

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

На правах рукописи

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Кандидат химических наук
Аккуратов Александр Витальевич

Черноголовка – 2026

Оглавление

Введение.....	5
1 Литературный обзор.....	14
1.1 Органические полупроводниковые материалы: особенности строения, классификация и механизмы переноса заряда	14
1.2 Области применения органических полупроводниковых материалов	18
1.2.1 Органические полевые транзисторы	19
1.2.2 Органические светоизлучающие диоды	20
1.2.3 Органические солнечные батареи	21
1.2.4 Органические фотодетекторы	22
1.2.5 Гибридные перовскитные солнечные батареи	23
1.3 Гибридные перовскитные солнечные элементы и роль органических дырочно-транспортных материалов	24
1.3.1 Общая характеристика галогенидных перовскитных солнечных элементов	24
1.3.2 Архитектура перовскитных солнечных элементов	26
1.3.3 Стабильность перовскитных солнечных элементов	27
1.4 Дырочно-транспортные материалы для перовскитных солнечных элементов	28
1.4.1 Основные требования к дырочно-транспортным материалам.....	29
1.4.2 Классические дырочно-транспортные материалы, их преимущества и недостатки.....	30
1.4.3 Современные разработки в области дырочно-транспортных материалов	33
1.5 Стратегии молекулярного дизайна дырочно-транспортных материалов.....	42
1.5.1 Донорно-акцепторная концепция в дизайне ДТМ	42
1.5.2 Типы донорно-акцепторной организации сопряженного остова	43
1.5.3 Донорные блоки в структуре малых молекул ДТМ	44
1.5.4 Акцепторные блоки в донорно-акцепторных ДТМ	46
1.5.5 Инжиниринг боковых заместителей.....	47
1.6 Морфология и методы управления морфологией тонких пленок органических полупроводниковых материалов.....	49

1.6.1 Иерархия упорядоченности в тонких пленках	49
1.6.2 Влияние химической структуры материала на морфологию пленок	51
1.6.3 Термический отжиг	52
1.6.4 Отжиг пленок в парах растворителя	52
1.6.5 Подбор растворителей и их смесей для изготовления пленок.....	53
1.6.6 Способы нанесения тонких пленок	54
1.7 Выводы по литературному обзору и постановка задачи исследования	56
2 Экспериментальная часть.....	58
2.1 Инструментальные методы исследования	58
2.1.1 Спектроскопия поглощения и фотолюминесценции	58
2.1.2 Циклическая вольтамперометрия	59
2.1.3 Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия	59
2.1.4 Поляризационная оптическая микроскопия	60
2.1.5 Метод широкоугольного рассеяния скользящих рентгеновских лучей (GIWAXS)	60
2.1.6 Исследование подвижности носителей заряда.....	61
2.2 Изготовление солнечных батарей и исследование их характеристик	62
2.2.1 Подготовка подложек	62
2.2.2 Изготовление n-i-p перовскитных солнечных батарей.....	63
2.2.3 Изготовление p-i-n перовскитных солнечных батарей.....	64
2.2.4 Регистрация характеристик солнечных батарей	65
2.2.5 Спектры внешней квантовой эффективности	65
2.2.6 Спектроскопия фотолюминесценции.....	66
2.2.7 Анализ зависимости V_{OC} от интенсивности освещения	66
2.2.8 Атомно-силовая микроскопия.....	67
2.3 Квантово-химические расчеты.....	67
2.4 Методики получения соединений.....	67
3 Результаты и обсуждение.....	81

3.1 Разработка малой молекулы на основе тиафена, бензотиадиазола и бензола и исследование ее свойств	82
3.2 Разработка малых молекул на основе тиафена, бензотиадиазола и бензола с концевыми триалкоксифенильными фрагментами и исследование их свойств	89
3.3 Исследование влияния атомов фтора в структуре малых молекул на основе тиафена, бензотиадиазола и бензола	97
3.4 Исследование эффекта термической обработки материалов на основе тиафена, бензотиадиазола и бензола на эффективность работы перовскитных солнечных батарей p-i-n типа	103
3.5 Функционализация малых молекул на основе тиафена и бензотиадиазола с различными центральными блоками алкилсилильными заместителями	109
3.6 Разработка малых молекул на основе бензодитиафена с алкилсилильными заместителями	121
3.7 Разработка малых молекул на основе бензодитиафена и трифениламина	127
3.8 Обобщение полученных результатов	135
Выводы	140
Список сокращений и условных обозначений	142
Благодарности	144
Список литературы	145
Приложение А Спектры ЯМР и хроматограммы синтезированных соединений	162
Приложение Б Результаты квантово-химических расчетов	174

Введение

Актуальность темы исследования. Перовскитные солнечные батареи относятся к числу наиболее интенсивно развивающихся классов устройств современной фотовольтаики. Высокий коэффициент светопоглощения галогенидных перовскитов, большая длина диффузии носителей заряда, возможность регулирования ширины запрещенной зоны и совместимость с низкотемпературными методами формирования тонких пленок делают данный класс материалов перспективным для создания высокоэффективных, легких, гибких и полупрозрачных фотоэлектрических систем [1–7]. Вместе с тем развитие перовскитной фотовольтаики ограничивается не только необходимостью повышения эффективности преобразования солнечной энергии, но и задачами обеспечения воспроизводимости, стабильности и технологической масштабируемости устройств [8–10].

Одним из ключевых функциональных компонентов перовскитных солнечных батарей являются зарядово-транспортные слои, обеспечивающие селективное извлечение и перенос носителей заряда из активного слоя. Дырочно-транспортный материал выполняет несколько взаимосвязанных функций: извлекает дырки из перовскитного слоя, транспортирует их к соответствующему электроду, блокирует перенос электронов, снижая межфазную рекомбинацию, и влияет на стабильность фотоактивного слоя [11,12]. Поэтому характеристики перовскитного солнечного элемента существенно зависят не только от состава и качества перовскитной пленки, но и от оптоэлектронных, транспортных и морфологических свойств дырочно-транспортного материала.

Наиболее распространенные органические дырочно-транспортные материалы, такие как spiro-OMeTAD и РТАА [13–16], позволяют изготавливать высокоэффективные устройства, однако обладают рядом ограничений. Для достижения высокой проводимости spiro-OMeTAD обычно применяют в допированной форме с использованием солей лития и других добавок, что отрицательно сказывается на стабильности устройств вследствие гигроскопичности и ионной подвижности допантов [17]. Полимерные материалы, в том числе РТАА и РЗНТ, обладают хорошими пленкообразующими свойствами, однако их характеристики зависят от молекулярной массы, полидисперсности, регио- и стереорегулярности, а также условий нанесения [18,19]. В связи с этим разработка новых органических дырочно-транспортных материалов, не требующих допирования и обладающих высокой собственной подвижностью дырок, подходящим энергетическим согласованием с перовскитным материалом и контролируемой морфологией пленок является актуальной научной и практической задачей.

Особый интерес представляют низкомолекулярные органические полупроводники донорно-акцепторного типа. В отличие от полимеров, малые молекулы обладают строго

определенным химическим строением, могут быть очищены до высокой степени чистоты и позволяют более корректно устанавливать взаимосвязь между молекулярной структурой и функциональными свойствами. Чередование электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов в π -сопряженном остове дает возможность регулировать положение граничных молекулярных орбиталей, ширину запрещенной зоны, внутримолекулярный перенос заряда и межмолекулярные взаимодействия. Введение боковых алкильных, алкокси- и алкилсилильных заместителей позволяет управлять растворимостью, гидрофобностью, способностью к самоорганизации молекул и морфологией тонких пленок.

При этом эффективность работы дырочно-транспортного материала в составе перовскитного солнечного элемента определяется не только его молекулярной структурой и энергетическими уровнями. Не менее важны морфология пленки, степень молекулярного порядка, ориентация доменов, наличие π - π -стекинга, непрерывность покрытия и качество интерфейса с перовскитом [20,21]. Даже материалы с подходящим положением ВЗМО и достаточно высокой подвижностью могут ограничивать эффективность устройств при образовании дефектных и неоднородных пленок. Поэтому актуальность настоящего исследования определяется необходимостью комплексного изучения закономерностей, связывающих молекулярный дизайн новых органических малых молекул с их морфологией, зарядово-транспортными свойствами и эффективностью перовскитных солнечных батарей.

Степень разработанности темы. К настоящему времени в литературе предложено большое число органических дырочно-транспортных материалов для перовскитных солнечных батарей. Наиболее изученными являются производные трифениламина [22,23], карбазольные [24], флуореновые [25], фенотиазиновые [26], бензодитиофеновые [27] и другие π -сопряженные структуры. Для ПСБ на основе ряда материалов достигнуты высокие значения эффективности преобразования энергии, сопоставимые или превосходящие характеристики устройств на основе классических ДТМ. Существенное внимание уделяется разработке материалов, не требующих допирования, поскольку исключение гигроскопичных ионных добавок рассматривается как один из путей повышения стабильности перовскитных солнечных батарей [28,29].

В последние годы активно развиваются подходы, основанные на донорно-акцепторной молекулярной архитектуре [30]. Показано, что варьирование донорных и акцепторных блоков позволяет настраивать энергетические уровни, межмолекулярное взаимодействие и способность молекул к самоорганизации. В качестве перспективных структурных фрагментов рассматриваются тиофен, бензотиадиазол, бензодитиофен, фенилен, трифениламин, карбазол, флуорен и их функционализированные производные. Наряду с изменением сопряженного остова важную роль играет инжиниринг боковых цепей, поскольку именно боковые заместители во

многим определяют растворимость, пленкообразование, тип упаковки молекул и морфологическую стабильность слоя.

Несмотря на значительное число работ, проблема установления закономерностей «молекулярное строение – морфология пленки – транспорт заряда – характеристики устройства» остается недостаточно проработанной. Во многих исследованиях основное внимание уделяется достижению высоких значений КПД [25,31–34], тогда как влияние тонких структурных изменений на морфологию органического слоя и межфазные процессы в устройстве не рассматривается систематически. Кроме того, высокая степень кристалличности или высокая подвижность дырок не всегда приводят к улучшению характеристик перовскитных солнечных батарей [35,36], поскольку решающее значение могут иметь ориентация молекулярных доменов, вертикальная проводимость, равномерность покрытия и плотность дефектов на границе раздела.

Недостаточно изученными остаются также вопросы управляемой постобработки пленок дырочно-транспортных материалов. Термический отжиг и вариация растворителя для формирования пленки могут существенно менять степень упорядоченности, размер доменов, π – π -стекинг и транспортные свойства. Однако результат сильно зависит от химической структуры материала и не может быть предсказан без систематического сопоставления структурных, морфологических и электрофизических данных. Поэтому изучение таких подходов на схожих по составу малых молекулах, но с различающимися центральными блоками, терминальными фрагментами или боковыми заместителями является необходимым шагом для выявления общих принципов дизайна эффективных ДТМ, не требующих допирования.

Целью настоящей работы является разработка низкомолекулярных дырочно-транспортных материалов донорно-акцепторного типа на основе производных тиафена 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 были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработать и синтезировать новые π -сопряженные донорно-акцепторные малые молекулы на основе тиафеновых, бензотиадиазольных, фениленовых и бензодитиафеновых фрагментов с различными терминальными заместителями и боковыми группами.
2. Исследовать их оптические и электрохимические свойства: определить ширину оптической запрещенной зоны, положение уровней ВЗМО и НСМО и оценить их энергетическое согласование с перовскитными материалами. Изучить термическое поведение синтезированных соединений, выявить фазовые переходы, процессы кристаллизации, плавления и термически индуцированной реорганизации, определяющие возможность управления морфологией тонких

пленок. Исследовать молекулярную упаковку и морфологию тонких пленок разработанных материалов методами поляризационной оптической микроскопии и широкоугольного рассеяния скользких рентгеновских лучей (GIWAXS). Изучить влияние термической обработки и природы растворителя на самоорганизацию пленок. Определить дырочную подвижность исследуемых соединений в однополярных диодах методом тока, ограниченного пространственным зарядом.

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. В работе синтезированы и комплексно исследованы 11 новых органических низкомолекулярных полупроводниковых соединений, предназначенных для применения в качестве дырочно-транспортных материалов, не требующих допирования, в перовскитных солнечных батареях. Разработанные соединения включают структурные фрагменты различной природы: тиофеновые, бензотиадиазольные, фениленовые, триалкоксифенильные, бензодитиофеновые блоки, что позволило провести систематический анализ влияния молекулярной архитектуры на функциональные свойства материалов.

Установлено, что введение фениленовых и алкоксифенильных фрагментов в структуру тиофен-бензотиадиазольных малых молекул существенно влияет на положение уровня ВЗМО, спектр поглощения, термическое поведение и морфологию тонких пленок. Показано, что увеличение числа гибких алкоксильных боковых заместителей позволяет изменять пленкообразующие свойства и характер самоорганизации, однако не всегда приводит к повышению эффективности перовскитных солнечных батарей вследствие сложной зависимости между кристалличностью, ориентацией доменов и переносом заряда.

Показано, что введение алкилсилильных заместителей позволяет управлять самоорганизацией малых молекул в тонких пленках и существенно изменять их дырочную подвижность. Установлено, что термическая обработка может приводить как к увеличению, так и к снижению подвижности дырок в зависимости от исходной морфологии, типа формирующейся упорядоченной фазы и ориентации молекулярной упаковки относительно направления транспорта заряда.

На основании полученных данных оптической спектроскопии, циклической вольтамперометрии, термического анализа, поляризационной оптической микроскопии, GIWAXS, атомно-силовой микроскопии, ТОПЗ-измерений и характеристик перовскитных солнечных батарей для новых соединений установлены закономерности, связывающие

молекулярное строение ДТМ с морфологией пленок, дырочной подвижностью, эффективностью извлечения дырок и рекомбинационными потерями в устройствах.

Показано, что термически индуцированная реорганизация морфологии органического дырочно-транспортного слоя может существенно повышать эффективность $p-i-n$ перовскитных солнечных батарей. Для отдельных материалов термическая обработка приводит к резкому росту коэффициента заполнения, напряжения холостого хода и общей эффективности преобразования энергии, что связано с улучшением межфазного контакта, снижением ловушечной рекомбинации и более эффективным извлечением дырок.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о взаимосвязи между молекулярным строением донорно-акцепторных низкомолекулярных органических полупроводниковых соединений, их самоорганизацией в тонких пленках и зарядово-транспортными свойствами. Полученные результаты показывают, что функциональные характеристики ДТМ не могут быть объяснены только положением энергетических уровней или абсолютным значением дырочной подвижности. Для объяснения эффективности работы материала в устройстве необходимо учитывать совокупность факторов: планарность и жесткость сопряженного остова, природу боковых заместителей, степень кристалличности, ориентацию доменов, наличие π - π -стекинга, шероховатость поверхности и качество интерфейса с перовскитом.

Работа уточняет роль морфологии тонких пленок в функционировании органических дырочно-транспортных материалов. Показано, что повышение степени молекулярного порядка не всегда приводит к улучшению вертикального транспорта заряда и характеристик устройств. Важным является не только наличие кристаллической или жидкокристаллической фазы, но и ориентация доменов относительно подложки, непрерывность транспортных путей и отсутствие дефектов, ухудшающих контакт с соседними функциональными слоями. Эти выводы важны для дальнейшей разработки органических полупроводниковых соединений не только для перовскитных солнечных батарей, но и для других тонкопленочных устройств органической электроники.

Практическая значимость работы состоит в разработке новых органических ДТМ, пригодных для использования в перовскитных солнечных батареях $n-i-p$ и $p-i-n$ архитектуры без допирования. Полученные материалы демонстрируют подходящие оптоэлектронные свойства, высокую термическую стабильность, возможность нанесения из растворов и способность к управляемой морфологической реорганизации. Установленные закономерности могут быть использованы при целенаправленном дизайне новых малых молекул с улучшенными пленкообразующими и транспортными свойствами.

Практически важным результатом является демонстрация возможности повышения характеристик перовскитных солнечных батарей за счет постобработки органического ДТМ без изменения химического состава материала. Такой подход особенно значим для $p-i-n$ архитектуры, где дырочно-транспортный слой формируется до нанесения перовскита и может быть подвергнут термической обработке без повреждения фотоактивного слоя.

Методология и методы исследования. Методология работы основана на комплексном подходе, включающем органический синтез, физико-химическую характеризацию полученных соединений, исследование морфологии и молекулярной упаковки тонких пленок, определение зарядово-транспортных свойств и проверку разработанных материалов в составе перовскитных солнечных батарей.

Синтез целевых соединений осуществляли с использованием современных методов металлокатализируемого кросс-сочетания, включая реакции Кумада, Сузуки и Стилле. Полученные продукты очищали методами колоночной и гелепроникающей хроматографии. Строение и чистоту соединений подтверждали методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{19}F , а также высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Оптические свойства исследовали методом УФ-видимой спектроскопии поглощения в растворах и тонких пленках. Энергии граничных молекулярных орбиталей оценивали с помощью циклической вольтамперометрии. Термическую стабильность и фазовое поведение материалов изучали методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Морфологию и структурную организацию тонких пленок исследовали методами поляризационной оптической микроскопии, атомно-силовой микроскопии и широкоугольного рассеяния скользящих рентгеновских лучей. Для анализа влияния термообработки проводили исследования пленок до и после отжига. Зарядово-транспортные свойства определяли методом тока, ограниченного пространственным зарядом, в однополярных диодах с конфигурацией ITO/PEDOT:PSS/ДТМ/ MoO_x /Ag.

Фотовольтаические свойства разработанных материалов исследовали в составе перовскитных солнечных батарей $n-i-p$ и $p-i-n$ архитектуры. Для устройств регистрировали световые $J-V$ -характеристики при освещении солнечным симулятором со стандартным спектром AM 1.5G, определяли напряжение холостого хода, плотность тока короткого замыкания, фактор заполнения и эффективность преобразования энергии. Достоверность значений фототока проверяли по спектрам внешней квантовой эффективности. Эффективность межфазного переноса дырок и рекомбинационные процессы оценивали методами стационарной и время-

разрешенной фотолюминесценции и в отдельных случаях по зависимости напряжения холостого хода от интенсивности освещения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработаны, синтезированы и комплексно охарактеризованы 11 новых низкомолекулярных органических полупроводниковых соединений, предназначенных для применения в качестве дырочно-транспортных материалов в перовскитных солнечных батареях.

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

3. Показано, что 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, тиюфена и бензотиадиазола, склонных к термически индуцированной реорганизации морфологии, установлена высокая эффективность подхода термической постобработки пленок ДТМ для повышения характеристик перовскитных солнечных батарей р-і-п архитектуры.

4. Установлено, что наиболее перспективным центральным структурным блоком является бензодитиофеновое ядро, функционализированное производными тиюфена с триизопропилсилильными группами. Преимущества бензодитиофена обусловлены его жестким планарным строением и двумерно расширенной π -сопряженной системой, способствующими делокализации заряда и эффективному межмолекулярному взаимодействию. Триизопропилсилильные группы способствуют уменьшению избыточного фазового разделения сопряженных и алифатических фрагментов, регулируют кристаллизацию и обеспечивают формирование плотных и морфологически однородных пленок. ДТМ на основе данного блока обеспечили наилучшую эффективность перовскитных солнечных батарей n-і-р архитектуры: 16,8 % при использовании ДТМ донорно-акцепторного строения и 18,3 % при использовании ДТМ, содержащего трифениламинный фрагмент.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса взаимодополняющих экспериментальных методов, воспроизводимостью синтеза и очистки исследуемых соединений, подтверждением их строения и чистоты методами ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ, а также

согласованностью данных оптических, электрохимических, термических, структурных и электрофизических исследований.

Фотовольтаические характеристики перовскитных солнечных батарей определяли при стандартных условиях освещения AM 1.5G с использованием калиброванного источника излучения. Для каждого исследуемого материала изготавливали серии устройств, что позволяло оценивать не только максимальные, но и средние значения параметров с учетом разброса данных. Значения плотности тока короткого замыкания дополнительно проверяли по спектрам внешней квантовой эффективности.

Основные результаты диссертационной работы были представлены автором лично на научных конференциях различного уровня: Международная молодежная научная конференция «Современные тенденции развития функциональных материалов» (2022, Сириус), XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (2023, Томск), XIII Международная конференция молодых ученых по химии «МЕНДЕЛЕЕВ 2024» (2024, Санкт-Петербург), Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии», (2024, Новосибирск), XXV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (2024, Томск), X Всероссийская школа-конференция молодых ученых «ОРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ» (2025, Иваново).

По результатам проведенных исследований опубликовано 5 статей в ведущих рецензируемых зарубежных научных журналах, индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и РИНЦ:

1. **M. E. Sideltsev**, M. M. Agapitova, A. A. Piryazev, D. A. Chernyayev, I. A. Zhukov, E. D. Siaglova, M. M. Tepliakova, D. A. Ivanov, Alexander V. Akkuratov. Organic semiconductors with thermally controlled morphology as promising hole-transporting materials for p-i-n perovskite solar cells. *Sustainable Energy & Fuels*, **2026**, 10, 4251–4258.
2. **M. E. Sideltsev**, A. N. Zhivchikova, I. E. Kuznetsov, D. K. Sagdullina, M. M. Tepliakova, A. A. Piryazev, D. V. Anokhin, M. S. Maksimovich, N. G. Nikitenko, D. A. Ivanov, A.V. Akkuratov. Alkylsilyl-Substituted Benzodithiophene-Based Small Molecules As Promising Hole-Transport Materials For Perovskite Solar Cells, *Sustainable Energy & Fuels*, **2024**, 8, 2437–2445.
3. **M. E. Sideltsev**, A. A. Piryazev, A. F. Akhkiamova, M. V. Gapanovich, D. V. Anokhin, D. K. Sagdullina, A. S. Novikov, D. A. Ivanov, A. V. Akkuratov. Improving charge mobilities of novel push-pull small molecules through thermally induced self-ordering. *Physica Status Solidi RRL*, **2024**, 18, 2300223.

4. A. A. Piryazev, D. K. Sagdullina, I. E. Kuznetsov, A. F. Akhkiamova, M. V. Gapanovich, D. V. Anokhin, A. N. Zhivchikova, **M. E. Sideltsev**, E. Siaglova, M. M. Tepliakova, D. A. Ivanov and A. V. Akkuratov. Magic of Solvents: Effect of Processing Solvents on Hole Transport in Organic Semiconductor Small Molecules. *Physica Status Solidi RRL*, **2024**, 18, 2400070.

5. I. E. Kuznetsov, A. A. Piryazev, A. F. Akhkiamova, **M. E. Sideltsev**, D. V. Anokhin, A. V. Lolaeva, M. V. Gapanovich, D. S. Zamoretskov, D. K. Sagdullina, M. V. Klyuev, D. A. Ivanov, A. V. Akkuratov. Remarkable Enhancement of the Hole Mobility of Novel DA-D'-AD Small Molecules by Thermal Annealing: Effect of the D'-Bridge Block. *ChemPhysChem*, **2023**, 24, e202300310.

Личный вклад автора. Автор самостоятельно провел анализ литературных данных по теме диссертационной работы, участвовал в выборе молекулярной архитектуры разрабатываемых соединений, синтезе и очистке целевых органических полупроводниковых материалов и их предшественников, а также в контроле чистоты полученных соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Автором самостоятельно выполнены исследования оптических свойств синтезированных материалов методами спектроскопии поглощения и фотолюминесценции, исследованы их электрохимические свойства методом циклической вольтамперометрии, а также определены зарядово-транспортные характеристики методом тока, ограниченного пространственным зарядом. Автор принимал непосредственное участие в обработке, анализе и интерпретации полученных экспериментальных данных, сопоставлении структуры материалов с их оптоэлектронными, морфологическими и транспортными свойствами, формулировании основных выводов работы и подготовке публикаций по теме диссертации. Исследование морфологических и структурных свойств тонких пленок методами поляризационной оптической микроскопии и широкоугольного рассеяния скользких рентгеновских лучей выполнено совместно с к.х.н. А. А. Пирязевым, А. Ф. Ахкямовой, к.ф.-м.н. Д. В. Анохиным и д.х.н. Д. А. Ивановым (ФИЦ ПХФ и МХ РАН, МГУ); исследование термических свойств – Д. А. Черняевым, к.х.н. А. А. Пирязевым и А. Ф. Ахкямовой (ФИЦ ПХФ и МХ РАН); изготовление и исследование перовскитных солнечных батарей – к.х.н. М. М. Тепляковой, А. Н. Живчиковой и М. М. Агапитовой (Сколковский Институт Науки и Технологий); квантово-химические расчеты – к.х.н. Н. Г. Никитенко (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Регистрация спектров ЯМР выполнена к.х.н. Н. А. Слесаренко (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

Структура и содержание работы. Диссертация изложена на 176 страницах и включает в себя введение, три главы (обзор литературы, экспериментальную часть, основные результаты исследования и их обсуждение), список сокращений и условных обозначений, список литературы из 174 наименований и 2 приложения. Диссертация содержит 24 таблицы, 57 рисунков.

1 Литературный обзор

1.1 Органические полупроводниковые материалы: особенности строения, классификация и механизмы переноса заряда

Развитие современной электронной базы в значительной степени связано с созданием и внедрением новых функциональных материалов. Переход от традиционных неорганических полупроводников к органическим, гибридным и наноструктурированным системам расширил возможности тонкопленочной электроники, позволив создавать легкие, гибкие, полупрозрачные и технологически масштабируемые устройства. Среди таких материалов особое место занимают органические полупроводники – π -сопряженные соединения, способные обеспечивать перенос заряда за счет делокализации π -электронов в сопряженной молекулярной системе и перемещения носителей заряда между соседними молекулами при перекрывании их электронных орбиталей.

В отличие от органических диэлектриков, для таких соединений характерна сравнительно небольшая ширина запрещенной зоны. В простейшем приближении полупроводниковые свойства проявляются у материалов с шириной запрещенной зоны порядка 1,5–3,0 эВ, что занимает промежуточное положение между металлами и диэлектриками. При этом в органических полупроводниках понятие запрещенной зоны обычно соотносят не столько с непрерывными валентной зоной и зоной проводимости, как в классических неорганических кристаллах, сколько с энергетическим интервалом между высшей занятой и низшей свободной молекулярными орбиталями – ВЗМО и НСМО, а также с соответствующими электронными состояниями, формирующимися при межмолекулярном взаимодействии в конденсированной фазе [37,38].

Ключевым структурным фактором, определяющим полупроводниковые свойства органических материалов, является наличие протяженной π -сопряженной системы. Она формируется при последовательном чередовании одинарных и кратных связей, в том числе при объединении ароматических или гетероароматических фрагментов в единую сопряженную молекулярную систему, как, например, в структуре политиофена (Рисунок 1). В таких структурах p -орбитали соседних атомов углерода, азота, серы или других элементов перекрываются в направлении, перпендикулярном σ -остову молекулы. В результате π -электроны оказываются делокализованными вдоль сопряженного фрагмента, что приводит к уменьшению энергетического разрыва между ВЗМО и НСМО и облегчает инжекцию и перенос носителей заряда [39,40]. Чем более протяженной и планарной является π -система, тем выше вероятность межмолекулярного перекрывания π -орбиталей в твердом состоянии и тем эффективнее делокализация электронной плотности. Именно межмолекулярные π - π -взаимодействия создают

пути для переноса заряда между соседними молекулами или полимерными цепями, поэтому не только химическое строение отдельной молекулы, но и упаковка молекул в пленке определяют реальные зарядово-транспортные характеристики материала [38,41].

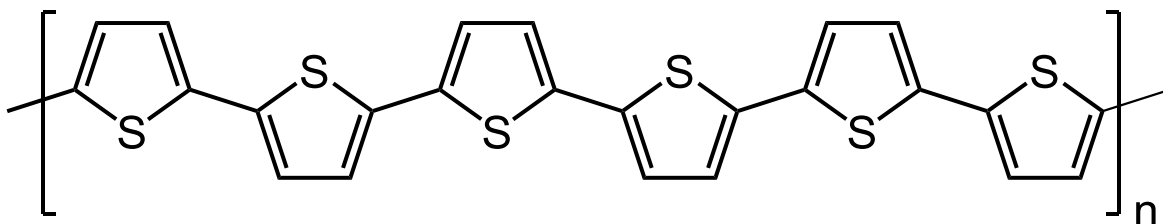


Рисунок 1 – Пример сопряженной системы – политиофен

На практике π -сопряженные органические полупроводники часто конструируют из отдельных ароматических «строительных блоков», каждый из которых вносит определенный вклад в электронное строение и морфологические свойства. Широко известны соединения на основе таких фрагментов, как тиофен, бензотиадиазол, бензодитиофен, бензол, флуорен, карбазол, трифениламин и другие. Комбинирование электронодонорных и электроноакцепторных блоков позволяет реализовать донорно-акцепторную архитектуру, в которой ВЗМО преимущественно локализуется на электронодонорных фрагментах, а НСМО – на электроноакцепторных. Такое разделение электронной плотности способствует внутримолекулярному переносу заряда при возбуждении молекулы и позволяет целенаправленно регулировать ширину запрещенной зоны и положение граничных орбиталей [40,42].

Органические полупроводники обычно подразделяют на два основных класса: сопряженные полимеры и низкомолекулярные соединения, которые принято называть малыми молекулами (Рисунок 2). Сопряженные полимеры обладают хорошей пленкообразующей способностью, механической гибкостью и технологичностью при нанесении из растворов, что делает их особенно привлекательными для гибкой, печатной электроники [40,43]. Кроме того, полимерная природа способствует формированию непрерывных путей переноса заряда вдоль цепей. Однако полимеры, как правило, характеризуются полидисперсностью, зависимостью свойств от молекулярной массы, регио- и стереорегулярности, а также более сложной воспроизводимостью синтеза и очистки. Малые молекулы, напротив, имеют строго определенное химическое строение, лучше воспроизводимы в синтезе от партии к партии, легче очищаются стандартными хроматографическими или сублимационными методами и позволяют более точно устанавливать взаимосвязь «структура–свойство» [39,41]. Их недостатками могут быть более выраженная склонность к кристаллизации и неоднородному образованию пленок.

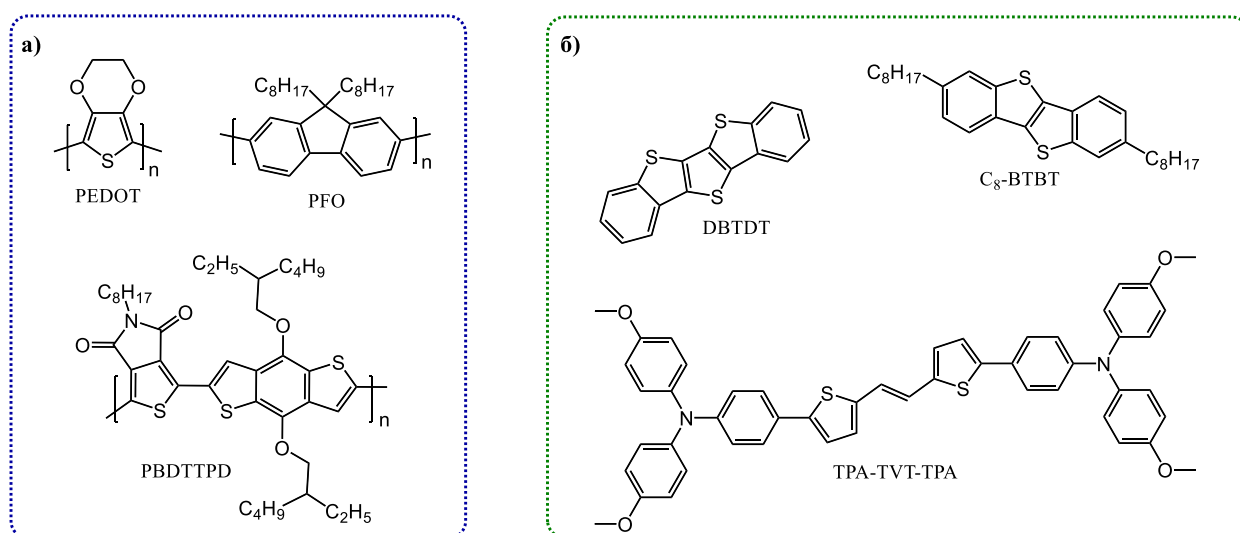


Рисунок 2 – Сопряженные полимеры (а) и малые молекулы (б)

Дополнительно органические полупроводники классифицируют по типу переноса заряда на р-типа, n-типа и амбиполярные материалы (Рисунок 3). В полупроводниках р-типа основными носителями заряда являются дырки. Такие материалы обычно обладают достаточно высоким уровнем ВЗМО, что облегчает окисление молекулы и инжекцию дырок. Классическими структурными звеньями для материалов р-типа являются электронодонорные ароматические и гетероароматические фрагменты, например тиофеновые, трифениламиновые, карбазольные и бензодитиофеновые блоки [39]. В полупроводниках n-типа основными носителями являются электроны. Для них требуется достаточно низкое положение НСМО, обеспечивающее эффективное восстановление молекулы и устойчивость анион-радикального состояния. Поэтому n-тип проводимости чаще реализуется при введении сильных электроноакцепторных фрагментов, таких как нафталиндиимиды, перилендиимиды, дициановиниленовые, имидные, фторсодержащие или карбонилсодержащие группы [39,40]. Амбиполярные материалы способны транспортировать как дырки, так и электроны. Обычно это достигается при сбалансированном сочетании донорных и акцепторных звеньев, энергетически доступных ВЗМО и НСМО, а также при такой молекулярной упаковке, которая обеспечивает эффективное перекрытие орбиталей для обоих типов носителей [38,39].

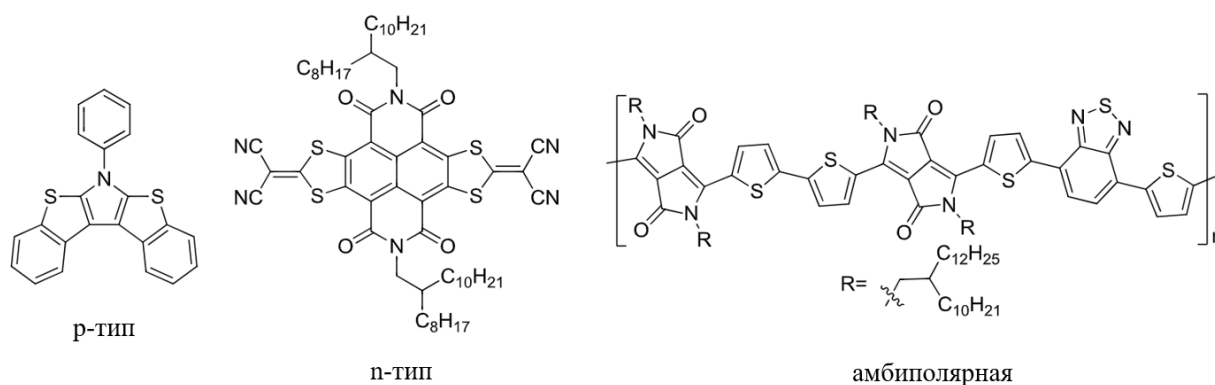


Рисунок 3 – Химические структуры молекул p-типа, n-типа и амбиполярной

Принципиальное отличие органических полупроводниковых материалов от неорганических связано с механизмом проводимости. В неорганических полупроводниках, таких как кремний, германий или соединения типа GaAs, атомы связаны в протяженную ковалентную кристаллическую решетку, в которой электронные состояния формируют широкие энергетические зоны. В таких материалах перенос заряда часто описывается зонной моделью, а носители могут перемещаться по делокализованным состояниям с относительно высокой подвижностью. В органических полупроводниках отдельные молекулы или полимерные цепи связаны между собой преимущественно слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, поэтому межмолекулярное электронное перекрывание существенно меньше. Это приводит к более узким электронным зонам, более высокой чувствительности к структурному беспорядку, локализации носителей заряда и значительной роли электрон-фононного взаимодействия [38,41,44].

В зависимости от степени молекулярного порядка, электронного сопряжения и температуры перенос заряда в органических полупроводниках может описываться различными моделями. В высокоупорядоченных молекулярных кристаллах возможен частично делокализованный, или зоноподобный, транспорт, при котором подвижность может возрастать при понижении температуры. В более разупорядоченных поликристаллических и аморфных пленках преобладает прыжковый перенос между локализованными состояниями. В этом случае движение носителей заряда происходит посредством последовательного термически активированного перехода между соседними молекулами, агрегатами или участками полимерной цепи. Во многих органических материалах заряд также рассматривают как полярон, то есть носитель, связанный с локальной структурной релаксацией молекулярного окружения. Поэтому реальный перенос заряда часто имеет смешанный характер и определяется балансом между

внутримолекулярной делокализацией, межмолекулярным электронным сопряжением, динамическим беспорядком и энергетическими ловушками [38,44].

Следствием слабого межмолекулярного взаимодействия и структурного беспорядка является то, что подвижность носителей заряда в большинстве органических полупроводниковых материалов существенно ниже, чем в классических неорганических материалах. Даже для высокоэффективных органических низкомолекулярных и полимерных полупроводниковых материалах воспроизводимые значения подвижности, как правило, остаются на несколько порядков ниже, чем для монокристаллического кремния или неорганических соединений с высокой подвижностью [41,44]. Кроме того, органические материалы часто обладают низкой диэлектрической проницаемостью, что усиливает кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой и приводит к образованию сильно связанных экситонов, особенно важных в органических фотоэлектрических и светодиодных устройствах [45].

Несмотря на эти ограничения, органические полупроводники имеют ряд преимуществ, определяющих их самостоятельную область применения. Они обладают малой плотностью и механической гибкостью. Растворные, печатные или рулонные технологии позволяют наносить их на стеклянные, пластиковые и гибкие подложки [43,46]. В отличие от многих неорганических полупроводников, свойства органических материалов могут быть настроены на молекулярном уровне: изменением донорных и акцепторных блоков, длины и разветвленности боковых цепей, степени планарности, характера межмолекулярных взаимодействий, растворимости и способности к самоорганизации. Именно сочетание структурной вариативности, технологичности и функциональности делает органические полупроводниковые материалы важной платформой для разработки тонкопленочной, гибкой, органической и гибридной электроники.

1.2 Области применения органических полупроводниковых материалов

Уникальное сочетание настраиваемых оптоэлектронных свойств, растворимости, механической гибкости и возможности формирования тонких пленок на различных подложках делает органические полупроводники востребованными материалами для широкого круга устройств органической и гибридной электроники. В зависимости от архитектуры устройства органический полупроводник может выполнять функцию эмиссионного слоя, светочувствительного поглощающего материала и селективного транспортного слоя. Наиболее важными устройствами, в состав которых входят такие материалы, являются органические полевые транзисторы, органические светоизлучающие диоды, органические фотодетекторы, органические солнечные элементы и гибридные перовскитные солнечные батареи.

1.2.1 Органические полевые транзисторы

Органические полевые транзисторы (ОПТ) представляют собой трехэлектродные устройства, предназначенные для управления электрическим током в полупроводниковом канале с помощью электрического поля. Типичная структура ОПТ, представленная на рисунке 4а, включает исток, сток, затвор, диэлектрический слой и органический полупроводник, который выполняет функцию активного канального материала [47]. При приложении напряжения к затвору на границе раздела диэлектрик/органический полупроводник индуцируются носители заряда, формирующие проводящий канал между истоком и стоком. Изменяя напряжение на затворе, можно управлять концентрацией носителей заряда и, соответственно, величиной тока в канале.

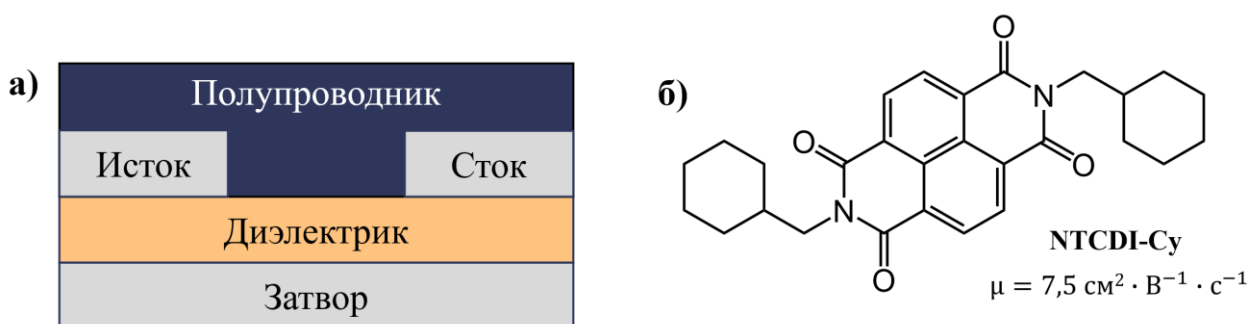


Рисунок 4 – Устройство ОПТ (а) и полупроводник n-типа – циклогексилзамещенный нафталиндиимид с высокой подвижностью (б) [39]

Главная задача ОПТ заключается в переключении и усилении электрического сигнала. Благодаря этому такие устройства рассматриваются как базовые элементы сенсоров, активных матриц дисплеев, радиочастотных меток, биосенсорных платформ и носимой электроники [46,47]. В отличие от неорганических транзисторов, органические аналоги могут быть изготовлены на гибких пластиковых подложках при сравнительно низких температурах, что открывает возможность создания легких, тонких и механически деформируемых электронных систем [46].

Функция органического полупроводника в ОПТ состоит в обеспечении эффективного транспорта носителей заряда вдоль плоскости пленки, то есть в направлении между истоком и стоком. В зависимости от природы материала и положения его граничных молекулярных орбиталей ОПТ могут быть р-типа, n-типа или амбиполярными. В транзисторах р-типа транспорт осуществляется преимущественно дырками, в транзисторах n-типа – электронами, тогда как амбиполярные материалы способны проводить оба типа носителей [48]. Для достижения высокой подвижности заряда органический полупроводник должен обладать протяженной π -сопряженной системой, эффективным межмолекулярным перекрыванием орбиталей, благоприятной

ориентацией кристаллитов относительно направления тока и низкой плотностью ловушечных состояний. Поэтому молекулярный дизайн материалов для ОПТ направлен не только на настройку энергетических уровней, но и на управление планарностью молекулы, эффективностью π - π -стекинга, степенью кристалличности и качеством интерфейса с диэлектриком [48].

1.2.2 Органические светоизлучающие диоды

Органические светоизлучающие диоды (ОСИД) являются тонкопленочными электролюминесцентными устройствами, преобразующими электрическую энергию в свет. Их основная задача состоит в генерации излучения заданного цвета с высокой яркостью, эффективностью и стабильностью. ОСИД-технология получила широкое распространение в дисплеях и осветительных системах благодаря высокой контрастности, широким углам обзора, малой толщине устройств и возможности изготовления гибких панелей [49].

Принцип работы ОСИД, типичная структура которого представлена на рисунке 5, основан на инжекции электронов и дырок из противоположных электродов в органические слои, их транспорте к эмиссионной зоне и последующей рекомбинации с образованием экситонов. Радиационный распад экситонов приводит к испусканию света. В многослойных ОСИД органические полупроводники могут выполнять несколько функций: транспортировать дырки, транспортировать электроны, блокировать носители или экситоны, а также служить эмиссионным слоем. Таким образом, в ОСИД органический полупроводник может быть не только проводящим материалом, но и непосредственно источником электролюминесценции [49].

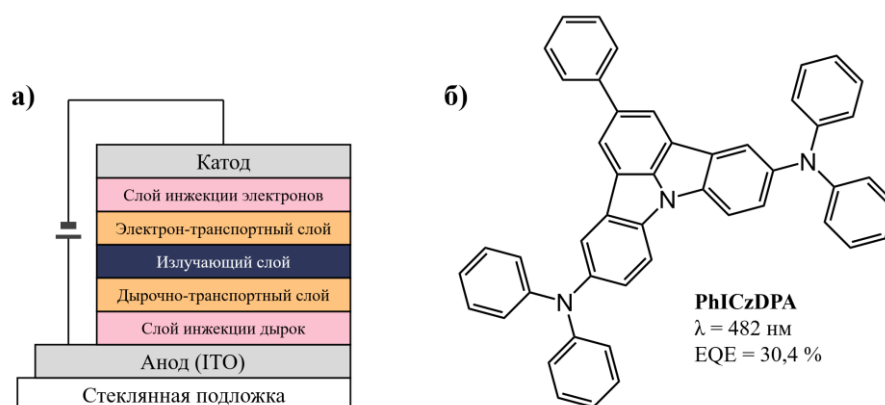


Рисунок 5 – Устройство ОСИД (а) и типичный эмиссионный материал (б) [49]

Ключевым направлением развития ОСИД является молекулярный дизайн излучающих материалов. В зависимости от механизма излучения выделяют флуоресцентные, фосфоресцентные, TADF-эмиттеры, эксиплексные системы, люминесцентные радикалы и

комплексы переходных металлов [49,50]. Для дисплейных приложений особенно важны материалы с узкополосной эмиссией, поскольку уменьшение ширины полосы электролюминесценции позволяет расширить цветовой охват и повысить чистоту цвета [51]. В последние годы значительное внимание также уделяется ближнеинфракрасным ОСИД, перспективным для биомедицинской визуализации, оптической связи, сенсорики и специальных технологических применений [50]. Во всех этих случаях органическая природа материала позволяет тонко регулировать длину волны излучения, эффективность рекомбинации, распределение ВЗМО и НСМО, а также взаимодействие между эмиттером и матрицей.

1.2.3 Органические солнечные батареи

Органические солнечные батареи (ОСБ) предназначены для преобразования солнечной энергии в электрическую. В отличие от ОСИД, где электрическая энергия превращается в свет, в ОСБ протекает обратный процесс: поглощение фотона приводит к образованию связанных электронно-дырочных пар, их разделению и сбору зарядов на электроды. Органические солнечные элементы привлекают внимание как легкие, гибкие, полупрозрачные и потенциально низкочастотные фотоэлектрические устройства, пригодные для печатного производства, интеграции в здания, портативную электронику и автономные источники питания [52].

Главной особенностью ОСБ является то, что в органических материалах из-за низкой диэлектрической проницаемости при поглощении света обычно образуются сильно связанные экситоны с энергией связи от 0,3 до 1,0 эВ. Поэтому для эффективной генерации свободных носителей заряда необходимо создать границу раздела между электронодонорным и электроноакцепторным материалами, на которой энергетическая разность будет обеспечивать диссоциацию экситона. На этой границе происходит перенос электрона от донора к акцептору или перенос дырки в противоположном направлении, что приводит к разделению экситона [52]. В ранних органических солнечных элементах использовалась бислойная архитектура, однако ограниченная площадь донорно-акцепторной границы сдерживала эффективность разделения зарядов. Существенный прогресс был достигнут при переходе к объемному гетеропереходу, в котором донор и акцептор смешаны в одном фотоактивном слое и образуют взаимопроникающую наноразделенную структуру (Рисунок 6).

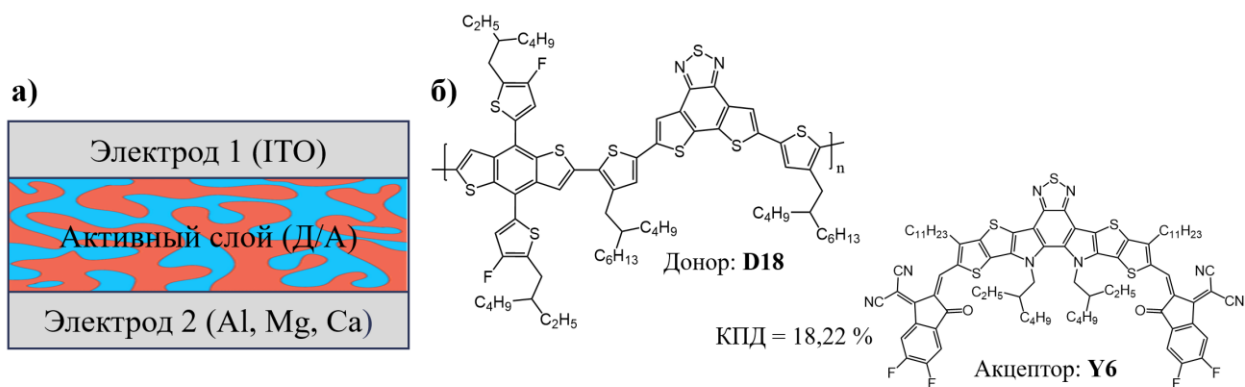


Рисунок 6 – Структура органических солнечных батарей с объемным гетеропереходом (а) и пример высокоэффективных донора и акцептора (б) [53]

В органических солнечных элементах органические полупроводники выполняют функцию фотоактивных донорных и акцепторных компонентов. Донорный материал длительное время отвечал преимущественно за поглощение света, генерацию экситонов и транспорт дырок, тогда как акцептор обеспечивал транспорт электронов к катоду. Исторически, наиболее распространенными акцепторами были производные фуллеренов, такие как PCBM, благодаря их высокой электропроводности, способности эффективно принимать электроны и благоприятной морфологии смесевых пленок. Однако фуллереновые акцепторы имеют ряд ограничений, включая слабое поглощение в видимой области, ограниченную возможность настройки энергетических уровней и морфологическую нестабильность в некоторых системах [52].

Развитие нефуллереновых акцепторов стало одним из ключевых этапов в повышении эффективности ОСБ. Нефуллереновые акцепторы (Рисунок 6б) обладают интенсивным и настраиваемым поглощением, регулируемые уровни ВЗМО и НСМО, а также возможностью управления молекулярной упаковкой и фазовым разделением в активном слое [52]. Современные донорно-акцепторные малые молекулы, включая A–D–A и A–DA'D–A структуры, позволяют одновременно расширять спектральный отклик, снижать энергетические потери и улучшать транспорт носителей заряда. В таких системах эффективность устройства определяется не только энергетическим согласованием донора и акцептора, но и морфологией объемного гетероперехода: размером доменов, степенью кристалличности, вертикальным распределением компонентов и непрерывностью путей транспорта электронов и дырок.

1.2.4 Органические фотодетекторы

Органические фотодетекторы (ОФД) предназначены для регистрации оптического излучения и преобразования светового сигнала в электрический. Их применяют в фотосенсорах,

системах визуализации, биометрии, оптической связи, медицинской диагностике, носимой электронике и гибких сенсорных матрицах [54,55]. По сравнению с неорганическими фотодетекторами органические устройства привлекательны благодаря возможности изготовления на больших площадях, спектральной настраиваемости, полупрозрачности, гибкости и совместимости с низкотемпературными методами нанесения.

Принцип работы органического фотодетектора близок к принципу работы органического фотоэлектрического устройства, однако его задача состоит не в генерации электрической мощности, а в чувствительной регистрации света. При поглощении фотона в органическом полупроводнике образуется экситон. Далее экситон должен диффундировать к донорно-акцепторной границе раздела, где происходит разделение зарядов на электрон и дырку. Под действием внутреннего или внешнего электрического поля носители заряда транспортируются к соответствующим электродам, формируя фототок [54].

Органический полупроводник в ОФД выполняет функцию светопоглощающего и зарядово-транспортного материала. При этом важны высокий коэффициент поглощения в заданной спектральной области, эффективное разделение экситонов, низкий темновой ток, высокая подвижность носителей заряда и энергетическое согласование с электродами и транспортными слоями [54,55]. За счет молекулярного дизайна можно смещать спектральную чувствительность ОФД от ультрафиолетовой и видимой области к ближнему инфракрасному диапазону, что особенно важно для биомедицинских и коммуникационных приложений. В зависимости от архитектуры устройства органические фотодетекторы могут быть выполнены в виде фотодиодов, фототранзисторов или гибридных структур, где органический полупроводник совмещает функции поглощения света, транспорта заряда и усиления сигнала [54].

1.2.5 Гибридные перовскитные солнечные батареи

Гибридные перовскитные солнечные батареи (ПСБ) представляют собой альтернативный класс устройств преобразования солнечного света в электричество. В отличие от органических солнечных элементов, где органические полупроводники обычно образуют фотоактивный донорно-акцепторный слой, в ПСБ основным светопоглощающим материалом служит органо-неорганический или полностью неорганический галогенидный перовскит. Именно перовскитный слой обеспечивает интенсивное поглощение света, генерацию свободных носителей заряда и основной вклад в фототок. Органические полупроводники в таких устройствах чаще выполняют не функцию поглотителя, а роль селективных транспортных и межфазных слоев [56].

В общем виде работа ПСБ включает несколько последовательных процессов: поглощение света перовскитом, образование электронов и дырок, разделение и направленный транспорт

носителей заряда, их извлечение через электронно- и дырочно-транспортные слои и сбор на электродах. Электронно-транспортный слой должен эффективно принимать электроны из перовскита и блокировать дырки, тогда как дырочно-транспортный слой, напротив, должен извлекать дырки и препятствовать переносу электронов к аноду. Таким образом, транспортные слои повышают селективность извлечения заряда, снижают межфазную рекомбинацию и способствуют формированию благоприятного энергетического профиля устройства [56,57].

Органические полупроводниковые материалы применяются в ПСБ как в качестве дырочно-транспортных материалов, так и в качестве электронно-транспортных слоев. К органическим электронно-транспортным материалам относятся, в частности, фуллерены и их производные, такие как PCBM, широко используемые в инвертированных $p-i-n$ архитектурах. Их функция заключается в селективном транспорте электронов, пассивации межфазных дефектов и уменьшении рекомбинационных потерь на границе перовскит/электронно-транспортный слой. Дырочно-транспортные материалы характеризуются подходящим уровнем ВЗМО для эффективного извлечения дырок из валентной зоны перовскита и высокой дырочной подвижностью. При этом оба типа материалов должны обладать хорошей пленкообразующей способностью, химической совместимостью с перовскитом и стабильностью в рабочих условиях устройства [56].

Таким образом, в органических полевых транзисторах органический полупроводник является активным каналом, в ОСИД – эмиссионным или транспортным слоем, в фотодетекторах – светочувствительным и зарядотранспортным компонентом, в органических солнечных элементах – донором или акцептором фотоактивной смеси, а в перовскитных солнечных элементах – преимущественно селективным транспортным и межфазным материалом.

1.3 Гибридные перовскитные солнечные элементы и роль органических дырочно-транспортных материалов

1.3.1 Общая характеристика галогенидных перовскитных солнечных элементов

Галогенидные перовскитные солнечные элементы относятся к числу наиболее быстро развивающихся классов устройств современной тонкопленочной электроники. Интерес к ним связан с сочетанием высокой эффективности преобразования солнечной энергии, возможности низкотемпературного получения фотоактивных слоев, совместимости с растворными и вакуумными методами нанесения, а также перспективы применения в гибких, полупрозрачных и tandemных фотоэлектрических устройствах [58,59]. С момента первых работ по использованию галогенидных перовскитов в солнечных элементах эффективность таких устройств возросла от

3,8 % до значений выше 27 % [60], что приблизило их к характеристикам лучших однопереходных кремниевых солнечных элементов [58,61].

Высокие фотоэлектрические характеристики перовскитных солнечных элементов обусловлены совокупностью благоприятных свойств галогенидных перовскитов. Эти материалы характеризуются интенсивным оптическим поглощением в видимой области спектра, сравнительно низкой энергией образования дефектов, большой длиной диффузии носителей заряда, высокой толерантностью к структурным дефектам и возможностью регулирования ширины запрещенной зоны за счет изменения химического состава [58,59] (Рисунок 7). В отличие от многих органических полупроводниковых материалов, где после поглощения света формируются сильно связанные экситоны, в галогенидных перовскитах при комнатной температуре эффективно образуются свободные носители заряда, что существенно облегчает их разделение и сбор на электродах.

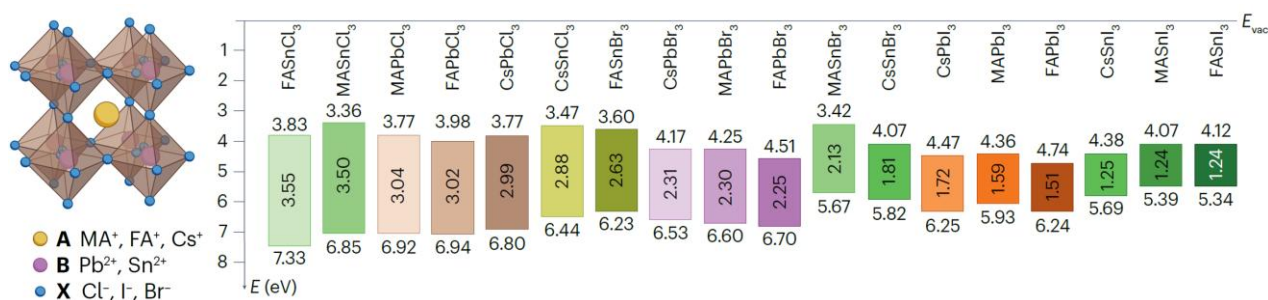


Рисунок 7 – Энергетические уровни различных перовскитов [58]

Общая формула трехмерных галогенидных перовскитов может быть записана как ABX_3 , где A – одновалентный катион, B – двухвалентный металл, а X – галогенид-анион. В качестве A-катионов наиболее часто используют метиламмоний $CH_3NH_3^+$, формамидиний $HC(NH_2)_2^+$, цезий Cs^+ или их смеси. В позиции B обычно находится Pb^{2+} , реже Sn^{2+} или смешанные Pb/Sn-составы, а в позиции X – I^- , Br^- , Cl^- или смешанные галогенидные композиции. Классическими представителями являются $MAPbI_3$, $FAPbI_3$, $CsPbI_3$, а также смешанноионные составы, например FA/MA/Cs- и I/Br-содержащие перовскиты. Изменение природы катионов и галогенидов позволяет управлять шириной запрещенной зоны, фазовой стабильностью, кристаллизацией пленки и устойчивостью материала к внешним воздействиям.

Особое значение имеют перовскиты на основе формамидиния, прежде всего $FAPbI_3$, поскольку их ширина запрещенной зоны близка к оптимальной для однопереходных солнечных элементов. Однако фотоактивная черная α -фаза $FAPbI_3$ при комнатной температуре термодинамически менее стабильна и может переходить в неактивную желтую δ -фазу, что требует специальных подходов к стабилизации кристаллической структуры [58]. Для этого применяют смешение катионов и галогенидов, введение малых количеств Cs^+ или Rb^+ ,

использование двумерных перовскитных фрагментов, добавок, пассивирующих агентов и межфазных слоев. Помимо трехмерных перовскитов, активно изучаются двумерные, квазидвумерные, смешанные 2D/3D и бессвинцовые перовскитные материалы, включая оловянные и Pb/Sn-смешанные системы. Эти варианты позволяют улучшать стабильность, снижать токсикологические риски или регулировать оптические свойства, хотя часто сопровождаются дополнительными ограничениями по подвижности носителей и фазовой стабильности [58,62].

Отдельно следует отметить MAPbI_3 – один из наиболее изученных галогенидных перовскитов, сыгравший ключевую роль в становлении перовскитной фотовольтаики. Несмотря на то, что современные рекордные устройства чаще основаны на более сложных смешаннокатионных и смешанногалогенидных составах, MAPbI_3 сохраняет большое значение как модельный материал. Его относительно простая химическая композиция, хорошо изученные оптоэлектронные свойства и воспроизводимые методы получения делают его удобной системой для исследования архитектуры устройств, межфазных процессов, транспортных слоев и новых функциональных материалов. Поэтому эффективность и стабильность устройств на основе MAPbI_3 часто используют как ориентир для сопоставления различных подходов к модификации перовскитных солнечных элементов, в том числе при оценке новых дырочно-транспортных материалов.

1.3.2 Архитектура перовскитных солнечных элементов

Перовскитные солнечные элементы имеют многослойную тонкопленочную архитектуру, в которой каждый функциональный слой выполняет определенную задачу. В общем виде устройство включает прозрачный проводящий электрод, электронно-транспортный слой, перовскитный фотоактивный слой, дырочно-транспортный слой и металлический электрод. Для прямой архитектуры такая последовательность может быть представлена как ИТО или FTO/ЭТС/перовскит/ДТС/металлический электрод. В этом случае свет проходит через прозрачный электрод и электронно-транспортный слой, затем поглощается в перовските, после чего электроны извлекаются через ЭТС, а дырки – через ДТС [58,63].

В зависимости от порядка расположения селективных транспортных слоев различают прямую n-i-p и инвертированную p-i-n структуры (Рисунок 8). В прямой архитектуре n-i-p электронно-транспортный слой располагается со стороны прозрачного электрода, затем следует перовскитный поглотитель, дырочно-транспортный слой и верхний металлический электрод. Такая архитектура исторически развивалась из твердотельных сенсibilизированных солнечных элементов и часто включает TiO_2 , SnO_2 или другие оксидные ЭТС. Она позволила достичь очень

высоких значений КПД, однако в ряде случаев требует высокотемпературной обработки оксидных слоев и может быть чувствительна к УФ-индуцированным процессам деградации [58,59].

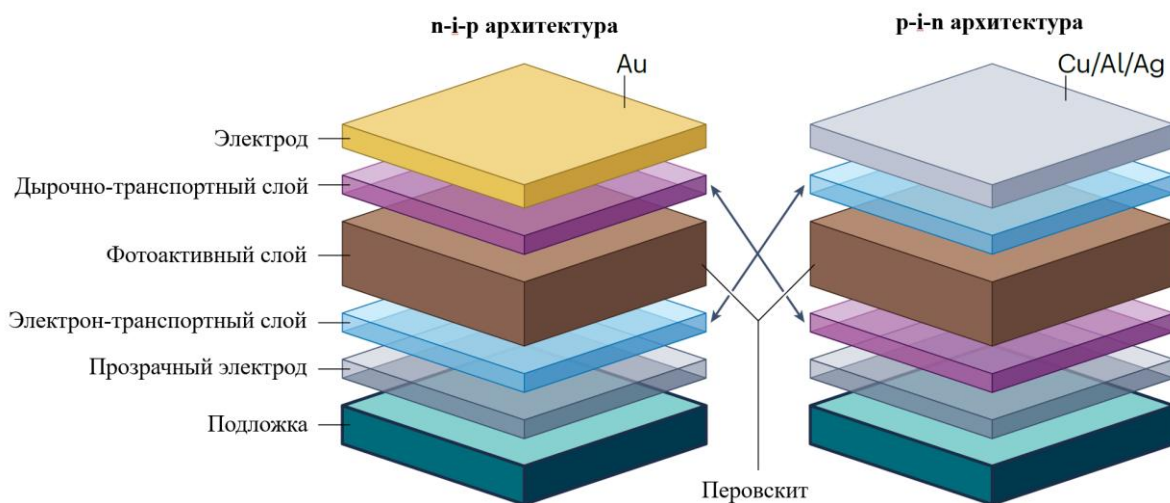


Рисунок 8 – Основные архитектуры ПСБ [58]

Инвертированная архитектура p-i-n имеет обратную последовательность слоев: прозрачный электрод/дырочно-транспортный слой/перовскит/электронно-транспортный слой/металлический электрод. Такая конфигурация привлекает внимание благодаря возможности низкотемпературного изготовления, малому гистерезису, совместимости с гибкими подложками, а также перспективности для tandemных перовскит/кремниевых и полностью перовскитных устройств [62,64]. В p-i-n-устройствах дырочно-транспортный слой формируется до нанесения перовскита, поэтому его поверхность непосредственно влияет на кристаллизацию фотоактивного слоя, морфологию перовскитной пленки и качество межфазного контакта.

1.3.3 Стабильность перовскитных солнечных элементов

Несмотря на быстрый рост эффективности, долговременная стабильность остается одним из главных факторов, ограничивающих коммерциализацию перовскитных солнечных элементов [59,61]. Деградация ПСБ имеет сложную природу и определяется как внешними условиями эксплуатации, так и внутренними физико-химическими процессами в перовскитном слое и на межфазных границах.

К внешним факторам деградации относятся влага, кислород, повышенная температура, УФ-излучение и электрическое смещение при работе устройства. Влага способна проникать в перовскитную пленку и инициировать образование гидратированных фаз, нарушение кристаллической структуры и последующее разложение материала. Кислород, особенно в сочетании со светом и влагой, может участвовать в фотоокислительных процессах, приводящих

к образованию дефектов и снижению концентрации подвижных носителей заряда. УФ-излучение способно инициировать фотохимические реакции, особенно на границах перовскита с оксидными транспортными слоями, а повышенная температура ускоряет фазовые переходы, диффузию компонентов и химическое разложение.

Внутренние механизмы деградации связаны с особенностями ионной природы галогенидных перовскитов. Под действием освещения, электрического поля и температуры в перовскитной пленке может происходить миграция ионов и вакансий. Ионная миграция приводит к накоплению зарядов на межфазных границах, изменению локального электрического поля, гистерезису в J – V -характеристиках и ускорению химических реакций на контактах с транспортными слоями и электродами [65]. Для смешанногалогенидных перовскитов дополнительной проблемой является фотоиндуцированная сегрегация галогенидов, сопровождающаяся локальным изменением ширины запрещенной зоны и возникновением энергетически неоднородных областей.

Термическая нестабильность также является важным ограничением. При нагревании органо-неорганические перовскиты могут разлагаться с образованием летучих продуктов, включая метиламин, йодоводород или другие низкомолекулярные соединения в зависимости от состава перовскита. Это приводит к нарушению стехиометрии, образованию PbI_2 или других вторичных фаз, ухудшению морфологии пленки и снижению эффективности устройства [58].

Стабильность ПСБ определяется не только самим перовскитом, но и соседними функциональными слоями. Несовместимость перовскита с транспортными материалами, диффузия ионов к электродам, химическая реакционная способность межфазных слоев, наличие гидрофильных или кислых компонентов, а также дефекты на границах раздела могут ускорять деградацию устройства. Поэтому повышение стабильности требует комплексной оптимизации: выбора более устойчивого состава перовскита, контроля кристаллизации, пассивации дефектов, инженерии межфазных границ, применения барьерных слоев и разработки транспортных материалов, устойчивых к влаге, кислороду, нагреванию и ионной миграции.

1.4 Дырочно-транспортные материалы для перовскитных солнечных элементов

В структуре перовскитного солнечного элемента дырочно-транспортный материал выполняет несколько взаимосвязанных функций. Его основная задача заключается в селективном извлечении дырок из перовскитного слоя и их транспортировке к соответствующему электроду при одновременном блокировании электронов. Для этого уровень ВЗМО ДТМ должен быть энергетически согласован с валентной зоной перовскита, а энергия НСМО должна быть выше зоны проводимости активного материала для препятствия нежелательному переносу электронов.

Кроме того, материал должен обладать достаточной дырочной подвижностью, образовывать сплошную и морфологически однородную пленку, обеспечивать хороший межфазный контакт и не вызывать химической деградации перовскита [62,64].

В прямых $n-i-p$ -устройствах ДТМ обычно наносится поверх перовскита, поэтому он должен быть совместим с уже сформированной перовскитной пленкой и не разрушать ее при нанесении из раствора или при последующей обработке. В инвертированных $p-i-n$ -устройствах ситуация иная: ДТМ формируется до осаждения перовскита и служит подложкой для роста фотоактивного слоя. В этом случае особенно важны поверхностная энергия, шероховатость, смачиваемость и химическая природа ДТМ, поскольку они влияют на зародышеобразование, рост кристаллов, размер зерен, плотность дефектов и качество интерфейса перовскит/ДТМ.

Таким образом, органический дырочно-транспортный материал в ПСБ является не просто проводящим слоем, а функциональным элементом, определяющим эффективность извлечения заряда, уровень межфазной рекомбинации и стабильность устройства. Однако требования к ДТМ зависят от архитектуры солнечного элемента, состава перовскита и условий эксплуатации. Поэтому дальнейшее рассмотрение должно быть сосредоточено на типах дырочно-транспортных материалов, критериях их молекулярного дизайна, энергетическом согласовании с перовскитом и влиянии химической структуры на морфологию, транспорт заряда и стабильность перовскитных солнечных элементов.

1.4.1 Основные требования к дырочно-транспортным материалам

Первым и наиболее очевидным требованием к ДТМ является энергетическое согласование с валентной зоной перовскита. Уровень ВЗМО органического дырочно-транспортного материала должен быть расположен таким образом, чтобы обеспечивать эффективный перенос дырок из перовскита в ДТМ без существенного энергетического барьера. Для наиболее распространенных свинцово-иодидных перовскитов валентная зона обычно находится в области около $-5,1 \dots -5,4$ эВ, поэтому оптимальные ДТМ должны иметь близкое положение ВЗМО [56]. Если ВЗМО расположен выше указанного диапазона, возможно снижение напряжения холостого хода за счет увеличения энергетических потерь; если ниже – ухудшается извлечение дырок и возрастает вероятность накопления заряда на интерфейсе.

Второе важное требование связано с положением уровня НСМО. Для эффективного блокирования переноса электронов НСМО дырочно-транспортного материала должен быть расположен достаточно высоко по энергии относительно зоны проводимости перовскита. В этом случае ДТМ препятствует переносу электронов к аноду и снижает вероятность межфазной рекомбинации электронов с дырками. Таким образом, хороший ДТМ должен сочетать

энергетически подходящий уровень ВЗМО для извлечения дырок и высокий уровень НСМО для электрон-блокирующей функции [29,56].

Не менее важным параметром является подвижность дырок. Низкая подвижность приводит к накоплению положительного заряда в органическом слое, росту последовательного сопротивления, снижению фактора заполнения и усилению рекомбинационных потерь. Поэтому ДТМ должен обладать достаточно высокой собственной дырочной подвижностью – не ниже $1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, которая определяется не только химической структурой молекулы, но и морфологией пленки, степенью молекулярного порядка, π - π -стекингом, наличием ловушек и качеством контакта с перовскитом [29]. Для органических ДТМ особое значение имеет баланс между растворимостью, пленкообразованием и способностью к формированию плотной молекулярной упаковки, поскольку чрезмерно аморфные или неоднородные пленки могут ограничивать транспорт заряда даже при благоприятном положении энергетических уровней.

Еще одно требование связано с морфологией и защитными свойствами слоя ДТМ. В классической $n-i-p$ архитектуре дырочно-транспортный материал наносится поверх перовскита, поэтому он должен формировать сплошное, плотное и однородное покрытие. Такое покрытие должно уменьшать контакт перовскита с влагой и кислородом, ограничивать их проникновение к интерфейсу и снижать скорость деградации устройства [64,66]. В то же время ДТМ должен быть достаточно совместимым с верхним электродом и не способствовать диффузии металла или образованию дефектных межфазных состояний.

Для долговременной стабильности также существенна низкая проницаемость ДТМ по отношению к летучим продуктам разложения перовскита. При термической или фотоиндуцированной деградации органо-неорганических перовскитов могут образовываться летучие компоненты, например йодсодержащие и аммонийные продукты. Если органический транспортный слой легко пропускает такие частицы или сам содержит подвижные ионные добавки, это ускоряет изменение состава перовскита, усиливает ионную миграцию и ухудшает стабильность устройства. Поэтому перспективные ДТМ должны сочетать высокую дырочную проводимость с плотной структурой пленки, химической инертностью, гидрофобностью и барьерными свойствами [29,64].

1.4.2 Классические дырочно-транспортные материалы, их преимущества и недостатки

Наиболее известным и широко применяемым органическим ДТМ для перовскитных солнечных элементов является spiro-OMeTAD. Его распространение связано с подходящим положением энергетических уровней, хорошей растворимостью, способностью формировать однородные пленки и высокой эффективностью устройств на его основе. Именно введение

твердотельного дырочно-транспортного слоя spiro-OMeTAD стало одним из важных этапов перехода от жидкоэлектролитных перовскитных ячеек к эффективным твердотельным ПСБ [67]. Однако собственная подвижность дырок у spiro-OMeTAD сравнительно невысока, поэтому для достижения высокой проводимости его обычно используют в допированной форме.

На практике spiro-OMeTAD часто допируют солями лития, например LiTFSI, и добавками типа 4-трет-бутилпиридина (Рисунок 9). Такая стратегия позволяет получать высокоэффективные p-i-p устройства: в случае LiTFSI-допированного spiro-OMeTAD достигнуты значения КПД выше 23 %, а при использовании альтернативных подходов к окислительному допированию spiro-OMeTAD эффективность может превышать 25 % [68]. В частности, применение окислительного допирования spiro-OMeTAD позволило повысить КПД устройств малой площади до 25,45 %, одновременно устраняя необходимость длительного окисления ДТМ на воздухе [68]. Тем не менее компоненты классической допирующей смеси повышают проводимость ДТМ ценой ухудшения долговременной стабильности устройства. Гигроскопичные литиевые соли способствуют проникновению влаги, усиливают ионную миграцию и могут вызывать деградацию перовскитного слоя и интерфейсов [29,62]. Кроме того, процесс окислительного допирования усложняет воспроизводимость изготовления устройств и может приводить к изменению свойств ДТМ во времени. Поэтому, несмотря на высокие эффективности, spiro-OMeTAD не является идеальным материалом с точки зрения стабильности, стоимости и технологической масштабируемости [64].

