

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИМ. Н. С. ЕНИКОЛОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ДРОЗДОВ ФЕДОР ВАЛЕРЬЕВИЧ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ
ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИХ ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ
СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ
ФОТОВОЛЬТАИКИ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Научный руководитель:
д. х. н., чл.-корр. РАН,
Пономаренко С. А.

Москва – 2017

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.....	9
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Исторические предпосылки создания фотоэлемента.....	11
1.2 Архитектуры органических фотоэлементов.....	12
1.3 Принцип действия органического фотоэлемента.....	15
1.4 Оптимизация работы органических фотоэлементов.....	20
1.4.1 Факторы, влияющие на уменьшение КПД органических фотоэлементов.....	20
1.4.2 Оптимизация морфологии активного слоя органического фотоэлемента.....	22
1.4.3 Оптимизация органического фотоэлемента путем нанесения согласующих слоев.....	29
1.4.4 Оптимизация ОФЭ за счет подбора более эффективного акцепторного компонента.....	31
1.5 Дизайн эффективных донорных полимеров.....	37
1.5.1 Дизайн донорных блоков для чередующихся донорно-акцепторных полимеров.....	41
1.5.2 Дизайн акцепторных звеньев для чередующихся донорно-акцепторных полимеров.....	57
1.5.3 Увеличение подвижности носителей зарядов.....	65
1.5.4 Выбор оптимальных боковых заместителей.....	71
1.5.5 Обзор методов получения сопряженных полимеров.....	75
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.....	83
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	85
2.1 ЯМР-1H, 13C и 29Si-спектроскопия.....	85
2.2 Гель-проникающая хроматография.....	85
2.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	85
2.4 Термогравиметрический анализ.....	86
2.5 Абсорбционно-люминесцентная спектроскопия.....	86
2.6 Микроволновый синтез.....	86
2.7 Фотовольтаические устройства.....	86
2.8 Метод рентгеновского рассеяния.....	88
2.9 Цикловольтамперометрия.....	88
2.10 Методики синтеза.....	89
2.10.1 Исходные реагенты и растворители.....	89
2.10.2 Синтез производных циклопента[2,1-b:3,4-b]дитиофена.....	90
2.10.3 Получение алкилгалогенидов и диалкилдихлорсиланов.....	98
2.10.4 Синтез производных дитиено[3,2-b:2',3'-d]силола.....	100
2.10.5 Синтез производных бензо-2,1,3-тиадиазола.....	102
2.10.6 Синтез производных пирроло[3,2-b]пиррол-2,5(1H,4H)-диона.....	104
2.10.7 Общая методика синтеза сополимеров по реакции Сузуки.....	106
2.10.8 Общая методика синтеза сополимеров по реакции прямого арилирования.....	106

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	109
3.1 Синтез сополимеров на основе производных циклопента[2,1-b:3,4-b]дитиофена и дитиено[3,2-b:2',3'-d]силола.....	109
3.1.1 Синтез донорных мономеров на основе ЦПДТ.....	110
3.1.2 Синтез акцепторного 2,6-дибром-4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофенового мономера и его нефункционального производного.....	117
3.1.3 Синтез донорных мономеров на основе 4Н-дитиено[3,2-b:2',3'-d]силола.....	118
3.1.4 Синтез сополимеров на основе донорных и акцепторных производных ЦПДТ и ДТС.....	119
3.2 Свойства сополимеров на основе производных циклопента[2,1-b:3,4-b]дитиофена и дитиено[3,2-b:2',3'-d]силола.....	123
3.2.1 Оптические свойства сополимеров P1-P8.....	123
3.2.2 Исследование сополимеров P1-P8 методом цикловольтамперометрии.....	125
3.2.3 Термические и фазовые свойства сополимеров P1-P8.....	128
3.2.4 Фотовольтаические свойства сополимеров P1-P8.....	136
3.3 Синтез сополимеров на основе производных циклопентадитиофена и акцепторных производных бензотиадиазола.....	145
3.3.1 Синтез акцепторных мономеров на основе бензотиадиазола.....	147
3.3.2 Синтез сополимеров на основе циклопентадитиофена и производных бензотиадиазола.....	150
3.4 Исследование свойств сополимеров на основе производных БТ и ДТБТ.....	152
3.4.1 Оптические свойства сополимеров P9 и P10.....	153
3.4.2 Исследование сополимеров P9 и P10 методом цикловольтамперометрии.....	155
3.4.3 Термические и фазовые свойства сополимеров P9 и P10.....	156
3.4.4 Фотовольтаические свойства сополимеров P9 и P10.....	158
3.5 Синтез сополимеров на основе производных ЦПДТ и акцепторных производных изопирроло[3,2-b]пиррол-2,5-диона.....	159
3.5.1 Синтез исходного мономера ИДПП.....	160
3.5.2 Синтез сополимеров на основе акцепторного блока ДТИДПП.....	164
3.6 Свойства сополимеров на основе донорных тиофеновых и акцепторных производных изопирроло[3,2-b]пиррол-2,5-диона.....	165
3.6.1 Оптические свойства сополимеров P11-P13.....	166
3.6.2 Электрохимические свойства сополимеров P11-P13.....	167
3.6.3 Изучение термических и фазовых характеристик сополимеров P11-P13.....	169
3.6.4 Изучение фотовольтаических свойств сополимеров P11-P13.....	173
ВЫВОДЫ.....	175
БЛАГОДАРНОСТИ.....	177
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	178

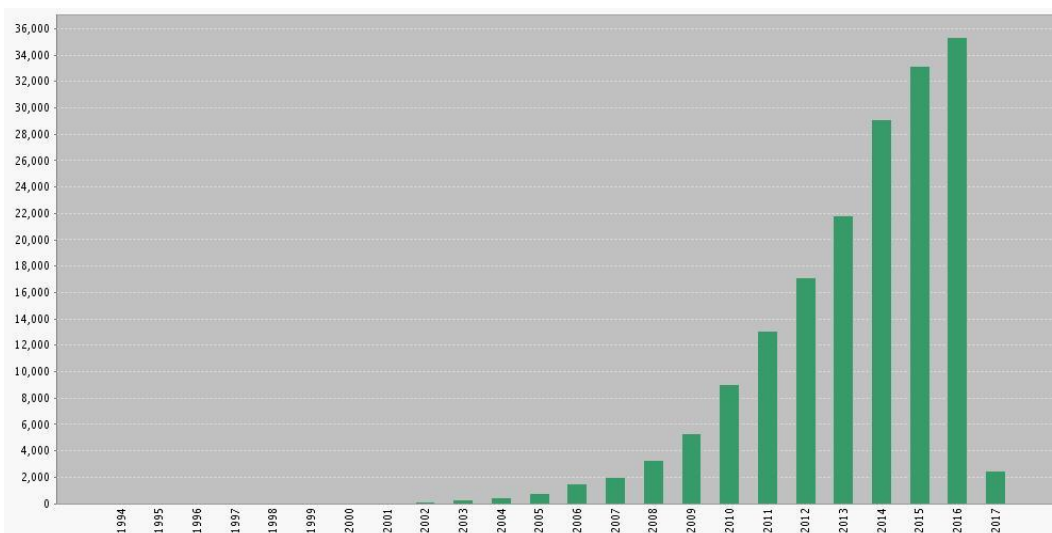
Список сокращений

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь
ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь
 E_g – ширина запрещенной зоны
 E_{ox} – потенциал окисления
 E_{red} – потенциал восстановления
 $J_{кз}$ – плотность тока короткого замыкания
 $V_{хх}$ – напряжение холостого хода
FF – фактор заполнения
КПД – коэффициент полезного действия
ВКЭ – внешняя квантовая эффективность
PC₆₁BM – метиловый эфир фенил-С61-бутановой кислоты
PC₇₁BM – метиловый эфир фенил-С71-бутановой кислоты
PEDOT:PSS – комплекс поли(этилендиокситиофена) с полистиролсульфокислотой
ITO – смешанный оксид индия-олова
ЯМР – ядерный магнитный резонанс
ЦВА – циклическая вольтамперометрия
ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография
ГПХ – гель-проникающая хроматография
ТГФ – тетрагидрофуран
ДМСО – диметилсульфоксид
ДМФА – N,N-диметилформамид
NBS – N-бромсукцинимид
ВАХ - вольт-амперная характеристика
АСМ - атомно-силовая микроскопия
оДХБ – о-дихлорбензол,
НМП – N-метилпирролидон
MDMO-PPV - поли[2-метокси-5-(3,7-диметилоктил)-1,4-фениленвинилен]
MEH-PPV - поли[2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилен]
ДТТ - дитиено[3,2-b:2',3'-d]тиофен
ТТ - тиено[3,2,-b]тиофен
IPTMDOV - 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборалан
n-BuLi – n-бутиллитий
BHJ (bulk-heterojunction) – объемный гетеропереход
ОФЭ – органический фотоэлемент

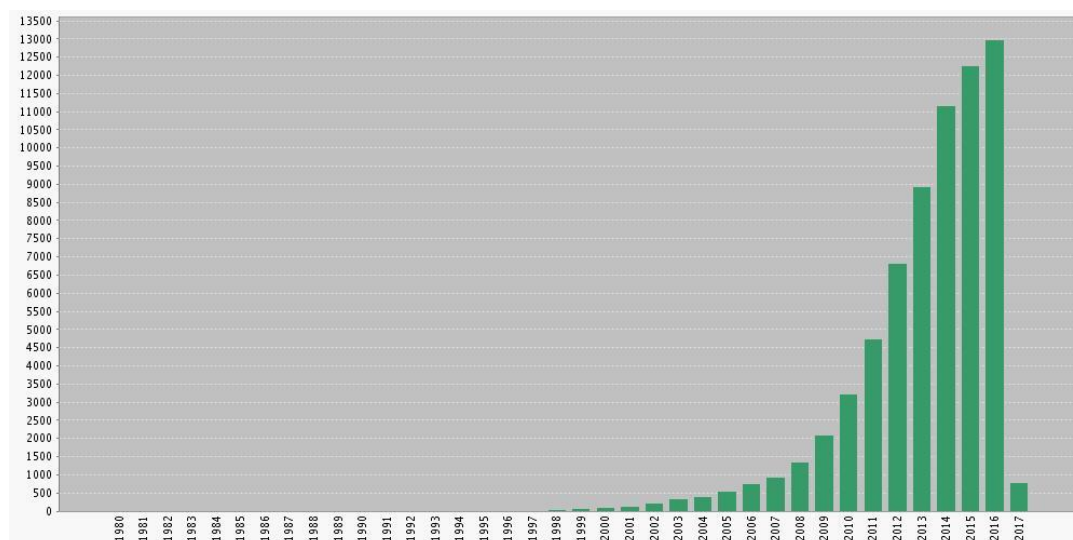
Органическая фотовольтаика – одно из активно развивающихся направлений современной органической электроники. Причиной такого интереса к данной области является, с одной стороны, поиск новых альтернативных источников электроэнергии, что очевидно ускоряет прогресс в этом направлении. С другой стороны, в связи с развитием инновационных электронных приборов, встает вопрос о поиске и внедрении портативных источников энергии, которые могут использоваться в таких условиях, где применение обычных элементов питания невозможно или ограничено. К таким условиям относятся гибкость и пластичность конечного изделия (например, в гибком телефоне или планшете), малый вес изделия, ударопрочность, широкий температурный диапазон эксплуатации. Кроме того, основываясь на уникальных свойствах полимеров, таких как упругость, эластичность, простота формования изделий и т. д., в будущем возможно изготовление уникальных изделий, таких как полимерные фотовольтаические тканые материалы, гибкие фотовольтаические пленки, прозрачные органические стекла и многое другое [1].

Основным конкурентом органической фотовольтаики можно считать неорганическую, которая базируется на огромном разнообразии неорганических материалов, такие как различные модификации кремния (поликристаллический, тонкопленочный, аморфный, нанокремний), интерметаллиды (GaAs, InP, CdTe), так называемые CIGS-элементы (copper indium gallium selenid), элементы на основе квантовых точек (CdS, CdSe). Многопереходные солнечные батареи на основе GaInP/GaAs/GaInAsP/GaInAs с солнечным концентратором достигли в 2014 году нового рекорда КПД в 45% [2]. Кремниевые батареи с эффективностью 12-18% уже широко используются как для портативных устройств, так и в качестве дополнительных источников электропитания домов. Однако, несмотря на большую пиковую эффективность, солнечные батареи на неорганических материалах обладают рядом недостатков по сравнению с органическими: большой вес, хрупкость, сильная зависимость эффективности от мощности падающего света. Таким образом, органическая и, в частности, полимерная фотовольтаика приобретает особый интерес у исследователей именно из-за своей специфики. По статистике Web of Science, по запросу «полимерная фотовольтаика» (Рис. 1а) за 2016 год вышло более 35000 научных публикаций, в то время

как по запросу «кремневая фотовольтаика», это значение приблизительно равно 13000 (Рис. 1б).



