

Сидельцев Максим Евгеньевич

**РАЗРАБОТКА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ДЫРОЧНО-ТРАНСПОРТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ
ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА И БЕНЗОТИАДИАЗОЛА
ДЛЯ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

**Научный
руководитель**

Аккуратов Александр Витальевич
кандидат химических наук

**Официальные
оппоненты**

Саранин Данила Сергеевич
доктор технических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», заведующий Лабораторией перспективной солнечной энергетики

Красников Дмитрий Викторович
кандидат химических наук, Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», доцент

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва

Защита диссертации состоится «3» февраля 2027 года в 10:30 на заседании диссертационного совета 24.1.108.01 при ФГБУН Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук по адресу: проспект акад. Семенова, д.1, г. Черноголовка, Московская обл., 142432

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИЦ ПХФ и МХ РАН и на сайте www.icp-ras.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



Джардималиева Г.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Перовскитные солнечные батареи относятся к наиболее быстро развивающимся классам устройств солнечной энергетики. Перовскитные материалы сочетают высокий коэффициент поглощения, большую длину диффузии носителей заряда, возможность регулирования ширины запрещенной зоны и совместимость с низкотемпературными методами формирования тонких пленок. Эти свойства позволяют создавать эффективные, легкие, гибкие и полупрозрачные фотоэлектрические системы. Практическое развитие перовскитной фотовольтаики, однако, требует одновременно повышать эффективность, воспроизводимость, стабильность и технологическую масштабируемость устройств.

Дырочно-транспортный материал (ДТМ) является одним из ключевых функциональных компонентов перовскитной солнечной батареи. Он извлекает дырки из перовскитного слоя, переносит их к электроду, блокирует электроны и тем самым уменьшает межфазную рекомбинацию. ДТМ также влияет на стабильность фотоактивного материала и качество контакта между функциональными слоями. Поэтому параметры солнечного элемента определяются не только свойствами перовскитного материала, но и энергетическими, транспортными и морфологическими характеристиками ДТМ.

Наиболее распространенные органические ДТМ - spiro-OMeTAD и РТАА - позволяют получать высокоэффективные устройства, но имеют существенные ограничения. Для повышения проводимости spiro-OMeTAD обычно применяют соли лития и другие добавки; их гигроскопичность и ионная подвижность могут ускорять деградацию устройства. Свойства полимерных ДТМ зависят от молекулярной массы, полидисперсности, регио- и стереорегулярности, что усложняет воспроизводимое получение и очистку материала. В связи с этим востребованы низкомолекулярные ДТМ, способные работать без допирования.

Высокая дырочная подвижность и подходящее положение высшей занятой молекулярной орбитали являются важными требованиями к органическому ДТМ, однако не гарантируют эффективную работу материала в солнечной батарее. Не менее важны степень молекулярного порядка, ориентация доменов, непрерывность покрытия, шероховатость поверхности и плотность дефектов на границе с перовскитным материалом. Актуальность настоящей работы определяется необходимостью комплексного изучения закономерностей, связывающих строение низкомолекулярных ДТМ, морфологию их пленок, транспорт дырок и характеристики перовскитных солнечных батарей.

Степень разработанности темы. К настоящему времени исследованы многочисленные производные трифениламина, карбазола, флуорена, фенотиазина, бензодитиофена и других π -сопряженных блоков. Для части

соединений получены эффективности, сопоставимые с характеристиками классических ДТМ. Значительное внимание уделяется материалам, не требующих допирования, поскольку исключение гигроскопичных ионных добавок рассматривается как один из путей повышения стабильности устройств.

Донорно-акцепторная архитектура позволяет настраивать энергетические уровни и характер самоорганизации путем замены отдельных структурных блоков. Для этой цели применяют тиофен, бензотиадиазол, бензодитиофен, фенилен, трифениламин, карбазол, флуорен и их функционализированные производные. Одновременно развивается инжиниринг боковых цепей, которые определяют растворимость, пленкообразование, тип молекулярной упаковки и морфологическую стабильность органического слоя.

Несмотря на накопленные данные, цепочка взаимосвязей «молекулярное строение - морфология пленки - транспорт заряда - параметры устройства» исследована недостаточно системно. Высокая кристалличность или высокая подвижность дырок не всегда улучшают параметры солнечной батареи: решающее значение могут иметь ориентация упорядоченных областей, вертикальная проводимость, равномерность покрытия и качество интерфейса. Результат термической обработки также зависит от строения материала и не может быть предсказан без совместного анализа термических, структурных, морфологических и электрофизических данных.

Цель работы. Разработка низкомолекулярных дырочно-транспортных материалов донорно-акцепторного типа на основе производных тиофена и бензотиадиазола с регулируемой морфологией тонких пленок и установление закономерностей влияния их молекулярного строения и термической обработки на транспорт зарядов и эффективность перовскитных солнечных батарей.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. разработать и синтезировать новые π -сопряженные донорно-акцепторные малые молекулы на основе тиофеновых, бензотиадиазольных, фениленовых и бензодитиофеновых фрагментов с различными терминальными заместителями и боковыми группами;
2. определить оптические, электрохимические и термические свойства полученных соединений, исследовать молекулярную упаковку и морфологию тонких пленок, оценить влияние термической обработки на самоорганизацию и измерить дырочную подвижность;
3. изготовить и исследовать перовскитные солнечные батареи с разработанными соединениями в качестве дырочно-транспортных материалов без применения допантов;
4. установить взаимосвязи между молекулярным строением, морфологией пленок, подвижностью носителей заряда и характеристиками перовскитных солнечных батарей.

Научная новизна. Синтезированы и комплексно исследованы 11 новых низкомолекулярных органических полупроводников, предназначенных для

использования в качестве ДТМ без допирования. Соединения содержат тиофеновые, бензотиадиазольные, фениленовые, триалкоксифенильные, бензодитиофеновые и трифениламиновые фрагменты, а также боковые алкильные, алкокси-, фтор- и алкилсилильные заместители. Полученная серия позволила сопоставить влияние центрального сопряженного блока и периферийного окружения на энергетические уровни, фазовое поведение, молекулярную упаковку и характеристики устройств.

Установлено, что фениленовые и алкоксифенильные фрагменты изменяют положение уровня ВЗМО, спектр поглощения, термическое поведение и морфологию пленок тиофен-бензотиадиазольных молекул. Увеличение числа гибких алкоксильных заместителей улучшает пленкообразование и меняет доменную структуру, но объемные периферийные группы могут экранировать сопряженный остов и ослаблять межмолекулярные π - π -взаимодействия.

Показано, что алкилсилильные заместители являются эффективным инструментом управления самоорганизацией малых молекул. Термическая обработка может как повышать, так и снижать подвижность дырок в зависимости от исходной морфологии, типа образующейся фазы и ориентации упаковки относительно направления переноса заряда. Для **Si4T-БДТ-C10** после отжига подвижность возросла с $1,74 \cdot 10^{-5}$ до $6,25 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, то есть примерно в 36 раз.