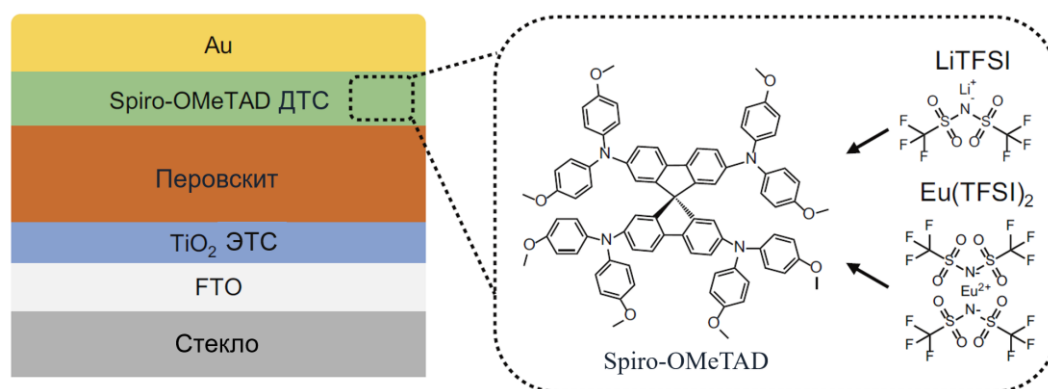


Рисунок 9 – Структурная формула spiro-OMeTAD [68]

К числу классических полимерных ДТМ относятся РТАА и РЗНТ (Рисунок 10). РТАА обладает приемлемой дырочной проводимостью, хорошими пленкообразующими свойствами и широко используется как в прямых, так и в инвертированных ПСБ. Особенно важна его роль в p-i-p архитектурах, где нижний слой ДТМ влияет на кристаллизацию перовскита и качество межфазного контакта. Для устройств на основе РТАА были достигнуты значения КПД выше 23 %, что делает этот полимер одним из наиболее эффективных органических дырочно-

транспортных материалов. При этом даже в недопированном виде РТАА способен обеспечивать эффективность выше 19 % в устройствах на основе MAPbI_3 , что подчеркивает его значимость как модельного и практически важного ДТМ [69]. Однако РТАА является сравнительно дорогим материалом, а его свойства могут зависеть от молекулярной массы, полидисперсности и условий нанесения.

РЗНТ, напротив, относится к более доступным и хорошо изученным сопряженным полимерам. Он обладает высокой гидрофобностью, хорошей растворимостью и сравнительно простой структурой, благодаря чему широко применяется как модельный полимерный ДТМ. В оптимизированных перовскитных солнечных элементах на основе РЗНТ также были получены высокие значения КПД, превышающие 23 % [70], что показывает принципиальную возможность использования недорогих политиофеновых материалов в высокоэффективных ПСБ. Вместе с тем энергетическое согласование РЗНТ и его межфазные свойства не всегда оптимальны для свинцово-иодидных перовскитов, поэтому в ряде случаев требуется дополнительная модификация интерфейса, подбор состава перовскита или структурная оптимизация полимерного слоя [56,67].

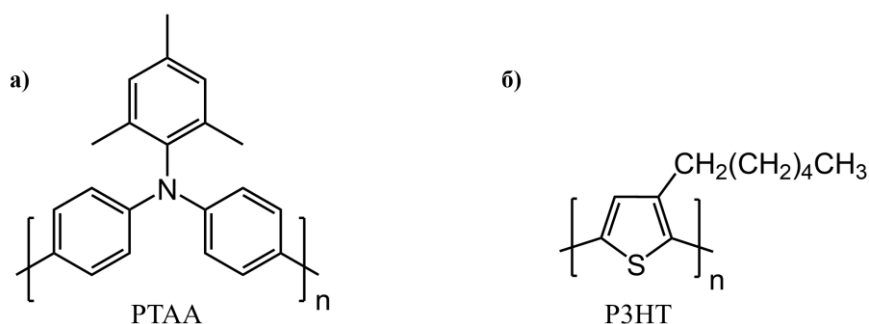


Рисунок 10 – Структурные формулы РТАА и РЗНТ

Ограничения классических ДТМ стимулировали активный поиск новых материалов, способных работать в недопированном состоянии. ДТМ, не требующие допирования, особенно привлекательны, поскольку исключение ионных и гигроскопичных добавок потенциально повышает стабильность, упрощает состав функционального слоя и улучшает воспроизводимость характеристик устройств. К таким материалам относятся малые молекулы, сопряженные полимеры, самособирающиеся монослои, а также гибридные и неорганические ДТМ. Среди них особое место занимают органические малые молекулы, поскольку они имеют строго определенную структуру, могут быть очищены до высокой степени чистоты и позволяют более однозначно устанавливать взаимосвязь между молекулярным строением, энергетическими уровнями, морфологией пленок и эффективностью ПСБ [56,66].

1.4.3 Современные разработки в области дырочно-транспортных материалов

Наряду с классическими органическими дырочно-транспортными материалами, такими как spiro-OMeTAD, PTAA и PЗНТ, в перовскитных солнечных батареях исследуется широкий круг альтернативных соединений. Их разработка направлена на снижение стоимости устройств, отказ от гигроскопичных и химически активных допантов, повышение воспроизводимости нанесения дырочно-транспортного слоя и увеличение долговременной стабильности. К основным альтернативным классам относятся неорганические полупроводники, новые сопряжённые полимеры, органические малые молекулы и самоорганизующиеся молекулярные слои.

Одним из возможных вариантов замены классических органических ДТМ являются неорганические полупроводники *p*-типа. К этой группе относятся оксиды переходных металлов NiO_x, CuO_x, CoO_x, MoO_x, V₂O_x и WO_x, а также CuI, CuSCN, CuS и другие соединения меди. Некоторые неорганические ДТМ приведены в Таблице 1. Их основными преимуществами являются высокая термическая и фотохимическая устойчивость, сравнительно низкая стоимость исходных компонентов, возможность получения оптически прозрачных слоёв и, как правило, меньшая чувствительность к кислороду и влаге по сравнению с органическими материалами. Особенно широкое применение получил NiO_x, используемый преимущественно в инвертированных ПСБ. Благодаря глубокому положению края валентной зоны он обеспечивает селективное извлечение дырок и одновременно препятствует переносу электронов к аноду.

Таблица 1 – Вольтамперные характеристики ПСБ на основе неорганических ДТМ

ДТМ	Конфигурация (Перовскит)	КПД, %	V _{oc} , В	J _{sc} , мА·см ⁻²	FF, %	Ист.
Cu ₂ O	n-i-p: MAPbI ₃	17,2	1,13	22,53	67,4	[71]
CuS	n-i-p: MAPbI ₃	13,0	0,88	20,72	71,0	[72]
NiCl ₂ -NiO _x NP	n-i-p: MAPbI ₃	12,6	0,88	23,59	60,1	[73]
CuSCN	n-i-p: MAPbI ₃	14,7	0,97	22,13	68,7	[74]
WO _{3-x} /Spiro-OMeTAD	n-i-p: MAPbI ₃	21,1	1,12	23,92	78,8	[75]
PTAA/VO _x	n-i-p: MAPbI ₃	16,1	1,03	22,20	77,0	[76]
NiO _x	p-i-n: MAPbI ₃	19,3	1,06	23,52	77,6	[77]
CoO _x (Mg:CoO _x)	p-i-n: FA _{0,4} MA _{0,6} PbI ₃	22,4	1,13	24,60	80,5	[78]

Вместе с тем эффективность неорганических ДТМ в значительной степени определяется не только их объемной проводимостью, но и химическим состоянием поверхности. Например, стехиометрический NiO характеризуется сравнительно низкой электропроводностью, тогда как

наличие вакансий никеля, ионов Ni^{3+} и поверхностных гидроксильных групп изменяет положение уровня Ферми и улучшает перенос дырок. Однако те же дефекты могут выступать центрами безызлучательной рекомбинации и инициировать химические превращения перовскита. Аналогичные ограничения характерны для других оксидов: недостаточная проводимость, несоответствие энергетических уровней, высокая плотность поверхностных состояний и неоднородность получаемых плёнок нередко требуют легирования или дополнительной модификации интерфейса.

Конкурентный КПД, равный 22,35 %, продемонстрирован для Mg:CoO_x в инвертированной ПСБ на основе $\text{FA}_{0,4}\text{MA}_{0,6}\text{PbI}_3$. Введение магния позволило одновременно оптимизировать микроструктуру и электронные свойства CoO_x , а также повысить химическую стабильность границы раздела с перовскитом [78]. Однако эти значения в целом уступают характеристикам лучших устройств с органическими дырочно-селективными слоями. Кроме того, высокоэффективные неорганические слои часто применяются не самостоятельно, а в составе комбинированных контактов, например $\text{WO}_{3-x}/\text{spiro-OMeTAD}$, PTAA/VO_x или NiO_x/SAM . В подобных системах неорганическая составляющая обеспечивает механическую и химическую устойчивость, тогда как органический слой регулирует энергетическое согласование, пассивирует поверхностные дефекты и улучшает контакт с перовскитом. Таким образом, неорганические ДТМ представляют собой перспективную, но пока не универсальную альтернативу органическим полупроводникам.

Другим самостоятельным направлением является разработка полимерных ДТМ. Полимеры характеризуются хорошей плёнокообразующей способностью, высокой термической стабильностью, возможностью нанесения из растворов и относительно слабой чувствительностью характеристик устройства к локальным дефектам слоя. Значительная часть современных полимерных ДТМ относится к двум структурным группам. Первую составляют донорно-акцепторные сопряжённые полимеры, в которых чередование электронодонорных и электроноакцепторных звеньев используется для регулирования энергетических уровней, планарности основной цепи, характера межцепочечной упаковки и подвижности дырок. В качестве донорных фрагментов применяют бензодитиофен, карбазол, фенантрокарбазол, дитиенобензодитиофен и другие электроннообогащённые гетероциклы, а в качестве акцепторных – дикетопирролопиррол, бензотиадиазол, бензотриазол, бензодитиофендион и родственные фрагменты. К этому направлению относятся, в частности, PDPPTBT, TTC-F и полимер P1 на основе бензодитиофендиона (Рисунок 11).

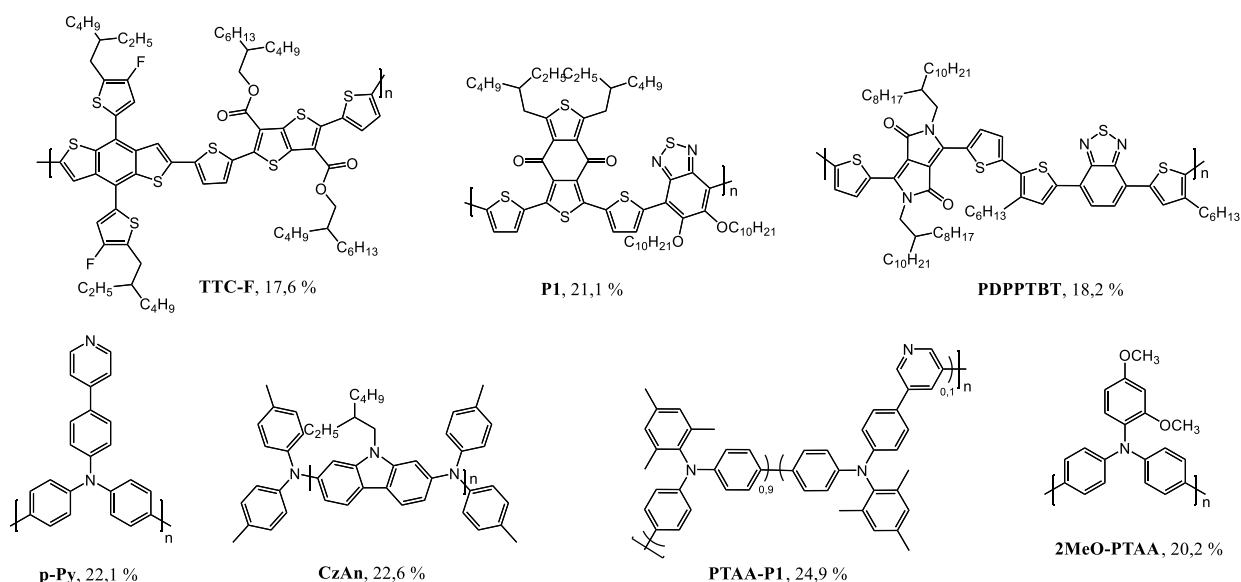


Рисунок 11 – Полимерные ДТМ

Вторую группу образуют производные уже известных гомополимерных ДТМ, прежде всего РТАА. Модификация таких полимеров заключается во введении в основную или боковую цепь пиридиновых, карбазольных, фосфонатных, гликолевых и других функциональных фрагментов. Эти изменения направлены не только на повышение электропроводности, но и на регулирование смачиваемости поверхности, положения ВЗМО, дипольного момента, адгезии к проводящему оксиду и взаимодействия с компонентами перовскита. Например, введение пиридиновых звеньев в полиариламинную цепь привело к получению РТАА-Р1. Использование этого полимера без внешних допантов обеспечило КПД 24,89 % (Таблица 2). Для модифицированных аналогов РТАА – p-PY и 2MeO-РТАА – получены КПД 22,8 и 20,2 % соответственно.

Таблица 2 – Вольтамперные характеристики ПСБ на основе полимерных ДТМ

ДТМ	Конфигурация (Перовскит)	КПД, %	V_{OC} , В	J_{SC} , $mA \cdot cm^{-2}$	FF, %	Ист.
TTC-F	n-i-p: CsPbI ₂ Br	17,6	1,42	15,0	82,8	[79]
P1	n-i-p: MAPbI ₃	20,1	1,11	23,7	76,5	[80]
PDPPTBT	p-i-n: MAPbI ₃	18,2	1,04	22,6	75,9	[81]
p-PY	p-i-n: Cs _{0,15} FA _{0,85} Pb(I _{0,95} Br _{0,05}) ₃	22,8	1,16	23,8	82,6	[82]
CzAn	p-i-n: FA _{0,8} Cs _{0,2} Sn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃	22,6	0,87	32,6	79,6	[83]
PTAA-P1	p-i-n: Cs _{0,05} (FA _{0,98} MA _{0,02}) _{0,95} Pb(I _{0,98} Br _{0,02}) ₃	24,9	1,17	25,5	83,3	[84]
2MeO-PTAA	p-i-n: MAPbI ₃	20,2	1,08	22,5	83,3	[85]

Таким образом, современный дизайн полимерных ДТМ постепенно смещается от простого увеличения длины сопряжения к одновременной оптимизации упаковки цепей, энергетических уровней и свойств границы ДТМ/Перовскит. При этом увеличение сопряжённой системы само по себе не гарантирует повышения эффективности. В частности, в ряду полимеров P1–P3 на основе бензодитиофендиона наиболее высокий КПД, равный 20,1 %, был получен для структурно наиболее простого P1, формировавшего более однородную плёнку и обладавшего оптимальным энергетическим согласованием с перовскитом [80].

К недостаткам полимерных ДТМ относятся полидисперсность, зависимость свойств от молекулярной массы и концевых групп, а также возможные различия между отдельными партиями материала. Высокая вязкость растворов, агрегация цепей и ограниченная растворимость осложняют контроль толщины и морфологии пленки. Для инвертированных ПСБ дополнительной проблемой является низкая смачиваемость гидрофобной поверхности многих сопряжённых полимеров полярным раствором прекурсоров перовскита. Донорно-акцепторные полимеры с относительно узкой запрещённой зоной могут также вносить вклад в паразитное поглощение и недостаточно эффективно блокировать электроны вследствие пониженного положения НСМО.

Более многочисленную группу альтернативных органических ДТМ образуют малые молекулы, способные использоваться без LiTFSI, *t*-BP, FK209 и других внешних допантов. Отказ от допирования устраняет стадию окисления ДТМ на воздухе и исключает связанные с допантами гигроскопичность, ионную миграцию и неоднородность состава слоя. В отличие от полимеров, малые молекулы имеют строго определённую структуру и молекулярную массу, лучше поддаются очистке и обеспечивают более высокую воспроизводимость физико-химических характеристик.

Основную часть разработанных малых молекул, не требующих допирования, составляют соединения, содержащие трифениламиновые, дифениламиновые или карбазольные блоки (Рисунок 12). Их широкое использование обусловлено устойчивостью образующихся радикал-катионов, возможностью регулирования ВЗМО посредством введения заместителей и сравнительно высокой склонностью к формированию однородных плёнок. В качестве центральных фрагментов применяются карбазол, флуорен, трифенилен, триазатруксен, антрацен, фенотиазин, дибензотиофен и другие ароматические системы.

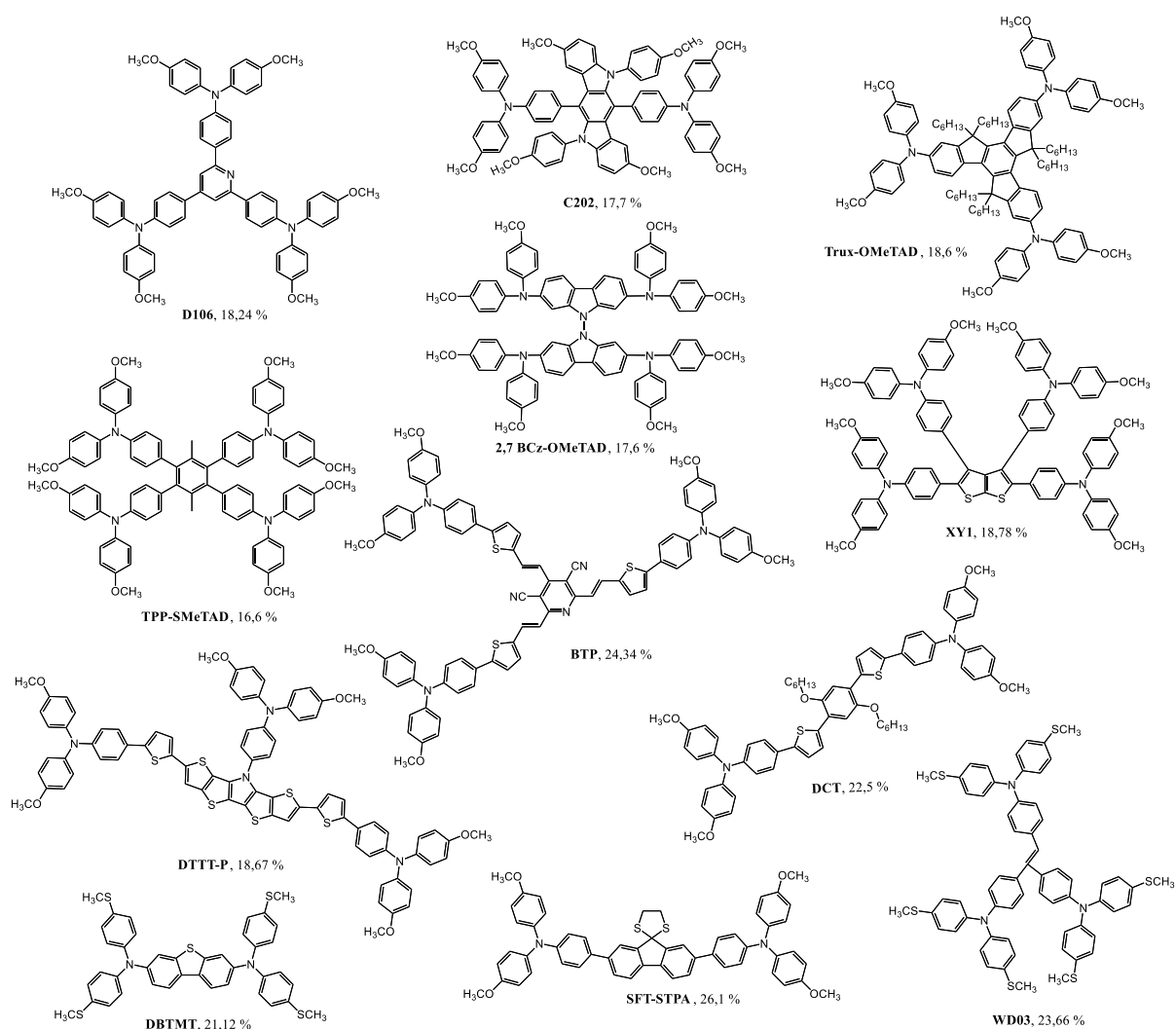


Рисунок 12 – Низкомолекулярные ДТМ на основе трифениламина, не требующие допирования

Ряд известных материалов и результаты их исследования в качестве ДТМ представлены в Таблице 3. Материалы данной группы исследуются в сочетании с различными перовскитными материалами с целью получить рекордный КПД. На данный момент один из наилучших результатов демонстрирует материал SFT-STPA, использование которого в инвертированной ячейке на основе $\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,85}\text{MA}_{0,10}\text{PbI}_3$ позволило достичь эффективности выше 26 %. Для ПСБ с немодифицированным MAPbI_3 одним из наиболее высоких результатов среди низкомолекулярных ДТМ без допирования остаётся КПД 21,12 %, достигнутый для DBTMT в структуре $\text{ITO/DBTMT/MAPbI}_3/\text{C}_{60}/\text{BCP}/\text{Ag}$. Атомы серы DBTMT взаимодействуют с поверхностными дефектами MAPbI_3 , поэтому материал одновременно выполняет функции транспортного слоя и межфазного пассиватора [86].

Таблица 3 – Вольтамперные характеристики ПСБ на основе низкомолекулярных ДТМ на основе трифениламина, не требующих допирования

ДТМ	Конфигурация (перовскит)	КПД, %	V_{oc} , В	J_{sc} , $mA \cdot cm^{-2}$	FF, %	Ист.
2,7-BCz-OMeTAD	n-i-p: $Cs_{0,05}FA_{0,79}MA_{0,16}PbI_{2,49}Br_{0,51}$	17,6	1,09	22,4	72,5	[87]
3,6-BCz-OMeTAD	n-i-p: $Cs_{0,05}FA_{0,79}MA_{0,16}PbI_{2,49}Br_{0,51}$	17,0	1,12	21,3	71,4	[87]
C202	n-i-p: $(FAPbI_3)_{0,85}(MAPbBr_3)_{0,15}$	17,7	1,05	23,0	73,1	[88]
D106	p-i-n: $MAPbI_3$	18,2	1,05	22,3	77,8	[89]
TPP-SMeTAD	p-i-n: $MAPbI_3$	16,6	1,07	20,2	77,0	[90]
Trux-OMeTAD	p-i-n: $MAPbI_3$	18,6	1,02	23,2	79,2	[91]
DMZ	p-i-n: $MAPbI_3$	18,6	1,02	22,6	81,0	[92]
XY1	p-i-n: $Cs_{0,05}(MA_{0,17}FA_{0,83})_{0,95}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$	18,8	1,11	22,2	76,2	[93]
TPA-ANT-TPA	n-i-p: $MAPbI_3$	17,5	1,03	21,1	79,6	[94]
DCT	n-i-p: $FA_aMA_bPbI_cBr_dCl_e$	22,5	1,15	24,34	80,0	[95]
DTTP-T	n-i-p: $Cs_{0,05}FA_{0,85}MA_{0,10}PbI_3$	18,7	1,13	23,4	70,6	[96]
C12Cbz-IC	n-i-p: $FA_{0,66}MA_{0,34}PbI_{0,93}Br_{0,07}$	16,4	1,04	21,9	72,0	[97]
C12Phz-IC	n-i-p: $FA_{0,66}MA_{0,34}PbI_{0,93}Br_{0,07}$	15,4	1,03	21,7	69,0	[97]
WD03	n-i-p: перовскит нормальной ширины запрещённой зоны; точный состав: н/д	20,9	1,13	23,9	77,5	[98]
SFT-STPA	p-i-n: $Cs_{0,05}FA_{0,85}MA_{0,10}PbI_3$	26,1	1,18	25,7	86,1	[31]
DBTMT	p-i-n: $MAPbI_3$	21,1	1,12	22,7	83,3	[86]

В ряду низкомолекулярных ДТМ целесообразно отдельно выделить соединения с выраженной донорно-акцепторной структурой (Рисунок 13). К донорно-акцепторным следует относить прежде всего молекулы, в которых электронодонорные и электроноакцепторные блоки пространственно и электронно различимы и формируют внутримолекулярный перенос заряда. По количеству исследованных соединений эта группа пока уступает традиционным триариламинным и карбазольным ДТМ, однако обладает существенным потенциалом.

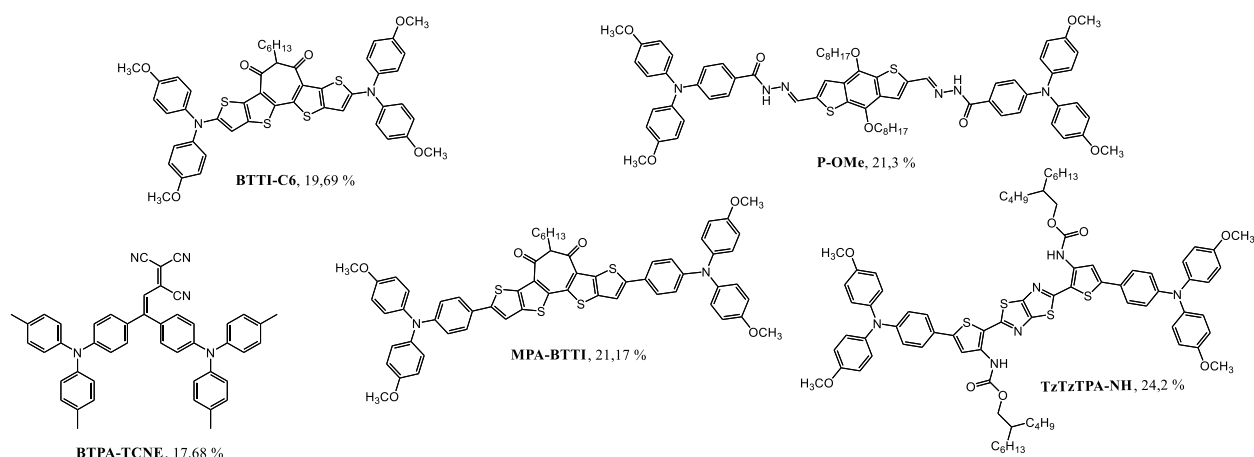


Рисунок 13 – Низкомолекулярные ДТМ донорно-акцепторного типа

Введение акцепторного фрагмента позволяет стабилизировать энергетические уровни, увеличить дипольный момент, усилить межмолекулярные взаимодействия и регулировать планарность сопряжённого остова. Например, для устройств, включающих донорно-акцепторный МРА-ВТТИ получен КПД 21,17 % (Таблица 4). Для TzTzTPA-NH, в котором планарность остова дополнительно стабилизирована внутримолекулярным нековалентным взаимодействием, достигнут КПД 24,2 % [99].

Таблица 4 – Вольтамперные характеристики ПСБ на основе низкомолекулярных ДТМ донорно-акцепторного типа

ДТМ	Конфигурация устройства (перовскит)	КПД, %	V_{oc} , В	J_{sc} , $mA \cdot cm^{-2}$	FF, %	Ист.
MPA-BTTI	p-i-n: CsFAMA	21,2	1,12	23,2	81,3	[33]
BDT-C8-3O	n-i-p: $MA_{0,16}FA_{0,84}PbI_3$	24,1	1,16	25,5	81,3	[100]
XF3	n-i-p: $MAPbI_3:(NpMA)_2PbI_4$	21,4	1,13	25,0	75,6	[101]
TzTzTPA-NH	n-i-p: $Cs_{0,05}FA_{0,95}PbI_3$	24,2	1,18	25,0	82,1	[99]
P-OMe	n-i-p: $MAPbI_3$	21,1	1,01	24,9	84,0	[102]
BTP1	p-i-n: $Cs_{0,05}(FA_{0,98}MA_{0,02})_{0,95}Pb(I_{0,98}Br_{0,02})_3$	24,3	1,18	24,9	82,8	[103]
FA-CN	n-i-p: $(FAPbI_3)_{0,85}(MAPbBr_3)_{0,15}$	18,9	1,13	21,7	77,0	[104]
KR321	n-i-p: $(FAPbI_3)_{0,85}(MAPbBr_3)_{0,15}$	19,0	1,13	21,7	78,0	[36]
DFBT(DTS-FBTTh₂)₂	n-i-p: $MAPbI_3$	17,3	1,10	20,7	76,0	[105]
BTPA-TCNE	n-i-p: $MAPbI_3$	16,9	1,04	20,8	78,2	[106]
BTTI-C6	n-i-p: CsFAMA	19,7	1,10	24,0	74,6	[107]

Наиболее интенсивно развивающимся направлением в настоящее время являются самоорганизующиеся монослои – SAM. В отличие от традиционного ДТМ, формирующего объёмную плёнку толщиной в несколько десятков нанометров, SAM представляет собой тонкий дырочно-селективный контакт толщиной в одну молекулу. Молекула SAM обычно включает якорную группу, связывающуюся с поверхностью ИТО или другого проводящего оксида, сопряжённый или алифатический спейсер и электронодонорный функциональный фрагмент (Рисунок 14). В качестве якорных групп преимущественно применяются фосфоновая, карбоновая или бороновая кислоты, тогда как дырочно-селективная часть обычно содержит карбазольный, трифениламиновый или фенотиазиновый блок.

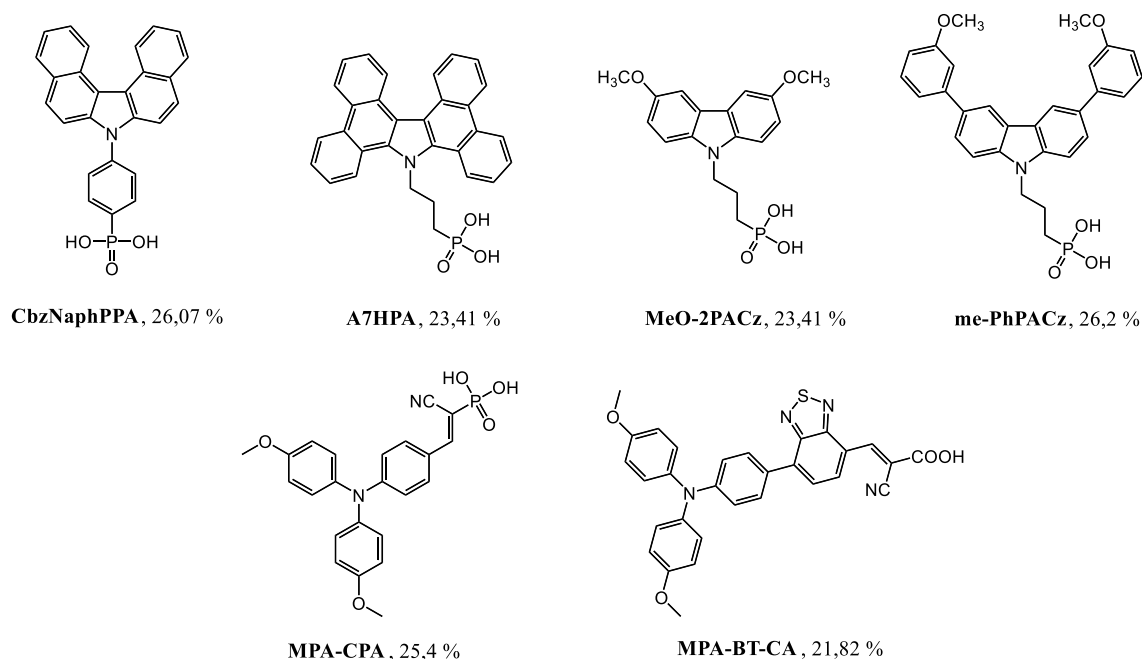


Рисунок 14 – Самоорганизующиеся материалы

В SAM перенос заряда через объёмную фазу уступает по значимости энергетической селективности контакта и межфазному диполу. Одновременно SAM изменяет работу выхода электрода, пассивирует его поверхность и регулирует смачиваемость, зародышеобразование и кристаллизацию перовскита. Переход от 2PACz к MeO-2PACz и MeO-4PACz позволил повысить КПД инвертированных ПСБ приблизительно с 20,8 до 24,5–25,4 % (Таблица 5). Замена гибкого алкильного спейсера на сопряжённый фениленовый фрагмент в Me-PhpPACz обеспечила более плотную и упорядоченную упаковку молекул; соответствующая ПСБ достигла КПД 26,17 % [108].

Таблица 5 – Вольтамперные характеристики ПСБ р-і-п типа на основе самоорганизующихся монослоев

SAM	Перовскит	КПД, %	V _{oc} , В	J _{sc} , мА·см ⁻²	FF, %	Ист.
MC-43	MAPbI ₃	17,3	1,07	20,3	80,0	[109]
EADR03	н/д*	21,2	1,16	22,9	80,0	[110]
MPA-BT-CA	н/д*	21,8	1,15	23,2	82,0	[111]
MPA-Ph-CA	н/д*	22,5	1,14	23,6	84,0	[85]
2PACz	н/д*	20,8	1,19	21,9	80,2	[112]
MeO-2PACz	н/д*	25,4	1,16	26,1	83,8	[113]
TPT-P6	н/д*	21,4	1,13	23,5	81,1	[114]
2BrPXZPA	н/д*	22,9	1,19	23,6	81,7	[115]
PPA	н/д*	23,2	1,14	24,6	82,0	[116]
CbzPh	Cs _{0,05} MA _{0,15} FA _{0,80} PbI ₃	19,2	1,17	23,4	73,1	[117]
CbzNaph	Cs _{0,05} MA _{0,15} FA _{0,80} PbI ₃	24,1	1,17	24,7	83,4	[117]
MeO-4PACz	FA _{0,98} MA _{0,02} Pb(I _{0,98} Br _{0,02}) ₃	24,5	1,19	24,8	83,1	[118]
МТРА-ВА	н/д*	22,6	1,14	23,2	85,2	[119]
CbzNaphP PA	Cs _{0,05} FA _{0,85} MA _{0,10} PbI ₃	26,1	1,19	25,3	86,5	[120]
A7HPA	широкозонный перовскит, E _g = 1,68 эВ	23,4	н/п	21,5	н/п	[121]
Me- PhPACz	Cs _{0,05} FA _{0,85} MA _{0,10} PbI ₃	26,2	1,19	25,4	86,8	[108]
MPA-CPA	Cs _{0,05} (FA _{0,95} MA _{0,05}) _{0,95} Pb(I _{0,95} Br _{0,05}) ₃	25,2	1,20	24,8	84,5	[113]

*Точный состав перовскитного материала не приведен в источнике

Основными ограничениями SAM остаются неполное покрытие шероховатых электродов, образование агрегатов и участков прямого контакта перовскита с ИТО, зависимость результата от очистки и химического состояния поверхности, а также ограниченная устойчивость некоторых якорных групп. Кроме того, изменение молекулярной структуры одновременно влияет на работу выхода электрода, смачиваемость, плотность упаковки и кристаллизацию перовскита, что затрудняет независимую оптимизацию отдельных параметров.

Современные результаты показывают, что малые молекулы могут обеспечивать эффективность, сопоставимую с лучшими полимерными и SAM-материалами. В частности, были

предложены малые молекулы ДТМ, позволившие достичь эффективности выше 26 %, что подчеркивает потенциал химически модифицируемых низкомолекулярных материалов для высокоэффективных и масштабируемых ПСБ [122]. Таким образом, развитие ДТМ для ПСБ проходит от классических допированных материалов, таких как *spiro-OMeTAD*, к органическим малым молекулам, не требующим допирования, полимерам, SAM-структурам и гибридным системам. Для настоящей работы особое значение имеют именно органические малые молекулы донорно-акцепторного типа. Их структура позволяет тонко регулировать положение ВЗМО и НСМО, степень π -сопряжения, планарность, межмолекулярные взаимодействия, гидрофобность и морфологию пленок. Следовательно, разработка таких материалов является перспективным направлением для создания эффективных и стабильных дырочно-транспортных слоев в перовскитных солнечных элементах.

1.5 Стратегии молекулярного дизайна дырочно-транспортных материалов

1.5.1 Донорно-акцепторная концепция в дизайне ДТМ

Рациональный молекулярный дизайн дырочно-транспортных материалов для перовскитных солнечных элементов основан на одновременной оптимизации электронного строения молекулы, ее способности к межмолекулярной упаковке, растворимости, пленкообразования и стабильности межфазного контакта с перовскитом. В отличие от эмпирического подбора ДТМ, современные подходы предполагают целенаправленное варьирование донорных и акцепторных фрагментов, длины сопряженного остова, геометрии молекулы и природы боковых заместителей. Эти параметры определяют положение ВЗМО и НСМО, ширину оптической запрещенной зоны, интенсивность внутримолекулярного переноса заряда, дырочную подвижность, морфологию пленки и способность материала пассивировать дефекты на поверхности перовскита [29,42,56].

Одной из наиболее продуктивных стратегий создания органических полупроводниковых материалов является чередование электронодонорных и электроноакцепторных блоков в единой π -сопряженной системе (Рисунок 15). В такой архитектуре донорные фрагменты преимущественно повышают энергию ВЗМО, тогда как акцепторные блоки понижают энергию НСМО. В результате появляется возможность независимо или частично независимо регулировать положения граничных молекулярных орбиталей, что особенно важно для согласования ДТМ с валентной зоной перовскита и для сохранения электрон-блокирующей функции [42,123].

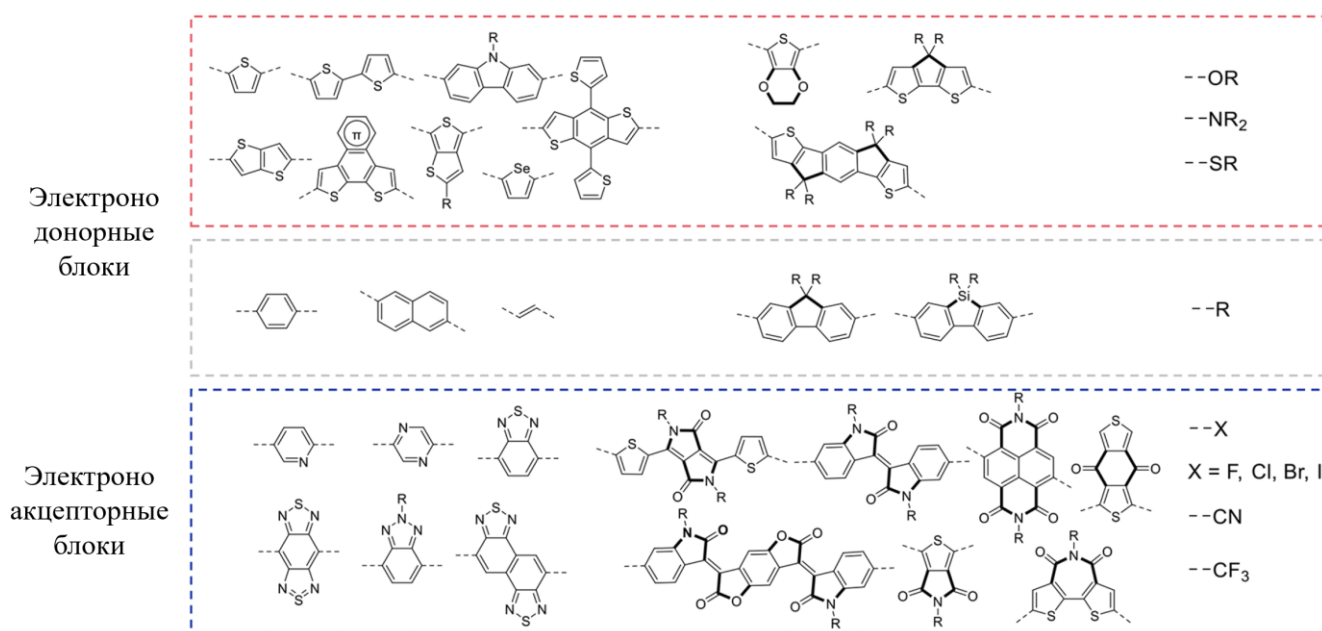


Рисунок 15 – Структурные блоки для органических полупроводниковых соединений

Введение акцепторного фрагмента в донорную π -систему приводит к возникновению внутримолекулярного переноса заряда. При оптическом возбуждении электронная плотность частично смещается от донорного участка к акцепторному, что обычно сопровождается появлением длинноволновой полосы поглощения и сужением оптической запрещенной зоны. В разработке ДТМ это не всегда является самоцелью, поскольку основной функцией материала является транспорт дырок, а не поглощение света. Однако наличие контролируемого внутримолекулярного переноса заряда позволяет тонко настраивать энергетические уровни, полярность молекулы, межфазные взаимодействия и способность материала к самоорганизации [42,124].

Донорно-акцепторная архитектура также влияет на распределение ВЗМО и НСМО в молекуле. В типичном случае ВЗМО в большей степени локализована на электронодонорных фрагментах, а НСМО – на электроноакцепторных. Такая пространственная дифференциация орбиталей позволяет изменять окислительные и восстановительные свойства материала путем замены отдельных структурных блоков. При этом для ДТМ важно сохранить достаточную делокализацию ВЗМО вдоль сопряженного остова, поскольку именно она обеспечивает эффективный перенос дырок между соседними молекулами в пленке.

1.5.2 Типы донорно-акцепторной организации сопряженного остова

Простейшим вариантом является структура D–A, в которой электронодонорный и электроноакцепторный фрагменты соединены непосредственно через C–C связь. Такая

архитектура обеспечивает выраженную асимметрию электронной плотности и может приводить к значительному дипольному моменту молекулы. Для ДТМ это может быть полезно при регулировании межфазного энергетического выравнивания и взаимодействия с поверхностью перовскита. Однако чрезмерно выраженный донорно-акцепторный характер может приводить к избыточному снижению НСМО или к нарушению баланса между транспортом дырок и электрон-блокирующими свойствами.

Более распространенными для малых молекул являются симметричные структуры D–A–D и A–D–A. В D–A–D-молекулах центральный акцепторный блок окружен двумя донорными фрагментами. Такая организация позволяет сохранить высокую энергию ВЗМО за счет донорных терминальных групп и одновременно использовать акцепторный центр для настройки НСМО, дипольных характеристик и внутримолекулярного переноса заряда. Для ДТМ на основе D–A–D-архитектуры показано, что усиление электроноакцепторного характера центрального фрагмента может улучшать фотоэлектрические параметры ПСБ и повышать стабильность по сравнению с классическим spiro-OMeTAD [64]. В A–D–A-структурах, напротив, донорный фрагмент располагается в центре, а акцепторные группы находятся на периферии. Такой мотив широко применяется в органической фотовольтаике, но может быть использован и при разработке ДТМ, если удастся сохранить подходящее положение ВЗМО и эффективный транспорт дырок.

Более сложный вариант представляет собой пентамерная структура D–A–D'–A–D. В таких молекулах центральный донорный блок D' связан с двумя акцепторными фрагментами, которые, в свою очередь, соединены с терминальными донорными группами. Подобная организация позволяет варьировать сразу несколько функциональных элементов: центральный донор определяет жесткость и планарность остова, акцепторные блоки регулируют НСМО и внутримолекулярный перенос заряда, а терминальные доноры обеспечивают высокую ВЗМО и эффективную экстракцию дырок. Такой подход особенно полезен для создания малых молекул, не требующих допирования, поскольку он позволяет совместить высокую проводимость, подходящие энергетические уровни и благоприятную морфологию пленки.

1.5.3 Донорные блоки в структуре малых молекул ДТМ

Одними из наиболее распространенных донорных фрагментов являются тиофен и его алкил- или алкокси-замещенные производные. Тиофеновые звенья обладают высокой поляризуемостью, участвуют в эффективном π -сопряжении и способствуют формированию межмолекулярных S $\cdots$ O, S $\cdots$ N, S $\cdots$ π и π – π -взаимодействий. Введение алкильных или алкокси-групп в тиофеновые фрагменты, как правило, повышает растворимость соединений в органических растворителях. Электронодонорный эффект этих заместителей также может

приводить к изменению энергетического уровня ВЗМО молекулы. В твердой фазе природа и объем боковых групп влияют на конформацию сопряженного остова, характер межмолекулярной упаковки и ориентацию молекул относительно подложки. Вместе с тем чрезмерно объемные заместители могут нарушать планарность сопряженного остова и ослаблять межмолекулярное π - π взаимодействие.

Бензодитиофен (БДТ) является одним из наиболее значимых донорных блоков в химии органических полупроводниковых соединений. Его главное достоинство связано с жесткой плоской структурой, расширенным двумерным π -сопряжением и возможностью функционализации в положениях 4 и 8. Введение заместителей позволяет изменять растворимость, межмолекулярную упаковку, энергию граничных орбиталей и морфологию пленки без разрушения основного сопряженного каркаса. В органических фотоактивных материалах БДТ широко применяется как центральный донорный фрагмент. Жесткость и планарность этого блока способствуют сохранению протяженного π -сопряжения и могут обеспечивать благоприятную межмолекулярную упаковку в твердой фазе, создавая предпосылки для эффективного переноса дырок [64,125].

Фениленовые и бис(алкокси)фениленовые фрагменты применяются как более простые ароматические звенья, позволяющие регулировать жесткость, длину и геометрию сопряженного остова. Алкокси-замещение повышает растворимость, увеличивает электронную плотность на ароматическом ядре и может способствовать повышению уровня ВЗМО. При соединении фениленового кольца с соседними ароматическими фрагментами посредством одинарных связей возможно их взаимное вращение. Стерические взаимодействия, в том числе с участием алкокси-групп, могут увеличивать двугранный угол между плоскостями фениленового кольца и соседних сопряженных фрагментов, что приводит к уменьшению эффективной длины π -сопряжения. Поэтому при использовании таких звеньев необходимо учитывать положение и пространственный объем заместителей, определяющих конформацию сопряженного остова.

Классическими донорными блоками для ДТМ являются трифениламин, карбазол, фенотиазин и флуорен. Трифениламин широко используется благодаря легкости окисления, высокой способности к транспорту дырок и хорошей растворимости его производных. Карбазол сочетает электронодонорный характер с более жесткой и плоской структурой, что может способствовать лучшей упаковке и большей стабильности. Фенотиазин обладает более высокой конформационной гибкостью и сильным донорным характером, а флуореновые фрагменты используются для повышения жесткости, термической стабильности и пленкообразующих свойств. Комбинирование этих донорных блоков с акцепторными фрагментами позволяет

получать ДТМ с регулируемыми энергетическими уровнями и различной степенью внутримолекулярного переноса заряда [56,66].

1.5.4 Акцепторные блоки в донорно-акцепторных ДТМ

Одним из наиболее часто используемых акцепторных фрагментов является бензо[с][1,2,5]тиадиазол (БТ). Его электронодефицитный характер обусловлен наличием двух атомов азота в сопряженной гетероароматической системе. Возможность функционализации БТ в положениях 4 и 7 позволяет включать его в состав сопряженных молекул в качестве акцепторного блока. При соединении БТ с электронодонорными ароматическими фрагментами формируется D–A–D-структура, для которой характерен внутримолекулярный перенос заряда между донорными и акцепторным блоками. Введение БТ, как правило, способствует стабилизации НСМО молекулы и уменьшению оптической ширины запрещенной зоны по сравнению с соответствующими соединениями, не содержащими акцепторного фрагмента. Изменяя природу донорных блоков и заместителей в БТ, можно регулировать энергетические уровни граничных молекулярных орбиталей и оптические свойства ДТМ.

Введение атомов фтора в 5 и 6 положение бензотиадиазольного фрагмента является дополнительным инструментом настройки электронных и морфологических свойств. Благодаря высокой электроотрицательности фтор понижает энергии граничных орбиталей, прежде всего ВЗМО, что может быть полезно для повышения напряжения холостого хода и лучшего согласования с перовскитом. Кроме того, атомы фтора могут участвовать в слабых внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействиях, таких как $F \cdots H$, $F \cdots S$ или $F \cdots \pi$, что способствует повышению копланарности, усилению кристалличности и более плотной упаковке [126].

Бензотриазол является более умеренным акцепторным блоком, часто используемым в сочетании с БДТ, тиофенами и другими донорными фрагментами. Он позволяет регулировать энергию НСМО и ширину запрещенной зоны. Нафталиндиимид и перилендиимид обладают более выраженными электроноакцепторными свойствами и широко используются при создании органических полупроводниковых соединений n-типа и амбиполярных материалов. При разработке ДТМ эти фрагменты применяются значительно реже, поскольку слишком низкое положение НСМО и сильный акцепторный характер могут смещать баланс в сторону электронного транспорта.

Диазапентаценовые и дикетопирролопиррольные фрагменты также представляют интерес как акцепторные или электронодефицитные звенья в донорно-акцепторных системах. Дикетопирролопиррол отличается высокой планарностью, интенсивным поглощением и

способностью формировать упорядоченные агрегаты. В ДТМ подобные фрагменты могут быть полезны для формирования протяжённой π -сопряжённой системы и межмолекулярной организации. Вместе с тем выраженные электроноакцепторные свойства могут приводить к понижению НСМО молекулы, поэтому при разработке ДТМ необходимо сохранять достаточный энергетический барьер для переноса электронов из перовскита.

1.5.5 Инжиниринг боковых заместителей

Боковые цепи в органических ДТМ определяют растворимость материала, температуру фазовых переходов, склонность к кристаллизации, качество пленки, ориентацию молекул и межмолекулярные расстояния. Повышение растворимости обеспечивает возможность приготовления однородных растворов и формирования сплошных пленок методами растворного нанесения. Вместе с тем чрезмерно объемные или многочисленные боковые заместители могут создавать стерические препятствия для сближения сопряженных остовов, увеличивать расстояние между ними и изменять взаимную ориентацию молекул. Это приводит к ослаблению межмолекулярного перекрывания π -орбиталей и может затруднять перенос дырок. Таким образом, структура боковых цепей должна обеспечивать достаточную растворимость материала и способность к пленкообразованию, не препятствуя формированию благоприятной межмолекулярной упаковки [42].

Линейные алкильные цепи, такие как *n*-октил, *n*-децил и *n*-тридецил, часто используют для повышения растворимости и регулирования ламеллярной упаковки. Увеличение длины цепи обычно улучшает растворимость в неполярных органических растворителях и повышает гидрофобность пленки. Однако слишком длинные линейные цепи могут увеличивать расстояние между π -сопряженными остовами, снижать плотность электронного перекрывания и ухудшать транспорт дырок. Поэтому оптимальная длина алкильного заместителя определяется балансом между растворимостью, пленкообразованием и сохранением эффективного π - π -стекинга.

Разветвленные алкильные цепи, например 2-этилгексил и 2-октилдodeцил, особенно эффективны для повышения растворимости жестких плоских молекул. Они уменьшают склонность материала к чрезмерной агрегации в растворе и помогают получать более однородные пленки. Вместе с тем разветвленные заместители могут препятствовать плотной упаковке молекул в твердом состоянии. Поэтому такие цепи часто используют в тех случаях, когда необходимо подавить избыточную кристаллизацию или улучшить морфологическую стабильность пленки.

Алкоксильные и тиоалкильные заместители совмещают сольбилизирующую функцию с электронным влиянием на сопряженный остов. Алкоксильные группы проявляют

электронодонорный эффект и могут повышать энергию ВЗМО, что важно для управления извлечением дырок. Тиоалкильные группы обладают более высокой поляризуемостью, за счет участия атома серы они могут влиять на межмолекулярные взаимодействия, энергетические уровни и кристалличность материала. Такие заместители позволяют одновременно регулировать растворимость, электронное строение и морфологию ДТМ [126].

Особый интерес представляют алкилсилильные группы, включая триалкилсилильные заместители, такие как триизопропилсилил и трибутилсилил. Связь C–Si длиннее связи C–C, а атом кремния обладает большей поляризуемостью, что изменяет пространственное расположение боковой группы относительно сопряженного остова. Введение алкилсилильных заместителей может повышать растворимость, усиливать гидрофобность, изменять кристалличность и в ряде случаев способствовать более благоприятной молекулярной упаковке. Для органических фотоактивных материалов показано, что замена алкильных цепей на силильные группы способна влиять на положение ВЗМО и НСМО, π – π -стекинг, ориентацию доменов и транспорт заряда [126,127]. В контексте ДТМ такие заместители особенно перспективны, поскольку позволяют совместить высокую растворимость с тенденцией к упорядоченной самоорганизации в тонких пленках.

Введение атомов фтора является еще одной универсальной стратегией молекулярного дизайна. Введение атомов фтора в донорные, акцепторные или боковые фрагменты понижает энергетические уровни граничных орбиталей за счет индуктивного электроноакцепторного эффекта, может усиливать межмолекулярные взаимодействия молекул в твердой фазе и повышать гидрофобность пленок на основе данных материалов. Кроме того, фтор часто способствует более плотной упаковке и повышению кристалличности за счет слабых нековалентных контактов. Для ДТМ это может приводить к более благоприятному энергетическому согласованию с перовскитом, снижению рекомбинации и повышению стабильности. Однако большое количество атомов фтора может ухудшить растворимость или привести к избыточному снижению ВЗМО, поэтому степень и положения, по которым вводятся атомы фтора, должны подбираться с учетом конкретного перовскита и архитектуры устройства.

Таким образом, молекулярный дизайн ДТМ донорно-акцепторного типа представляет собой многопараметрическую задачу. Донорные блоки задают положение ВЗМО и способность к транспорту дырок, акцепторные фрагменты регулируют энергию НСМО, внутримолекулярный перенос заряда и полярность молекулы, а боковые цепи определяют растворимость, морфологию и межфазные свойства. Наиболее перспективными для перовскитных солнечных элементов являются структуры, в которых энергетическое согласование сочетается с высокой дырочной подвижностью, химической инертностью и способностью к контролируемой самоорганизации.

Именно поэтому донорно-акцепторные малые молекулы с варьируемым центральным остовом, терминальными фрагментами и боковыми заместителями являются удобной платформой для разработки новых эффективных дырочно-транспортных материалов.

1.6 Морфология и методы управления морфологией тонких пленок органических полупроводниковых материалов

Под морфологией тонкой пленки органического полупроводника обычно понимают совокупность структурных характеристик на нескольких масштабных уровнях: молекулярную конформацию, локальную упаковку, π – π -стекинг, ламеллярное упорядочение боковых цепей, размер и ориентацию кристаллитов, наличие аморфных областей, шероховатость поверхности и непрерывность покрытия. Эти параметры определяют, насколько эффективно носители заряда могут перемещаться в пленке и насколько равномерно слой контактирует с соседними функциональными слоями.

Морфология тонких пленок органических полупроводниковых материалов является одним из ключевых факторов, определяющих их функциональные свойства в устройствах тонкопленочной электроники. Для дырочно-транспортных материалов в перовскитных солнечных элементах морфология слоя влияет не только на подвижность дырок, но и на качество межфазного контакта с перовскитом, плотность дефектных состояний, эффективность извлечения заряда, степень межфазной рекомбинации и долговременную стабильность устройства. Даже при оптимальном положении энергетических уровней материал может демонстрировать низкую эффективность, если он образует неоднородную или дефектную пленку [128,129].

1.6.1 Иерархия упорядоченности в тонких пленках

Тонкие пленки органических полупроводниковых материалов могут находиться в различных состояниях: кристаллическом, поликристаллическом, жидкокристаллическом, аморфном и полукристаллическом (Рисунок 16). В аморфных пленках отсутствует дальний порядок, а молекулярная упаковка характеризуется статистическим распределением ориентаций и межмолекулярных расстояний. Такие пленки часто обладают хорошей однородностью и могут обеспечивать плотное покрытие поверхности, однако перенос заряда в них обычно ограничен энергетическим и структурным беспорядком. Для ДТМ это означает, что аморфная морфология может быть благоприятна с точки зрения покрытия перовскита, но неблагоприятна для высокой дырочной подвижности.

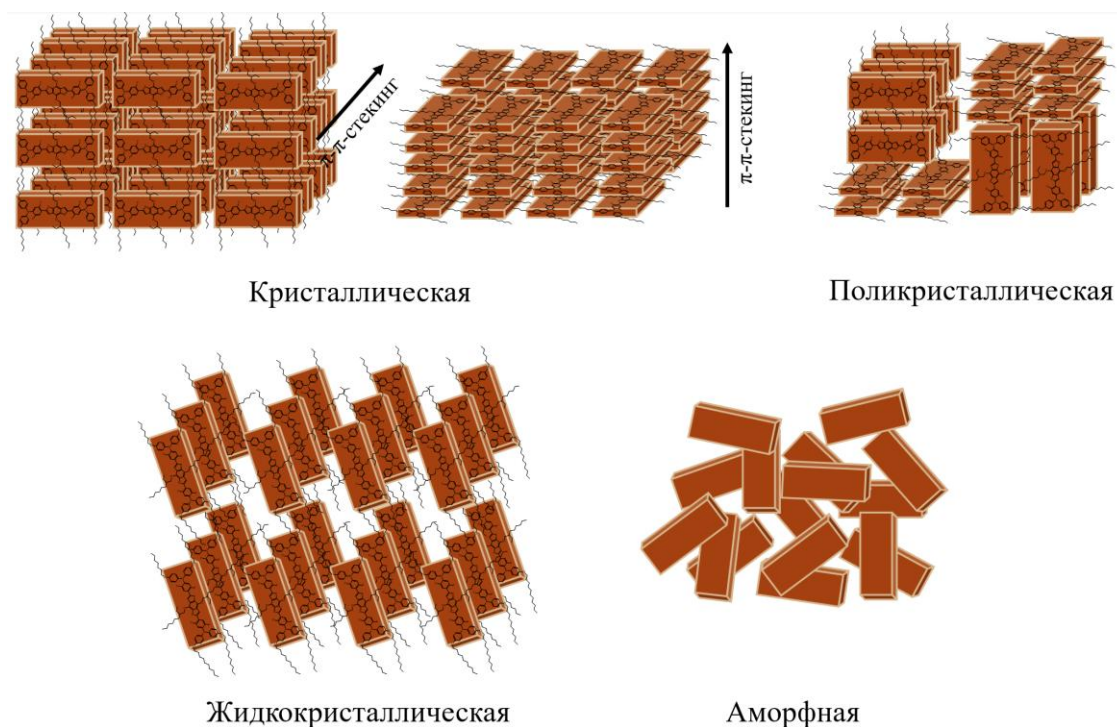


Рисунок 16 – Типы морфологии органических полупроводниковых материалов

Кристаллические пленки обладают выраженным дальним порядком и, как правило, демонстрируют более высокую подвижность носителей заряда благодаря регулярному межмолекулярному перекрыванию π -орбиталей – образованию π - π -стекинга. При этом в данном случае критически важной становится ориентация молекул относительно подложки, так как высокая подвижность будет достигаться только в направлении π - π -стекинга. Для устройств ПСБ высокая кристалличность ДТМ не всегда является безусловным преимуществом. Кристаллическая структура с крупными доменами может сопровождаться образованием трещин, разрывов, зернограницных дефектов и неоднородного покрытия поверхности перовскита. Поэтому для ДТМ оптимальной часто является не максимально кристаллическая, а сбалансированная морфология, в которой достаточная степень молекулярного порядка сочетается с гладкой, сплошной и механически устойчивой пленкой.

Полукристаллические пленки содержат как упорядоченные кристаллические домены, так и аморфные области. Именно такой тип организации наиболее часто встречается в пленках сопряженных полимеров и низкомолекулярных органических полупроводниковых материалов, полученных из раствора. В полукристаллических материалах кристаллиты могут обеспечивать эффективные пути транспорта заряда, тогда как аморфные области способствуют механической целостности пленки и заполнению пространства между доменами перовскитного активного материала. Однако при чрезмерном укрупнении кристаллитов или их неправильной ориентации транспортные пути становятся разорванными, а поверхность пленки – шероховатой, что ухудшает межфазный контакт [128,130].

Особый класс составляют жидкокристаллические органические полупроводники. Они занимают промежуточное положение между изотропными жидкостями и кристаллами, сочетая молекулярную подвижность с частичной ориентационной или позиционной упорядоченностью. Для таких систем характерны нематические, смектические и колончатые мезофазы. В нематической фазе молекулы имеют преимущественную ориентацию без выраженного слоевого порядка, в смектических фазах появляется слоистая организация, в колончатых мезофазах дискообразные или плоские молекулы формируют столбчатые агрегаты, которые могут служить путями направленного переноса заряда [131,132]. Для органической электроники жидкокристаллические материалы привлекательны тем, что они могут обеспечивать самовосстановление локальных дефектов и формирование протяженных упорядоченных каналов транспорта, однако требуют точного контроля температуры и условий формирования пленки.

1.6.2 Влияние химической структуры материала на морфологию пленок

Морфология тонкой пленки в значительной степени зависит от строения молекул. Наиболее важными структурными параметрами являются планарность сопряженного остова, положение и длина боковых цепей, наличие гетероатомов и способность молекулы к специфическим нековалентным взаимодействиям. Чем более плоской и жесткой является π -сопряженная система, тем выше вероятность эффективного π - π -стекинга и формирования кристаллических или полукристаллических доменов. В то же время это может приводить к избыточной агрегации и плохой растворимости, что затрудняет получение однородных тонких пленок.

Боковые алкильные цепи выполняют двойную функцию. С одной стороны, они повышают растворимость органического полупроводника и облегчают нанесение пленок из раствора. С другой стороны, их длина, разветвленность и положение относительно сопряженного остова регулируют межмолекулярную упаковку. Линейные цепи могут способствовать ламеллярному упорядочению и сегрегации алифатических областей, тогда как разветвленные заместители часто подавляют чрезмерную кристаллизацию и улучшают пленкообразование. При этом слишком длинные или объемные цепи способны увеличивать расстояние между π -сопряженными фрагментами и снижать эффективность межмолекулярного переноса заряда. Для низкомолекулярных органических полупроводниковых материалов показано, что соотношение длины бокового заместителя и размера сопряженного ядра может изменять тип упаковки, например переводить систему от «елочной» упаковки к ламеллярной организации [39].

Введение атомов фтора является еще одним инструментом управления морфологией. Фтор может усиливать нековалентные взаимодействия, включая $F \cdots H$ и $F \cdots S$. Эти взаимодействия

способны повышать копланарность остова, усиливать кристалличность и изменять ориентацию молекул в пленке. Однако эффект введения атомов фтора не универсален: в одних системах оно приводит к более плотной и упорядоченной упаковке, а в других – ухудшает растворимость или способствует образованию слишком крупных доменов. Поэтому данный инструмент должен рассматриваться в совокупности с природой боковых цепей, донорно-акцепторной архитектурой и методом нанесения пленки.

1.6.3 Термический отжиг

Помимо химического строения самого материала, большое влияние на морфологию пленки оказывают условия, при которых она формируется. Термический отжиг является одним из наиболее распространенных методов постобработки тонких пленок органических полупроводниковых материалов. Его роль заключается в повышении молекулярной подвижности в пленке после нанесения, что позволяет системе перейти из кинетически замороженного состояния к более термодинамически выгодной упаковке. При нагревании могут происходить релаксация внутренних напряжений, рост кристаллитов, изменение ориентации доменов, усиление π - π -стекинга и уменьшение плотности дефектных состояний.

Для ДТМ в перовскитных солнечных элементах термический отжиг может иметь двойственный эффект. С одной стороны, умеренная термообработка способна повысить молекулярный порядок, улучшить транспорт дырок и сформировать более плотный контакт с соседним слоем. С другой стороны, чрезмерный нагрев может вызвать агрегацию, образование крупных кристаллитов, растрескивание пленки или ухудшение покрытия. В случае ПСБ дополнительным ограничением является термическая чувствительность перовскита. Поэтому в прямой $n-i-p$ архитектуре отжиг ДТМ, нанесенного поверх перовскита, ограничен температурной стабильностью перовскитного слоя, тогда как в инвертированной $p-i-n$ архитектуре ДТМ может быть обработан до нанесения перовскита, что открывает больше возможностей для целенаправленной модификации структуры пленки.

1.6.4 Отжиг пленок в парах растворителя

Отжиг пленок в парах растворителя представляет собой метод мягкой морфологической перестройки пленки за счет частичного набухания органического слоя в атмосфере растворителя. В отличие от термического отжига, этот подход повышает подвижность молекул не столько за счет температуры, сколько за счет временной пластификации пленки молекулами растворителя.

В результате может происходить перестройка доменной структуры, рост кристаллитов, изменение ориентации молекул и улучшение фазовой организации [128].

Эффект обработки парами растворителя существенно зависит от давления паров растворителя, сродства растворителя к материалу, времени обработки и толщины пленки. Более летучие растворители могут обеспечивать быструю, но менее контролируемую перестройку, тогда как менее летучие растворители способствуют более медленной релаксации. Для органических фотоактивных слоев показано, что отжиг парами растворителя способен изменять смешиваемость компонентов, молекулярную ориентацию и степень фазового разделения [129]. Для ДТМ такой подход потенциально полезен для повышения плотности упаковки и устранения дефектов, однако требует осторожности, поскольку остаточный растворитель или чрезмерное набухание могут нарушить однородность покрытия и ухудшить межфазную стабильность.

1.6.5 Подбор растворителей и их смесей для изготовления пленок

Выбор растворителя является одним из наиболее сильных факторов, определяющих морфологию пленок, полученных из раствора. Полярность, температура кипения, вязкость, поверхностное натяжение и растворяющая способность влияют на концентрационную эволюцию раствора во время нанесения, скорость зародышеобразования, рост кристаллитов и степень агрегации молекул. Быстро испаряющийся растворитель может фиксировать неравновесную аморфную или мелкодоменную морфологию, тогда как медленное испарение обычно дает молекулам больше времени для самоорганизации и роста упорядоченных доменов.

Для органических полупроводниковых материалов особенно важен баланс между растворимостью и контролируемой агрегацией. Хороший растворитель обеспечивает полное растворение материала, но при слишком высокой растворимости кристаллизация может протекать неконтролируемо. Плохой растворитель или соразтворитель, напротив, может инициировать предварительную агрегацию уже в растворе, что затем влияет на структуру твердой пленки. В полимерных сопряженных системах растворная агрегация рассматривается как один из ключевых предшественников будущей микроструктуры пленки: конформация цепей и тип агрегации в растворе определяют ориентацию, кристалличность и транспортные свойства после высыхания [133].

Использование бинарных растворителей и вариации соотношения отдельных компонентов в соразтворителях позволяет управлять процессами нуклеации и роста кристаллитов. Обычно основной растворитель обеспечивает растворение органического полупроводника, а добавка с иной летучестью или растворяющей способностью изменяет момент начала агрегации, скорость высыхания и направление роста кристаллов. Для низкомолекулярных органических

полупроводниковых материалов показано, что бинарные растворители могут улучшать выравнивание доменов и повышать электрические характеристики пленок [134]. Такой подход особенно полезен для материалов, склонных к быстрому неконтролируемому росту крупных кристаллитов.

Отдельным направлением является переход от хлорированных ароматических растворителей, таких как хлорбензол, к менее токсичным и более экологичным средам. В органической электронике хлорированные растворители широко применяются благодаря хорошей растворяющей способности π -сопряженных соединений, однако их токсичность и экологические ограничения затрудняют масштабирование технологии. Поэтому все больше внимания уделяется нехлорированным растворителям, включая углеводороды и их смеси, например гексан, гептан и другие малополярные среды, если растворимость и кинетика пленкообразования позволяют получить однородный слой. Для ДТМ такой переход особенно важен, поскольку промышленное применение перспективных материалов должно сопровождаться использованием воспроизводимой и масштабируемой технологии нанесения.

1.6.6 Способы нанесения тонких пленок

Наиболее распространенным лабораторным методом нанесения тонких пленок органических полупроводниковых материалов остается центрифугирование (Рисунок 17). Центрифугирование позволяет быстро получать тонкие однородные покрытия на малой площади и удобно для первичного исследования материалов. Морфология пленки при этом определяется концентрацией раствора, скоростью вращения, временем нанесения, растворителем, температурой подложки и условиями высыхания. Однако центрифугирование плохо совместимо с масштабным производством, поскольку сопровождается большим расходом материала и ограничено по площади покрытия.



Рисунок 17 – Технологические методы нанесения пленок

Погружное нанесение и вытягивание подложки из раствора позволяют формировать пленки при более медленном испарении растворителя и более контролируемом фронте

кристаллизации. Такие условия могут способствовать ориентации молекул и формированию более крупных упорядоченных доменов. Для низкомолекулярных органических полупроводниковых материалов было показано, что изменение скорости нанесения, температуры подложки и состава раствора существенно влияет на полиморфизм, размер доменов, толщину пленки и электрические характеристики [130].

Нанесение лезвием является более технологически перспективным методом, поскольку оно лучше масштабируется, допускает меньший расход материала и совместимо с непрерывным производством. При нанесении лезвием морфология формируется в условиях движущегося мениска, поэтому важную роль играют скорость перемещения лезвия, зазор, температура подложки, вязкость раствора и скорость испарения растворителя. Этот метод особенно важен для перехода от лабораторных ПСБ к модулям, поскольку позволяет наносить функциональные слои на большие площади.

Струйная печать обеспечивает локальное нанесение раствора по заданному рисунку и позволяет экономно расходовать материал. Однако для органических полупроводниковых материалов она предъявляет дополнительные требования к реологии чернил, поверхностному натяжению, стабильности раствора и контролю высыхания капли. Неравномерное испарение может приводить к неоднородной толщине и локальной агрегации. Поэтому для струйной печати особенно важны подбор растворителя, сорастворителей и добавок, регулирующих форму высыхающей капли.

Наиболее перспективным направлением для промышленного производства гибкой и крупноформатной электроники являются рулонные технологии. Они предполагают непрерывное нанесение функциональных слоев на гибкую подложку с использованием печатных или покрывных методов. Для реализации такого подхода органические полупроводниковые материалы должны обладать высокой растворимостью, быстрым и воспроизводимым пленкообразованием, а также способностью формировать однородные слои при коротком времени высыхания. В контексте ДТМ для ПСБ это означает, что молекулярный дизайн должен учитывать не только рекордную эффективность в лабораторных ячейках, но и совместимость материала с масштабируемыми методами нанесения.

Таким образом, морфология тонких пленок органических полупроводниковых материалов формируется под действием как молекулярных, так и технологических факторов. Планарность остова, боковые цепи и атомы фтора задают склонность материала к упаковке и самоорганизации, тогда как растворитель, температура, отжиг и метод нанесения определяют кинетику перехода от раствора к твердой пленке. Для дырочно-транспортных материалов в перовскитных солнечных элементах оптимальная морфология должна обеспечивать одновременно эффективный

транспорт дырок, плотный контакт с перовскитом, низкую плотность дефектов и защиту фотоактивного слоя от деградации. Поэтому управление морфологией является необходимым продолжением молекулярного дизайна ДТМ и одним из ключевых путей повышения эффективности и стабильности ПСБ.

1.7 Выводы по литературному обзору и постановка задачи исследования

Проведенный анализ литературных данных показывает, что органические полупроводниковые материалы являются ключевыми компонентами многих устройств тонкопленочной электроники, в том числе в перовскитных солнечных батареях, где органические дырочно-транспортные материалы определяют эффективность извлечения дырок, уровень межфазной рекомбинации, морфологию активного слоя и долговременную стабильность устройства. Несмотря на значительный прогресс в разработке высокоэффективных ДТМ, сохраняется ряд нерешенных задач, связанных с необходимостью одновременного обеспечения подходящего энергетического согласования с перовскитом, высокой собственной дырочной подвижности, хорошей пленкообразующей способности, химической и морфологической стабильности, а также возможности работы без использования ионных или гигроскопичных допантов.

Особенно перспективным направлением является разработка низкомолекулярных органических ДТМ донорно-акцепторного типа, не требующих допирования. Такие соединения обладают строго определенным химическим строением, высокой воспроизводимостью свойств и широкими возможностями целенаправленной молекулярной модификации. Вариация донорных и акцепторных фрагментов, центрального π -сопряженного остова, терминальных групп и боковых заместителей позволяет регулировать положение граничных молекулярных орбиталей, ширину запрещенной зоны, планарность молекулы, характер межмолекулярной упаковки и способность к самоорганизации в тонких пленках. При этом именно взаимосвязь между химическим строением, морфологией пленки и транспортными характеристиками определяет реальную эффективность таких материалов в составе перовскитных солнечных элементов.