а)



б)

Рис. 1. Статистика публикаций, соответствующих поисковым запросам по ключевым словам "полимерная фотовольтаика" (а) и "кремневая фотовольтаика" (б) по данным Web of Science.

Столь высокий рост наукометрических показателей в данной области, кроме вышеперечисленных причин, связан также с развитием способов получения новых эффективных функциональных соединений разных типов, которые можно использовать в органической фотовольтаике: сопряженных полимеров, олигомеров,

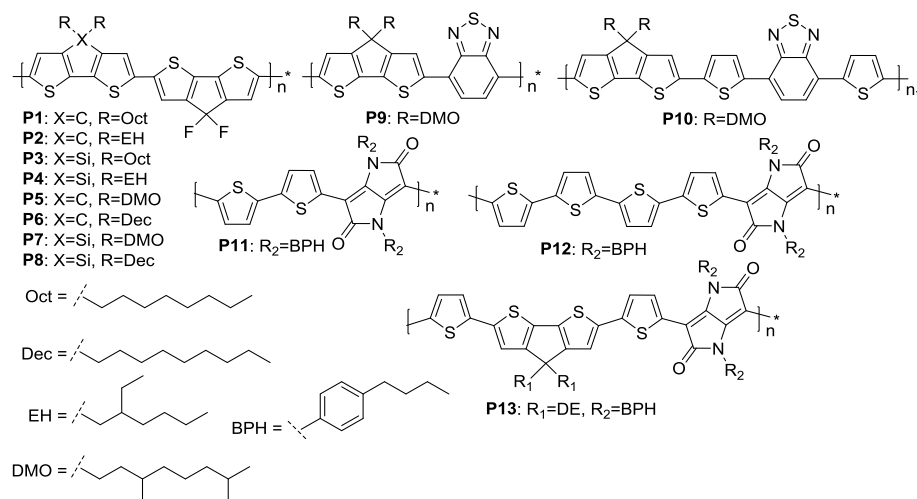
низкомолекулярных органических полупроводников и красителей. Широкий арсенал препаративных методов, таких как металлокомплексный катализ, позволяет, с одной стороны, упростить синтез уже известных соединений, а с другой – получить такие структуры, синтез которых затруднен или невозможен другими методами. Использование компьютерных методов моделирования структуры позволяет заранее продумать наиболее оптимальный молекулярный дизайн, тем самым сужая круг возможных соединений для синтеза.

Однако, несмотря на столь оптимистичное положение дел, рекордная эффективность органических фотоэлементов (ОФЭ) по данным независимой лаборатории по возобновляемым источникам энергии (National Renewable Energy Laboratory, NREL) на сегодняшний день составляет 13%, что намного меньше по сравнению с фотоэлементами на основе кремния, для которых КПД достигает 25-30% [3]. Это обстоятельство можно объяснить все еще низкой эффективностью органических функциональных материалов, используемых в ОФЭ. В частности, современные органические полупроводники, используемые в ОФЭ, обладают недостаточной эффективностью поглощения солнечного света в широком спектральном диапазоне, невысокой подвижностью носителей заряда, зачастую плохой совместимостью с другими компонентами фотоэлементов. Для оптимизации использования полимерных полупроводниковых материалов в ОФЭ, необходимо обеспечить их высокую чистоту и хорошую растворимость в органических растворителях. Немаловажным фактором, определяющим эффективность полимерных фотоэлементов, является степень полимеризации используемых в качестве активного слоя сопряженных полимеров, величина которой зависит от метода его синтеза.

В связи с вышеуказанными причинами, ведется постоянный поиск новых подходящих для органической фотовольтаики полимерных полупроводников, способов их получения и анализа, методов исследования работы интерфейсов и оптимизации работы ОФЭ. Одному из таких направлений – синтезу новых сополимеров для дальнейшего использования их в качестве одного из компонентов ОФЭ – и посвящена данная работа.

Цель работы. Синтез и исследование свойств чередующихся донорно-акцепторных сополимеров на основе 4H-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофена (ЦПДТ) и его тиофенсодержащих аналогов с различными акцепторными блоками, оценка фотовольтаических характеристик и оптимизация фотоэлементов на их основе.

Научная новизна полученных результатов. Методом кросс-сочетания в условиях реакции Сузуки получена линейка чередующихся сополимеров **P1-P8** (Рис. 1) на основе ЦПДТ и 4H-дитиено[3,2-b:2',3'-d]силольных (ДТС) донорных с 4,4-дифтор-4H-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофеновым (ДФЦПДТ) акцепторным блоком с различными разветвленными: 2-этилгексил- (EH) и 3,7-диметилоктил- (DMO) и неразветвленными: n-октил- (Oct) и n-децил- (Dec) заместителями. С целью увеличения средних молекулярных масс, были предприняты попытки проведения поликонденсации в условиях прямого арилирования, что позволило получить полимеры **P9, P10** на основе ЦПДТ с различными акцепторными блоками: бензо-2,1,3-тиадиазолом (БТ) и 4,7-бис(2-тиенил)бензо-2,1,3-тиадиазолом (ДТБТ). На основе донорных блоков ЦПДТ и его тиофеновых аналогов различной длины с акцепторным блоком изо-пирроло[3,2-b]пиррол-2,5-дионом (ИДПП) методом прямого арилирования впервые синтезирован ряд сополимеров **P11-P13**.



Для полученных сополимеров были изучены их спектральные, термические и термоокислительные свойства, структурные характеристики в зависимости от природы боковой цепи и влияния гетероатома (C, Si), оценены фотовольтаические характеристики изготовленных на их основе фотоэлементов с объемным гетеропереходом в смесях с фуллереновыми акцепторными соединениями - метиловым эфиром [6,6]-фенил-C61-

бутановой кислоты (PC₆₁BM) и метилом эфиром [6,6]-фенил-C71-бутановой кислоты (PC₇₁BM). В зависимости от используемого фуллеренового акцепторного компонента и его соотношения с донорными сополимерами найдены их оптимальные сочетания для изготовления активного слоя фотоэлементов с максимальным КПД. Для фотоэлементов на основе сополимеров **P1-P8** и **P10** были значительно улучшены вольтамперные характеристики (ВАХ) за счет оптимизации морфологии активного слоя путем температурного отжига и отжига парами растворителя, варьирования толщины активного слоя, использования буферного слоя, изменением акцепторного фуллеренового компонента и его соотношения.

Практическая значимость. В результате проделанной работы были оптимизированы методики получения исходных мономеров на основе ЦПДТ, позволяющие значительно повысить выходы целевых соединений, а также снизить затраты на их получение. Отработаны методики прямого арилирования с целью получения высокомолекулярных чередующихся сополимеров в более простых реакционных условиях и с использованием более доступных каталитических систем.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены в 3 публикациях (2 из списка ВАК). Основные результаты диссертации были представлены на ведущих всероссийских и международных конференциях: IX Международной конференции по кремнийорганическим полимерам «ISPO 2013» (Москва, 2013); Международной Школе-конференции по органической фотовольтаике «Organic photovoltaics - from molecules to solar cells» (Белосток, 2014); I-III Международных осенних школах-конференциях по органической электронике «IFSOE» (Московская область, 2014-2016); XII Международной конференции по наноструктурированным материалам «NANO 2014» (Москва, 2014); Зимней конференции молодых ученых по органической химии «WSOC 2015» (Московская область, 2015); Международном кластере конференций «DOCC-2016» (Домбай, 2016); VIII Европейской конференции «8th European Silicon Days» (Познань, 2016).

Личный вклад автора. Автор диссертационной работы принимал участие в постановке задач на всех этапах работы, в получении и исследовании всех исходных соединений и полимерных продуктов, изготовлении фотоэлементов на их основе и их дальнейшей оптимизации, подготовке и написании научных публикаций.

Содержание работы

Во *Введении* рассмотрены актуальность выбранной темы, научная новизна и практическая значимость работы, сформулирована основная цель и задачи исследования. *Литературный обзор* состоит из 5 разделов, в которых обсуждается история разработок органических фотоэлементов, разобраны основные виды архитектур современных фотоэлементов, затем рассмотрены основные принципы работы фотоэлементов, проведен анализ факторов, влияющих на оптимальную работу фотоэлементов, более подробно разобран рациональный дизайн донорных полимерных компонентов для увеличения эффективности основных фотовольтаических параметров и приведены основные методы получения сопряженных полимеров для органической фотовольтаики. В *Экспериментальной части* приведены методики синтеза и очистки промежуточных соединений и мономеров на их основе, основные методики получения сопряженных сополимеров по реакциям кросс-сочетания. Описаны использованные физико-химические методы исследования. Основные результаты диссертационной работы изложены в главе *«Результаты и их обсуждение»*, которая состоит из трех разделов. В первом разделе обсуждается поиск оптимальной стратегии получения производных ЦПДТ и ДТС, излагается оптимизированная методика получения целевых дифункциональных донорных и акцепторных мономеров на их основе, приведен синтез чередующихся сополимеров, содержащих донорные ЦПДТ или ДТС с акцепторными ДФЦПДТ мономерными звеньями, в условиях реакции Сузуки. Представлены молекулярно-массовые, оптические характеристики, данные термических методов анализа, оценены значения ширины запрещенной зоны и энергий граничных молекулярных орбиталей полимеров методами оптической спектроскопии и цикловольтамперометрии, обсуждается фазовое поведение и структурные особенности полимерных пленок, исходя из данных рентгеновского рассеяния, обсуждаются вольтамперные характеристики фотоэлементов на их основе и результаты их дальнейшей оптимизации. Во втором разделе обсуждаются сополимеры на основе донорного ЦПДТ и акцепторных мономерных звеньев БТ и ДТБТ, полученные методом прямого арилирования, а также синтез исходных мономеров. Представлены их молекулярно-массовые характеристики и результаты исследований физико-химическими методами, перечисленными выше. Обсуждаются фотовольтаические свойства фотоэлементов,

изготовленных на основе полученных полимеров, и дальнейшие пути их оптимизации. В третьем разделе приведен синтез акцепторного блока ИДПП и сополимеров на его основе, содержащих донорный блок ЦПДТ и его структурные тиофенсодержащие аналоги. Приведены данные исследований физико-химическими методами, проведен анализ зависимости физических свойств (смещения максимумов спектров поглощения и фазовое поведение) от их молекулярной структуры. Обсуждаются их фотовольтаические свойства. В конце сформулированы основные выводы о зависимости основных характеристик (положении энергетических уровней и величине запрещенной зоны, спектральных, термических, агрегатных свойств) полученных сополимеров от их структурных особенностей, таких как введение в цепь полимера атома кремний или замена прямых неразветвленных алкильных заместителей разветвленными; перспективах их дальнейшего использования в фотовольтаике.

1. Литературный обзор

1.1 Исторические предпосылки создания фотоэлемента

Предпосылки для создания органической фотовольтаики появились еще в 1906 году, когда Почеттино (Pochettino) упомянул о наличии фототока в антрацене [4]. В 1957 году появились подтверждения о регистрации фототока в фотоэлементе на основе поли(N-винилкарбазола) [5]. На протяжении 1970 – 1980 гг. сообщалось о фотоэлементах на основе различных органических материалов, однако эффективность таких элементов была крайне низкой – около 0,1 % [6, 7]. Сильным толчком для развития органической фотовольтаики стало открытие, сделанное в 1977 году А. Макдиармидом, Х. Ширакавой и А. Хигером (A. MacDiarmid, H. Shirakawa, A. Heeger), которые обнаружили, что проводимость полиацетилена при его допировании парами йода возрастает на 7 порядков и достигает проводимости металлов [8]. До этого считалось, что органические соединения не могут так хорошо проводить электрический ток. Исторически одними из первых полимеров для органической фотовольтаики исследовали полифениленвинилены (PPV) и политиофены (PT) [9]. Эффективность органических фотоэлементов с активным слоем из PPV, нанесенным на оксид индия-олова (indium-tin oxide, ИТО), с катодом из алюминия, составляла всего 0,1% [10], однако Танг (Tang) показал, что если активным слоем использовать не только донорный (p-типа), но и акцепторный (n-типа) органические полупроводниковые материалы, то КПД ячейки существенно увеличивается [11] за счет более эффективного разделения экситонов на заряды. Такая архитектура активного слоя ОФЭ получила название «планарный гетеропереход» (single junction). В качестве донорного компонента использовался соответствующий полимер, а в качестве акцептора – производные фуллерена C₆₀. Эффективность органических фотоэлементов с планарным гетеропереходом достигала порядка 3,5% [12]. В начале 90-х годов Аланом Хигером [13] была предложена новая модель так называемого «объемного гетероперехода» (bulk-heterojunction - ВНЖ), суть которой заключалась в увеличении площади контакта донорного и акцепторного компонентов за счет их смешивания друг с другом с образованием взаимнопроникающей сетки. Вплоть до настоящего времени, большинство высокоэффективных органических фотоэлементов изготавливают с архитектурой объемного гетероперехода.