Впервые для исследованной серии показано, что термически индуцированная реорганизация недопированного органического слоя может существенно повысить эффективность р-і-п устройств. Для **C8-ТБТ** обработка при 150 °С повысила КПД с 14,8 до 17,9 %, а для **BC8-ТБТ** обработка при 44 °С - с 6,7 до 17,1 %. Рост параметров связан со сглаживанием слоя, улучшением последующего формирования перовскитного слоя и уменьшением рекомбинации на границе ДТМ/Перовскит.

Теоретическая значимость работы. Развита представления о связи молекулярного строения донорно-акцепторных малых молекул с их фазовым поведением, самоорганизацией и переносом заряда в тонких пленках. Установлено, что эффективность ДТМ нельзя описать одним параметром, например положением ВЗМО или величиной подвижности носителей заряда без учета ориентации стопок, размера доменов, наличия фазового разделения, шероховатости и плотности межфазных ловушек.

Практическая значимость работы. Разработаны ДТМ, пригодные для применения в перовскитных солнечных батареях п-і-р и р-і-п архитектуры без допантов. Показано, что характеристики устройств можно улучшать не только изменением химической структуры ДТМ, но и постобработкой органического слоя. Прогрев применим в р-і-п архитектуре, где ДТМ формируется до нанесения чувствительного к нагреву перовскитного материала. Установленные закономерности могут быть использованы при разработке новых малых молекул с контролируемой морфологией и при подборе растворителя и температуры обработки для конкретного ДТМ.

Методология и методы исследования. Работа выполнена с использованием комплекса подходов, включающих органический синтез, физико-химическую характеризацию соединений, структурные и морфологические исследования пленок, измерение транспорта заряда и испытание материалов в солнечных элементах. Целевые соединения получали по реакциям кросс-сочетания Кумада, Сузуки и Стилле. Строение подтверждали спектроскопией ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{19}F . Чистоту соединений контролировали методом ВЭЖХ.

Спектры поглощения регистрировали в растворах и тонких пленках. Положение энергетических уровней оценивали методом циклической вольтамперометрии. Термическую стабильность и фазовые переходы исследовали методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Молекулярную упаковку и морфологию пленок изучали методами поляризационной оптической микроскопии, атомно-силовой микроскопии и широкоугольного рассеяния скользящих рентгеновских лучей (GIWAXS). Подвижность дырок определяли методом тока, ограниченного пространственным зарядом, в однополярных диодах ITO/PEDOT:PSS/DTM/MoO_x/Ag.

Фотовольтаические свойства исследовали в устройствах p-i-p и p-i-n архитектуры. Для солнечных элементов регистрировали *J-V*-характеристики при стандартном спектре AM 1.5G, определяли напряжение холостого хода, плотность тока короткого замыкания, фактор заполнения и КПД. Значения фототока проверяли по спектрам внешней квантовой эффективности. Перенос дырок и рекомбинацию оценивали по стационарной и временно-разрешенной фотolumинесценции, а также по зависимости напряжения холостого хода от интенсивности света.

Положения, выносимые на защиту.

1. Сочетание тиофеновых, бензотиадиазольных, фениленовых, бензодитиофеновых и трифениламиновых фрагментов позволяет получать термически устойчивые органические полупроводниковые материалы, пригодные для использования в качестве дырочно-транспортных материалов в перовскитных солнечных батареях.

2. Морфология тонких пленок разработанных материалов определяется не только строением π -сопряженного остова, но и природой боковых заместителей. Количество, длина и положение алкильных цепей регулируют характер молекулярной упаковки и пленкообразование; введение триизопропилсилильных групп обеспечивает склонность материала к образованию однородных поликристаллических пленок.

3. Термическая обработка является эффективным способом управления морфологией тонких пленок органических дырочно-транспортных материалов и может приводить к повышению подвижности носителей заряда, улучшению межфазного контакта с перовскитом и снижению рекомбинационных потерь. На примере малых молекул на основе бензола, тиофена и бензотиадиазола, склонных к термически индуцированной

реорганизации морфологии, установлена высокая эффективность подхода термической постобработки пленок дырочно-транспортных материалов для повышения характеристик перовскитных солнечных батарей $p-i-n$ архитектуры.

4. Наиболее перспективным центральным структурным блоком является бензодитиофеновое ядро, функционализированное производными тиафена с триизопропилсилильными группами. Дырочно-транспортные материалы на основе данного блока обеспечили наилучшую эффективность перовскитных солнечных батарей $n-i-p$ архитектуры: 16,8 % при использовании ДТМ донорно-акцепторного строения и 18,3 % при использовании ДТМ, содержащего трифениламинный фрагмент.

Степень достоверности результатов. Достоверность обеспечена применением взаимодополняющих методов, воспроизводимостью синтеза и очистки, подтверждением строения и чистоты соединений, а также согласованием оптических, электрохимических, термических, структурных и электрофизических данных. Параметры солнечных элементов измеряли при калиброванном освещении АМ 1.5G. Для каждого ДТМ изготавливали серии устройств и оценивали максимальные и средние значения. Плотность тока короткого замыкания дополнительно подтверждали интегрированием спектров внешней квантовой эффективности.

Апробация работы. Основные результаты представлены автором на Международной молодежной научной конференции «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сириус, 2022), XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023), XIII Международной конференции молодых ученых по химии «МЕНДЕЛЕЕВ 2024» (Санкт-Петербург, 2024), Всероссийской научной конференции с международным участием «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2024), XXV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2024), X Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, 2025).

Публикации. По теме диссертации автором опубликованы пять статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в Web of Science, Scopus и РИНЦ.

Личный вклад автора. Автор самостоятельно проанализировал литературу, участвовал в выборе объектов исследования, синтезе и очистке целевых материалов и предшественников, контролировал чистоту соединений методом ВЭЖХ. Автор выполнил оптические и электрохимические исследования и измерения дырочной подвижности методом ТОПЗ, участвовал в обработке и интерпретации данных, сопоставлении структуры с оптоэлектронными, морфологическими и транспортными свойствами, формулировании выводов и подготовке публикаций.

Исследования морфологии методами ПОМ и GIWAXS выполнены совместно с к. х. н. А. А. Пирязевым, А. Ф. Ахьямовой, к. ф.-м. н. Д. В. Анохиным и д. х. н. Д. А. Ивановым; термические исследования - совместно с Д. А. Черняевым, к. х. н. А. А. Пирязевым и А. Ф. Ахьямовой. Солнечные батареи изготовлены и исследованы совместно с к. х. н. М. М. Тепляковой, А. Н. Живчиковой и М. М. Агапитовой. Квантово-химические расчеты выполнены к. х. н. Н. Г. Никитенко, спектры ЯМР зарегистрированы к. х. н. Н. А. Слесаренко.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 176 страницах и включает введение, три главы, выводы, список сокращений и условных обозначений, благодарности, список литературы из 174 наименований и два приложения. Работа содержит 24 таблицы и 57 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность разработки низкомолекулярных дырочно-транспортных материалов (ДТМ), работающих без применения допантов. Сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, а также сведения о достоверности и апробации результатов.