Анализ литературы также показывает, что высокая дырочная подвижность соединений сама по себе не является достаточным условием для изготовления эффективных устройств. Для ДТМ в перовскитных солнечных батареях принципиальное значение имеет качество межфазного контакта с перовскитом, однородность и сплошность органической пленки, ориентация молекулярных доменов относительно направления переноса заряда, а также способность слоя снижать плотность дефектных состояний на границе раздела. В связи с этим управление морфологией тонких пленок становится необходимым продолжением молекулярного дизайна.

Термический отжиг, выбор растворителя и введение боковых заместителей различной природы могут существенно изменять степень кристалличности, размер доменов, π - π -стекинг и вертикальный транспорт носителей заряда в органическом слое.

Таким образом, актуальной научной задачей является разработка новых органических дырочно-транспортных материалов, не требующих допирования, и установление закономерностей, связывающих молекулярное строение малых донорно-акцепторных молекул с их оптоэлектронными свойствами, термическим поведением, морфологией тонких пленок, дырочной подвижностью и эффективностью перовскитных солнечных батарей. Решение этой задачи требует систематического варьирования структуры ДТМ и последовательного сопоставления свойств полученных соединений.

В настоящей работе проведены синтез и комплексное исследование серии новых органических полупроводниковых материалов. Их разработка проводилась по маршруту последовательной модификации и оптимизации молекулярной структуры: от ранее изученных тиюфен-бензотиадиазольных систем до создания соединений с расширенным сопряженным остовом. Такой подход позволяет не только оценить практический потенциал разработанных соединений как ДТМ для перовскитных солнечных батарей, но и выявить общие закономерности влияния молекулярной архитектуры на самоорганизацию, транспорт заряда и параметры устройств.

2 Экспериментальная часть

2.1 Инструментальные методы исследования

Чистоту исследуемых соединений и промежуточных продуктов контролировали спектроскопией ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{19}F и высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ). Спектры ЯМР (Рисунки А1-А22) и хроматограммы (Рисунок А23) представлены в приложении А. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE 500 (рабочая частота для ядер ^1H – 500 МГц, для ядер ^{13}C – 126 МГц, для ядер ^{19}F – 470 МГц). В качестве растворителя использовали дейтерированный хлороформ (CDCl_3). Химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР указаны относительно растворителя в качестве внутреннего стандарта (δ 7,26 м.д. для CDCl_3).

Хроматографический анализ выполняли на жидкостном хроматографе Shimadzu Prominence 20 с использованием колонки Phenomenex Luna C18 (5 мкм, $4,6 \times 150$ мм) или на жидкостном хроматографе HELICON EX1800 с использованием колонки Orbit C18 (5 мкм, $4,6 \times 150$ мм). В качестве элюента применяли ацетонитрил, толуол и их смеси в различных соотношениях. Скорость потока составляла $1 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, температура колонки составляла 40°C .

2.1.1 Спектроскопия поглощения и фотолюминесценции

Электронные спектры поглощения в УФ и видимой областях регистрировали для разбавленных растворов исследуемых соединений с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$ и для тонких пленок, сформированных методом центрифугирования из растворов с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$ на кварцевых подложках. Измерения проводили в диапазоне длин волн 300–800 нм на оптоволоконном спектрометре OPTOSKY ATP 2400 либо на сканирующем спектрофотометре SPECS SSP-705-1. В качестве растворителя для спектральных измерений использовали хлорбензол.

Спектры фотолюминесценции тонких пленок исследуемых соединений на кварцевых подложках регистрировали на спектрометре OPTOSKY ATP 2400. В качестве источника возбуждения использовали полупроводниковый лазер с длиной волны излучения 408 либо 532 нм.

Ширину оптической запрещенной зоны $E_g^{\text{опт}}$ оценивали из положения длинноволнового края низкоэнергетической полосы поглощения тонкой пленки соответствующего соединения по

соотношению $E_g^{\text{опт}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{край}}}$, где h – постоянная Планка, c – скорость света, $\lambda_{\text{край}}$ – длина волны края поглощения.

2.1.2 Циклическая вольтамперометрия

Энергии граничных молекулярных орбиталей исследуемых соединений определяли из потенциалов окисления и восстановления соединений, оцениваемых методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Измерения проводили для тонких пленок исследуемых соединений, нанесенных методом капельного литья из растворов в хлороформе на рабочий электрод. Использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку: рабочим электродом служил дисковый стеклоглеродный электрод (CH Instruments Inc., диаметр 5 мм), вспомогательным – платиновая проволока, в качестве электрода сравнения применяли Ag/AgCl (в насыщенном растворе KCl) либо Ag/Ag⁺ (0,01 моль·л⁻¹ в ацетонитриле). Электролитом служил 0,1 моль·л⁻¹ раствор тетрабутиламмония гексафторфосфата (Bu₄NPF₆) в ацетонитриле. В качестве внутреннего стандарта использовали ферроцен. Электролит барботировали аргоном непосредственно перед измерениями. Циклические вольтамперограммы регистрировали при комнатной температуре на потенциостате ELINS P-20-X в диапазоне потенциалов от -2,1 до +1,6 В при скорости развертки потенциала 50 мВ·с⁻¹.

Потенциалы начала окисления ($E_{\text{окс}}^{\text{нач}}$) и восстановления ($E_{\text{вос}}^{\text{нач}}$) определяли из точек пересечения касательных к восходящему участку первой волны окисления (или восстановления) и базовой линии вольтамперограммы. Полученные значения калибровали относительно потенциала редокс-пары ферроцен/ферроцений (Fc/Fc⁺). Энергии высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО) молекулярных орбиталей рассчитывали по соотношениям ВЗМО = $-e(E_{\text{окс}}^{\text{нач}} + 4,8)$ эВ и НСМО = $-e(E_{\text{вос}}^{\text{нач}} + 4,8)$ эВ, где 4,8 эВ – потенциал окисления ферроцена относительно вакуума [135].

2.1.3 Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия

Термические свойства исследуемых соединений изучали методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Кривые потери массы регистрировали на термогравиметрическом анализаторе TA Instruments Q50 в инертной атмосфере (аргон или азот) при скорости нагрева 10 °С·мин⁻¹. Температуру разложения определяли как точку, соответствующую потере 5 % массы образца.

Термограммы ДСК регистрировали на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 214 Polyma в инертной атмосфере при той же скорости нагрева и охлаждения $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. В исследованиях использовали алюминиевые тигли с проколотыми крышками, масса образцов составляла 3–5 мг. Регистрировали циклы «нагрев–охлаждение–нагрев» с целью выявления обратимых фазовых переходов и эффектов холодной кристаллизации.

2.1.4 Поляризационная оптическая микроскопия

Морфологию тонких пленок исследуемых соединений изучали методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) в режиме прохождения света через скрещенные поляризаторы. Микроскопические изображения регистрировали на микроскопе Carl Zeiss Axioscope A1, оснащенном скрещенными поляризационными фильтрами. Для исследования температурно-индуцированных морфологических превращений использовали высокотемпературную приставку Linkam LTS420, позволяющую регистрировать изображения *in situ* в процессе нагрева и охлаждения образцов. Скорость нагрева составляла $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. Тонкие пленки для исследований ПОМ формировали методом центрифугирования из растворов соответствующих соединений в хлороформе с концентрацией $20\text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ при скорости вращения подложки $1000\text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ с последующей термообработкой при температурах от 44 до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в зависимости от индивидуальных свойств каждого соединения.

2.1.5 Метод широкоугольного рассеяния скользящих рентгеновских лучей (GIWAXS)

Структурную организацию исследуемых соединений в тонких пленках изучали методом широкоугольного рассеяния скользящих рентгеновских лучей. Двумерные дифрактограммы регистрировали в двух экспериментальных конфигурациях:

1) В лабораторных условиях – на дифрактометре XeuSS 3.0 WAXS/SAXS (Xenocs, Франция) с источником рентгеновского излучения GeniX3D с длиной волны $\lambda = 1,54\text{ \AA}$. Размер пучка составлял $300 \times 300\text{ мкм}^2$, расстояние «образец–детектор» – приблизительно 100 мм. Регистрацию двумерных дифракционных картин осуществляли с использованием детектора Eiger 1M. Для снижения фонового шума использовали метод минимальной проекции для серии изображений.

2) С использованием синхротронного излучения – на станции BM26 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция) с длиной волны рентгеновского излучения $1,033\text{ \AA}$ либо на станции ID10 ESRF с энергией фотонов 10 кэВ. Для регистрации двумерных дифракционных картин использовали детектор Pilatus 1M (активная площадь $169 \times$

179 мм²) либо Pilatus 300k. Расстояние «образец–детектор» составляло около 24–32 см. Угол скольжения первичного пучка задавали несколько выше критического угла полного внешнего отражения.

Калибровку модуля вектора рассеяния s ($s = 2\sin\theta/\lambda$, где θ – угол Брэгга) проводили по нескольким порядкам отражения от стандарта – порошка бегената серебра (для лабораторных установок) либо четырех рефлексов LaB₆ (для синхротронных измерений). Двумерные дифракционные картины обрабатывали и интегрировали с использованием авторского программного обеспечения, написанного в среде Igor Pro (Wavemetrics Ltd.). Для исследования температурных изменений структуры использовали высокотемпературную приставку Linkam, специально адаптированную для измерений GIWAXS: после нагрева до заданной температуры со скоростью 10 °С·мин⁻¹ образец выравнивали вертикально для компенсации термического расширения держателя.

2.1.6 Исследование подвижности носителей заряда

Подвижность дырок μ_h в тонких пленках исследуемых соединений измеряли методом тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ), на однополярных диодах со структурой ITO/PEDOT:PSS/исследуемый материал/MoO_x/Ag, обеспечивающей симметричные контакты и минимизирующей влияние встроенного напряжения.

Однополярные диоды изготавливали на стеклянных подложках с предварительно нанесенным методом фотолитографии нижним электродом из оксида индия-олова (ITO). На очищенные подложки методом центрифугирования наносили слой PEDOT:PSS (марки PH 1000, Heraeus Clevios), который высушивали при 160 °С в течение 10 мин. Затем методом центрифугирования из растворов соответствующих соединений в хлороформе с концентрацией 10–20 мг·мл⁻¹ формировали слой исследуемого органического полупроводника толщиной 105–230 нм. Толщину пленок определяли путем нанесения тонкого надреза на поверхности и последующего профилирования атомно-силовым микроскопом. Верхний электрод формировали методом термического напыления в вакууме при остаточном давлении $6 \cdot 10^{-6}$ мбар, последовательно нанося слой MoO_x толщиной около 10 нм и слой серебра толщиной около 100 нм. Для оценки влияния термообработки на транспортные характеристики аналогичные диоды изготавливали с дополнительной термообработкой пленки органического полупроводника при температурах от 44 до 150 °С, в зависимости от индивидуальных свойств каждого соединения, в течение 5–10 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры до напыления электродов.

Темновые вольт-амперные характеристики (J – V) изготовленных диодов регистрировали в инертной атмосфере с использованием потенциостата ELINS P-20-X. Подвижность дырок μ_h рассчитывали из участка вольт-амперной характеристики, соответствующего режиму ограниченного пространственным зарядом тока, по уравнению Мотта–Герни:

$$J = \frac{9}{8} \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \mu_h \cdot \frac{V^2}{L^3},$$

где J – плотность тока, ε_0 – электрическая постоянная, ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость исследуемого материала (для органических полупроводниковых материалов принимали типичное значение 3,0), V – приложенное напряжение с учетом встроенного потенциала, L – толщина слоя органического полупроводника.

2.2 Изготовление солнечных батарей и исследование их характеристик

В настоящей работе перовскитные солнечные батареи изготавливали в двух архитектурах – стандартной n – i – p и инвертированной p – i – n , – обеспечивающих универсальное тестирование разработанных дырочно-транспортных материалов (ДТМ) в различных конфигурациях устройств. Все технологические операции с растворами проводили в защитном перчаточном боксе MBraun в инертной атмосфере осушенного азота при содержании влаги и кислорода менее 0,5 м.д., за исключением операций нанесения слоев оксида олова и оксида никеля, выполнявшихся при атмосферных условиях.

2.2.1 Подготовка подложек

В качестве подложек использовали стеклянные пластины с предварительно сформированным методом фотолитографии прозрачным проводящим электродом из оксида индия-олова (ИТО, Kintec, поверхностное сопротивление 15 Ω/sq). Для архитектуры p – i – n рисунок электрода формировали травлением металлическим цинковым порошком и разбавленной соляной кислотой. Подложки последовательно очищали в ультразвуковой ванне в ацетоне, дистиллированной воде и изопропиловом спирте по 15 мин в каждом растворителе, после чего обрабатывали в плазме воздуха мощностью 50 Вт в течение 5–10 мин для активации поверхности непосредственно перед нанесением функциональных слоев.

2.2.2 Изготовление n-i-p перовскитных солнечных батарей

Устройства с прямой n-i-p архитектурой изготавливали по схеме ITO/SnO₂:PCBA/MAPbI₃/ДТМ/MoO_x/Ag.

Электронно-транспортный слой. На очищенные подложки наносили водную суспензию наночастиц SnO₂ (Alfa Aesar, 15 % по массе) методом центрифугирования при 4000 об·мин⁻¹ при атмосферных условиях. Полученную пленку отжигали при 175 °С в течение 30 мин, после чего подложки переносили в перчаточный бокс и дополнительно отжигали при 100 °С в течение 5 мин. Поверхность слоя SnO₂ пассивировали раствором фуллеренового производного PCBA ([6,6]-фенил-C₆₁-масляной кислоты) с концентрацией 0,2 мг·мл⁻¹ в хлорбензоле, наносимым методом центрифугирования при 3000 об·мин⁻¹ с последующим отжигом при 100 °С в течение 10 мин.

Перовскитный слой. Раствор перовскита CH₃NH₃PbI₃ с молярной концентрацией 1,4 моль·л⁻¹ готовили растворением эквимольных количеств метиламмония иодида (CH₃NH₃I) и иодида свинца(II) (PbI₂) в смеси N,N-диметилформамида (DMF) и N-метил-2-пирролидона (NMP) в объемном соотношении 4:1. Полученный раствор наносили методом центрифугирования при 4000 об·мин⁻¹ в одну стадию с применением антирастворителя (хлорбензола) на 20-й секунде вращения. После нанесения подложки выдерживали при 4000 об·мин⁻¹ еще 40 с, а затем без вращения при комнатной температуре в течение 20 мин. Кристаллизацию перовскита проводили медленным нагревом до 80 °С с последующим отжигом при этой температуре в течение 5 мин.

Дырочно-транспортный слой. Растворы исследуемых ДТМ в хлорбензоле с концентрациями в диапазоне 2,5–6 мг·мл⁻¹ наносили на перовскитную пленку методом центрифугирования при 2000–3000 об·мин⁻¹. Оптимальные условия осаждения (концентрация, скорость вращения, природа растворителя) подбирали индивидуально для каждого ДТМ по результатам предварительных экспериментов. В качестве материала сравнения использовали поли[бис(4-фенил)(2,4,6-триметилфенил)амин] (РТАА, Solaris Chem), наносимый по аналогичной методике без добавления допантов.

Верхний электрод. Двухслойный верхний электрод формировали методом термического напыления в вакуумной камере при остаточном давлении 10⁻⁵ мбар через теневую маску, определяющую активную площадь устройства 0,1 см². Сначала наносили буферный слой MoO_x толщиной 10 нм, затем слой серебра толщиной 100 нм.

2.2.3 Изготовление p–i–n перовскитных солнечных батарей

Устройства с инвертированной p–i–n архитектурой изготавливали в конфигурации ИТО/ NiO_x /ДТМ/ MAPbI_3 /PCBM/ Mg/Ag , в которой исследуемый ДТМ располагается между неорганическим оксидным слоем NiO_x и перовскитом.

Слой оксида никеля. Раствор прекурсора NiO_x готовили растворением 291 мг гексагидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл этиленгликоля с добавлением 50 мкл этилендиамина с последующей фильтрацией через мембранный фильтр PES. Раствор (50 мкл) наносили на подложку методом центрифугирования при $4000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 90 с. Центральную часть подложки очищали от излишков раствора. Сформированный слой отжигали в муфельной печи при 300°C в течение 60 мин с целью получения оксидной пленки.

Дырочно-транспортный слой. Растворы исследуемых ДТМ в толуоле с концентрацией $2,5 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ наносили на слой NiO_x методом центрифугирования в течение 30 с при скоростях, индивидуально подобранных для каждого материала (типично $3500\text{--}5500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$). Сразу после нанесения подложки переносили на нагревательную плиту и проводили термическую обработку при заданной для каждого ДТМ температуре (от 44 до 150°C) в течение 10 мин.

Перовскитный слой. Раствор MAPbI_3 с молярной концентрацией $1,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (100 мкл) наносили в атмосфере азота методом центрифугирования при $4000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ с применением антирастворителя (160 мкл толуола) на 13-й секунде вращения. После нанесения подложки выдерживали при комнатной температуре в течение 20 мин и подвергали ступенчатому отжигу: постепенный нагрев от 65 до 85°C с выдержкой при 85°C в течение 5 мин для завершения кристаллизации.

Электронно-транспортный слой. Раствор фуллеренового производного PCBM ([6,6]-фенил- C_{61} -масляной кислоты метилового эфира) с концентрацией $30 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ в хлорбензоле предварительно прогревали при 85°C в течение 1 ч и фильтровали через мембранный PTFE-фильтр с диаметром пор $0,22 \text{ мкм}$. Раствор (30 мкл) наносили на перовскитную пленку методом центрифугирования при $3500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 30 с с последующим кратковременным отжигом при 100°C в течение 1 мин.

Верхний электрод. Двухслойный электрод магний/серебро формировали методом термического напыления в вакууме при остаточном давлении 10^{-5} мбар через теневую маску с активной площадью $0,08 \text{ см}^2$: последовательно наносили слой магния толщиной 10 нм и слой серебра толщиной 150 нм. Перед напылением краевую часть верхнего слоя ДТМ/перовскита механически удаляли с целью обеспечения электрического контакта с нижним ИТО-электродом.

2.2.4 Регистрация характеристик солнечных батарей

Вольтамперные характеристики (J – V) изготовленных перовскитных солнечных батарей регистрировали в атмосфере осушенного азота в перчаточном боксе при моделируемом солнечном излучении со стандартизованной плотностью мощности $100 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ и спектральным распределением АМ 1.5G. В качестве источника излучения использовали имитатор солнечного спектра класса AAA Newport Verasol. Калибровку плотности мощности падающего излучения проводили с использованием эталонного монокристаллического кремниевого фотодиода с задокументированной спектральной характеристикой (15150-KG5, ABET Technologies), подключенного к измерительному модулю Keithley 2400. Сбор электрических сигналов и развертку напряжения осуществляли с использованием прецизионных источников-измерителей Advantest 6240A.

Вольтамперные характеристики регистрировали в обоих направлениях развертки напряжения, прямом (от напряжения короткого замыкания к напряжению холостого хода) и обратном (от напряжения холостого хода к нулю). Из полученных кривых определяли стандартные электрические параметры: напряжение холостого хода (V_{OC}), плотность тока короткого замыкания (J_{SC}), коэффициент заполнения (FF) и коэффициент полезного действия (КПД), рассчитанный по формуле $\text{КПД} = (V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot \text{FF}) / P_{in}$, где P_{in} – плотность мощности падающего излучения.

С целью получения статистически достоверных значений параметров для каждого исследуемого ДТМ изготавливали и тестировали серии не менее 8–16 устройств. В работе приведены как наилучшие значения, так и средние величины со стандартным отклонением.

2.2.5 Спектры внешней квантовой эффективности

Спектры внешней квантовой эффективности (EQE, external quantum efficiency) регистрировали в диапазоне длин волн 300–850 нм с использованием спектральной установки Asani Spectra MAX-303 с монохроматором Asani Spectra CMS-100, сопряженной с ксеноновой лампой, либо на установке Oriel Instruments QEPVSI-b с шириной щели 375 мкм и мощностью источника 300 Вт. В качестве эталона для калибровки спектральной чувствительности использовали монокристаллический кремниевый солнечный элемент (15150-KG5, ABET Technologies), подключенный к калибратору-мультиметру Keithley 2400. Плотность тока короткого замыкания, рассчитанную интегрированием спектров EQE с учетом спектра АМ 1.5G, сопоставляли с величинами J_{SC} , полученными из J – V характеристик, для подтверждения

достоверности фотовольтаических измерений. Расхождение между J_{SC} , рассчитанным из EQE, и J_{SC} , измеренным по J – V характеристикам, не превышало 7 %.

2.2.6 Спектроскопия фотолюминесценции

Эффективность экстракции дырок на границе раздела перовскит/ДТМ исследовали методами фотолюминесценции (ФЛ) в стационарном и время-разрешенном режимах. Измерения проводили для двухслойных образцов с конфигурацией стекло/MAPbI₃/ДТМ, изготовленных по той же методике, что и активные слои солнечных батарей, но без верхнего электрода. Для исследования эффекта прогрева пленок ДТМ сначала наносились пленки ДТМ на стекло и подвергались обработке, после чего наносился слой MAPbI₃. В обоих случаях источник излучения направлялся на слой перовскита.

Стационарная ФЛ. Спектры фотолюминесценции регистрировали на спектрометре Sincerity (Horiba), в качестве источника возбуждения использовали полупроводниковый лазер с длиной волны излучения 532 либо 535 нм. Интенсивность сигнала ФЛ исследуемых образцов сопоставляли с интенсивностью эталонной пленки MAPbI₃ без ДТМ, что позволяло количественно оценить эффективность тушения люминесценции, отражающую эффективность переноса дырок из перовскита в дырочно-транспортный слой.

Время-разрешенная ФЛ. Кинетику затухания фотолюминесценции образцов MAPbI₃ и MAPbI₃/ДТМ регистрировали методом время-коррелированного счета одиночных фотонов.

2.2.7 Анализ зависимости V_{OC} от интенсивности освещения

Для разграничения вкладов бимолекулярной (излучательной) и ловушечной (Шокли–Рида–Холла) рекомбинации в потери напряжения холостого хода регистрировали зависимости V_{OC} от плотности мощности падающего излучения в диапазоне 0,01–1 эквивалент солнечного. Полученные данные аппроксимировали соотношением

$$V_{OC} \sim n_{id} \cdot k_B \cdot \frac{T}{q} \cdot \ln(P_{\text{света}}),$$

где n_{id} – фактор идеальности диода, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, q – элементарный заряд. Значение n_{id} , близкое к 1, отвечает доминированию бимолекулярной рекомбинации, тогда как приближение к 2 свидетельствует о существенном вкладе ловушечной рекомбинации Шокли–Рида–Холла [136].

2.2.8 Атомно-силовая микроскопия

Морфологию поверхности изготовленных функциональных слоев и многослойных структур исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерения проводили на сканирующем зондовом микроскопе NTEGRA PRIMA (NT-MDT, Россия) с использованием стандартных кремниевых кантилеверов. Для отдельных серий измерений применяли микроскоп JPK NanoWizard ULTRA Speed 2 с зондами RTESPA-300 (Bruker) в режиме количественной визуализации (QI). Размер сканированных областей составлял 5×5 мкм² либо 2×2 мкм². Из полученных АСМ-изображений вычисляли среднеквадратичную шероховатость поверхности (RMS) с использованием встроенного программного обеспечения микроскопов.

Морфологию пленок ДТМ исследовали в двух геометрических конфигурациях: 1) тонких пленок ДТМ на стекле либо на NiO_x для оценки собственной пленкообразующей способности материала; 2) трехслойных стопок стекло/MAPbI₃/ДТМ для оценки качества покрытия перовскита слоем ДТМ, имеющего определяющее значение для характеристик готового устройства. Толщину сформированных пленок ДТМ определяли путем нанесения тонкого надреза на поверхности и последующего профилирования зондом АСМ поперек надреза с извлечением профиля высоты из полученного изображения.

2.3 Квантово-химические расчеты

Оптимизацию геометрии молекул проводили методом теории функционала плотности с использованием функционала PBE [137], расширенного базисного набора для валентных электронов и эффективного остоного потенциала SBK [138] в программном комплексе Priroda [139,140]. Энергии граничных молекулярных орбиталей рассчитывали с помощью программного пакета Gaussian 03 в базисе 6-31+G(d) с использованием функционала обобщённого градиентного приближения PBE и гибридного функционала B3LYP [141,142]. Все расчёты выполняли для изолированных молекул в газовой фазе.

2.4 Методики получения соединений

В настоящем разделе приведены методики получения целевых ДТМ и их предшественников. Все реакции, требующие инертной атмосферы, проводили в стандартной стеклянной аппаратуре в атмосфере осушенного аргона с использованием стандартной линии Шленка. Растворители для реакций, чувствительных к влаге, предварительно осушали по стандартным методикам и хранили над молекулярными ситами. Колоночную хроматографию

выполняли на силикагеле DC Fine Chemicals (40–63 мкм). Препаративную гельпроникающую хроматографию (ГПХ) для отдельных соединений осуществляли с использованием колонки Phenogel (21,2 × 300 мм, 10 мкм, 100 Å) на жидкостном хроматографе Shimadzu Prominence с детектированием при длине волны 290 нм. Для отдельных соединений использовалась колонка C18 Kromasil (30 × 250 мм). В качестве элюента использовали толуол, *o*-ксилол либо ацетонитрил.

Синтез соединения 1 (2-бром-3-октилтиофен)

Соединение **1** получали из 3-октилтиофена (28,9 г, 148 ммоль) и *N*-бромсукцинимидом (26,3 г, 148 ммоль) согласно ранее описанной методике [143]. Выход 95 %. ¹H ЯМР (CDCl₃, 500 МГц, δ): 7,17 (д, 1H); 6,78 (д, 1H); 2,53 (т, 2H); 1,51–1,54 (м, 2H); 1,41–1,18 (м, 10H); 0,86 (т, 3H) м. д.

Синтез соединения 2 (2,3-диоктилтиофен)

Соединение **2** получали из магния (3,8 г, 160 ммоль), 1-бромоктана (30,1 г, 156 ммоль), Ni(dppp)Cl₂ (0,7 г, 1,290 ммоль) и соединения **1** (36 г, 131 ммоль) согласно ранее описанной методике [143]. Выход 52 %. ¹H ЯМР (CDCl₃, 500 МГц, δ): 7,02 (д, 1H); 6,75 (д, 1H); 2,79 (т, 2H); 2,39 (т, 2H); 1,67–1,58 (м, 4H); 1,37–1,15 (м, 20H); 0,86 (м, 6H) м. д.

Синтез соединения 3 ((4,5-диоктилтиофен-2-ил)триметилстаннан)

Соединение **2** (3,08 г, 9,98 ммоль) и безводный ТГФ (50 мл) помещали в двугорлую колбу объемом 100 мл, оснащенную септой и предварительно заполненную аргоном. Смесь охлаждали до –78 °С на ацетоновой бане и по каплям через септу добавляли 4 мл *n*-бутиллития (9,98 ммоль, 2,5 М раствор в гексане). Смесь перемешивали в течение 2 часов при –60 °С. Затем одной порцией добавляли раствор триметилхлорстаннана (1,99 г, 10 ммоль) в ТГФ (5 мл) и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение следующих 2 часов. Растворитель упаривали на ротонном испарителе при пониженном давлении и добавляли 50 мл гексана для осаждения хлорида лития, который затем отфильтровывали через бумажный фильтр. После упаривания гексана при пониженном давлении соединение **3** в виде бесцветного масла использовали без дополнительной очистки. Выход 82 %. ¹H ЯМР (CDCl₃, 500 МГц, δ): 6,87 (с, 1H); 2,72 (т, 2H); 2,50 (т, 2H); 1,66 (м, 4H); 1,38–1,27 (м, 20H); 0,86 (м, 6H); 0,31 (с, 9H) м. д.

Синтез соединения 4 (4-бром-7-(4,5-диоктилтиофен-2-ил)бензо[с][1,2,5]тиадиазол)

Раствор 4,7-дибромбензо[с][1,2,5]тиадиазола (5,0 г, 17 ммоль) в толуоле (50 мл) помещали в трехгорлую круглодонную колбу объемом 100 мл, оснащенную обратным холодильником и предварительно заполненную аргоном. Затем в атмосфере аргона добавляли соединение **3** (8,02 г, 17 ммоль) и Pd(PPh₃)₄ (0,01 г, 0,009 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 5 ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, растворитель упаривали на ротонном испарителе

при пониженном давлении, получая вязкий маслянистый остаток. Сырой продукт растворяли в 50 мл толуола и фильтровали через мембранный фильтр (PTFE, 0,45 мкм). Раствор далее очищали с использованием препаративной гель-проникающей хроматографии на колонке Phenogel (21,2 × 300 мм) с *o*-ксилолом в качестве элюента, что позволило выделить чистое соединение с выходом 35 %. ¹H ЯМР (CDCl₃, 500 МГц, δ): 7,85 (с, 1H); 7,79 (д, 1H); 7,61 (д, 1H); 2,78 (т, 2H); 2,57 (т, 2H); 1,70 (м, 2H); 1,63 (м, 2H); 1,43–1,28 (м, 20H); 0,88 (м, 6H) м. д.

Синтез соединения 5 (1,4-дибром-2,5-бис(октилокси)бензол)

Раствор Br₂ (11,19 г, 70,00 ммоль) в ледяной уксусной кислоте (30 мл) через капельную воронку по каплям добавляли в круглодонную колбу объемом 250 мл с раствором 1,4-бис(октилокси)бензола (11,72 г, 35 ммоль) в ледяной уксусной кислоте (50 мл). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 часов. Затем реакционную смесь выливали в делительную воронку с 200 мл дистиллированной воды. Продукт экстрагировали хлороформом три раза по 150 мл. Объединенные органические слои промывали водой и 1 М раствором гидрокарбоната натрия (200 мл), после чего сушили над безводным MgSO₄. После фильтрации и упаривания растворителя на роторном испарителе при пониженном давлении сырой продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (гексан/толуол 7:3), что позволило получить соединение **5** в виде бесцветных кристаллов с выходом 60 %. ¹H ЯМР (CDCl₃, 500 МГц, δ): 7,06 (с, 2H); 3,92 (т, 4H); 1,78 (кв, 4H); 1,40 (м, 4H); 1,27–1,31 (м, 16H); 0,87 (т, 6H) м. д.

Синтез соединения 6 (2,2'-(2,5-бис(октилокси)-1,4-фенилен)дитиофен)

Раствор соединения **5** (4,0 г, 8,0 ммоль) и трибутил(тиофен-2-ил)станнана (6,06 г, 16,0 ммоль) в толуоле помещали в двугорлую круглодонную колбу объемом 50 мл, оснащенную обратным холодильником и предварительно заполненную аргоном. В атмосфере аргона добавляли Pd(PPh₃)₄ (0,023 г, 0,02 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 24 часов, после чего охлаждали до комнатной температуры. Затем растворитель упаривали на роторном испарителе при пониженном давлении. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием смеси гексан/толуол (9:1) в качестве элюента, после чего перекристаллизовывали из 2-пропанола, получая соединение **6** в виде бледно-желтого твердого вещества с выходом 55 %. ¹H ЯМР (CDCl₃, 500 МГц, δ): 7,52 (д, 2H); 7,31 (д, 2H); 7,23 (с, 4H); 7,09 (т, 2H); 4,06 (т, 4H); 1,88 (кв, 4H); 1,41 (м, 4H); 1,30–1,23 (м, 16H); 0,86 (т, 6H) м. д.

Синтез соединения 7 (((2,5-бис(октилокси)-1,4-фенилен)бис(тиофен-5,2-диил))бис(триметилстаннан))

Раствор соединения **6** (2,8 г, 5,6 ммоль) в безводном ТГФ (70 мл) помещали в трехгорлую круглодонную колбу объемом 250 мл, оснащенную септой и предварительно заполненную

аргоном. Колбу охлаждали до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ на ацетоновой бане и по каплям через септу добавляли 2,5 М раствор *n*-BuLi в гексане (22,4 ммоль, 8,98 мл). Реакционную смесь перемешивали при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов. Затем одной порцией добавляли раствор триметилхлорстаннана (2,23 г, 11,2 ммоль, 2,0 экв.) в ТГФ (5 мл). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. Растворитель упаривали на роторном испарителе при пониженном давлении. Сырой продукт растворяли в 50 мл толуола и фильтровали через мембранный фильтр (PTFE, 0,45 мкм). Раствор далее очищали с использованием препаративной гель-проникающей хроматографии на колонке Phenogel ($21,2 \times 300$ мм) с *o*-ксилолом в качестве элюента, что дало целевое соединение **7** с выходом 63 %. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц, δ): 7,64 (д, 2H); 7,22 (с, 2H); 7,17 (д, 2H); 4,06 (т, 4H); 1,88 (кв, 4H); 1,53 (м, 4H); 1,32–1,28 (м, 16H); 0,88 (т, 6H); 0,38 (с, 18H) м. д. ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 126 МГц, δ): 149,21; 145,39; 137,87; 135,08; 126,58; 122,99; 113,04; 69,66; 31,88; 29,52; 29,48; 29,31; 26,39; 22,70; 14,13; $-8,26$ м. д.

Синтез соединения 9 (5-бромбензол-1,2,3-триол)

Раствор 1-бром-3,4,5-триметоксибензола (**8**) (11,00 г, 44,53 ммоль) в безводном CH_2Cl_2 (25 мл) помещали в трехгорлую колбу объемом 250 мл, оснащенную капельной воронкой. Колбу охлаждали до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ на ацетоновой бане и по каплям с помощью капельной воронки добавляли BBr_3 (36,80 г, 146,61 ммоль). Затем убрали ацетоновую баню и перемешивали реакционную смесь в течение 12 часов. По истечении времени к реакционной смеси по каплям с помощью капельной воронки добавляли дистиллированную воду (100 мл), после чего перенесли реакционную смесь в делительную воронку. Продукт экстрагировали этилацетатом три раза по 100 мл. Объединенные органические слои промывали водой и сушили над безводным MgSO_4 . После фильтрации и упаривания растворителя на роторном испарителе при пониженном давлении продукт перекристаллизовывали из смеси этилацетат/гексан (3:2) и сушили в вакуумном сушильном шкафу, получая соединение **9** в виде белого твердого вещества (выход 8,60 г, 95 %). Продукт использовали в следующей реакции без дополнительной очистки. ^1H ЯМР (500 МГц, $\text{DMSO}-d_6$): δ 9,24 (с, 2H); 8,28 (с, 1H); 6,37 (с, 2H) м. д.

Синтез соединения 10a (5-бром-1,2,3-трис(октилокси)бензол)

Соединение **9** (4,70 г, 22,93 ммоль), 1-бромоктан (14,60 г, 75,65 ммоль), K_2CO_3 (18,98 г, 137,54 ммоль) и безводный *N,N*-диметилформамид (75 мл) помещали в трехгорлую круглодонную колбу объемом 250 мл, оснащенную обратным холодильником, термометром и предварительно заполненную аргоном. Реакционную смесь интенсивно перемешивали в течение 36 ч при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь выливали в делительную воронку с 200 мл дистиллированной воды. Продукт экстрагировали хлористым метиленом три раза по 100 мл. Объединенные органические слои промывали водой и сушили над

безводным MgSO_4 . После фильтрации и упаривания растворителя на ротормном испарителе при пониженном давлении продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 10:1), получая соединение **10a** в виде белого твердого вещества с выходом 6,70 г (54 %). ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3): δ 6,67 (с, 2H); 3,93 (м, 6H); 1,80–1,7 (м, 6H); 1,45 (м, 6H); 1,35–1,28 (м, 24H); 0,89 (м, 9H) м. д.

Синтез соединения 10б (5-бром-1,2,3-трис(децилокси)бензол)

Соединение **10б** получали по методике, описанной для соединения **10a**, с использованием соединения **9** (3,90 г, 19,02 ммоль), 1-бромдекана (13,87 г, 62,78 ммоль) и K_2CO_3 (15,75 г, 114,15 ммоль) в безводном ДМФА (75 мл). Выход 9,52 г (80 %). ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3): δ 6,65 (с, 2H); 3,91 (м, 6H); 1,79–1,67 (м, 6H); 1,43 (м, 6H); 1,34–1,25 (м, 36H); 0,86 (т, $J = 6,8$ Гц, 9H) м. д.

Синтез соединения 11a (4,4,5,5-тетраметил-2-(3,4,5-трис(октилокси)фенил)-1,3,2-диоксаборолан)

Раствор соединения **10a** (6,70 г, 12,40 ммоль) в безводном ТГФ (200 мл) помещали в трехгорлую круглодонную колбу, оснащенную септой и предварительно заполненную аргоном. Колбу охлаждали до -78°C на ацетоновой бане и по каплям через септу добавляли 2,5 М раствор *n*-бутиллития в гексане (31,00 ммоль, 12,36 мл). После перемешивания реакционной смеси в течение 60 мин при -40°C еще раз охладили колбу до -78°C и добавляли 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (5,75 г, 31,00 ммоль). Смесь медленно нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 12 ч. После этого реакционную смесь выливали в делительную воронку с 200 мл дистиллированной воды. Продукт экстрагировали этилацетатом три раза по 300 мл, промывали насыщенным раствором NaCl и сушили над Na_2SO_4 . После фильтрации и упаривания растворителя на ротормном испарителе при пониженном давлении продукт **11a** (белое твердое вещество) использовали в следующей реакции без дополнительной очистки. Выход 5,3 г (73 %). ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3): δ 6,99 (с, 2H); 4,01 (м, 6H); 1,81–1,72 (м, 6H); 1,46 (м, 6H); 1,33–1,24 (м, 36H); 0,88 (т, 9H) м. д.

Синтез соединения 11б (4,4,5,5-тетраметил-2-(3,4,5-трис(децилокси)фенил)-1,3,2-диоксаборолан)

Соединение **11б** получали по методике, описанной для соединения **11a**, с использованием соединения **10б** (9,52 г, 15,21 ммоль), 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане (38,03 ммоль, 15,20 мл) и 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана (7,07 г, 38,03 ммоль) в безводном ТГФ (200 мл). Продукт **11б** (белое твердое вещество) использовали в следующей реакции без дополнительной очистки. Выход 9,21 г (90 %). ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3): δ 6,97 (с, 2H); 3,99 (м, 6H); 1,80–1,70 (м, 6H); 1,44 (м, 6H); 1,31–1,22 (м, 48H); 0,86 (т, 9H) м. д.

Синтез соединения 12a (4-бром-7-(3,4,5-трис(октилокси)фенил)бензо[с][1,2,5]тиадиазол)

Раствор 4,7-дибромбензо[с][1,2,5]тиадиазола (1,95 г, 6,60 ммоль) в толуоле (50 мл), соединение **11a** (3,89 г, 6,60 ммоль), aliquat 336, трифенилфосфин (0,005 г) и 2 М раствор K_2CO_3 (10 мл) помещали в двугорлую круглодонную колбу объемом 100 мл, оснащенную обратным холодильником и предварительно заполненную аргоном. Затем в атмосфере аргона добавляли катализатор $Pd(OAc)_2$ (0,01 г, 0,045 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при кипячении в течение 5 ч. Затем реакционную смесь выливали в делительную воронку с 200 мл дистиллированной воды. Продукт экстрагировали этилацетатом три раза по 300 мл. Объединенные органические слои промывали водой и сушили над безводным $MgSO_4$. После фильтрации и упаривания растворителя на роторном испарителе при пониженном давлении сырой продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (гексан/толуол 10:1), что позволило выделить чистое соединение с выходом 37 % (1,67 г). 1H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц, δ): 7,90 (д, 1H); 7,55 (д, 1H); 7,10 (с, 2H); 4,05 (м, 6H); 1,86–1,77 (м, 6H); 1,49 (м, 6H); 1,35–1,28 (м, 24H); 0,89 (м, 9H) м. д.

Синтез соединения 12b (4-бром-7-(3,4,5-трис(децилокси)фенил)бензо[с][1,2,5]тиадиазол)

Соединение **12b** получали по методике, описанной для соединения **12a**, с использованием 4,7-дибромбензо[с][1,2,5]тиадиазола (1,75 г, 5,95 ммоль), соединения **11b** (6,00 г, 8,93 ммоль), Aliquat 336, трифенилфосфина (0,005 г), 2 М раствора K_2CO_3 (14 мл) и $Pd(OAc)_2$ (10 мг, 0,045 ммоль). Выход 40 % (1,8 г). 1H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц, δ): 7,89 (д, 1H); 7,53 (д, 1H); 7,08 (с, 2H); 4,03 (м, 6H); 1,85–1,74 (м, 6H); 1,47 (м, 6H); 1,34–1,23 (м, 36H); 0,86 (м, 9H) м. д.

Синтез соединения 13 (4-бром-5,6-дифтор-7-(3,4,5-трис(децилокси)фенил)бензо[с][1,2,5]тиадиазол)

Соединение **13** получали по методике, описанной для соединения **12a**, с использованием соединения **11b** (5,05 г, 7,5 ммоль) и 5,6-дифтор-4,7-дибромбензо[с][1,2,5]тиадиазола (1,65 г, 5 ммоль), Aliquat 336, трифенилфосфина (0,005 г), 2 М раствора K_2CO_3 (14 мл) и $Pd(OAc)_2$ (10 мг, 0,045 ммоль). Соединение **13** получено с выходом 43 % (1,71 г). 1H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц, δ): 6,93 (с, 2H); 3,99 (м, 6H); 1,78 (м, 6H); 1,45 (м, 6H); 1,33–1,25 (м, 36H); 0,85 (м, 9H) м. д. ^{19}F ЯМР ($CDCl_3$, 470 МГц, δ): –120,00; –131,09 м. д.

Синтез соединения 14a (трибутил(3-октилтиофен-2-ил)силан)

Раствор соединения **1** (5 г, 18 ммоль) в ТГФ (70 мл) помещали в трехгорлую круглодонную колбу объемом 250 мл, оснащенную септой и предварительно заполненную аргоном. Затем колбу охлаждали до $-78^\circ C$ на ацетоновой бане и по каплям через септу добавляли 2,5 М раствор $n-BuLi$

(18 ммоль, 7,26 мл). Реакционную смесь перемешивали при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов. Затем одной порцией добавляли раствор трибутилхлорсилана (4,7 г, 19,8 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. Растворитель упаривали на роторном испарителе при пониженном давлении, получая вязкий маслянистый остаток. Сырой продукт использовали в следующей стадии без дополнительной очистки. Выход соединения **14a** составил 82 %. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ): 7,45 (д, 1H); 7,03 (д, 1H); 2,60 (т, 2H); 1,60–1,55 (м, 2H); 1,35–1,24 (м, 28H); 0,88–0,84 (м, 12H) м. д.

Синтез соединения 14б (триметил(3-октилтиофен-2-ил)силан)

Соединение **14б** получали по методике, описанной для соединения **14a**, с использованием соединения **1** (10 г, 36,0 ммоль), 2,5 М раствора *n*-BuLi в гексане (36,0 ммоль, 14,55 мл) и триметилхлорсилана (4,3 г, 39,6 ммоль) в ТГФ (70 мл). Сырой продукт использовали в следующей стадии без дополнительной очистки. Выход 99 %. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ): 7,45 (д, 1H); 7,05 (д, 1H); 2,67 (т, 2H); 1,60–1,57 (м, 2H); 1,35–1,26 (м, 10H); 0,88 (т, 3H), 0,33 (с, 9H) м. д.

Синтез соединения 15a (трибутил(3-октил-5-(триметилстаннил)тиофен-2-ил)силан)

Соединение **15a** получали по методике, описанной для соединения **3**, с использованием соединения **14a** (6,57 г, 16,6 ммоль), 2,5 М раствора *n*-BuLi в гексане (16,6 ммоль, 6,66 мл) и триметилхлорстаннана (3,32 г, 16,6 ммоль). Сырой продукт растворяли в 50 мл ацетонитрила и фильтровали через мембранный фильтр (PTFE, 0,45 мкм). Раствор далее очищали с использованием препаративной колонки C18 Kromasil (30 × 250 мм) с ацетонитрилом в качестве элюента. Выход соединения **15a** составил 90 %. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ): 7,10 (с, 1H); 2,64 (т, 2H); 1,60–1,57 (м, 2H); 1,36–1,24 (м, 28H); 0,88–0,85 (м, 12H); 0,33 (с, 9H) м. д.

Синтез соединения 15б (триметил(3-октил-5-(триметилстаннил)тиофен-2-ил)силан)

Соединение **15б** получали по методике, описанной для соединения **3**, с использованием соединения **14б** (9,64 г, 36,0 ммоль), 2,5 М раствора *n*-BuLi в гексане (36,0 ммоль, 14,39 мл) и триметилхлорстаннана (7,19 г, 36,0 ммоль). Сырой продукт растворяли в 50 мл ацетонитрила и фильтровали через мембранный фильтр (PTFE, 0,45 мкм). Раствор далее очищали с использованием препаративной колонки C18 Kromasil (30 × 250 мм) с ацетонитрилом в качестве элюента. Выход соединения **15б** составил 90 %. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ): 7,12 (с, 1H); 2,70 (т, 2H); 1,61 (м, 2H); 1,36–1,26 (м, 10H); 0,88 (м, 3H); 0,35 (с, 9H), 0,33 (с, 9H) м. д.

Синтез соединения 16a (4-бром-7-(4-октил-5-(трибутилсилил)тиофен-2-ил)бензо[с][1,2,5]тиадиазол)

Соединение **16a** получали по методике, описанной для соединения **4**, с использованием 4,7-дибромбензо[с][1,2,5]тиадиазола (8 г, 27 ммоль, 1 экв.), соединения **15a** (18,2 г, 32,6 ммоль, 1,2 экв.) и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (9 мг, 0,008 ммоль). Выход 50 %. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц, δ): 8,08 (с, 1H);

7,79 (д, 1H); 7,70 (д, 1H); 2,66 (т, 2H); 1,68–1,64 (м, 2H); 1,37–1,23 (м, 28H); 0,89–0,85 (м, 12H) м. д.

Синтез соединения 166 (4-бром-7-(4-октил-5-(триметилсилил)тиофен-2-ил)бензо[с][1,2,5]тиадиазол)

Соединение **166** получали по методике, описанной для соединения **4**, с использованием 4,7-дибромбензо[с][1,2,5]тиадиазола (1,36 г, 4,6 ммоль, 1 экв.), соединения **156** (2,38 г, 5,52 ммоль, 1,2 экв.) и Pd(PPh₃)₄ (10 мг, 0,009 ммоль). Выход 50 %. ¹H ЯМР (CDCl₃, 500 МГц, δ): 8,03 (с, 1H); 7,82 (д, 1H); 7,69 (д, 1H); 2,72 (т, 2H); 1,68 (м, 2H); 1,41–1,28 (м, 10H); 0,88 (т, 3H), 0,40 (с, 9H) м. д.

Синтез соединения 18 (4,8-бис(4,5-дидецилтиофен-2-ил)бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен)

Раствор 2,3-дидецилтиофена (5 г, 13,7 ммоль) в безводном ТГФ (100 мл) помещали в трехгорлую круглодонную колбу объемом 250 мл, оснащенную септой и предварительно заполненную аргоном. Затем колбу охлаждали до –78 °С на ацетоновой бане и по каплям через септу добавляли 2,5 М раствор *n*-BuLi в гексане (5,48 мл, 13,7 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при –20 °С в течение 2 часов. Затем одной порцией добавляли бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен-4,8-дион (**17**) (1,58 г, 6,85 ммоль) и кипятили реакционную смесь при перемешивании в течение 1 часа. По окончании реакции реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и по каплям добавляли раствор SnCl₂·2H₂O (12,38 г, 54,8 ммоль) в 10 % соляной кислоте (100 мл). Далее смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. Затем реакционную смесь выливали в делительную воронку с 200 мл дистиллированной воды. Продукт экстрагировали хлороформом три раза по 200 мл. Объединенные органические слои промывали водой и сушили над безводным MgSO₄. После фильтрации и упаривания растворителя на роторном испарителе при пониженном давлении сырой продукт промывали 2-пропанолом, после высушивания использовали продукт без дополнительной очистки. Выход 80 %. ¹H ЯМР (CDCl₃, 500 МГц, δ): 7,68 (д, 2H); 7,43 (д, 2H); 7,21 (с, 2H); 2,81 (т, 4H); 2,60 (т, 4H); 1,75–1,62 (м, 8H); 1,28 (м, 56H); 0,88 (м, 12H) м. д.

Синтез соединения 19 ((4,8-бис(4,5-дидецилтиофен-2-ил)бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен-2,6-диил)бис(триметилстаннан))

Соединение **18** (2,70 г, 3,1 ммоль) и безводный ТГФ (300 мл) помещали в двугорлую колбу объемом 500 мл, оснащенную септой и предварительно заполненную аргоном. Далее в колбу вносили TMEDA (1,86 мл, 12,4 ммоль). Колбу охлаждали до –78 °С на ацетоновой бане и по каплям через септу добавляли 2,5 М раствор в гексане *n*-BuLi (3,1 мл, 7,8 ммоль). Смесь перемешивали в течение 2 часов при –20 °С. Затем добавляли раствор триметилхлорстаннына (1,55 г, 7,8 ммоль) в безводном ТГФ (5 мл) и смесь перемешивали при комнатной температуре в

течение 2 часов. Растворитель упаривали на роторном испарителе при пониженном давлении и добавляли 50 мл толуола для осаждения хлорида лития, который затем отфильтровывали на бумажном фильтре. После упаривания толуола на роторном испарителе при пониженном давлении промывали сухой продукт 2-пропанолом, после высушивания использовали продукт без дополнительной очистки. Выход 90 %. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ): 7,71 (с, 2H); 7,21 (с, 2H); 2,83 (т, 4H); 2,60 (т, 4H); 1,74–1,76 (м, 8H); 1,42–1,26 (м, 56H); 0,87 (т, 12H); 0,38 (м, 18H) м. д.

Синтез соединения 20 (4-бром-7-(4-октил-5-(триизопропилсилил)тиофен-2-ил)бензо[с][1,2,5]тиадиазол)

Соединение **20** получали по методике, описанной для соединения **4**, с использованием 4,7-дибромбензо[с][1,2,5]тиадиазола (4 г, 13,5 ммоль, 1 экв.), триизопропил(4-октил-5-(триметилстаннил)тиофен-2-ил)силан (8,35 г, 16,2 ммоль, 1,2 экв.) и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 мг, 0,009 ммоль). Выход 30 %. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц, δ): 8,18 (с, 1H); 7,76 (м, 1H); 7,68 (м, 1H); 2,71 (т, 2H); 1,76 (м, 2H); 1,52–1,30 (м, 13H); 1,18–1,17 (м, 18H); 0,90 (м, 3H) м. д.

Синтез соединения 21 (4,8-бис(5-(триизопропилсилил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен)

Соединение **21** получали по методике, описанной для соединения **18** с использованием триизопропил(тиофен-2-ил)силана (10,92 г, 45,4 ммоль), 2,5 М раствора *n*-BuLi в гексане (18,16 мл, 45,4 ммоль) и бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен-4,8-диола (4,00 г, 18,16 ммоль), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (12,38 г, 54,8 ммоль). Выход 66 %. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ): 7,68 (д, 2H); 7,61 (д, 2H); 7,49 (д, 2H); 7,44 (д, 2H); 1,46–1,43 (м, 6H); 1,23–1,20 (д, 36H) м. д.

Синтез соединения 22 (((2,6-бис(триметилстаннил)бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен-4,8-диил)бис(тиофен-5,2-диил))бис(триизопропилсилан))

Соединение **22** получали по методике, описанной для соединения **19** с использованием соединения **21** (1,98 г, 3,1 ммоль), 2,5 М раствора *n*-BuLi (3,1 мл, 7,8 ммоль), TMEDA (1,86 мл, 12,4 ммоль) и триметилхлорстаннана (1,55 г, 7,8 ммоль). Выход 68 %. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ): 7,77 (с, 2H); 7,67 (д, 2H); 7,43 (д, 2H); 1,45 (м, 6H); 1,22 (д, 36H); 0,42 (с, 18H) м. д. ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3 , δ): 145,70; 143,06; 142,23; 137,26; 135,78; 135,09; 131,36; 128,64; 122,27; 18,69; 11,89; –8,41 м. д.

Синтез соединения 25a (4-метокси-N-(4-метоксифенил)-N-фениланилин)

Раствор *пара*-броманизола **23a** (5,02 г, 26,84 ммоль) и анилина **24** (1,00 г, 10,74 ммоль) в толуоле (100 мл) помещали в трехгорлую круглодонную колбу объемом 250 мл, оснащенную обратным холодильником и предварительно заполненную аргоном. В атмосфере аргона добавляли $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0,023 г, 0,10 ммоль), X-Phos (0,256 г, 0,54 ммоль) и *трет*-бутилат калия (3,61 г, 32,21 ммоль). Смесь перемешивали при кипячении в течение 24 часов, после чего охлаждали

до комнатной температуры. Затем реакционную смесь выливали в делительную воронку с 300 мл дистиллированной воды. Продукт экстрагировали этилацетатом три раза по 150 мл. Объединенные органические слои промывали водой и сушили над безводным MgSO_4 . Растворитель удаляли упариванием при пониженном давлении. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием гексана в качестве элюента, после чего перекристаллизовывали из 2-пропанола, получая соединение **25a** с выходом 66 %. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц, δ): 7,17 (м, 2H); 7,05 (д, 4H); 6,94 (д, 2H); 6,86 (т, 2H); 6,83 (д, 4H); 3,79 (с, 6H) м. д.

Синтез соединения **25б** (4-фтор-*N*-(4-фторфенил)-*N*-фениланилин)

Соединение **25б** получали по методике, описанной для соединения **25a** с использованием пара-бромфторбензола **23б** (9,40 г, 53,69 ммоль), анилина **24** (2,00 г, 21,48 ммоль), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0,048 г, 0,20 ммоль), X-Phos (0,50 г, 1,05 ммоль) и *трет*-бутилата калия (7,23 г, 64,43 ммоль). Выход 42 %. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ): 7,24-7,20 (м, 2H); 7,04-7,01 (м, 4H); 6,99-6,93 (м, 7H) м. д.

Синтез соединения **26a** (4-бром-*N,N*-бис(4-метоксифенил)анилин)

Раствор соединения **25a** (2,13 г, 6,96 ммоль) в 50 мл хлороформа помещали в круглодонную колбу объемом 100 мл. Колбу охлаждали на водяной бане до 5 °С и порциями добавляли к реакционной смеси *N*-бромсукцинимид (NBS) (1,24 г, 6,96 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем добавляли 100 мл дистиллированной воды, органический слой отделяли и промывали насыщенным раствором NaHCO_3 и дистиллированной водой. Органический раствор сушили над MgSO_4 , фильтровали и удаляли растворитель на роторном испарителе при пониженном давлении. Выход составил 88 %. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц, δ): 7,27 (д, 2H); 7,03 (д, 4H); 6,83 (д, 4H); 6,80 (д, 2H); 3,79 (с, 6H) м. д.

Синтез соединения **26б** (4-бром-*N,N*-бис(4-фторфенил)анилин)

Соединение **26б** получали по методике, описанной для соединения **26a** с использованием соединения **25б** (1,10 г, 3,91 ммоль) и *N*-бромсукцинимид (0,70 г, 3,91 ммоль). Выход 97 %. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ): 7,30 (д, 2H); 7,05-6,95 (м, 8H); 6,85 (д, 2H) м. д.

Синтез соединения **C8-ТБТ**

4-Бром-7-(4,5-диоктилтиофен-2-ил)бензо[с][1,2,5]тиадиазол (соединение **4**, 2 г, 3,83 ммоль) и ((2,5-бис(октилокси)-1,4-фенилен)бис(тиофен-5,2-диил))бис(триметилстаннан) (соединение **7**, 1,57 г, 1,90 ммоль) растворяли в толуоле (30 мл) в трехгорлой круглодонной колбе объемом 100 мл, оснащенной обратным холодильником и предварительно заполненной аргоном. Затем в атмосфере аргона добавляли катализатор $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,023 г, 0,02 ммоль). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры.

Растворитель упаривали на роторном испарителе при пониженном давлении, сырой продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием смеси гексан/толуол (80:20) в качестве элюента. Чистое соединение **С8-ТБТ** получено с выходом 19 %. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц, δ): 8,15 (д, 2H); 7,87 (д, 4H); 7,79 (д, 2H); 7,68 (д, 2H); 7,37 (с, 2H); 4,19 (т, 4H); 2,80 (т, 4H); 2,59 (т, 4H); 2,00 (м, 4H); 1,72–1,64 (м, 12H); 1,46–1,30 (м, 56H); 0,90–0,88 (м, 18H) м. д. ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 126 МГц, δ): 152,81; 152,72; 149,63; 141,42; 140,38; 139,46; 139,30; 134,84; 129,63; 127,50; 126,44; 126,14; 125,42; 125,39; 124,91; 123,12; 112,36; 69,91; 31,92; 31,90; 31,88; 30,91; 29,60; 29,57; 29,53; 29,43; 29,37; 29,33; 29,26; 28,43; 28,10; 26,47; 22,73; 22,70; 14,12 м. д.

Синтез соединения БС8-ТБТ

4-Бром-7-(3,4,5-трис(октилокси)фенил)бензо[с][1,2,5]тиадиазол (соединение **12a**, 2,59 г, 3,83 ммоль) и ((2,5-бис(октилокси)-1,4-фенилен)бис(тиофен-5,2-диил))бис(триметилстаннан) (соединение **7**, 1,57 г, 1,90 ммоль) растворяли в толуоле (30 мл) в трехгорлой круглодонной колбе объемом 100 мл, оснащенной обратным холодильником и предварительно заполненной аргоном. Затем в атмосфере аргона добавляли катализатор $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,023 г, 0,02 ммоль). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. Растворитель упаривали на роторном испарителе, сырой продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием смеси гексан/толуол (80:20) в качестве элюента. Чистое соединение **БС8-ТБТ** получено с выходом 23 %. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц, δ): 8,18 (д, 2H); 7,95 (д, 2H); 7,73–7,70 (м, 4H); 7,39 (с, 2H); 7,20 (с, 4H); 4,20 (т, 4H); 4,10–4,04 (м, 12H); 2,03–1,98 (м, 4H); 1,89–1,79 (м, 12H); 1,68–1,62 (м, 4H); 1,51–1,30 (м, 76H); 0,91–0,85 (м, 24H) м. д. ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 126 МГц, δ): 154,07; 153,20; 152,93; 149,63; 140,57; 139,35; 138,84; 132,64; 132,26; 127,81; 127,73; 126,44; 126,40; 125,29; 123,13; 112,38; 108,11; 73,63; 69,91; 69,32; 31,95; 31,90; 31,87; 30,42; 29,61; 29,56; 29,47; 29,43; 29,36; 29,34; 26,46; 26,16; 22,73; 22,70; 14,14; 14,13 м. д.

Синтез соединения БС10-ТБТ

Соединение **12b** (1,8 г, 2,4 ммоль) и соединение **7** (0,99 г, 1,2 ммоль) растворяли в толуоле (50 мл) в трехгорлой круглодонной колбе, оснащенной обратным холодильником и предварительно заполненной аргоном. В атмосфере аргона добавляли $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,023 г, 0,02 ммоль). Смесь кипятили в течение 24 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. После упаривания растворителя на роторном испарителе при пониженном давлении сырой продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием смеси гексан/толуол (90:10) в качестве элюента. Затем дополнительную очистку проводили с использованием препаративной гель-проникающей хроматографии на колонке Phenogel (21,2 × 300 мм) с *o*-ксилолом в качестве элюента, что позволило выделить чистый продукт с выходом 19 % (0,42 г). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц, δ): 8,17 (д, 2H); 7,95 (д, 2H); 7,69 (м, 4H); 7,37 (с, 2H);

7,18 (с, 4H); 4,19 (м, 4H); 4,07 (м, 12H); 2,00 (м, 4H); 1,86–1,77 (м, 12H); 1,63 (м, 4H); 1,49–1,42 (м, 16H); 1,36–1,26 (м, 84H); 0,86 (м, 24H) м. д. ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 126 МГц, δ): 154,07; 153,20; 152,94; 149,64; 140,58; 139,35; 138,85; 132,64; 132,26; 127,81; 127,73; 126,45; 126,41; 125,30; 123,14; 112,41; 108,13; 73,63; 69,91; 69,33; 31,97; 31,93; 31,90; 30,43; 29,79; 29,72; 29,69; 29,66; 29,63; 29,56; 29,48; 29,43; 29,38; 29,35; 29,46; 26,16; 22,73; 22,71; 14,13 м. д.

Синтез соединения БС10-ТБТ-Ф

Соединение **БС10-ТБТ-Ф** получали по методике, описанной для соединения **БС10-ТБТ**, с использованием соединения **13** (1,91 г, 2,4 ммоль), соединения **7** (0,99 г, 1,2 ммоль) и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,023 г, 0,02 ммоль). Соединение **БС10-ТБТ-Ф** получено с выходом 23 % (0,53 г). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц, δ): 8,34 (д, 2H); 7,73 (д, 2H); 7,41 (с, 2H); 7,03 (с, 4H); 4,22 (т, 4H); 4,03 (м, 12H); 2,01 (м, 4H); 1,83 (м, 12H); 1,64 (м, 4H); 1,49–1,41 (м, 16H); 1,35–1,24 (м, 84H); 0,86 (м, 24H) м. д. ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 126 МГц, δ): 153,04; 150,65; 149,43; 149,16; 142,67; 139,23; 131,90; 131,03; 129,49; 125,67; 124,84; 123,13; 117,64; 117,53; 112,80; 112,70; 112,32; 109,58; 73,62; 69,97; 69,33; 31,97; 31,93; 31,88; 30,43; 29,78; 29,71; 29,67; 29,65; 29,61; 29,55; 29,46; 29,41; 29,37; 29,31; 26,47; 26,16; 26,13; 22,72; 22,69; 14,11 м. д. ^{19}F ЯМР (CDCl_3 , 470 МГц, δ): –127,76; –132,84 м. д.

Синтез соединения Si4Т-Т

Соединение **16a** (4,48 г, 7,3 ммоль) и 2,5-бис(триметилстаннил)тиофен (1,50 г, 3,65 ммоль) растворяли в толуоле (50 мл) в трехгорлой круглодонной колбе объемом 100 мл, оснащенной обратным холодильником и предварительно заполненной аргоном. В атмосфере аргона добавляли $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,023 г, 0,02 ммоль). Смесь кипятили в течение 24 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. После упаривания растворителя на роторном испарителе при пониженном давлении сырой продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием смеси гексан/толуол (90:10) в качестве элюента. Чистое соединение получено с выходом 30 %. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц, δ): 8,25 (с, 2H); 8,19 (с, 2H); 8,00 (д, 2H); 7,93 (д, 2H); 2,74 (т, 4H); 1,73 (кв, 4H); 1,45–1,28 (м, 32H); 0,93 (м, 12H) м. д. ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 126 МГц, δ): 152,69; 152,63; 151,83; 143,22; 140,59; 133,12; 131,18; 128,36; 126,38; 125,76; 125,39; 31,92; 31,88; 31,86; 29,92; 29,63; 29,34; 26,72; 26,11; 22,71; 14,14; 13,79; 13,38 м. д.

Синтез соединения Si4Т-ТБТ

Соединение **Si4Т-ТБТ** получали и очищали по методике, описанной для соединения **Si4Т-Т**, с использованием соединения **16a** (2,24 г, 3,68 ммоль), соединения **7** (1,52 г, 1,84 ммоль) и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,023 г, 0,02 ммоль). Выход соединения **Si4Т-ТБТ** составил 30 %. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц, δ): 8,19 (д, 2H); 8,17 (с, 2H); 7,91 (с, 4H); 7,71 (д, 2H); 7,39 (с, 2H); 4,21 (т, 4H); 2,73 (т, 4H); 2,02 (кв, 4H); 1,72–1,68 (м, 8H); 1,47–1,27 (м, 72H); 0,94–0,92 (м, 30H) м. д. ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 126 МГц, δ): 152,79; 152,70; 151,81; 149,64; 143,37; 140,55; 139,41; 132,75; 130,98; 127,68; 126,46;

125,93; 125,89; 125,86; 125,30; 123,13; 112,34; 69,92; 31,94; 31,92; 31,90; 31,85; 29,92; 29,71; 29,63; 29,59; 29,39; 29,34; 26,72; 26,49; 26,12; 22,74; 22,71; 14,16; 14,13; 13,78; 13,41 м. д.

Синтез соединения Si4T-БДТ-C10

Соединение **Si4T-БДТ-C10** получали и очищали по методике, описанной для соединения **Si4T-T**, с использованием соединения **16a** (2,24 г, 3,68 ммоль), соединения **19** (2,28 г, 1,84 ммоль) и Pd(PPh₃)₄ (0,023 г, 0,02 ммоль). Выход соединения **Si4T-БДТ-C10** составил 25 %. ¹H ЯМР (CDCl₃, 500 МГц, δ): 8,97 (с, 2H); 8,15 (с, 2H); 7,92 (д, 2H); 7,87 (д, 2H); 7,40 (с, 2H); 2,89 (т, 4H); 2,68 (м, 8H); 1,78 (м, 8H); 1,70–1,67 (м, 4H); 1,50–1,40 (м, 8H); 1,39–1,24 (м, 80H); 0,90–0,82 (м, 24H) м. д. ¹³C ЯМР (CDCl₃, 126 МГц, δ): 152,87; 152,65; 151,83; 143,16; 140,48; 140,12; 138,53; 138,38; 137,98; 134,92; 133,39; 131,35; 130,37; 127,40; 126,97; 125,60; 125,56; 125,28; 124,24; 31,93; 31,91; 31,87; 31,85; 31,01; 29,92; 29,79; 29,73; 29,70; 29,67; 29,61; 29,54; 29,40; 29,33; 28,43; 28,13; 26,70; 26,10; 22,69; 14,11; 13,76; 13,38 м. д.

Синтез соединения Si4T-БДТ-Si3

Соединение **Si4T-БДТ-Si3** получали и очищали по методике, описанной для соединения **Si4T-T**, с использованием соединения **16a** (2,24 г, 3,68 ммоль), соединения **22** (1,83 г, 1,84 ммоль) и Pd(PPh₃)₄ (0,023 г, 0,02 ммоль). Выход соединения **Si4T-БДТ-Si3** составил 10 %. ¹H ЯМР (CDCl₃, 500 МГц, δ): 9,12 (с, 2H); 8,12 (с, 2H); 7,89 (д, 2H); 7,85 (д, 2H); 7,81 (д, 2H); 7,50 (д, 2H); 2,68 (т, 4H); 1,67 (кв, 4H); 1,50–1,46 (м, 6H); 1,35–1,30 (м, 32H); 1,26 (д, 36H); 0,90–0,86 (м, 12H) м. д. ¹³C ЯМР (CDCl₃, 126 МГц, δ): 152,78; 152,65; 151,82; 144,89; 143,13; 140,26; 138,26; 138,23; 135,99; 135,87; 133,43; 131,35; 128,95; 127,42; 127,04; 125,51; 125,49; 125,36; 124,00; 31,92; 31,82; 29,91; 29,61; 29,33; 26,70; 26,11; 22,70; 18,83; 14,12; 13,77; 13,38; 11,98 м. д.

Синтез соединения Si3T-БДТ-Si3

Соединение **20** (2 г, 3,5 ммоль) и соединение **22** (1,75 г, 1,77 ммоль) растворяли в толуоле (30 мл) в трехгорлой круглодонной колбе объемом 100 мл, оснащенной обратным холодильником и предварительно заполненной аргоном. Затем в атмосфере аргона добавляли катализатор Pd(PPh₃)₄ (0,023 г, 0,02 ммоль). Смесь кипятили в течение 12 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. Растворитель упаривали на ротаторном испарителе при пониженном давлении, сырой продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием смеси гексан/толуол (70:30) в качестве элюента. Чистое соединение получено с выходом 27 %. ¹H ЯМР (CDCl₃, 500 МГц, δ): 9,12 (с, 2H); 8,20 (с, 2H); 7,89–7,84 (дд, 4H); 7,81 (д, 2H); 7,50 (д, 2H); 2,68 (т, 4H); 1,74 (м, 4H); 1,52–1,44 (м, 12H); 1,43–1,30 (м, 20H); 1,25 (д, 36H); 1,16 (д, 36H); 0,88 (т, 6H) м. д. ¹³C ЯМР (CDCl₃, 126 МГц, δ): 152,7; 152,63; 152,23; 144,89; 143,25; 140,26; 138,26; 138,24; 135,99; 135,87; 131,30; 130,69; 128,95; 127,40; 126,96; 125,51; 125,38; 124,00; 32,42; 31,91; 31,42; 30,08; 29,53; 29,26; 22,71; 18,96; 18,82; 14,14; 12,98; 11,98 м. д.

Синтез соединения М-ТФА-БДТ

Соединение **М-ТФА-БДТ** получали и очищали по методике, описанной для соединения **Si3T-БДТ-Si3**, с использованием соединения **26a** (1,00 г, 2,60 ммоль), соединения **22** (1,30 г, 1,30 ммоль) и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,023 г, 0,02 ммоль). Выход соединения **М-ТФА-БДТ** составил 17 %. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц, δ): 7,67 (с, 2H); 7,61 (д, 2H); 7,48 (д, 4H); 7,40 (д, 2H); 7,08 (м, 8H); 6,91 (д, 4H); 6,84 (м, 8H); 3,80 (с, 12H); 1,42 (м, 6H); 1,19 (д, 36H) м. д. ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 126 МГц, δ): 156,13; 148,88; 145,02; 144,56; 140,47; 138,33; 137,42; 135,87; 135,41; 129,04; 128,85; 128,83; 127,06; 126,82; 126,19; 125,30; 122,93; 120,10; 117,11; 114,75; 67,98; 55,50; 18,71; 11,90 м. д.

Синтез соединения Ф-ТФА-БДТ

Соединение **Ф-ТФА-БДТ** получали и очищали по методике, описанной для соединения **Si3T-БДТ-Si3**, с использованием соединения **26b** (0,54 г, 1,51 ммоль), соединения **22** (0,75 г, 0,76 ммоль) и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,012 г, 0,01 ммоль). Выход соединения **Ф-ТФА-БДТ** составил 13 %. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц, δ): 7,71 (с, 2H); 7,61 (д, 2H); 7,54 (д, 4H); 7,42 (д, 2H); 7,07 (м, 8H); 6,98 (м, 12H); 1,43 (м, 6H); 1,20 (д, 36H) м. д. ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 126 МГц, δ): 160,13; 158,19; 148,08; 144,83; 144,28; 143,34; 143,32; 138,51; 137,46; 135,91; 135,65; 128,92; 127,84; 127,33; 126,46; 126,40; 123,20; 121,96; 117,75; 116,38; 116,20; 18,70; 11,91 м. д. ^{19}F ЯМР (CDCl_3 , 470 МГц, δ): -118,82 м. д.

3 Результаты и обсуждение

В рамках наших предыдущих исследований [143] была разработана серия малых молекул на основе чередующихся тиофеновых и бензотиадиазольных блоков, молекулярная формула которых представлена на рисунке 18. Было показано, что данные соединения обладают оптимальными оптическими и электронными характеристиками, включая ширину запрещенной зоны порядка 1,9–2,0 эВ и положение уровня ВЗМО, согласованное с валентной зоной перовскитных материалов, например MAPbI_3 . Это делает их потенциально пригодными для использования в качестве дырочно-транспортных материалов в устройствах органической и гибридной электроники.

