

УТВЕРЖДАЮ:
Заместитель директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
проблем химической физики



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)
(142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 1,
адрес сайта: <https://icp-ras.ru/>)**

Диссертация «Разработка низкомолекулярных дырочно-транспортных материалов донорно-акцепторного типа на основе производных тиофена и бензотиadiaзола для перовскитных солнечных батарей» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия выполнена в лаборатории фоточувствительных и электроактивных материалов отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Сидельцев Максим Евгеньевич работал в ФИЦ ПХФ и МХ РАН в отделе полимеров и композиционных материалов, лаборатории фоточувствительных и электроактивных материалов в должности младшего научного сотрудника. В настоящее время работает там же в должности младшего научного сотрудника.

Соискатель в 2020 г. окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» (бакалавриат), а в 2022 г. - Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-

технический институт (национальный исследовательский университет)» по направлению подготовки 03.04.01 «Прикладные математика и физика» (магистратура).

С 2022 г. по настоящее время соискатель обучается в очной аспирантуре ФИЦ ПХФ и МХ РАН по направлению подготовки 1.4.4. Физическая химия (период обучения с 2022 по 2026 гг.). Соискателем сданы все кандидатские экзамены.

Научный руководитель - Аккуратов Александр Витальевич, кандидат химических наук (02.00.03 - органическая химия), заведующий лабораторией фоточувствительных и электроактивных материалов отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук.

По итогам обсуждения диссертации «Разработка органических полупроводниковых материалов донорно-акцепторного типа для перовскитных солнечных батарей» на заседании секции №5 Ученого Совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН принято следующее заключение:

Диссертационная работа Сидельцева М.Е. посвящена разработке низкомолекулярных органических полупроводниковых материалов донорно-акцепторного типа на основе тиофена и бензодитиофена, не требующих допирования, и установлению закономерностей влияния их химического строения, надмолекулярной организации и термической обработки на перенос заряда и характеристики перовскитных солнечных батарей.

Актуальность темы

Перовскитные солнечные батареи являются одной из наиболее динамично развивающихся технологий современной фотовольтаики. Наряду с дальнейшим повышением эффективности преобразования энергии принципиальное значение имеют воспроизводимость, стабильность и технологическая масштабируемость устройств. Зарядово-транспортные слои во многом определяют эффективность и стабильность перовскитных солнечных элементов. Широко применяемые органические дырочно-транспортные материалы обладают существенными ограничениями: spiro-OMeTAD обычно требует введения гигроскопичных и ионно-подвижных добавок, а характеристики полимерных материалов зависят от молекулярно-массового распределения. Поэтому создание низкомолекулярных материалов с подходящими энергетическими уровнями, собственной дырочной проводимостью и контролируемой морфологией пленок представляет актуальную научную и практическую задачу.

Обоснованность цели исследования определяется недостаточной разработанностью взаимосвязи «молекулярное строение - морфология пленки - транспорт заряда - характеристики устройства». Энергетическое согласование и высокое значение дырочной подвижности сами по себе не гарантируют эффективной работы материала: существенную роль играют ориентация молекулярных доменов, непрерывность покрытия, шероховатость и качество контакта с перовскитом. Систематическое исследование родственных малых молекул и методов постобработки их пленок позволяет выявить практически значимые принципы молекулярного дизайна дырочно-транспортных материалов.

Новизна и практическая значимость результатов работы

Научная новизна работы заключается в разработке, синтезе и комплексном исследовании 11 новых низкомолекулярных органических полупроводников на основе тиюфеновых, бензотиадиазольных, фениленовых, триалкоксифенильных и бензодитиюфеновых фрагментов, предназначенных для применения в качестве дырочно-транспортных материалов без допирования. Для полученных соединений проведено систематическое сопоставление химического строения, оптических и электрохимических характеристик, термического поведения, молекулярной упаковки, морфологии тонких пленок и параметров модельных устройств.

Установлено, что триизопропилсилильные группы являются эффективным инструментом управления самоорганизацией, кристалличностью и морфологической однородностью пленок, а бензодитиюфеновое ядро, функционализированное данными группами, является перспективной структурной платформой для создания дырочно-транспортных материалов. Впервые показано, что термическая постобработка может вызывать направленную морфологическую реорганизацию дырочно-транспортного слоя, повышать подвижность носителей заряда, улучшать межфазный контакт с перовскитом и снижать рекомбинационные потери. Для устройств р-і-п архитектуры на основе С8-ТБТ термообработка при 150 °С повысила КПД с 14,8 до 17,9 %, а для ВС8-ТБТ обработка при 44 °С – с 6,7 до 17,1 %. Практическая значимость работы состоит в создании новых растворимых, термически стабильных и не требующих допирования материалов для устройств п-і-р и р-і-п архитектуры, а также в формулировании принципов направленного выбора структурных блоков, боковых заместителей и режимов обработки пленок.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность результатов обеспечивается использованием комплекса взаимодополняющих современных методов исследования, воспроизводимостью синтеза и