Чтобы разобраться в достоинствах и недостатках органических фотоэлементов с разной архитектурой, необходимо более детально остановиться на их принципиальных различиях между собой.

1.2 Архитектуры органических фотоэлементов

Исторически первыми изготавливались органические фотоэлементы с планарным гетеропереходом. Их активный слой представлял собой последовательно нанесенные донорный и акцепторный компоненты (Рис. 2а). КПД таких фотоэлементов был не очень высоким. Причиной тому служит неэффективная генерация и разделение зарядов, которые в ОФЭ происходит только на границе раздела фаз донора акцептора.

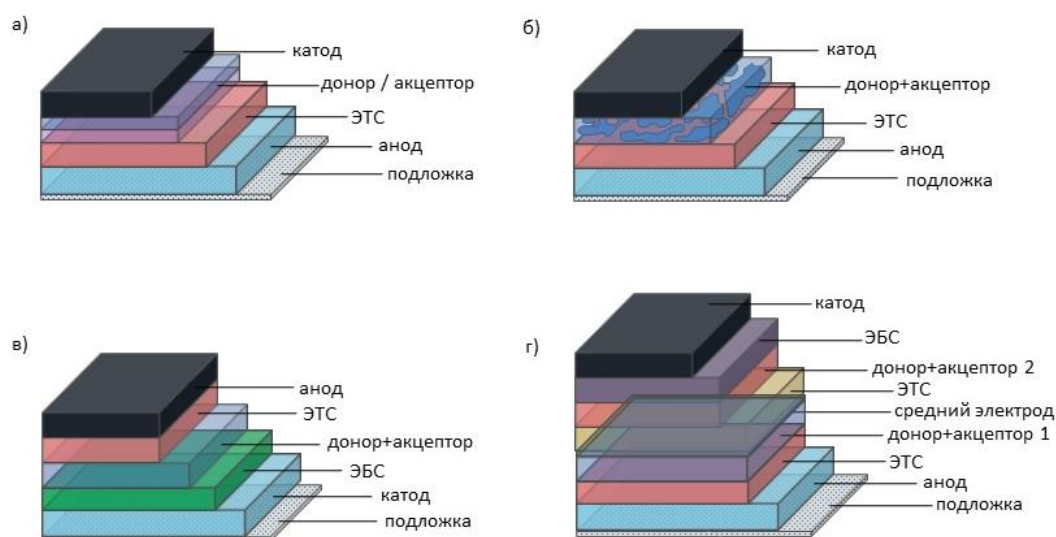


Рис. 2. Различные архитектуры органических фотоэлементов: с планарным гетеропереходом (а), с объемным гетеропереходом (б), инвертированный тип (в), тандемный (г).

Для того, чтобы поглотилось большинство фотонов падающего света, толщина активного слоя в случае органических фотоэлементов должна составлять порядка 100 - 300 нм. Это в десятки раз меньше, чем толщина кремния в солнечных батареях, достигающая 3 мкм, что обусловлено бóльшим коэффициентом поглощения органических полупроводников по сравнению с кремнием. Однако длина диффузии экситона в большинстве органических полупроводников составляет всего порядка 10 нм. Поэтому в органических фотоэлементах с планарным гетеропереходом образовавшиеся при поглощении фотонов солнечного света экситоны с большой вероятностью

рекомбинируют внутри донорного и акцепторного слоев, так и не достигнув границы между ними, что снижает вероятность разделения зарядов и тем самым ограничивает эффективность таких устройств.

Как уже упоминалось в Разделе 1.1, следующим этапом развития архитектуры органических фотоэлементов стало создание фотоэлемента с «объемным гетеропереходом» (Рис. 2б). В элементах данного типа, активный слой формируется путем смешения донорного и акцепторного органических полупроводников, что приводит к образованию гетерофазной системы, состоящей из протяженной сетки доменов обоих компонентов. Наличие доменной структуры увеличивает площадь контакта между донорным и акцепторным компонентом активного слоя, на котором как раз и происходит разделение экситонов на заряды e^- и h^+ . Следовательно, с увеличением площади контакта донорного и акцепторного компонентов, увеличивается вероятность диссоциации экситонов и уменьшается вероятность процессов их рекомбинации, что означает более эффективную работу фотоэлемента с объемным гетеропереходом. Однако, не всегда удастся получить вышеописанную доменную систему донор-акцептор простым смешением двух компонентов. Кроме того, даже если такая система и образуется, это не означает, что размеры доменов будут близки к оптимальным значениям 10-20 нм, соизмеримыми с длиной диффузии экситонов, а фаза каждого компонента будет непрерывной в пределах толщины активного слоя, которая обычно составляет величину порядка 100 нм для обеспечения транспорта электронов – до катода, а дырок – до анода. Для получения оптимальной морфологии активного слоя в фотоэлементах с объемным гетеропереходом необходимо, чтобы донорный и акцепторные компоненты были достаточно хорошо совместимы друг с другом, но при этом не растворялись друг в друге – иначе получится однофазная система без межфазных границ. Кроме того, важным фактором образования оптимальной морфологии является подбор термодинамических параметров образования активного слоя, таких как температура, природа растворителя, концентрация исходных растворов. Для получения доменов со значениями 10-20 нм необходимо принимать во внимание, что низкая совместимость донорного и акцепторного компонентов приводит к укрупнению доменов, а слишком высокая совместимость – наоборот, приводит к уменьшению размеров доменов, что приводит к увеличению сопротивления при прохождении соответствующих зарядов к электродам.

По расположению катода и анода ОФЭ делят на прямые и инвертированные фотоэлементы (inverted solar cell) (Рис. 2в). В случае инвертированного фотоэлемента, полярность электродов обращается: так, для стандартных органических фотоэлементов, ИТО выполняет роль прозрачного анода, в то время как в случае инвертированного фотоэлемента прозрачным электродом является катод. Для этого вместо ИТО используют аналогичные прозрачные оксиды металлов, допированные фтором, что приводит к снижению работы выхода данного материала. К таким катодным материалам относятся оксид олова, допированный фтором (fluorine doped tin oxide, FTO [14]), оксид цинка, допированный бором [15] или ИТО с дополнительным слоем карбоната цезия [16]. В качестве анода в инвертированных ОФЭ чаще всего используют металлы с высокой работой выхода – золото или серебро. В этом и заключается основное достоинство инвертированной архитектуры фотоэлемента, так как использование таких металлов как золото и серебро, приводит к увеличению стабильности фотоэлемента к влаге и кислороду воздуха по сравнению с металлами, используемыми в качестве катода в обычных фотоэлементах – кальцием и барием, для которых свойственна низкая стабильность на воздухе [17]. Поэтому фотоэлементы с инвертированной архитектурой отличаются более высокой стабильностью по сравнению с обычными фотоэлементами и могут использоваться без дополнительной инкапсуляции.

Часто причиной потери мощности фотоэлемента являются неполное поглощение падающего света активным слоем или слишком узким спектром поглощения активного слоя. Чтобы избежать таких потерь и повысить эффективность фотоэлемента, используют архитектуру многослойного, а в простейшем случае – тандемного фотоэлемента (Рис. 2г), который можно представить себе, как несколько фотоэлементов, последовательно объединенных в один. В таком фотоэлементе активные слои поглощают падающее излучение в разных спектральных диапазонах, что позволяет повысить производительность фотоэлемента в целом за счет более полного поглощения падающего света. Именно на тандемных органических фотоэлементах в 2016 году достигнута рекордная эффективность ОФЭ 13%. В качестве донорных и акцепторных компонентов верхней и нижней ячейки в тандемных фотоэлементах используются различные комбинации: полностью полимерные донорные и акцепторные компоненты, полимерный донорный компонент с низкомолекулярным акцепторным, и т.д. [18]. Встречаются варианты тандемных фотоэлементов, в активных слоях которых используются сочетания

одного донорного с разными акцепторными компонентами, что также приводит к суммарному увеличению поглощения света [19, 20]. Также можно варьировать схемы подключения отдельных фотоячеек тандемного фотоэлемента путем последовательного подключения трех и более элементов или их параллельного соединения [21].

Кроме приведенных здесь архитектур (Рис. 2а-г) органических фотоэлементов, разработаны и другие фотоэлементы, такие как ячейки Грецеля (dye-sensitized solar cells, DSSC), p-i-n фотоэлементы, фотоэлементы гибридного типа [22], однако их рассмотрение выходит за рамки данной работы.

1.3 Принцип действия органического фотоэлемента

Среди фотоэлементов с полимерными донорными компонентами наиболее хорошо изучены органические фотоэлементы на основе поли(3-гексилтиофена) (P3HT). На Рис. 3 представлена схема такого фотоэлемента состава ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Al. В кружках приведены энергетические характеристики каждого компонента ячейки. Рассмотрим принцип действия ОФЭ на примере данного фотоэлемента.

При облучении органического фотовольтаического устройства солнечным светом, происходит возбуждение электрона, например, в донорном компоненте активного слоя фотоэлемента. С позиций теории молекулярных орбиталей, это тождественно переходу электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) донорного компонента. Для того, чтобы процесс разделения зарядов был энергетически выгодным, необходимо, чтобы разница энергии верхних занятых граничных орбиталей донора и акцептора $E_{(НСМО, А)} - E_{(НСМО, Д)}$ была не меньше энергии связывания экситона, которая характеризуется значениями порядка 0,3 эВ. Именно в этом случае электрон будет перемещаться на НСМО акцептора. Далее, электрон «собирают» электродом с энергией выхода электрона $E_a \approx E_{(НСМО, А)}$. Аналогично происходит с дырками, для сбора которых чаще всего используют прозрачный для солнечного света анод ITO (indium tin oxide, оксид индия олова), для которого $E_a = -4,7$ эВ, что близко к $E_{(ВЗМО, Д)} = -5,2$ эВ. Для лучшего согласования ВЗМО донора с энергией выхода анода, часто используют дырочно-транспортный слой, ВЗМО которого находится посередине, что облегчает транспорт дырок к аноду. Для этого наиболее популярен

комплекс полиэтилендиокситиофен : полистиролсульфокислота (PEDOT:PSS) с $E_{(ВЗМО)} = -5,2$ [23]

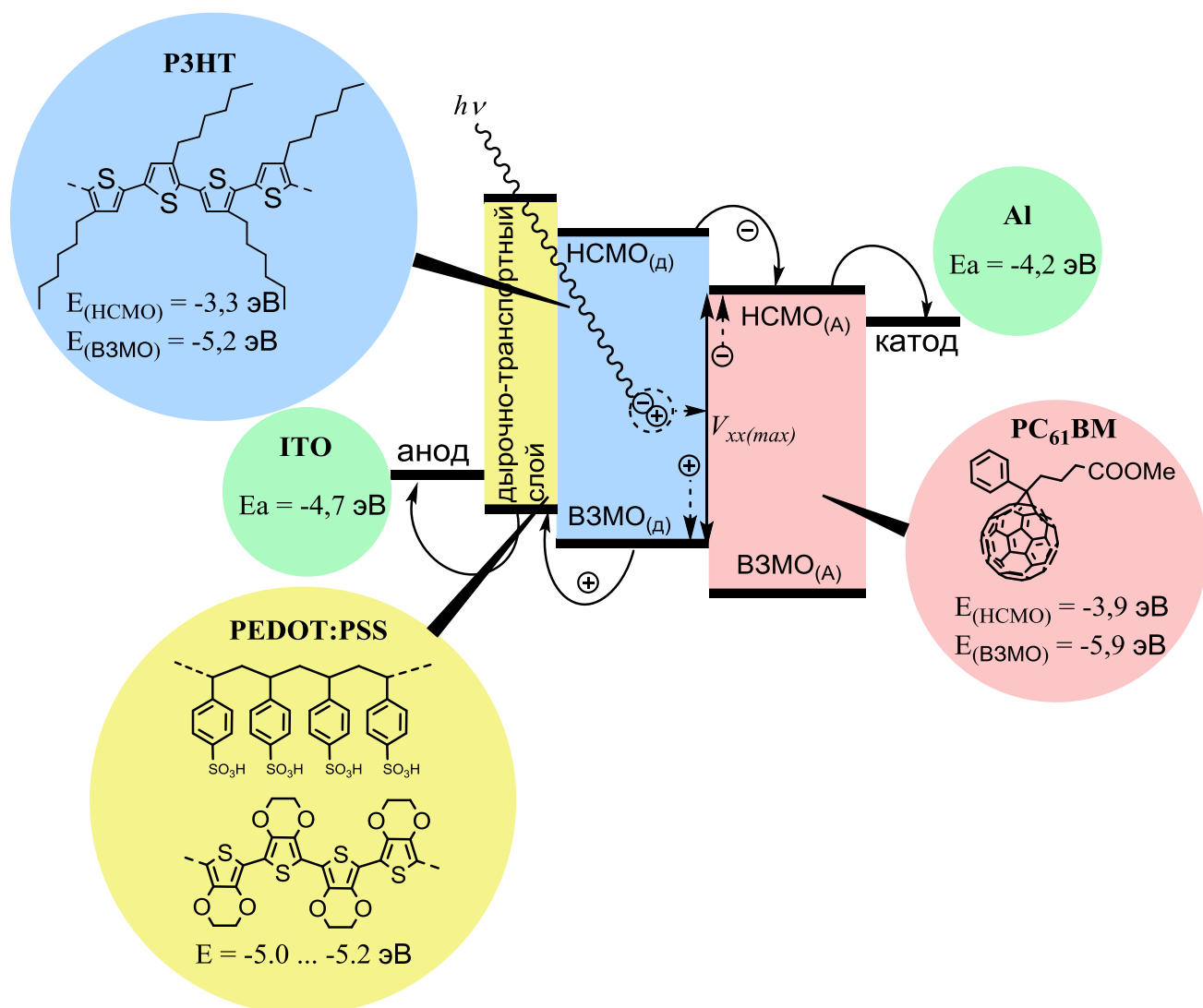


Рис. 3. Принцип работы фотоэлемента состава ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Al.