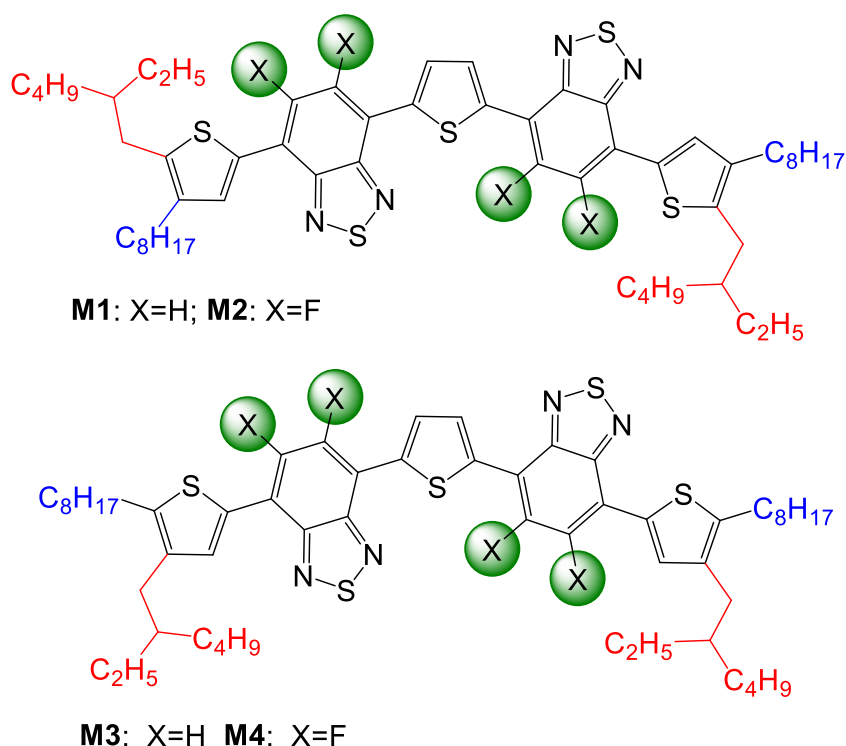


Рисунок 18 – Малые молекулы ТБТБТ типа

Особенностью указанных материалов является способность к самоупорядочению в твердом состоянии, что было продемонстрировано методами ПОМ и GIWAXS. Это открывает возможность управления микроструктурой тонких пленок с помощью термического отжига и других методов постобработки. С помощью термообработки тонких пленок были достигнуты достаточно высокие подвижности дырок на уровне $1 \times 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для соединения M2.

Вместе с тем эффективность преобразования энергии перовскитных солнечных батарей на основе малых молекул ТБТБТ типа оставалась достаточно низкой и не превышала 13 % (12,6 % для ПСБ на основе M3) [144]. Было установлено, что даже при удовлетворительных зарядово-транспортных характеристиках эффективность устройств ограничивается

неравномерностью пленок ДТМ, количеством дефектов и качеством интерфейса перовскит/органический слой.

Таким образом, полученные ранее результаты демонстрируют высокий практический потенциал малых молекул типа ТБТБТ, однако указывают на необходимость дальнейшей оптимизации их структуры для повышения характеристик ПСБ. При этом особую значимость имеет не только поиск соединений с улучшенными характеристиками, но и установление закономерностей, связывающих особенности химического строения с оптоэлектронными свойствами, характером молекулярной упаковки, морфологией пленок и эффективностью межфазного переноса заряда. В последующих подразделах подробно рассмотрены синтез, структура и физико-химические свойства новых полупроводниковых соединений, а также проанализированы взаимосвязи между химической структурой, транспортными характеристиками и эффективностью перовскитных солнечных батарей, в состав которых входят разработанные ДТМ.

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

В развитие проведенных ранее исследований материалов на основе тиюфена и бензотиадиазола была разработана новая донорно-акцепторная молекула **С8-ТБТ**, в которой исходный π -сопряженный остов модифицирован путем введения бензольного фрагмента, функционализированного алкокси-заместителями [145]. Такой подход был выбран с целью одновременного улучшения пленкообразующих и зарядово-транспортных свойств материала при сохранении оптимальных оптоэлектронных характеристик. Введение бензольного звена с алкокси-группами в центральную часть молекулы должно способствовать повышению жесткости и планарности π -системы за счет возможных внутримолекулярных взаимодействий типа $S \cdots O$ [146]. К тому же алкильные фрагменты C_8H_{17} обеспечивают повышенную гидрофобность материала [147], что может положительно сказываться на стабильности фотоактивного слоя. В совокупности такие структурные изменения предполагают снижение морфологических ограничений, выявленных для молекул типа ТБТБТ, и повышение потенциала **С8-ТБТ** в качестве эффективного и стабильного дырочно-транспортного материала в перовскитных солнечных батареях. Синтез молекулы **С8-ТБТ** был осуществлен по схеме, представленной на рисунке 19.

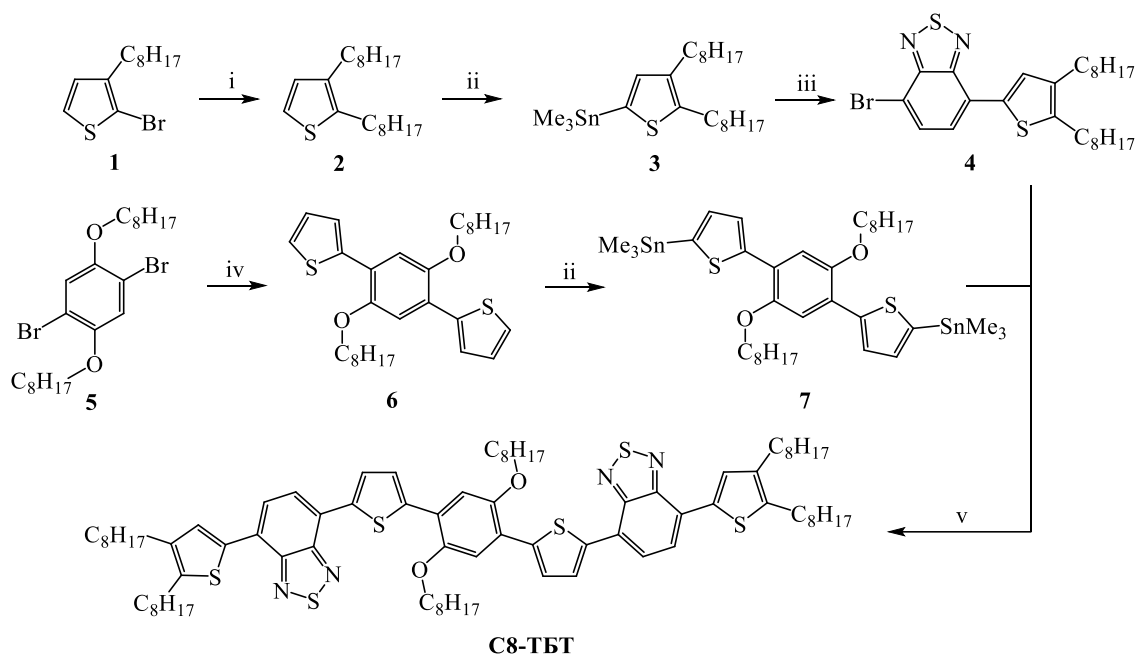


Рисунок 19 – Схема синтеза малой молекулы **C8-ТБТ**. Условия: i – $\text{MgBrC}_8\text{H}_{17}$, ТГФ, Ni(dppp)Cl_2 ; ii – $n\text{-BuLi}$, -78°C , ТГФ, Me_3SnCl ; iii – 4,7-дибромбензо[с][1,2,5]тиадиазол, $\text{Pd(PPh}_3)_4$, толуол, 110°C ; iv – трибутил(тиофен-2-ил)станнан, $\text{Pd(PPh}_3)_4$, толуол, 110°C ; v – $\text{Pd(PPh}_3)_4$, толуол, 110°C .

На первой стадии было получено соединение **2** в результате реакции кросс-сочетания Кумада между 2-бром-3-октилтиофеном и октилмагний бромидом в присутствии никелевого катализатора. Далее полученный 2,3-диоктилтиофен подвергали литированию с использованием n -бутиллития с последующей обработкой триметилхлорстаннаном, что приводило к образованию соединения **3**. На следующей стадии проводили реакцию кросс-сочетания Стилле между соединением **3** и 4,7-дибромбензо[с][1,2,5]тиадиазолом, в результате чего образовывалось соединение **4**. По реакции Стилле также было синтезировано соединение **6** из 1,4-дибром-2,5-диоктилокси-бензола и трибутил(тиофен-2-ил)станнана. Далее соединение **6** подвергали литированию и обработке SnMe_3Cl с получением производного **7**. На заключительной стадии проводили реакцию кросс-сочетания между соединениями **4** и **7**, приводящую к образованию целевого продукта **C8-ТБТ**. Строение полученных соединений подтверждено с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C (Рисунок 20). Чистота целевого соединения была определена методом ВЭЖХ и составила 97 %, хроматограмма представлена на рисунке 21.

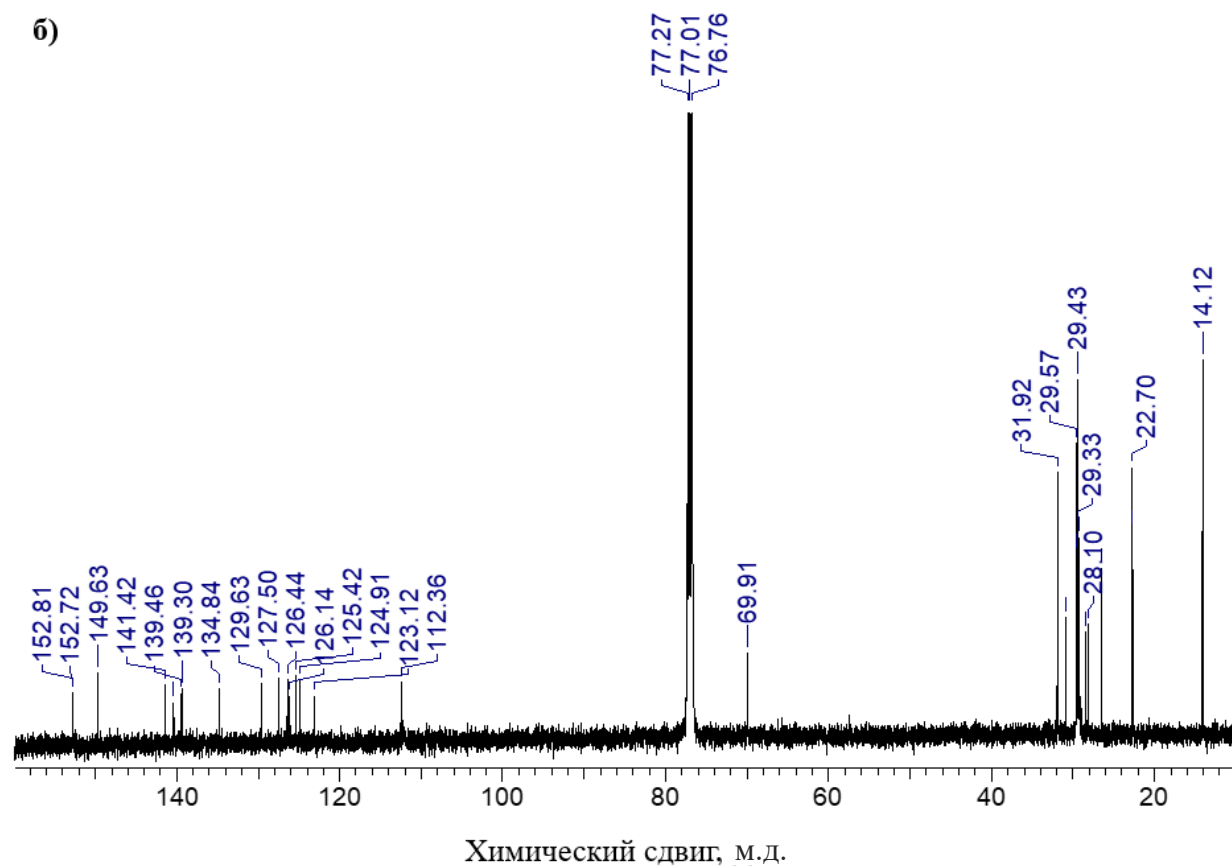
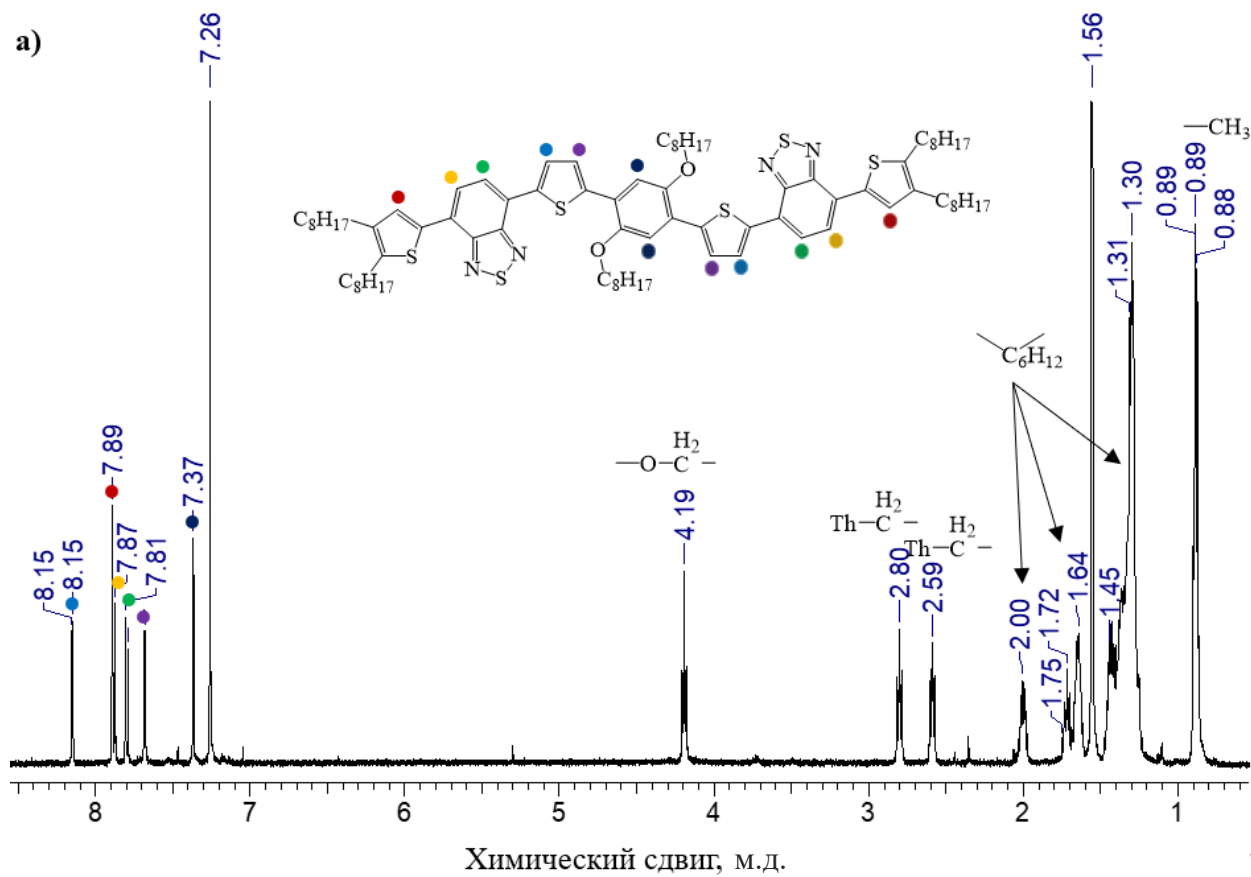


Рисунок 20 – ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР-спектры соединения **С8-ТБТ**

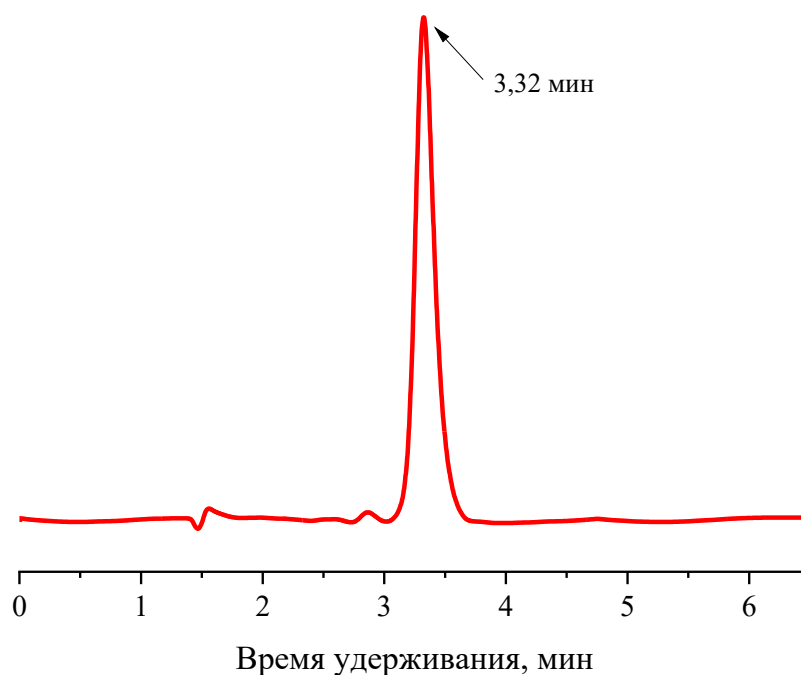


Рисунок 21 – ВЭЖХ соединения **C8-ТБТ**. Условия: элюент – ацетонитрил:толуол (1:1); скорость потока – 1 мл/мин; температура – 40 °С; колонка – Phenomenex Luna C18, 5 мкм (4,6 × 150 мм), длина волны детектирования – 290 нм.

Для оценки применимости соединения **C8-ТБТ** в качестве дырочно-транспортного материала были исследованы его оптические и электрохимические свойства методами УФ-видимой спектроскопии и циклической вольтамперометрии соответственно (рисунок 22).

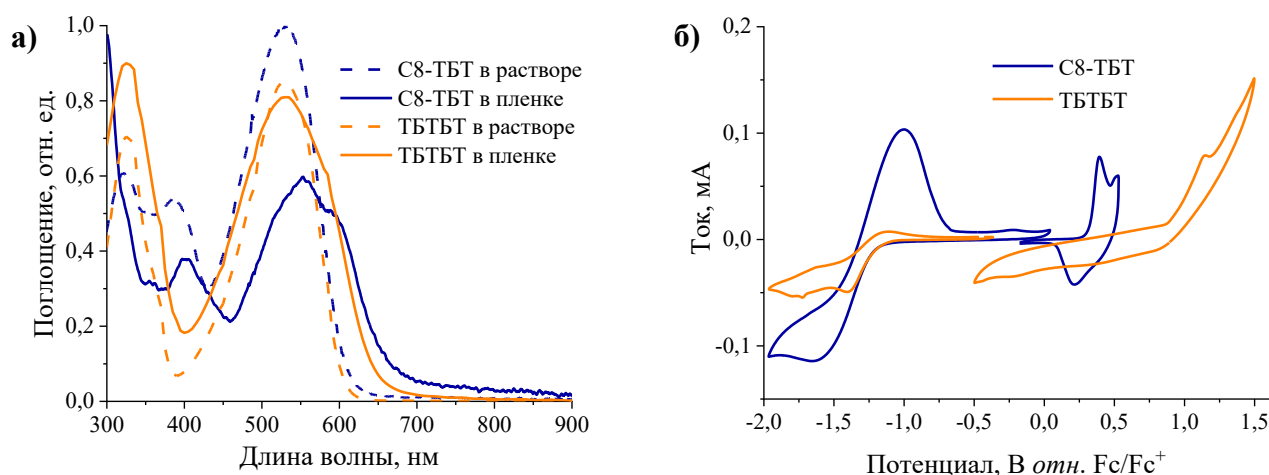


Рисунок 22 – Спектры поглощения в растворе и пленке (а) и циклические вольтамперограммы (б) для молекул **C8-ТБТ** и **ТБТБТ**

На спектре поглощения раствора **C8-ТБТ** наблюдаются интенсивные полосы поглощения в областях от 300 до 400 нм и от 450 до 600 нм, характерные для π - π^* -переходов и внутримолекулярного переноса заряда в донорно-акцепторных системах [148,149]. По

сравнению с **ТБТБТ-МЗ** наблюдается батохромный сдвиг максимума длинноволновой полосы поглощения на 20 нм (Таблица 6) и появляется новая полоса поглощения с максимумом на 400 нм. В тонких пленках **С8-ТБТ** спектр поглощения дополнительно уширяется и смещается в длинноволновую область, что указывает на усиление межмолекулярных взаимодействий и более выраженную надмолекулярную организацию в твердом состоянии [150]. Оптическая ширина запрещенной зоны, оцененная по краю поглощения, составляет 1,87 эВ для **С8-ТБТ**, что меньше по сравнению с **ТБТБТ-МЗ** (1,93 эВ).

Таблица 6 – Оптикоэлектронные свойства молекулы **С8-ТБТ** в сравнении с **ТБТБТ-МЗ**

ДТМ	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{р-р}} / \lambda_{\text{макс}}^{\text{пл}} / \lambda_{\text{край}}^{\text{пл}}$, нм	$E_g^{\text{опт}}$, эВ	$E_{\text{окс}}^{\text{нач}}$, В <i>отн.</i> Fc/Fc ⁺	$E_{\text{вос}}^{\text{нач}}$, В <i>отн.</i> Fc/Fc ⁺	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ
ТБТБТ-МЗ	529/533/644	1,93	0,84	-1,18	-5,64	-3,62
С8-ТБТ	530/553/666	1,87	0,31	-1,22	-5,11	-3,58

Уровни граничных орбиталей были оценены по потенциалам окисления и восстановления, определенным из начала первой волны соответствующих процессов относительно стандарта ферроцен/ферроцений. Уровень ВЗМО был рассчитан как $\text{ВЗМО} = -e(E_{\text{окс}}^{\text{нач}} + 4,8)$ эВ, а уровень НСМО как $\text{НСМО} = -e(E_{\text{вос}}^{\text{нач}} + 4,8)$ эВ, где -4,8 эВ – это потенциал окисления ферроцена относительно вакуума [135]. Для **С8-ТБТ** уровень ВЗМО составляет -5,11 эВ, что значительно выше положения уровня ВЗМО **ТБТБТ-МЗ** (-5,64 эВ), тогда как энергия уровня НСМО изменяется незначительно. Такое смещение ВЗМО связано с электронодонорным эффектом алкокси-заместителей и расширением π -сопряженной системы, что приводит к повышению электронной плотности на донорных фрагментах молекулы [151].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение длины сопряженной системы посредством введения бензольного звена с алкокси-заместителями действительно отражается на оптических и электронных характеристиках малой молекулы, в первую очередь влияя на уровень ВЗМО. Несмотря на несколько завышенное положение ВЗМО относительно валентной зоны перовскита MAPbI_3 (-5,4 эВ) [152], полученные свойства указывают на возможность использования **С8-ТБТ** в качестве дырочно-транспортного материала в перовскитных солнечных батареях.

Термические свойства молекулы **С8-ТБТ** были исследованы методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). По данным ТГА **С8-ТБТ** характеризуется высокой термической стабильностью. Начало термического разложения, соответствующее 5%-ной потере массы образца, наблюдается при температуре около 400 °С, что превышает соответствующее значение для образца молекулы

ТБТБТ-МЗ, для которой потеря 5 % массы достигается при 356 °С (Рисунок 23а). Повышенная термостабильность **С8-ТБТ** может быть связана с более жестким π -сопряженным остовом. Данное значение температуры разложения существенно превышает рабочие температуры перовскитных солнечных батарей [153], что указывает на достаточную термостабильность разработанного соединения для применения в тонкопленочных устройствах.

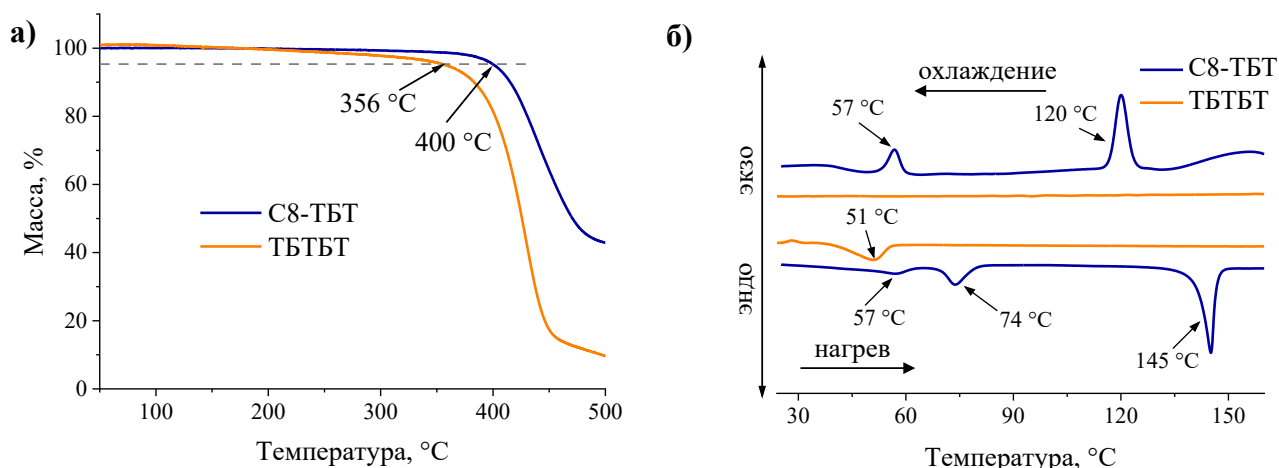


Рисунок 23 – ТГА (а) и ДСК (б) термограммы для **С8-ТБТ** и **ТБТБТ**

Анализ ДСК-кривых (Рисунок 23б) **С8-ТБТ** выявил более сложное термическое поведение соединения по сравнению с **ТБТБТ**. При нагреве наблюдаются три эндотермических сигнала с максимумами при 57, 74 и 145 °С, что указывает на наличие нескольких фазовых переходов. Эндотермические эффекты при 57 и 74 °С, вероятно, связаны с последовательными перестройками кристаллической структуры, включая переходы между различными упорядоченными или жидкокристаллическими состояниями [154,155]. Эндотермический пик при 145 °С может быть отнесен к плавлению кристаллической фазы. При охлаждении фиксируются два экзотермических сигнала, подтверждающие наличие промежуточных упорядоченных состояний.

Наличие нескольких термически индуцированных фазовых переходов **С8-ТБТ** указывает на возможность оптимизации микроструктуры пленок путем подбора температуры отжига, что потенциально может способствовать улучшению зарядово-транспортных характеристик и повышению параметров перовскитных солнечных батарей.

Для более глубокого понимания организации молекулы в пленке были проведены исследования методом GIWAXS (рисунок 24).

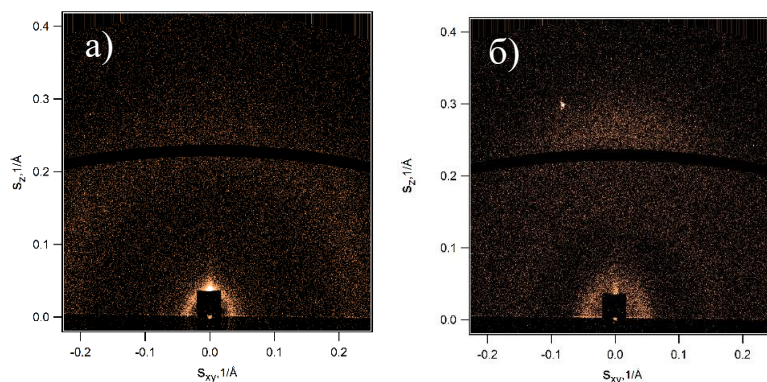


Рисунок 24 – Дифрактограммы GIWAXS для **C8-ТБТ** до термической обработки (а) и после (б)

Термическая обработка осуществлялась при температуре 150 °С, превышающей температуру эндотермического перехода, зафиксированного по данным ДСК. Из результатов видно, что прогрев не приводит к существенным изменениям в структуре пленок. Как в исходном состоянии, так и после термообработки дифракционные картины характеризуются преимущественно диффузным рассеянием без формирования узких и интенсивных рефлексов, что указывает на отсутствие развитой кристаллической фазы. Распределение интенсивности в пространстве векторов рассеяния остается близким к изотропному, без выраженной предпочтительной ориентации π -сопряженных остовов относительно подложки. Наблюдаемая структура может быть охарактеризована как слабо упорядоченная или поликристаллическая с малым размером доменов, причем термообработка при 150 °С не приводит к заметному росту степени упорядоченности или усилению π - π -стекинга.

Подвижность дырок в пленках **C8-ТБТ** была измерена методом тока, ограниченного пространственным зарядом, в устройствах конфигурации ITO/PEDOT:PSS/**C8-ТБТ**/MoO_x/Ag. Для исходных пленок подвижность дырок составила $9,85 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, тогда как после термической обработки при 150 °С наблюдалось незначительное снижение подвижности до $5,70 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Отсутствие роста подвижности после прогрева хорошо согласуется с результатами GIWAXS, указывающими на неизменность молекулярной организации пленки. Незначительное снижение подвижности может быть связано с локальными морфологическими перестройками или увеличением числа междоменных границ, которые не сопровождаются формированием более благоприятной ориентации для вертикального переноса заряда.

Для оценки практического потенциала синтезированной малой молекулы были изготовлены перовскитные солнечные батареи n-i-p типа с конфигурацией ITO/SnO₂:PCBA/MAPbI₃/**C8-ТБТ**/MoO_x/Ag. В качестве фотоактивного материала использовался MAPbI₃, характеризующийся относительно простым составом и хорошо отработанными методиками получения пленок. Его использование уменьшает число факторов, влияющих на характеристики устройств, и позволяет корректно сопоставлять эффективность разработанных

ДТМ с результатами для большого числа ранее исследованных материалов. Вольтамперные характеристики ПСБ приведены в Таблице 7. Для устройств на основе **С8-ТБТ** средняя эффективность преобразования энергии составила 13,4 %, при максимальном значении 14,9 %, что несколько превышает показатели, полученные ранее для молекулы **ТБТБТ** в аналогичной архитектуре устройств. Улучшение эффективности обусловлено главным образом умеренным ростом плотности тока короткого замыкания и фактора заполнения, что указывает на частичное улучшение процессов переноса и извлечения дырок на интерфейсе перовскит/ДТМ.

Таблица 7 – Вольтамперные характеристики ПСБ на основе **С8-ТБТ**

ДТМ	V_{oc} , мВ	J_{sc} , $mA \cdot cm^{-2}$	FF, %	КПД, %
РТАА	1010 ^a (980 ± 15) ^b	24,3 (23,7 ± 0,6)	72 (70 ± 2)	17,2 (16,8 ± 0,4)
ТБТБТ-МЗ	1020 (1020 ± 10)	22,9 (20,9 ± 0,8)	55 (50 ± 3)	12,6 (10,7 ± 0,9)
С8-ТБТ	980 (963 ± 17)	22,2 (21,8 ± 0,4)	69 (64 ± 5)	14,9 (13,4 ± 1,5)

^aмаксимальное значение; ^bсреднее значение для серии из 16 устройств.

Вместе с тем эффективность устройств с **С8-ТБТ** остается существенно ниже по сравнению с референсными ПСБ на основе полимера **РТАА**, для которых максимальное значение составляет 17,2 %. Основной вклад в снижение КПД вносят фактор заполнения и пониженное значение напряжения холостого хода для **С8-ТБТ**, что указывает на сохраняющиеся энергетические потери, связанные с неоптимальной морфологией органического слоя. Эти результаты согласуются с данными GIWAXS и измерений подвижности, свидетельствующими о том, что, несмотря на улучшение морфологии пленки **С8-ТБТ** по сравнению с **ТБТБТ**, она все еще остается неоптимальной для вертикального транспорта носителей заряда.

Таким образом, использование **С8-ТБТ** в качестве дырочно-транспортного материала приводит к умеренному улучшению эффективности ПСБ по сравнению с **ТБТБТ**, однако остается недостаточным для достижения характеристик, сопоставимых с высокоэффективным полимерным ДТМ – **РТАА**. Полученные результаты подчеркивают необходимость дальнейшей оптимизации структуры малых молекул, направленной на повышение подвижности дырок и улучшение морфологии пленок в составе перовскитных солнечных батарей.

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

Замена центрального тиюфена на 1,4-ди(тиофен-2-ил)бензол в малой молекуле на основе тиюфена и бензотиадиазола привела к повышению характеристик ПСБ с 12,6 % до 14,9 % при

использовании разработанного материала в качестве ДТМ, однако невысокие зарядово-транспортные характеристики, определяемые неоптимальной морфологией тонких пленок, ограничивают характеристики солнечных батарей. Следующим шагом в структурной модификации молекулы стала замена концевых тиафеновых блоков на бензол с триалкоксифенильными заместителями с целью увеличения количества гибких алифатических групп. Такой подход должен изменить межмолекулярные взаимодействия, повлиять на мезоморфные свойства соединений и тем самым послужить дополнительным инструментом управления морфологией соединений и их пленкообразующими свойствами в целом.

В рамках данной серии были синтезированы и исследованы две малые молекулы, обозначенные как **БС8-ТБТ** и **БС10-ТБТ**, различающиеся длиной алкоксильных цепей на крайних бензольных фрагментах (октилокси- и децилокси-заместители, соответственно). Вариация длины заместителей позволяет проанализировать влияние стерических и конформационных факторов на оптоэлектронные, термические и зарядово-транспортные свойства материалов [145,156].

Синтез молекул **БС8-ТБТ** и **БС10-ТБТ** представлен на рисунке 25. Данные соединения были получены аналогично **С8-ТБТ**, по реакции кросс-сочетания Стилле из соединения **7** и, полученных по реакции кросс-сочетания Сузуки, соединений **12a** и **12б**, соответственно.

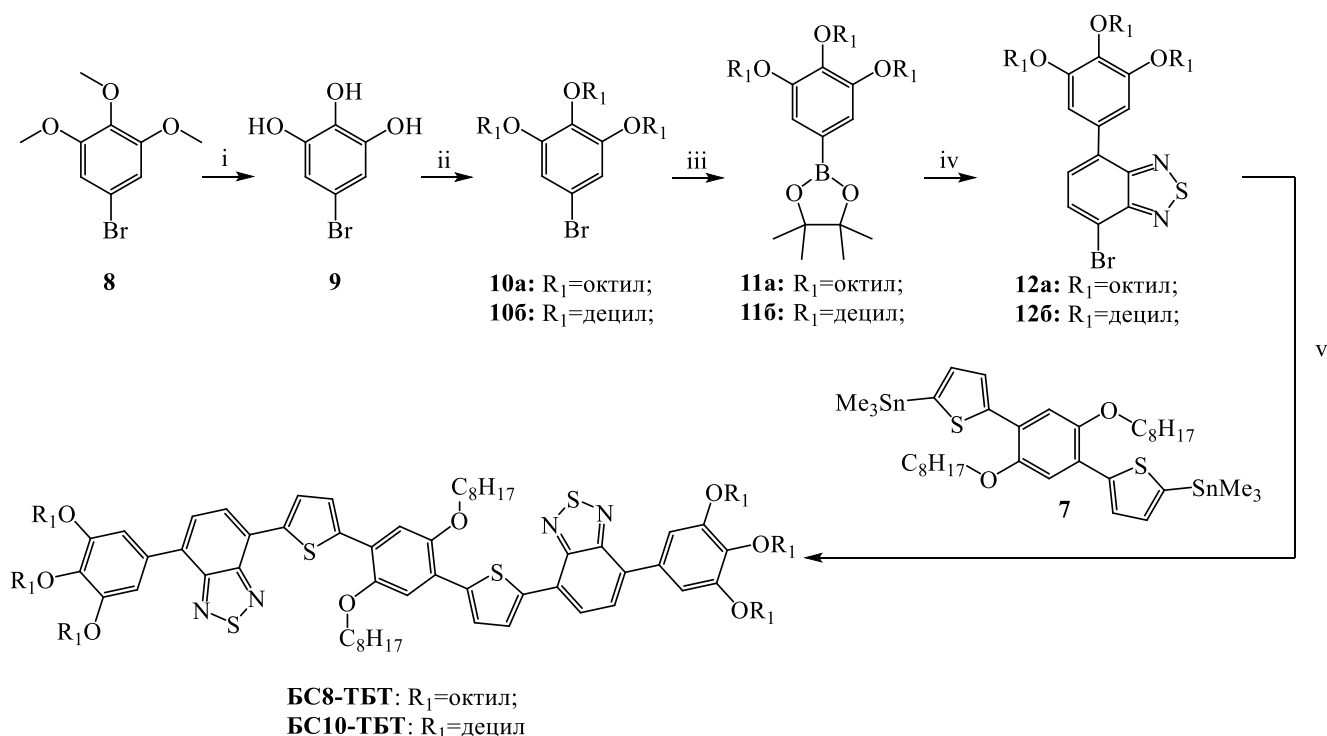


Рисунок 25 – Синтез малых молекул **БС8-ТБТ** и **БС10-ТБТ**. Условия: i – VBr_3 , CH_2Cl_2 , -78°C ;

ii – *n*-децил бромид или *n*-октил бромид, K_2CO_3 , ДМФА; iii – *n*-BuLi, ТГФ, -78°C , 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан; iv – 4,7-дибромбензо[с][1,2,5]тиадиазол, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, толуол, 110°C ; v – $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, толуол, 110°C .

Оптические свойства молекул **БС8-ТБТ** и **БС10-ТБТ** существенно не отличаются от ранее рассмотренной молекулы **С8-ТБТ** (Рисунок 26), что свидетельствует о сохранении эффективного π -сопряжения и доминирующем влиянии центральной триады тиюфен–бензол–тиофен на электронные свойства. По сравнению с **С8-ТБТ** в спектрах поглощения пленок наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы и увеличение оптической ширины запрещенной зоны до $\sim 2,0$ эВ, что может быть связано с изменением межмолекулярного взаимодействия в твердом состоянии из-за изменения геометрии малых молекул. Результаты квантово-химических расчетов (Рисунок Б1а, Приложение Б) указывают на изменение угла между бензотиадиазольным звеном и периферийным фрагментом: 2° для тиюфена в **С8-ТБТ** и 33° для фенила в **БС8-ТБТ**. Кроме того, 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 [157]. При этом форма спектральных полос и их положение остаются типичными для донорно-акцепторных систем данного класса.

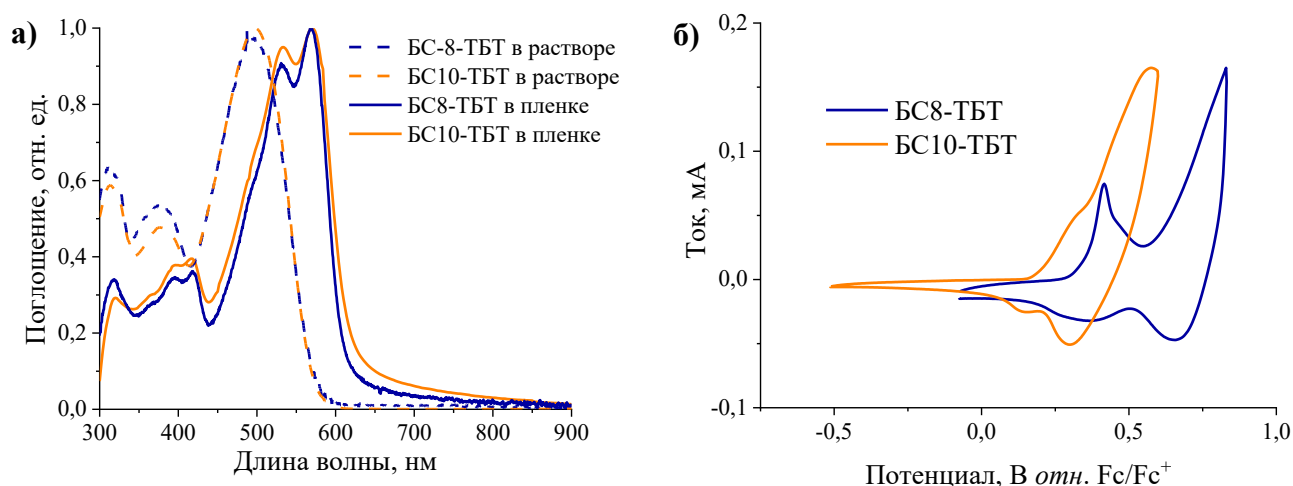


Рисунок 26 – Спектры поглощения в растворе и пленке (а) и циклические вольтамперограммы (б) для молекул **БС8-ТБТ** и **БС10-ТБТ**

Из результатов циклической вольтамперометрии (рисунок 26б) видно, что замена периферийных фрагментов не приводит к существенным изменениям электронных характеристик, в частности положения уровня ВЗМО. При этом несколько больший эффект вносит увеличение длины боковых цепей: уровень ВЗМО **БС10-ТБТ** на 0,15 эВ выше, чем у **БС8-ТБТ** (Таблица 8). Такое повышение уровня ВЗМО при увеличении длины алкоксильных цепей, вероятно, связано не столько с изменением электронного строения молекулы, сколько с различиями в межмолекулярной упаковке в твердом состоянии, которые могут влиять на положение электрохимически определяемых энергетических уровней [158].

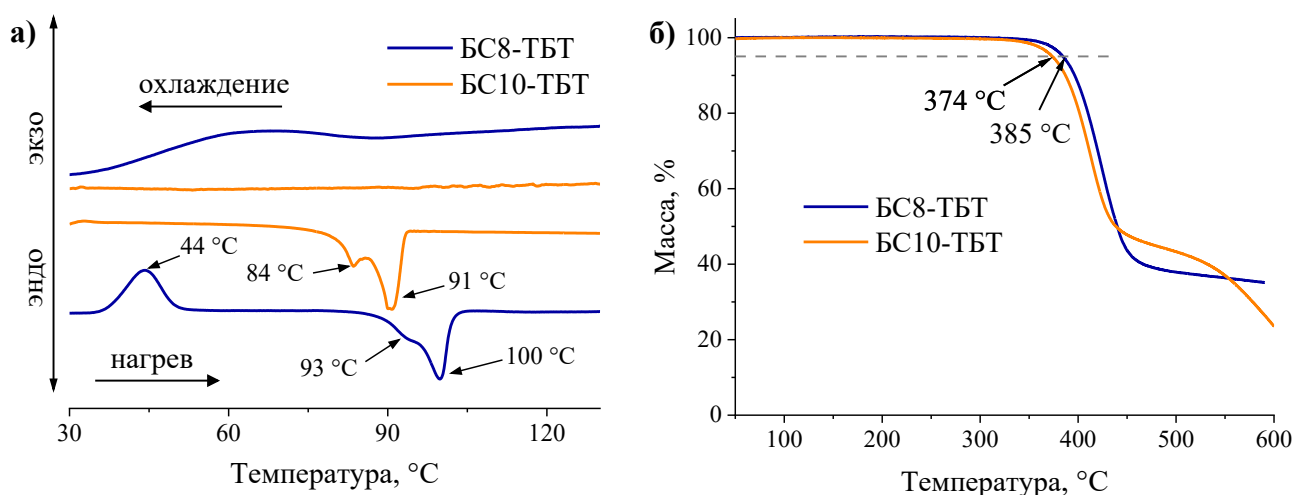
Таблица 8 – Оптоэлектронные свойства молекул **BC8-ТБТ** и **BC10-ТБТ**

ДТМ	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{p-p}} / \lambda_{\text{макс}}^{\text{пл}} / \lambda_{\text{край}}^{\text{пл}}, \text{ нм}$	$E_g^{\text{опт}}, \text{ эВ}$	$E_{\text{окс}}^{\text{нач}}, \text{ В отн. Fc/Fc}^+$	ВЗМО, эВ	НСМО*, эВ
BC8-ТБТ	498/570/611	2,03	0,34	–5,14	–3,11
BC10-ТБТ	497/570/617	2,01	0,19	–4,99	–2,99

*НСМО рассчитана как $\text{НСМО} = (\text{ВЗМО} + E_g^{\text{опт}})$

Соединения **BC8-ТБТ** и **BC10-ТБТ**, аналогично **C8-ТБТ**, демонстрируют сложное термическое поведение, однако в ином температурном диапазоне (Рисунок 27а). При нагреве для обеих молекул наблюдается двойной эндотермический пик в диапазоне от 80 до 100 °С, что указывает на наличие последовательных фазовых переходов, связанных с перестройкой молекулярной упаковки и последующим разрушением более упорядоченных доменов. Такая особенность термического поведения согласуется с наличием конкурирующих типов упаковки, обусловленных наличием объемных триалкоксифенильных концевых фрагментов.

Дополнительно для молекулы **BC8-ТБТ** фиксируется экзотермический пик при 44 °С, отсутствующий в случае **BC10-ТБТ**. Появление данного низкотемпературного перехода может быть связано с локальной конформационной перестройкой алкоксильных цепей или релаксацией слабо упорядоченных доменов, стабилизируемых более короткими октилокси-заместителями. При увеличении длины боковых цепей до децилокси-групп возрастает их гибкость и энтропийный вклад, что приводит к сглаживанию подобных локальных переходов и отсутствию соответствующего сигнала. Таким образом, лишь незначительное изменение длины алкоксильных цепей оказывает заметное влияние на термическое поведение системы, не затрагивая при этом ее термостабильность, которая остается высокой (Рисунок 27б).

Рисунок 27 – ДСК (а) и ТГА (б) термограммы для **BC8-ТБТ** и **BC10-ТБТ**

С целью визуализации особенностей самоорганизации и текстуры тонких пленок исследуемых материалов были проведены исследования с помощью поляризационной

оптической микроскопии (Рисунок 28). Полученные изображения позволяют качественно оценить характер молекулярного порядка и однородность текстуры органической пленки. Для пленки **БС8-ТБТ** характерна выраженная неоднородная микроструктура с доменами преимущественно округлой или неправильной формы, распределенными по поверхности неравномерно и отличающимися по интенсивности интерференционных цветов, что указывает на различную ориентацию молекул в пределах отдельных областей. Отсутствие крупных, четко очерченных кристаллитов свидетельствует о формировании мелкодоменной, частично упорядоченной структуры.

В случае **БС10-ТБТ** морфология пленки заметно отличается. По сравнению с **БС8-ТБТ** наблюдается более однородная интерференционная картина с пониженным контрастом между отдельными областями и более равномерным распределением анизотропных доменов по поверхности. Размеры доменов в пленке **БС10-ТБТ**, как правило, меньше и более однородны, а выраженные локальные текстурные неоднородности подавлены. При этом термическая обработка при 110 °С в обоих случаях приводит к формированию крупных радиально организованных доменов с выраженной текстурой, что указывает на термически индуцированную кристаллизацию и усиление дальнего молекулярного порядка.

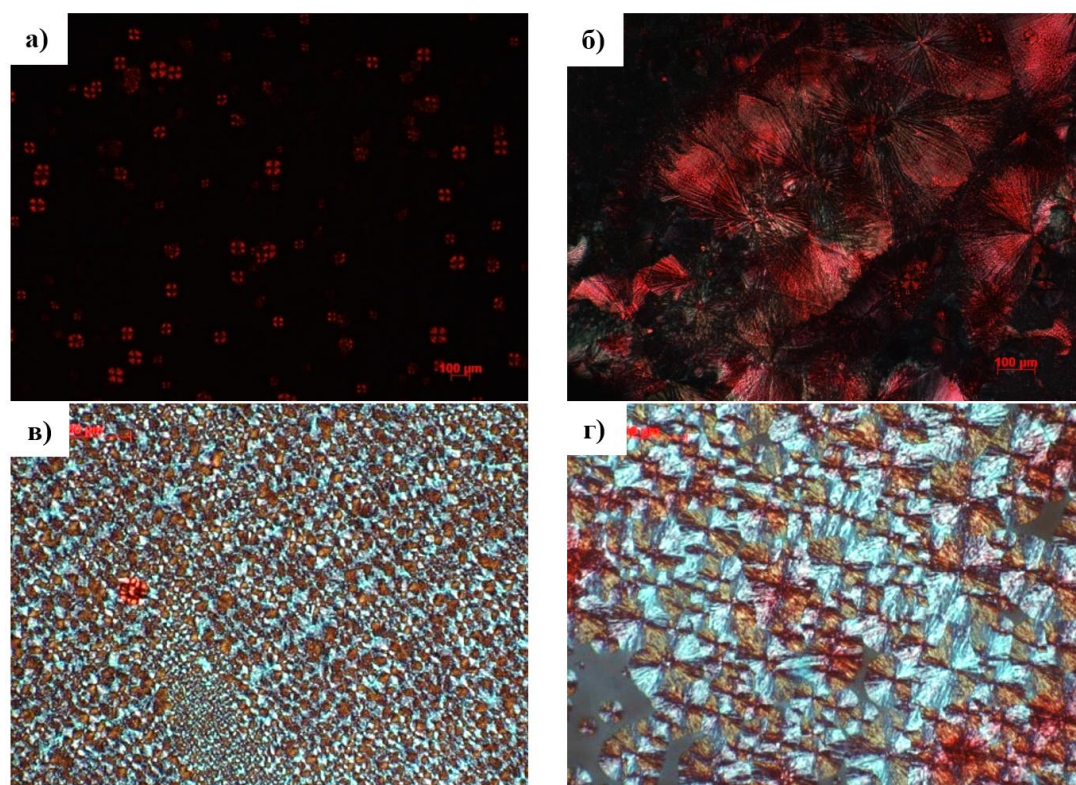


Рисунок 28 – Изображения ПОМ для пленок **БС8-ТБТ** и **БС10-ТБТ** в изначальном состоянии (а,в) и после термической обработки (б, г)

Дифракционные картины GIWAXS для пленок **БС8-ТБТ** и **БС10-ТБТ** свидетельствуют о различном характере их молекулярной организации и различной чувствительности к термической обработке. Для пленки **БС8-ТБТ** рефлексы наблюдаются в исходном состоянии, что указывает на наличие упорядоченной структуры в пленке (Рисунок 29а). После термической обработки положения рефлексов практически не изменяются, то есть прогрев не приводит к смене типа молекулярной упаковки (Рисунок 29б). По данным индексации сигналов элементарная ячейка может быть описана параметрами $a = 13,2 \text{ \AA}$, $b = 17,3 \text{ \AA}$, $c = 23,8 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 53^\circ$. Ориентация ячейки такова, что вектор c направлен перпендикулярно поверхности пленки. Сопоставление длины полностью вытянутой молекулы с параметром c указывает на наклон молекул в пленке, что, вероятно, обусловлено наличием гибких алкильных заместителей. Такой наклон, в свою очередь, может способствовать ориентации π - π -взаимодействий в направлении, перпендикулярном направлению наклона молекул. В отличие от этого, для пленки **БС10-ТБТ** в исходном состоянии на дифрактограмме наблюдаются широкие гало в области около $4,1 \text{ \AA}$ и слабоориентированные рефлексы (Рисунок 29в), что указывает на ограниченный молекулярный порядок и, вероятно, связано с формированием слоистой жидкокристаллической структуры с малыми доменами. После термической обработки происходит формирование более организованной кристаллической фазы, которая может быть описана орторомбической элементарной ячейкой с параметрами $a = 4,8 \text{ \AA}$, $b = 12,5 \text{ \AA}$, $c = 30,3 \text{ \AA}$. Появление интенсивных рефлексов с межплоскостным расстоянием около $3,9 \text{ \AA}$ свидетельствует о формировании регулярного π - π -стекинга с ориентацией молекул перпендикулярно подложке. Таким образом, если для **БС8-ТБТ** термическая обработка не приводит к принципиальной перестройке уже сформированной упаковки, то для **БС10-ТБТ** прогрев сопровождается выраженным ростом структурного порядка и формированием более совершенной кристаллической фазы.

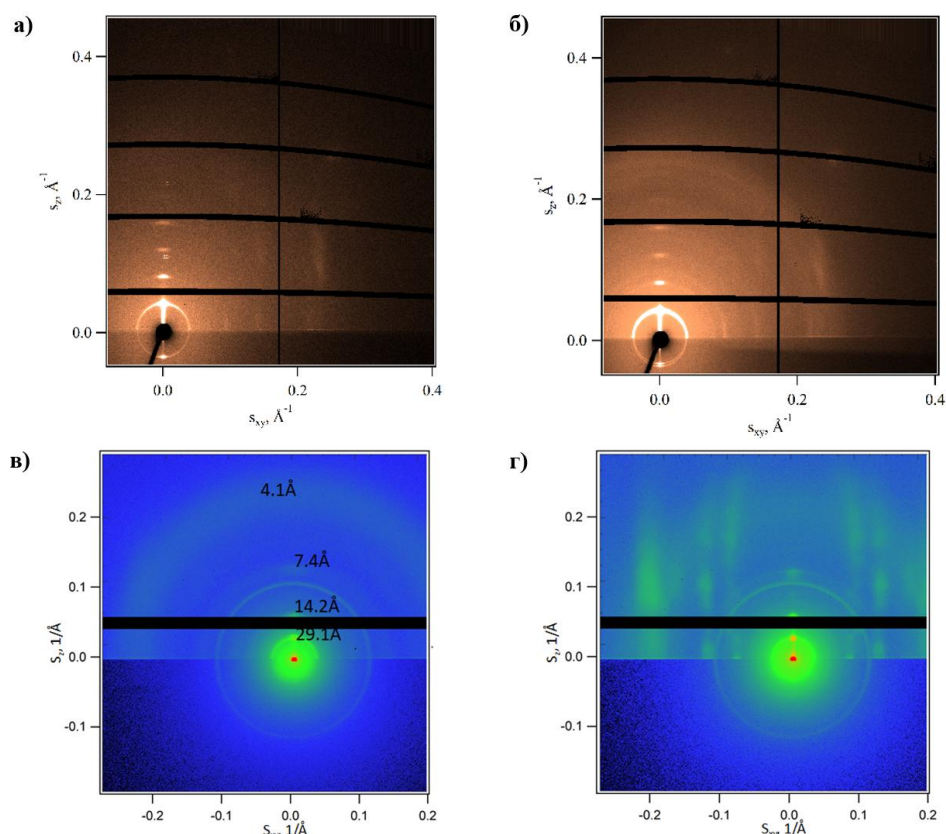


Рисунок 29 – Дифрактограммы GIWAXS для пленок **BC8-ТБТ** (а, б) и **BC10-ТБТ** (в,г) в изначальном состоянии (а,в) и после термической обработки (б, г)

Результаты измерения подвижности дырок, приведенные в Таблице 9, показывают, что исследуемые материалы существенно различаются как по значениям μ_h в исходном состоянии, так и по эффекту, наблюдаемому при термической обработке. Для **BC8-ТБТ** в исходном состоянии подвижность дырок составляет $2,01 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а после прогрева возрастает до $5,24 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, то есть в 2,6 раза. Такое увеличение согласуется с данными структурных исследований и свидетельствует о том, что термическая обработка способствует формированию более благоприятной для переноса заряда морфологии.

В случае **BC10-ТБТ** исходное значение подвижности значительно выше и составляет $7,76 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что почти на порядок превышает аналогичный параметр для **BC8-ТБТ**. После прогрева подвижность практически не изменяется и составляет $7,31 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. По-видимому, отсутствие выраженного повышения характеристик при термической обработке пленки несмотря на образование кристаллической структуры, связано с неподходящей ориентацией молекул перпендикулярно подложке, ограничивающей транспорт заряда в вертикальном направлении, как это происходит в диоде. Таким образом, **BC10-ТБТ** характеризуется более высокой собственной подвижностью, тогда как для **BC8-ТБТ** термическая обработка является важным фактором повышения транспортных характеристик.

Таблица 9 – Подвижность дырок **БС8-ТБТ** и **БС10-ТБТ**

ДТМ	$\mu_h^{25^\circ\text{C}}, \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$\mu_h^{\text{пр}}, \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$\mu_h^{\text{пр}}/\mu_h^{25^\circ\text{C}}$
БС8-ТБТ	$2,01\times 10^{-5}$	$5,24\times 10^{-5}$	2,61
БС10-ТБТ	$7,76\times 10^{-4}$	$7,31\times 10^{-4}$	0,95

Вольтамперные характеристики n-i-p перовскитных солнечных батарей с молекулами **БС8-ТБТ** и **БС10-ТБТ** в качестве дырочно-транспортных материалов приведены в Таблице 10. Для устройств на основе **БС8-ТБТ** достигнута максимальная эффективность преобразования энергии 11,1 %, тогда как для **БС10-ТБТ** эффективность возрастает до 12,1 %. Увеличение КПД при переходе от **БС8-ТБТ** к **БС10-ТБТ** обусловлено главным образом ростом фактора заполнения, что согласуется с более однородной морфологией органического слоя, выявленной методами ПОМ и GIWAXS. Данная конфигурация устройства не позволяет оценить эффект термической обработки ДТМ, так как данный слой наносится на перовскит, который может разлагаться под действием высоких температур, что не позволяет провести отжиг пленки ДТМ.

Таблица 10 – Вольтамперные характеристики ПСБ на основе **БС8-ТБТ** и **БС10-ТБТ**

ДТМ	V_{OC}, mV	$J_{\text{SC}}, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF, %	КПД, %
БС8-ТБТ	980 (930 ± 50)	21,3 (21,2 ± 0,1)	53,2 (52,3 ± 0,9)	11,1 (10,3 ± 0,8)
БС10-ТБТ	990 (970 ± 20)	19,7 (19,0 ± 0,7)	62,0 (59,0 ± 3,0)	12,1 (11,0 ± 1,1)

Вместе с тем эффективность устройств на основе обеих молекул остается ниже по сравнению с ранее рассмотренной молекулой **С8-ТБТ**. Основной вклад в низкий КПД вносит невысокая плотность тока короткого замыкания и пониженные значения фактора заполнения, что указывает на ограничения, связанные с переносом и извлечением дырок. Несмотря на сохранение благоприятного положения уровня ВЗМО, введение объемных триалкоксифенильных концевых фрагментов приводит к экранированию π -сопряженного остова и ослаблению межмолекулярных π - π -взаимодействий, что затрудняет формирование эффективных путей для вертикального транспорта заряда.

Таким образом, введение триалкоксифенильных концевых заместителей в молекулу с центральной триадой тиофен-бензол-тиофен приводит к заметной перестройке молекулярной упаковки и повышению морфологической однородности пленок, однако такие изменения не привели к улучшению электрических характеристик перовскитных солнечных батарей по сравнению с молекулой **С8-ТБТ**.

3.3 Исследование влияния атомов фтора в структуре малых молекул на основе тиофена, бензотиадиазола и бензола

Результаты, полученные при исследовании малых молекул **С8-ТБТ**, **БС8-ТБТ** и **БС10-ТБТ**, показали, что варьирование периферийных заместителей и длины алкоксильных цепей позволяет эффективно управлять морфологией и текстурой пленок, однако такие модификации не всегда приводят к улучшению характеристик перовскитных солнечных батарей. В частности, введение объемных триалкоксифенильных концевых фрагментов способствует однородности пленок, но одновременно с этим приводит к ослаблению межмолекулярных π - π -взаимодействий, что ограничивает работоспособность материалов в тонкопленочных устройствах. Решение задачи по усилению внутримолекулярных взаимодействий, способствующих более плотной упаковке π -сопряженного остова, требует альтернативных подходов. Одним из таких методов является введение атомов фтора в состав бензотиадиазольного акцепторного фрагмента. Введение атомов фтора в структуру донорно-акцепторных малых молекул широко используется как инструмент настройки их электронных и структурных свойств и, в ряде случаев, позволяет повысить планарность сопряженного остова и усилить внутримолекулярные взаимодействия за счет ван-дер-ваальсовых связей $H\cdots F$ [42,159]. На данном этапе был реализован синтез **БС10-ТБТ-Ф** – фторсодержащего аналога **БС10-ТБТ**, в котором атомы фтора расположены на бензотиадиазольном фрагменте. Получение **БС10-ТБТ-Ф** аналогично синтезу **БС10-ТБТ**, за исключением использования 4,7-дифтор-5,6-дифторбензо[с][1,2,5]тиадиазола вместо 4,7-дифторбензо[с][1,2,5]тиадиазола (Рисунок 30).

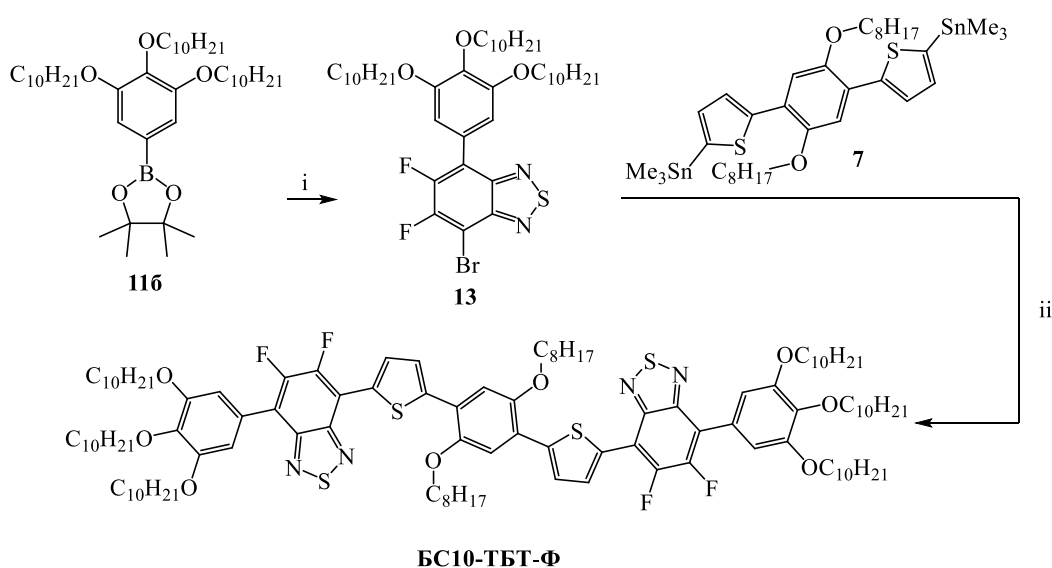


Рисунок 30 – Синтез малой молекулы **БС10-ТБТ-Ф**. Условия: i – 4,7-дифтор-5,6-дифторбензо[с][1,2,5]тиадиазол, $Pd(PPh_3)_4$, толуол, 110 °C; ii – $Pd(PPh_3)_4$, толуол, 110 °C.

В сравнении с оптическими характеристиками малой молекулы **BC10-ТБТ** спектры поглощения **BC10-ТБТ-Ф** сохраняют типичные для донорно-акцепторных систем полосы поглощения (рисунок 31), однако меняется их форма в длинноволновой области, что может указывать на изменение характера упаковки в пленках.

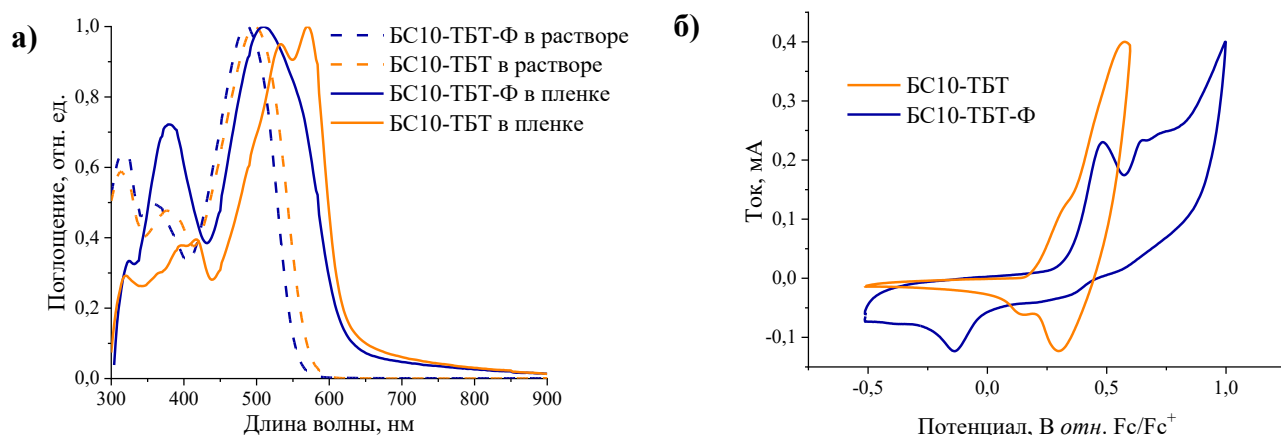


Рисунок 31 – Спектры поглощения в растворе и пленке (а) и циклические вольтамперограммы (б) для молекул **BC10-ТБТ** и **BC10-ТБТ-Ф**

Введение атомов фтора в бензотиадиазольный фрагмент приводит к смещению потенциала окисления в анодную область и, соответственно, к понижению уровня ВЗМО с $-4,99$ эВ до $-5,14$ эВ (Таблица 11). Такое поведение является характерным для фторзамещенных донорно-акцепторных соединений [42,143] и связано с увеличением электроноакцепторной способности бензотиадиазольного фрагмента, а также с перераспределением электронной плотности вдоль π -сопряженного остова.

Таблица 11 – Оптоэлектронные и термические свойства молекул **BC10-ТБТ** и **BC10-ТБТ-Ф**

ДТМ	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{p-p}} / \lambda_{\text{макс}}^{\text{пл}} / \lambda_{\text{край}}^{\text{пл}}$, нм	$E_g^{\text{опт}}$, эВ	$E_{\text{окс}}^{\text{нач}}$, В отн. Fc/Fc ⁺	ВЗМО/НСМО*, эВ	$T_{\text{пл}}/T_{\text{х.кр}}/T_{\text{кр}}$
BC10-ТБТ	497/570/617	2,01	0,19	$-4,99/-2,99$	84, 91/-/-
BC10-ТБТ-Ф	487/510/620	2,00	0,34	$-5,14/-3,13$	101/85/44

*НСМО рассчитана как $\text{НСМО} = (\text{ВЗМО} + E_g^{\text{опт}})$

По данным ТГА, представленным на рисунке 32а, фторсодержащая молекула сохраняет высокую термическую стабильность, сопоставимую с аналогом **BC10-ТБТ**.

Анализ ДСК-кривых, представленных на рисунке 32б, показывает, что 5,6-дифторбензотиадиазольный фрагмент в структуре **BC10-ТБТ-Ф** заметно изменяет термические свойства по сравнению с таковыми для **BC10-ТБТ**. В частности, наблюдается экзотермический пик при 85°C при нагреве, который указывает на процесс холодной кристаллизации [160]. Также для **BC10-ТБТ-Ф** наблюдается интенсивный пик кристаллизации при охлаждении, который

отсутствовал в случае аналога **BC10-ТБТ**. Такие изменения могут быть связаны с усилением специфических внутримолекулярных взаимодействий, индуцированных атомами фтора.

Таким образом, введение атомов фтора в бензотиadiaзольный фрагмент оказывает заметное влияние на термические свойства молекулы **BC10-ТБТ-Ф**, не снижая ее термической стабильности. Эти особенности создают предпосылки для формирования тонких пленок с улучшенной морфологией и, как следствие, повышения зарядово-транспортных характеристик материала.

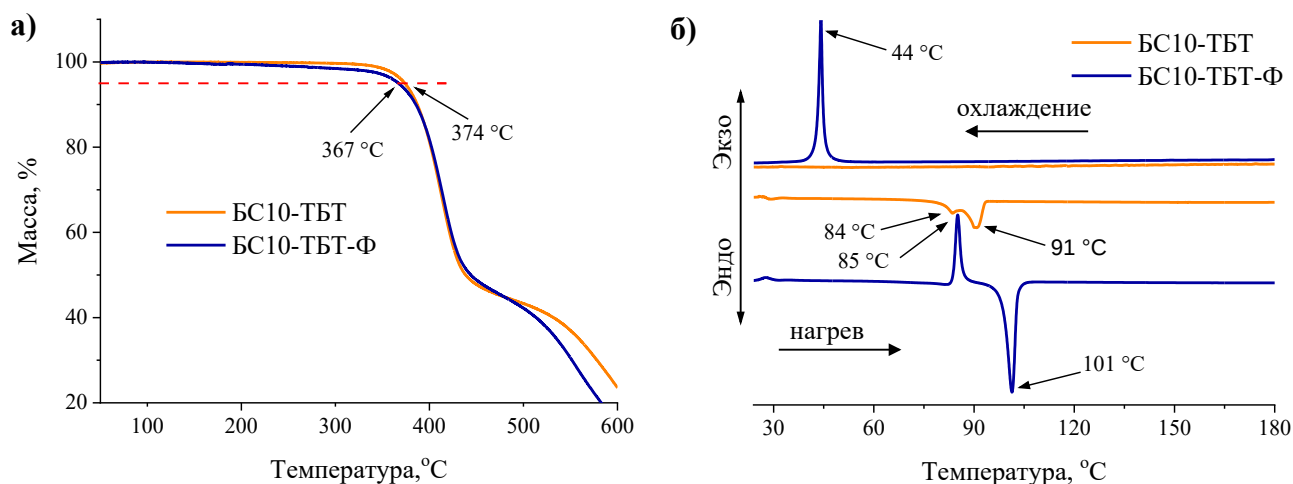


Рисунок 32 – ТГА (а) и ДСК (б) термограммы для **BC10-ТБТ** и **BC10-ТБТ-Ф**

По результатам ПОМ (рисунок 33) видно, что в исходном состоянии пленка **BC10-ТБТ-Ф** имеет слабо структурированную, близкую к аморфной текстуру, что проявляется в низком контрасте интерференционной окраски и отсутствии отчетливо различных анизотропных доменов. Вместе с тем термическая обработка приводит к существенным изменениям макроскопической структуры пленки. После прогрева и последующего охлаждения наблюдается формирование выраженной текстуры с интенсивной интерференционной окраской и появлением анизотропных доменных областей, что свидетельствует о развитии ориентированного молекулярного порядка. Резкое изменение поляризационной картины указывает на высокую способность пленок **BC10-ТБТ-Ф** к быстрой реорганизации при охлаждении из изотропного состояния.

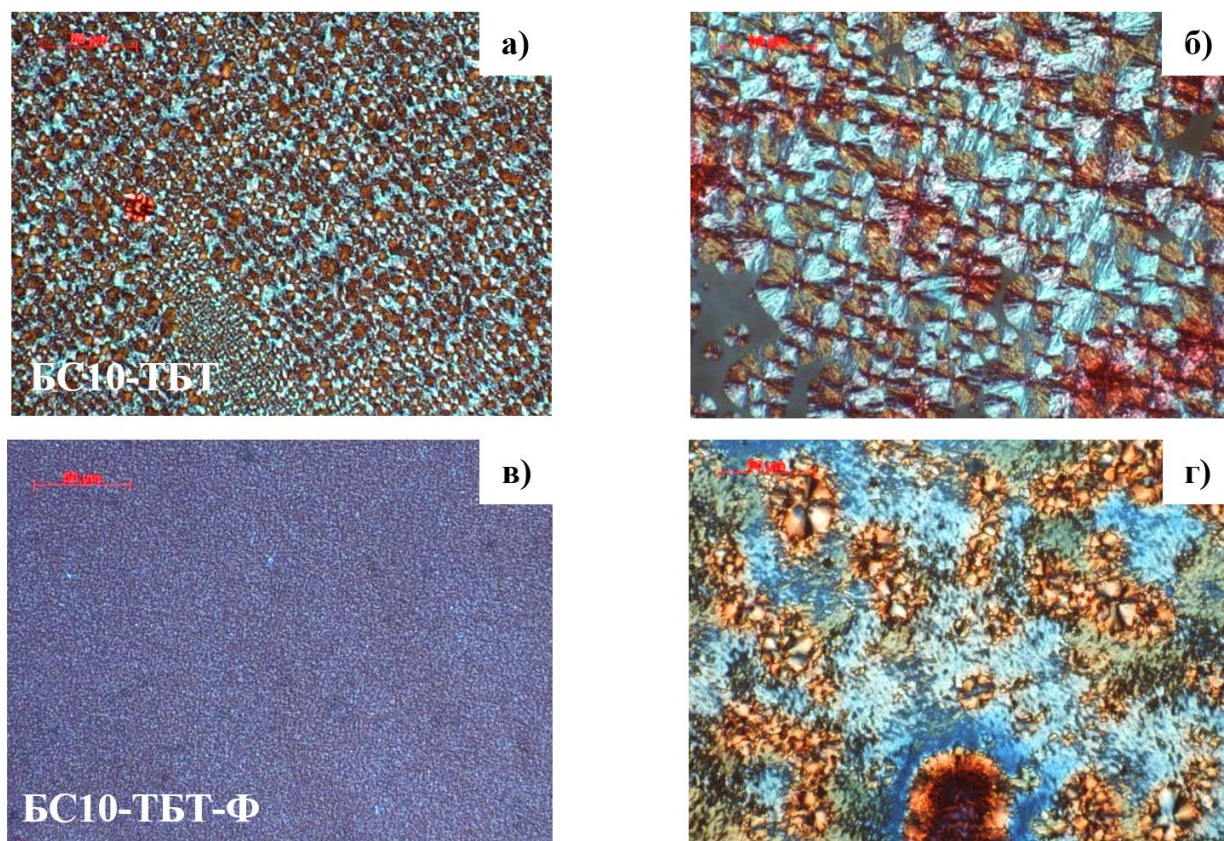


Рисунок 33 – Изображения ПОМ для пленок **BS10-TBT** и **BS10-TBT-Ф** в изначальном состоянии (а, в) и после термической обработки (б, г)

Результаты GIWAXS-исследований (Рисунок 34) подтверждают выводы, сделанные на основе ПОМ. В изначальном состоянии пленка **BS10-TBT-Ф** обладает слабо упорядоченной структурой, о чем свидетельствуют неориентированные пики малой интенсивности, характерные для слоистой структуры. Термическая обработка приводит к образованию хорошо организованной кристаллической структуры с орторомбическими элементарными ячейками с параметрами $a = 4,5 \text{ \AA}$, $b = 20,6 \text{ \AA}$ и $c = 31,7 \text{ \AA}$. Интенсивные пики с межплоскостным расстоянием $3,9 \text{ \AA}$ указывают на образование регулярной π - π -стекинг-структуры. Данные результаты морфологических исследований указывают на более высокую чувствительность **BS10-TBT-Ф** к термической обработке, что может стать ключевым фактором в управлении зарядово-транспортными характеристиками.