очистки соединений, подтверждением их строения методами спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{19}F и контролем чистоты методом ВЭЖХ. Выводы о структурно-функциональных взаимосвязях основаны на согласованных данных УФ-видимой спектроскопии, циклической вольтамперометрии, термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, поляризационной оптической и атомно-силовой микроскопии, GIWAXS, квантово-химических расчетов и измерений тока, ограниченного пространственным зарядом.

Фотовольтаические характеристики определяли при стандартном спектре освещения AM 1.5G с использованием калиброванного источника излучения. Для каждого материала исследовали серии устройств и приводили как наилучшие, так и средние значения параметров с учетом разброса данных. Значения плотности тока короткого замыкания независимо проверяли по спектрам внешней квантовой эффективности; эффективность межфазного переноса дырок и рекомбинационные процессы оценивали методами стационарной и время-разрешенной фотолюминесценции и по зависимости напряжения холостого хода от интенсивности освещения. Результаты неоднократно проходили независимую экспертизу при рецензировании статей в международных журналах, индексируемых в Web of Science, Scopus и РИНЦ.

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

Плановый характер работы

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках государственных заданий по тем. картам № FFSG-2022-0004 «Лаборатория фоточувствительных и электроактивных материалов» (номер государственной регистрации 122111700041-8) и № FFSG-2025-0003 «Лаборатория перспективных фоточувствительных и электроактивных материалов» (номер государственной регистрации 125032604426-5) и поддержаны грантом Российского научного фонда в рамках проекта № 21-73-10182.

Полнота опубликования результатов и ценность научных работ соискателя ученой степени

По материалам диссертации соискателем совместно с соавторами опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в Web of Science, Scopus и РИНЦ и рекомендуемых ВАК Минобрнауки России для опубликования основных результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, а также 6 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Статьи по результатам работы:

1. Sideltsev M. E., Agapitova M. M., Piryazev A. A., Chernyayev D. A., Zhukov I. A., Siaglova E. D., Tepliakova M. M., Ivanov D. A., Akkuratov A. V. Organic semiconductors with thermally controlled morphology as promising hole-transporting materials for p-i-n perovskite solar cells // *Sustainable Energy & Fuels*. - 2026. - Vol. 10. - P. 4251-4258. DOI: 10.1039/D6SE00492J.
2. Sideltsev M. E., Zhivchikova A. N., Kuznetsov I. E., Sagdullina D. K., Tepliakova M. M., Piryazev A. A., Anokhin D. V., Maksimovich M. S., Nikitenko N. G., Ivanov D. A., Akkuratov A. V. Alkylsilyl-substituted benzodithiophene-based small molecules as promising hole-transport materials for perovskite solar cells // *Sustainable Energy & Fuels*. - 2024. - Vol. 8. - P. 2437-2445. DOI: 10.1039/D3SE01617J.
3. Sideltsev M. E., Piryazev A. A., Akhkiamova A. F., Gapanovich M. V., Anokhin D. V., Sagdullina D. K., Novikov A. S., Ivanov D. A., Akkuratov A. V. Improving charge mobilities of novel push-pull small molecules through thermally induced self-ordering // *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*. - 2024. - Vol. 18. - 2300223. DOI: 10.1002/pssr.202300223.
4. Piryazev A. A., Sagdullina D. K., Kuznetsov I. E., Akhkiamova A. F., Gapanovich M. V., Anokhin D. V., Zhivchikova A. N., Sideltsev M. E., Siaglova E. D., Tepliakova M. M., Ivanov D. A., Akkuratov A. V. Magic of solvents: effect of processing solvents on hole transport in organic semiconductor small molecules // *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*. - 2024. - Vol. 18. - 2400070. DOI: 10.1002/pssr.202400070.
5. Kuznetsov I. E., Piryazev A. A., Akhkiamova A. F., Sideltsev M. E., Anokhin D. V., Lolaeva A. V., Gapanovich M. V., Zamoretskov D. S., Sagdullina D. K., Klyuev M. V., Ivanov D. A., Akkuratov A. V. Remarkable enhancement of the hole mobility of novel DA-D'-AD small molecules by thermal annealing: effect of the D'-bridge block // *ChemPhysChem*. - 2023. - Vol. 24. - e202300310. DOI: 10.1002/cphc.202300310.