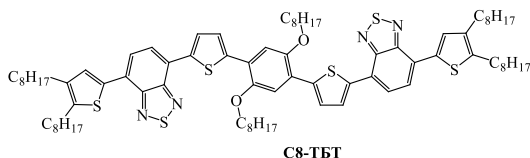
В **первой главе** рассмотрены строение и механизмы переноса заряда в органических полупроводниках, их применение в тонкопленочных электронных устройствах и функции зарядово-транспортных слоев в перовскитных солнечных батареях. Проанализированы классические неорганические, органические полимерные и низкомолекулярные ДТМ. Особое внимание уделено молекулярному дизайну, роли донорных и акцепторных блоков, введению боковых заместителей, типам упорядоченности пленок и способам управления морфологией термической обработкой, парами растворителя и условиями нанесения.

Во **второй главе** приведены методики синтеза и очистки целевых соединений, методы определения их оптических и электрохимических характеристик, подходы к исследованию тонких пленок и транспорта заряда, а также процедуры изготовления и измерения ПСБ.

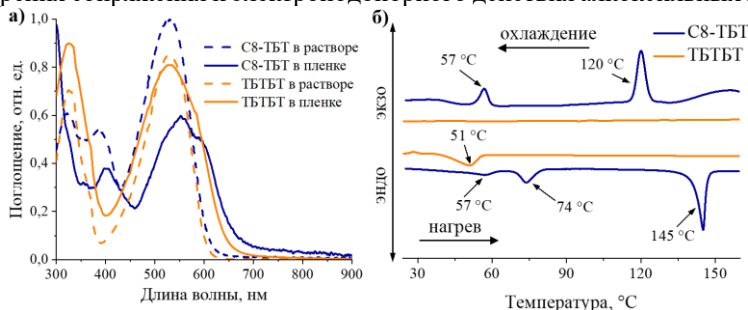
В **третьей главе** изложены результаты разработки новых ДТМ путем последовательного изменения молекулярной структуры референсных тиюфен-бензотиадиазолсодержащих малых молекул. Результаты изложены в порядке модификации структуры ДТМ, начиная от производных тиюфена и бензотиадиазола с алкильными и алкоксильными заместителями к соединениям на основе бензодитиюфена, содержащим аклилсилильные группы. Для каждой серии сопоставлены те свойства, которые определяют работу материала в устройстве, а затем показано, как химическое строение и условия формирования слоя отражаются на параметрах ПСБ.

Разработка малой молекулы на основе тиюфена, бензотиадиазола и бензола и исследование ее свойств

Исходным объектом для структурной модификации служили ранее разработанные молекулы типа ТБТБТ, состоящие из чередующихся звеньев тиюфена (Т) и бензотиадиазола (Б). В новом соединении **С8-ТБТ** сопряженный скелет был расширен 1,4-ди(тиюфен-2-ил)бензольным фрагментом, несущим октилоксильные группы (Рисунок 1). Введение бензольного звена с алкоксигруппами молекулы ТБТБТ должно способствовать повышению жесткости и планарности π -системы за счет внутримолекулярных взаимодействий типа $S \cdots O$.

Рисунок 1 – Молекулярная формула **C8-TBT**

Изменение центрального фрагмента непосредственно отразилось на электронном строении молекулы. Представленные на рисунке 2 спектры поглощения содержат полосы в областях 300–400 и 450–600 нм, соответствующие π – π^* -переходам и внутримолекулярному переносу заряда. По сравнению с ТБТБТ длинноволновый максимум **C8-TBT** смещен на 20 нм в красную область. Оптическая ширина запрещенной зоны уменьшается с 1,93 до 1,87 эВ. Уровень ВЗМО повышается с –5,64 до –5,11 эВ вследствие расширения сопряжения и электронодонорного действия алкоксильных групп.

Рисунок 2 – Спектры поглощения в растворе и пленке (а) и термограммы ДСК (б) **C8-TBT** и **TBTBT**

При введении 1,4-ди(тиофен-2-ил)бензольного фрагмента наблюдается изменение термического поведения молекулы. Термограмма **C8-TBT** на рисунке 2б содержит несколько переходов: при нагревании наблюдаются сигналы при 57, 74 и 145 °C, а при охлаждении – при 57 и 120 °C. Такой набор сигналов, вероятно, связан с последовательными перестройками кристаллической структуры, включая переходы между различными упорядоченными или жидкокристаллическими состояниями.

В ПСБ архитектуры n–i–p **C8-TBT** обеспечил средний КПД 13,4 % и максимальный КПД 14,9 % при $V_{OC} = 980$ мВ, $J_{SC} = 22,2$ мА·см^{–2} и FF 68,6 %. Максимальная эффективность устройств с исходным ТБТБТ-МЗ в тех же условиях составляла 12,6 %. Таким образом, расширение сопряженного остова ДТМ способствовало повышению КПД устройства на его основе, хотя результат еще уступал 17,2 % для ячеек с классическим РТАА.

Разработка малых молекул на основе тиафена, бензотиадиазола и бензола с концевыми триалкоксифенильными фрагментами и исследование их свойств

Следующая структурная модификация была связана с увеличением числа гибких боковых цепей. Такой подход должен изменить межмолекулярные взаимодействия, повлиять на мезоморфные свойства соединений и тем самым послужить дополнительным инструментом управления морфологией соединений. Концевые тиафеновые фрагменты **С8-ТБТ** заменили триалкоксифенильными группами в **БС8-ТБТ** и **БС10-ТБТ** (Рисунок 3).

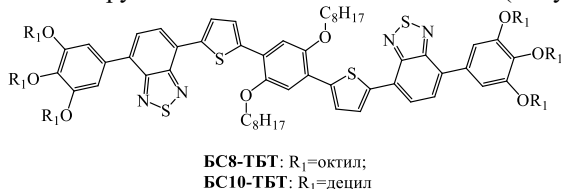


Рисунок 3 – Молекулярные формулы **БС8-ТБТ** и **БС10-ТБТ**

Оптические свойства полученных соединений существенно не отличаются от ранее полученного **С8-ТБТ**, однако при переходе от раствора к пленке соединения **БС8-ТБТ** и **БС10-ТБТ** демонстрируют батохромный сдвиг и для обеих молекул в пленках наблюдается характерная пара максимумов при 570 нм (переход 0-0) и 531 нм (переход 0-1), что может быть связано с формированием агрегатов J-типа. Оптическая ширина запрещенной зоны составляет 2,03 эВ для **БС8-ТБТ** и 2,01 эВ для **БС10-ТБТ**. По данным циклической вольтамперометрии уровни ВЗМО составляют –5,14 и –4,99 эВ соответственно.

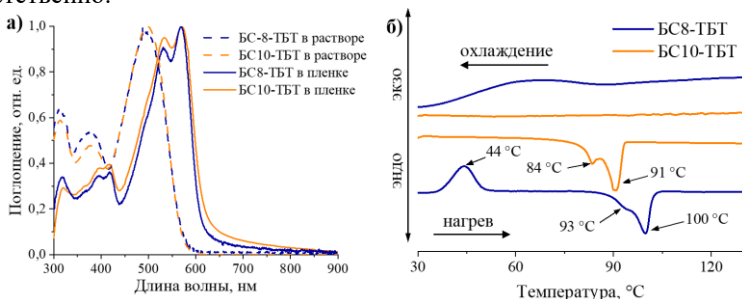


Рисунок 4 – Спектры поглощения в растворе и пленке (а) и термограммы ДСК (б) **БС8-ТБТ** и **БС10-ТБТ**

Замена боковых фрагментов способствовало изменению термического поведения обеих молекул: два последовательных пика плавления сосредоточены преимущественно в диапазоне 80–100 °С; для **БС8-ТБТ** дополнительно наблюдается эффект холодной кристаллизации при 44 °С. Эти

переходы указывают на возможность реорганизации пленок при умеренном нагревании. Характер морфологических изменений прослеживается по изображениям поляризационной оптической микроскопии, представленных на рисунке 5.