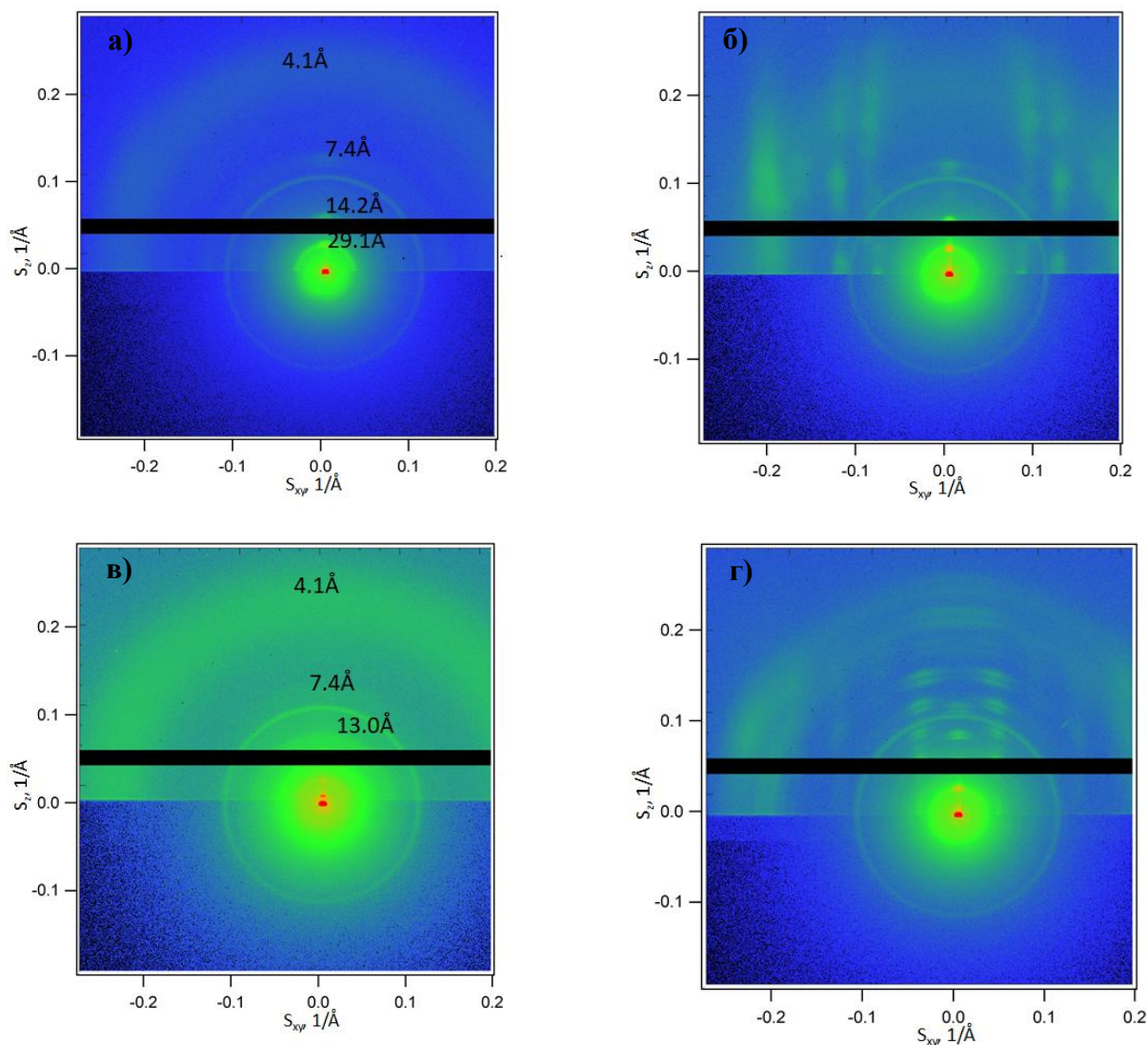


Рисунок 34 – Изображения GIWAXS для пленок **BC10-TBT** и **BC10-TBT-Ф** в изначальном состоянии (а, в) и после термической обработки (б, г)

Для оценки влияния структуры пленок на характеристики переноса заряда была измерена подвижность дырок методом тока, ограниченного пространственным зарядом (Таблица 12) в устройствах с конфигурацией ИТО/PEDOT:PSS/ДТМ/МоО_x/Ag. Для пленок **BC10-TBT-Ф** в исходном состоянии была достигнута подвижность дырок $2,13 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Более низкие значения $\mu_h^{25^\circ \text{C}}$, по сравнению с **BC10-TBT**, объясняются повышенной степенью кристалличности материала, не содержащего фтор, в твердом состоянии до нагрева. При этом термическая обработка привела к резкому увеличению подвижности дырок для пленок **BC10-TBT-Ф** до $1,52 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, в то время как свойства переноса заряда образцов **BC10-TBT** остались практически неизменными. Данные результаты хорошо согласуются с экспериментами ПОМ и GIWAXS, которые указывают на более заметную реорганизацию структуры пленки при прогреве в случае **BC10-TBT-Ф**.

Таблица 12 – Подвижность дырок **BC10-TBT** и **BC10-TBT-Ф**

ДТМ	$\mu_h^{25^\circ\text{C}}, \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$\mu_h^{\text{пр}}, \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$\mu_h^{\text{пр}}/\mu_h^{25^\circ\text{C}}$
BC10-TBT	$7,76 \times 10^{-4}$	$7,31 \times 10^{-4}$	0,95
BC10-TBT-Ф	$2,13 \times 10^{-4}$	$1,52 \times 10^{-3}$	7,14

Электрические характеристики перовскитных солнечных батарей с материалами **BC10-TBT** и **BC10-TBT-Ф** в качестве дырочно-транспортных материалов приведены в Таблице 13. Для устройств на основе **BC10-TBT** достигается средняя эффективность преобразования энергии 11,0 % при максимальном значении 12,1 %, тогда как для фторсодержащего аналога **BC10-TBT-Ф** эффективность снижается до 8,6 % (максимум 10,2 %). Падение КПД сопровождается уменьшением напряжения холостого хода и фактора заполнения, в то время как плотность тока короткого замыкания изменяется незначительно.

Таблица 13 – Вольтамперные характеристики ПСБ на основе **BC10-TBT** и **BC10-TBT-Ф**

ДТМ	V_{oc}, mV	$J_{\text{sc}}, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF, %	КПД, %
BC10-TBT	990 (970 ± 20)	19,7 ($19,0 \pm 0,7$)	62 (59 ± 3)	12,1 ($11,0 \pm 1,1$)
BC10-TBT-Ф	960 (930 ± 30)	20,1 ($18,9 \pm 1,2$)	53 (51 ± 2)	10,2 ($8,6 \pm 1,6$)

Снижение характеристик ПСБ на основе **BC10-TBT-Ф**, вероятно, связано с менее эффективным извлечением дырок на интерфейсе перовскит/ДТМ, на что указывает менее эффективное тушение фотolumинесценции перовскитного слоя по сравнению с **BC10-TBT** (Рисунок 35а).

Дополнительная информация о качестве интерфейса получена из АСМ-изображений поверхностей перовскит/ДТМ (рисунок 35б,в). Поверхность перовскита, покрытая **BC10-TBT**, характеризуется сравнительно однородной морфологией без выраженных дефектных областей. В случае **BC10-TBT-Ф** наблюдается формирование локальных выступов и неоднородностей, приводящих к увеличению шероховатости и нарушению однородности органического слоя. Такая морфология может способствовать накоплению дефектов и увеличению безызлучательной рекомбинации. Данная особенность может быть связана с высокой гидрофобностью пленки дырочно-транспортного материала и несовместимостью с перовскитом.

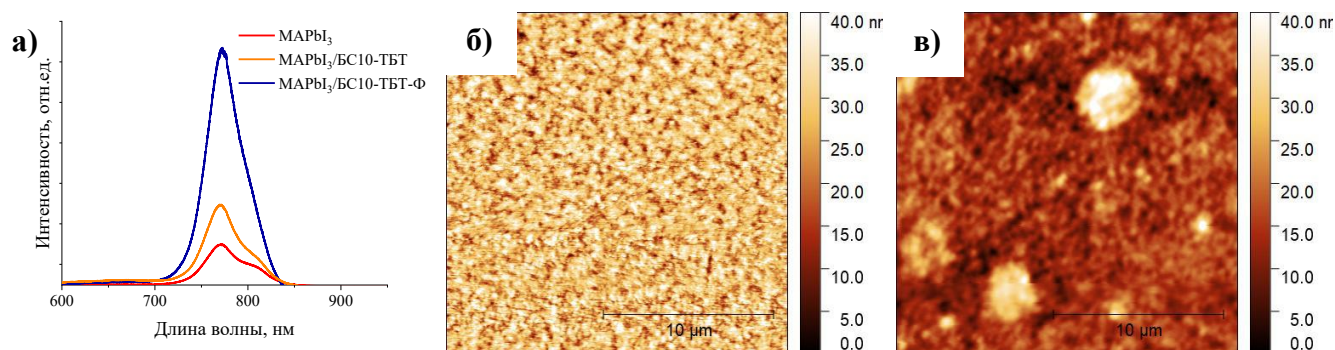


Рисунок 35 – Спектры фотолюминесценции для заготовок конфигурации стекло/ MAPbI_3 /ДТМ (а) и АСМ-изображения для поверхности пленок **BC10-TBT** (б) и **BC10-TBT-Ф** (в), нанесенных на перовскит

Таким образом, введение атомов фтора в бензотиадиазольный фрагмент в молекуле **BC10-TBT** приводит к существенному изменению молекулярной организации материала, проявляющейся в высокой чувствительности пленок **BC10-TBT-Ф** к термической обработке и формировании более упорядоченной кристаллической структуры с выраженным π - π -стекингом. Однако полученная морфология не является подходящей для использования **BC10-TBT-Ф** в качестве дырочно-транспортного материала в перовскитных солнечных батареях, что приводит к ухудшению характеристик устройств. При этом термическая обработка позволяет существенно повысить подвижность носителей заряда до достаточно высоких значений для такого типа материалов, что открывает возможность использования данного материала в других типах устройств, таких как органические полевые транзисторы, где важную роль играет горизонтальный перенос заряда.

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

Как было показано выше, термическая обработка существенно влияет на морфологию пленок материалов на основе тиафена, бензотиадиазола и бензола. Для ряда исследованных соединений прогрев улучшил молекулярный порядок, привел к изменению доменной структуры и, в отдельных случаях, способствовал росту подвижности дырок. Эти результаты указывают на то, что термическая обработка может рассматриваться как важный инструмент оптимизации свойств дырочно-транспортных материалов, позволяющий реализовать их потенциал как ДТМ без дополнительного усложнения молекулярной структуры. Вместе с тем практическая реализация данного подхода в составе перовскитных солнечных батарей в классической архитектуре n-i-p существенно ограничена. В устройствах такого типа дырочно-транспортный

материал наносится поверх уже сформированного перовскитного слоя, тогда как сам перовскитный материал чувствителен к нагреванию и при температурах порядка 100 °C и выше может подвергаться деградации [161], сопровождающейся изменением фазового состава, нарушением равномерности пленки и ухудшением фотоэлектрических характеристик устройства. По этой причине прямой перенос режима термообработки пленок органических полупроводниковых материалов на готовые $n-i-p$ -устройства оказывается затруднительным или вовсе невозможным.

В связи с этим особый интерес представляет исследование разработанных материалов в перовскитных солнечных батареях с инвертированной архитектурой $p-i-n$, в которой последовательность нанесения функциональных слоев иная: дырочно-транспортный материал формируется первым, непосредственно на прозрачном проводящем электроде, и только затем на него наносят перовскитный поглощающий слой. Такая конфигурация открывает возможность проведения термической обработки слоя ДТМ до осаждения перовскита, то есть без риска термического разрушения фотоактивного материала. Следовательно, архитектура $p-i-n$ в данном случае выступает не просто как альтернативная конструкция устройства, а как платформа, позволяющая корректно оценить, в какой степени термоиндуцированное изменение морфологии дырочно-транспортного слоя способно улучшить параметры солнечного элемента.

Проведение такого эксперимента представляется важным не только с прикладной, но и с фундаментальной точки зрения. Если в предыдущих подразделах термическая обработка рассматривалась главным образом как фактор, влияющий на морфологию пленок, подвижность дырок и характер молекулярной упаковки, то в устройствах $p-i-n$ появляется возможность проследить, как эти изменения отражаются на межфазных процессах, протекающих в работающей солнечной батарее. Термически индуцированная перестройка молекул ДТМ может изменять шероховатость пленки, степень покрытия подложки и качество интерфейса ДТМ/перовскит. Все эти параметры способны влиять на транспорт дырок в объеме органического слоя, на качество последующего осаждения перовскита и, как следствие, на извлечение дырок и интенсивность безызлучательной рекомбинации, что, в конечном итоге, отразится на значениях V_{oc} , J_{sc} , FF и КПД устройств.

В качестве исследуемого материала был выбран **C8-ТБТ**, использование которого ранее позволило достичь наилучших электрических характеристик устройств $n-i-p$ типа. Это делает его наиболее репрезентативным кандидатом для проверки того, может ли дополнительная оптимизация морфологии за счет термической обработки привести к дальнейшему повышению эффективности работы дырочно-транспортного материала. Вторым объектом исследования была выбрана малая молекула **BC8-ТБТ**, содержащая концевые триалкоксифенильные фрагменты и

имеющая аналогичную длину алифатических цепей. Такой выбор обеспечивает корректность сопоставления, поскольку позволяет минимизировать влияние длины боковых заместителей и сосредоточиться на том, как изменение природы периферийных фрагментов отражается на чувствительности материала к термообработке. Кроме того, для **С8-ТБТ** и **БС8-ТБТ** в предыдущих исследованиях были выявлены особенности термического поведения и самоорганизации, указывающие на потенциальную возможность существенной морфологической перестройки под действием прогрева.

С выбранными материалами были изготовлены солнечные элементы с инвертированной архитектурой $p-i-n$: ITO/ NiO_x /ДТМ/ $MAPbI_3$ /PCBM/Ag. Часть устройств были изготовлены с применением термической обработки ДТМ до нанесения перовскитной пленки, температура термической обработки подбиралась эмпирически: путем прогрева тестовых пленок при температурах, соответствующих фазовым переходам, зафиксированным по ДСК (Рисунок 27а). Электрические параметры устройств приведены в Таблице 14, а соответствующие $J-V$ -характеристики представлены на рисунке 36а.

Таблица 14 – Вольтамперные характеристики ПСБ $p-i-n$ типа на основе **С8-ТБТ** и **БС8-ТБТ**

ДТМ	V_{oc} , мВ	J_{sc} , $mA \cdot cm^{-2}$	FF, %	КПД, %	n_{id}
С8-ТБТ без ТО^а	1000,0 ^б (985,0 $\pm$ 19,1) ^в	20,6 (20,4 $\pm$ 0,2)	71,7 (70,6 $\pm$ 1,1)	14,8 (14,2 $\pm$ 0,6)	1,40
С8-ТБТ с ТО	1000,0 (980,0 $\pm$ 15,1)	22,6 (22,7 $\pm$ 0,3)	79,2 (78,2 $\pm$ 0,6)	17,9 (17,4 $\pm$ 0,4)	1,40
БС8-ТБТ без ТО	860,0 (830,0 $\pm$ 42,4)	21,2 (21,2 $\pm$ 0,1)	36,8 (35,0 $\pm$ 2,5)	6,7 (6,2 $\pm$ 0,8)	2,05
БС8-ТБТ с ТО	1040,0 (1020,0 $\pm$ 12,6)	23,1 (22,6 $\pm$ 0,6)	70,9 (70,1 $\pm$ 1,1)	17,1 (16,2 $\pm$ 0,8)	1,83

^аТО – термическая обработка; ^бмаксимальное значение; ^всреднее значение для серии из 16 устройств.

Устройства, изготовленные с использованием непрогретого дырочно-транспортного слоя **С8-ТБТ**, демонстрируют эффективность преобразования энергии 14,8 % при $V_{oc} = 1000$ мВ, $J_{sc} = 20,6$ $mA \cdot cm^{-2}$ и FF = 71,7 %. После термической обработки при 150 °С в течение 10 минут наблюдается существенное улучшение характеристик устройств, J_{sc} возрастает до 22,6 $mA \cdot cm^{-2}$, FF – до 79,2 %, а КПД достигает 17,9 %. Повышение фактора заполнения может свидетельствовать о снижении безызлучательной рекомбинации и повышении эффективности экстракции заряда.[136]

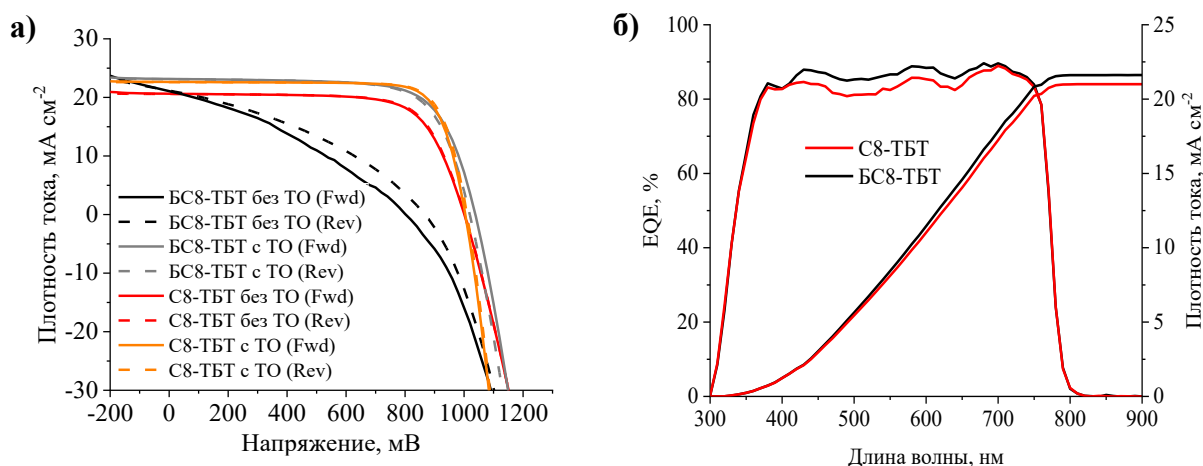


Рисунок 36 – J - V кривые лучших устройств ПСБ с **C8-TBT** и **BC8-TBT** (а); спектры внешней квантовой эффективности для оптимизированных устройств с прогретыми ДТМ (б).

Для **BC8-TBT** эффект термической обработки выражен еще более значительно. Устройства с непрогретым дырочно-транспортным слоем характеризуются достаточно низкими параметрами: КПД = 6,7 %, чрезвычайно низкий FF = 36,8 % и пониженное значение V_{OC} = 860 мВ. После термической обработки характеристики устройства значительно улучшаются: V_{OC} возрастает до 1040 мВ, FF – до 70,9 %, а КПД достигает 17,1 %. Примечательно, что такое улучшение достигается уже после «мягкой» термической обработки при 44 °С в течение 10 минут, что соответствует процессу рекристаллизации, установленному по данным ДСК (Рисунок 27а). Столь существенный рост как напряжения холостого хода, так и фактора заполнения свидетельствует о том, что прогрев вызывает критически важную оптимизацию структуры тонкой пленки ДТМ. Дополнительным подтверждением улучшения межфазного переноса заряда и снижения рекомбинации, индуцированной ловушками, служит уменьшение гистерезиса после термической обработки. Повышение эффективности ПСБ после отжига **BC8-TBT** также может быть частично связано с увеличением подвижности дырок в слое ДТМ, хотя, по-видимому, рост подвижности не является единственным и определяющим фактором увеличения эффективности.

На спектрах внешней квантовой эффективности (EQE) оптимизированных устройств с прогретыми ДТМ (рисунок 36б) наблюдается широкий и эффективный фотоотклик в диапазоне 350–800 нм, соответствующий спектру поглощения MAPbI_3 [162]. Интегральные значения плотности тока, рассчитанные по спектрам EQE, хорошо согласуются с данными J - V -измерений, что подтверждает корректность полученных параметров устройств.

Спектры фотолуминесценции в стационарном режиме временно-разрешенной фотолуминесценции (рисунок 37а и 37б) дают прямую информацию о процессах извлечения дырок на границе раздела фаз. Исходная пленка MAPbI_3 характеризуется интенсивной полосой

излучения около 760 нм. Использование **С8-ТБТ** приводит к тушению фотолюминесценции, причем после термической обработки этот эффект становится более выраженным, что указывает на улучшение извлечения дырок на границе ДТМ/перовскит [163]. Для **БС8-ТБТ** наблюдается еще более интересное поведение: в случае непрогретой пленки заметного тушения фотолюминесценции не происходит, тогда как после термической обработки интенсивность фотолюминесценции, напротив, возрастает. Такое поведение может быть объяснено тем, что морфологическая реорганизация, вызванная прогревом, улучшает контакт на границе перовскит/ДТМ и одновременно с этим снижает безызлучательную рекомбинацию, связанную с межфазными ловушками [164]. В результате уменьшается плотность ловушечных состояний на поверхности, а суммарная концентрация фотогенерированных носителей заряда возрастает.

Результаты ВРФЛ указывают на заметное снижение среднего времени жизни носителей заряда при использовании пленки **С8-ТБТ** с 120,6 до 37,7 нс, а предварительная термическая обработка пленки ДТМ приводит к еще большему снижению до 34,4 нс. В отличие от этого, пленка **БС8-ТБТ** способствует гораздо более слабому уменьшению среднего времени жизни до 97,6 нс в исходном состоянии, в то время как термическая обработка увеличивает время жизни до 101,8 нс. Это указывает на то, что улучшение характеристик устройств на основе **БС8-ТБТ** не обусловлено ускоренной экстракцией дырок. Вместо этого, увеличение интенсивности фотолюминесценции в сочетании с увеличением времени жизни носителей заряда после отжига может указывать на подавление безызлучательной рекомбинации с участием ловушек на границе раздела $\text{MAPbI}_3/\text{БС8-ТБТ}$, вероятнее всего, из-за термически индуцированного выравнивания слоя ДТМ.

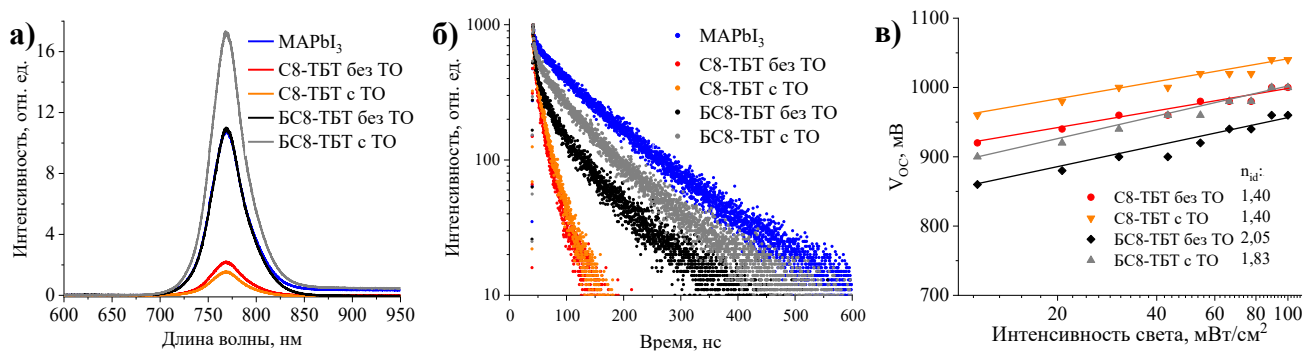


Рисунок 37 – Спектры фотолюминесценции в стационарном режиме (а) и временно-разрешенной фотолюминесценции MAPbI_3 и ДТМ/ MAPbI_3 (б) и зависимость напряжения холостого хода от интенсивности света (в) для устройств с пленками ДТМ в исходном состоянии и после термической обработки.

Данная интерпретация дополнительно подтверждается результатами измерений зависимости напряжения холостого хода от интенсивности освещения (рисунок 37в),

описываемой соотношением $V_{OC} \sim n_{id}(k_B T/q) \ln(P_{light})$, где n_{id} – фактор идеальности, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, а q – элементарный заряд. Как правило, значение фактора идеальности, близкое к 1, указывает на преобладание бимолекулярной рекомбинации, тогда как приближение к 2 свидетельствует о значительном вкладе рекомбинации Шокли–Рида–Холла с участием ловушек [165]. После термической обработки **БС8-ТБТ** фактор идеальности снижается с 2,05 до 1,83, что непосредственно указывает на подавление рекомбинации с участием ловушек. В отличие от этого, для устройств на основе **С8-ТБТ** фактор идеальности после прогрева практически не изменяется и сохраняет сравнительно низкое значение около 1,4, что свидетельствует о низкой плотности рекомбинационно-активных дефектов уже в исходных пленках.

Согласно данным АСМ для пленок ДТМ, нанесенных на NiO_x (рисунок 38), термическая обработка приводит к заметному сглаживанию поверхности как для **С8-ТБТ** (снижение среднеквадратичной шероховатости с 5,9 нм до 3,8 нм), так и для **БС8-ТБТ** (снижение среднеквадратичной шероховатости с 5,8 нм до 4,4 нм). В инвертированной архитектуре, где слой $MARbI_3$ осаждается непосредственно на ДТМ, более гладкая поверхность органического материала способствует более равномерной кристаллизации перовскита и уменьшению числа дефектных областей на границе раздела. По-видимому, это вносит существенный вклад в улучшение извлечения заряда и подавление рекомбинации, связанной с ловушками.

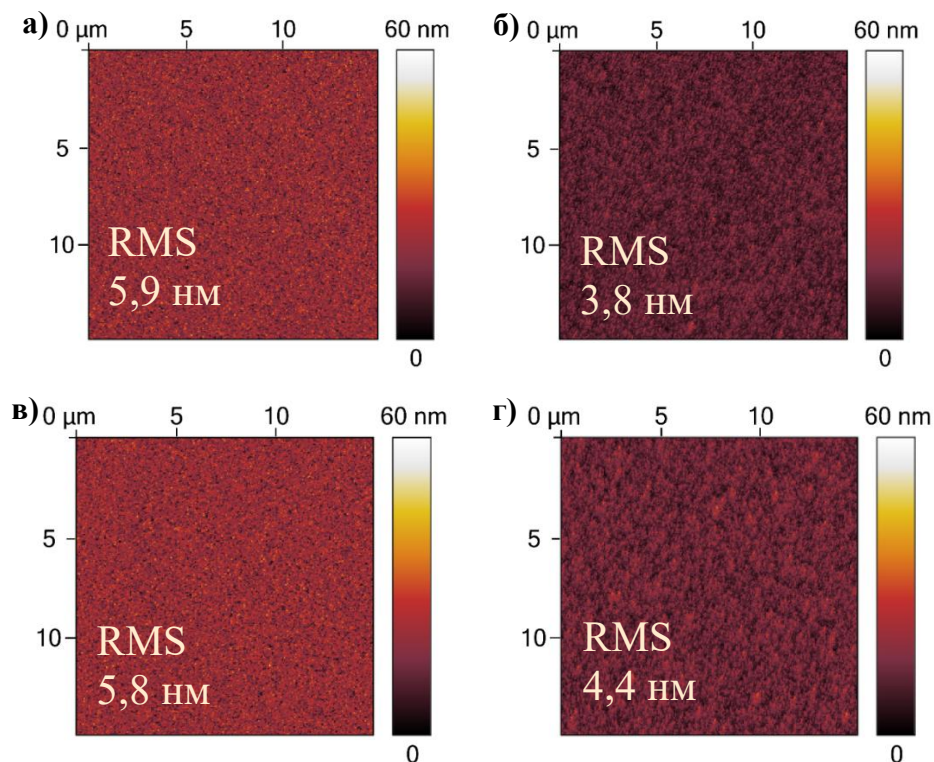


Рисунок 38 – Изображения АСМ поверхности пленки NiO_x /ДТМ для **С8-ТБТ** (а, б) и **БС8-ТБТ** (в, г) до прогрева (а, в) и после (б, г)

Таким образом, полученные результаты показывают, что морфология пленок дырочно-транспортных материалов непосредственно определяет плотность дефектов и качество интерфейса ДТМ/перовскит, а следовательно, оказывает решающее влияние на электрические характеристики устройств.

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

В предыдущих разделах было показано, что вариация центрального донорного фрагмента и модификация боковых заместителей позволяют одновременно изменять электронное строение молекул, их планарность, характер межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, управлять характеристиками переноса заряда в тонких пленках. Данный подход был развит с использованием кремнийсодержащих заместителей, представляющих значительный интерес для дизайна органических полупроводниковых материалов.

Введение алкилсилильных групп регулирует как электронные характеристики сопряженных систем, так и их внутри- и межмолекулярные взаимодействия. За счет взаимодействия низколежащей σ^* -орбитали связи Si–C с π^* -системой сопряженного каркаса возможно изменение энергетического положения граничных молекулярных орбиталей. Подобная модификация может способствовать повышению окислительной устойчивости материалов и более тонкой настройке их энергетического согласования с другими функциональными слоями устройства. Наряду с этим удлиненная связь C–Si по сравнению со связью C–C уменьшает стерическое экранирование π -сопряженного остова боковыми заместителями и может создавать более благоприятные условия для межмолекулярного взаимодействия [166,167]. В связи с этим введение алкилсилильных фрагментов рассматривается не только как способ изменения растворимости и пленкообразующих свойств, но и как инструмент управления π – π -стекингом и транспортом носителей заряда.

Для исследования влияния алкилсилильных заместителей на свойства низкомолекулярных ДТМ, были модифицированы разработанные ранее соединения на основе тиафена и бензотиадиазола с центральным тиафеновым фрагментом (ТБТБТ-МЗ) и 1,4-ди(тиофен-2-ил)бензолом (С8-ТБТ). Вместе с тем был рассмотрен новый центральный донорный фрагмент на основе бензодитиафена. Данный структурный блок представляет особый интерес благодаря своей жесткой и плоской структуре, способствующей формированию плотной упаковки молекул в конденсированном состоянии. Кроме того, бензодитиафен легко функционализируется различными химическими группами и фрагментами, что делает его универсальной платформой для настройки как энергетических характеристик ДТМ, так и морфологии пленок на их основе.

Таким образом, варьирование природы центрального донорного блока и использование алкилсилильных заместителей различного строения позволяет целенаправленно исследовать взаимосвязь между химическим строением, особенностями молекулярной организации и дырочным транспортом [168].

В первую очередь был осуществлен синтез пятизвенных малых молекул типа ТБТБТ с триметилсилильными (**Si1T-T**) и трибутилсилильными заместителями (**Si4T-T**) по схеме, представленной на рисунке 39.

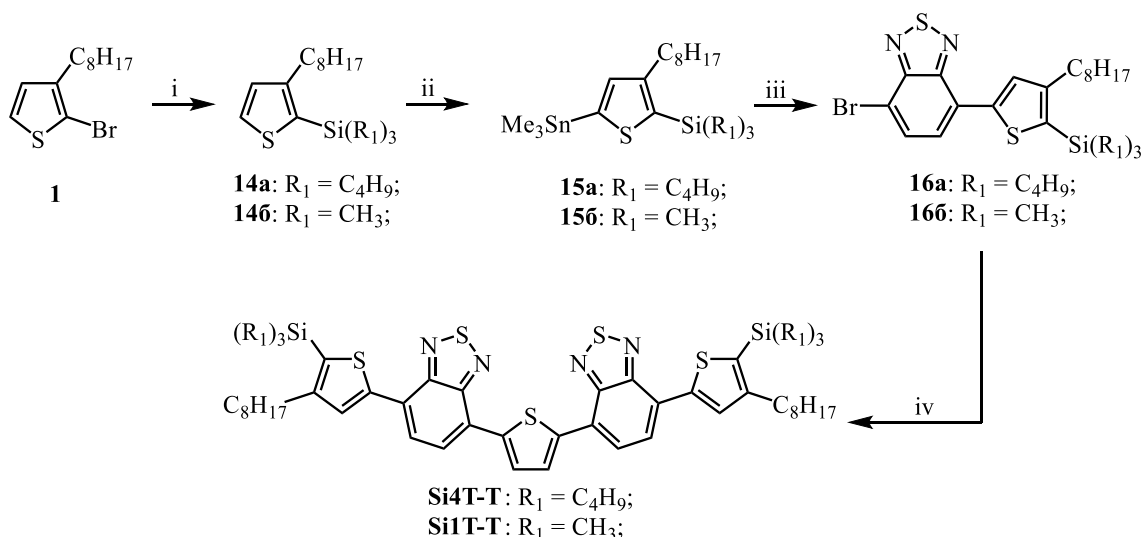


Рисунок 39 – Синтез молекул **Si1T-T** и **Si4T-T**. Условия: i – *n*-BuLi, -78°C , ТГФ, Me_3SiCl или Bu_3SiCl ; ii – *n*-BuLi, -78°C , ТГФ, Me_3SnCl ; iii – 4,7-дибромбензо[с][1,2,5]тиадиазол, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, толуол, 110°C ; iv – 2,5-бис(триметилстаннил)тиофен, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, толуол, 110°C .

На первой стадии получали 2-(триметилсилил)-3-(*n*-октил)тиофен (**14a**) или 2-(трибутилсилил)-3-(*n*-октил)тиофен (**14b**) литированием ранее полученного 2-бром-3-(*n*-октил)тиофена с последующей обработкой литийзамещенных производных триметилхлорсиланом или трибутилхлорсиланом, соответственно. Литирование **14a** и **14b** *n*-BuLi с последующим введением в реакцию триметилхлорстаннына позволило получить станныны **15a-б**. Соединения **16a** и **16b** были получены по реакции Стилле между 4,7-дибромбензо[с][1,2,5]тиадиазолом и станнынами **15a** и **15b**, соответственно. Малые молекулы **Si4T-T** и **Si1T-T** были синтезированы путем кросс-сочетания Стилле соединений **16a-б** и 2,5-бис(триметилстаннил)тиофена. Продукты очищали колоночной хроматографией на силикагеле и препаративной высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ).

В процессе очистки было установлено, что при нанесении вещества с триметилсилильным фрагментом в структуре (**Si1T-T**) на силикагель связь C-Si разрушается, не позволяя выделить чистый продукт. Таким образом, введение групп $-\text{SiMe}_3$ является нецелесообразным. Дальнейшая модификация кремниевыми группами молекул с различным донорным центром проводилась с

использованием более «тяжелых» трибутилсилильных заместителей. По схемам, представленным на рисунке 40, были получены малые молекулы **Si4T-ТБТ** и **Si4T-БДТ-С10**, отличающиеся от **Si4T-Т** центральным блоком: синтезированный ранее 1,4-ди(тиофен-2-ил)бензол для **Si4T-ТБТ**, и бензодитиофен для **Si4T-БДТ-С10**.

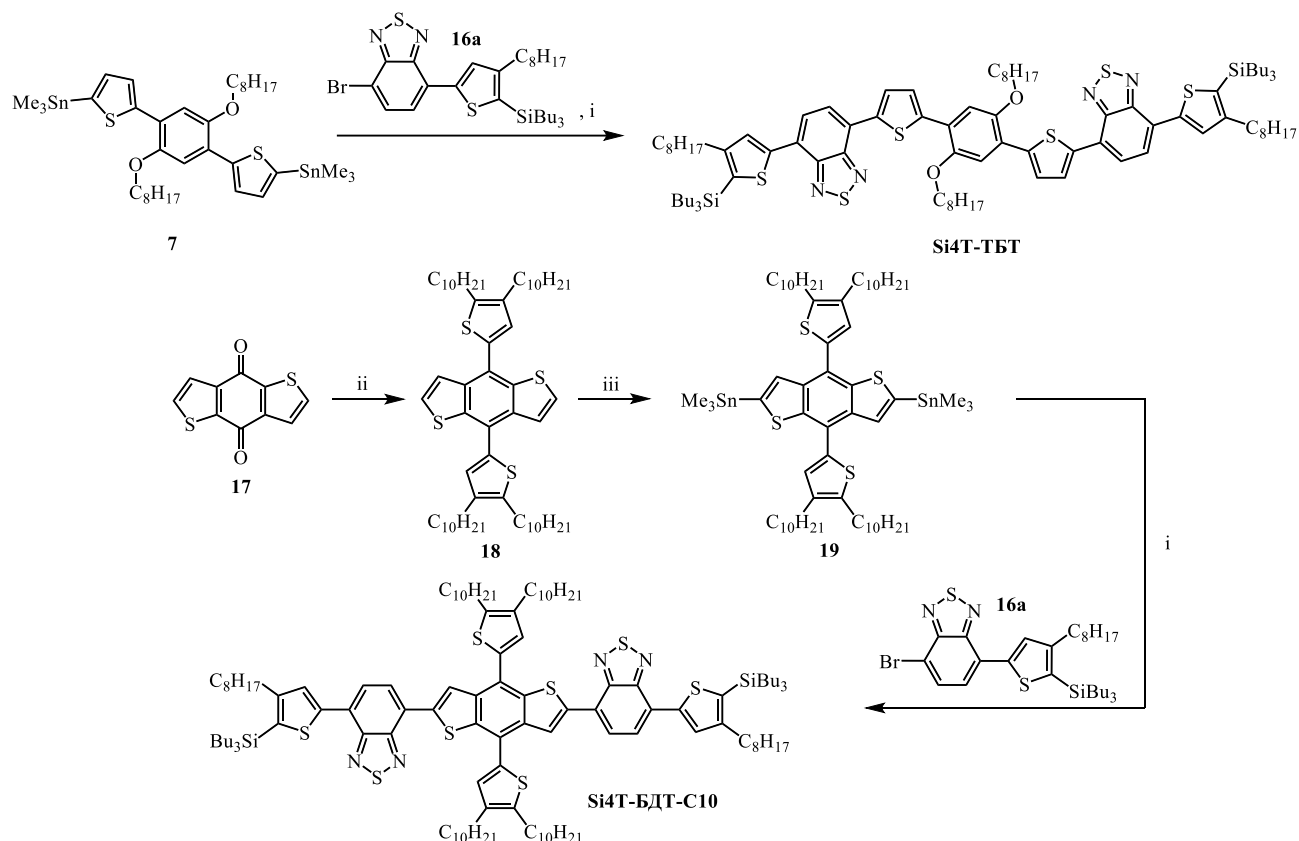


Рисунок 40 – Синтез молекул **Si4T-ТБТ** и **Si4T-БДТ-С10**. Условия: *i* - $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, толуол, 110 °С; *ii* – 2,3-дидецилтиофен, *n*-BuLi, хлорид олова (II), ТГФ, –78°С; *iii* – *n*-BuLi, *N,N,N',N'*-тетраметилэтан-1,2-диамин, Me_3SnCl , ТГФ, –78 °С, ТГФ.

Эффект алкилсилильных заместителей на оптоэлектронные свойства был проанализирован на примере молекул **Si4T-Т** и **Si4T-ТБТ** в сравнении с ранее рассмотренными аналогами без кремнийсодержащих групп. Для пары **ТБТБТ-МЗ** (Рисунок 22а) – **Si4T-Т** (Рисунок 41а) сохранение ширины запрещенной зоны на уровне ~2,0 эВ ($E_g^{\text{опт}} = 1,99$ эВ) при близких положениях максимумов поглощения (533 и 532 нм, соответственно) указывает, что внедрение Si-заместителей не приводит к существенному изменению характера внутримолекулярного переноса заряда. Для пары **С8-ТБТ** (Рисунок 22а) – **Si4T-ТБТ** (Рисунок 41а) наблюдается аналогичная тенденция. Спектры сохраняют типичную для донорно-акцепторных молекул форму с незначительным изменением ширины запрещенной зоны (1,87 и 1,90 эВ, соответственно), однако при этом в пленке **Si4T-ТБТ** фиксируется выраженный батохромный сдвиг на 25 нм.

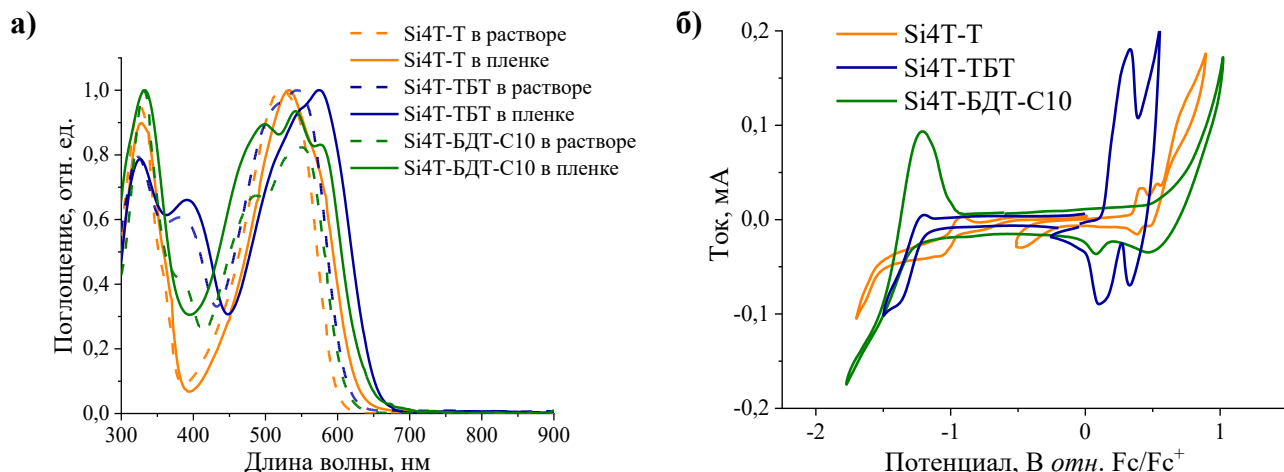


Рисунок 41 – Спектры поглощения в растворе и пленке (а) и циклические вольтамперограммы (б) для молекул **Si4T-T**, **Si4T-TBT** и **Si4T-БДТ-C10**

Сравнение молекул **Si4T-T** и **Si4T-TBT** показывает тот же закономерный эффект, который был выявлен ранее при переходе от тиюфенового центрального звена к триаде тиюфен–бензол–тиюфен. Увеличение протяженности центрального моста и его донорного характера приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы и уменьшению оптической ширины запрещенной зоны (Таблица 15). Так, для **Si4T-T** максимум поглощения в пленке составляет 532 нм и ширина запрещенной зоны 1,99 эВ, тогда как для **Si4T-TBT** наблюдается заметный сдвиг максимума поглощения до 578 нм и уменьшение ширины запрещенной зоны до 1,90 эВ вследствие усиления вклада внутримолекулярного переноса заряда и повышения эффективной длины π -сопряжения. Спектр поглощения пленки малой молекулы **Si4T-БДТ-C10**, содержащей более жесткий бензодитиюфеновый центральный блок, характеризуется появлением двух выраженных плеч в длинноволновой области. Это может быть связано с формированием различных типов агрегатов или с более выраженной π - π -стекинг-организацией, при которой электронное взаимодействие между соседними молекулами приводит к появлению новых электронных переходов внутримолекулярного переноса заряда. Такая форма спектра свидетельствует о более высокой степени упорядочения молекул в пленке и может объясняться жесткой, планарной природой бензодитиюфенового центрального блока.

Таблица 15 – Оптикоэлектронные свойства молекул **Si4T-T**, **Si4T-TBT** и **Si4T-БДТ-C10**

ДТМ	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{р-р}} / \lambda_{\text{макс}}^{\text{пл}} / \lambda_{\text{край}}^{\text{пл}}$, нм	$E_g^{\text{опт}}$, эВ	$E_{\text{окс}}^{\text{нач}}$, В отн. Fc/Fc ⁺	$E_{\text{вос}}^{\text{нач}}$, В отн. Fc/Fc ⁺	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ
Si4T-T	520/532/624	1,99	0,34	-0,89	-5,14	-3,91
Si4T-TBT	543/578/653	1,90	0,13	-1,17	-4,93	-3,63
Si4T-БДТ-C10	549/542/633	1,96	0,39	-1,20	-5,19	-3,60

Электрохимические исследования (рисунок 41б) показали, что введение алкилсилильных групп приводит к заметному повышению уровня ВЗМО. При сравнении **Si4T-T** с **ТБТБТ-МЗ** наблюдается заметный рост от $-5,64$ эВ для **ТБТБТ-МЗ** до $-5,14$ эВ для **Si4T-T** (Таблица 15). Аналогичный эффект наблюдается и для пары **С8-ТБТ** – **Si4T-ТБТ**: уровень ВЗМО для **Si4T-ТБТ** составляет $-4,93$ эВ, что выше по энергии по сравнению с **С8-ТБТ** ($-5,11$ эВ). Повышение ВЗМО 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 анализе влияния центрального блока на электронные характеристики прослеживается ожидаемая тенденция: наиболее «донорная» система **Si4T-ТБТ** обладает самым высоким ВЗМО ($-4,93$ эВ), тогда как для **Si4T-T** уровень ВЗМО занимает промежуточное положение ($-5,14$ эВ). Для **Si4T-БДТ-С10** уровень ВЗМО становится более низким ($-5,19$ эВ), что указывает на большую стабилизацию электронной плотности в сопряженном остове и более высокую устойчивость к окислению.

По данным ТГА (Рисунок 42) все материалы сохраняют высокую термическую стабильность: заметная потеря массы начинается лишь при температурах выше ~ 400 °С, что указывает на достаточную термостойкость π -сопряженного остова и отсутствие негативного влияния алкилсилильной функционализации на устойчивость соединений.

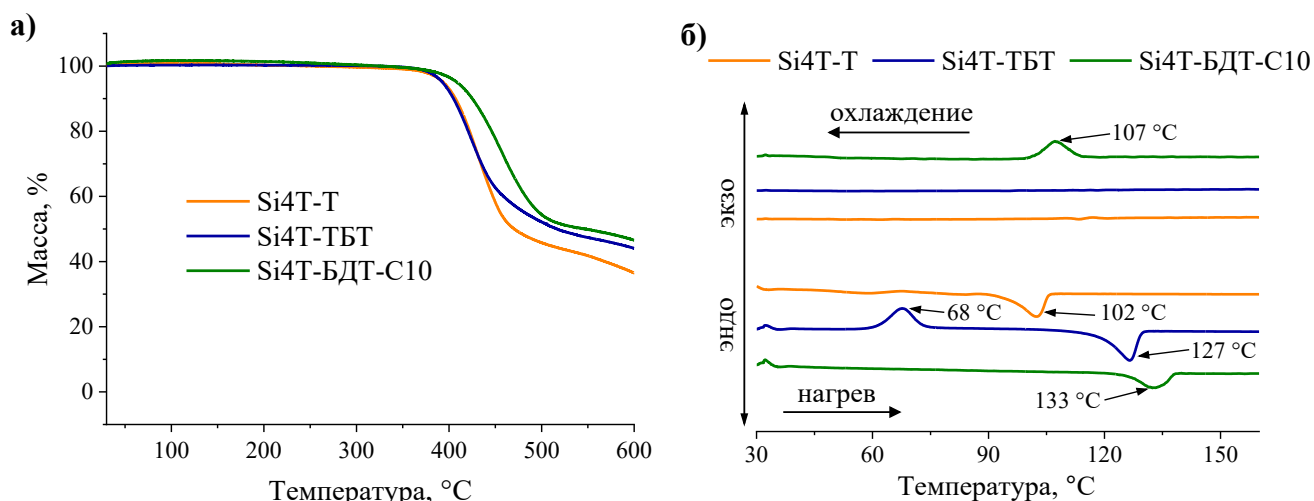


Рисунок 42 – ТГА (а) и ДСК (б) термограммы для **Si4T-T**, **Si4T-TBT** и **Si4T-БДТ-С10**

По данным ДСК, представленным на рисунке 42б, соединения **Si4T-T** и **Si4T-TBT** проявляют различное термическое поведение. Для **Si4T-T** на кривой нагрева наблюдается слабовыраженный эндотермический переход при 102 °С, тогда как на кривой охлаждения заметных экзотермических эффектов не фиксируется. По сравнению с исходным **ТБТБТ-МЗ**, для которого при нагреве регистрируется лишь слабый низкотемпературный переход около 51 °С и

отсутствуют отчетливые сигналы кристаллизации при охлаждении, введение трибутилсилильных групп приводит к смещению основного термического перехода в область более высоких температур. Это указывает на повышение термической стабильности упорядоченного состояния, вероятно, вследствие изменения межмолекулярных взаимодействий. Для **Si4T-ТБТ** при нагреве наблюдаются два перехода – слабый экзотермический пик около 68 °С и выраженный эндотермический пик при 127 °С, в то время как при охлаждении сигналы отсутствуют. В сравнении с аналогом **С8-ТБТ**, для которого характерны несколько переходов при нагреве (57, 74 и 145 °С) и отчетливые экзотермические пики при охлаждении (57 и 120 °С), кремнийсодержащий материал имеет меньшее количество фазовых переходов и меньшую температуру плавления. В целом это свидетельствует о том, что замена алкильных заместителей на объемные алкилсилильные группы существенно изменяет характер самоорганизации молекул. С одной стороны, такие группы могут способствовать формированию упорядоченных состояний, а с другой – за счет увеличенного объема и гибкости бокового окружения подавлять полиморфные превращения и затруднять рекристаллизацию при охлаждении.

Термические свойства **Si4T-БДТ-С10** отличаются от двух других соединений. На кривой нагрева для малой молекулы наблюдается один основной эндотермический переход при 133 °С, а на кривой охлаждения – выраженный экзотермический пик при 107 °С, что указывает на наличие обратимого фазового перехода типа плавление–кристаллизация. В отличие от **Si4T-Т** и **Si4T-ТБТ**, термограмма не содержит слабоинтенсивных переходов, что может свидетельствовать о формировании более однородной и термодинамически устойчивой упорядоченной фазы. Такое поведение связано с наличием бензодитиофенового центрального блока, который способствует регулярной укладке молекул в конденсированном состоянии. Даже при наличии алкильных и алкилсилильных заместителей такой сопряженный остов сохраняет высокую склонность к самоорганизации, что и проявляется в виде отчетливых и воспроизводимых термических сигналов кристаллизации и плавления.

Поляризационная оптическая микроскопия (ПОМ) проводилась для тонких пленок всех образцов в изначальном состоянии и после термической обработки при температуре выше температуры плавления, а также пленок, полученных из расплава (рисунок 43). Изображения ПОМ пленок **Si4T-Т**, осажденных из хлороформа до и после термической обработки, показали гладкую текстуру без кристаллических доменов, что указывает на аморфную природу **Si4T-Т**, несмотря на наличие эндотермического перехода на ДСК термограмме. Пленки **Si4T-ТБТ** в изначальном состоянии также аморфны, однако после прогрева наблюдается образование волокнистой текстуры и оптически активных мелких кристаллитов для пленки, полученной из расплава. Для пленок **Si4T-БДТ-С10** обнаружена кристаллическая структура после термической

обработки. Наблюдаются многочисленные сегрегированные кристаллиты и яркие двулучепреломляющие текстуры с крупными отдельными доменами, полученные из расплава.

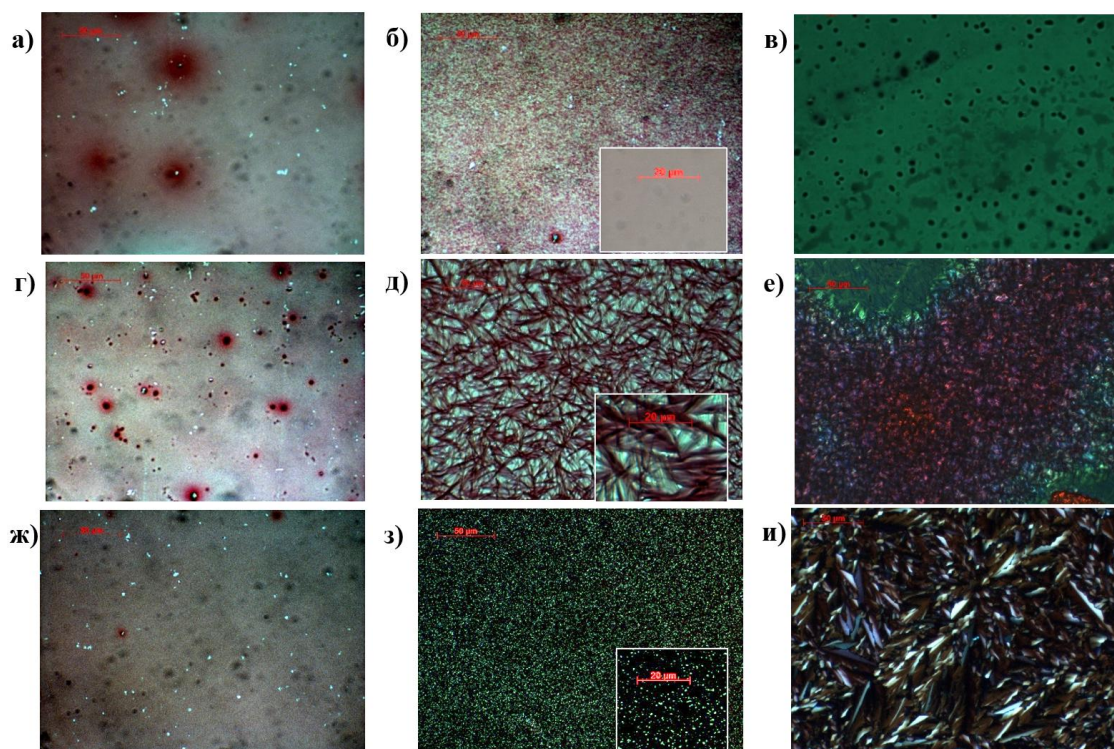


Рисунок 43 – Изображения ПОМ для пленок **Si4T-T**, **Si4T-TbT** и **Si4T-BdT-C10** в изначальном состоянии (а, г, ж), после термической обработки при 150 °C (б, д, з) и пленок, полученных из расплава (в,е,и)

Для более глубокого понимания морфологии пленок **Si4T-T**, **Si4T-TbT** и **Si4T-BdT-C10** были проведены измерения с помощью GIWAXS до и после термической обработки пленок. На рисунке 44 показаны двумерные GIWAXS изображения пленок **Si4T-T**, **Si4T-TbT** и **Si4T-BdT-C10**, в исходном состоянии и пленок, прогретых при 150 °C. Удивительно, но преимущественная ориентация π - π -стекинга, по-видимому, отсутствует для всех образцов. Для пленки **Si4T-T** обнаружены четыре широких рефлекса при 18,8 Å, 11,6 Å, 6,9 Å и 4,6 Å, указывающие на образование небольшой дефектной кристаллической фазы (рисунок 44а). После отжига наблюдается только рефлекс при 4,3 Å, типичный для межцепочечного расстояния алкильных боковых групп [143,169] (рисунок 44б). Вероятно, мелкие кристаллы плавятся во время термической обработки, и остаточная фазово-разделенная структура не может кристаллизироваться в тонких пленках в течение длительного времени. Таким образом, кристалличность пленок **Si4T-T** нарушается после прогрева, что хорошо коррелирует с изменениями текстуры пленок, выявленными методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ), и отсутствием сигнала кристаллизации на термограмме ДСК.

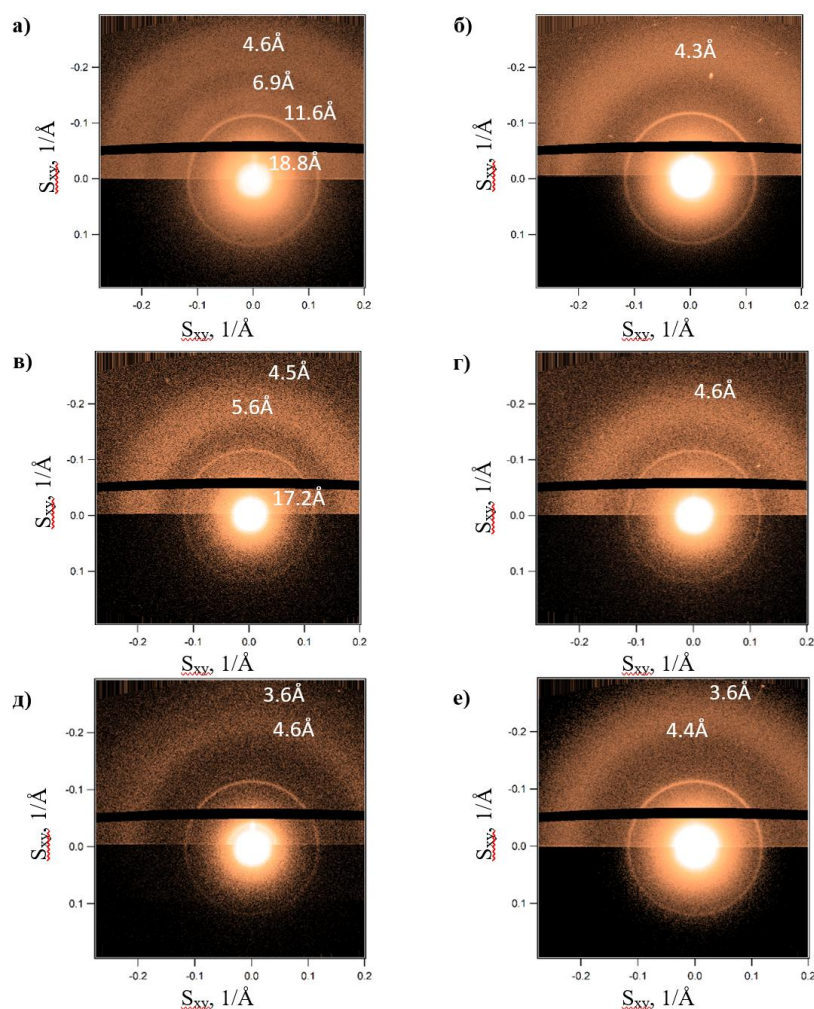


Рисунок 44 – Изображения GIWAXS для пленок **Si4T-T**, **Si4T-TBT** и **Si4T-БДТ-C10** в изначальном состоянии (а, в, д) и после термической обработки (б, г, е)

Пленки **Si4T-TBT** в изначальном состоянии показали дифракционную картину, аналогичную картине **Si4T-T**, с рефлексами с межплоскостными расстояниями 17,2 Å, 5,6 Å и 4,5 Å (рисунок 44в). Однако кристаллическая структура восстанавливается после прогрева, что свидетельствует о более быстром процессе кристаллизации, согласующемся с данными ПОМ. Кристаллы остаются мелкими и несовершенными, что указывает на высокую скорость зарождения и низкую скорость роста во время кристаллизации из расплава при комнатной температуре (рисунок 44г). Для пленки **Si4T-БДТ-C10**, дифракционные картины GIWAXS показывают узкое интенсивное отражение при 25,6 Å и два широких пика с межплоскостными расстояниями 4,6 Å и 3,6 Å (рисунок 44д). Такую структуру можно отнести к смектической жидкокристаллической (ЖК) фазе с межслоевым расстоянием $a_{sm}=25,6$ Å, что близко к длине сопряженного остова **Si4T-БДТ-C10** (приблизительно 32 Å).

После прогрева **Si4T-БДТ-C10** смектический пик сместился в сторону меньших углов, что привело к увеличению a_{sm} до 26,3 Å наряду с увеличением интенсивности отражения при 3,6 Å

(рисунок 44е). Мы предполагаем, что прогрев **Si4T-БДТ-C10** при 150 °С происходит в жидкокристаллическом состоянии, что позволяет улучшить локальную упорядоченность сопряженных ядер. Такая частично упорядоченная организация, сформированная в процессе обработки и постобработки (метод осаждения, изменение растворителя, прогрев), может обеспечить более крупные домены без резких межзеренных границ [170]. Таким образом, дырочно-транспортный слой на основе жидкокристаллического материала может быть предпочтительнее аморфного или полукристаллического.

Исследование зарядово-транспортных характеристик в устройствах конфигурации ИТО/PEDOT:PSS/ДТМ/MoO_x/Ag показало, что изменение центрального электронодонорного блока в малых молекулах привело к существенным изменениям подвижности дырок, измеренной для пленок в исходном состоянии (Таблица 16). **Si4T-T** показал самую высокую подвижность дырок – $4,41 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, в то время как значение для **Si4T-БДТ-C10** оказалось значительно ниже. Как было упомянуто выше, этот факт можно объяснить образованием жидкокристаллической фазы с фазово-разделенными алифатическими и сопряженными блоками. Однако наличие длинных алкильных цепей в **Si4T-БДТ-C10** способствует более сильному фазовому разделению сопряженных и несопряженных частей, что ослабляет перенос дырок.

Таблица 16 – Подвижность дырок **Si4T-T**, **Si4T-ТБТ** и **Si4T-БДТ-C10**

ДТМ	$\mu_h^{25^\circ\text{C}}, \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\mu_h^{\text{пр}}, \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\mu_h^{\text{пр}} / \mu_h^{25^\circ\text{C}}$
Si4T-T	$4,41 \times 10^{-3}$	$4,24 \times 10^{-4}$	0,1
Si4T-ТБТ	$1,27 \times 10^{-3}$	$2,02 \times 10^{-3}$	1,6
Si4T-БДТ-C10	$1,74 \times 10^{-5}$	$6,25 \times 10^{-4}$	35,9

Термическая обработка **Si4T-T** привела к снижению подвижности дырок на порядок. Это можно объяснить аморфной неупорядоченной морфологией пленок **Si4T-T**, что подтверждается данными ПОМ и GIWAXS. Напротив, отоженные пленки на основе **Si4T-ТБТ** продемонстрировали в 1,6 раза более высокие значения μ_h из-за рекристаллизации после прогрева. При этом наиболее впечатляющий эффект был обнаружен для **Si4T-БДТ-C10** с увеличением подвижности дырок с $1,74 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ до $6,25 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, практически в 36 раз. Это объясняется лучшим упорядочением молекул на основе бензодитиофена в твердом состоянии после термической обработки, что также было подтверждено методом широкоугольного рентгеновского рассеяния и измерениями ПОМ. Таким образом, структура центрального донорного моста обеспечивает контроль над самоорганизацией разработанных молекул в твердом состоянии и, следовательно, над их полупроводниковыми свойствами.

Электрические характеристики перовскитных солнечных батарей в конфигурации ИТО/SnO₂:PCBA/MAPbI₃/ДТМ/MoO_x/Ag показали, что исследованные материалы,

модифицированные алкилсилильными группами, применимы как дырочно-транспортные материалы, не требующие допирования, однако эффективность устройств на их основе зависит от строения центрального блока и качества интерфейса перовскит/ДТМ (Таблица 17). Наилучшие параметры среди исследованных соединений продемонстрировали устройства на основе **Si4T-БДТ-C10**, для которых достигнуты значения $V_{OC} = 1000$ мВ, $J_{SC} = 19,6$ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $FF = 59$ % и КПД = 11,6 %. Аналогичные значения V_{OC} были получены и для **Si4T-T** (1000 мВ), однако в этом случае эффективность оказалась ниже (10,1 %) вследствие заметного уменьшения фактора заполнения до 50 %. Для материала **Si4T-ТБТ** наблюдалось снижение как V_{OC} до 940 мВ, так и FF до 56 %, что также ограничивало итоговый **КПД** значением 10,1 %. Причиной снижения напряжения холостого хода является более высокое значение энергии ВЗМО данного материала, которое ограничивает эффективную экстракцию дырок из фотоактивного слоя и снижает разность между квазиуровнями Ферми электронов и дырок [171].

Таблица 17 – Вольтамперные характеристики ПСБ на основе **Si4T-T**, **Si4T-ТБТ** и **Si4T-БДТ-C10**

ДТМ	V_{OC} , мВ	J_{SC} , $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	FF , %	КПД, %
ТБТБТ-МЗ	1020 (1020 ± 10)	22,9 (20,9 ± 0,8)	55 (50 ± 3)	12,6 (10,7 ± 0,9)
Si4T-T	1000 (980 ± 20)	20,3 (19,3 ± 1,0)	50 (47 ± 3)	10,1 (9,0 ± 1,1)
Si4T-ТБТ	940 (940 ± 10)	19,4 (19,3 ± 0,1)	56 (53 ± 3)	10,1 (9,1 ± 1,0)
Si4T-БДТ-C10	1000 (980 ± 20)	19,6 (19,5 ± 0,3)	59 (57 ± 2)	11,6 (11,0 ± 0,6)

Дополнительную информацию о процессах разделения и переноса заряда на границе **MAPbI₃/ДТМ** дают спектры фотолюминесценции, полученные в стационарном и время-разрешенном режимах (рисунок 45б и 45в). Как видно из спектров ФЛ, нанесение всех исследованных ДТМ поверх пленок перовскита приводит к существенному тушению люминесценции **MAPbI₃** по сравнению с ФЛ чистой пленки. Это свидетельствует об извлечении фотогенерированных дырок из перовскита в органический слой. Наиболее сильное тушение наблюдается для образца **MAPbI₃/Si4T-T**, менее выраженное – для **MAPbI₃/Si4T-ТБТ**, тогда как для **MAPbI₃/Si4T-БДТ-C10** остаточная интенсивность ФЛ остается более высокой. В общем случае тушение ФЛ обычно указывает на более эффективный перенос носителей заряда из перовскита в пленку ДТМ, а сокращение времени жизни фотолюминесценции в ВРФЛ подтверждает ускорение межфазного переноса дырок. На спектрах ВРФЛ действительно наблюдается ускоренный спад сигнала для всех структур перовскит/ДТМ по сравнению с чистым перовскитом, причем наиболее быстрый распад характерен для **Si4T-T**, а наиболее медленный – для **Si4T-БДТ-C10**. Таким образом, с точки зрения скорости первичного извлечения дырок интерфейс **MAPbI₃/Si4T-T** представляется наиболее эффективным. Однако это не приводит к

большему КПД устройства, что указывает на определяющую роль не только скорости межфазного переноса, но и последующего транспорта заряда через слой ДТМ, а также морфологии пленки и величины рекомбинационных потерь.

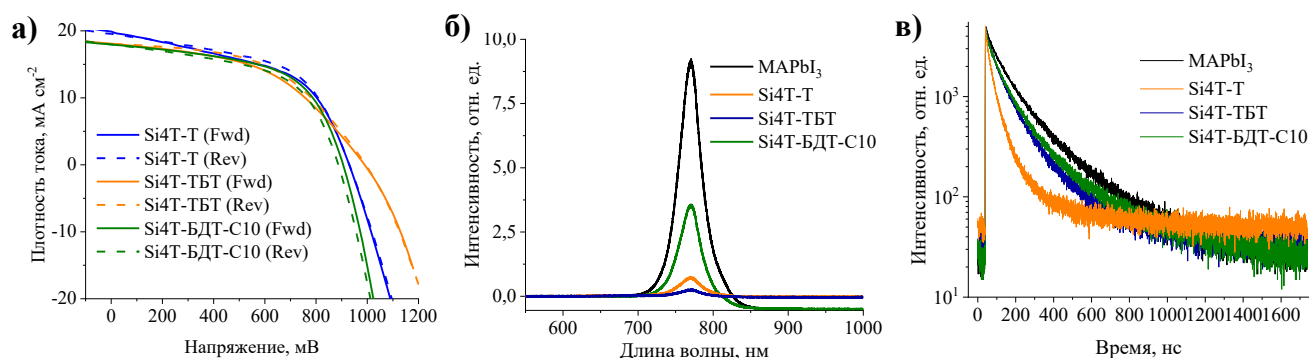


Рисунок 45 – J - V кривые для лучших устройств ПСБ с Si4T-T, Si4T-TbT и Si4T-BDT-C10 (а); спектры фотолуминесценции (б) и временно-разрешенной фотолуминесценции (в) слоя перовскита и слоев перовскит/ДТМ

Следовательно, совокупность фотофизических и электрических данных показывает, что для достижения высоких характеристик ПСБ критично не только эффективное тушение фотолуминесценции перовскита, но и сбалансированное сочетание нескольких факторов: энергетического соответствия уровней, достаточной подвижности дырок, однородности покрытия перовскита и низких рекомбинационных потерь. Именно этим, по-видимому, объясняется преимущество Si4T-BDT-C10. Несмотря на менее выраженное тушение ФЛ и более медленный спад сигнала в ВРФЛ по сравнению с Si4T-T, данный материал обеспечивает более высокие V_{OC} , FF и итоговый КПД, что, вероятно, связано с более благоприятной морфологией слоя. Такой вывод хорошо согласуется с общим представлением о перспективности бензодитиофенового блока для построения ДТМ, поскольку его жесткая и планарная структура способствует более эффективной молекулярной упаковке и формированию путей переноса заряда.

Дополнительно для Si4T-T и Si4T-TbT было исследовано влияние растворителя, используемого при формировании дырочно-транспортного слоя [172]. Эффект хлорбензола сравнивали с эффектом *n*-гексана как менее токсичного бесхлорного растворителя. Существенные различия были выявлены в морфологии пленок методом GIWAXS (Рисунок 46). Формирование плёнок из *n*-гексана сопровождалось увеличением структурной упорядоченности обоих материалов, причём наиболее выраженное изменение наблюдалось для Si4T-TbT: появилась преимущественно ориентированная структура с межплоскостным расстоянием около 3,6 Å, характерным для π - π -взаимодействий. Подвижность дырок Si4T-T в новой серии эксперимента возросла с $6,63 \times 10^{-4}$ до $8,09 \times 10^{-4}$ см²·В⁻¹·с⁻¹, тогда как для Si4T-TbT – с $5,69 \times 10^{-4}$

до $1,10 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, влияние растворителя зависело от строения полупроводника и было наиболее заметно для молекулы с более протяжённым центральным блоком.