Одной из важнейших характеристик фотоэлемента является ширина запрещенной зоны (E_g). Данный параметр определяет, какую часть спектра будет поглощать активный слой данного фотоэлемента. Или, другими словами, значение E_g в данном случае определяет минимальную энергию фотонов, которые будут поглощаться активным слоем данного фотоэлемента.* Значение E_g может быть легко найдено из соотношения Планка:

$$E_g = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda},$$

* В случае органического фотоэлемента, поскольку в его состав входит два различных органических полупроводника, как правило, с разными значениями E_g , минимальная энергия фотонов, которые будут поглощаться активным слоем данного фотоэлемента, будет определяться минимальным значением E_g этих материалов.

где: E_g - энергия фотона (эВ, $1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$); h - постоянная Планка ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$); ν - частота световой волны (Гц), λ – длина световой волны (м), c – скорость света в вакууме ($3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$).

Таким образом, при длине волны фотонов равной $\lambda_{\text{кр}}$, значение E_g будет равно:

$$E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\text{кр}}} = \frac{1240}{\lambda_{\text{кр}}}$$

где $\lambda_{\text{кр}}$ – соответствует краю спектра поглощения активного слоя (нм).

Известно, что наибольшее количество солнечного излучения в видимой области спектра приходится на область до 800 нм, таким образом, необходимо подбирать органические полупроводники с $E_g < 1,6 \text{ эВ}$. Однако необходимо иметь в виду, что при уменьшении E_g за счет повышения $E_{(\text{ВЗМО, Д})}$, может снизиться напряжение холостого хода фотоэлемента $V_{\text{хх}}$, в первом приближении ограниченное разницей $V_{\text{хх}} = E_{(\text{НСМО, А})} - E_{(\text{ВЗМО, Д})}$. Из-за этого часто приходится сталкиваться с дилеммой: с одной стороны, уменьшение E_g необходимо для увеличения доли поглощенного солнечного спектра, а с другой – необходимо, чтобы $V_{\text{хх}}$ было максимальным. Поэтому, для получения максимального КПД, приходится искать оптимальные значения E_g , которые, исходя из теоретических расчетов, находятся в области 1,4 - 1,6 эВ [24].

Работу фотоэлемента можно описать вольтамперной характеристикой (ВАХ), измеряемой при его подключении к внешнему источнику питания (Рис. 4). Наиболее информативной зоной ВАХ является область 4-го квадранта. Максимальную мощность фотоэлемента (P_{max}) вычисляется по трем параметрам: напряжению холостого хода ($V_{\text{хх}}$), току короткого замыкания ($I_{\text{кз}}$) и фактору заполнения (FF). Значением FF можно определить насколько максимальная мощность, развиваемая ОФЭ при облучении, отличаются от теоретически возможной, что можно выразить как:

$$FF = \frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{фэ}}} = \frac{V_{\text{max}} \cdot I_{\text{max}}}{V_{\text{хх}} \cdot I_{\text{кз}}}$$

Однако, в силу потерь мощности, FF реальных фотоэлементов всегда меньше 1. Используя полученные величины и зная мощность падающего на фотоэлемент света, можно вычислить значение КПД:

$$\text{КПД} = \frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{изл}}} = \frac{FF \cdot I_{\text{кз}} V_{\text{хх}}}{P_{\text{изл}}}$$

Например, для рассмотренного фотоэлемента состава ИТО/PEDOT:PSS/PЗНТ:PC₆₁BM/Al с соотношением PЗНТ:PC₆₁BM = 1:0,8 при облучении симулятором солнечного света с мощностью излучения $P_{\text{изл}} = 80$ мВт, были получены следующие значения: $V_{\text{xx}} = 640$ мВ, $I_{\text{кз}} = 11,1$ мА/см² и $FF = 55\%$. Таким образом можно рассчитать, что КПД такого фотоэлемента составляет 4,9% [25].

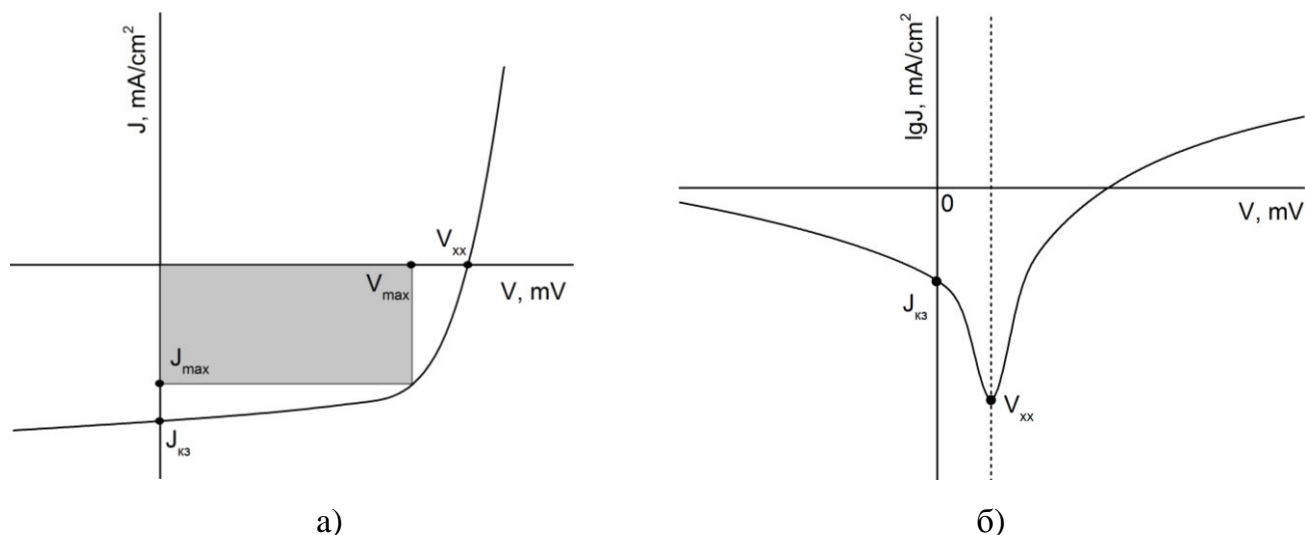


Рис. 4. Типичная вольтамперная кривая фотоэлемента в координатах J - V (а) и в полулогарифмических координатах lgJ - V (б).

Очевидно, что для увеличения КПД фотоэлемента необходимо увеличение V_{xx} , $I_{\text{кз}}$ и FF . Значение $I_{\text{кз}}$ можно повысить путем расширения спектра поглощения активного слоя. Так как напряжение холостого хода (V_{xx}) напрямую зависит от относительного расположения уровней ВЗМО_д и НСМО_а, то его значение можно повысить либо понижением ВЗМО_д путем подбора соответствующего донорного компонента, либо повышением НСМО_а, за счет замены акцепторного компонента аналогом с более высоколежащим уровнем НСМО. Увеличение фактора заполнения (FF) связано с устранением потерь мощности: уменьшением омического сопротивления между слоями полупроводников и на интерфейсах металл-полупроводник. Также на фактор заполнения влияет наличие примесей в органических компонентах, однородность и структура пленки активного слоя [26].

Помимо вольтамперной характеристики, важную информацию о работе фотоэлемента несет спектр внешней квантовой эффективности (ВКЭ). Для его получения, готовое устройство облучают симулятором солнечного света, применяемым для

измерения ВАХ, однако с разверткой по длине волны (λ_i). При этом регистрируется фототок $J_{кз}$, создаваемый фотоэлементом, который пропорционален количеству зарядов, дошедших до соответствующих электродов. Данное число электронов, отнесенное к количеству падающих на устройство фотонов, называют внешней квантовой эффективностью (ВКЭ) устройства для определенной длины волны.

$$\text{ВКЭ}(\lambda_i), \% = 1240 \cdot \frac{J_{кз}}{\lambda_i \cdot P_{изл}},$$

где: λ_i – развертка по длине волны падающего света, $P_{изл}$ – мощность падающего света.

Таким образом, спектр ВКЭ дает представление о том, насколько эффективно генерируются заряды активным слоем фотоэлемента в зависимости от длины волны падающего света. Похожей характеристикой является внутренняя квантовая эффективность, равная отношению числа генерируемых зарядов к общему числу поглощенных фотонов. Значения внутренней квантовой эффективности будут выше значений ВКЭ по причине частичного отражения света элементами устройства. Типичный спектр ВКЭ для фотоэлемента с активным слоем из смеси РЗНТ:РСВМ показан на Рис. 5.

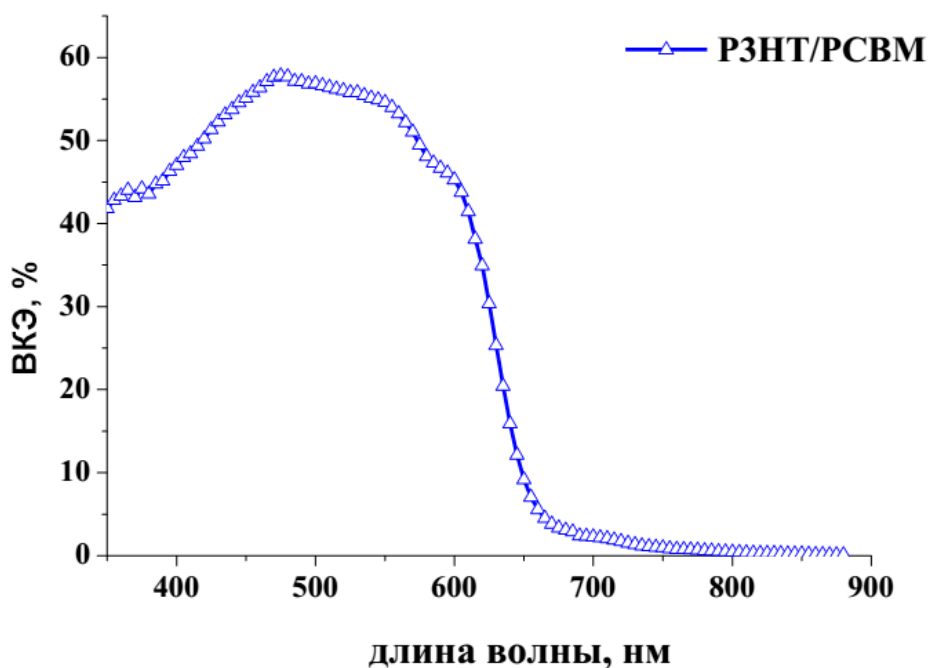


Рис. 5. Типичный спектр ВКЭ фотоэлемента с активным слоем РЗНТ:РСВМ.

1.4 Оптимизация работы органических фотоэлементов

1.4.1 Факторы, влияющие на уменьшение КПД органических фотоэлементов

При облучении фотоэлемента светом, в активном слое происходит возбуждение электрона на высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) донора или акцептора и переход его на соответствующую низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО). Для органических полупроводников типична низкая эффективность генерации свободных зарядов при поглощении света. Поэтому для разделения образующейся связанной пары электрон-дырка (так называемого экситона) в органических полупроводниках необходима дополнительная энергия $E_{\text{дисс}} = E_{(\text{НСМО}, \text{Д})} - E_{(\text{НСМО}, \text{А})} \approx 0,3 - 0,4$ эВ. Было установлено, что средняя длина пробега экситона в органических полупроводниках составляет 10-20 нм при общей толщине активного слоя 100 нм. Таким образом, если экситон не успевает диссоциировать на границе донор-акцептор, то он с большей вероятностью рекомбинирует с диссипацией энергии в виде тепла (безизлучательный переход) и при этом не произойдет фотогенерация свободных носителей зарядов, что приведет к уменьшению КПД фотоэлемента.