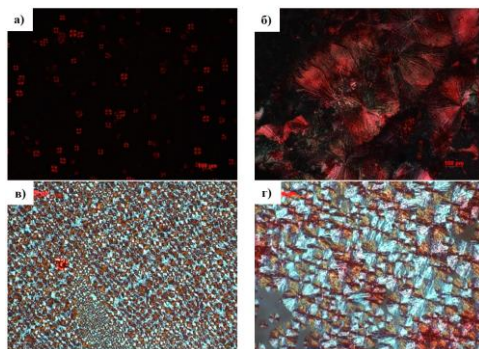


Рисунок 5 – ПОМ-изображения пленок **BS8-TBT** и **BS10-TBT** в исходном состоянии (а, в) и после термической обработки (б, г)

Пленка **BS8-TBT** до обработки состоит из отдельных мелких доменов, а после нагревания образует крупные радиально организованные области. **BS10-TBT** изначально имеет более равномерную мелкодоменную текстуру, которая при нагревании также укрупняется. Для проверки того, сопровождается ли визуальная перестройка изменением молекулярной упаковки, были получены GIWAXS-дифрактограммы, приведенные на рисунке 6.

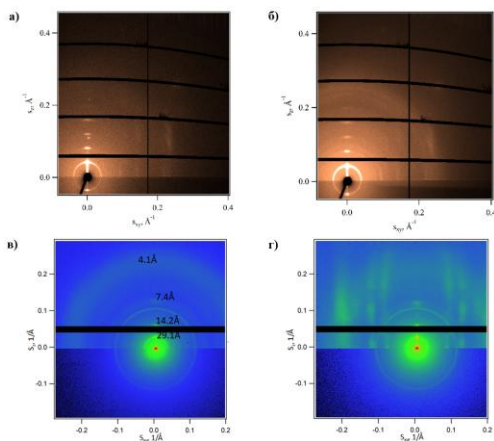


Рисунок 6 – GIWAXS-дифрактограммы пленок **BS8-TBT** (а, б) и **BS10-TBT** (в, г) в исходном состоянии (а, в) и после термической обработки (б, г)

Дифракционные картины показывают, что пленка **БС8-ТБТ** упорядочена уже после нанесения и при нагревании сохраняет основной тип упаковки. **БС10-ТБТ** исходно менее упорядочен, но после обработки формирует выраженную систему рефлексов, включая сигнал π - π -контактов около 3,9 Å. Тем не менее большая структурная упорядоченность не привела к пропорциональному росту характеристик устройств: максимальный КПД $p-i-n$ ПСБ составил 11,1 % для **БС8-ТБТ** и 12,1 % для **БС10-ТБТ**. Объемные триалкоксифенильные группы улучшают растворимость и пленкообразование, но одновременно затрудняют межмолекулярное взаимодействие.

Исследование эффекта термической обработки материалов на основе тιοфена, бензотиадиазола и бензола на эффективность работы перовскитных солнечных батарей $p-i-n$ типа

Для оценки влияния термообработки слоя ДТМ на эффективность ПСБ, **С8-ТБТ** и **БС8-ТБТ** исследовали в устройствах архитектуры $p-i-n$. Слой ДТМ наносили на подложку с NiO_x , прогревали в течение 10 мин и только затем формировали пленку $MAPbI_3$. Температуру прогрева выбирали по фазовым переходам ДСК: 150 °С для **С8-ТБТ** и 44 °С для **БС8-ТБТ**. Параметры устройств до и после обработки приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры $p-i-n$ перовскитных солнечных батарей до и после термической обработки ДТМ

ДТМ	V_{oc} , мВ	J_{sc} , $mA \cdot cm^{-2}$	FF, %	КПД, %
С8-ТБТ без ТО	1000	20,6	71,7	14,8
С8-ТБТ 150 °С	1000	22,6	79,2	17,9
БС8-ТБТ без ТО	860	21,2	36,8	6,7
БС8-ТБТ 44 °С	1040	23,1	70,9	17,1

Как видно из таблицы 1 термическая обработка ДТМ способствует значительному росту КПД устройств. В случае **С8-ТБТ** это в первую очередь связано с улучшением извлечения дырок на границе ДТМ/перовскит, что подтверждается данными фотолуминесценции в стационарном режиме и временно-разрешенной фотолуминесценции $MAPbI_3$ и ДТМ/ $MAPbI_3$ (Рисунки 7б и 7в). Улучшение КПД устройства на основе **БС8-ТБТ** после прогрева ДТМ объясняется тем, что реорганизация морфологии, вызванная прогревом, улучшает контакт на границе перовскит/ДТМ и одновременно с этим снижает безызлучательную рекомбинацию, связанную с межфазными ловушками. В результате уменьшается плотность ловушечных состояний на поверхности, а суммарная концентрация фотогенерированных носителей

заряда возрастает. На это указывает повышение интенсивности фотолюминесценции (Рисунок 7б) и снижение фактора идеальности, определенного из зависимости напряжения холостого хода от интенсивности света (Рисунок 7г).

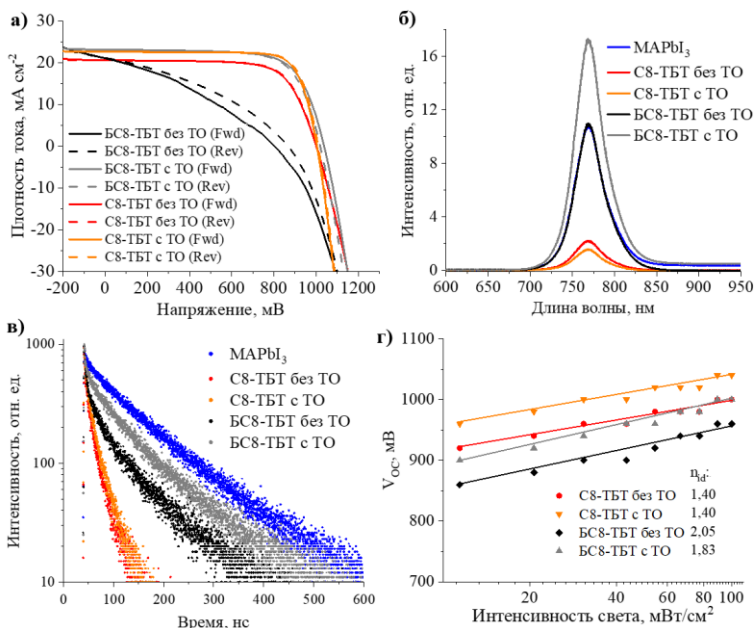


Рисунок 7 – J - V -кривые р-і-п ПСБ (а), спектры стационарной (б) и временно-разрешенной (в) фотолюминесценции и зависимости V_{OC} от интенсивности света (г) для C8-TBT и BC8-TBT до и после термообработки

Таким образом, полученные результаты показывают, что термическая обработка разработанных новых ДТМ является эффективным подходом к повышению вольтамперных характеристик ПСБ за счет улучшения качества границы ДТМ/перовскит.