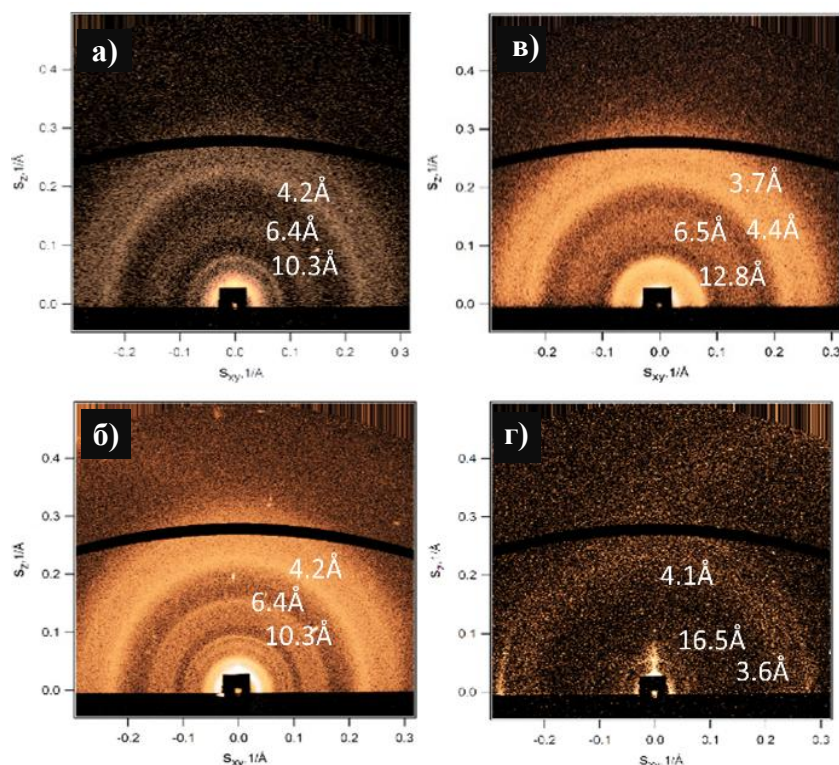


Рисунок 46 – Двумерные изображения GIWAXS для пленок **Si4T-T**, **Si4T-TBT**, нанесенные из растворов в хлорбензоле (а,в) и гексане (б, г)

Изменение структурной организации плёнок по-разному отразилось на характеристиках ПСБ (Таблица 18). Для **Si4T-T** переход от хлорбензола к *n*-гексану привел к снижению КПД с 10,1 до 6,5 %, главным образом вследствие уменьшения фактора заполнения с 50 до 35 %. Напротив, для **Si4T-TBT** КПД увеличился с 10,1 до 13,1 % одновременно с повышением V_{OC} и J_{SC} . Полученные результаты показывают, что увеличение подвижности и структурной упорядоченности не гарантирует улучшения параметров устройства, однако в отдельных случаях может привести к повышению характеристик.

Таблица 18 – Подвижность дырок **Si4T-T** и **Si4T-TBT** и характеристики ПСБ на их основе

ДТМ	$\mu_h, \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$V_{OC}, \text{мВ}$	$J_{SC}, \text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$	FF, %	КПД, %
Si4T-T ХБ	$6,63 \times 10^{-4}$	1000 (980 ± 20)	20,3 ($19,3 \pm 0,7$)	50 (47 ± 1)	10,1 ($9 \pm 0,5$)
Si4T-T Гексан	$8,09 \times 10^{-4}$	980 (980 ± 20)	19,1 ($17,4 \pm 1,4$)	35 (33 ± 1)	6,5 ($5,7 \pm 0,6$)
Si4T-TBT ХБ	$5,69 \times 10^{-4}$	940 (940 ± 10)	19,4 ($19,3 \pm 0,1$)	56 (53 ± 3)	10,1 ($9,1 \pm 1,0$)
Si4T-TBT Гексан	$1,10 \times 10^{-3}$	1040 (1030 ± 30)	22,8 ($22,5 \pm 0,3$)	55 (52 ± 3)	13,1 ($12,3 \pm 1,1$)

В целом полученные результаты показывают, что введение алкилсилильных заместителей является эффективным инструментом настройки свойств малых молекул на основе тиюфена и бензотиадиазола. Хотя функционализация алкилсилильными группами не привела к одновременному улучшению всех параметров по сравнению с ранее изученными аналогами, она существенно повлияла на самоорганизацию в тонких пленках, термическое поведение и характеристики транспорта дырок. Наиболее удачным среди исследованных кремнийсодержащих соединений оказался материал **Si4T-БДТ-C10**, который демонстрирует наилучший баланс морфологической упорядоченности, выраженного роста подвижности после отжига и эффективности в перовскитных солнечных батареях. Поэтому **Si4T-БДТ-C10** мы рассматриваем как наиболее перспективную платформу для дальнейшей молекулярной модификации, направленной на варьирование природы и объема кремнийсодержащих заместителей, а также тонкую настройку энергетических уровней и межмолекулярной упаковки с целью повышения эффективности и стабильности устройств.

3.6 Разработка малых молекул на основе бензодитиофена с алкилсилильными заместителями

Полученные в предыдущих разделах результаты показали, что введение алкилсилильных заместителей в концевые тиюфеновые блоки является хорошим подходом к управлению самоорганизацией молекул в пленках, зарядово-транспортными свойствами соединений и вольтамперными характеристиками ПСБ на их основе. Наибольший интерес среди разработанных соединений представляет малая молекула на основе бензодитиофена **Si4T-БДТ-C10**, которая, несмотря на сравнительно невысокую подвижность в исходных пленках, демонстрирует склонность к упорядочению в твердой фазе. В связи с этим следующим этапом работы стала модификация боковых заместителей бензодитиофеносодержащей молекулы. Такой подход представляется обоснованным, поскольку бензодитиофеновый фрагмент сочетает жесткий и плоский сопряженный остов с широкими возможностями функционализации, что делает его удобной основой для настройки энергетических уровней, управления межмолекулярной упаковкой и межфазными взаимодействиями с перовскитным слоем.

С этой целью были синтезированы две новые малые молекулы **Si4T-БДТ-Si3** и **Si3T-БДТ-Si3**, в которых бензодитиофеновый центральный блок сочетается с различным числом и расположением триизопропилсилильных групп (рисунок 47). Таким образом, в данной серии была поставлена задача проследить, каким образом изменение формы и числа алкилсилильных заместителей влияет на оптические, электрохимические, термические, структурные и

транспортные свойства бензодитиофенсодержащих соединений, а также на их эффективность в качестве дырочно-транспортных материалов в перовскитных солнечных батареях [173].

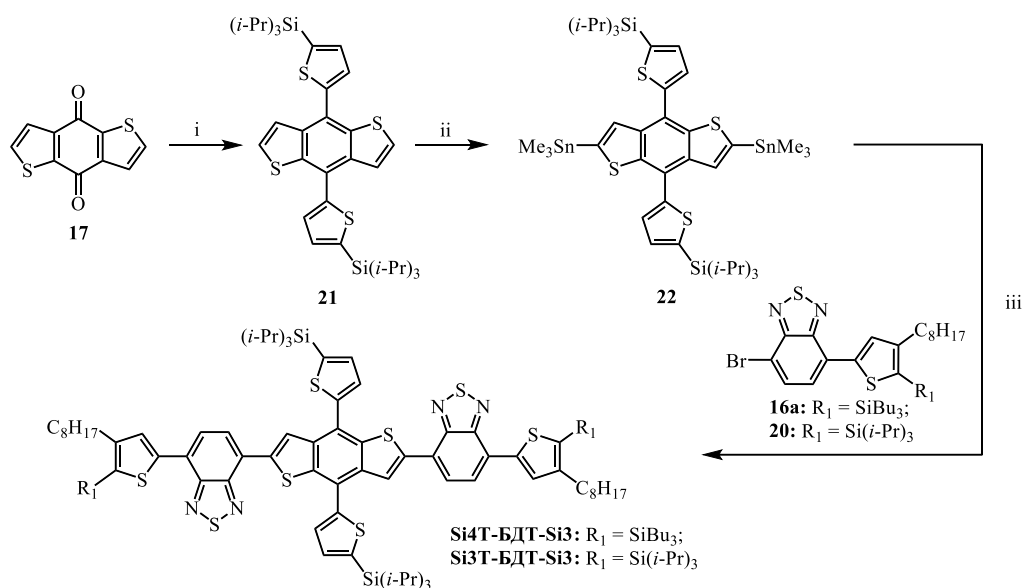


Рисунок 47 – Синтез молекул **Si4T-БДТ-Si3** и **Si3T-БДТ-Si3**. Условия: i – 2-(триизопропилсилил)тиофен, *n*-BuLi, хлорид олова (II), ТГФ, -78°C ; ii – *n*-BuLi, *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин, Me₃SnCl, ТГФ, -78°C ; iii – Pd(PPh₃)₄, толуол, 110°C

По данным спектроскопии поглощения и фотолюминесценции, представленным на рисунке 48а, все три соединения характеризуются схожими оптическими свойствами в тонких пленках. Для **Si4T-БДТ-C10** максимумы поглощения расположены при 497, 542 и 579 нм, тогда как для **Si4T-БДТ-Si3** – при 499, 545 и 586 нм. Для **Si3T-БДТ-Si3** спектр несколько отличается и содержит два максимума в длинноволновой области при 486 и 568 нм. Несмотря на эти различия, значения оптической ширины запрещенной зоны остаются близкими и составляют 1,96 эВ для **Si4T-БДТ-C10** и 2,05 эВ для обеих новых молекул, что указывает на сохранение общего характера внутримолекулярного сопряжения при замене боковых заместителей. Это подтверждается данными квантово-химического расчета (Рисунки Б1б и Б2а): геометрия основного сопряженного скелета не изменяется, однако замена децильных цепей на триизопропилсилильные группы немного увеличивает торсионный угол с 47° до 53° между боковыми тиофеновыми фрагментами и бензодитиофеновым блоком. Учитывая, что ВЗМО молекул делокализована вдоль всей основной цепи, включая боковые тиофеновые фрагменты, скручивание этих звеньев уменьшает перекрытие орбиталей и, следовательно, немного увеличивает ширину запрещенной зоны, одновременно снижая энергетический уровень ВЗМО (таблица Б1).

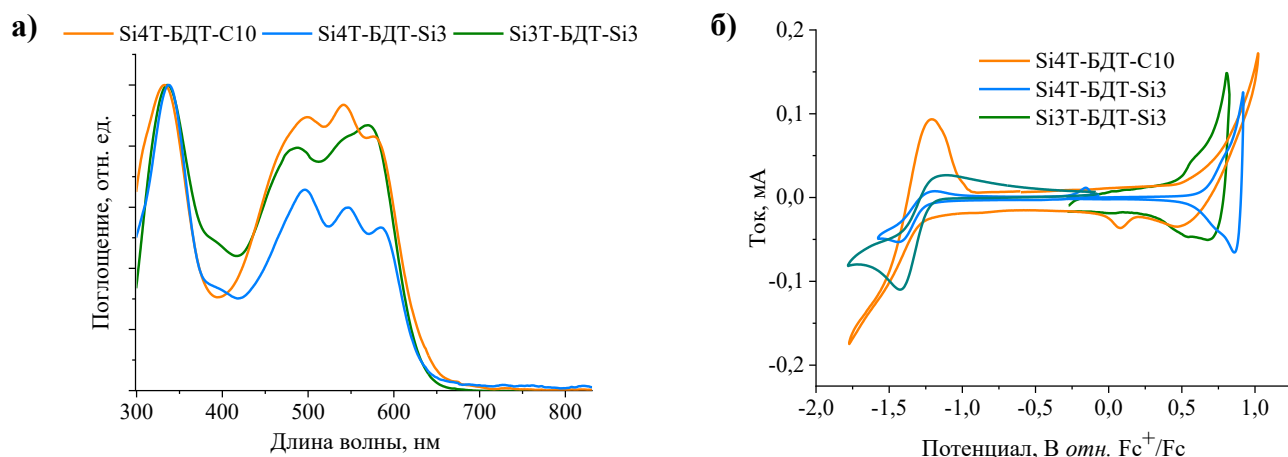


Рисунок 48 – Спектры поглощения пленок (а) и циклические вольтамперограммы (б) для молекул **Si4T-БДТ-C10**, **Si4T-БДТ-Si3** и **Si3T-БДТ-Si3**

В то же время данные ЦВА (рисунок 48б) качественно отражают тенденцию, обнаруженную квантово-химическими расчетами, и свидетельствуют о более заметном влиянии алкилсилильных групп на относительное расположение энергетических уровней. Для **Si4T-БДТ-C10** энергии ВЗМО и НСМО составляют $-5,19$ и $-3,60$ эВ соответственно (Таблица 19). Замена децильных фрагментов на триизопропилсилильные группы в **Si4T-БДТ-Si3** приводит к понижению уровня ВЗМО до $-5,45$ эВ при практически неизменном уровне НСМО ($-3,57$ эВ). Для **Si3T-БДТ-Si3** уровень ВЗМО занимает промежуточное положение ($-5,27$ эВ), а НСМО составляет $-3,58$ эВ. Следовательно, введение алкилсилильных заместителей в структуру малой молекулы на основе бензодитиофена в первую очередь влияет на положение ВЗМО, практически не изменяя уровень НСМО, что благоприятно с точки зрения повышения окислительной устойчивости и настройки энергетического соответствия с перовскитным фотоактивным материалом.

Таблица 19 – Оптикоэлектронные свойства молекул **Si4T-БДТ-C10**, **Si4T-БДТ-Si3** и **Si3T-БДТ-Si3**

ДТМ	$\lambda_{\text{погл макс}}$, нм	$E_g^{\text{опт}}$, эВ	$E_{\text{окс}}^{\text{нач}}/E_{\text{вос}}^{\text{нач}}$, В <i>отн.</i> Fc/Fc^+	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ
Si4T-БДТ-C10	497, 542, 579	1,96	0,39/ $-1,20$	$-5,19$	$-3,60$
Si4T-БДТ-Si3	499, 545, 586	2,05	0,65/ $-1,23$	$-5,45$	$-3,57$
Si3T-БДТ-Si3	486, 568	2,05	0,47/ $-1,22$	$-5,27$	$-3,58$

Результаты ТГА (Рисунок 49а) указывают на высокую термическую стабильность разработанных материалов, достаточную для использования в тонкопленочной электронике. При этом термическое поведение существенно зависит от строения боковых заместителей (Рисунок 49б). Для **Si3T-БДТ-Si3** близость температур плавления (270 °С) и кристаллизации (265 °С)

указывает на быстрый процесс упорядочения при охлаждении и формирование высококристаллической структуры. Кроме того, эндотермический пик около 144 °С может быть связан с твердофазным переходом между различными полиморфными модификациями. В совокупности данные ДСК показывают, что увеличение доли и изменение формы алкилсилильных групп оказывают существенное влияние на способность молекул к самоорганизации и на устойчивость упорядоченных фаз.

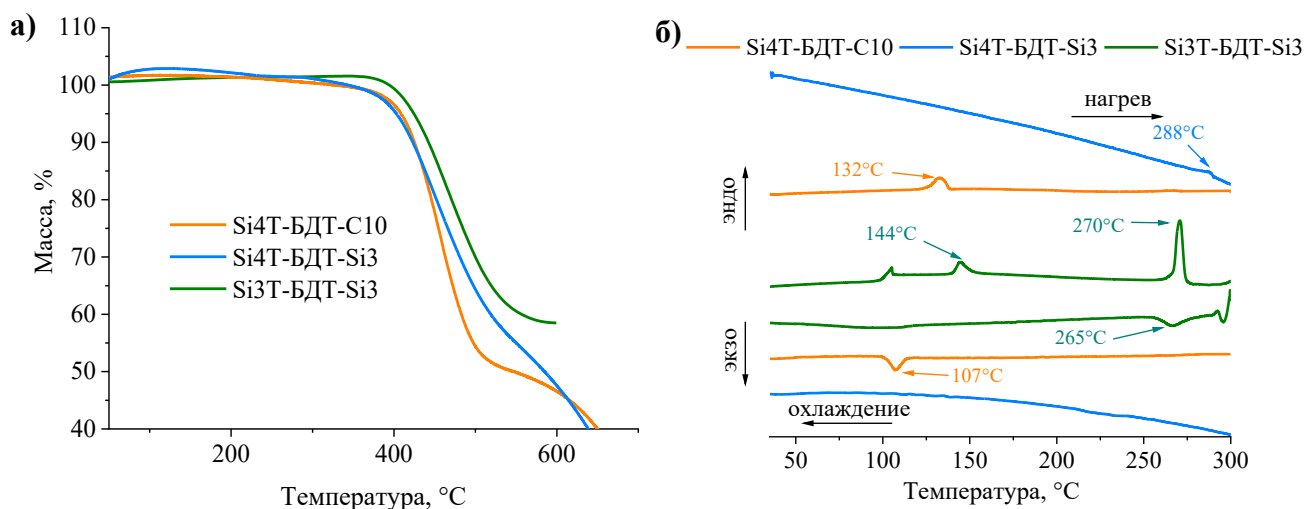


Рисунок 49 – ТГА (а) и ДСК (б) термограммы для **Si4T-БДТ-C10**, **Si4T-БДТ-Si3** и **Si3T-БДТ-Si3**

Для выяснения особенностей упаковки молекул в пленках были проведены структурные исследования методом GIWAXS (рисунок 50). Установлено, что морфология тонких пленок существенно зависит от формы и числа периферийных алкилсилильных групп. Молекулярная упаковка **Si4T-БДТ-C10** в пленках менее совершенная, в то время как введение триизопропилсилильных заместителей способствует формированию более упорядоченной морфологии. Наиболее высокий уровень организации наблюдается для пленок **Si3T-БДТ-Si3**. Следовательно, переход от алкильных цепей нормального строения к короткоцепочечным и разветвленным алкилсилильным группам позволяет направленно модифицировать структуру пленок и создавать более эффективные пути транспорта носителей заряда.

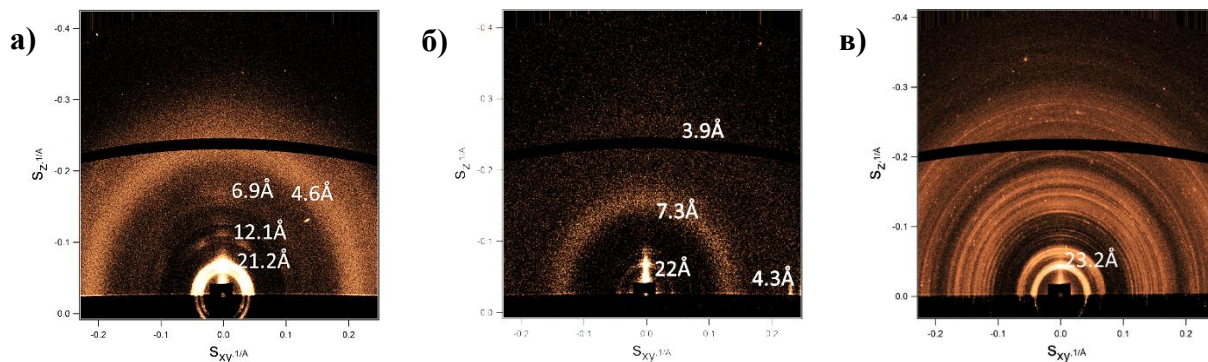


Рисунок 50 – Изображения GIWAXS для пленок **Si4T-БДТ-C10** (а), **Si4T-БДТ-Si3** (б) и **Si3T-БДТ-Si3** (в)

Измерения подвижности дырок показали, что изменение бокового окружения бензодитиофенового ядра приводит к существенному росту транспортных характеристик (Таблица 20). Для **Si4T-БДТ-C10** подвижность дырок составляет $1,74 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Для **Si4T-БДТ-Si3** μ_h возрастает более чем в два раза и достигает $3,67 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, однако все еще остается достаточно низкой относительно других разработанных материалов. Наиболее высокий результат получен для **Si3T-БДТ-Si3**, для которого $\mu_h = 3,28 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ – почти на порядок выше, чем для **Si4T-БДТ-Si3**. Эти данные хорошо согласуются с результатами структурных исследований и подтверждают, что оптимизация формы и числа алкилсилильных заместителей является эффективным способом повышения эффективности дырочного транспорта в бензодитиофен-содержащих системах.

Таблица 20 – Подвижность дырок **Si4T-БДТ-C10**, **Si4T-БДТ-Si3** и **Si3T-БДТ-Si3**, и вольтамперные характеристики ПСБ

ДТМ	$\mu_h, \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$V_{OC}, \text{мВ}$	$J_{SC}, \text{мА см}^{-2}$	FF, %	КПД, %
Si4T-БДТ-C10	$1,74 \times 10^{-5}$	1000 980 ± 20	19,6 $19,5 \pm 0,3$	59 57 ± 2	11,6 $11,0 \pm 0,6$
Si4T-БДТ-Si3	$3,67 \times 10^{-5}$	1040 1010 ± 40	20,3 $17,9 \pm 1,9$	67 60 ± 10	14,2 $11,0 \pm 3,0$
Si3T-БДТ-Si3	$3,28 \times 10^{-4}$	1040 1035 ± 8	22,8 $21,4 \pm 1,2$	71 68 ± 2	16,8 $15,0 \pm 1,0$

Перовскитные солнечные батареи на основе **Si4T-БДТ-C10** показали наименьшие характеристики: $V_{OC} = 1000 \text{ мВ}$, $J_{SC} = 19,6 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, FF = 59 % и КПД = 11,6 % для лучшей ячейки. Замена боковых децильных фрагментов на триизопротилсилильные группы в **Si4T-БДТ-Si3** приводит к заметному улучшению параметров: V_{OC} возрастает до 1040 мВ, J_{SC} – до $20,3 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, FF – до 67 %, а КПД достигает 14,2 %. Наилучшие показатели продемонстрировали устройства с **Si3T-БДТ-Si3**, для которых получены значения $V_{OC} = 1040 \text{ мВ}$, $J_{SC} = 22,8 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, FF = 71 % и КПД = 16,8 %. Таким образом, улучшение электрических характеристик происходит одновременно по всем ключевым параметрам, что указывает на комплексное повышение качества извлечения, транспорта и сбора дырок, а также на снижение потерь, связанных с межфазной рекомбинацией.

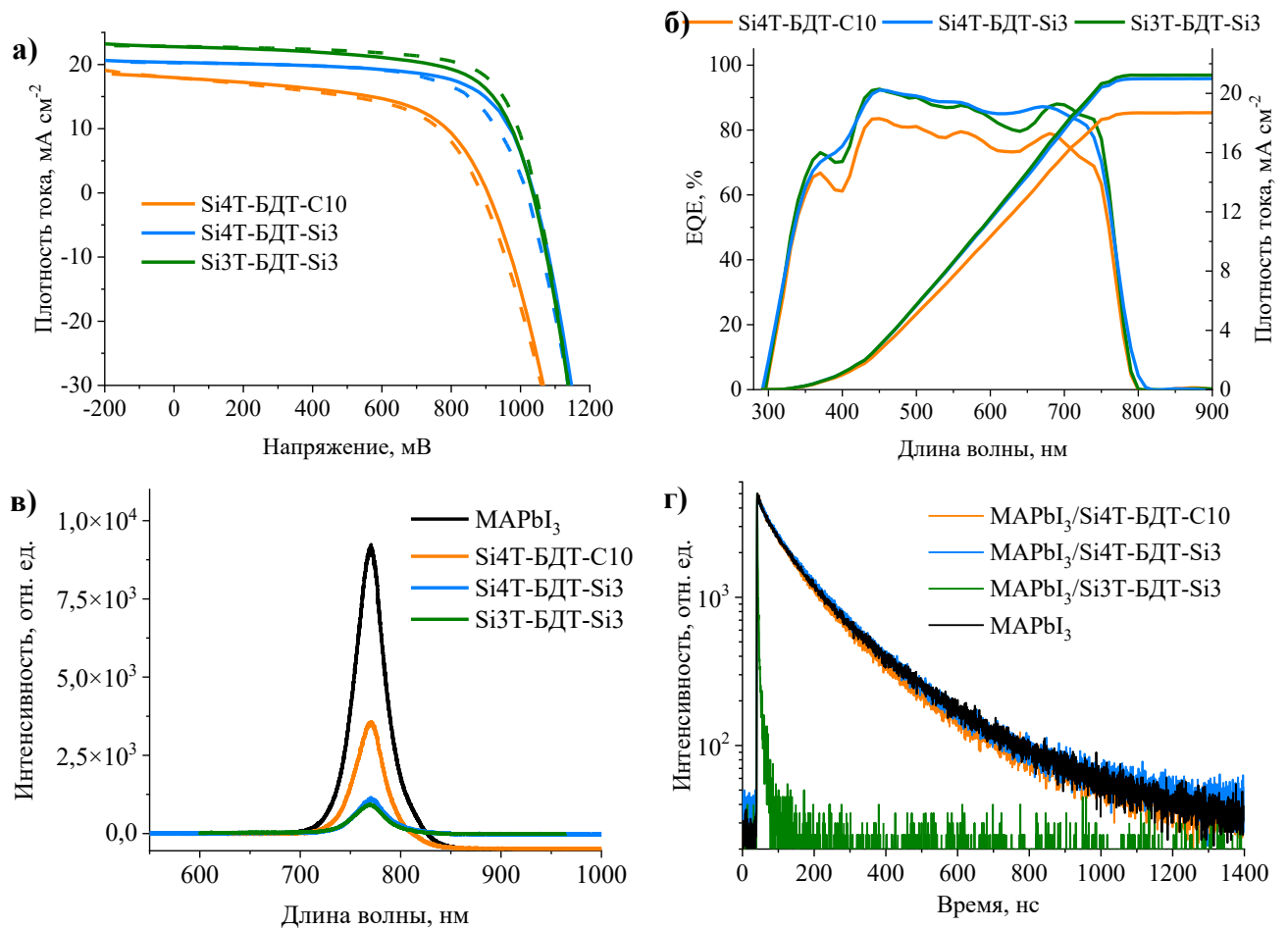


Рисунок 51 – J - V кривые для лучших устройств ПСБ с Si4T-БДТ-C10, Si4T-БДТ-Si3 и Si3T-БДТ-Si3 в качестве ДТМ (а); спектры EQE для оптимизированных устройств (б); спектры стационарной фотолюминесценции (в) и время-разрешенной фотолюминесценции (г) для MAPbI₃ и MAPbI₃/ДТМ.

Дополнительную информацию о процессах переноса заряда на границе MAPbI₃/ДТМ дают спектры стационарной (рисунок 51в) и время-разрешенной фотолюминесценции (рисунок 51г). Нанесение всех исследованных дырочно-транспортных материалов на перовскит приводит к тушению люминесценции, что свидетельствует об извлечении фотогенерированных дырок. При этом наиболее эффективное тушение и наиболее быстрое затухание сигнала наблюдаются для структур с новыми алкилсилильными производными, особенно для Si3T-БДТ-Si3, что согласуется с наиболее высокими значениями V_{OC} , J_{SC} и FF в солнечных элементах. Следовательно, повышение эффективности устройств в данной серии связано не только с ростом подвижности дырок в объеме пленки, но и с улучшением межфазного переноса заряда на границе перовскит/ДТМ. Кроме того, исследование стабильности солнечных батарей при постоянном освещении светодиодным светом в инертной атмосфере (52 мВт·см⁻²) в течение 500 часов

показало, что устройства на основе **Si4T-БДТ-Si3** и **Si3T-БДТ-Si3** сохраняют свою эффективность на том же уровне в течение длительного времени.

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. Переход от **Si4T-БДТ-C10** к новым соединениям **Si4T-БДТ-Si3** и особенно **Si3T-БДТ-Si3** приводит к понижению уровня ВЗМО, улучшению молекулярной упаковки, росту подвижности дырок и существенному повышению эффективности перовскитных солнечных батарей. Наиболее удачным в данной серии оказался материал **Si3T-БДТ-Si3**, который обладает высокой упорядоченностью в тонких пленках, хорошими дырочно-транспортными характеристиками и обеспечивает лучшие электрические характеристики ПСБ на его основе. Это позволяет рассматривать его как наиболее перспективную платформу для дальнейшей направленной молекулярной модификации бензодитиофен-содержащих дырочно-транспортных материалов.

3.7 Разработка малых молекул на основе бензодитиофена и трифениламина

Результаты, представленные в предыдущем подразделе, показали, что использование бензодитиофена в качестве центрального донорного блока в сочетании с алкилсилильными заместителями обеспечивает формирование плотноупакованных поликристаллических пленок и достижение высоких электрических характеристик в перовскитных солнечных батареях (КПД до 16,8 % для **Si3T-БДТ-Si3**). Полученные данные подтверждают, что донорно-акцепторная архитектура с центральным бензодитиофеновым фрагментом обладает значительным потенциалом для применения в ПСБ. Вместе с тем дальнейшее повышение эффективности устройств может быть достигнуто за счет расширения спектра рассматриваемых материалов.

Была рассмотрена молекулярная структура типа донор–донор–донор (D–D–D), в которой бензодитиофеновый фрагмент сохраняет роль центрального донорного блока, а в качестве концевых групп вводятся трифениламиновые (ТФА) фрагменты. Подобный подход реализован в большинстве современных высокоэффективных дырочно-транспортных материалах, не требующих допирования, включая структурные аналоги Spiro-OMeTAD, и обеспечивает ряд принципиальных преимуществ [125]. Прежде всего, ТФА-фрагмент содержит атом азота с неподеленной электронной парой, участвующей в π -сопряжении, что обеспечивает высокую электрохимическую стабильность катион-радикальной формы и эффективный перенос дырки по орбиталям, локализованным преимущественно на азотах ТФА-групп [174]. Помимо этого, геометрия трифениламина с тремя фенильными кольцами, развернутыми относительно

плоскости связей C–N–C [125], способствует формированию однородных пленок, что может благоприятно сказаться на качестве интерфейса перовскит/ДТМ и облегчить технологическую воспроизводимость нанесения слоя.

С учетом изложенных соображений были синтезированы две новые малые молекулы D–D типа на основе бензодитиофенового центрального блока и трифениламиновых концевых фрагментов: **М-ТФА-БДТ**, содержащая в *пара*-положениях периферийных фенильных групп электронодонорные OCH₃-заместители, и **Ф-ТФА-БДТ**, в которой соответствующие положения заняты атомами фтора. Такой выбор пары соединений аргументирован задачей сравнения двух противоположных по электронному эффекту, но близких по стерическому объему заместителей и установления их роли в формировании энергетических уровней, морфологии пленок, гидрофобных свойств поверхности и эффективности межфазного переноса заряда. Метоксильные группы традиционно используются для настройки уровня ВЗМО ТФА-содержащих ДТМ и обеспечения совместимости с перовскитоподобными материалами, тогда как введение атомов фтора рассматривается как стратегия одновременного понижения энергии ВЗМО, повышения гидрофобности поверхности и пассивации поверхностных дефектов перовскита за счет возможного образования водородных связей F···H с органическими катионами перовскита.

Синтез целевых соединений осуществляли по схеме, представленной на рисунке 52. На первой стадии по реакции Бухвальда–Хартвига между *n*-броманизолом или *n*-бромфторбензолом и анилином в присутствии каталитической системы Pd(OAc)₂/X-Phos получали соответствующие трифениламины **25a** или **25b**. Полученные ТФА подвергали последующему бромированию *N*-бромсукцинимидом в хлороформе с региоселективным образованием связи C–Br по активированному *пара*-положению фенильного кольца. Целевые молекулы **М-ТФА-БДТ** и **Ф-ТФА-БДТ** синтезировали по реакции кросс-сочетания Стилле между 2,6-бис(триметилстаннил)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофеном, полученным ранее, и соответствующими бромтрифениламинами в присутствии Pd(PPh₃)₄.

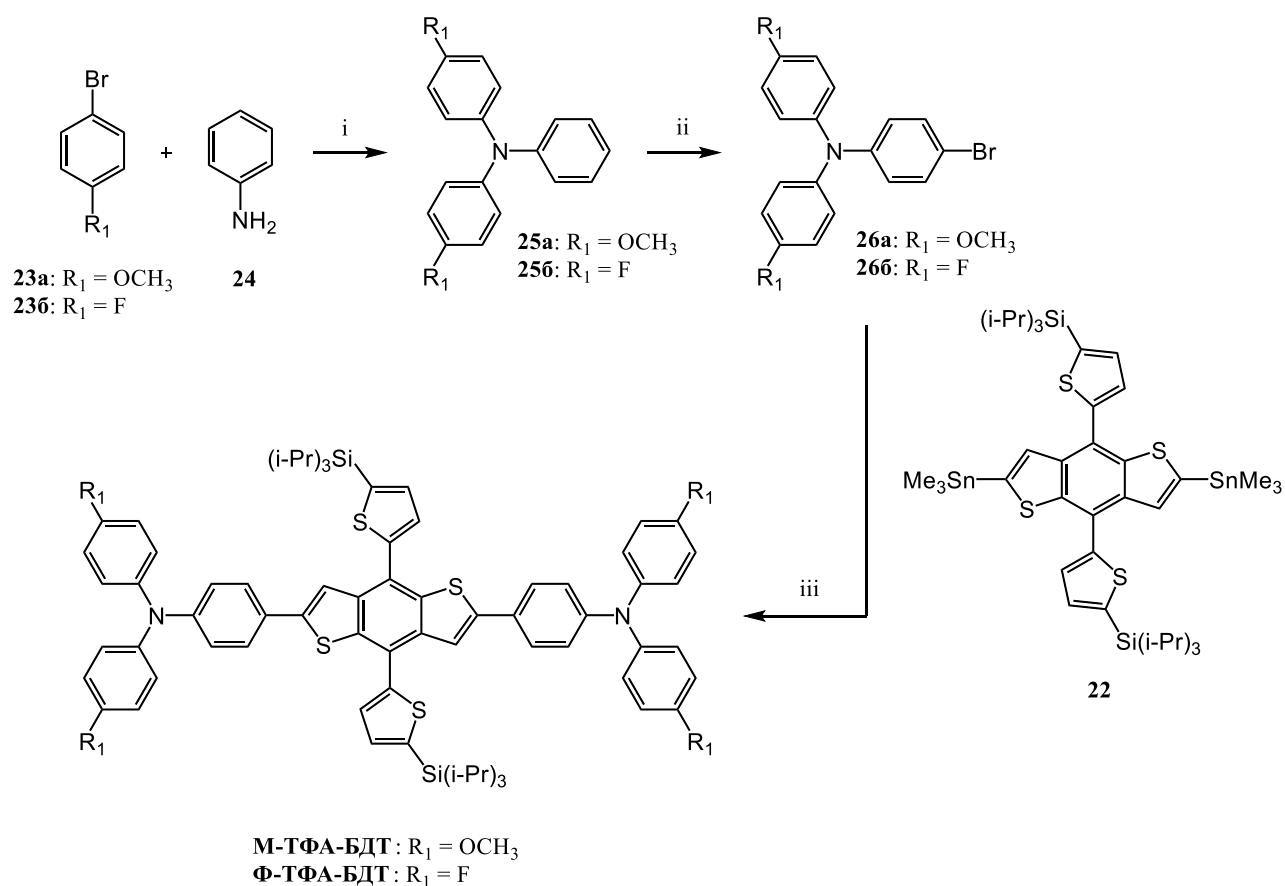


Рисунок 52 – Синтез молекул **М-ТФА-БДТ** и **Ф-ТФА-БДТ**. Условия: i – $Pd(OAc)_2$, X-Phos, толуол, 110 °C; ii – NBS, хлороформ; iii - $Pd(PPh_3)_4$, толуол, 110 °C

Спектры поглощения пленок **М-ТФА-БДТ** и **Ф-ТФА-БДТ** представлены на рисунке 53а, соответствующие параметры приведены в Таблице 21. Для обоих соединений в спектрах наблюдаются два выраженных максимума поглощения в диапазоне длин волн 360–370 нм и 420–440 нм. В отличие от ранее рассмотренных донорно-акцепторных соединений, в которых длинноволновая полоса однозначно ассоциируется с переходом внутримолекулярного переноса заряда между донорным и акцепторным фрагментами, в полностью донорных системах D–D–D типа подобный переход в строгом смысле отсутствует. Обе наблюдаемые полосы соответствуют π – π^* -переходам с участием делокализованных молекулярных орбиталей. Согласно результатам квантово-химических расчётов (Рисунок Б26, Приложение Б), ВЗМО обеих молекул делокализована по центральному бензодитиофеновому ядру и сопряжённым с ним трифениламиноновым фрагментам, тогда как НСМО в большей степени сосредоточена на центральной части π -сопряжённого каркаса. Значительное пространственное перекрывание ВЗМО и НСМО согласуется с отнесением длинноволновой полосы к π – π^* -переходу с перераспределением электронной плотности внутри общего сопряжённого остова. Длинноволновая полоса при этом отвечает переходу между орбиталями, имеющими наибольшее перекрывание по всей сопряженной системе, и ее положение определяется главным образом

степенью π -сопряжения и электронным характером периферийных заместителей. Замена метоксильных групп на атомы фтора в **Ф-ТФА-БДТ** приводит к закономерному гипсохромному сдвигу обеих полос: коротковолновый максимум смещается с 369 до 361 нм, а длинноволновый – с 436 до 417 нм. Соответственно, оптическая ширина запрещенной зоны, оцененная по длинноволновому краю поглощения, возрастает с 2,51 эВ для **М-ТФА-БДТ** до 2,59 эВ для **Ф-ТФА-БДТ**. Подобная тенденция полностью согласуется с электронным характером заместителей: электронодонорные OCH_3 -группы повышают энергию ВЗМО ТФА-фрагмента и уменьшают энергию длинноволнового электронного перехода, тогда как электроноакцепторное действие атомов фтора понижает уровень ВЗМО и увеличивает энергетический зазор между граничными орбиталями. Примечательно, что обе молекулы характеризуются заметно большей запрещенной зоной по сравнению с ранее изученными в данной работе донорно-акцепторными аналогами ($E_g = 1,9\text{--}2,1$ эВ), что уменьшает паразитное поглощение в длинноволновой части видимого диапазона.

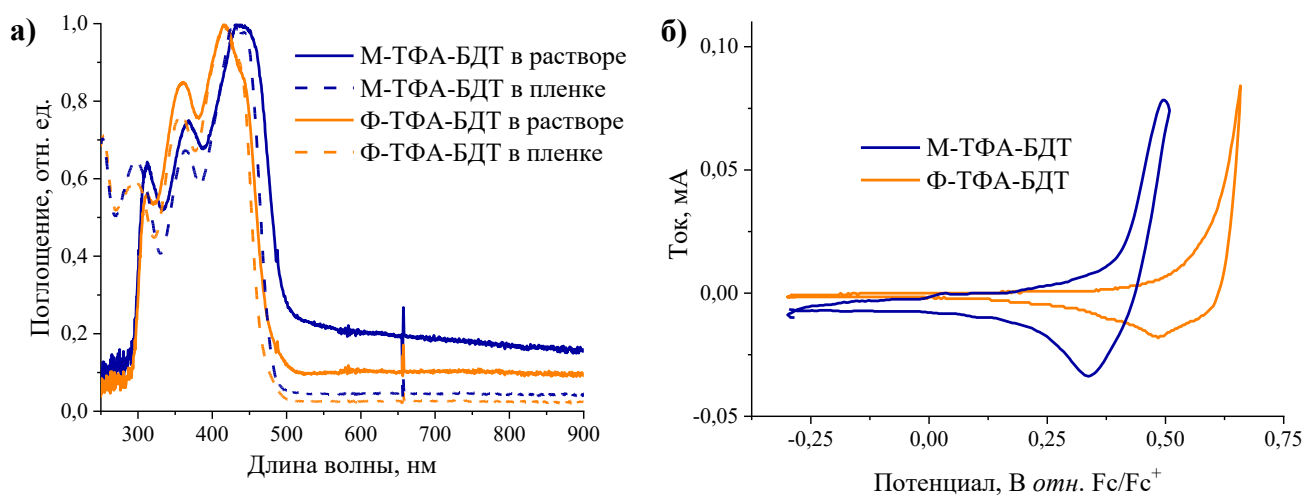


Рисунок 53 – Спектры поглощения пленок (а) и циклические вольтамперограммы (б) для молекул **М-ТФА-БДТ** и **Ф-ТФА-БДТ**

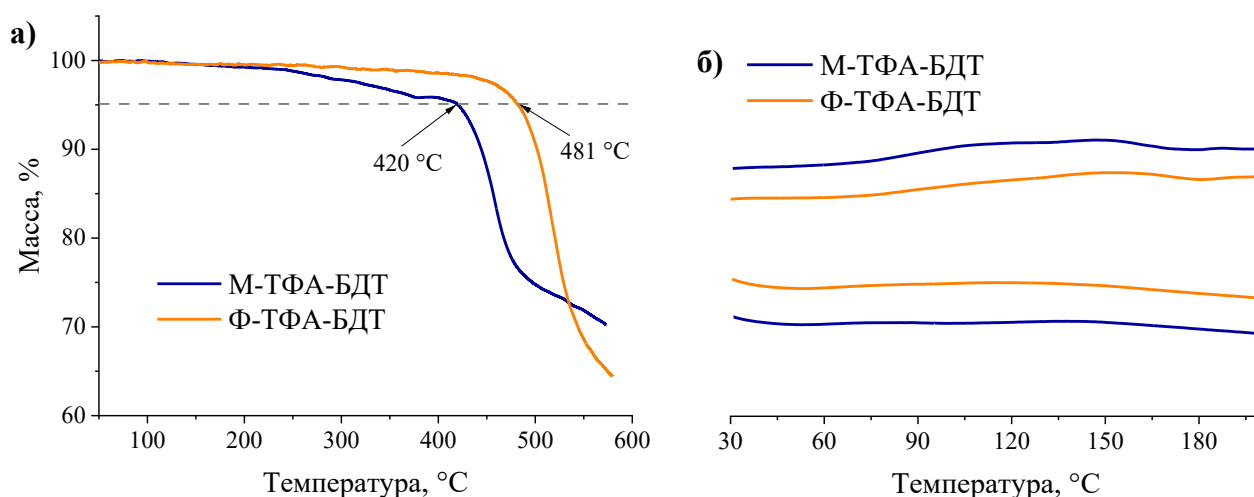
Электрохимические свойства синтезированных соединений (рисунок 53б, Таблица 21) показывают, что замена метоксильных групп на атомы фтора приводит к закономерному смещению потенциала окисления в анодную область: с 0,40 В для **М-ТФА-БДТ** до 0,57 В для **Ф-ТФА-БДТ** относительно Fc/Fc^+ . Соответствующий уровень ВЗМО снижается с $-5,20$ до $-5,37$ эВ. Данная тенденция подтверждается квантово-химическими расчетами (Таблица Б1): при замене OCH_3 -групп атомами фтора рассчитанная энергия ВЗМО снижается с $-4,65$ до $-5,04$ эВ, а энергия НСМО – с $-1,87$ до $-2,15$ эВ. Одновременная стабилизация обеих орбиталей сопровождается увеличением рассчитанной ширины запрещенной зоны с 2,78 до 2,88 эВ.

Таблица 21 – Оптоэлектронные свойства молекул **М-ТФА-БДТ** и **Ф-ТФА-БДТ**

ДТМ	$\lambda_{\text{погл. макс.}}$, нм	$E_g^{\text{опт.}}$, эВ	$E_{\text{окс}}^{\text{нач.}}$, В <i>отн.</i> Fc/Fc ⁺	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ
М-ТФА-БДТ	369, 436	2,51	0,40	–5,20	–2,69
Ф-ТФА-БДТ	361, 417	2,59	0,57	–5,37	–2,78

Полученные значения находятся в хорошем соответствии с положением валентной зоны MAPbI_3 ($\approx -5,4$ эВ), особенно для **Ф-ТФА-БДТ**, что должно способствовать снижению энергетических потерь на межфазной границе перовскит/ДТМ и повышению напряжения холостого хода перовскитных солнечных батарей. Аналогичный эффект снижения уровня ВЗМО при введении атомов фтора в трифениламиновые ДТМ ранее систематически наблюдался в литературе как для малых молекул, так и для сопряженных полимеров, где он связывается с электроноакцепторным индуктивным эффектом атомов фтора и снижением электронной плотности на атоме азота трифениламиновой группы.

Термические свойства соединений **М-ТФА-БДТ** и **Ф-ТФА-БДТ** представлены на рисунке 54. Кривые ТГА (рисунок 54а) свидетельствуют о высокой термической стабильности обоих соединений, температура потери 5 % массы превышает 420 °С для обеих молекул. На термограммах ДСК (рисунок 54б) в диапазоне от комнатной температуры до 200 °С для обоих соединений не наблюдается выраженных эндо- или экзотермических переходов, что указывает на формирование стабильного аморфного состояния.

Рисунок 54 – ТГА (а) и ДСК (б) термограммы для **М-ТФА-БДТ** и **Ф-ТФА-БДТ**

Для оценки практического потенциала разработанных малых молекул в качестве дырочно-транспортных материалов были изготовлены перовскитные солнечные батареи $n-i-p$ архитектуры с конфигурацией $\text{ITO}/\text{SnO}_2:\text{PCVA}/\text{MAPbI}_3/\text{ДТМ}/\text{MoO}_x/\text{Ag}$. В качестве дырочно-транспортных слоев использовали **М-ТФА-БДТ**, **Ф-ТФА-БДТ**, а также эталонный полимерный

материал РТАА. Электрические характеристики устройств приведены в Таблице 22. Для устройств на основе **М-ТФА-БДТ** достигнута максимальная эффективность преобразования энергии 18,3 % при $V_{OC} = 1000$ мВ, $J_{SC} = 24,2$ $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$, $FF = 75$ %, что превышает показатели эталонных устройств на основе РТАА ($\text{КПД} = 17,2$ %; $V_{OC} = 1010$ мВ; $J_{SC} = 24,3$ $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$; $FF = 72$ %). Для устройств на основе **Ф-ТФА-БДТ** получены значения $V_{OC} = 1040$ мВ, $J_{SC} = 23,7$ $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$, $FF = 70$ % и $\text{КПД} = 17,2$ %.

Таблица 22 – Подвижность дырок **М-ТФА-БДТ** и **Ф-ТФА-БДТ** и параметры ПСБ

ДТМ	$\mu_h, \text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	$V_{OC}, \text{мВ}$	$J_{SC}, \text{мА} \text{см}^{-2}$	$FF, \%$	$\text{КПД}, \%$
РТАА	-	1010 980 ± 15	24,3 $23,7 \pm 0,6$	72 70 ± 2	17,2 $16,8 \pm 0,4$
М-ТФА-БДТ	$2,06 \times 10^{-4}$	1000 990 ± 15	24,2 $23,8 \pm 0,5$	75 70 ± 4	18,3 $16,6 \pm 1,2$
Ф-ТФА-БДТ	$4,77 \times 10^{-6}$	1040 1015 ± 15	23,7 $23,7 \pm 0,2$	70 69 ± 2	17,2 $16,6 \pm 0,7$

Сопоставление электрических параметров устройств на основе **М-ТФА-БДТ** и **Ф-ТФА-БДТ** позволяет выявить характерные тенденции, обусловленные эффектом бокового заместителя на ТФА-фрагменте. Введение атомов фтора приводит к росту напряжения холостого хода (с 1000 до 1040 мВ), что может быть вызвано снижением уровня ВЗМО на 0,17 эВ и связанного с этим увеличения разности между квази-уровнями Ферми электронов и дырок в работающем устройстве. Полученный результат хорошо согласуется с общепринятой моделью, согласно которой максимально достижимый V_{OC} в перовскитных солнечных батареях определяется уровнем ВЗМО дырочно-транспортного материала. Вместе с тем для **Ф-ТФА-БДТ** наблюдается некоторое снижение фактора заполнения (с 75 до 70 %) и плотности тока короткого замыкания (с 24,2 до 23,7 $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$), что в совокупности приводит к более низкому КПД. Подобное расхождение между ожидаемым выигрышем по V_{OC} и снижением КПД указывает на то, что более глубокий уровень ВЗМО сам по себе не является достаточным условием повышения эффективности и должен рассматриваться в комплексе с другими факторами – морфологией пленок, качеством интерфейса перовскит/ДТМ и эффективностью межфазного переноса заряда.

Частично более низкие значения FF и J_{SC} для устройств на основе **Ф-ТФА-БДТ** могут быть связаны с меньшей эффективной подвижностью дырок в пленке данного материала. По данным измерений методом ТОПЗ, подвижность дырок для **Ф-ТФА-БДТ** составляет $4,77 \times 10^{-6} \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, тогда как для **М-ТФА-БДТ** она достигает $2,06 \times 10^{-4} \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Такая разница может способствовать увеличению последовательного сопротивления органического слоя и снижению фактора заполнения в устройствах на основе производного, содержащего фтор. Вместе с тем данное различие не приводит к пропорциональному снижению эффективности, КПД устройств уменьшается на 1,1 %. Это подтверждает выводы о том, что дырочная

подвижность является важным, но не единственным фактором, определяющим работу ДТМ в составе перовскитной солнечной батареи.

Спектры внешней квантовой эффективности (EQE) оптимизированных устройств представлены на рисунке 55б. Для исследуемых материалов спектры EQE характеризуются эффективным фотооткликом в диапазоне 350–800 нм, определяемым в основном спектром поглощения MAPbI_3 . Интегральные значения плотности тока короткого замыкания, рассчитанные из спектров EQE, хорошо согласуются с прямыми измерениями J_{SC} по J – V -кривым с расхождением менее 5 %, что свидетельствует о корректности полученных параметров устройств.

Дополнительную информацию о процессах переноса заряда на границе раздела перовскит/ДТМ дают спектры фотолюминесценции, полученные в стационарном режиме (рисунок 55в). Нанесение исследуемых дырочно-транспортных материалов поверх перовскита приводит к тушению фотолюминесценции, что свидетельствует об эффективном извлечении фотогенерированных дырок из перовскита в органический слой. Наиболее сильное тушение фотолюминесценции наблюдается для образца с **М-ТФА-БДТ**, что указывает на наиболее эффективный межфазный перенос дырок и согласуется с высокими электрическими характеристиками устройств. Для **Ф-ТФА-БДТ** тушение выражено в меньшей степени, что коррелирует с пониженными значениями фактора заполнения и плотности тока короткого замыкания в соответствующих ПСБ.

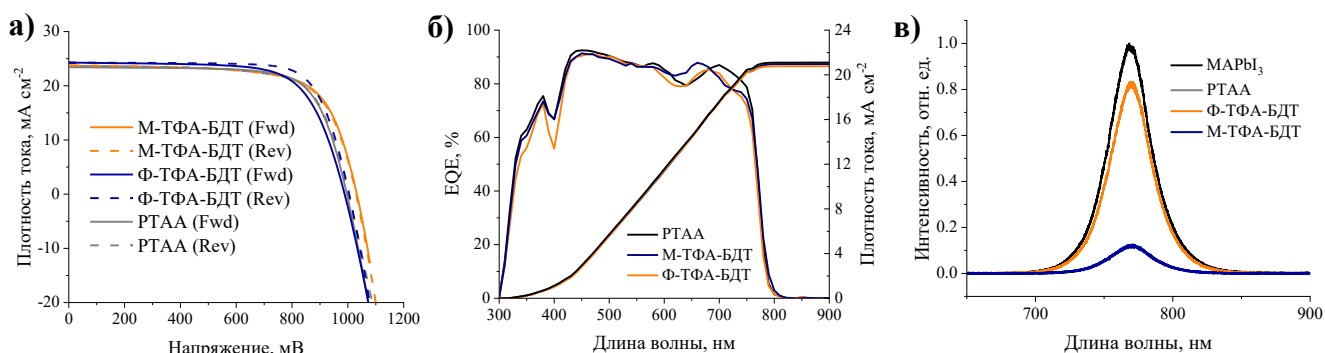


Рисунок 55 – J - V кривые для лучших устройств ПСБ с **М-ТФА-БДТ** и **Ф-ТФА-БДТ** в качестве ДТМ (а); спектры EQE для оптимизированных устройств (б); спектры стационарной фотолюминесценции (в).

Для выяснения причин выявленных различий в работе устройств была изучена морфология пленок ДТМ, нанесенных поверх перовскитного слоя (рисунок 56). В обоих случаях нанесение ДТМ сопровождается выравниванием поверхности, при этом пленка **М-ТФА-БДТ** характеризуется меньшей шероховатостью ($\text{RMS} = 2,1$ нм), чем пленка **Ф-ТФА-БДТ** ($\text{RMS} = 2,9$ нм). Это свидетельствует о том, что **М-ТФА-БДТ** формирует однородный, плотный и гладкий

слой, эффективно сглаживающий неровности поверхности перовскита и обеспечивающий полное покрытие. Нанесение пленки **Ф-ТФА-БДТ** также способствует сглаживанию неровностей поверхности перовскита, однако на изображениях АСМ просматриваются локальные выступы, по-видимому, связанные с менее равномерным растеканием раствора **Ф-ТФА-БДТ** по поверхности перовскита из-за повышенной гидрофобности фторсодержащего материала.

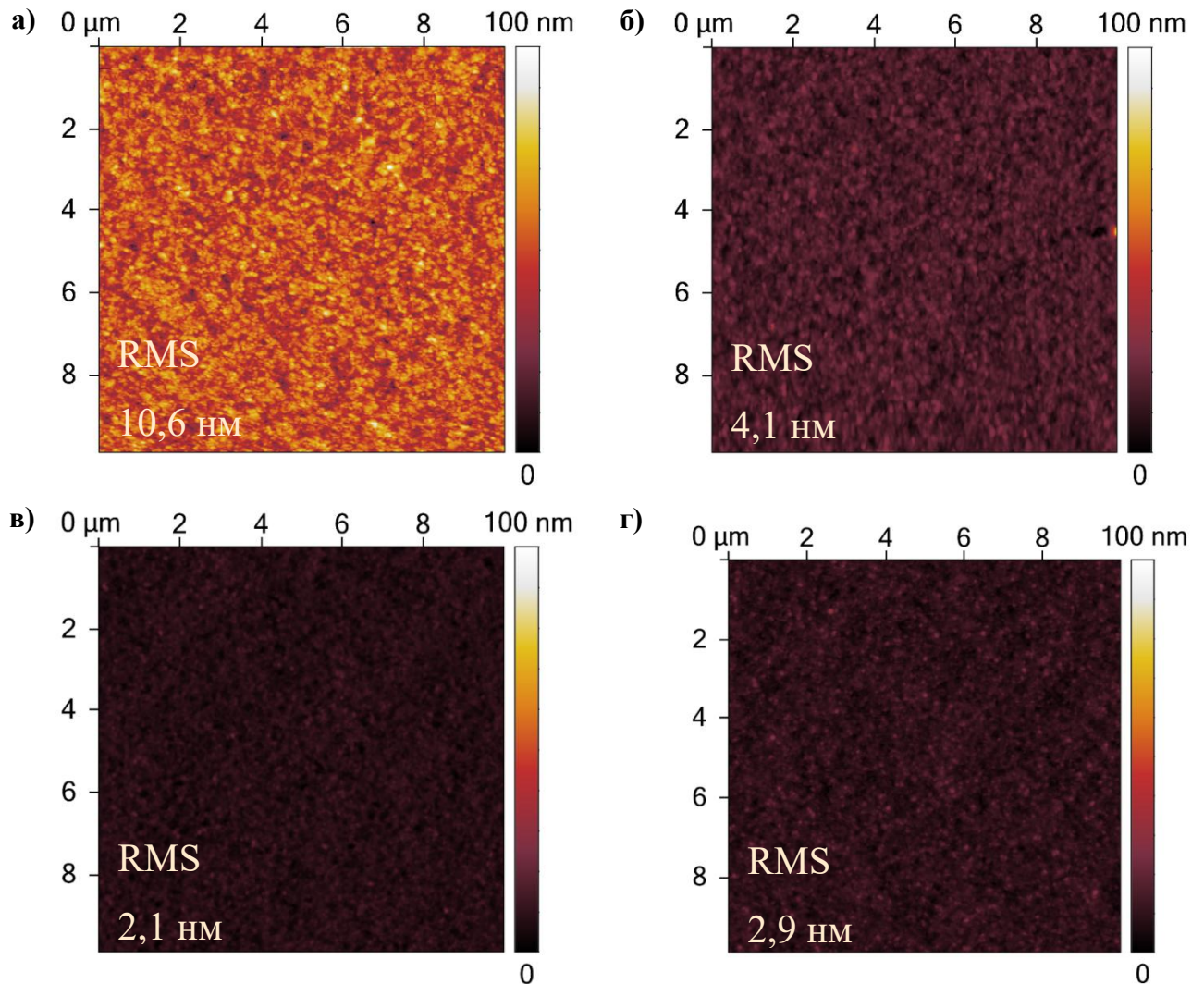


Рисунок 56 – Изображения АСМ поверхности пленок **MAPbI₃** (а), **РТАА** (б), **М-ТФА-БДТ** (в) и **Ф-ТФА-БДТ** (г)

Небольшие различия в пленкообразующих свойствах **М-ТФА-БДТ** и **Ф-ТФА-БДТ** также наблюдаются при измерении краевых углов смачивания капель воды (рисунок 57). Поверхность **Ф-ТФА-БДТ** характеризуется наибольшим краевым углом смачивания, что подтверждает повышенную гидрофобность фторсодержащего материала. Гидрофобный характер поверхности **Ф-ТФА-БДТ** является благоприятным фактором с точки зрения стабильности солнечных батарей в условиях воздействия атмосферной влаги, поскольку ДТМ, содержащий фтор, может выступать

в качестве пассивирующего барьера, препятствующего проникновению молекул воды к перовскитному слою. Вместе с тем чрезмерная гидрофобность **Ф-ТФА-БДТ** может ограничивать смачивание полярной поверхности перовскита раствором ДТМ и приводить к формированию менее однородных пленок, что согласуется с увеличенной шероховатостью и пониженным фактором заполнения, наблюдаемыми для устройств на основе данного материала.

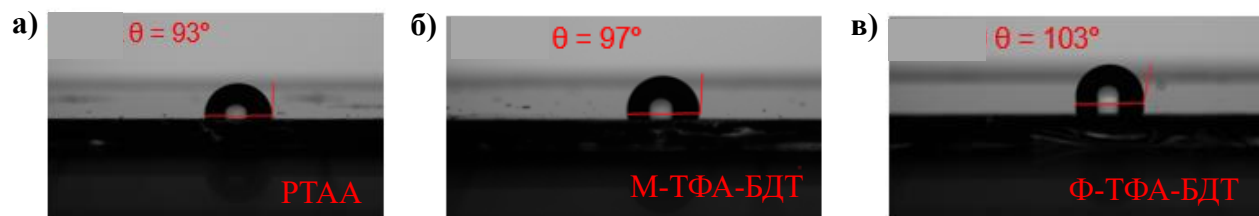


Рисунок 57 – Фотографии капли воды на поверхности ДТМ: **РТАА** (а), **М-ТФА-БДТ** (б) и **Ф-ТФА-БДТ** (в)

Таким образом, проведенное исследование подчеркивает эффективность комбинирования бензодитиофенового центрального блока с трифениламиновыми концевыми фрагментами для разработки дырочно-транспортных материалов, не требующих допирования. Жесткая и плоская геометрия бензодитиофенового ядра обеспечивает эффективное π -сопряжение, тогда как 3D ТФА-фрагменты подавляют излишнюю кристаллизацию и формируют однородные аморфные пленки с низкой шероховатостью. Тонкая настройка свойств таких систем достигается за счет варьирования природы периферийных заместителей в трифениламиновых фрагментах. Электронодонорные OCH_3 -группы (**М-ТФА-БДТ**) обеспечивают соответствие энергетических уровней и наилучшую морфологию пленок, что приводит к достижению КПД 18,3 % – максимальному среди показателей для изготовленных в работе устройств, а электроноакцепторные атомы фтора (**Ф-ТФА-БДТ**) формируют материал с более глубоким уровнем ВЗМО и повышенной гидрофобностью, обеспечивающий рост V_{oc} устройств. Полученные значения эффективности преобразования энергии превосходят показатели эталонного полимерного материала РТАА в идентичных условиях, что подтверждает практическую конкурентоспособность разработанных малых молекул.

3.8 Обобщение полученных результатов

В предыдущих подразделах главы 3 представлены результаты систематического исследования ряда новых органических полупроводниковых материалов донорно-акцепторного и донорного типов в качестве дырочно-транспортных слоев перовскитных солнечных батарей. Совокупность полученных данных позволяет проследить эволюцию характеристик ПСБ при последовательной направленной модификации 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 23.

Таблица 23 – Сводные вольтамперные характеристики ПСБ на основе разработанных в настоящей работе дырочно-транспортных материалов

ДТМ	V_{OC} , мВ	J_{SC} , $mA \cdot cm^{-2}$	FF, %	КПД, %
С8-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-С10	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 дополнительных методов обработки ДТМ (Таблица 24).

Таблица 24 – 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
Si4T-ТБТ	n-i-p	Гексан	1040	22,8	55	13,1
Si4T-T	n-i-p	Гексан	980	19,1	35	6,5

Анализ представленных в таблицах 23 и 24 данных в совокупности с результатами оптических, электрохимических, термических, морфологических и фотофизических исследований, рассмотренных в подразделах 3.1–3.7, позволяет выделить три принципиально

различающихся, но взаимодополняющих подхода к повышению эффективности перовскитных солнечных батарей на основе малых молекул, не требующих допирования, а также сформулировать общие принципы их рационального дизайна.

Молекулярный дизайн π -сопряженного остова. 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 % (n-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. Замена центрального бензольного фрагмента на бензодитиофен (серия **Si4T-БДТ-C10**, **Si4T-БДТ-Si3**, **Si3T-БДТ-Si3**) приводит к последовательному росту эффективности от 11,6 до 16,8 %, обусловленному планарной геометрией бензодитиофенового ядра, способствующей формированию упорядоченной молекулярной упаковки и эффективному вертикальному транспорту дырок. Наконец, наиболее значительный эффект достигается при отказе от донорно-акцепторной архитектуры в пользу полностью донорной D-D-D системы с центральным бензодитиофеновым блоком и периферийными трифениламиновыми фрагментами (**М-ТФА-БДТ**, КПД 18,3 %), что обеспечивает оптимальное энергетическое согласование уровня ВЗМО с валентной зоной перовскита, оптическую прозрачность дырочно-транспортного слоя в видимой области и формирование однородных аморфных пленок с низкой шероховатостью.

Молекулярный дизайн периферийных заместителей. Полученные результаты показывают, что природа периферийных заместителей в составе ДТМ оказывает влияние на морфологию пленок, гидрофобность поверхности и эффективность межфазного переноса заряда. Введение объемных триалкоксифенильных концевых фрагментов (серия **БС8-ТБТ**, **БС10-ТБТ**) приводит к экранированию π -сопряженного остова и ослаблению межмолекулярных π - π -взаимодействий, что ограничивает итоговый КПД устройств величиной 11,1–12,1 % при использовании в архитектуре n-i-p. Введение атомов фтора (**Ф-ТФА-БДТ**) приводит к закономерному снижению уровня ВЗМО на 0,15–0,17 эВ, что выражается в росте напряжения холостого хода устройств. Вместе с тем чрезмерная гидрофобность материалов, содержащих фтор, может ухудшать смачивание перовскита раствором ДТМ и приводить к формированию менее однородных пленок, что компенсирует ожидаемый выигрыш в V_{oc} и ограничивает суммарный КПД. Наиболее перспективным заместителем в периферийных трифениламиновых фрагментах оказалась электронодонорная OSN_3 -группа (**М-ТФА-БДТ**), которая обеспечивает оптимальное согласование между положением уровня ВЗМО и пленкообразующими свойствами, что в совокупности приводит к достижению наивысшей эффективности 18,3 %, превышающей

показатели ПСБ с эталонным РТАА (17,2 %). Замена алкильных фрагментов на триизопропилсилильные (**Si4T-БДТ-C10**, **Si4T-БДТ-Si3**, **Si3T-БДТ-Si3**) также демонстрирует эффективность подхода, обеспечивая существенное улучшение молекулярной упаковки и рост КПД с 11,6 до 16,8 %.

Постобработка – термическая обработка пленок и подбор растворителя. Полученные результаты убедительно демонстрируют, что постобработка пленок ДТМ является не менее эффективным инструментом повышения характеристик ПСБ, чем модификация молекулярной структуры. Наиболее наглядно это иллюстрируется результатами для **BC8-TBT** в архитектуре p-i-n: мягкая термическая обработка при 44 °C в течение 10 минут приводит к росту КПД с 6,7 до 17,1 % – почти трехкратное увеличение эффективности устройств без какого-либо изменения химической структуры материала. Для **C8-TBT** термическая обработка при 150 °C обеспечивает рост КПД с 14,8 до 17,9 %. Аналогично, варьирование природы растворителя позволяет существенно повлиять на морфологию пленок: замена хлорбензола на гексан для **Si4T-TBT** обеспечивает рост КПД с 10,1 до 13,1 % за счет формирования высокоориентированной кристаллической структуры с выраженным π - π -стекингом. Вместе с тем сопоставление результатов для **Si4T-T** и **Si4T-TBT** показывает, что условия формирования пленок не являются универсальными: для **Si4T-T** аналогичная замена растворителя приводит к снижению эффективности с 10,1 до 6,5 %. Это указывает на необходимость индивидуального подбора условий для каждого конкретного полупроводникового материала с учетом особенностей его кристаллизации и пленкообразующих свойств.

Сопоставление характеристик показывает, что последовательная, направленная модификация строения дырочно-транспортных материалов приводит к прогрессу в эффективности перовскитных солнечных батарей: от 12,6 % для исходной серии **TBTBT-M3** до 18,3 % для **M-TFA-БДТ**, что соответствует достижению значений, превышающих показатели эталонного полимерного материала РТАА в идентичных условиях измерения. По совокупности характеристик в качестве наиболее перспективных следует выделить три материала. Безусловным лидером по абсолютной эффективности является **M-TFA-БДТ** (КПД 18,3 %), который сочетает оптимальное энергетическое согласование уровня ВЗМО (−5,20 эВ) с валентной зоной перовскита, высокую оптическую прозрачность в видимой области, формирование однородных аморфных пленок с низкой шероховатостью (RMS = 2,1 нм) и эффективный межфазный перенос дырок. Этот материал представляет собой готовую структурную платформу для дальнейшей разработки ДТМ нового поколения, не требующих допирования. Второй перспективный материал – **Si3T-БДТ-Si3** (КПД 16,8 %) демонстрирует, что и в рамках донорно-акцепторной архитектуры с центральным бензодитиофеновым блоком

возможно достижение характеристик, конкурентоспособных с известными материалами, при условии оптимального подбора алкилсилильных заместителей. Исследование **БС8-ТБТ** в архитектуре $p-i-n$ (КПД 17,1 %) продемонстрировало, что направленный подбор постобработки позволяет раскрыть потенциал материалов, применяемых в ПСБ.

Таким образом, проведенное в настоящей работе систематическое исследование позволило не только разработать ряд новых высокоэффективных дырочно-транспортных материалов, не требующих допирования и превосходящих эталонный полимер РТАА по основным электрическим характеристикам, но и выявить общие структурно-функциональные взаимосвязи, формирующие основу для дальнейшего направленного дизайна органических полупроводниковых материалов для эффективной перовскитной фотовольтаики.

Выводы

1. Разработаны, синтезированы и комплексно исследованы 11 новых низкомолекулярных органических полупроводниковых соединений, предназначенных для применения в качестве дырочно-транспортных материалов в перовскитных солнечных батареях. В число разработанных соединений вошли материалы на основе тиофена, бензотиадиазола, фениленовых, триалкоксифенильных и бензодитиофеновых фрагментов. Строение полученных соединений подтверждено методами ЯМР-спектроскопии, чистота определена хроматографически. Установлено, что разработанные соединения обладают высокой термической стабильностью с температурой разложения выше 356 °С и 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 зарядово-транспортные свойства разработанных материалов и морфология пленок на их основе определяются не только строением π -сопряженного остова, но 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. Увеличение числа и длины алифатических цепей при их прецизионном контроле может способствовать самоорганизации молекул и повышению эффективности устройств. 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 $3,28 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ с увеличением количества триизопропильных 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 ДТМ. Для ряда малых молекул на основе бензола, тиофена и бензотиадиазола термический отжиг приводит к морфологической реорганизации пленки и повышению подвижности носителей заряда, в отдельном случае, для материала **Si4T-БДТ-C10**, подвижность возрастает с $1,74 \cdot 10^{-5}$ до $6,25 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Особенно ценным эффект является для перовскитных солнечных батарей $p-i-n$ архитектуры, где обработка дырочно-транспортного слоя не затрагивает фотоактивный слой. Для устройств на основе **C8-ТБТ** термообработка при 150 °С повышает КПД с 14,8 до 17,9 % за счет увеличения плотности тока короткого замыкания и фактора заполнения. Для устройств на основе **BC8-ТБТ** низкотемпературная обработка при 44 °С приводит к росту КПД с 6,7 до 17,1 %,

что сопровождается увеличением напряжения холостого хода с 860 до 1040 мВ и фактора заполнения с 36,8 до 70,9 %. Полученные данные показывают, что в p-i-n ПСБ решающее значение имеет не только собственная дырочная подвижность ДТМ, 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. Преимущества бензодитиофена обусловлены его жестким планарным строением и двумерно расширенной π -сопряженной системой, способствующими делокализации заряда и эффективному межмолекулярному взаимодействию, а также возможностью функционализации, позволяющей регулировать энергетические уровни и надмолекулярную организацию материалов. Введение триизопропилсилильных групп способствует уменьшению избыточного фазового разделения сопряженных и алифатических фрагментов, регулирует кристаллизацию и обеспечивает формирование плотных и морфологически однородных пленок. ДТМ 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. 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 сокращений и условных обозначений

АСМ – атомно-силовая микроскопия

БДТ – бензодитиофен

БТ – бензо[с][1,2,5]тиадиазол

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

ВРФЛ – время-разрешенная фотолюминесценция

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГПХ – гелепроникающая хроматография

ДМФА – N,N-диметилформамид

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТМ – дырочно-транспортный материал

ДТС – дырочно-транспортный слой

КПД – коэффициент полезного действия

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ОСБ – органические солнечные батареи

ОСИД – органические светоизлучающие диоды

ОПТ – органические полевые транзисторы

ОФД – органические фотодетекторы

ПОМ – поляризационная оптическая микроскопия

ПСБ – перовскитные солнечные батареи

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

ТО – термическая обработка

ТОПЗ – ток, ограниченный пространственным зарядом

ТФА – трифениламин

УФ – ультрафиолетовая область спектра

ФЛ – фотолюминесценция

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЭТС – электронно-транспортный слой

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

GIWAXS – широкоугловое рассеяние скользящих рентгеновских лучей (от англ. grazing-incidence wide-angle X-ray scattering)

EQE – внешняя квантовая эффективность (от англ. external quantum efficiency)

FF – фактор заполнения (от англ. fill factor)

ITO – оксид индия-олова (от англ. indium tin oxide)

MAPbI₃ – иодид метиламмония-свинца

MoO_x – оксид молибдена нестехиометрического состава

NiO_x – оксид никеля нестехиометрического состава

PCBA – [6,6]-фенил-С61-масляная кислота

PCBM – метиловый эфир [6,6]-фенил-С61-масляной кислоты

P3HT – поли(3-гексилтиофен)

PEDOT:PSS – поли(3,4-этилендиокситиофен):полистиролсульфонат

PTAA – поли[бис(4-фенил)(2,4,6-триметилфенил)амин]

RMS – среднеквадратичная шероховатость поверхности

SAM – самособирающийся монослой (от англ. self-assembled monolayer)

SnO₂ – диоксид олова

spiro-OMeTAD – 2,2',7,7'-тетракис[N,N-ди(4-метоксифенил)амино]-9,9'-спиробифлуорен

Благодарности

Выражаю искреннюю и глубокую благодарность своему научному руководителю, кандидату химических наук Аккуратову Александру Витальевичу за грамотное руководство, неоценимую помощь на всех этапах выполнения работы и неизменное внимание к моим исследованиям.

Особая благодарность: к.х.н. Пирязеву А.А. и Ахкямовой А.Ф. за помощь в исследовании морфологии пленок методами ПОМ и GIWAXS, к.х.н. Тепляковой М.М., Живчиковой А.Н. и Агапитовой М.М. за исследование разработанных материалов в ПСБ, к.х.н. Кузнецову И.Е. и Заморецкову Д.С. за совместную работу и постоянную поддержку, к.х.н. Слесаренко Н.А. за регистрацию ЯМР спектров.