Однако, кроме этого, существуют и другие факторы потерь мощности. Их можно сгруппировать согласно процессам, последовательно происходящим при работе фотоэлемента: световые потери, потери по току и потери по напряжению (Рис. 5) [27].



Рис. 5. Виды потерь мощности при работе фотоэлемента [28].

Световые потери связаны с частичным отражением падающего света поверхностью полупрозрачного анода, поглощением части световой энергии задним электродом, переходом части световой энергии в тепло. Те кванты света, которые достигли и поглотились активным слоем, вызывают образование связанной пары электрон-дырка. Однако лишь часть из этого количества электронов и дырок достигают соответствующих электродов и производят электрический ток. Как уже обсуждалось ранее, в связи с низкой эффективностью генерации свободных зарядов в органических полупроводниках, часть их рекомбинирует, определяя тем самым потери мощности по току.

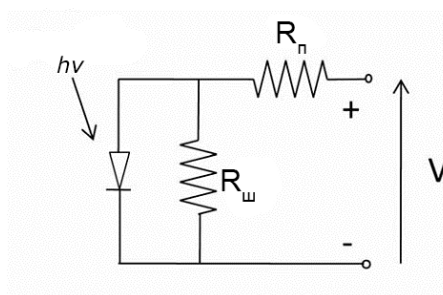


Рис. 6. Электрическая схема, моделирующая работу реального фотоэлемента.

Такие утечки эквивалентны наличию в электрической цепи фотоэлемента параллельного (шунтирующего) сопротивления ($R_{ш}$). Кроме потерь мощности, связанных с рекомбинацией зарядов, существуют омические потери на межслоевых границах и на границах органический слой-электрод, что приводит к потерям мощности по напряжению и к появлению последовательного сопротивления ($R_{п}$) (Рис. 6).

Потери мощности по току и по напряжению можно оценить по ходу кривой ВАХ. На Рис. 7а показаны вольтамперные характеристики фотоэлемента с разными значениями параллельного сопротивления ($R_{ш}$) при постоянном последовательном сопротивлении $R_{п} = 1 \Omega$.

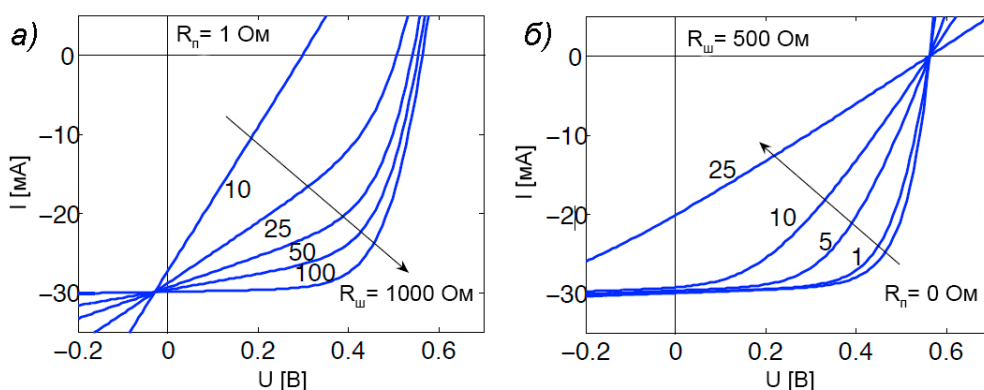


Рис. 7. Зависимость хода ВАХ от величины параллельного (а) и последовательного (б) сопротивления [29]

По ходу кривых можно сделать вывод о том, что при уменьшении $R_{ш}$ происходит увеличение наклона и изменение экспоненциального вида ВАХ на линейный. Для фиксированного значения $R_{ш} = 500 \text{ }\Omega$ и разных $R_{п}$, (Рис. 7б) также происходит изменение хода кривых ВАХ. При увеличении последовательного сопротивления кривые увеличивают наклон с постепенным изменением экспоненциального характера на линейный [29].

Таким образом, изучая ВАХ фотоэлемента, можно определить общие причины потерь мощности. Однако, для установления конкретных причин, необходимо детальное изучение работы фотоэлемента физическими методами анализа.

1.4.2 Оптимизация морфологии активного слоя органического фотоэлемента

Как говорилось в Разделе 1.3, КПД фотоэлемента определяется значениями $V_{хх}$, $I_{кз}$ и FF. В свою очередь, FF сильно зависит от значений $R_{п}$ и $R_{ш}$ изготовленного фотоэлемента. На величину $R_{п}$ влияет сопротивление органических слоев фотоэлемента, морфология и толщина пленки активного слоя. $R_{ш}$ показывает в какой степени происходит рекомбинация свободных зарядов, а также наличие утечек тока, связанных с дефектами структуры слоев и присутствием примесей. Следовательно, устраняя причины неэффективной работы фотоэлемента, связанные со значениями $R_{п}$ и $R_{ш}$, можно существенно улучшить показатели FF, что в свою очередь приведет к увеличению КПД фотоэлемента. В данном разделе будут разобраны основные методы, с помощью которых можно добиться более высоких значений фактора заполнения конкретных изготовленных фотоэлементов.

Установлено, что перенос зарядов в пленке проводящего полимера осуществляется по так называемому прыжковому (hopping) механизму [30]. Суть такого механизма заключается в направленных перескоках зарядов с одной полимерной цепи на соседние. Очевидно, что чем более плотно упакованы полимерные цепи и чем они более упорядочены, тем выше степень кристалличности, следовательно, в таких полимерных пленках зарядам проще перемещаться. Подтверждением такого механизма транспорта зарядов можно считать экспериментальные данные, основанные на фотовольтаических

измерениях фотоэлементов на основе региорегулярного поли(3-гексилтиофена) (RR P3HT) и его атактического аналога (RD P3HT) (Рис. 8) [31].

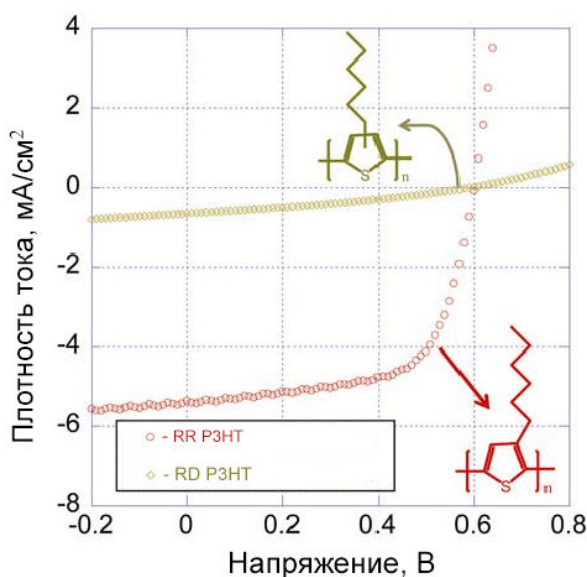


Рис. 8. ВАХ фотоэлементов на основе региорегулярного P3HT и атактического P3HT [31]

По виду ВАХ (Рис. 8) сразу видно, что фотоэлементы на основе RR P3HT демонстрируют лучшие фотовольтаические характеристики, чем в случае фотоэлементов с RD P3HT. Из данных фотовольтаических измерений (Таблица 1) можно сделать следующие заключения: $J_{кз}$ и $R_{п}$ фотоэлементов на основе RR P3HT больше практически на порядок по сравнению с RD P3HT; кроме того, увеличение $R_{ш}$ для ячеек на основе RR P3HT указывает на меньшие рекомбинационные потери в случае региорегулярного P3HT. Из-за меньшего $R_{п}$ и большего $R_{ш}$, FF ячеек на основе RR P3HT больше (0,65) по сравнению с ячейками на базе RD P3HT (0,31).

Таблица 1. Фотовольтаические характеристики фотоэлементов на базе атактического и региорегулярного P3HT

Активный слой	$J_{кз}$ [mA/cm ²]	V_{xx} [В]	$R_{п}$ [Ω · cm ²]	$R_{ш}$ [Ω · cm ²]	FF	КПД [%]
RD P3HT:PCBM61	0,65	0,59	0,05	1,6	0,31	0,12
RR P3HT:PCBM61	5,40	0,60	0,005	2,1	0,65	2,12

Степень кристалличности полимера, помимо использования стереорегулярных полимеров, можно увеличить, используя определенные приемы.

Известно, что преимущественно кристаллические полимеры, такие как P3HT, могут увеличивать степень кристалличности при термическом отжиге полимерной пленки. Для подобных оптимизаций, нанесенный активный слой фотоэлементов отжигают, перед тем как наносить верхний электрод. Об увеличении степени кристалличности, в случае с P3HT, можно судить по смещению максимума поглощения пленки с 500 до 530 нм. ВАХ фотоэлементов со структурой ITO/PEFOT:PSS/P3HT+PCBM/Al с разным временем температурного отжига активного слоя приведены на Рис. 9.

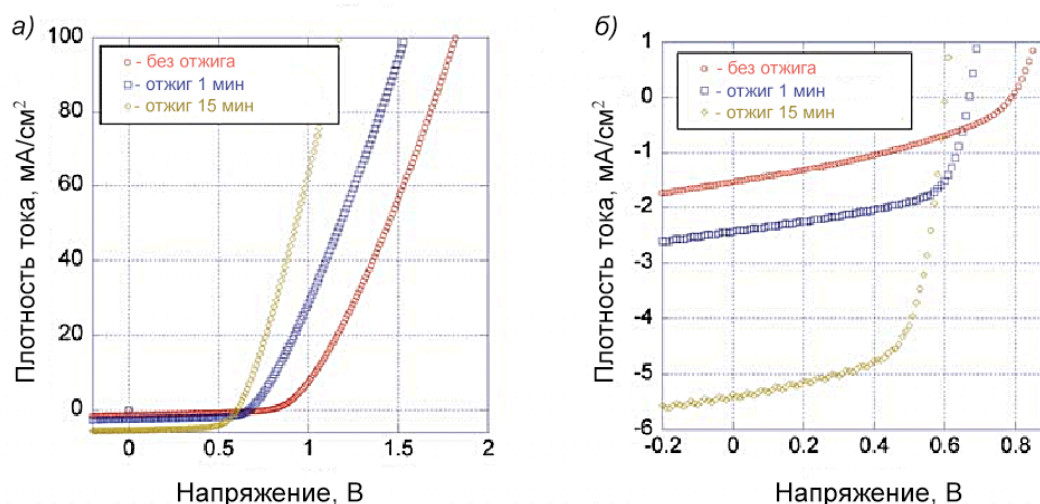


Рис. 9. ВАХ фотоэлементов ITO/PEDOT:PSS/P3HT+PCBM/Al с разным временем отжига активного слоя в различных масштабах [32].

Детальные фотовольтаические данные для данных фотоэлементов приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Фотовольтаические параметры для фотоэлементов со структурой ITO/PEFOT:PSS/P3HT+PCBM/Al, измеренные до и после отжига в течение разного времени [32].

Время отжига [мин]	$J_{кз}$ [mA/cm ²]	$V_{хх}$ [В]	$R_{п}$ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	FF	КПД [%]
0	1,54	0,8	9,6	0,36	0,44
1	2,43	0,67	6,7	0,61	0,99
15	5,36	0,6	3,8	0,65	2,10

С применением температурного отжига КПД фотоэлементов был увеличен с 0,44 до 2,10%, причиной чего стало значительное увеличение FF и $J_{кз}$. Изменение FF с 0,36 до 0,65 напрямую связано с уменьшением $R_{п}$. Увеличение значений $J_{кз}$ связано с уменьшением сопротивления активного слоя.

Альтернативой термическому отжигу активного слоя является отжиг в парах растворителя (vapour solvent annealing). Данный термин определяет процедуру, в ходе которой фотоэлемент с нанесенным активным слоем выдерживают определенное время в парах хорошего для используемого полимера растворителя, в результате чего звенья полимерной цепи упорядочиваются с большей структурированностью, что в итоге, после удаления растворителя, приводит к увеличению степени кристалличности полимера в пленке активного слоя. Данным методом, наряду с термическим отжигом, пользуются для увеличения $J_{кз}$, FF и, в итоге, КПД фотоэлементов. Фотоэлементы с активным слоем из P3HT:PCBM, для сравнения были оптимизированы термическим отжигом и отжигом в парах растворителя. Было показано, что после отжига в парах растворителя $J_{кз}$ вырос с 4,4 mA/cm^2 для контрольной ячейки без отжига до 10,9 mA/cm^2 в случае оптимизированного фотоэлемента, а FF повысился с 0,36 до 0,44 (Рис. 10а). После отжига в парах растворителя КПД таких фотоэлементов составил 2,8%, в то время как термический отжиг при 140 °С подобных ячеек позволил повысить КПД до 2,6% [33]. Измерения ВКЭ для фотоэлементов с термическим отжигом при разных температурах (120-140 °С), отжигом в парах растворителя и без отжига представлены на Рис. 10б.

