pi$  – CONJUGATED COMPOUNDS FOR APPLICATIONS IN INORGANIC-ORGANIC SOLAR CELLS”, InterNanoPoland 2023, 11.10-12.10.2023 r., Katowice.

### ***III. Konferencje prezentacje ustne krajowe:***

1. **A. K. Pajak**, S. Kotowicz, E. Schab-Balcerzak, „Związki organiczne wykorzystywane jako materiały transportujące ładunki dodatnie w ogniwach perowskitowych”, Ogólnopolska Konferencja Naukowa „OZE – Energia przyszłości”, 28.04.2021, Poznań (on-line).

#### ***IV. Udział w projektach:***

1. Projekt „CheS – Chemik na Staż” w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. Koordynator Projektu: dr Katarzyna Kowalska-Szojda.
2. „PIK – Program Nowych Interdyscyplinarnych Elementów Kształcenia” na studiach doktoranckich na kierunku chemia (POWR.03.02.00-00-I010/17). Współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, Program Operacyjny Wiedza Edukacja Rozwój, Oś priorytetowa: III. Szkolnictwo wyższe dla gospodarki i rozwoju. Działanie: 3.2 Studia doktoranckie. Koordynator Projektu: dr hab. prof. UŚ Ewa Malicka oraz Koordynator ds. merytorycznych: dr Katarzyna Kowalska-Szojda.
3. OPUS 16 „Otrzymywanie i charakterystyka nowych materiałów do perowskitowych ogniw słonecznych” (2018/31/B/ST8/03294 projekt w ramach konsorcjum z UŚ), wykonawca (position: scholarship position, PhD student type).

#### ***V. Staże krajowe i zagraniczne:***

1. **10.07.2018 – 08.11.2018** Projekt pt. „CheS – Chemik na Staż” — staż w laboratorium budowlanym w firmie EFEKT Sp. z o.o. w Zabrze.
2. **08.08.2018 – 14.08.2018** The Student Workshop at the Comenius University in Bratislava, Slovakia.
3. **05.2021 – 06.2021** Staż w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze.
4. **08.11.2023 – 13.11.2023** Staż Naukowy w „Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry, Rumuńska Akademia Nauk w Jassy.

#### ***VI. Nagrody i wyróżnienia:***

1. **16.10.2018 nagroda za najlepszą pracę magisterską** obronioną w Instytucie Chemii UŚ w roku akademickim 2017/18 (organizator PTCHEM ODDZIAŁ KATOWICKI).
2. **Wyróżnienie prezentowanej pracy** pt. „Pochodne 9,9’bifluorenylidenu dla zastosowań w ogniwach perowskitowych” przez Komitet Naukowy w ramach konkursu „Młodzi pracownicy nauki” w grupie tematycznej:

Ogniwa słoneczne i magazyny energii: aspekty materiałowe, techniczne i ekologiczne, XX Krajowa Konferencja Elektroniki, 05.09 – 09.09.2021 r. Darłowo.

3. **Wyróżnienie Jego Magnificencji Rektora Uniwersytetu Śląskiego prof. dr hab. Ryszarda Koziółka** — Konkurs XIV edycji w roku akademickim 2021/2022.

**VII. Stypendia:**

1. Stypendium doktoranckie — **dotacja projakościowa** w roku akademickim 2020 – 2021 oraz 2021 – 2022.
2. **Stypendium Rektora dla Najlepszych Doktorantów** w roku akademickim 2022 – 2023.

**ΣIF: 57,744; Σ PMNiSW: 1795**

(Indeks Hirsha) **h-index 7 Web of Science™** na dzień 11.04.2024 r.

**Web of Science ResearcherID: AAB-9633-2022**

**<https://orcid.org/0000-0002-2684-4629>**

**Popularyzacja nauki:**

1. **3. ŚLĄSKI FESTIWAL NAUKI KATOWICE**  
(13-14.01.2019 r. w Międzynarodowym Centrum Kongresowym w Katowicach) — czynny udział, prowadzenie stanowiska pokazowego pod nazwą „Szkola fakirów, Fontanna Herona, Loty poduszkowcem, Ciśnienie w głębinach i inne eksperymenty”.
2. **XIV OGÓLNOPOLSKI KONKURS CHEMICZNY**  
(3.03.2020 r. w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego) — uczestnictwo w przygotowaniach materiałów niezbędnych do przeprowadzenia konkursu, uczestnictwo w realizacji całego przedsięwzięcia.