Функционализация малых молекул на основе тиюфена и бензотиадиазола с различными центральными блоками алкилсилильными заместителями

На следующем этапе были продолжены попытки модификации химической структуры ДТМ. Ранее разработанные соединения на основе тиюфена и бензотиадиазола с центральным тиюфеновым фрагментом (ТБТБТ-МЗ) и 1,4-ди(тиофен-2-ил)бензолом (C8-TBT) были функционализированы трибутилсилильными группами. Вместе с тем был рассмотрен новый центральный донорный фрагмент на основе бензодитиюфена, который

усиливает планарность и степень сопряжения сопряженного скелета в двух направлениях. Удлиненная связь C–Si уменьшает стерическое экранирование сопряженного остова, а σ – π -гиперсопряжение позволяет изменять его электронные свойства. Были получены соединения **Si4T-T**, **Si4T-TbT** и **Si4T-БДТ-C10** (Рисунок 8).

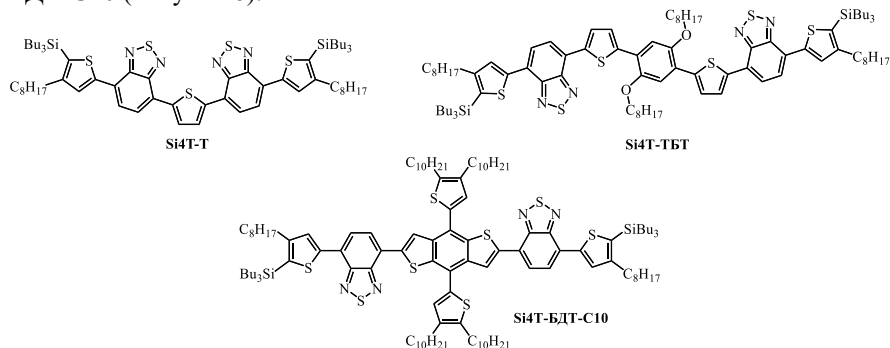


Рисунок 8 – Молекулярные формулы **Si4T-T**, **Si4T-TbT** и **Si4T-БДТ-C10** с различными центральными блоками

Оптические и электронные характеристики новых соединений суммированы в таблице 2. Замена алкильных заместителей на акилсилильные группы не приводит к значительному изменению оптических свойств и ширины запрещенной зоны, однако заметным образом повышает энергию уровня ВЗМО. Это может быть связано с более донорным характером алкилсилильных заместителей по сравнению с алкильными цепями, а также их способностью усиливать делокализацию электронной плотности в сопряженной системе за счет σ – π -гиперсопряжения и повышения планарности молекулярного скелета. При этом замена центрального блока на бензодитиофеновый фрагмент приводит к снижению ВЗМО до –5,19 эВ.

Таблица 2 – Оптические и электрохимические характеристики **Si4T-T**, **Si4T-TbT** и **Si4T-БДТ-C10**

ДТМ	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{p-p}} / \lambda_{\text{макс}}^{\text{пл}} / \lambda_{\text{край}}^{\text{пл}}, \text{ нм}$	$E_g^{\text{опт}}, \text{ эВ}$	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ
Si4T-T	520/532/624	1,99	–5,14	–3,91
Si4T-TbT	543/578/653	1,90	–4,93	–3,63
Si4T-БДТ-C10	549/542/633	1,96	–5,19	–3,60

Морфология полученных соединений также оказалась термически чувствительной, что было зафиксировано методом ПОМ (Рисунок 9). **Si4T-T** после плавления остается преимущественно аморфным; **Si4T-TbT** образует

мелкодоменную волокнистую текстуру; **Si4T-БДТ-C10** формирует наиболее выраженные анизотропные области. Следовательно, жесткость и геометрия центрального блока задают способность материала к повторной организации, даже если терминальные заместители одинаковы.

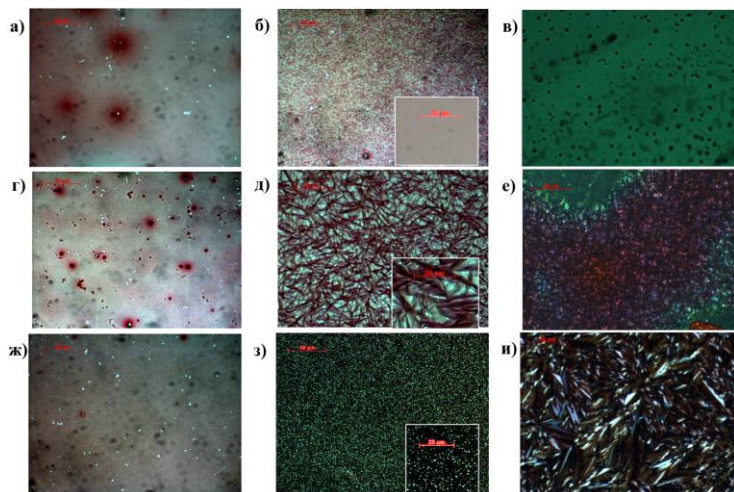


Рисунок 9 – ПОМ-изображения пленок **Si4T-T**, **Si4T-TBT** и **Si4T-БДТ-C10** в исходном состоянии (а, г, ж), после обработки при 150 °С (б, д, з) и после получения из расплава (в, е, и)

В большей степени изменение морфологии под действием термической обработки сказывается на подвижности носителей заряда (Таблица 3). Сохранение аморфной морфологии **Si4T-T** не позволяет повысить подвижность дырок, тогда как развитие кристаллической структуры **Si4T-БДТ-C10** приводит к росту подвижности в ~36 раз.

Таблица 3 – Подвижность дырок **Si4T-T**, **Si4T-TBT** и **Si4T-БДТ-C10**

ДТМ	$\mu_h^{25\text{ }^{\circ}\text{C}}, \text{cm}^2\cdot\text{B}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$	$\mu_h^{\text{np}}, \text{cm}^2\cdot\text{B}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$	$\mu_h^{\text{np}}/\mu_h^{25\text{ }^{\circ}\text{C}}$
Si4T-T	$4,41\times 10^{-3}$	$4,24\times 10^{-4}$	0,1
Si4T-TBT	$1,27\times 10^{-3}$	$2,02\times 10^{-3}$	1,6
Si4T-БДТ-C10	$1,74\times 10^{-5}$	$6,25\times 10^{-4}$	35,9

Однако аморфное состояние материала в исходных пленках все еще не позволяет достичь высоких КПД в ПСБ n-i-p типа: максимальный КПД составил 10,1 % для **Si4T-T**, 10,1 % для **Si4T-TBT** и 11,6 % для **Si4T-БДТ-C10**.