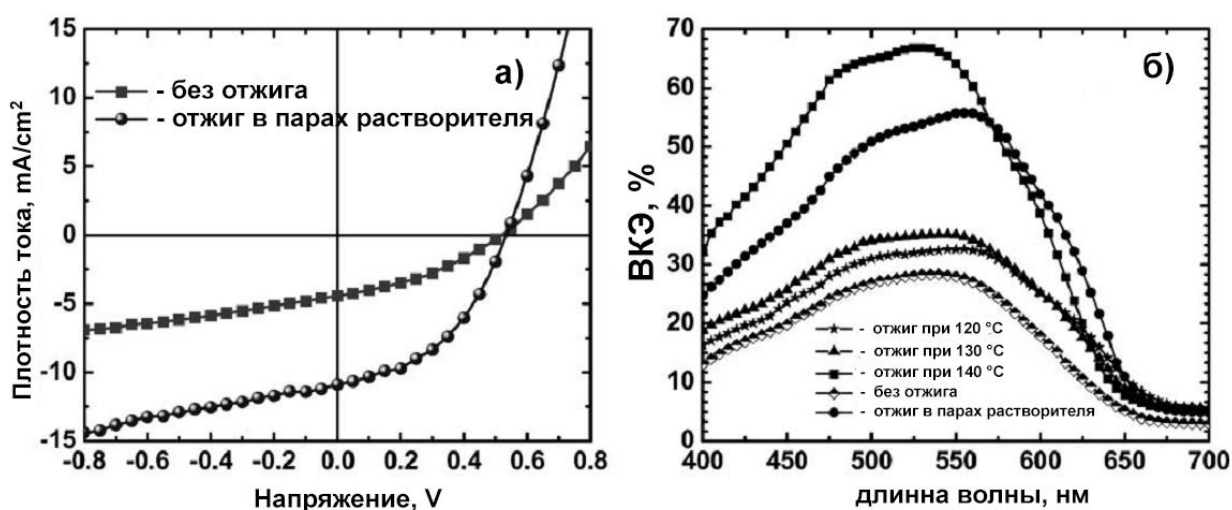


Рис. 10. ВАХ фотоэлементов с активным слоем из P3HT:PCBM без отжига и с отжигом в парах растворителя (а) и сравнение ВКЭ фотоэлементов с термическим отжигом при разных температурах (120-140 °С), отжигом парами растворителя и без отжига [33].

Для фотоэлемента, оптимизированного отжигом в парах растворителя, максимум ВКЭ составил примерно 56% (при 555 нм), что в два раза больше, чем в случае фотоэлемента без отжига, для которого ВКЭ был примерно равен 28% (при 540 нм). Несмотря на то, что ВКЭ для фотоэлементов, оптимизированных термическим отжигом при температуре 140 °С показали большие значения (около 67%), такие температуры подходят не для всех полимеров. Таким образом, существенного прироста КПД фотоэлементов на базе кристаллических полимеров можно добиться, используя термический отжиг или отжиг в парах растворителя.

Во многих работах [34-36] было показано, что на фотовольтаические свойства органических фотоэлементов существенно влияет природа растворителя, используемого для растворения и нанесения активного слоя. Для этих целей в исходный растворитель обычно добавляется несколько процентов более высококипящего растворителя. После этого смесь перемешивается и наносится на подложку обычными методами. Считается, что данный эффект основан на наноструктурировании доменных интерфейсов активного слоя при медленном испарении более высококипящих добавок, следствием чего является более однородная структура активного слоя с доменами меньшей зернистости (при оптимально подобранной системе растворитель-добавка) [37]. Однако, несмотря на предложенное объяснение, было показано, что введение низкокипящей добавки к смеси активного слоя в некоторых случаях также может приводить к увеличению КПД фотоэлемента. Для исследования влияния добавок были сконструированы фотоэлементы с активным слоем P3HT:PCBM. Компоненты активного слоя смешивали в соотношении 1:1 в оДХБ и затем прибавляли 10% об. различных добавок (Таблица 3).

Таблица 3. фотовольтаические характеристики для фотоэлементов с активным слоем P3HT:PCBM в зависимости от используемых добавок растворителей [37].

растворитель	$J_{кз}$ [мА/см ²]	$V_{хх}$ [В]	FF	КПД [%]
оДХБ	10,0	0,59	0,64	3,79
оДХБ-ТГФ	9,5	0,58	0,67	3,74
оДХБ-ОТ	9,1	0,53	0,45	2,17
оДХБ-НМП	10,4	0,58	0,57	3,41

На Рис. 11 приведены изображения атомно-силовой микроскопии (АСМ) активных слоев полученных фотоэлементов. Измеренные значения шероховатости составляли 9 нм, 5,6 нм, 5,9 нм и 6,2 нм соответственно для пленок, полученных из оДХБ, оДХБ-ТГФ, оДХБ-ОТ и оДХБ-НМП. Из изображений видно, что в случае пленок, полученных из систем оДХБ-ОТ и оДХБ-НМП наблюдается наличие борозд, что свидетельствует об образовании ламелл РЗНТ. Наличие ламелл препятствует сбору электронов на катоде, что и объясняет низкие значения FF для таких фотоэлементов.

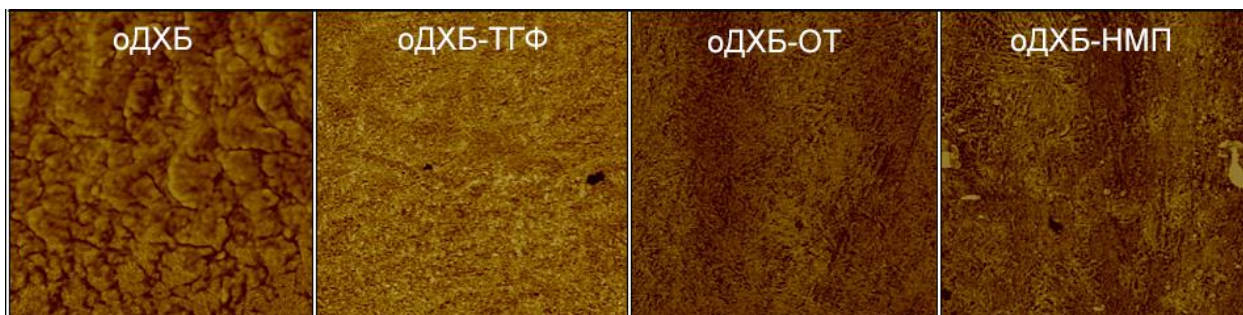


Рис. 11. АСМ изображения активных слоев для фотоэлементов в зависимости от используемых добавок растворителей [37].

В случае использования в качестве добавки ТГФ, фотовольтаические параметры практически не изменились относительно фотоэлементов с активным слоем, полученным из чистого оДХБ. Однако, для фотоэлементов с активным слоем из смеси поли(N-9'-гептадеканил-2,7-карбазол)-со-5,5-(4',7'-ди-2-тиенил-2',1',3'-бензотиадиазола) с PC₇₁BM (PCDTBT:PC₇₁BM), также полученных из раствора оДХБ с добавлением низкокипящих растворителей (ТГФ, CHCl₃) наблюдалось заметное увеличение как V_{хх}, так и J_{кз} (Таблица 4).

Таблица 4. Влияние добавок низкокипящих растворителей на фотовольтаические свойства фотоэлементов с активным слоем PCDTBT:PC₇₁BM [38].

растворитель	J _{кз} [мА/см ²]	V _{хх} [В]	FF	КПД [%]
оДХБ	10,44	0,83	0,52	4,51
оДХБ-ТГФ	10,59	0,88	0,52	4,92
оДХБ-CHCl ₃	10,87	0,86	0,52	4,89

Предполагается, что улучшение фотовольтаических характеристик в данном случае связано с улучшением разделения фаз донор:акцептор и улучшением контакта на интерфейсах металл-активный слой [38].

Важнейшим параметром оптимизации FF фотоэлементов является толщина активного слоя. Обычно она составляет от 100 до 300 нм. С ростом толщины активного слоя R_p увеличивается, а R_{sh} уменьшается. Рост R_p обусловлен увеличением сопротивления органического материала, в то время как уменьшение R_{sh} связано с ростом процессов рекомбинации зарядов в более толстых пленках и утечками тока. Из-за антибатного характера изменения R_p и R_{sh} часто приходится подбирать толщину активного слоя эмпирически в зависимости от используемой пары донор:акцептор.

В качестве примера можно привести экспериментальные данные, полученные для фотоэлементов с активным слоем P3HT:PCBM, нанесенным при помощи метода вращающейся подложки. После нанесения, активный слой отжигался в течение 10 мин при 110 °C (Таблица 5) [39].

Таблица 5. Фотовольтаические характеристики фотоэлементов с разной толщиной активного слоя P3HT:PCBM [39].

Толщина активного слоя [нм]	J_{kz} [мА/см ²]	V_{xx} [В]	FF	КПД [%]
155	6,52	0,59	0,50	1,94
140	6,53	0,59	0,47	1,84
125	7,21	0,59	0,46	1,99
110	8,39	0,60	0,46	2,35
82	9,56	0,60	0,55	3,20
63	10,63	0,60	0,61	4,00
55	9,95	0,62	0,62	3,85
48	7,79	0,61	0,67	3,19
43	8,08	0,61	0,63	3,10
39	6,67	0,59	0,63	2,51
35	5,45	0,59	0,59	1,87

Из ВАХ, полученных для данных фотоэлементов (Рис. 12а), можно сделать вывод о том, что V_{xx} во всех случаях практически постоянно ($0,60 \pm 0,02$ В), в то время как J_{kz} и КПД сильно меняются в зависимости от толщины активного слоя (Рис. 12б).

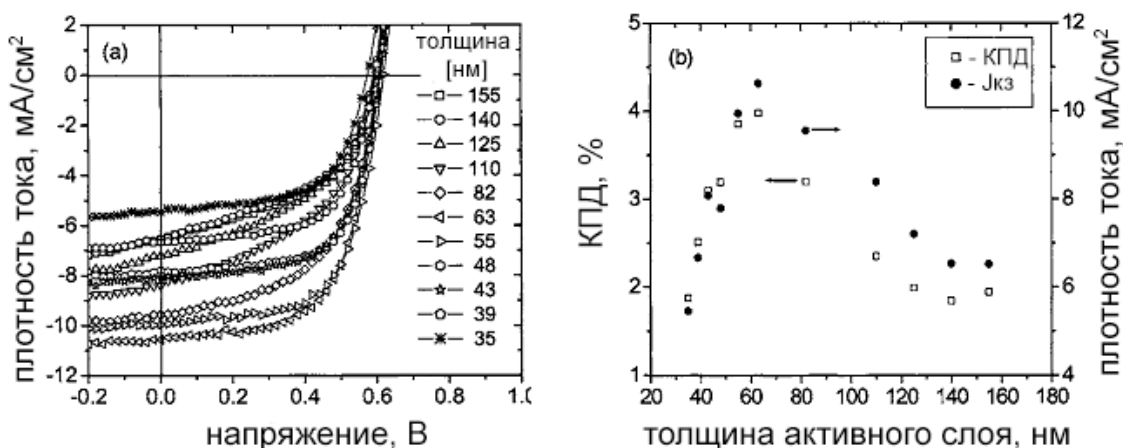


Рис. 12. ВАХ фотоэлементов с разной толщиной активного слоя (а) $J_{кз}$ и КПД как функции толщины активного слоя.

1.4.3 Оптимизация органического фотоэлемента путем нанесения согласующих слоев

В случае фотоэлементов с объемным гетеропереходом очень важным фактором, влияющим в первую очередь на $J_{кз}$, является экстракция электронов катодом. Самым распространенным металлом для изготовления катода является алюминий, так как работа выхода электронов для него составляет $-4,3$ эВ, что неплохо согласуется с энергией НСМО для $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$, лежащими в диапазоне от $-4,3$ до $-3,7$ эВ по данным из разных источников. Однако существенным недостатком алюминия является низкая стабильность слоев на его основе, так как при вакуумном нанесении, горячие атомы Al диффундируют в объем слоя и химически реагируют с образованием связи C-Al [40]. Таким образом, актуальна задача нанесения специальных катодных согласующих слоев для обеспечения лучшего контакта и уменьшения последовательного сопротивления. Для этих целей часто используются металлы с низкой работой выхода электронов, такие как Ca или Ba. Однако использование таких металлов ограничено из-за их высокой активности. Еще одним популярным согласующим материалом является LiF, нанесение которого часто обеспечивает хороший контакт между катодом и активным слоем [41]. Данный факт объясняется образованием диполей в интерфейсе активный слой/LiF/Al. Однако, в некоторых случаях использование LiF недопустимо из-за допирования активного слоя ионами F^- , образующимися при диссоциации LiF. Для таких случаев используют другие как неорганические, так и органические буферные слои, состоящие из

материалов n-типа и показывающие высокую подвижность носителей зарядов. Приведем некоторые результаты использования различных катодных согласующих слоев в фотоэлементах с общей структурой ITO/PEDOT:PSS/донор:акцептор/буферный слой/катод (Таблица 6).