Список литературы

1. Chouhan, L. Synthesis, optoelectronic properties and applications of halide perovskites / L. Chouhan, S. Ghimire, C. Subrahmanyam, T. Miyasaka, V. Biju. // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – V. 49. – №. 10. – P. 2869-2885.
2. De Wolf, S. Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance / S. De Wolf, J. Holovsky, S.-J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.-J. Haug, J.-H. Yum, C. Ballif. // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2014. – V. 5. – №. 6. – P. 1035-1039.
3. Xing, G. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃ / G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S.S. Lim, Y.M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T.C. Sum. // *Science*. – 2013. – V. 342. – №. 6156. – P. 344-347.
4. Stranks, S.D. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber / S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J.P. Alcocer, T. Leijtens, L.M. Herz, A. Petrozza, H.J. Snaith. // *Science*. – 2013. – V. 342. – №. 6156. – P. 341-344.
5. You, J. Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility / J. You, Z. Hong, Y.M. Yang, Q. Chen, M. Cai, T.-B. Song, C.-C. Chen, S. Lu, Y. Liu, H. Zhou, Y. Yang. // *ACS Nano*. – 2014. – V. 8. – №. 2. – P. 1674-1680.
6. Docampo, P. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates / P. Docampo, J.M. Ball, M. Darwich, G.E. Eperon, H.J. Snaith. // *Nature Communications*. – 2013. – V. 4. – №. 1. – P. 2761.
7. Bailie, C.D. Semi-transparent perovskite solar cells for tandems with silicon and CIGS / C.D. Bailie, M.G. Christoforo, J.P. Mailoa, A.R. Bowring, E.L. Unger, W.H. Nguyen, J. Burschka, N. Pellet, J.Z. Lee, M. Grätzel, R. Noufi, T. Buonassisi, A. Salleo, M.D. McGehee. // *Energy & Environmental Science*. – 2015. – V. 8. – №. 3. – P. 956-963.
8. Yang, F. Upscaling Solution-Processed Perovskite Photovoltaics / F. Yang, D. Jang, L. Dong, S. Qiu, A. Distler, N. Li, C.J. Brabec, H.-J. Egelhaaf. // *Advanced Energy Materials*. – 2021. – V. 11. – №. 42. – P. 2101973.
9. Liu, Z. A holistic approach to interface stabilization for efficient perovskite solar modules with over 2,000-hour operational stability / Z. Liu, L. Qiu, L.K. Ono, S. He, Z. Hu, M. Jiang, G. Tong, Z. Wu, Y. Jiang, D.-Y. Son, Y. Dang, S. Kazaoui, Y. Qi. // *Nature Energy*. – 2020. – V. 5. – №. 8. – P. 596-604.
10. Aydin, E. Pathways toward commercial perovskite/silicon tandem photovoltaics / E. Aydin, T.G. Allen, M. De Bastiani, A. Razzaq, L. Xu, E. Ugur, J. Liu, S. De Wolf. // *Science*. – 2024. – V. 383. – №. 6679. – P. eadh3849.

11. Yao, Y. Organic Hole-Transport Layers for Efficient, Stable, and Scalable Inverted Perovskite Solar Cells / Y. Yao, C. Cheng, C. Zhang, H. Hu, K. Wang, S. De Wolf. // *Advanced Materials*. – 2022. – V. 34. – №. 44. – P. 2203794.
12. Calió, L. Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells / L. Calió, S. Kazim, M. Grätzel, S. Ahmad. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – V. 55. – №. 47. – P. 14522-14545.
13. Zhang, T. Ion-modulated radical doping of spiro-OMeTAD for more efficient and stable perovskite solar cells / T. Zhang, F. Wang, H.-B. Kim, I.-W. Choi, C. Wang, E. Cho, R. Konefal, Y. Puttisong, K. Terado, L. Kobera, M. Chen, M. Yang, S. Bai, B. Yang, J. Suo, S.-C. Yang, X. Liu, F. Fu, H. Yoshida, W.M. Chen, J. Brus, V. Coropceanu, A. Hagfeldt, J.-L. Brédas, M. Fahlman, D.S. Kim, Z. Hu, F. Gao. // *Science*. – 2022. – V. 377. – №. 6605. – P. 495-501.
14. Jung, E.H. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene) / E.H. Jung, N.J. Jeon, E.Y. Park, C.S. Moon, T.J. Shin, T.-Y. Yang, J.H. Noh, J. Seo. // *Nature*. – 2019. – V. 567. – №. 7749. – P. 511-515.
15. Pham, H.D. Development of Dopant-Free Organic Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells / H.D. Pham, T.C.-J. Yang, S.M. Jain, G.J. Wilson, P. Sonar. // *Advanced Energy Materials*. – 2020. – V. 10. – №. 13. – P. 1903326.
16. Wang, Y. PTAA as Efficient Hole Transport Materials in Perovskite Solar Cells: A Review / Y. Wang, L. Duan, M. Zhang, Z. Hameiri, X. Liu, Y. Bai, X. Hao. // *Solar RRL*. – 2022. – V. 6. – №. 8. – P. 2200234.
17. Ren, G. Strategies of modifying spiro-OMeTAD materials for perovskite solar cells: a review / G. Ren, W. Han, Y. Deng, W. Wu, Z. Li, J. Guo, H. Bao, C. Liu, W. Guo. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – V. 9. – №. 8. – P. 4589-4625.
18. Verilhac, J.-M. Effect of macromolecular parameters and processing conditions on supramolecular organisation, morphology and electrical transport properties in thin layers of regioregular poly(3-hexylthiophene) / J.-M. Verilhac, G. LeBlevenec, D. Djurado, F. Rieutord, M. Chouiki, J.-P. Travers, A. Pron. // *Synthetic Metals*. – 2006. – V. 156. – №. 11. – P. 815-823.
19. Ko, Y. Investigation of Hole-Transporting Poly(triarylamine) on Aggregation and Charge Transport for Hysteresisless Scalable Planar Perovskite Solar Cells / Y. Ko, Y. Kim, C. Lee, Y. Kim, Y. Jun. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – V. 10. – №. 14. – P. 11633-11641.
20. Vasilopoulou, M. Molecular materials as interfacial layers and additives in perovskite solar cells / M. Vasilopoulou, A. Fakharuddin, A.G. Coutsolelos, P. Falaras, P. Argitis, A.R.B.M. Yusoff, M.K. Nazeeruddin. // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – V. 49. – №. 13. – P. 4496-4526.
21. Zhao, T. π -Conjugation-Induced In Situ Nanoscale Ordering of Spiro-OMeTAD Boosts the Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells / T. Zhao, X. Jin, M.-H. Li, J. Li, S. Wang, Z. Zhang,

- P. Sun, S. Lin, Q. Chen, J.-S. Hu, Y. Li, Y. Jiang. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2024. – V. 146. – №. 45. – P. 30893-30900.
22. Farokhi, A. The evolution of triphenylamine hole transport materials for efficient perovskite solar cells / A. Farokhi, H. Shahroosvand, G.D. Monache, M. Pilkington, M.K. Nazeeruddin. // *Chemical Society Reviews*. – 2022. – V. 51. – №. 14. – P. 5974-6064.
 23. Nakka, L. Analytical Review of Spiro-OMeTAD Hole Transport Materials: Paths Toward Stable and Efficient Perovskite Solar Cells / L. Nakka, Y. Cheng, A.G. Aberle, F. Lin. // *Advanced Energy and Sustainability Research*. – 2022. – V. 3. – №. 8. – P. 2200045.
 24. Radhakrishna, K. Review on Carbazole-Based Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cell / K. Radhakrishna, S.B. Manjunath, D. Devadiga, R. Chetri, A.T. Nagaraja. // *ACS Applied Energy Materials*. – 2023. – V. 6. – №. 7. – P. 3635-3664.
 25. Jeon, N.J. A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells / N.J. Jeon, H. Na, E.H. Jung, T.-Y. Yang, Y.G. Lee, G. Kim, H.-W. Shin, S. Il Seok, J. Lee, J. Seo. // *Nature Energy*. – 2018. – V. 3. – №. 8. – P. 682-689.
 26. Thokala, S. Phenothiazine-Based Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells / S. Thokala, S.P. Singh. // *ACS Omega*. – 2020. – V. 5. – №. 11. – P. 5608-5619.
 27. Vineetha, P.K. Benzodithiophene-Based Copolymers as Dopant-Free Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells / P.K. Vineetha, P.V. Nair, S.P. Sruthy, S. Anas. // *Energy Technology*. – 2024. – V. 12. – №. 8. – P. 2400591.
 28. Kim, G.-W. Dopant-free polymeric hole transport materials for highly efficient and stable perovskite solar cells / G.-W. Kim, G. Kang, J. Kim, G.-Y. Lee, H.I. Kim, L. Pyeon, J. Lee, T. Park. // *Energy & Environmental Science*. – 2016. – V. 9. – №. 7. – P. 2326-2333.
 29. Yin, X. Toward ideal hole transport materials: a review on recent progress in dopant-free hole transport materials for fabricating efficient and stable perovskite solar cells / X. Yin, Z. Song, Z. Li, W. Tang. // *Energy & Environmental Science*. – 2020. – V. 13. – №. 11. – P. 4057-4086.
 30. You, G. Dopant-Free, Donor–Acceptor-Type Polymeric Hole-Transporting Materials for the Perovskite Solar Cells with Power Conversion Efficiencies over 20% / G. You, Q. Zhuang, L. Wang, X. Lin, D. Zou, Z. Lin, H. Zhen, W. Zhuang, Q. Ling. // *Advanced Energy Materials*. – 2020. – V. 10. – №. 5. – P. 1903146.
 31. Zeng, J. Small-Molecule Hole Transport Materials for >26% Efficient Inverted Perovskite Solar Cells / J. Zeng, Z. Liu, D. Wang, J. Wu, P. Zhu, Y. Bao, X. Guo, G. Qu, B. Hu, X. Wang, Y. Zhang, L. Yan, A.K.-Y. Jen, B. Xu. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2025. – V. 147. – №. 1. – P. 725-733.

32. Zhou, J. Highly efficient and stable perovskite solar cells via a multifunctional hole transporting material / J. Zhou, L. Tan, Y. Liu, H. Li, X. Liu, M. Li, S. Wang, Y. Zhang, C. Jiang, R. Hua, W. Tress, S. Meloni, C. Yi 易陈谊. // *Joule*. – 2024. – V. 8. – №. 6. – P. 1691-1706.
33. Wang, Y. Dopant-Free Small-Molecule Hole-Transporting Material for Inverted Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 21% / Y. Wang, W. Chen, L. Wang, B. Tu, T. Chen, B. Liu, K. Yang, C.W. Koh, X. Zhang, H. Sun, G. Chen, X. Feng, H.Y. Woo, A.B. Djurišić, Z. He, X. Guo. // *Advanced Materials*. – 2019. – V. 31. – №. 35. – P. e1902781.
34. Bai, Y. Dopant-Free Bithiophene-Imide-Based Polymeric Hole-Transporting Materials for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells / Y. Bai, Z. Zhou, Q. Xue, C. Liu, N. Li, H. Tang, J. Zhang, X. Xia, J. Zhang, X. Lu, C.J. Brabec, F. Huang. // *Advanced Materials*. – 2022. – V. 34. – №. 49. – P. e2110587.
35. Cai, F. Molecular engineering of conjugated polymers for efficient hole transport and defect passivation in perovskite solar cells / F. Cai, J. Cai, L. Yang, W. Li, R.S. Gurney, H. Yi, A. Iraqi, D. Liu, T. Wang. // *Nano Energy*. – 2018. – V. 45. – P. 28-36.
36. Rakstys, K. Molecular engineering of face-on oriented dopant-free hole transporting material for perovskite solar cells with 19% PCE / K. Rakstys, S. Paek, P. Gao, P. Gratia, T. Marszalek, G. Grancini, K.T. Cho, K. Genevicius, V. Jankauskas, W. Pisula, M.K. Nazeeruddin. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – V. 5. – №. 17. – P. 7811-7815.
37. Seo, D.-K. Direct and indirect band gap types in one-dimensional conjugated or stacked organic materials / D.-K. Seo, R. Hoffmann. // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 1999. – V. 102. – №. 1. – P. 23-32.
38. Coropceanu, V. Charge Transport in Organic Semiconductors / V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Bredas. // *Chemical Reviews*. – 2007. – V. 107. – №. 4. – P. 926-952.
39. Wang, C. Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics / C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu. // *Chemical Reviews*. – 2012. – V. 112. – №. 4. – P. 2208-2267.
40. Guo, X. Designing π -conjugated polymers for organic electronics / X. Guo, M. Baumgarten, K. Müllen. // *Progress in Polymer Science*. – 2013. – V. 38. – №. 12. – P. 1832-1908.
41. Sawatzki-Park, M. Highly Ordered Small Molecule Organic Semiconductor Thin-Films Enabling Complex, High-Performance Multi-Junction Devices / M. Sawatzki-Park, S.-J. Wang, H. Kleemann, K. Leo. // *Chemical Reviews*. – 2023. – V. 123. – №. 13. – P. 8232-8250.

42. Bronstein, H. The role of chemical design in the performance of organic semiconductors / H. Bronstein, C.B. Nielsen, B.C. Schroeder, I. McCulloch. // *Nature Reviews Chemistry*. – 2020. – V. 4. – №. 2. – P. 66-77.
43. Liu, H. Flexible Electronics Based on Organic Semiconductors: from Patterned Assembly to Integrated Applications / H. Liu, D. Liu, J. Yang, H. Gao, Y. Wu. // *Small*. – 2023. – V. 19. – №. 11. – P. 2206938.
44. Giannini, S. Charge Transport in Organic Semiconductors: The Perspective from Nonadiabatic Molecular Dynamics / S. Giannini, J. Blumberger. // *Accounts of Chemical Research*. – 2022. – V. 55. – №. 6. – P. 819-830.
45. Zhang, Y. Recent advances in n-type and ambipolar organic semiconductors and their multifunctional applications / Y. Zhang, Y. Wang, C. Gao, Z. Ni, X. Zhang, W. Hu, H. Dong. // *Chemical Society Reviews*. – 2023. – V. 52. – №. 4. – P. 1331-1381.
46. Liu, K. Advances in flexible organic field-effect transistors and their applications for flexible electronics / K. Liu, B. Ouyang, X. Guo, Y. Guo, Y. Liu. // *npj Flexible Electronics*. – 2022. – V. 6. – №. 1. – P. 1.
47. Zhao, Y. High-performance and multifunctional organic field-effect transistors / Y. Zhao, W. Wang, Z. He, B. Peng, C.-A. Di, H. Li. // *Chinese Chemical Letters*. – 2023. – V. 34. – №. 9. – P. 108094.
48. Zhou, Y. Molecular Design Concept for Enhancement Charge Carrier Mobility in OFETs: A Review / Y. Zhou, K. Zhang, Z. Chen, H. Zhang. // *Materials*. – 2023. – V. 16. – №. 20. – P. 6645.
49. Hong, G. A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones / G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J.M. Busch, S. Bräse. // *Advanced Materials*. – 2021. – V. 33. – №. 9. – P. 2005630.
50. Santos, P.L. dos Recent advances in highly-efficient near infrared OLED emitters / P.L. dos Santos, P. Stachelek, Y. Takeda, P. Pander. // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2024. – V. 8. – №. 7. – P. 1731-1766.
51. Ha, J.M. Recent advances in organic luminescent materials with narrowband emission / J.M. Ha, S.H. Hur, A. Pathak, J.-E. Jeong, H.Y. Woo. // *NPG Asia Materials*. – 2021. – V. 13. – №. 1. – P. 53.
52. Li, Y. Recent Progress in Organic Solar Cells: A Review on Materials from Acceptor to Donor / Y. Li, W. Huang, D. Zhao, L. Wang, Z. Jiao, Q. Huang, P. Wang, M. Sun, G. Yuan. // *Molecules*. – 2022. – V. 27. – №. 6. – P. 1800.
53. Liu, Q. 18% Efficiency organic solar cells / Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang, L. Ding. // *Science Bulletin*. – 2020. – V. 65. – №. 4. – P. 272-275.

54. Ren, H. Recent Progress in Organic Photodetectors and their Applications / H. Ren, J.-D. Chen, Y.-Q. Li, J.-X. Tang. // *Advanced Science*. – 2021. – V. 8. – №. 1. – P. 2002418.
55. Shan, T. Organic photodiodes: device engineering and applications / T. Shan, X. Hou, X. Yin, X. Guo. // *Frontiers of Optoelectronics*. – 2022. – V. 15. – №. 1. – P. 49.
56. Duan, Y. A Comprehensive Review of Organic Hole-Transporting Materials for Highly Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cells / Y. Duan, Y. Chen, Y. Wu, Z. Liu, S. Liu, Q. Peng. // *Advanced Functional Materials*. – 2024. – V. 34. – №. 25. – P. 2315604.
57. Mahmood, K. Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties / K. Mahmood, S. Sarwar, M.T. Mehran. // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7. – №. 28. – P. 17044-17062.
58. Han, J. Perovskite solar cells / J. Han, K. Park, S. Tan, Y. Vaynzof, J. Xue, E.W.-G. Diau, M.G. Bawendi, J.-W. Lee, I. Jeon. // *Nature Reviews Methods Primers*. – 2025. – V. 5. – №. 1. – P. 3.
59. Yang, C. Achievements, challenges, and future prospects for industrialization of perovskite solar cells / C. Yang, W. Hu, J. Liu, C. Han, Q. Gao, A. Mei, Y. Zhou, F. Guo, H. Han. // *Light: Science & Applications*. – 2024. – V. 13. – №. 1. – P. 227.
60. Miao, T. An entropy-regulating molecular lock stabilizes formamidinium lead halide perovskite / T. Miao, S. Liu, X. Lei, Y. Zhang, W. Li, Q. Zhou, J. Wang, N.A. Emelianov, V.V. Ozerova, V.S. Bolshakova, W. Wang, Z. Zhou, Z. Zhu, L. Lu, Z. Chen, J. Ma, E. Xu, L. Wang, Y. Li, Z. Tan, S. Zheng, G. Liu, L. Guo, J. Li, Y. Shen, P.A. Troshin, S.M. Aldoshin, Z. Liu, N.-G. Park, W. Chen. // *Science*. – 2026. – V. 392. – №. 6799. – P. 742-748.
61. Sun, Q. Critical Review of Cu-Based Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells: From Theoretical Insights to Experimental Validation / Q. Sun, A. Sadhu, S. Lie, L.H. Wong. // *Advanced Materials*. – 2024. – V. 36. – №. 31. – P. 2402412.
62. Liu, S. Recent progress in the development of high-efficiency inverted perovskite solar cells / S. Liu, V.P. Biju, Y. Qi, W. Chen, Z. Liu. // *NPG Asia Materials*. – 2023. – V. 15. – №. 1. – P. 27.
63. Zhang, X. Dopant-Free Pyrene-Based Hole Transporting Material Enables Efficient and Stable Perovskite Solar Cells / X. Zhang, X. Liu, F.F. Tirani, B. Ding, J. Chen, G. Rahim, M. Han, K. Zhang, Y. Zhou, H. Quan, B. Li, W. Du, K.G. Brooks, S. Dai, Z. Fei, A.M. Asiri, P.J. Dyson, M.K. Nazeeruddin, Y. Ding. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2024. – V. 63. – №. 18. – P. e202320152.
64. Zhang, C. A review on organic hole transport materials for perovskite solar cells: Structure, composition and reliability / C. Zhang, K. Wei, J. Hu, X. Cai, G. Du, J. Deng, Z. Luo, X. Zhang, Y. Wang, L. Yang, J. Zhang. // *Materials Today*. – 2023. – V. 67. – P. 518-547.
65. Zhang, H. Progress and issues in p-i-n type perovskite solar cells / H. Zhang, N.-G. Park. // *DeCarbon*. – 2024. – V. 3. – P. 100025.

66. Zou, X.-W. Tuning the performances of perovskite solar cells using effective organic molecular hole-transporting materials: a review / X.-W. Zou, P. Guo, Y.-Y. Zhou, Y.-M. Luo, Y.-Y. Li, Q.-Y. Yang. // *Frontiers in Chemistry*. – 2025. – V. 13. – P. 1694198.
67. Chen, X. Hole Transport Materials for Tin-Based Perovskite Solar Cells: Properties, Progress, Prospects / X. Chen, J. Cheng, L. He, L. Zhao, C. Zhang, A. Pang, J. Li. // *Molecules*. – 2023. – V. 28. – №. 9. – P. 3787.
68. Ye, L. Superoxide radical derived metal-free spiro-OMeTAD for highly stable perovskite solar cells / L. Ye, J. Wu, S. Catalán-Gómez, L. Yuan, R. Sun, R. Chen, Z. Liu, J.M. Ulloa, A. Hierro, P. Guo, Y. Zhou, H. Wang. // *Nature Communications*. – 2024. – V. 15. – P. 7889.
69. Wang, Y. Annealing- and doping-free hole transport material for p-i-n perovskite solar cells with efficiency achieving over 21% / Y. Wang, Q. Chen, J. Fu, Z. Liu, Z. Sun, S. Zhang, Y. Zhu, X. Jia, J. Zhang, N. Yuan, Y. Zhou, B. Song, Y. Li. // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – V. 433. – P. 133265.
70. Jeong, M.J. Spontaneous interface engineering for dopant-free poly(3-hexylthiophene) perovskite solar cells with efficiency over 24% / M.J. Jeong, K.M. Yeom, S.J. Kim, E.H. Jung, J.H. Noh. // *Energy & Environmental Science*. – 2021. – V. 14. – №. 4. – P. 2419-2428.
71. Elseman, A.M. Efficient and Stable Planar n-i-p Perovskite Solar Cells with Negligible Hysteresis through Solution-Processed Cu₂O Nanocubes as a Low-Cost Hole-Transport Material / A.M. Elseman, M.S. Selim, L. Luo, C.Y. Xu, G. Wang, Y. Jiang, D.B. Liu, L.P. Liao, Z. Hao, Q.L. Song. // *ChemSusChem*. – 2019. – V. 12. – №. 16. – P. 3808-3816.
72. Tirado, J. Copper sulfide nanoparticles as hole-transporting-material in a fully-inorganic blocking layers n-i-p perovskite solar cells: Application and working insights / J. Tirado, C. Roldán-Carmona, F.A. Muñoz-Guerrero, G. Bonilla-Arboleda, M. Ralaifarisoa, G. Grancini, V.I. Queloz, N. Koch, M.K. Nazeeruddin, F. Jaramillo. // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 478. – P. 607-614.
73. Pirzad Ghias Abadi, S. Synthesis methods of NiOx nanoparticles and its effect on hole conductivity and stability of n-i-p perovskite solar cells / S. Pirzad Ghias Abadi, M. Borhani Zarandi, N. Jahanbakhshi Zadeh. // *Synthetic Metals*. – 2022. – V. 289. – P. 117115.
74. Jung, S. Effects of Antisolvent Treatment on Copper(I) Thiocyanate Hole Transport Layer in n-i-p Perovskite Solar Cells / S. Jung, S. Choi, W. Shin, H. Oh, N. Kim, S. Kim, N. Kim, K. Kim, H. Lee. // *Molecules*. – 2024. – V. 29. – №. 18. – P. 4440.
75. Lv, Z. Perovskite/Hole Transport Layer Interfacial Engineering with Substoichiometric Tungsten Oxide Rich in Oxygen Vacancies to Boost the Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells / Z. Lv, Z. Guo, D. Li, H. Jiang, F. Wang, L. Fan, M. Wei, L. Yang. // *Solar RRL*. – 2022. – V. 6. – №. 12. – P. 2200720.

76. Tepliakova, M.M. Combination of Metal Oxide and Polytriarylamine: A Design Principle to Improve the Stability of Perovskite Solar Cells / M.M. Tepliakova, A.N. Mikheeva, P.A. Somov, E.S. Statnik, A.M. Korsunsky, K.J. Stevenson. // *Energies*. – 2021. – V. 14. – №. 16. – P. 5115.
77. Li, M. Interface Modification by Ionic Liquid: A Promising Candidate for Indoor Light Harvesting and Stability Improvement of Planar Perovskite Solar Cells / M. Li, C. Zhao, Z.-K. Wang, C.-C. Zhang, H.K.H. Lee, A. Pockett, J. Barbé, W.C. Tsoi, Y.-G. Yang, M.J. Carnie, X.-Y. Gao, W.-X. Yang, J.R. Durrant, L.-S. Liao, S.M. Jain. // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – V. 8. – №. 24. – P. 1801509.
78. Cui, X. Promising Cobalt Oxide Hole Transport Layer for Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cells / X. Cui, X. Zhang, T. Guo, G. Tang, J. Jin, Z. Zhu, D. Chu, Y. Gou, J. Li, Y. Guo, J. Robertson, Q. Tai. // *Advanced Functional Materials*. – 2025. – V. 35. – №. 28. – P. 2425119.
79. Wang, J. Site-Specific Carboxylate Functionalization in Conjugated Hole Transport Polymers Enables Efficient CsPbI₂Br Single-Junction and Tandem Solar Cells / J. Wang, W. Zhang, H. Zhang, Z. Chen, T. Xue, Q. Guo, Z. Zheng, Z. Wang, E. Zhou, Q. Guo. // *Advanced Science*. – 2026. – V. 13. – №. 19. – P. e24013.
80. Komissarova, E.A. Dopant-Free Polymeric Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells: Simple Is Best! / E.A. Komissarova, S.A. Kuklin, V.V. Ozerova, A.V. Maskaev, A.F. Akbulatov, N.A. Emelianov, A.V. Mumyatov, L.G. Gutsev, L.A. Frolova, P.A. Troshin. // *ACS Applied Energy Materials*. – 2025. – V. 8. – №. 7. – P. 4072-4079.
81. Guo, S. Dopant-Free Ternary Conjugated Polymeric Hole-Transporting Materials for Efficient Inverted Planar Perovskite Solar Cells / S. Guo, X. Zhang, Z. Li, Y.-M. Chen, H. Wang, Y. Hao. // *Solar RRL*. – 2021. – V. 5. – №. 10. – P. 2100506.
82. Chen, R. Robust hole transport material with interface anchors enhances the efficiency and stability of inverted formamidinium–cesium perovskite solar cells with a certified efficiency of 22.3% / R. Chen, S. Liu, X. Xu, F. Ren, J. Zhou, X. Tian, Z. Yang, X. Guanz, Z. Liu, S. Zhang, Y. Zhang, Y. Wu, L. Han, Y. Qi, W. Chen. // *Energy & Environmental Science*. – 2022. – V. 15. – №. 6. – P. 2567-2580.
83. Wang, C. Crystallization and Defect Chemistry Dual Engineering for MAPbI₃ Perovskite Solar Cells with Efficiency Approaching 22% / C. Wang, Z. Zhu, G. Wang, X. Ding, Y. Chen, S. Xiao, X. Liu, X. Zhang, S. Wen. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2022. – V. 10. – №. 51. – P. 17318-17326.
84. Wu, X. Backbone Engineering Enables Highly Efficient Polymer Hole-Transporting Materials for Inverted Perovskite Solar Cells / X. Wu, D. Gao, X. Sun, S. Zhang, Q. Wang, B. Li, Z. Li, M. Qin, X. Jiang, C. Zhang, Z. Li, X. Lu, N. Li, S. Xiao, X. Zhong, S. Yang, Z. Li, Z. Zhu. // *Advanced Materials*. – 2023. – V. 35. – №. 12. – P. 2208431.

85. Zhang, S. Conjugated Self-Assembled Monolayer as Stable Hole-Selective Contact for Inverted Perovskite Solar Cells / S. Zhang, R. Wu, C. Mu, Y. Wang, L. Han, Y. Wu, W.-H. Zhu. // *ACS Materials Letters*. – 2022. – V. 4. – №. 10. – P. 1976-1983.
86. Zhang, J. Dibenzo[b,d]thiophene-Cored Hole-Transport Material with Passivation Effect Enabling the High-Efficiency Planar p-i-n Perovskite Solar Cells with 83% Fill Factor / J. Zhang, Q. Sun, Q. Chen, Y. Wang, Y. Zhou, B. Song, X. Jia, Y. Zhu, S. Zhang, N. Yuan, J. Ding, Y. Li. // *Solar RRL*. – 2020. – V. 4. – №. 3. – P. 1900421.
87. Yin, C. Low-Cost N,N'-Bicarbazole-Based Dopant-Free Hole-Transporting Materials for Large-Area Perovskite Solar Cells / C. Yin, J. Lu, Y. Xu, Y. Yun, K. Wang, J. Li, L. Jiang, J. Sun, A.D. Scully, F. Huang, J. Zhong, J. Wang, Y.-B. Cheng, T. Qin, W. Huang. // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – V. 8. – №. 21. – P. 1800538.
88. Cai, B. Boosting the power conversion efficiency of perovskite solar cells to 17.7% with an indolo[3,2-b]carbazole dopant-free hole transporting material by improving its spatial configuration / B. Cai, X. Yang, X. Jiang, Z. Yu, A. Hagfeldt, L. Sun. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – V. 7. – №. 24. – P. 14835-14841.
89. Duan, L. Dopant-Free Hole-Transport Materials Based on 2,4,6-Triarylpyridine for Inverted Planar Perovskite Solar Cells / L. Duan, Y. Chen, J. Jia, X. Zong, Z. Sun, Q. Wu, S. Xue. // *ACS Applied Energy Materials*. – 2020. – V. 3. – №. 2. – P. 1672-1683.
90. Chen, H. Molecular Engineered Hole-Extraction Materials to Enable Dopant-Free, Efficient p-i-n Perovskite Solar Cells / H. Chen, W. Fu, C. Huang, Z. Zhang, S. Li, F. Ding, M. Shi, C.-Z. Li, A.K.-Y. Jen, H. Chen. // *Advanced Energy Materials*. – 2017. – V. 7. – №. 18. – P. 1700012.
91. Huang, C. Dopant-Free Hole-Transporting Material with a C_{3h} Symmetrical Truxene Core for Highly Efficient Perovskite Solar Cells / C. Huang, W. Fu, C.-Z. Li, Z. Zhang, W. Qiu, M. Shi, P. Heremans, A.K.-Y. Jen, H. Chen. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – V. 138. – №. 8. – P. 2528-2531.
92. Lai, X. High-Performance Inverted Planar Perovskite Solar Cells Enhanced by Thickness Tuning of New Dopant-Free Hole Transporting Layer / X. Lai, M. Du, F. Meng, G. Li, W. Li, A.K.K. Kyaw, Y. Wen, C. Liu, H. Ma, R. Zhang, D. Fan, X. Guo, Y. Wang, H. Ji, K. Wang, X.W. Sun, J. Wang, W. Huang. // *Small*. – 2019. – V. 15. – №. 49. – P. 1904715.
93. Yang, X. A dopant-free twisted organic small-molecule hole transport material for inverted planar perovskite solar cells with enhanced efficiency and operational stability / X. Yang, J. Xi, Y. Sun, Y. Zhang, G. Zhou, W.-Y. Wong. // *Nano Energy*. – 2019. – V. 64. – P. 103946.
94. Pham, H.D. Molecular Engineering Using an Anthanthrone Dye for Low-Cost Hole Transport Materials: A Strategy for Dopant-Free, High-Efficiency, and Stable Perovskite Solar Cells / H.D. Pham,

- T.T. Do, J. Kim, C. Charbonneau, S. Manzhos, K. Feron, W.C. Tsoi, J.R. Durrant, S.M. Jain, P. Sonar. // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – V. 8. – №. 16. – P. 1703007.
95. Tan, J. Dopant-Free Hole Transport Material Based on Non-Covalent Interaction for Efficient Perovskite Solar Cells / J. Tan, J. Zhang, H. Sun, K. Chen, X. Gao, P. Zhang, C. Zhong, F. Wu, Z. Li, L. Zhu. // *Small*. – 2024. – V. 20. – №. 52. – P. 2407027.
96. Xie, G. A Scorpion-Type Dopant-Free Hole Transport Material for n-i-p Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells / G. Xie, J. Yu, J. Zhang, H. Yin, H. Li, L. Chen, Z. Wang, Y. Pan, A. Liang. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2025. – V. 28. – №. 2. – P. e202400624.
97. Raghavan, H.J. Novel dopant-free carbazole- and phenothiazine-appended indolo[3,2-a]carbazole-based small molecules as efficient hole-transport materials for perovskite solar cells / H. Jalaja Raghavan, N. Perumbalathodi, J.C. Janardhanan, K. Kannankutty, M.K.E. Jayaraj, T.-C. Wei, N. Manoj. // *EES Solar*. – 2026. – V. 2. – №. 2. – P. 456-468.
98. Shao, G. Reducing Interface Energy Loss of Perovskite Solar Cells by Molecular Engineering of Hole-Transporting Materials / G. Shao, S.-G. Yang, J. Chen, D. Wang, J.-J. Zhang, Z.-K. Zhou, J. Xiao, L. Jiang, Z.-Z. Wu, H. Kanda, H. Yang, Z. Qiu, R. Hu, X. Li, A.A. Khan, Y. Zhang, J. Xia, M.K. Nazeeruddin. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2026. – V. 65. – №. 13. – P. e23799.
99. Xie, G. Management of Intramolecular Noncovalent Interactions in Dopant-Free Hole Transport Materials for High-Performance Perovskite Solar Cells / G. Xie, Q. Xue, H. Ding, A. Liang, J. Liu, Y. Yang, J. Wang, X. Liao, Y. Min, Y. Chen. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2025. – V. 64. – №. 22. – P. e202504144.
100. Cheng, Q. Green Solvent Processable, Asymmetric Dopant-Free Hole Transport Layer Material for Efficient and Stable n-i-p Perovskite Solar Cells and Modules / Q. Cheng, H. Chen, W. Chen, J. Ding, Z. Chen, Y. Shen, X. Wu, Y. Wu, Y. Li, Y. Li. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2023. – V. 62. – №. 46. – P. e202312231.
101. Ji, X. Dopant-Free Two-Dimensional Hole Transport Small Molecules Enable Efficient Perovskite Solar Cells / X. Ji, T. Zhou, Q. Fu, W. Wang, Z. Wu, M. Zhang, X. Guo, D. Liu, H.Y. Woo, Y. Liu. // *Advanced Energy Materials*. – 2023. – V. 13. – №. 11. – P. 2203756.
102. Manda, K. Molecular engineering of oxadiazole-based small organic-functional molecules as hole transporting materials for dopant-free perovskite solar cells / K. Manda, V.D. Jadhav, P. Chetti, R. Gundla, S. Pola. // *Organic Electronics*. – 2025. – V. 136. – P. 107153.
103. Yu, X. Green-solvent Processable Dopant-free Hole Transporting Materials for Inverted Perovskite Solar Cells / X. Yu, D. Gao, Z. Li, X. Sun, B. Li, Z. Zhu, Z. Li. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2023. – V. 62. – №. 11. – P. e202218752.

104. Paek, S. Dopant-Free Hole-Transporting Materials for Stable and Efficient Perovskite Solar Cells / S. Paek, P. Qin, Y. Lee, K.T. Cho, P. Gao, G. Grancini, E. Oveisi, P. Gratia, K. Rakstys, S.A. Al-Muhtaseb, C. Ludwig, J. Ko, M.K. Nazeeruddin. // *Advanced Materials*. – 2017. – V. 29. – №. 35. – P. 1606555.
105. Heo, J.H. Development of Dopant-Free Donor–Acceptor-type Hole Transporting Material for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells / J.H. Heo, S. Park, S.H. Im, H.J. Son. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – V. 9. – №. 45. – P. 39511-39518.
106. Li, Z. Rational Design of Dipolar Chromophore as an Efficient Dopant-Free Hole-Transporting Material for Perovskite Solar Cells / Z. Li, Z. Zhu, C.-C. Chueh, S.B. Jo, J. Luo, S.-H. Jang, A.K.-Y. Jen. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – V. 138. – №. 36. – P. 11833-11839.
107. Tu, B. Side-Chain Engineering of Donor–Acceptor Conjugated Small Molecules As Dopant-Free Hole-Transport Materials for Efficient Normal Planar Perovskite Solar Cells / B. Tu, Y. Wang, W. Chen, B. Liu, X. Feng, Y. Zhu, K. Yang, Z. Zhang, Y. Shi, X. Guo, H.-F. Li, Z. Tang, A.B. Djurišić, Z. He. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – V. 11. – №. 51. – P. 48556-48563.
108. Qu, G. Conjugated linker-boosted self-assembled monolayer molecule for inverted perovskite solar cells / G. Qu, S. Cai, Y. Qiao, D. Wang, S. Gong, D. Khan, Y. Wang, K. Jiang, Q. Chen, L. Zhang, Y.-G. Wang, X. Chen, A.K.-Y. Jen, Z.-X. Xu. // *Joule*. – 2024. – V. 8. – №. 7. – P. 2123-2134.
109. Yalcin, E. Semiconductor self-assembled monolayers as selective contacts for efficient p-i-n perovskite solar cells / E. Yalcin, M. Can, C. Rodriguez-Seco, E. Aktas, R. Pudi, W. Cambarau, S. Demic, E. Palomares. // *Energy & Environmental Science*. – 2019. – V. 12. – №. 1. – P. 230-237.
110. Aktas, E. Understanding the perovskite/self-assembled selective contact interface for ultra-stable and highly efficient p-i-n perovskite solar cells / E. Aktas, N. Phung, H. Köbler, D.A. González, M. Méndez, I. Kafedjiska, S.-H. Turren-Cruz, R. Wenisch, I. Lauermann, A. Abate, E. Palomares. // *Energy & Environmental Science*. – 2021. – V. 14. – №. 7. – P. 3976-3985.
111. Liao, Q. Self-assembled donor-acceptor hole contacts for inverted perovskite solar cells with an efficiency approaching 22%: The impact of anchoring groups / Q. Liao, Y. Wang, Z. Zhang, K. Yang, Y. Shi, K. Feng, B. Li, J. Huang, P. Gao, X. Guo. // *Journal of Energy Chemistry*. – 2022. – V. 68. – P. 87-95.
112. Al-Ashouri, A. Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells / A. Al-Ashouri, A. Magomedov, M. Roß, M. Jošt, M. Talaikis, G. Chistiakova, T. Bertram, J.A. Márquez, E. Köhnen, E. Kasparavičius, S. Levchenko, L. Gil-Escrig, C.J. Hages, R. Schlattmann, B. Rech, T. Malinauskas, T. Unold, C.A. Kaufmann, L. Korte, G. Niaura, V. Getautis, S. Albrecht. // *Energy & Environmental Science*. – 2019. – V. 12. – №. 11. – P. 3356-3369.

113. Zhang, S. Minimizing buried interfacial defects for efficient inverted perovskite solar cells / S. Zhang, F. Ye, X. Wang, R. Chen, H. Zhang, L. Zhan, X. Jiang, Y. Li, X. Ji, S. Liu, M. Yu, F. Yu, Y. Zhang, R. Wu, Z. Liu, Z. Ning, D. Neher, L. Han, Y. Lin, H. Tian, W. Chen, M. Stolterfoht, L. Zhang, W.-H. Zhu, Y. Wu. // *Science*. – 2023. – V. 380. – №. 6643. – P. 404-409.
114. Li, E. Bonding Strength Regulates Anchoring-Based Self-Assembly Monolayers for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells / E. Li, C. Liu, H. Lin, X. Xu, S. Liu, S. Zhang, M. Yu, X.-M. Cao, Y. Wu, W.-H. Zhu. // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – V. 31. – №. 35. – P. 2103847.
115. Li, Z. Simple and robust phenoxazine phosphonic acid molecules as self-assembled hole selective contacts for high-performance inverted perovskite solar cells / Z. Li, Q. Tan, G. Chen, H. Gao, J. Wang, X. Zhang, J. Xiu, W. Chen, Z. He. // *Nanoscale*. – 2023. – V. 15. – №. 4. – P. 1676-1686.
116. Guo, R. Tailoring Multifunctional Self-Assembled Hole Transporting Molecules for Highly Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cells / R. Guo, X. Zhang, X. Zheng, L. Li, M. Li, Y. Zhao, S. Zhang, L. Luo, S. You, W. Li, Z. Gong, R. Huang, Y. Cui, Y. Rong, H. Zeng, X. Li. // *Advanced Functional Materials*. – 2023. – V. 33. – №. 10. – P. 2211955.
117. Jiang, W. π -Expanded Carbazoles as Hole-Selective Self-Assembled Monolayers for High-Performance Perovskite Solar Cells / W. Jiang, F. Li, M. Li, F. Qi, F.R. Lin, A.K.-Y. Jen. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2022. – V. 61. – №. 51. – P. e202213560.
118. Zheng, X. Co-deposition of hole-selective contact and absorber for improving the processability of perovskite solar cells / X. Zheng, J. Luther. // *Nature Energy*. – 2023. – V. 8. – №. 5. – P. 462-472.
119. Guo, H. Neglected acidity pitfall: boric acid-anchoring hole-selective contact for perovskite solar cells / H. Guo, C. Liu, H. Hu, S. Zhang, X. Ji, X.-M. Cao, Z. Ning, W.-H. Zhu, H. Tian, Y. Wu. // *National Science Review*. – 2023. – V. 10. – №. 5. – P. nwad057.
120. Jiang, W. Spin-Coated and Vacuum-Processed Hole-Extracting Self-Assembled Multilayers with H-Aggregation for High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells / W. Jiang, D. Wang, W. Shang, Y. Li, J. Zeng, P. Zhu, B. Zhang, L. Mei, X.-K. Chen, Z.-X. Xu, F.R. Lin, B. Xu, A.K.-Y. Jen. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2024. – V. 63. – №. 45. – P. e202411730.
121. Yan, B. Chiral Aza-Helicene Phosphonic Acids for Stabilizing Efficient Perovskite-Silicon Tandem Solar Cells / B. Yan, D. Zhang, R. Li, J. Wei, P. Hang, H. Xin, Z. Ni, M. Lei, D. Yang, X. Yu. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2025. – V. 64. – №. 39. – P. e202509279.
122. Cao, H. Interfacial Coupling Design Enhancing Hole Transport in PTAA-Based Perovskite Solar Cells with Efficiency over 26% / H. Cao, X. Zheng, Y. Qiang, L. Zhao, Y. Chen, Z. Sun, Y. Yang, H.-L. Yip, Z. Yu. // *Nano-Micro Letters*. – 2026. – V. 18. – №. 1. – P. 287.

123. Hashemi, D. Design principles for the energy level tuning in donor/acceptor conjugated polymers / D. Hashemi, X. Ma, R. Ansari, J. Kim, J. Kieffer. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – V. 21. – №. 2. – P. 789-799.
124. Wang, Y.K. Fluorinating Dopant-Free Small-Molecule Hole-Transport Material to Enhance the Photovoltaic Property / Y.K. Wang, H. Ma, Q. Chen, Q. Sun, Z. Liu, Z. Sun, X. Jia, Y. Zhu, S. Zhang, J. Zhang, N. Yuan, J. Ding, Y. Zhou, B. Song, Y. Li. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021. – V. 13. – №. 6. – P. 7705-7713.
125. Li, S. Dopant-free small molecule hole transport materials based on triphenylamine derivatives for perovskite solar cells / S. Li, Y. Yang, K. Su, B. Zhang, Y. Feng. // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2022. – V. 50. – P. 29-42.
126. Yang, K. Intramolecular Noncovalent Interaction-Enabled Dopant-Free Hole-Transporting Materials for High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells / K. Yang, Q. Liao, J. Huang, Z. Zhang, M. Su, Z. Chen, Z. Wu, D. Wang, Z. Lai, H.Y. Woo, Y. Cao, P. Gao, X. Guo. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2022. – V. 61. – №. 2. – P. e202113749.
127. Bin, H. Effect of Alkylsilyl Side-Chain Structure on Photovoltaic Properties of Conjugated Polymer Donors / H. Bin, Y. Yang, Z. Peng, L. Ye, J. Yao, L. Zhong, C. Sun, L. Gao, H. Huang, X. Li, B. Qiu, L. Xue, Z.-G. Zhang, H. Ade, Y. Li. // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – V. 8. – P. 1702324.
128. Diao, Y. Morphology control strategies for solution-processed organic semiconductor thin films / Y. Diao, L. Shaw, Z. Bao, S.C.B. Mannsfeld. // *Energy & Environmental Science*. – 2014. – V. 7. – №. 7. – P. 2145-2159.
129. Mahmood, A. A Review of Grazing Incidence Small- and Wide-Angle X-Ray Scattering Techniques for Exploring the Film Morphology of Organic Solar Cells / A. Mahmood, J.-L. Wang. // *Solar RRL*. – 2020. – V. 4. – №. 10. – P. 2000337.
130. Riera-Galindo, S. Role of Polymorphism and Thin-Film Morphology in Organic Semiconductors Processed by Solution Shearing / S. Riera-Galindo, A. Tamayo, M. Mas-Torrent. // *ACS Omega*. – 2018. – V. 3. – №. 2. – P. 2329-2339.
131. Fleischmann, E.-K. Liquid-crystalline ordering as a concept in materials science: from semiconductors to stimuli-responsive devices / E.-K. Fleischmann, R. Zentel. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – V. 52. – №. 34. – P. 8810-8827.
132. Funahashi, M. Nanostructured liquid-crystalline semiconductors – a new approach to soft matter electronics / M. Funahashi. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – V. 2. – №. 36. – P. 7451-7459.
133. Yao, Z.-F. Controlling morphology and microstructure of conjugated polymers via solution-state aggregation / Z.-F. Yao, J.-Y. Wang, J. Pei. // *Progress in Polymer Science*. – 2023. – V. 136. – P. 101626.

134. He, Z. Manipulate organic crystal morphology and charge transport / Z. He, K. Asare-Yeboah, Z. Zhang, S. Bi. // *Organic Electronics*. – 2022. – V. 103. – P. 106448.
135. Cardona, C.M. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications / C.M. Cardona, W. Li, A.E. Kaifer, D. Stockdale, G.C. Bazan. // *Advanced Materials*. – 2011. – V. 23. – №. 20. – P. 2367-2371.
136. Stolterfoht, M. Voltage-Dependent Photoluminescence and How It Correlates with the Fill Factor and Open-Circuit Voltage in Perovskite Solar Cells / M. Stolterfoht, V.M. Le Corre, M. Feuerstein, P. Caprioglio, L.J.A. Koster, D. Neher. // *ACS Energy Letters*. – 2019. – V. 4. – №. 12. – P. 2887-2892.
137. Perdew, J. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77. – №. 18. – P. 3865-3868.
138. Stevens, W.J. Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the first- and second-row atoms / W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss. // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – V. 81. – №. 12. – P. 6026-6033.
139. Laikov, D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets / D.N. Laikov. // *Chemical Physics Letters*. – 1997. – V. 281. – №. 1. – P. 151-156.
140. Laikov, D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules / D.N. Laikov. // *Chemical Physics Letters*. – 2005. – V. 416. – №. 1. – P. 116-120.
141. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. // *Physical Review B*. – 1988. – V. 37. – №. 2. – P. 785-789.
142. Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke. // *Physical Review A*. – 1988. – V. 38. – №. 6. – P. 3098-3100.
143. Kuznetsov, I.E. Tailoring the charge transport characteristics in ordered small-molecule organic semiconductors by side-chain engineering and fluorine substitution / I.E. Kuznetsov, D.V. Anokhin, A.A. Pirayezov, M.E. Sideltsev, A.F. Akhkiamova, A.V. Novikov, V.G. Kurbatov, D.A. Ivanov, A.V. Akkuratov. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2022. – V. 24. – №. 26. – P. 16041-16049.
144. Tepliakova, M.M. The Impact of Backbone Fluorination and Side-Chain Position in Thiophene-Benzothiadiazole-Based Hole-Transport Materials on the Performance and Stability of Perovskite Solar Cells / M.M. Tepliakova, I.E. Kuznetsov, A.N. Mikheeva, M.E. Sideltsev, A.V. Novikov, A.D. Furasova, R.R. Kapaev, A.A. Pirayezov, A.T. Kapasharov, T.A. Pugacheva, S.V. Makarov, K.J. Stevenson, A.V. Akkuratov. // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2022. – V. 23. – №. 21. – P. 13375.
145. Sideltsev, M.E. Organic semiconductors with thermally controlled morphology as promising hole-transporting materials for p–i–n perovskite solar cells / M.E. Sideltsev, M.M. Agapitova, A.A.

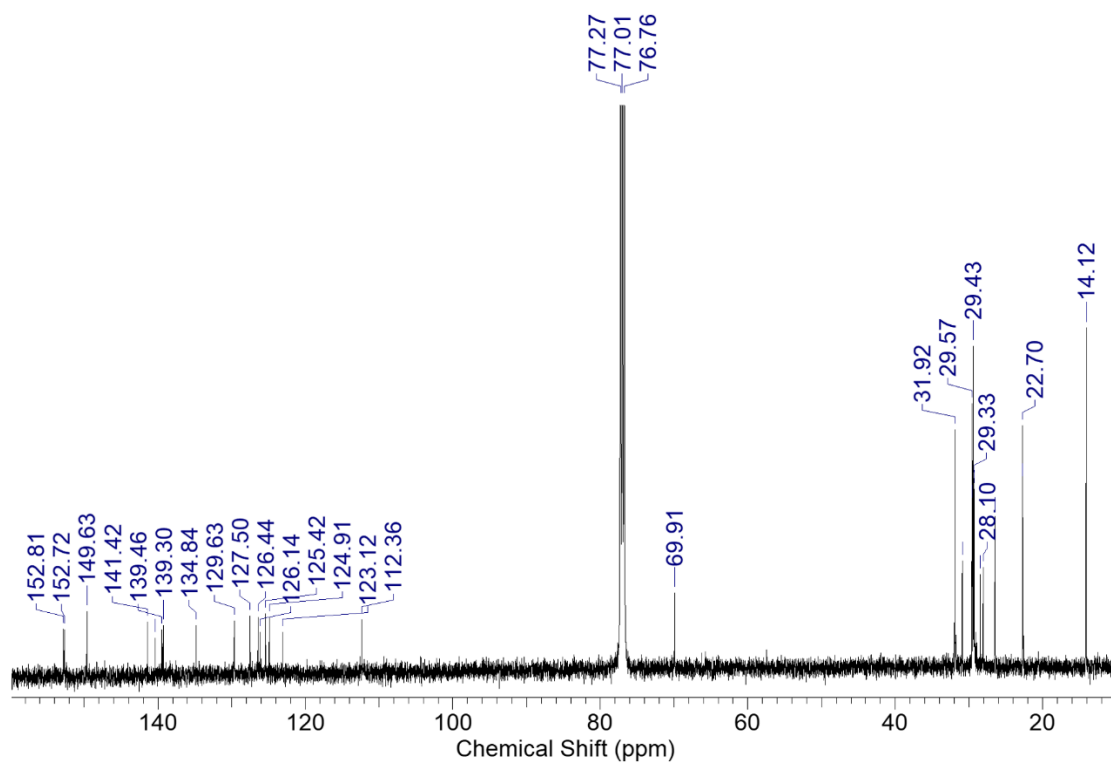
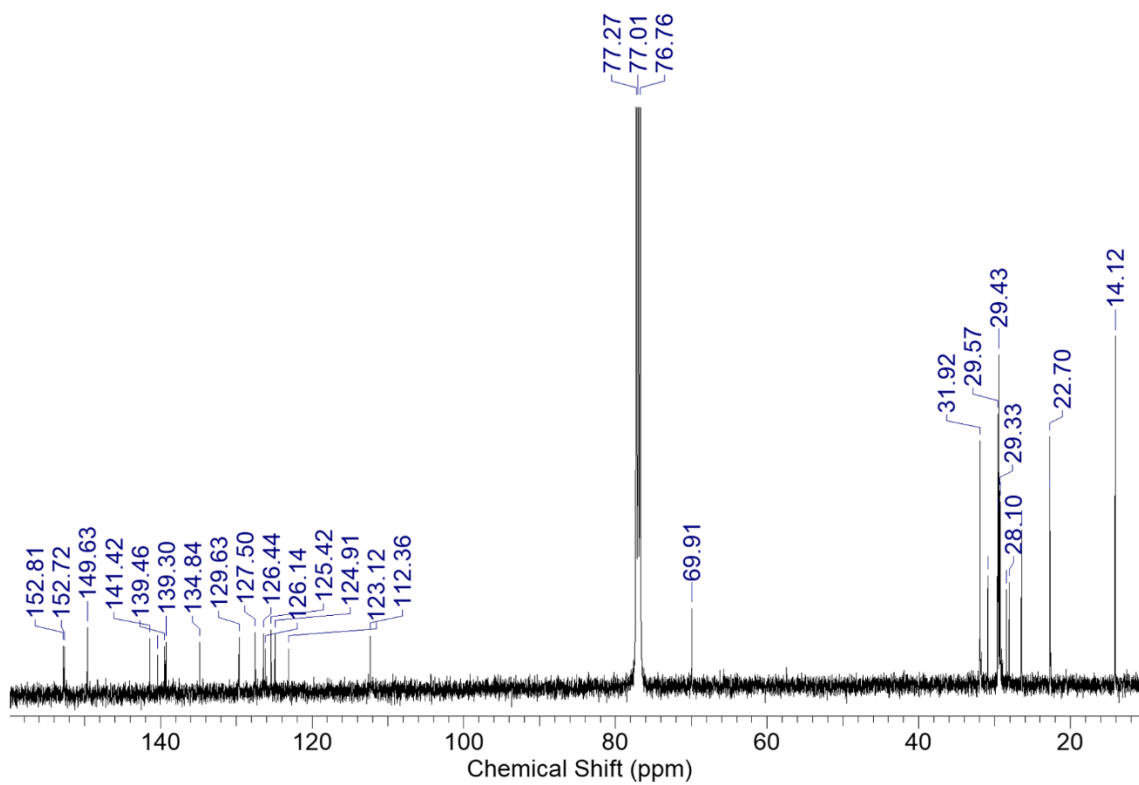
- Piryazev, D.A. Chernyayev, I.A. Zhukov, E.D. Siaglova, M.M. Tepliakova, D.A. Ivanov, A.V. Akkuratov. // *Sustainable Energy & Fuels*. – 2026. – V. 10. – №. 17. – P. 4251-4258.
146. Yang, L. The influence of intramolecular noncovalent interactions in unsymmetrical squaraines on material properties, film morphology and photovoltaic performance / L. Yang, Y. Zhu, Y. Jiao, D. Yang, Y. Chen, J. Wu, Z. Lu, S. Zhao, X. Pu, Y. Huang. // *Dyes and Pigments*. – 2017. – V. 145. – P. 222-232.
147. Gai, X. Dopant-free hole-transporting materials featuring intramolecular π - π interactions for efficient and stable perovskite solar cells / X. Gai, H. Bao, C. Gu, Z. zhang, J. Li, X. Cao, S. Wang, X. Li, G. Yin. // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – V. 471. – P. 144728.
148. Wood, S. Natures of optical absorption transitions and excitation energy dependent photostability of diketopyrrolopyrrole (DPP)-based photovoltaic copolymers / S. Wood, J. Wade, M. Shahid, E. Collado-Fregoso, D.D.C. Bradley, J.R. Durrant, M. Heeney, J.-S. Kim. // *Energy & Environmental Science*. – 2015. – V. 8. – №. 11. – P. 3222-3232.
149. Beaujuge, P.M. Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices / P.M. Beaujuge, J.R. Reynolds. // *Chemical Reviews*. – 2010. – V. 110. – №. 1. – P. 268-320.
150. Spano, F.C. H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors / F.C. Spano, C. Silva. // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2014. – V. 65. – P. 477-500.
151. Yang, K. Alkoxy-Functionalized Bithiophene/thiazoles: Versatile Building Blocks for High-Performance Organic and Polymeric Semiconductors / K. Yang, Z. Chen, Y. Wang, X. Guo. // *Accounts of Materials Research*. – 2023. – V. 4. – №. 3. – P. 237-250.
152. Ke, W. “Unleaded” Perovskites: Status Quo and Future Prospects of Tin-Based Perovskite Solar Cells / W. Ke, C.C. Stoumpos, M.G. Kanatzidis. // *Advanced Materials*. – 2019. – V. 31. – №. 47. – P. 1803230.
153. Dong, B. Self-assembled bilayer for perovskite solar cells with improved tolerance against thermal stresses / B. Dong, M. Wei, Y. Li, Y. Yang, W. Ma, Y. Zhang, Y. Ran, M. Cui, Z. Su, Q. Fan, Z. Bi, T. Edvinsson, Z. Ding, H. Ju, S. You, S.M. Zakeeruddin, X. Li, A. Hagfeldt, M. Grätzel, Y. Liu. // *Nature Energy*. – 2025. – V. 10. – №. 3. – P. 342-353.
154. Pisula, W. Liquid Crystalline Ordering and Charge Transport in Semiconducting Materials / W. Pisula, M. Zorn, J.Y. Chang, K. Müllen, R. Zentel. // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2009. – V. 30. – №. 14. – P. 1179-1202.
155. Iino, H. Liquid crystalline organic semiconductors for organic transistor applications / H. Iino, J. Hanna. // *Polymer Journal*. – 2017. – V. 49. – №. 1. – P. 23-30.
156. Sideltsev, M.E. Improving Charge Mobilities of Novel Push–Pull Small Molecules through Thermally Induced Self-Ordering / M.E. Sideltsev, A.A. Piryazev, A.F. Akhkiamova, M.V. Gapanovich,

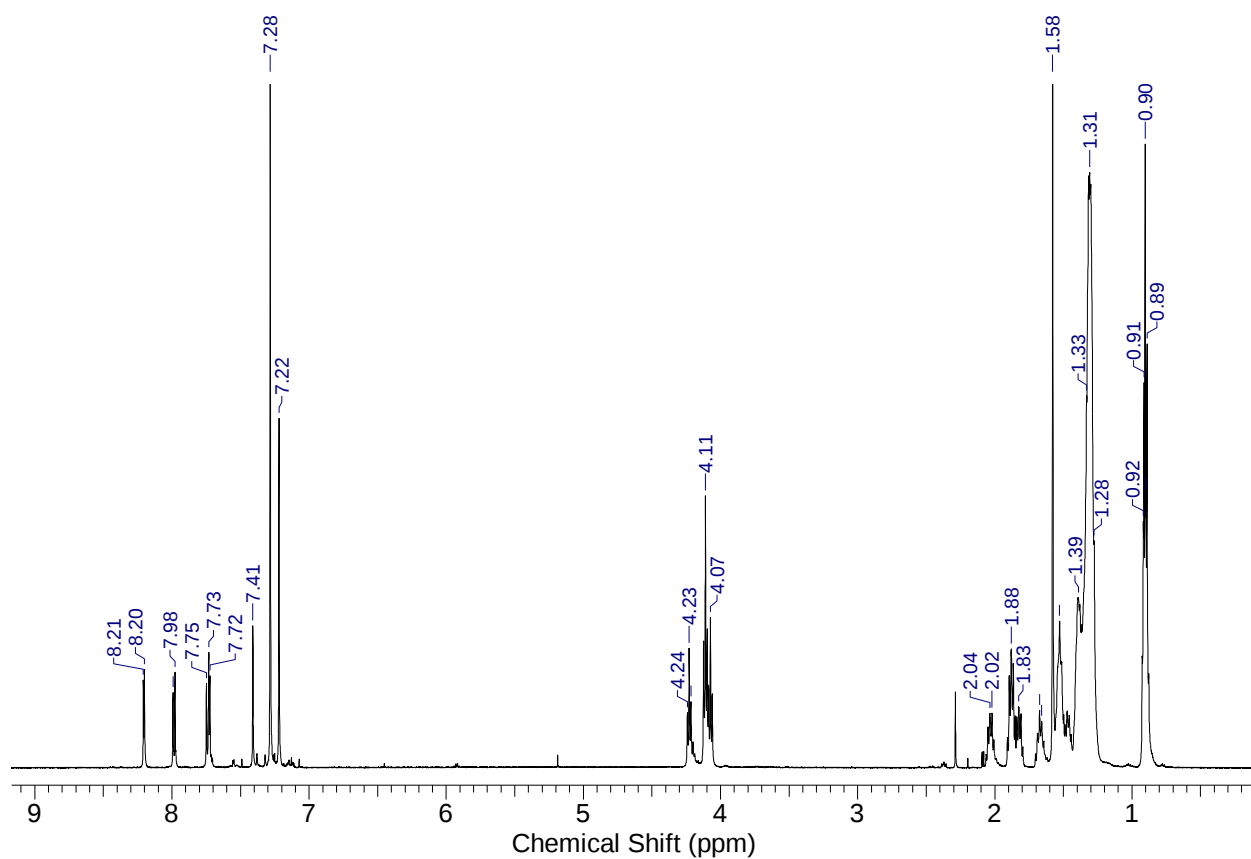
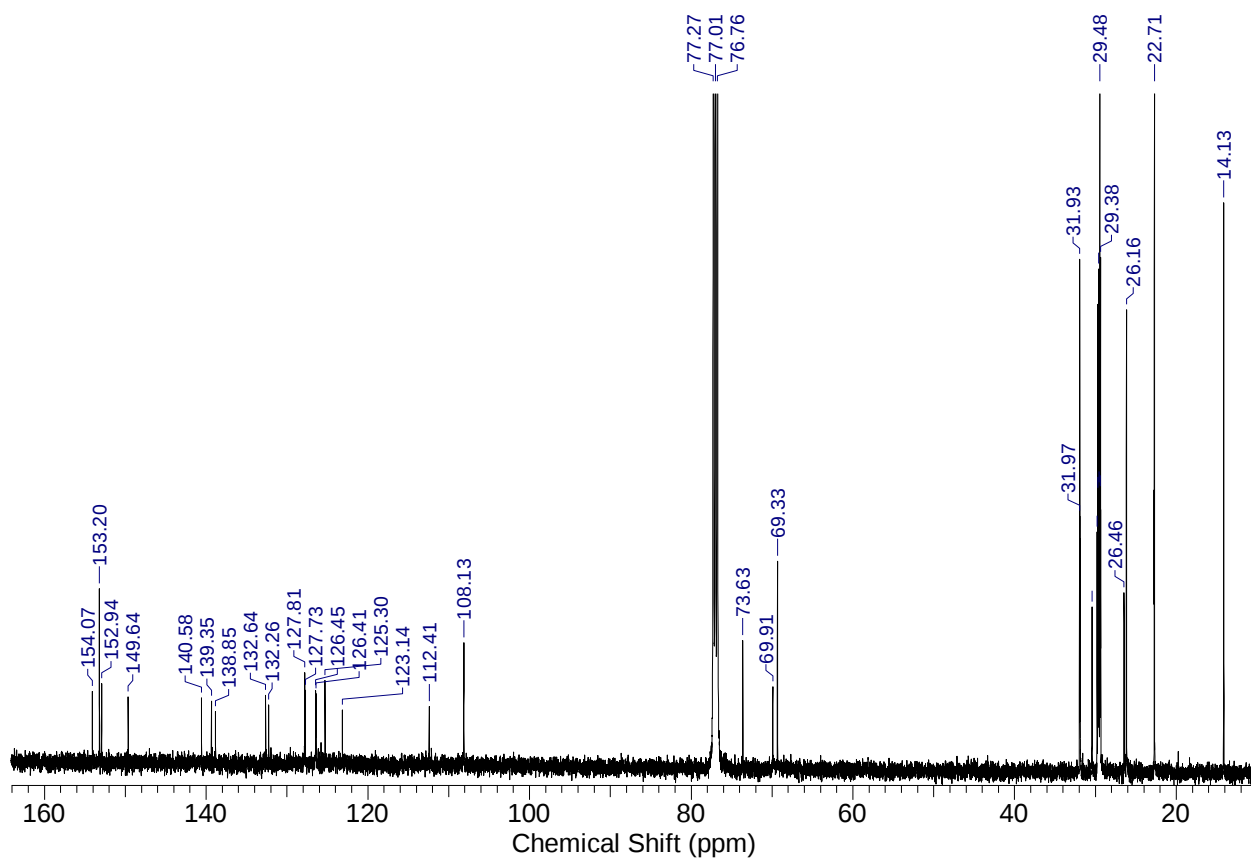
- D.V. Anokhin, D.K. Sagdullina, A.S. Novikov, D.A. Ivanov, A.V. Akkuratov. // *physica status solidi (RRL)* – Rapid Research Letters. – 2024. – V. 18. – №. 2. – P. 2300223.
157. Spano, F.C. The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates / F.C. Spano. // *Accounts of Chemical Research*. – 2010. – V. 43. – №. 3. – P. 429-439.
158. Yao, X. Side chain engineering on a small molecular semiconductor: Balance between solubility and performance by choosing proper positions for alkyl side chains / X. Yao, W. Shao, X. Xiang, W.-J. Xiao, L. Liang, F.-G. Zhao, J. Ling, Z. Lu, J. Li, W.-S. Li. // *Organic Electronics*. – 2018. – V. 61. – P. 56-64.
159. He, D. A–D–A small molecule acceptors with ladder-type arenes for organic solar cells / D. He, F. Zhao, L. Jiang, C. Wang. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6. – №. 19. – P. 8839-8854.
160. Honda, A. Alkyl substituent-dependent systematic change in cold crystallization of azo molecules / A. Honda, Y. Hibi, K. Matsumoto, M. Kawai, K. Miyamura. // *RSC Advances*. – 2022. – V. 12. – №. 12. – P. 7229-7236.
161. Conings, B. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite / B. Conings, J. Drijkoningen, N. Gauquelin, A. Babayigit, J. D'Haen, L. D'Olieslaeger, A. Ethirajan, J. Verbeeck, J. Manca, E. Mosconi, F.D. Angelis, H.-G. Boyen. // *Advanced Energy Materials*. – 2015. – V. 5. – №. 15. – P. 1500477.
162. Lee, M.M. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites / M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith. // *Science*. – 2012. – V. 338. – №. 6107. – P. 643-647.
163. Campanari, V. Reevaluation of Photoluminescence Intensity as an Indicator of Efficiency in Perovskite Solar Cells / V. Campanari, F. Martelli, A. Agresti, S. Pescetelli, N.Y. Nia, F. Di Giacomo, D. Catone, P. O'Keeffe, S. Turchini, B. Yang, J. Suo, A. Hagfeldt, A. Di Carlo. // *Solar RRL*. – 2022. – V. 6. – №. 8. – P. 2200049.
164. Jiang, Q. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells / Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang, X. Yang, Y. Chen, Z. Chu, Q. Ye, X. Li, Z. Yin, J. You. // *Nature Photonics*. – 2019. – V. 13. – №. 7. – P. 460-466.
165. Tress, W. Interpretation and evolution of open-circuit voltage, recombination, ideality factor and subgap defect states during reversible light-soaking and irreversible degradation of perovskite solar cells / W. Tress, M. Yavari, K. Domanski, P. Yadav, B. Niesen, J.P. Correa Baena, A. Hagfeldt, M. Graetzel. // *Energy & Environmental Science*. – 2018. – V. 11. – №. 1. – P. 151-165.
166. Yang, H. Effects of Heteroatom Substitution on the Photovoltaic Performance of Donor Materials in Organic Solar Cells / H. Yang, C. Cui, Y. Li. // *Accounts of Materials Research*. – 2021. – V. 2. – №. 11. – P. 986-997.

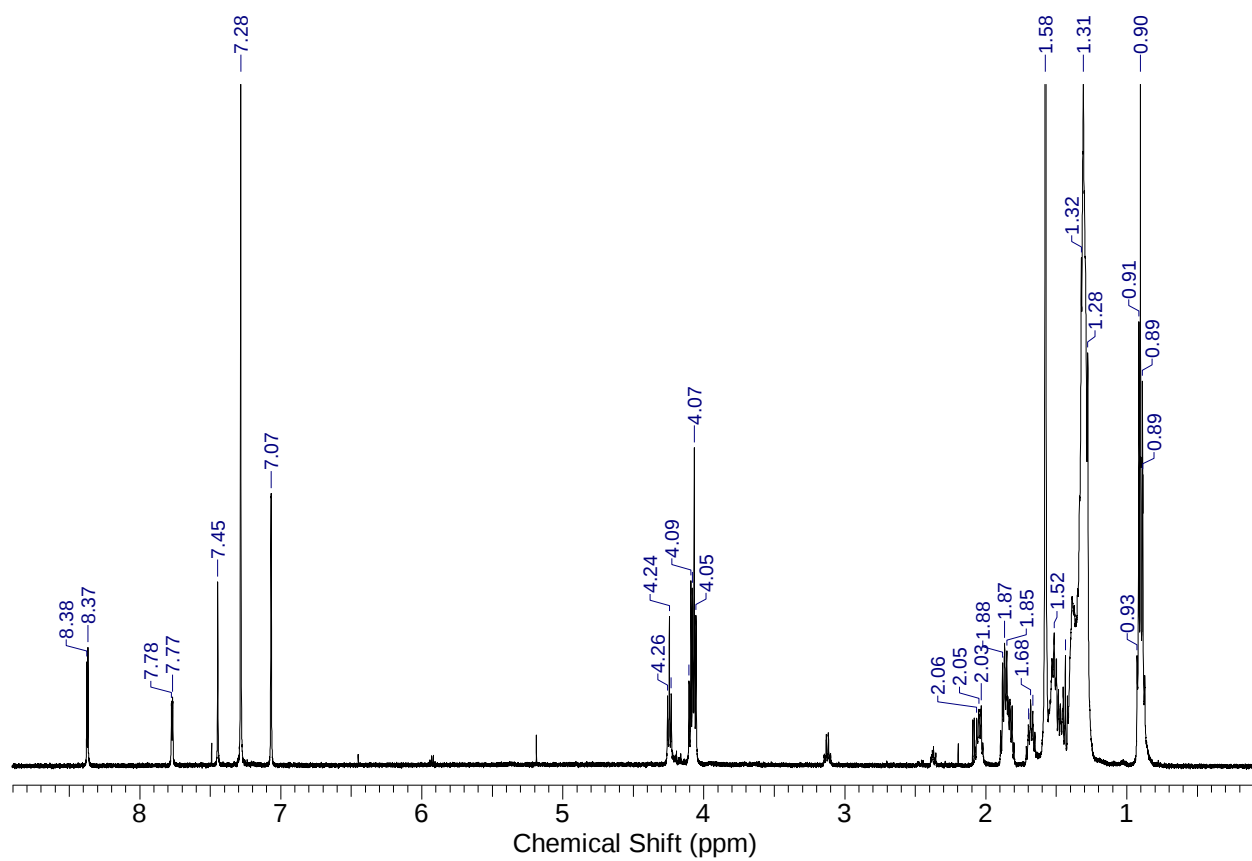
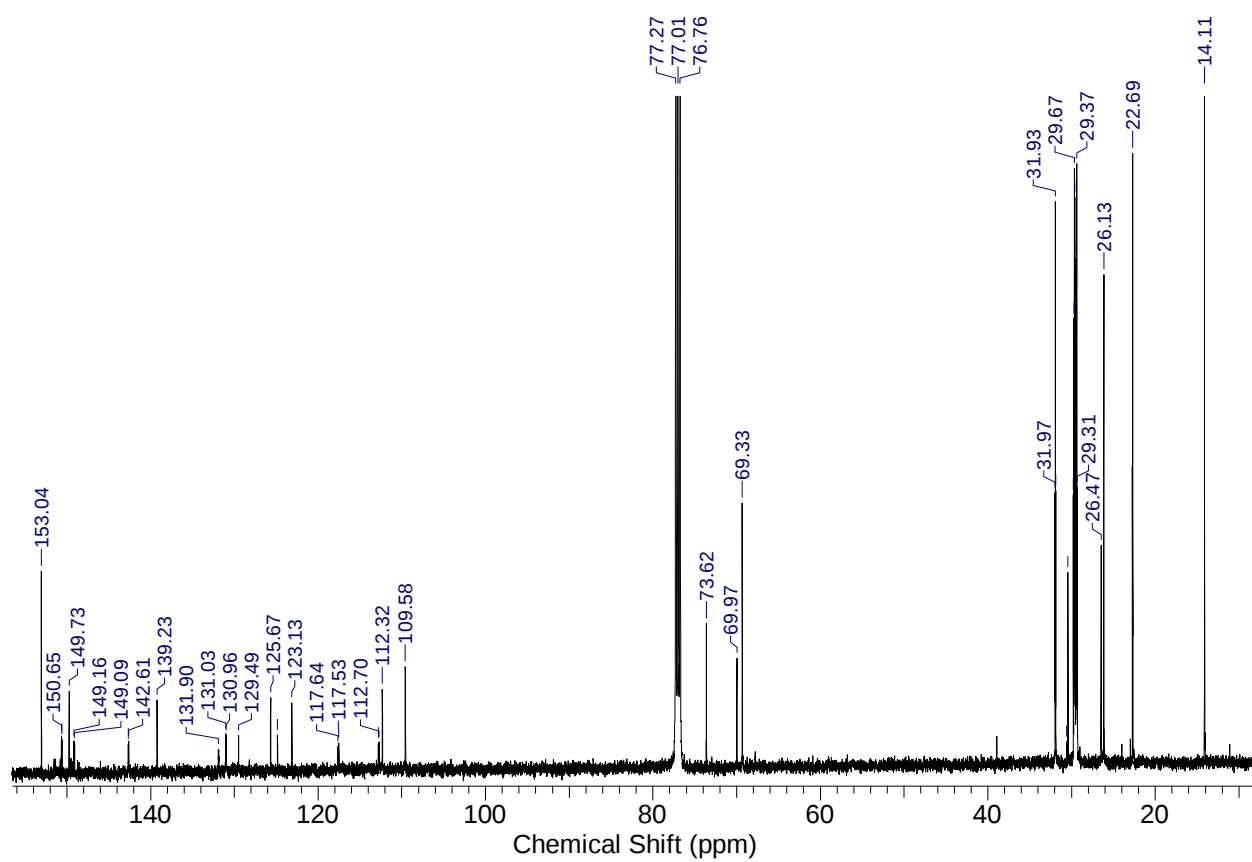
167. Xu, W. Improved photovoltaic properties of copolymer donors by regulating alkyl and alkylsilyl side chains / W. Xu, M. Zi, M. Zhang, R. Hao, P. Shen, B. Zhao, S. Tan. // *Dyes and Pigments*. – 2022. – V. 197. – P. 109842.
168. Kuznetsov, I.E. Remarkable Enhancement of Hole Mobility of Novel DA-D'-AD Small Molecules by Thermal Annealing: Effect of the D'-Bridge Block. / I.E. Kuznetsov, A.A. Piryazev, A.F. Akhkiamova, M.E. Sideltsev, D.V. Anokhin, A.V. Lolaeva, M.V. Gapanovich, D.S. Zamoretskov, D.K. Sagdullina, M.V. Klyuev, D.A. Ivanov, A.V. Akkuratov. // *ChemPhysChem*. – 2023. – V. 24. – №. 21. – P. e202300310.
169. Kuznetsova, L.I. Disubstituted perylene diimides in organic field-effect transistors: Effect of the alkyl side chains and thermal annealing on the device performance / L.I. Kuznetsova, A.A. Piryazev, D.V. Anokhin, A.V. Mumyatov, D.K. Susarova, D.A. Ivanov, P.A. Troshin. // *Organic Electronics*. – 2018. – V. 58. – P. 257-262.
170. Avalos Quiroz, Y.A. Exploring Charge Transport in High-Temperature Polymorphism of ITIC Derivatives in Simple Processed Unipolar Bottom Contact Organic Field-Effect Transistor / Y.A. Avalos Quiroz, T. Koganezawa, P. Perkhun, E. Barulina, C.M. Ruiz, J. Ackermann, N. Yoshimoto, C. Videlot-Ackermann. // *Advanced Electronic Materials*. – 2022. – V. 8. – №. 3. – P. 2100743.
171. Shao, Y. Correlation of energy disorder and open-circuit voltage in hybrid perovskite solar cells / Y. Shao, Y. Yuan, J. Huang. // *Nature Energy*. – 2016. – V. 1. – №. 1. – P. 15001.
172. Piryazev, A. Magic of Solvents: Effect of Processing Solvents on Hole Transport in Organic Semiconductor Small Molecules / A. Piryazev, D. Sagdullina, I. Kuznetsov, A. Akhkiamova, M. Gapanovich, D. Anokhin, A. Zhivchikova, M. Sideltsev, E. Siaglova, M. Tepliakova, D. Ivanov, A. Akkuratov. // *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. – 2024. – V. 18. – №. 8. – P. 2400070.
173. Sideltsev, M.E. Alkylsilyl-substituted benzodithiophene-based small molecules as promising hole-transport materials for perovskite solar cells / M.E. Sideltsev, A.N. Zhivchikova, I.E. Kuznetsov, D.K. Sagdullina, M.M. Tepliakova, A.A. Piryazev, D.V. Anokhin, M.S. Maksimovich, N.G. Nikitenko, D.A. Ivanov, A.V. Akkuratov. // *Sustainable Energy & Fuels*. – 2024. – V. 8. – №. 11. – P. 2437-2445.
174. Zhang, T. Lone-Pair Delocalization Effects within Electron Donor Molecules: The Case of Triphenylamine and Its Thiophene-Analog / T. Zhang, I.E. Brumboiu, C. Grazioli, A. Guarnaccio, M. Coreno, M. de Simone, A. Santagata, H. Rensmo, B. Brena, V. Lanzilotto, C. Puglia. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – V. 122. – №. 31. – P. 17706-17717.