Разработка малых молекул на основе бензодитиофена с алкилсилильными заместителями

Поскольку среди соединений предыдущей серии лучший результат показал **Si4T-БДТ-C10**, дальнейшую модификацию проводили при сохранении бензодитиофенового ядра. Алкильные цепи частично или полностью заменили более компактными триизопропилсилильными группами и получили **Si4T-БДТ-Si3** и **Si3T-БДТ-Si3** (Рисунок 10).

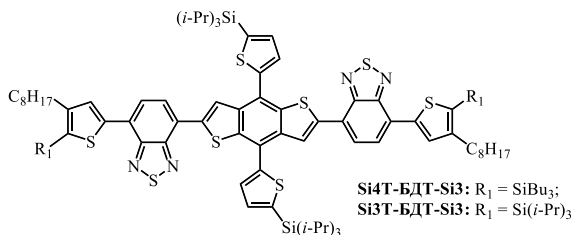


Рисунок 10 – Молекулярные формулы **Si4T-БДТ-Si3** и **Si3T-БДТ-Si3** на основе бензодитиофенового ядра

Оптические и электронные характеристики серии соединений с бензодитиофеном приведены в таблице 4. При введении триизопропилсилильных групп немного изменяется угол между тиофеновым фрагментом и основным сопряженным скелетом, что приводит к снижению ВЗМО и увеличению ширины запрещенной зоны.

Таблица 4 – Оптические и электронные характеристики бензодитиофеновых ДТМ

ДТМ	$\lambda_{\text{полг макс}}^{\text{полг}}$, нм	$E_g^{\text{опт}}$, эВ	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ
Si4T-БДТ-C10	497, 542, 579	1,96	–5,19	–3,60
Si4T-БДТ-Si3	499, 545, 586	2,05	–5,45	–3,57
Si3T-БДТ-Si3	486, 568	2,05	–5,27	–3,58

При близких оптических свойства материалов, они имеют заметные различия в структуре пленок. На рисунке 11 приведены двумерные GIWAXS-дифрактограммы их пленок. Переход от **Si4T-БДТ-C10** к **Si4T-БДТ-Si3** и затем к **Si3T-БДТ-Si3** сопровождается появлением более четкого набора рефлексов, то есть уменьшение доли длинных алкильных цепей облегчает регулярную упаковку сопряженных фрагментов. При этом морфологию **Si3T-БДТ-Si3** можно охарактеризовать как поликристаллическую.

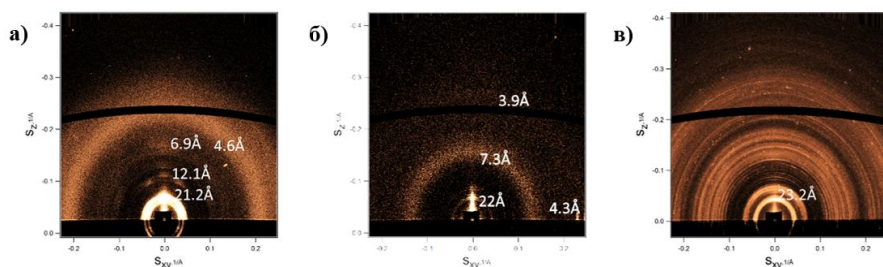


Рисунок 11 – Двумерные GIWAXS-дифрактограммы пленок **Si4T-БДТ-C10** (а), **Si4T-БДТ-Si3** (б) и **Si3T-БДТ-Si3** (в)

Особенности структуры пленок отражается на транспорте дырок и работе ПСБ. Таблица 5 показывает последовательный рост подвижности от $1,74 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для **Si4T-БДТ-C10** до $3,28 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для **Si3T-БДТ-Si3**. Одновременно увеличиваются J_{sc} , FF и КПД перовскитных солнечных батарей. Связь этих изменений с фотоэлектрическим откликом и извлечением дырок иллюстрируют J - V -кривые, спектры EQE и фотолюминесценции на рисунке 12.

Таблица 5 – Дырочная подвижность и максимальные параметры n-i-p перовскитных солнечных батарей на основе бензодитиофеновых ДТМ

ДТМ	$\mu_h, \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$V_{\text{oc}}, \text{мВ}$	$J_{\text{sc}}, \text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$	FF, %	КПД, %
Si4T-БДТ-C10	$1,74 \cdot 10^{-5}$	1000	19,6	59	11,6
Si4T-БДТ-Si3	$3,67 \cdot 10^{-5}$	1040	20,3	67	14,2
Si3T-БДТ-Si3	$3,28 \cdot 10^{-4}$	1040	22,8	71	16,8

Наиболее эффективным материалом стал **Si3T-БДТ-Si3**, обеспечив КПД устройства 16,8 %. Такой результат в первую очередь связан с эффективным извлечением дырок из фотоактивного слоя, что подтверждается сильным тушением фотолюминесценции MAPbI_3 и быстрым ее затуханием при нанесении **Si3T-БДТ-Si3** (Рисунки 12в и 12г). По всей видимости поликристаллическая структура пленки **Si3T-БДТ-Si3** обеспечивает равномерное и качественное покрытие перовскитного материала, что в сочетании с высокой подвижностью дырок приводит к эффективной работе устройства. Кроме того, исследование стабильности солнечных батарей при постоянном освещении светодиодным светом в инертной атмосфере ($52 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$) в течение 500 часов показало, что устройства на основе **Si3T-БДТ-Si3** сохраняют свою эффективность на том же уровне в течение длительного времени.

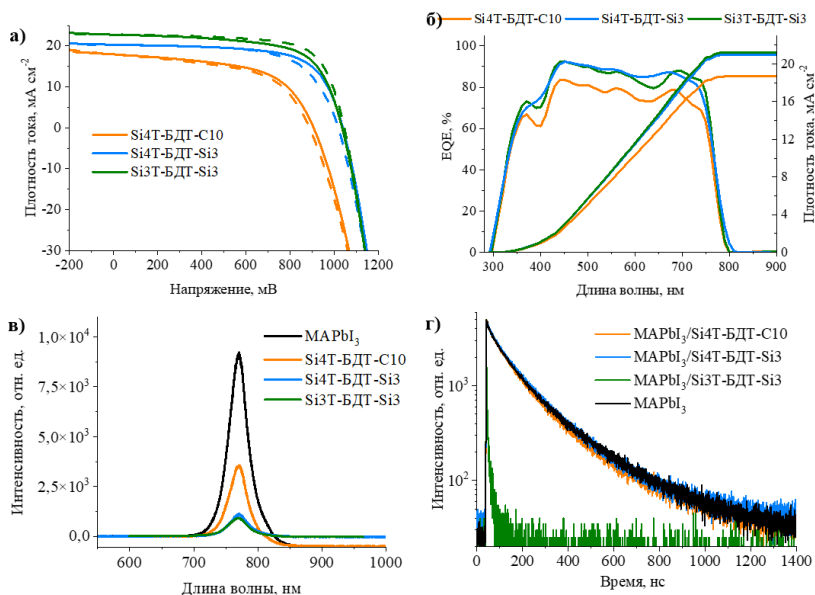


Рисунок 12 – J–V-кривые ПСБ (а), спектры EQE (б), стационарной (в) и временно-разрешенной (г) фотолуминесценции для бензодитиофеновых ДТМ

Таким образом, результаты данного исследования показывают, что бензодитиофен является перспективной основой для разработки дырочно-транспортных материалов, а свойства таких соединений в значительной степени определяются формой и числом алкилсилильных заместителей. При этом наиболее перспективным центральным блоком является бензодитиофен, функционализированный производными тиафена с триизопропил-силильными группами, который можно модифицировать в дальнейшем для разработки более эффективных ДТМ.