Таблица 6. Фотовольтаические характеристики фотоэлементов с использованием буферных слоев.

катод	Активный слой	$J_{КЗ}$ [мА/см ²]	V_{XX} [В]	КПД [%]	FF	Ссылка
Al	P3HT:PCBM61	8,72	0,55	3,09	0,64	[49]
F-PCBM/Al	P3HT:PCBM61	9,51	0,57	3,79	0,70	[42]
PDMS-b-PMMA/Al	P3HT:PCBM61	9,61	0,60	3,86	0,67	[43]
WPF-6-oxy-F/Ag	P3HT:PCBM61	9,86	0,64	3,69	0,58	[44]
ZnO/Al	P3HT:PCBM61	11,61	0,65	4,21	0,55	[45]
TiO _x /Al	P3HT:PCBM61	11,10	0,61	5,00	0,66	[46]
Cs ₂ CO ₃ /Al	P3HT:PCBM61	9,50	0,56	3,10	0,60	[47]
Al	PCDTBT: PCBM71	9,70	0,82	5,01	0,61	[49]
PF-b-P3ТМАНТ/Al	PCDTBT: PCBM71	10,6	0,89	6,2	0,67	[48]
TiO _x /Al	PCDTBT: PCBM71	10,6	0,88	6,10	0,66	[49]

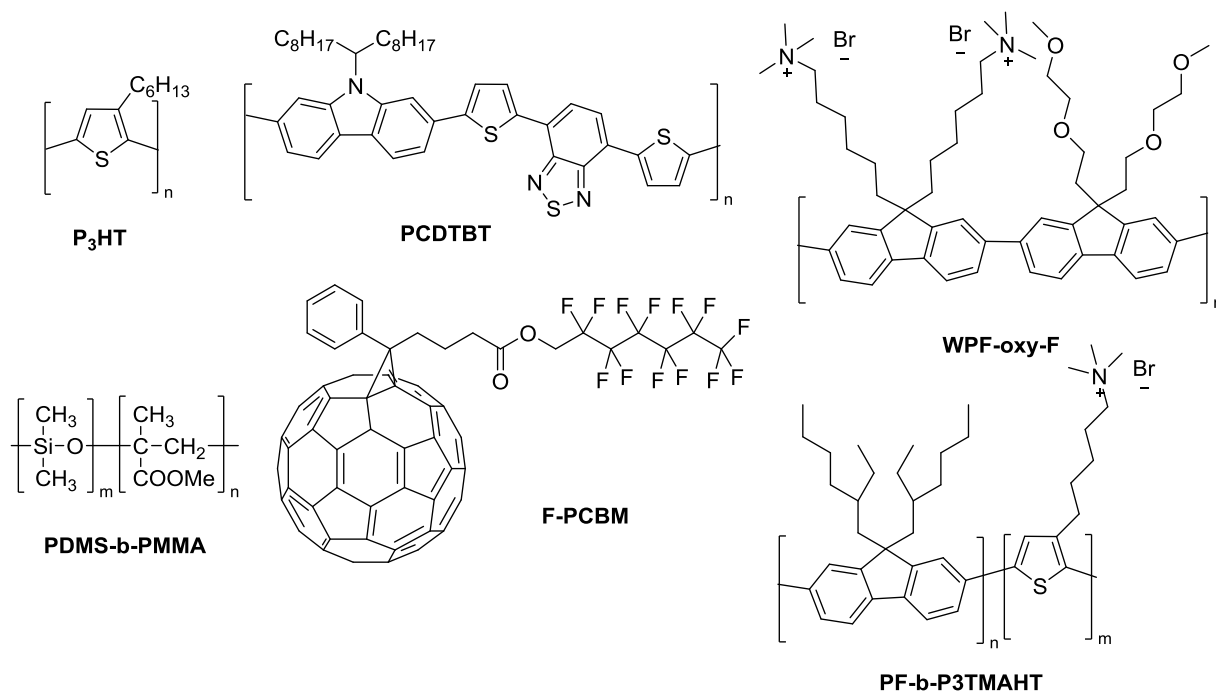


Рис. 13. Структуры донорных полимерных компонентов и соединения, используемые в качестве буферных катодных слоев.

В качестве донорных компонентов были взяты хорошо изученные полимеры – P3HT и PCDTBT (Рис. 13). Соединения, используемые в качестве катодных буферных слоев

можно разделить на три группы: неорганические оксиды и карбонаты (ZnO , TiO_x , Cs_2CO_3), органические блок-сополимеры (PDMS-b-PMMA, WPF-оxy-F, PF-b-P3ТМАНТ) и фуллереновое производное F-PCBM.

Из полученных данных можно заключить, что в случае использования неорганических буферных слоев, особенно оксидных, в фотоэлементах наблюдается существенный рост $J_{кз}$ по сравнению как с органическими производными, так и с фотоэлементом, изготовленным без нанесения буферного слоя. Стоит отметить, что FF в данных случаях оказываются немного ниже, что объясняется более низкой совместимостью неорганических оксидов с активным слоем в сравнении с органическими производными. Для фотоэлементов с активным слоем PCDTBT: PC₇₁BM в случае использования буферного слоя PF-b-P3ТМАНТ наблюдается небольшое увеличение $J_{кз}$ с 9,7 мА/см² (в случае контрольного фотоэлемента без буферного слоя) до 10,7 мА/см², что связано с уменьшением значения R_n с 3,5 до 3,0 Ом, соответственно, за счет лучшей согласованности интерфейса металл-активный слой. Тот же эффект прослеживается и в случае фотоэлементов с буферным слоем из TiO_x .

1.4.4 Оптимизация ОФЭ за счет подбора более эффективного акцепторного компонента

Как уже обсуждалось выше в Разделе 1.3, еще одним способом повысить напряжение холостого хода фотоэлемента можно путем повышения уровня НСМО акцептора. Этого можно добиться химической модификацией соответствующих производных фуллеренов, либо синтезом других как органических, так и неорганических полупроводников n-типа. Так, большое количество работ посвящено синтезу различных модифицированных фуллереновых производных [50-53]. Наиболее эффективными акцепторными компонентами для органической фотовольтаики являются на сегодняшний день производные фуллерена C₆₀ и C₇₀ - [6,6]-фенил-C₆₁-масляной кислоты (PC₆₁BM) и [6,6]-фенил-C₇₁-масляной кислоты (PC₇₁BM) (Рис. 14).

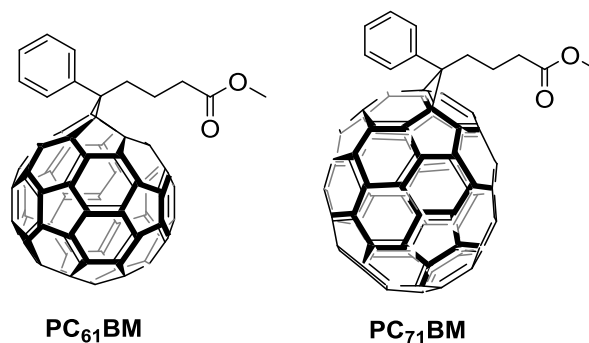


Рис. 14. Структуры двух наиболее распространенных в фотовольтаике фуллереновых производных PC₆₁BM и PC₇₁BM.

Оба фуллереновых производных активно поглощают свет от 200 до 400 нм, однако, по сравнению с PC₆₁BM, край спектра поглощения PC₇₁BM больше смещен в видимую область (Рис. 15а), что, очевидно, должно приводить к росту $J_{кз}$ фотоэлементов на основе последнего.

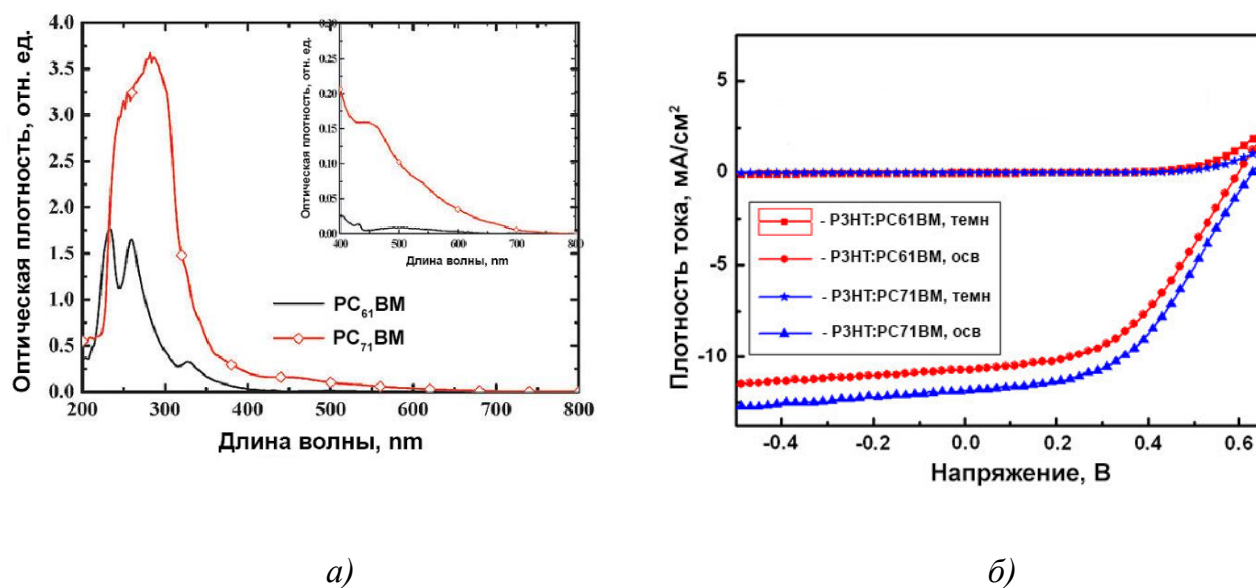


Рис. 15. Сравнение спектров поглощения PC₆₁BM и PC₇₁BM (а) и ВАХ фотоэлементов с активным слоем PЗНТ: PC₆₁BM и PЗНТ: PC₇₁BM (б) [54]

Действительно, измерения фотоэлементов с активным слоем PЗНТ: PC₇₁BM показали лучшие фотовольтаические характеристики по сравнению с аналогичными фотоэлементами с активным слоем PЗНТ: PC₆₁BM (Рис. 15б).

Рост $J_{кз}$ с 10,68 мА/см² до 11,85 мА/см² (Таблица 7) при практически неизменных значениях $V_{хх}$ и FF указывает на увеличение поглощения света в случае фотоэлементов с активным слоем PЗНТ: PC₇₁BM [54].

Таблица 7. фотовольтаические характеристики фотоэлементов с активным слоем РЗНТ: PC₆₁BM и РЗНТ: PC₇₁BM [54].

Активный слой	J _{кз} [мА/см ²]	V _{хх} [В]	FF	КПД [%]
РЗНТ: PC ₆₁ BM	10,68	0,59	0,48	3,02
РЗНТ: PC ₇₁ BM	11,85	0,62	0,48	3,52

Недостатками PC₆₁BM и PC₇₁BM являются их достаточно низкая растворимость в органических растворителях и высокая стоимость – особенно последнего. Для улучшения как фотовольтаических параметров, так и растворимости, а также повышения коммерческой доступности постоянно синтезируются другие растворимые производные фуллерена C₆₀ и C₇₀ (Рис. 16).

Таблица 8. Фотовольтаические характеристики фотоэлементов с активными слоями на основе РЗНТ и различных растворимых фуллереновых производных.