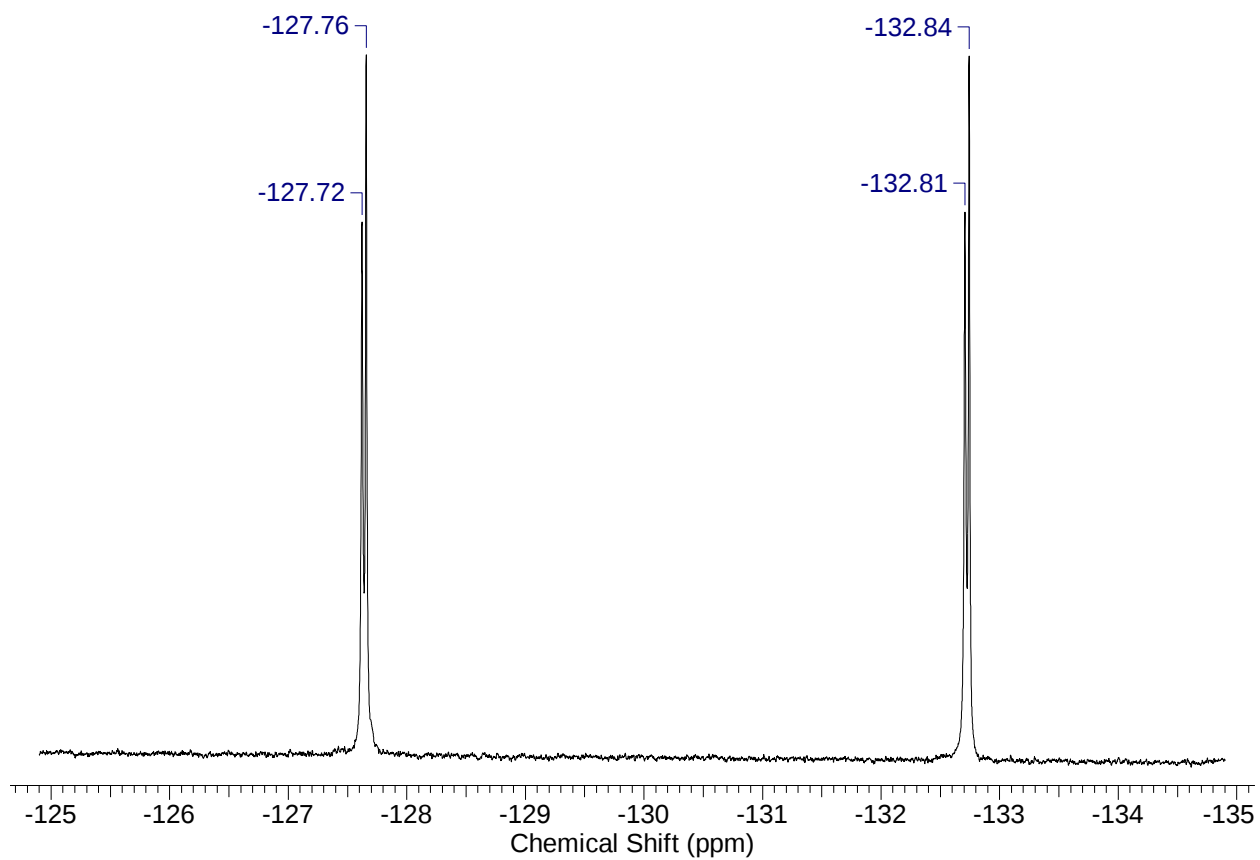
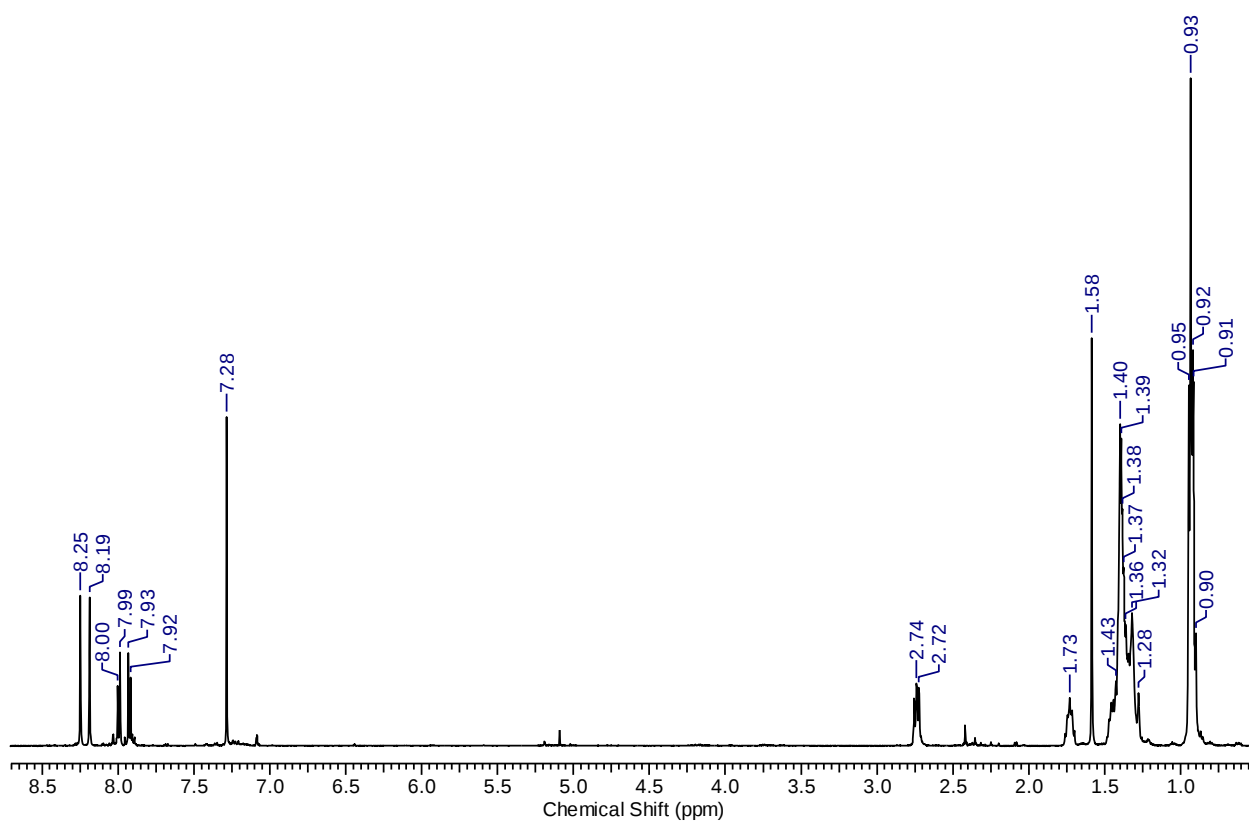
Приложение А

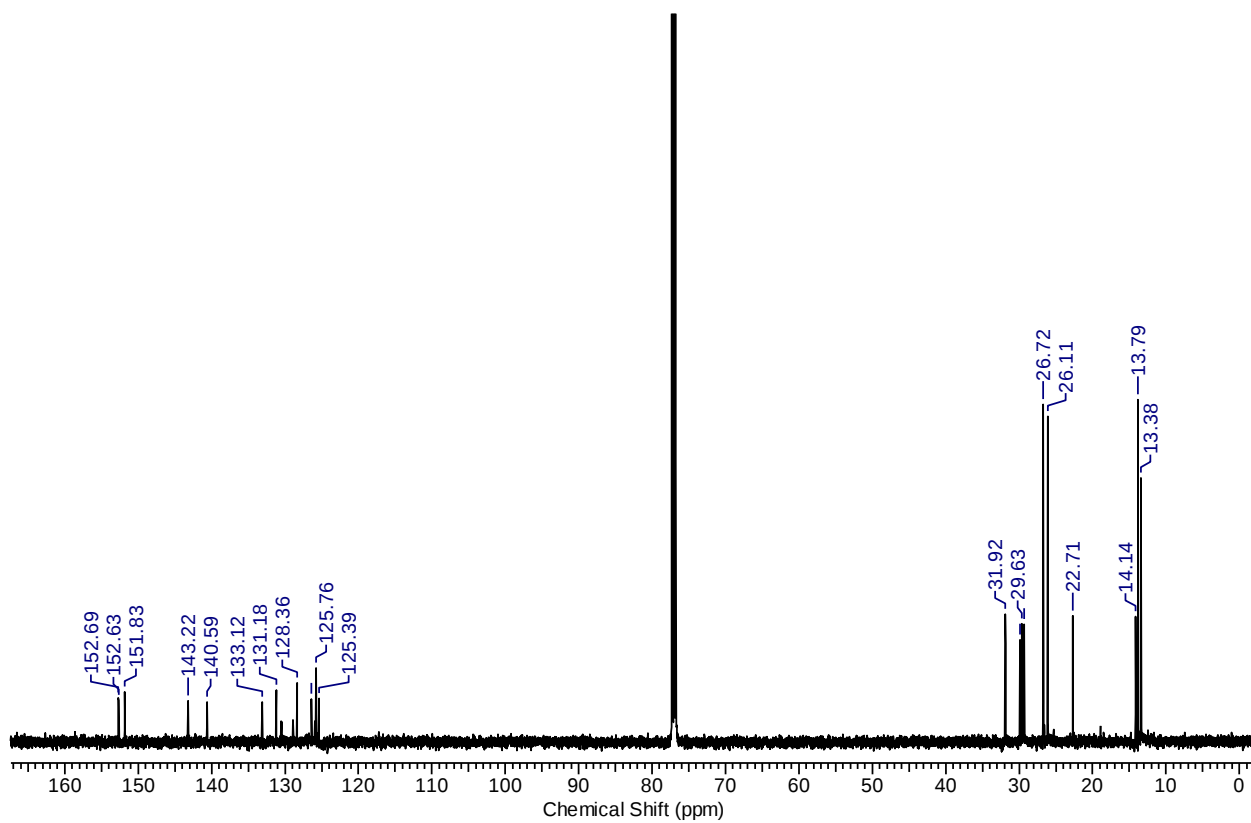
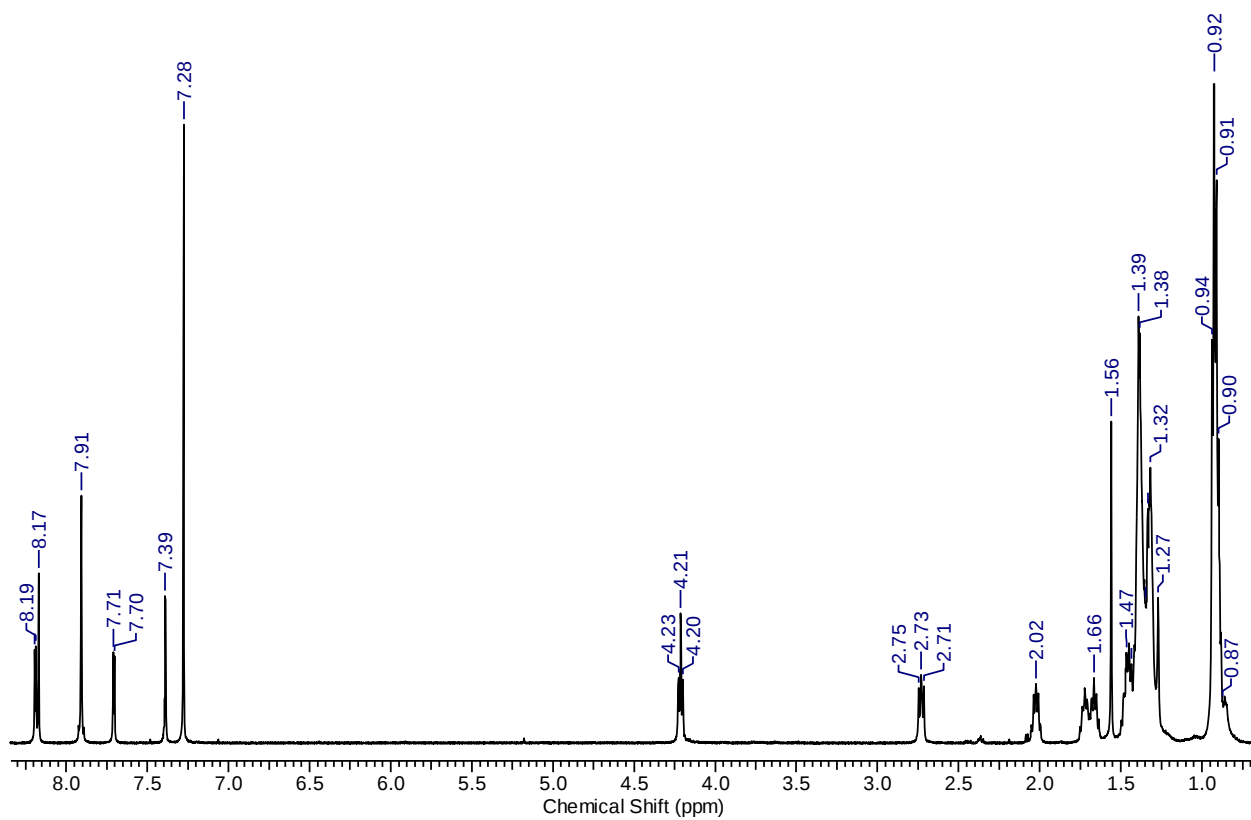
Спектры ЯМР и хроматограммы синтезированных соединений

Рисунок А1 – ¹H ЯМР-спектр соединения БС8-ТБТРисунок А2 – ¹³C ЯМР-спектр соединения БС8-ТБТ

Рисунок А3 – ¹H ЯМР-спектр соединения **BS10-TBT**Рисунок А4 – ¹³C ЯМР-спектр соединения **BS10-TBT**

Рисунок А5 – ^1H ЯМР-спектр соединения **BS10-TBT-F**Рисунок А6 – ^{13}C ЯМР-спектр соединения **BS10-TBT-F**

Рисунок А7 – ^{19}F ЯМР-спектр соединения **BS10-TBT-Ф**Рисунок А8 – ^1H ЯМР-спектр соединения **Si4T-T**

Рисунок А9 – ^{13}C ЯМР-спектр соединения **Si4T-T**Рисунок А10 – ^1H ЯМР-спектр соединения **Si4T-TBT**

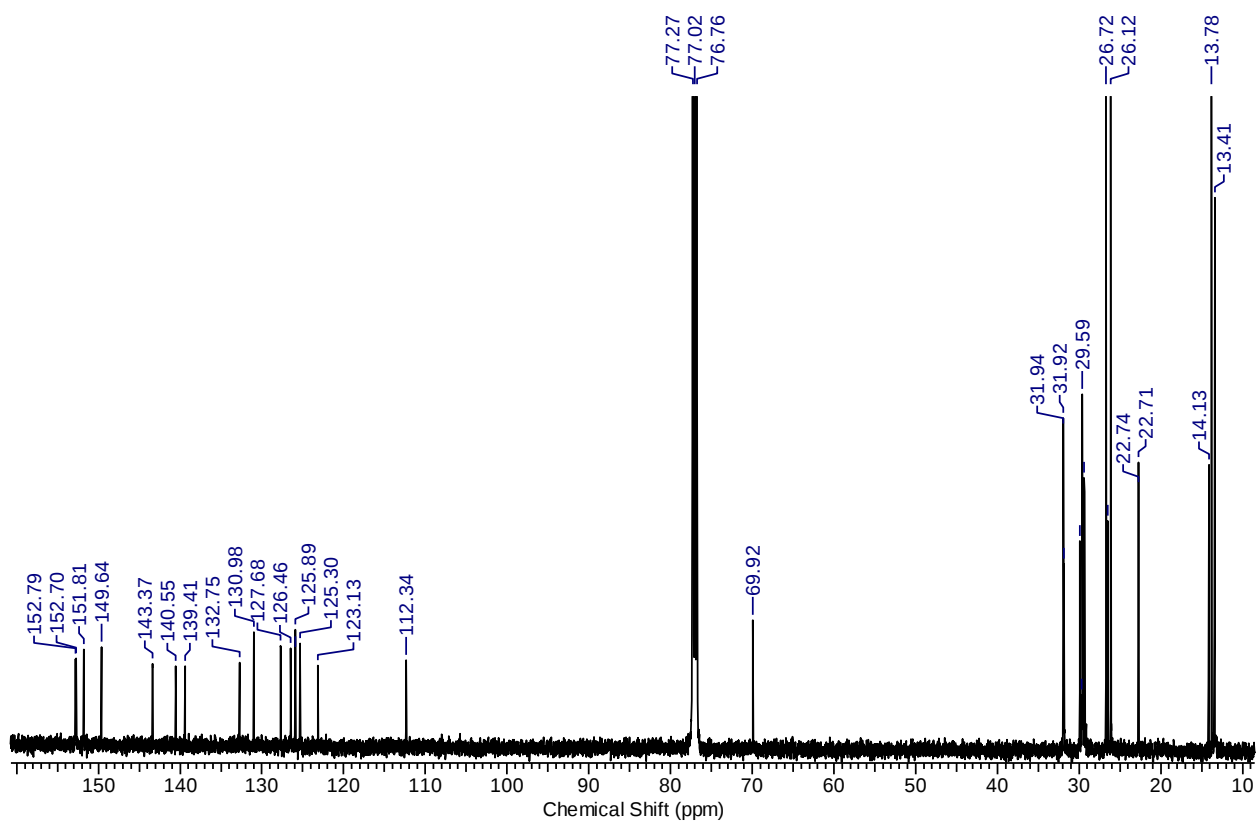


Рисунок А11 – ^{13}C ЯМР-спектр соединения **Si4T-TBT**

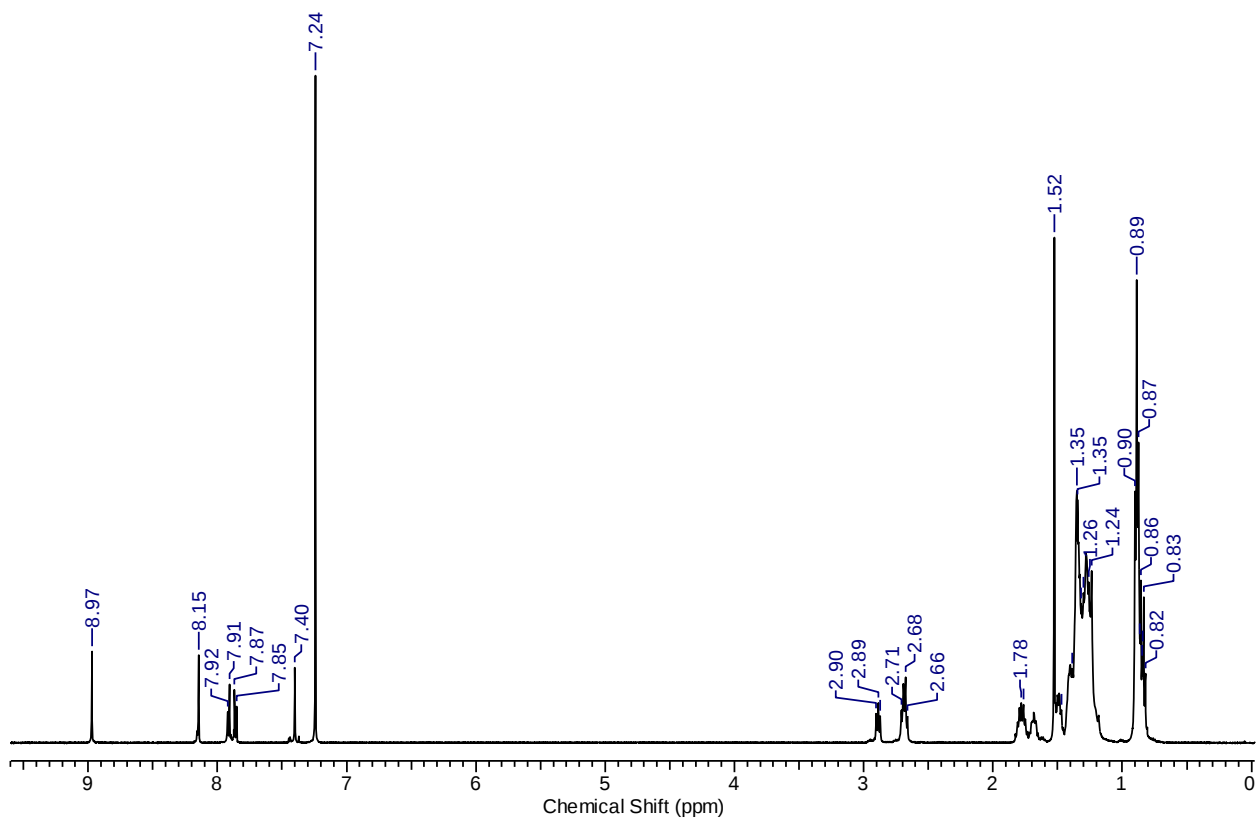


Рисунок А12 – ^1H ЯМР-спектр соединения **Si4T-BDT-C10**

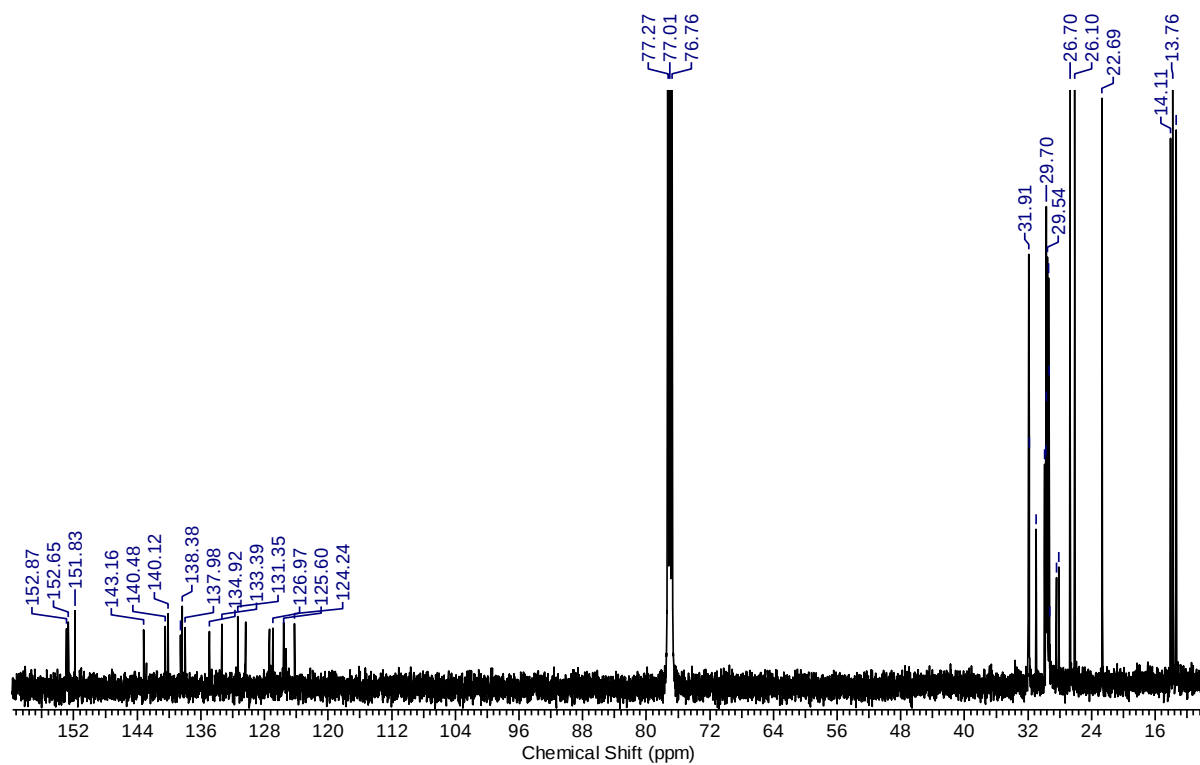


Рисунок А13 – ^{13}C ЯМР-спектр соединения Si4T-БДТ-S10

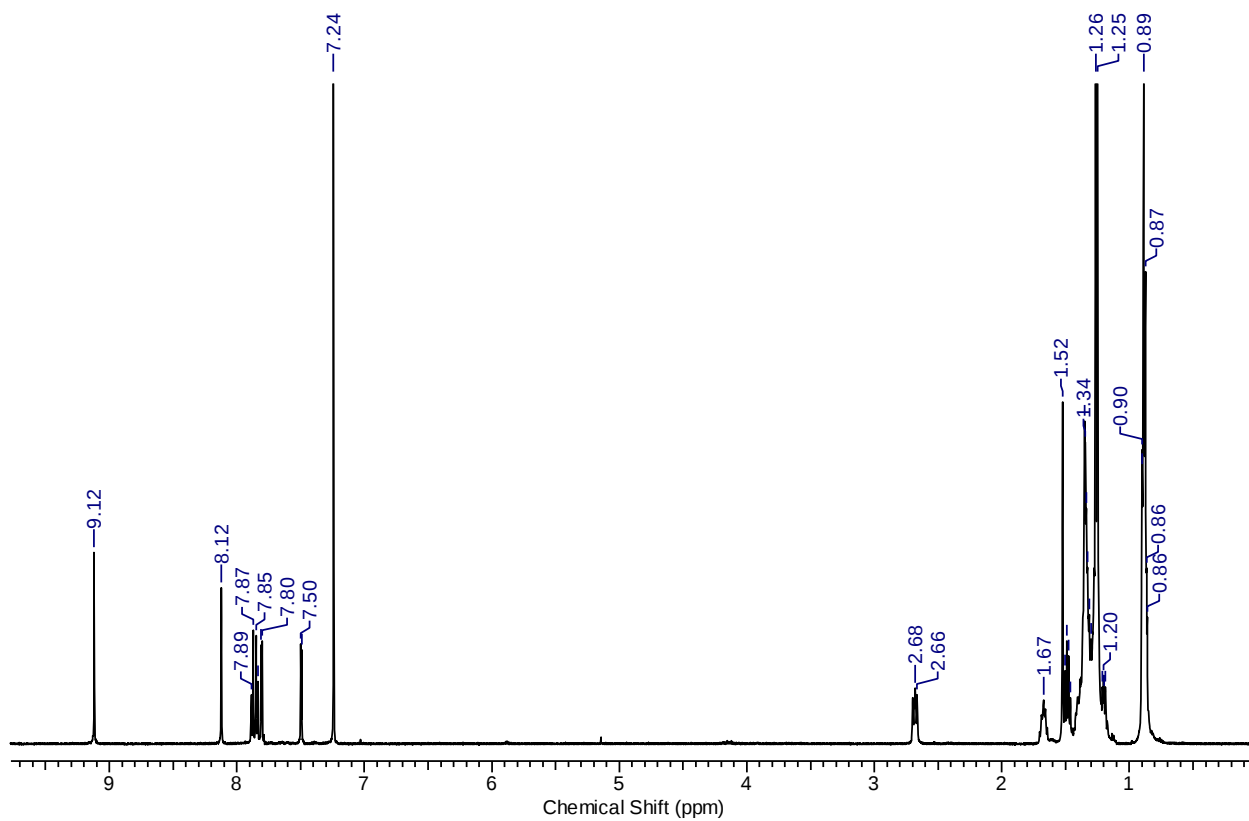


Рисунок А14 – ^1H ЯМР-спектр соединения Si4T-БДТ-Si3

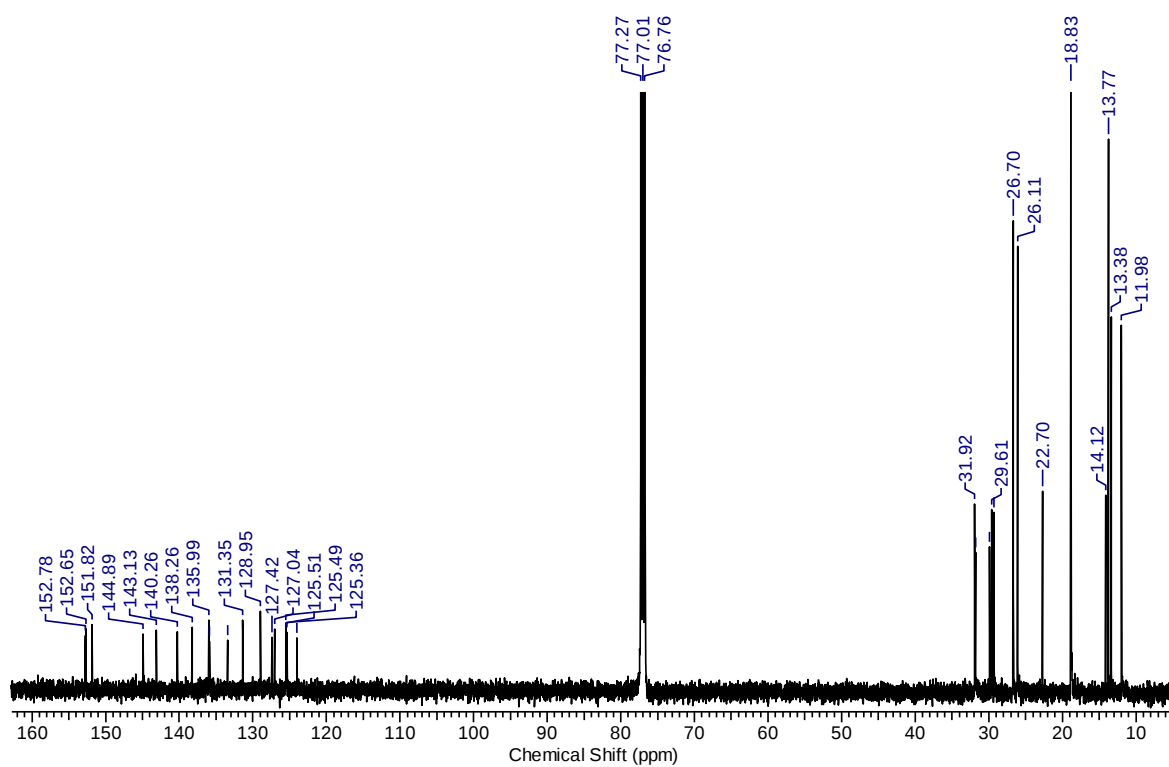


Рисунок А15 – ^{13}C ЯМР-спектр соединения **Si4T-БДТ-Si3**

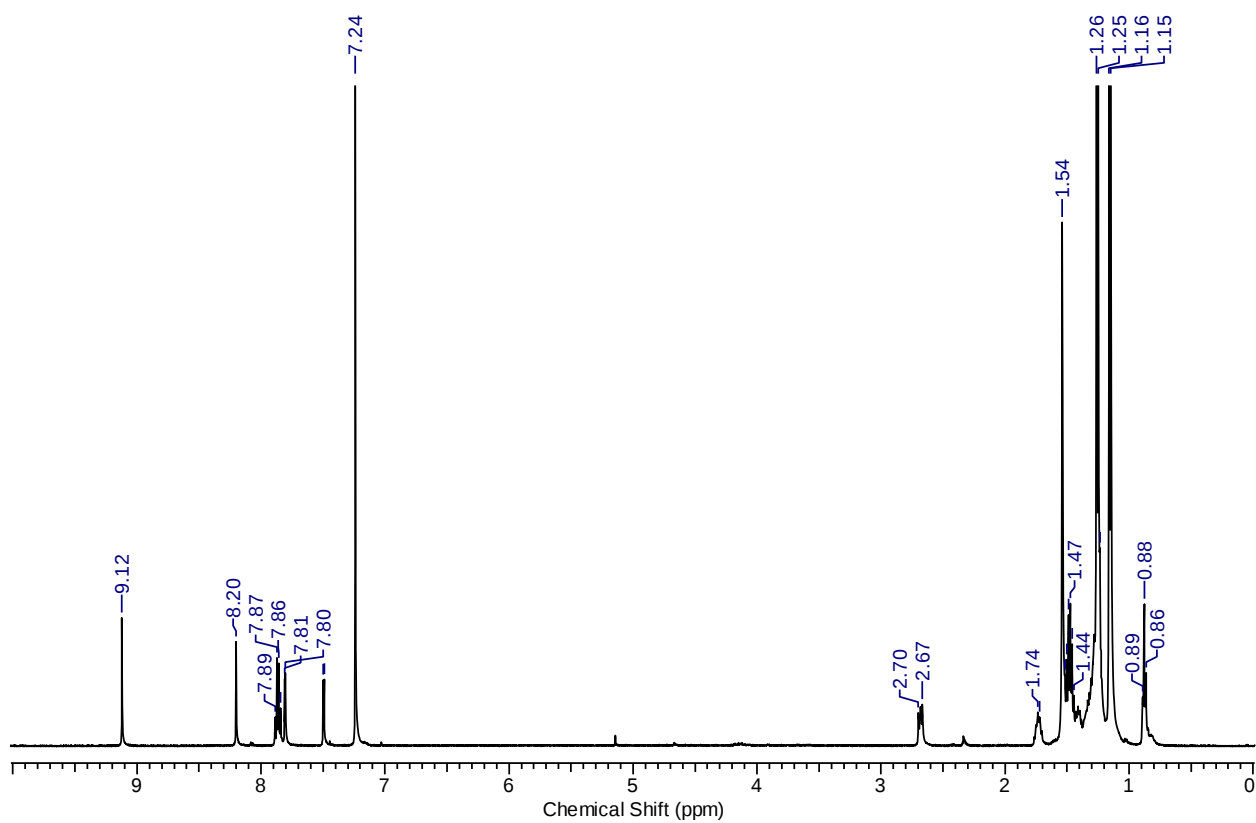


Рисунок А16 – ^1H ЯМР-спектр соединения **Si3T-БДТ-Si3**

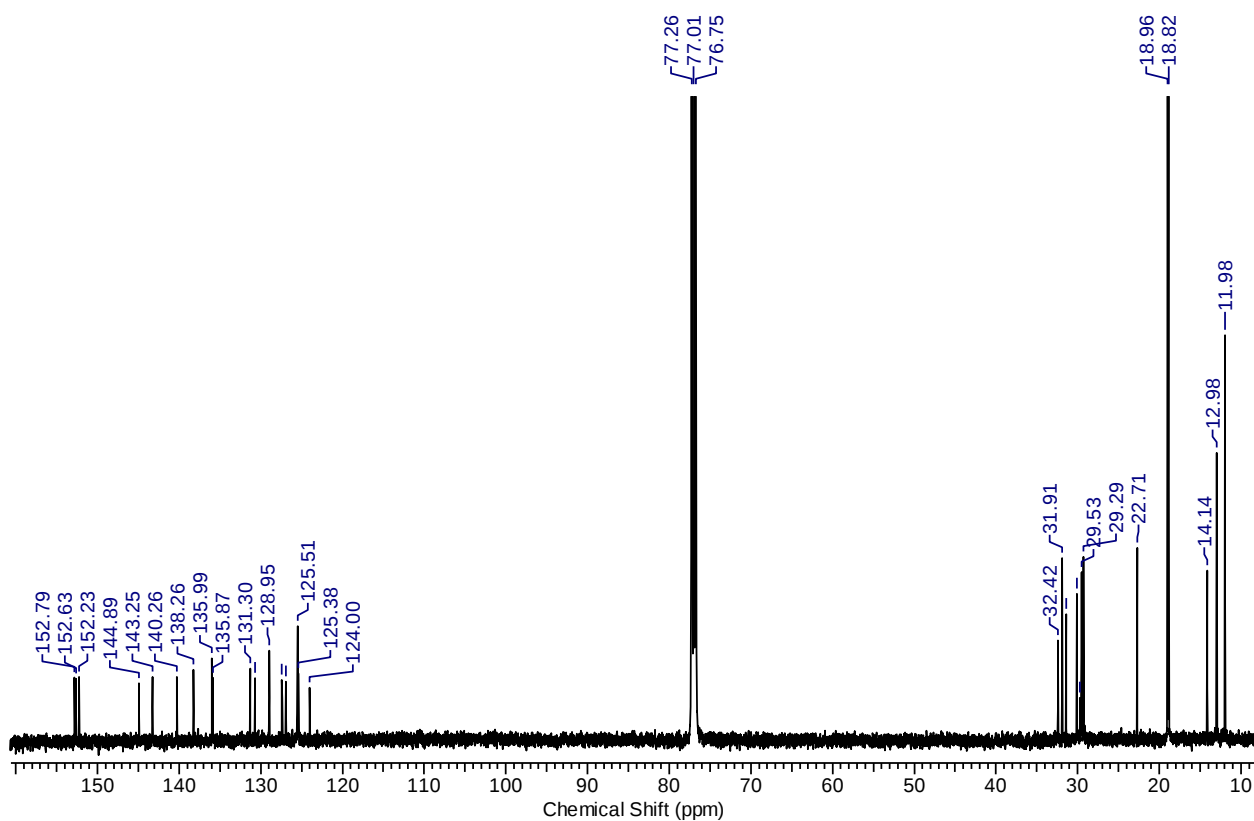


Рисунок А17 – ^{13}C ЯМР-спектр соединения **Si3T-БДТ-Si3**

MS-336_001001r

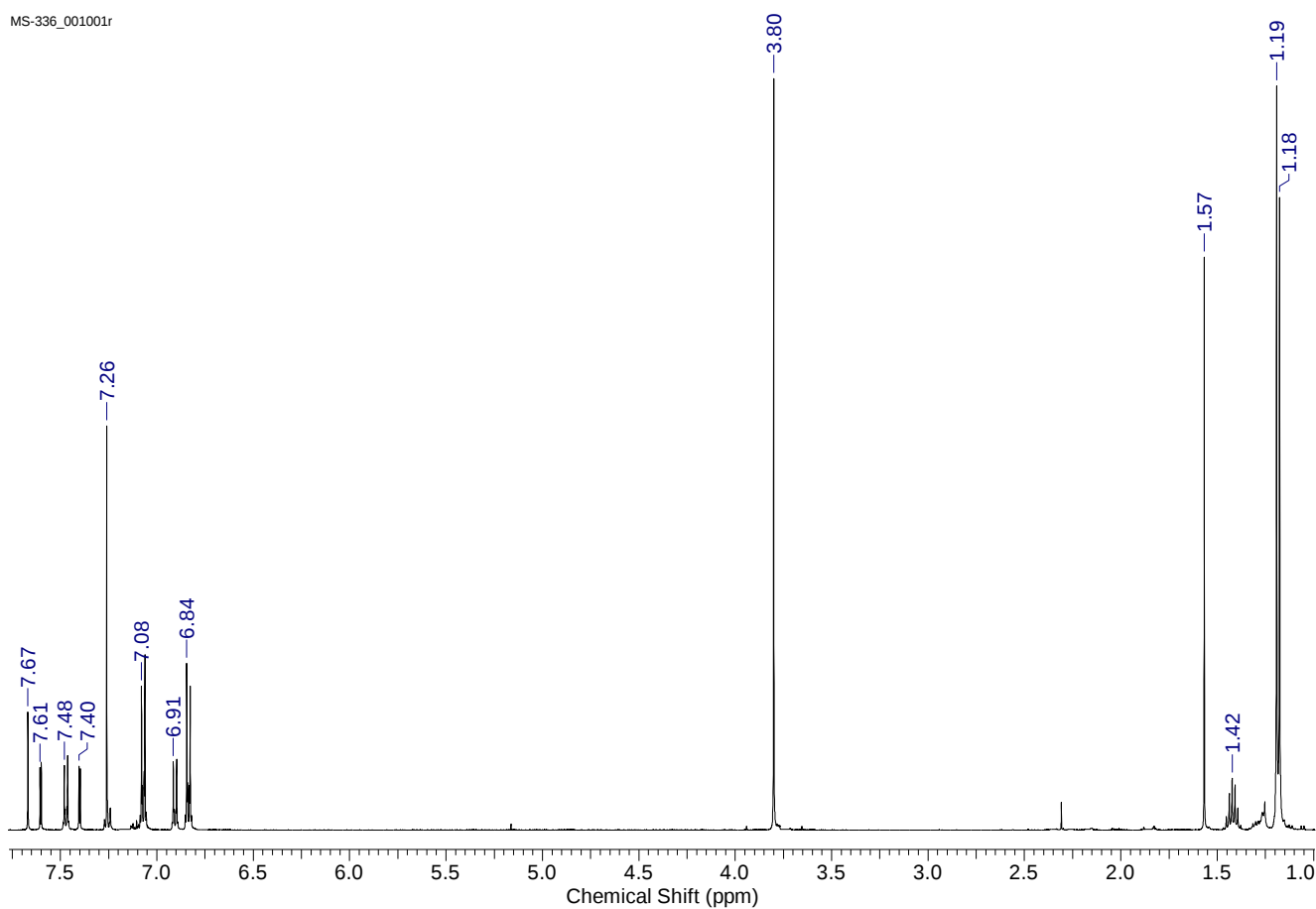
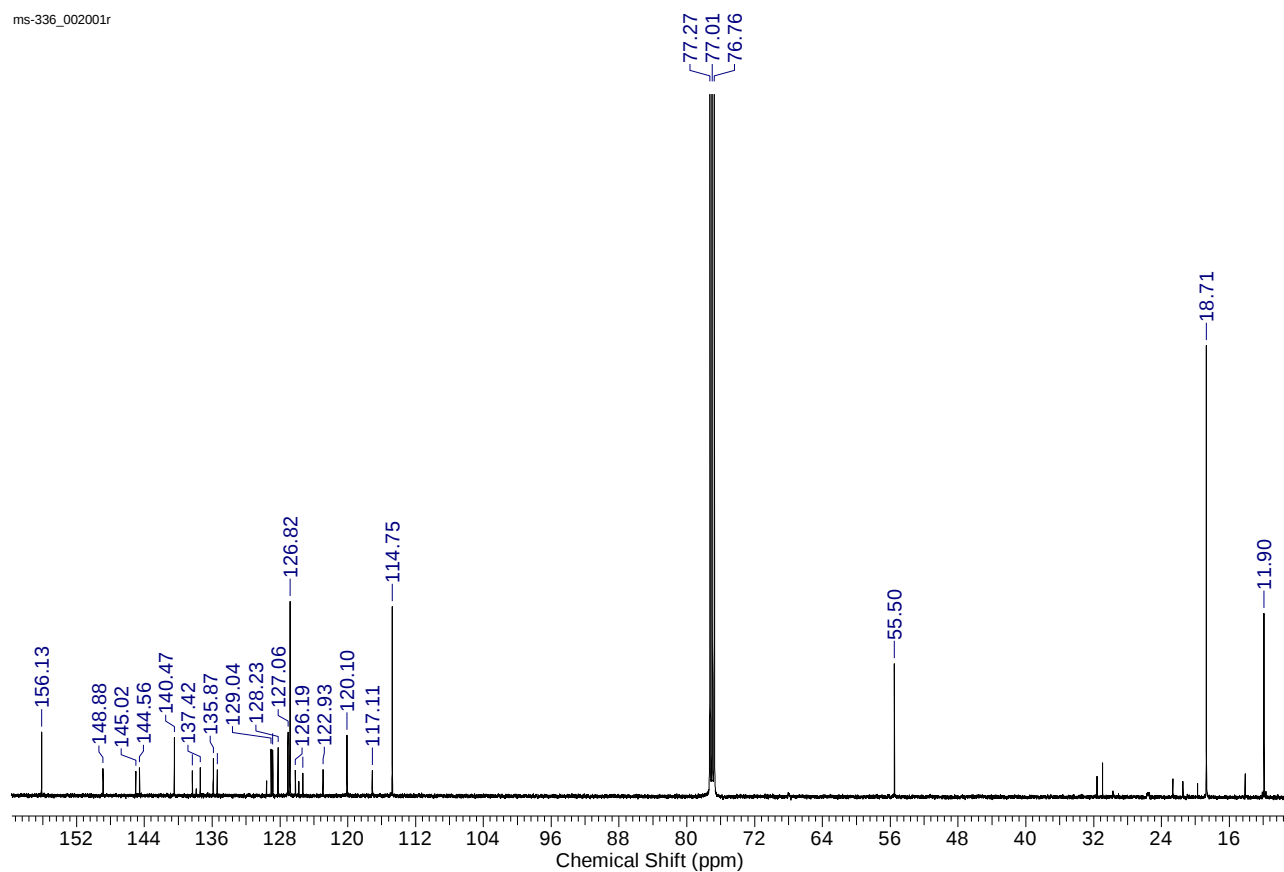
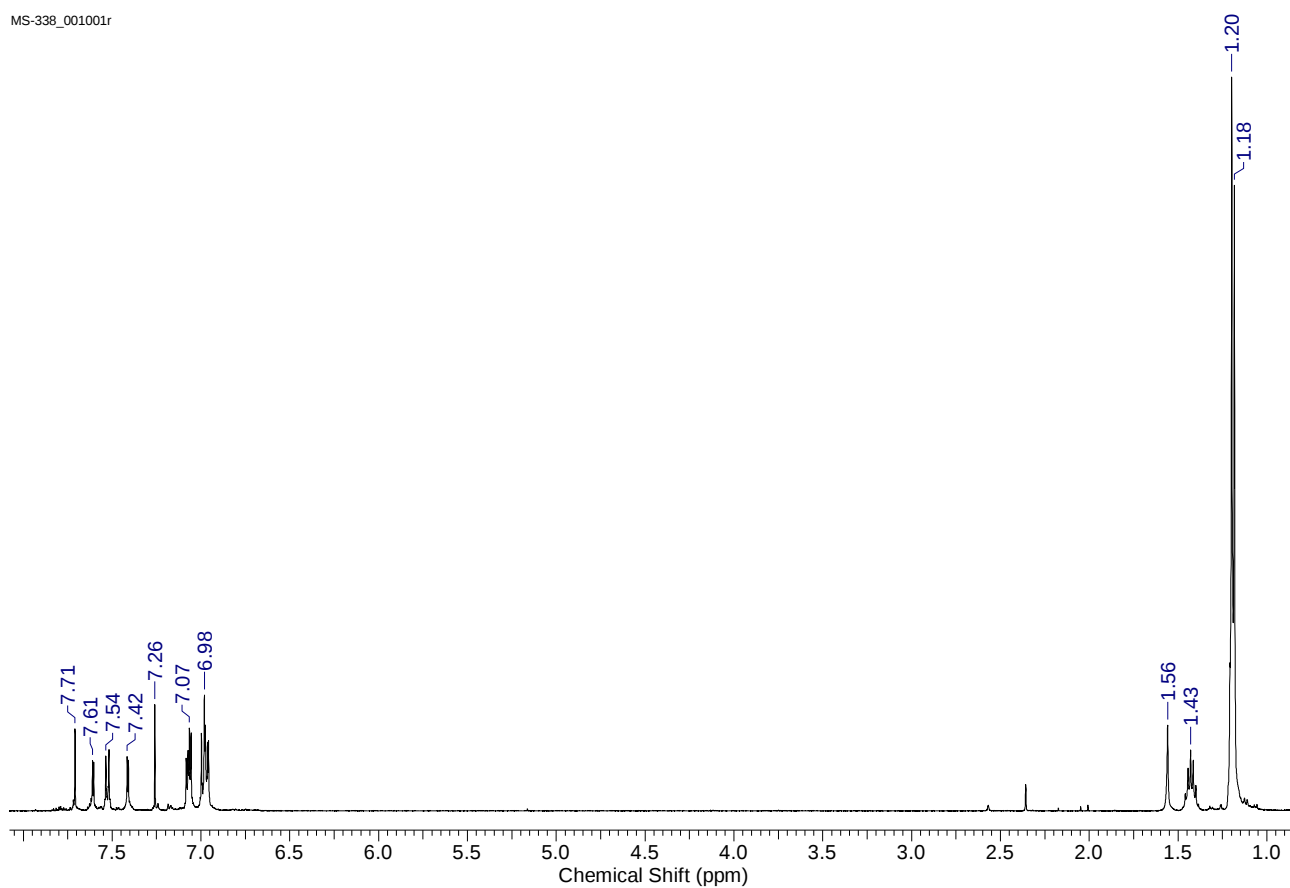


Рисунок А18 – ^1H ЯМР-спектр соединения **М-ТФА-БДТ**

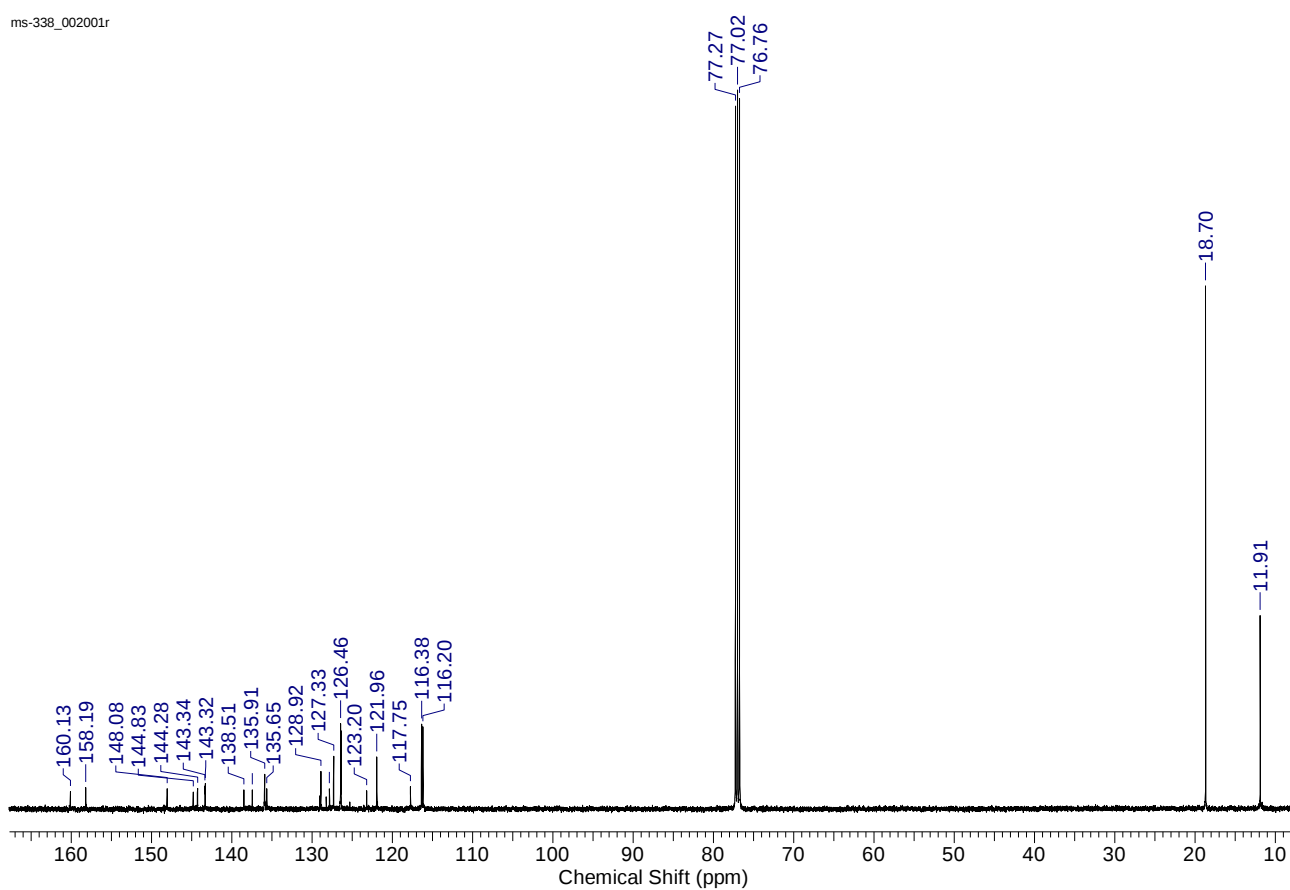
ms-336_002001r

Рисунок А19 – ^{13}C ЯМР-спектр соединения М-ТФА-БДТ

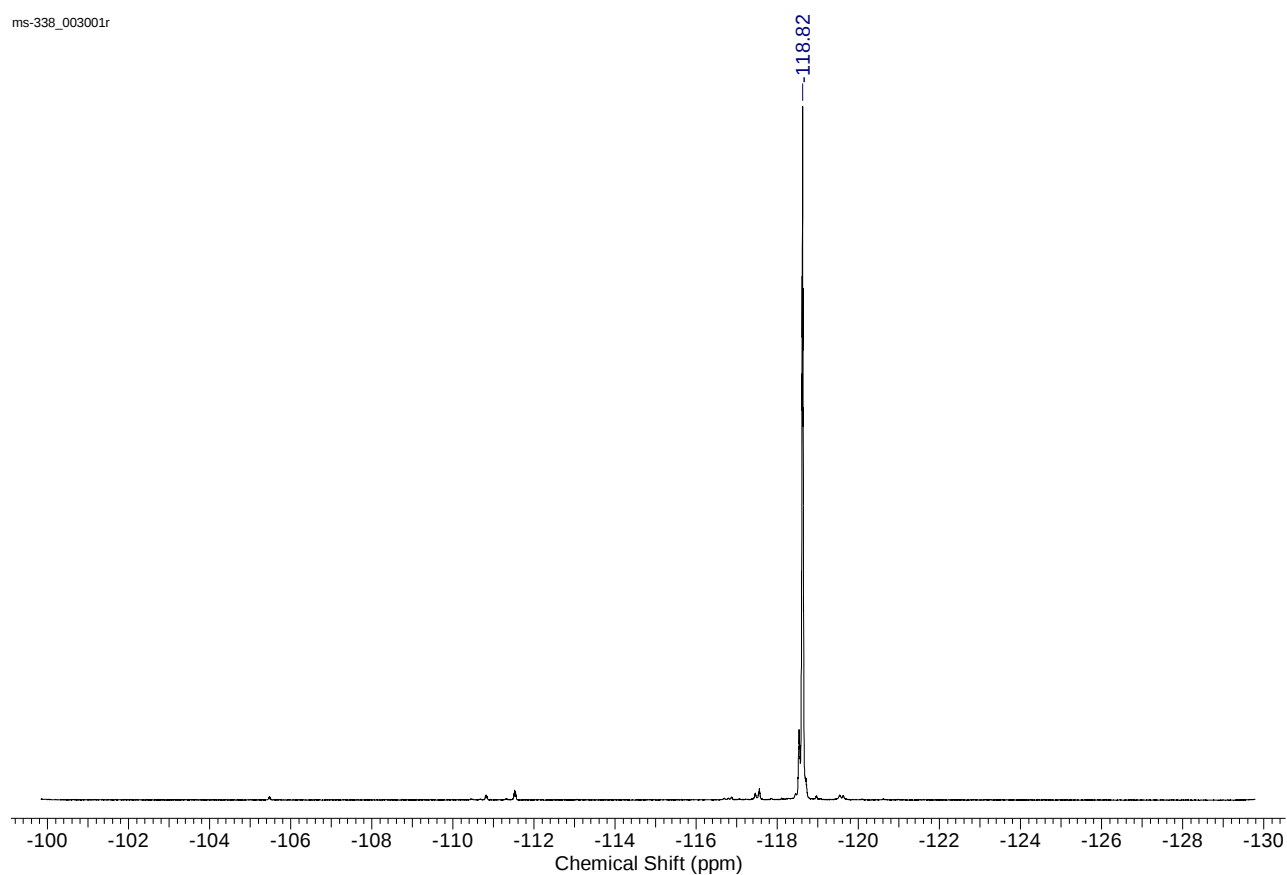
MS-338_001001r

Рисунок А20 – ^1H ЯМР-спектр соединения Ф-ТФА-БДТ

ms-338_002001r

Рисунок А21 – ^{13}C ЯМР-спектр соединения Ф-ТФА-БДТ

ms-338_003001r

Рисунок А22 – ^{19}F ЯМР-спектр соединения Ф-ТФА-БДТ

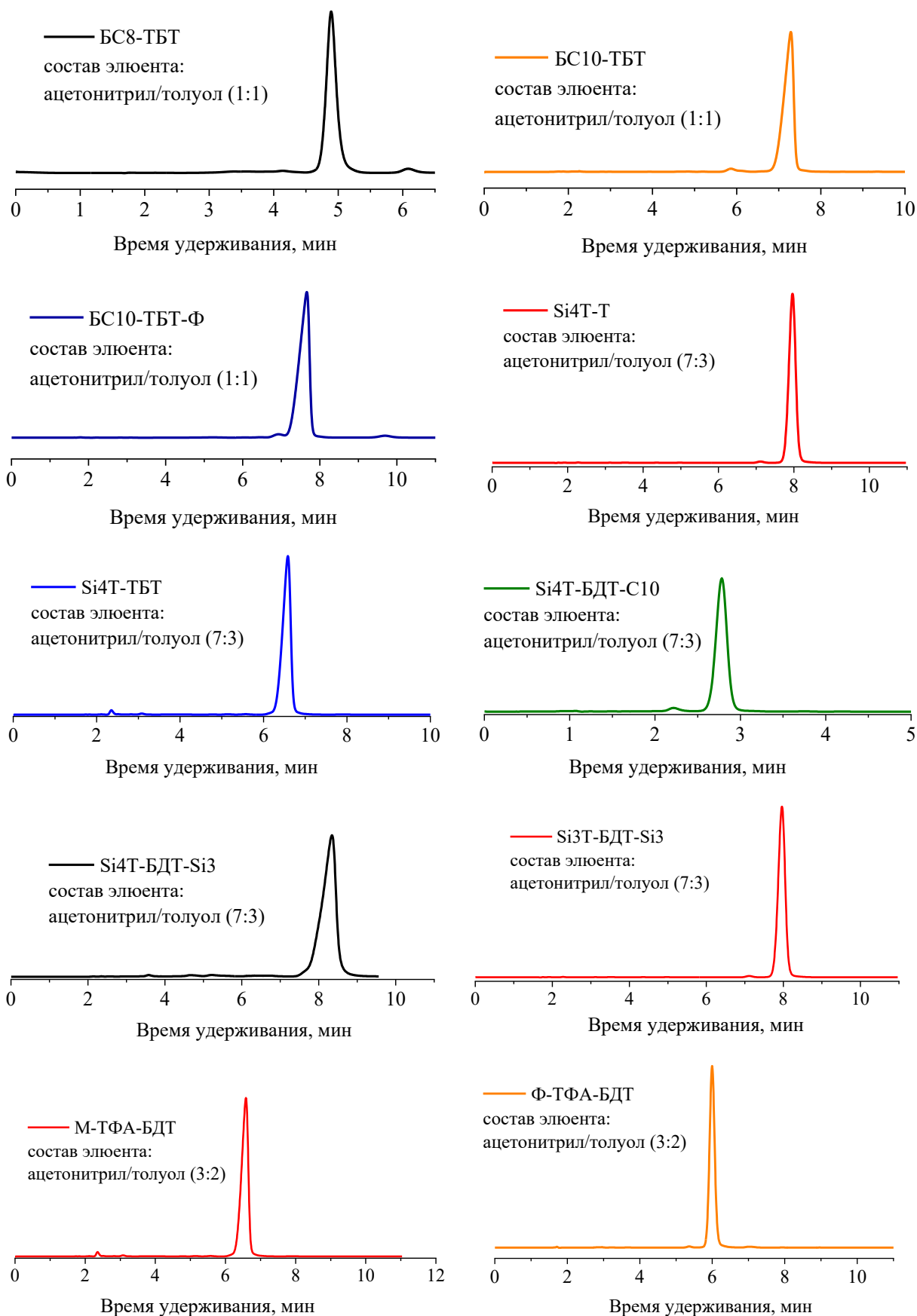


Рисунок А23 – ВЭЖХ разработанных ДТМ. Скорость потока – 1 мл/мин; температура – 40 °С; колонка – Phenomenex Luna C18, 5 мкм (4,6 × 150 мм), длина волны детектирования – 290 нм.

Приложение Б

Результаты квантово-химических расчетов

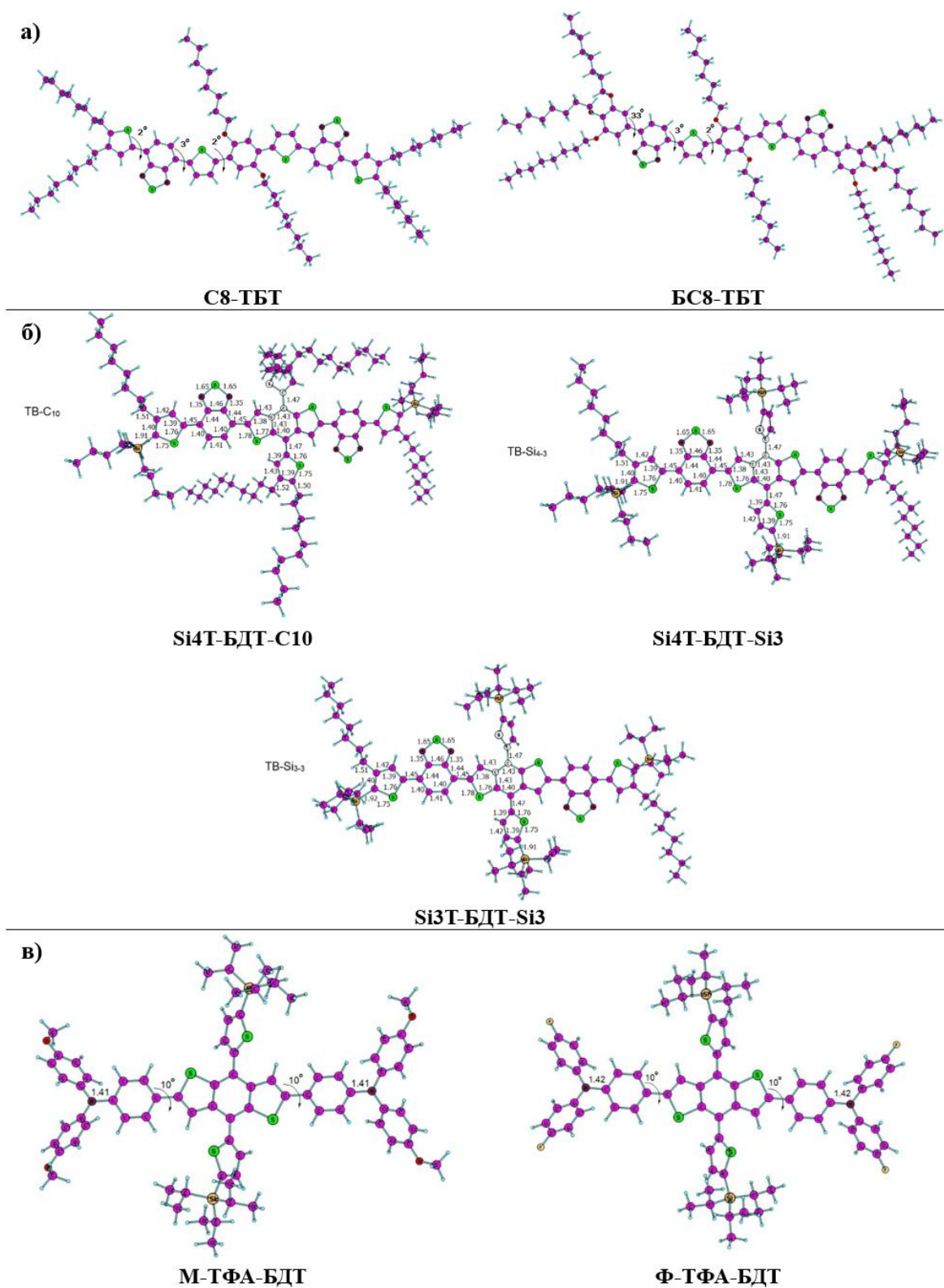


Рисунок Б1 – Оптимизированная геометрия малых молекул: а) С8-ТБТ и BC8-ТБТ; б) Si4T-БДТ-С10, Si4T-БДТ-Si3 и Si3T-БДТ-Si3; в) М-ТФА-БДТ и Ф-ТФА-БДТ

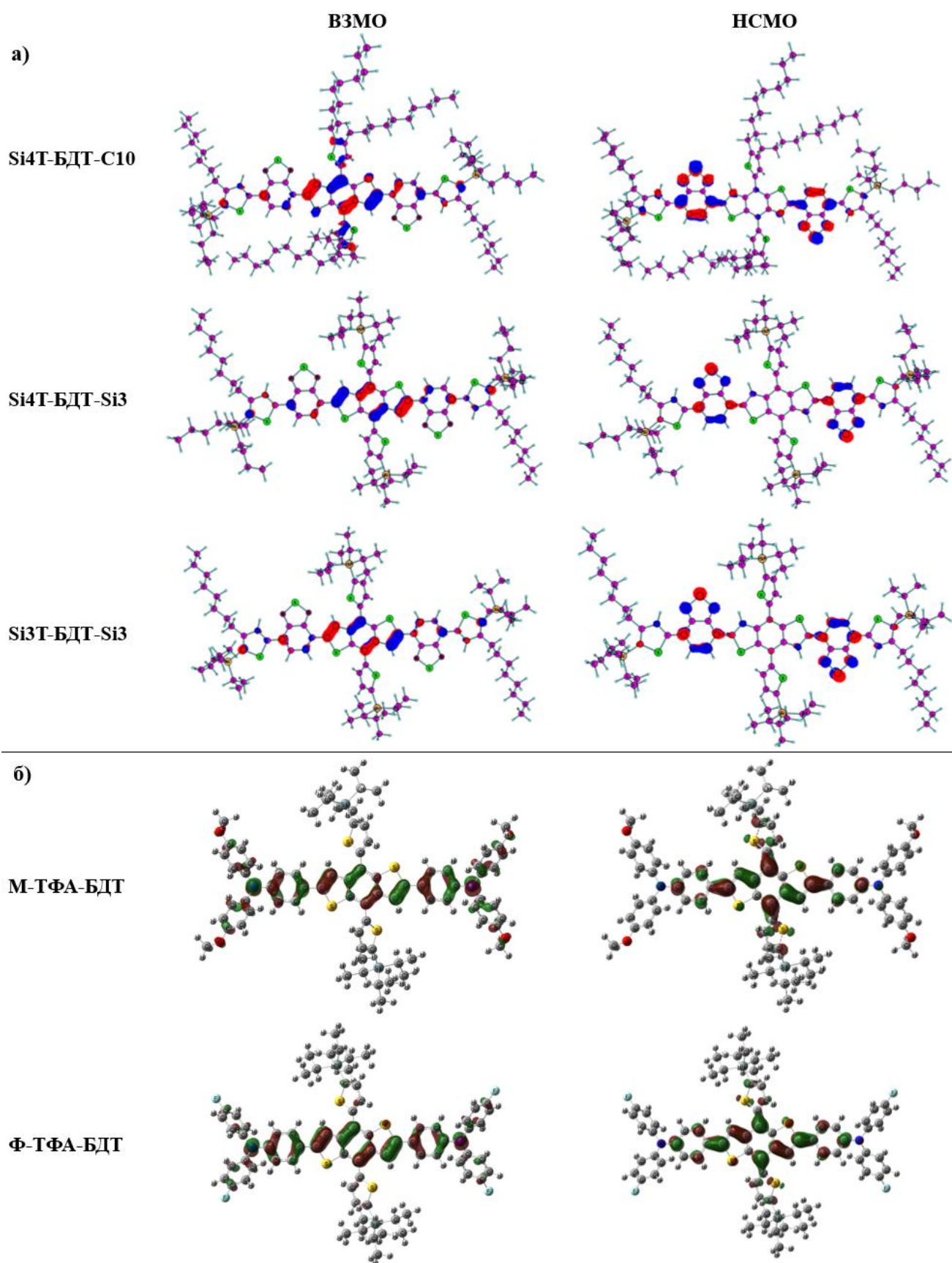


Рисунок Б2 – Распределение ВЗМО и НСМО малых молекул: а) Si4T-БДТ-C10, Si4T-БДТ-Si3 и Si3T-БДТ-Si3; б) М-ТФА-БДТ и Ф-ТФА-БДТ

Таблица Б1 – Энергия ВЗМО/НСМО и ширина запрещенной зоны малых молекул на основе бензодитиофена

ДТМ	ВЗМО, эВ		НСМО, эВ		E _g , эВ		
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	
						E _g ^{ЦВА}	E _g ^{ОПТ}
Si4T-БДТ-C10	-5,02	-5,19	-3,01	-3,60	2,01	1,59	1,96
Si4T-БДТ-Si3	-5,10	-5,45	-3,04	-3,57	2,06	1,88	2,05
Si3T-БДТ-Si3	-5,11	-5,27	-3,06	-3,58	2,05	1,69	2,05
М-ТФА-БДТ	-4,65	-5,20	-1,87	–	2,78	–	2,51
Ф-ТФА-БДТ	-5,04	-5,37	-2,15	–	2,88	–	2,59