Разработка малых молекул на основе бензодитиофена и трифениламина

На заключительном этапе были разработаны материалы на основе бензодитиофена и трифениламина, который зачастую вводят в структуру низкомолекулярных ДТМ. Были получены два соединения на основе трифениламина: **М-ТФА-БДТ** и **Ф-ТФА-БДТ** (Рисунок 13).

Ввиду отсутствия акцепторных блоков в структуре полученных соединений ширина запрещенной зоны для обеих молекул оказалась больше E_g ранее исследованных соединений и составила 2,51 эВ для **М-ТФА-БДТ** и 2,59 эВ для **Ф-ТФА-БДТ**. При этом энергия ВЗМО осталась на том же уровне: –5,20 эВ для **М-ТФА-БДТ** и –5,37 эВ для **Ф-ТФА-БДТ**.

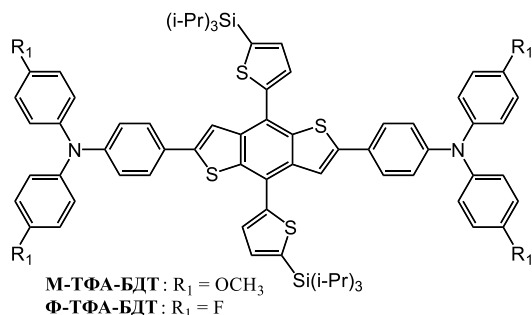


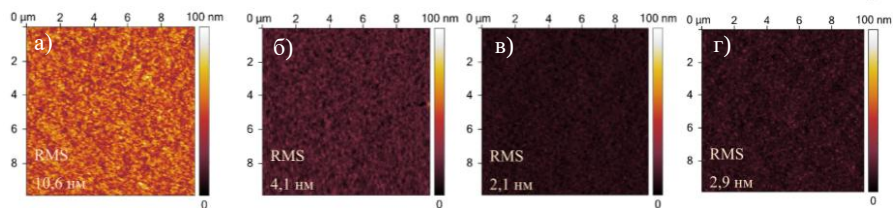
Рисунок 13 – Молекулярные формулы М-ТФА-БДТ и Ф-ТФА-БДТ

ПСБ на основе разработанных материалов показали лучшие электрические характеристики (Таблица 6). **М-ТФА-БДТ** обеспечил максимальный КПД 18,3 % при $V_{\text{OC}} = 1000$ мВ, $J_{\text{SC}} = 24,2$ $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ и $\text{FF} = 75$ %, превысив 17,2 % для РТАА. Для **Ф-ТФА-БДТ** напряжение повысилось до 1040 мВ, но J_{SC} и FF снизились до 23,7 $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ и 70 %, поэтому КПД составил 17,2 %.

Таблица 6 – Дырочная подвижность и максимальные параметры n-i-p перовскитных солнечных батарей на основе М-ТФА-БДТ, Ф-ТФА-БДТ и РТАА

ДТМ	V_{OC} , мВ	J_{SC} , $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$	FF , %	КПД, %
РТАА	1010	24,3	72	17,2
М-ТФА-БДТ	1000	24,2	75	18,3
Ф-ТФА-БДТ	1040	23,7	70	17,2

Высокие КПД устройств на основе **М-ТФА-БДТ** и **Ф-ТФА-БДТ** обусловлены образованием однородных и гладких пленок ДТМ на поверхности перовскита, о чем свидетельствуют изображения АСМ (Рисунок 15). Это обеспечивает эффективную экстракцию носителей заряда из фотоактивного слоя.

Рисунок 15 – АСМ-изображения поверхности пленок MAPbI_3 (а), РТАА (б), **М-ТФА-БДТ** (в) и **Ф-ТФА-БДТ** (г)

Таким образом, проведенное исследование подчеркивает высокий потенциал бензодитиофеного блока, функционализированного производными тиофена с триизопропилсилильными группами для применения в качестве ДТМ в перовскитных солнечных батареях. Полученные значения эффективности преобразования энергии превосходят показатели эталонного полимерного материала РТАА в идентичных условиях, что подтверждает практическую конкурентоспособность разработанных малых молекул.

Обобщение полученных результатов

Совокупность полученных данных позволяет проследить эволюцию характеристик ПСБ при последовательной направленной модификации их молекулярной структуры и условий формирования пленок, а также сформулировать отдельные закономерности, связывающие химическое строение материалов, их морфологию в тонких пленках и эффективность работы устройств. Сводные вольтамперные характеристики ПСБ на основе всех изученных в настоящей работе соединений, измеренные в идентичных условиях, представлены в Таблице 7.

Таблица 7 – Сводные вольтамперные характеристики ПСБ n-i-p типа на основе разработанных в настоящей работе дырочно-транспортных материалов

ДТМ	V_{oc} , мВ	J_{sc} , $mA \cdot cm^{-2}$	FF, %	КПД, %
C8-ТБТ	980	22,2	68,6	14,9
BC8-ТБТ	980	21,3	53,2	11,1
BC10-ТБТ	990	19,7	62	12,1
BC10-ТБТ-Ф	960	20,1	53	10,2
Si4T-T	1000	20,3	50	10,1
Si4T-ТБТ	940	19,4	56	10,1
Si4T-БДТ-C10	1000	19,6	59	11,6
Si4T-БДТ-Si3	1040	20,3	67	14,2
Si3T-БДТ-Si3	1040	22,8	71	16,8
Ф-ТФА-БДТ	1040	23,7	70	17,2
М-ТФА-БДТ	1000	24,2	75	18,3

Также представлены характеристики устройств, изготовленных с использованием термической обработки ДТМ (Таблица 8).

Таблица 8 – Вольтамперные характеристики ПСБ на основе дырочно-транспортных материалов, сформированных при разных условиях.

ДТМ	Архитектура	Условия формирования	V_{oc} , мВ	J_{sc} , $mA \cdot cm^{-2}$	FF, %	КПД, %
С8-ТБТ	p-i-n	Без ТО	1000	20,6	71,7	14,8
С8-ТБТ	p-i-n	ТО 150 °С	1000	22,6	79,2	17,9
BC8-ТБТ	p-i-n	Без ТО	860	21,2	36,8	6,7
BC8-ТБТ	p-i-n	ТО 44 °С	1040	23,1	70,9	17,1

Систематическое варьирование состава центрального π -сопряженного блока показало, что использование бензольного звена с алкокси-заместителями приводит к повышению эффективности ПСБ с 12,6 до 14,9 % (p-i-p, без термообработки) и до 17,9 % после оптимизации в архитектуре p-i-n с термообработкой. Данный результат подтверждает, что расширение π -сопряженной системы при одновременном введении алкильных боковых заместителей обеспечивает баланс между жесткостью молекулярного остова и сохранением растворимости. При этом использование бензодитиофена в качестве центрального фрагмента позволило создать наиболее эффективные ДТМ для ПСБ p-i-p типа.