Все статьи, выполненные в соавторстве, процитированы в диссертации в соответствии с пунктом 14 критериев Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября

2013 г. № 842, с учетом последующих изменений. Результаты, описанные в диссертации, являются оригинальными; заимствованные материалы без ссылки на источник заимствования отсутствуют.

В опубликованных материалах достаточно полно изложены основные результаты работы. Статья [1] содержит результаты разработки соединений C8-ТБТ и BC8-ТБТ, и исследования термической обработки их пленок в перовскитных солнечных батареях р-і-п архитектуры, представленные в разделах 3.1, 3.2 и 3.4. В статье [2] опубликованы результаты исследования алкилсилилзамещенных малых молекул на основе бензодитиофена, изложенные в разделе 3.6. Статья [3] включает результаты исследования влияния фторирования на оптоэлектронные, структурные и зарядово-транспортные свойства малых молекул, представленные в разделе 3.3. В статьях [4] и [5] опубликованы результаты, связанные с влиянием растворителя, строения центрального мостикового блока и термической обработки на морфологию и подвижность носителей заряда, изложенные в разделе 3.5 и 3.6. Методические подходы к синтезу, исследованию морфологии и определению зарядово-транспортных характеристик использованы в экспериментальной части диссертации.

Ценность научных работ соискателя для специальности «Физическая химия» обусловлена установлением количественных и качественных взаимосвязей между химическим строением, электронной структурой, межмолекулярной организацией и функциональными свойствами новых органических полупроводниковых материалов. Полученные результаты развивают физико-химические представления о формировании и работе тонкопленочных зарядово-транспортных слоев и могут быть использованы при целенаправленном создании материалов для гибридной фотовольтаики и других устройств органической электроники.

Личный вклад автора

Соискатель самостоятельно провел анализ литературных данных по теме диссертационной работы; участвовал в постановке цели и задач исследования, выборе молекулярной архитектуры соединений, планировании экспериментов, синтезе и очистке целевых органических полупроводников и их предшественников. Автором проведен контроль чистоты соединений методом ВЭЖХ, самостоятельно выполнены исследования оптических свойств методами спектроскопии поглощения и фотолюминесценции, электрохимических свойств методом циклической вольтамперометрии и зарядово-транспортных характеристик методом тока, ограниченного пространственным зарядом.

Соискатель принимал непосредственное участие в обработке, анализе и интерпретации экспериментальных данных, сопоставлении строения материалов с их

оптоэлектронными, морфологическими и транспортными свойствами, формулировании основных выводов и подготовке публикаций. Исследование морфологических и структурных свойств тонких пленок методами поляризационной оптической микроскопии и GIWAXS 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 - к.х.н. Н.А. Слесаренко (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Анализ и интерпретация полученных в сотрудничестве данных выполнены соискателем при участии соответствующих специалистов.

Публикации по материалам диссертации выполнены в соавторстве. В работах [1]-[3] соискатель участвовал в разработке молекулярного дизайна, синтезе и очистке целевых соединений, проведении оптических, электрохимических и зарядово-транспортных исследований, анализе и интерпретации данных, подготовке первичных версий рукописей и их последующем редактировании. В работах [4] и [5] соискатель участвовал в синтезе и характеристизации соединений, обсуждении постановки экспериментов, интерпретации результатов исследования морфологии и переноса заряда, формулировании выводов и редактировании рукописей.

Соответствие диссертации научной специальности, отрасли науки

Диссертация Сидельцева Максима Евгеньевича на тему «Разработка органических полупроводниковых материалов донорно-акцепторного типа для перовскитных солнечных батарей» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача разработки эффективных низкомолекулярных дырочно-транспортных материалов донорно-акцепторного типа и установления взаимосвязей между их молекулярным строением, электронной структурой, самоорганизацией и морфологией тонких пленок, зарядово-транспортными характеристиками и эффективностью перовскитных солнечных батарей, имеющая значение для развития физической химии функциональных материалов.

Работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.4 «Физическая химия» (химические науки): пункту 1 - экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; пункту 11 - получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об

электронной структуре химических соединений; пункту 12 - физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Решение о рекомендации работы к защите

Диссертация Сидельцева Максима Евгеньевича «Разработка органических полупроводниковых материалов донорно-акцепторного типа для перовскитных солнечных батарей» соответствует всем критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, с учетом последующих изменений, применительно к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия» (химические науки).

Заключение принято на заседании секции №5 Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН (протокол №254 от 4 сентября 2026 г.). Присутствовало на заседании 21 член совета из 31. Результаты голосования: «за» - 21, «против» - нет, «воздержались» - нет.

Председатель секции №5
Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН
кандидат химических наук



Г.В. Малков

Секретарь секции №5
Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН
кандидат химических наук



Е.Е. Файнгольд