Природа периферийных заместителей в составе ДТМ оказывает влияние на морфологию пленок, гидрофобность поверхности и эффективность межфазного переноса заряда. Введение объемных триалкоксифенильных концевых фрагментов (серия **BC8-ТБТ**, **BC10-ТБТ**) приводит к экранированию π -сопряженного остова и ослаблению межмолекулярных π - π -взаимодействий, что ограничивает итоговый КПД p-i-p архитектуры устройств величиной 11,1–12,1 %. Замена алкильных фрагментов на триизопропилсилильные (**Si4T-БДТ-C10**, **Si4T-БДТ-Si3**, **Si3T-БДТ-Si3**) демонстрирует эффективность подхода вариации боковых заместителей, обеспечивая существенное улучшение молекулярной упаковки и рост КПД с 11,6 до 16,8 %.

Термическая обработка по величине эффекта может быть сопоставима с химической модификацией. Термообработка ДТМ **С8-ТБТ** повысила КПД p-i-n ПСБ с 14,8 до 17,9 %, а в случае устройств с **BC8-ТБТ** – с 6,7 до 17,1 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа посвящена разработке низкомолекулярных органических полупроводниковых материалов для применения в качестве дырочно-транспортных материалов в перовскитных солнечных батареях без использования допантов. Синтезированы 11 новых соединений и установлены взаимосвязи между их строением, оптическими, электрохимическими и зарядово-транспортными свойствами, а также морфологией тонких плёнок. Показано, что эффективность перовскитных солнечных батарей определяется совокупностью энергетического согласования, способности материалов к самоорганизации и условий формирования слоя. Предложены синтетические и технологические подходы для улучшения работы дырочно-транспортных материалов в перовскитных солнечных батареях.

По результатам работы можно сделать следующие **основные выводы**:

1. Разработаны, синтезированы и комплексно исследованы 11 новых соединений на основе тиофена, бензотиadiaзола, фениленовых, триалкоксифенильных и бензодитиофеновых фрагментов. Установлено, что все разработанные соединения обладают подходящими для дырочно-транспортных материалов значениями ширины запрещенной зоны в диапазоне от 1,87 до 2,59 эВ и энергии ВЗМО в диапазоне от $-4,93$ до $-5,37$ эВ.

2. Установлено, что морфология и транспорт носителей заряда определяются строением сопряженного остова и структурой, количеством и пространственным расположением боковых заместителей. Показано, что введение алкильных и алкоксильных цепей обеспечивает хорошую растворимость и пленкообразующую способность материалов, а также влияет на размер доменов и степень кристалличности пленок. На примере материалов на основе бензодитиофена показано, что триизопропилсилильные группы способствуют образованию однородной поликристаллической структуры, обеспечивающей более эффективные экстракцию и перенос носителей заряда: подвижность носителей заряда возрастает с $1,74 \cdot 10^{-5}$ до $3,28 \cdot 10^{-4}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ с увеличением количества триизопропилных групп.

3. Показано, что термическая обработка является эффективным способом управления морфологией тонких пленок органических дырочно-транспортных материалов, однако ее влияние определяется индивидуальными особенностями молекулярной структуры дырочно-транспортного материала. Для ряда малых молекул на основе бензола, тиофена и бензотиadiaзола термический отжиг приводит к морфологической реорганизации пленки и повышению подвижности носителей заряда. Особенно ценным эффектом является для перовскитных солнечных батарей р-і-п архитектуры, для некоторых устройств термообработка дырочно-транспортного слоя повышает КПД с 6,7 до 17,1 % за счет увеличения плотности тока короткого замыкания и фактора заполнения. Полученные данные показывают, что в р-і-п перовскитных солнечных батареях решающее значение имеет не только собственная дырочная подвижность дырочно-транспортного материала, но и

морфология его пленки, определяющая качество формирования перовскитного слоя, эффективность извлечения дырок и степень ловушечной рекомбинации на границе раздела.

4. В результате последовательной модификации химического строения исследованных дырочно-транспортных материалов установлено, что наиболее перспективным центральным структурным блоком является бензодитиофеновое ядро, функционализированное производными тиофена с триизопропилсилильными группами. Дырочно-транспортные материалы на основе данного блока обеспечили наилучшую эффективность перовскитных солнечных батарей n-i-p архитектуры: 16,8 % при использовании дырочно-транспортного материала донорно-акцепторного строения и 18,3 % при использовании дырочно-транспортного материала, содержащего трифениламиновый фрагмент. Полученные результаты позволяют рассматривать данный центральный блок как перспективную структурную платформу для создания эффективных низкомолекулярных дырочно-транспортных материалов с возможностью дополнительной настройки их свойств посредством изменения периферического молекулярного окружения.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Sideltsev M. E.**, Agapitova M. M., Piryazev A. A., Chernyayev D. A., Zhukov I. A., Siaglova E. D., Tepliakova M. M., Ivanov D. A., Akkuratov A. V. Organic semiconductors with thermally controlled morphology as promising hole-transporting materials for p-i-n perovskite solar cells // Sustainable Energy & Fuels. 2026. V. 10, №. 17. P. 4251-4258.
2. **Sideltsev M. E.**, Zhivchikova A. N., Kuznetsov I. E., Sagdullina D. K., Tepliakova M. M., Piryazev A. A., Anokhin D. V., Maksimovich M. S., Nikitenko N. G., Ivanov D. A., Akkuratov A. V. Alkylsilyl-substituted benzodithiophene-based small molecules as promising hole-transport materials for perovskite solar cells // Sustainable Energy & Fuels. 2024. V. 8, №. 11. P. 2437-2445.
3. **Sideltsev M. E.**, Piryazev A. A., Akhkiamova A. F., Gapanovich M. V., Anokhin D. V., Sagdullina D. K., Novikov A. S., Ivanov D. A., Akkuratov A. V. Improving charge mobilities of novel push-pull small molecules through thermally induced self-ordering // physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters. 2024. V. 18, №. 2. P. 2300223.
4. Piryazev A. A., Sagdullina D. K., Kuznetsov I. E., Akhkiamova A. F., Gapanovich M. V., Anokhin D. V., Zhivchikova A. N., **Sideltsev M. E.**, Siaglova E. D., Tepliakova M. M., Ivanov D. A., Akkuratov A. V. Magic of solvents: effect of processing solvents on hole transport in organic semiconductor small molecules // physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters. 2024. V. 18, №. 8. P. 2400070.
5. Kuznetsov I. E., Piryazev A. A., Akhkiamova A. F., **Sideltsev M. E.**, Anokhin D. V., Lolaeva A. V., Gapanovich M. V., Zamoretskov D. S., Sagdullina D. K., Klyuev M. V., Ivanov D. A., Akkuratov A. V. Remarkable enhancement of hole mobility of novel DA-D'-AD small molecules by thermal annealing: effect of the D'-bridge block // ChemPhysChem. 2023. V. 24, №. 21. P. e202300310.