донор:акцептор (соотношение)	J _{кз} [мА/см ²]	V _{хх} [В]	FF	КПД [%]	Ссылка
РЗНТ/PC ₆₀ BM = 1:0,8	10,9	0,62	0,62	4,18	[55]
РЗНТ/bisThC ₆₀ BM = 1:1,2	5,91	0,72	0,41	1,73	[55]
РЗНТ/triThC ₆₀ BM = 1:1,4	1,88	0,64	0,28	0,34	[55]
РЗНТ/bisPC ₆₀ BM = 1:1,2	9,14	0,72	0,68	4,5	[56]
РЗНТ/bisPC ₇₀ BM = 1:1,2	7,03	0,75	0,62	2,3	[56]
РЗНТ/IC ₆₀ MA = 1:1	9,66	0,63	0,64	3,89	[57]
РЗНТ/IC ₆₀ BA = 1:1	9,67	0,84	0,67	5,44	[57]
РЗНТ/IC ₇₀ BA = 1:1	9,73	0,84	0,69	5,64	[58]

В Таблице 8 представлены данные фотовольтаических измерений фотоэлементов на основе РЗНТ и различных фуллереновых производных. Из полученных данных стоит сравнить фотоэлементы с фуллереновыми производными PC₆₁BM, bisThC₆₁BM и triThC₆₁BM. Для фотоэлементов на основе этих акцепторных компонентов наблюдается последовательное падение как КПД (4,18 – 1,73 – 0,34%), так и J_{кз} (10,9 – 5,91 – 1,88 мА/см²), что связано с более низким поглощением bisThC₆₁BM и triThC₆₁BM производных относительно PC₆₁BM.

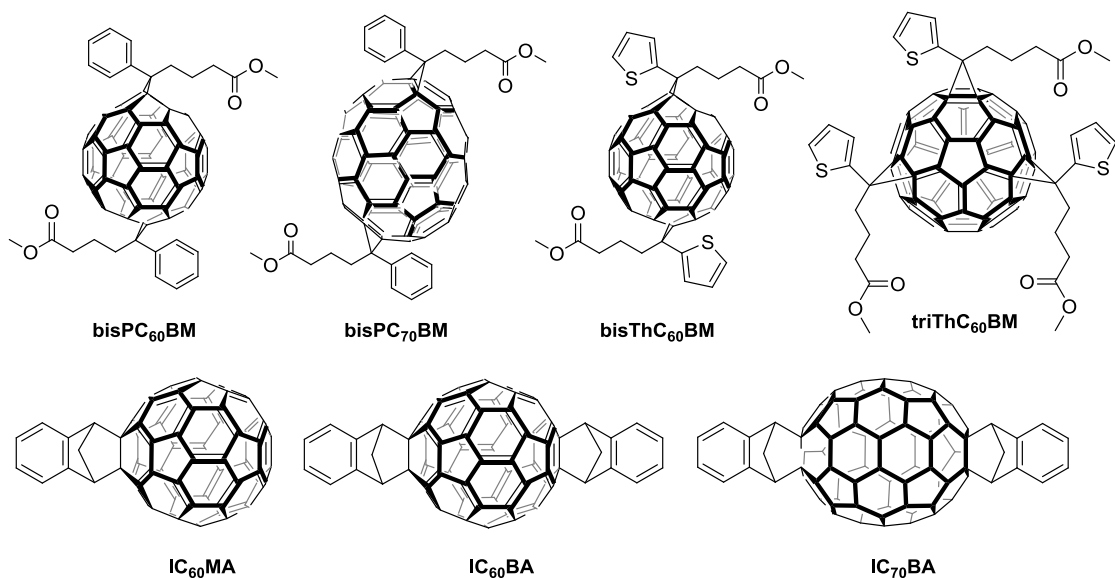


Рис. 16. Различные производные фуллеренов C₆₀ и C₇₀, используемые в качестве акцепторных компонентов в фотовольтаике.

Так же показательно, что в случае фотоэлементов с акцепторным производным PЗНТ/IC₆₁BA наблюдается значительный рост $V_{xx} = 0,84$ В в сравнении с ячейками на основе PЗНТ/IC₆₁MA = 1:1, для которых $V_{xx} = 0,63$ В. Очевидно, что это связано с более высоколежащим уровнем НСМО, который для IC₆₁BA равен -3,74 эВ в сравнении с IC₆₁MA, для которого $E_{НСМО} = -3,86$ эВ [57, 58].

Параллельно с получением различных производных C₆₀ и C₇₀, ведутся активные исследования других акцепторных материалов, которые могут стать перспективной заменой дорогостоящих фуллереновых производных. К таким соединениям относятся наноразмерные неорганические оксиды и халькогениды: ZnO, CdSe и другие [59, 60]. Кроме того, активно развивается направление бесфуллереновых акцепторов – органических соединений с проводимостью n-типа [61]. Примерами соединений такого рода являются полиароматические аннелированные структуры с сильными электронакцепторными группами (-F, -CF₃, -CN, -NO₂). Стоит отметить производные бензокоронена (HBC-PhC12) и перилендиимида (PDIPI) (рис. 17), достоинством которых является образование упорядоченных дискотических мезофаз, что сильно сказывается на улучшении подвижности зарядов. Фотоэлементы, на основе которых показали КПД около 2% [62]. Заслуживают упоминания производные субфталоцианин хлорида (SubPC и SubNC), тандемные фотоэлементы на основе которых недавно показали КПД более 8% [63].

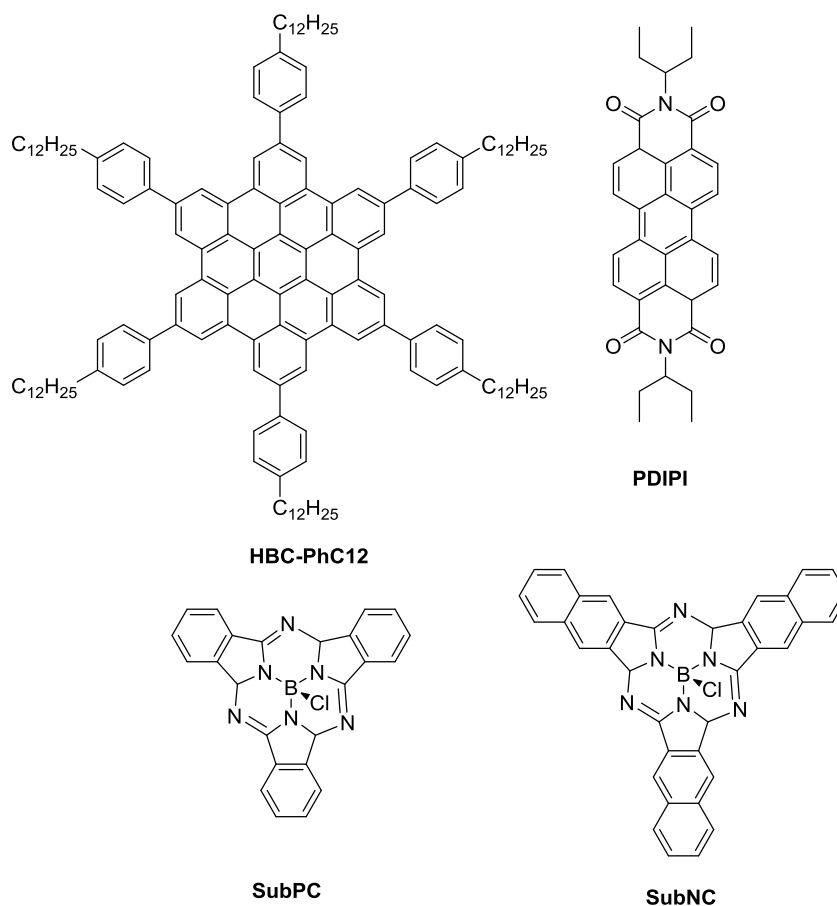


Рис. 17. Структуры производных бензокоронена (HBC-PhC12), перилендиимида (PDIPI) и субфталоцианин хлорида (SubPC и SubNC)

Последние публикации в этой области показывают, что бесфуллереновые производные являются перспективными акцепторными компонентами для органической фотовольтаики, становясь все ближе по своим характеристикам к фуллереновым производным - PC₆₁BM и PC₇₁BM. Например, фотовольтаические ячейки на основе дитиенобензодитиофеновых полимеров с использованием полиароматических спиральных периленовых акцепторов n-типа (hPDI3 и hPDI4) (Рис. 18) продемонстрировали КПД в 8,3%, что стало рекордом для бесфуллереновых ячеек с объемным гетеропереходом [64]. Фотоэлементы с активным слоем на основе донорного полимера РТВ7-Th с полициклическим акцепторным соединением индаценодитиофен[3,2-b]тиофена (ITIC) (Рис. 19) показали значения КПД более 6,6% [65].

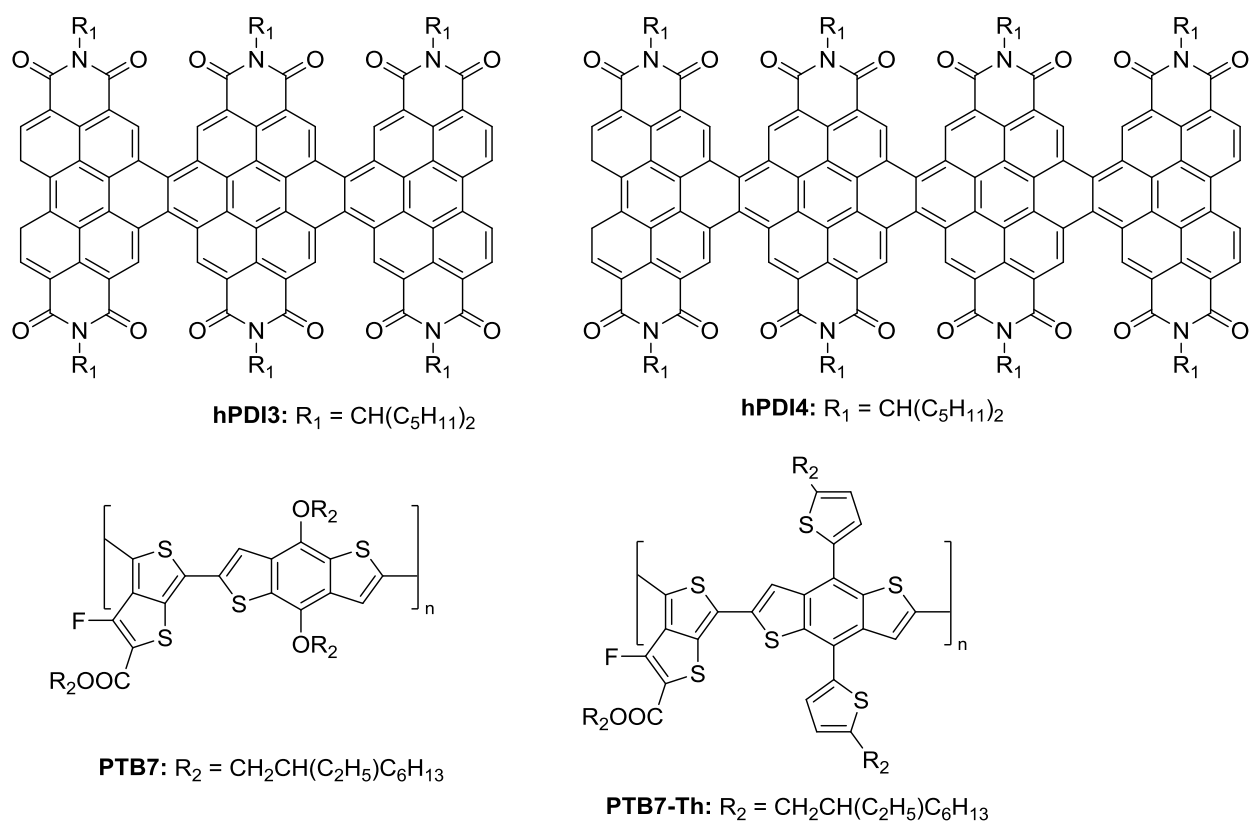


Рис. 18. Структуры периленовых производных (hPDI3 и hPDI4) и дитиенобензодитиофеновые полимеры (PTB7 и PTB7-Th) [64]

Контрольные фотоэлементы с фуллереновым акцепторным компонентом в тех же условиях показали лучшие результаты с КПД = 7,5% в случае PC₇₁BM, однако в случае PC₆₁BM, КПД фотоэлементов составил 6,0%. Для фотоэлементов с активным слоем из донорного сополимера PBDD4T-2F (Рис. 19) с тем же акцепторным соединением ITIC получены КПД более 8 %, в то время как те же фотоэлементы с PC₇₁BM показали лишь немного лучшие результаты с КПД 8,7% [66]. Интересно отметить, что фотоэлементы на основе тиенотиофен-бензодитиофенового сополимера PBDTTT-E-T с акцепторным индаценодитиофеновым производным IEIC показали среднее КПД 4,7%, в то время как для аналогичных фотоэлементов с IEICO, отличающимся от аналога только наличием атома кислорода в заместителе тиофенового кольца, удалось повысить КПД до 8,3% [67]. Причиной такого увеличения эффективности стало закономерное уменьшение ширины запрещенной зоны E_g = 1,34 эВ для IEICO, что на 0,16 эВ меньше, чем у IEIC, измеренные для тонких пленок акцепторов. В соответствующих фотоэлементах такая разница E_g привела к значительному увеличению EQE в случае фотоэлементов на основе IEICO.

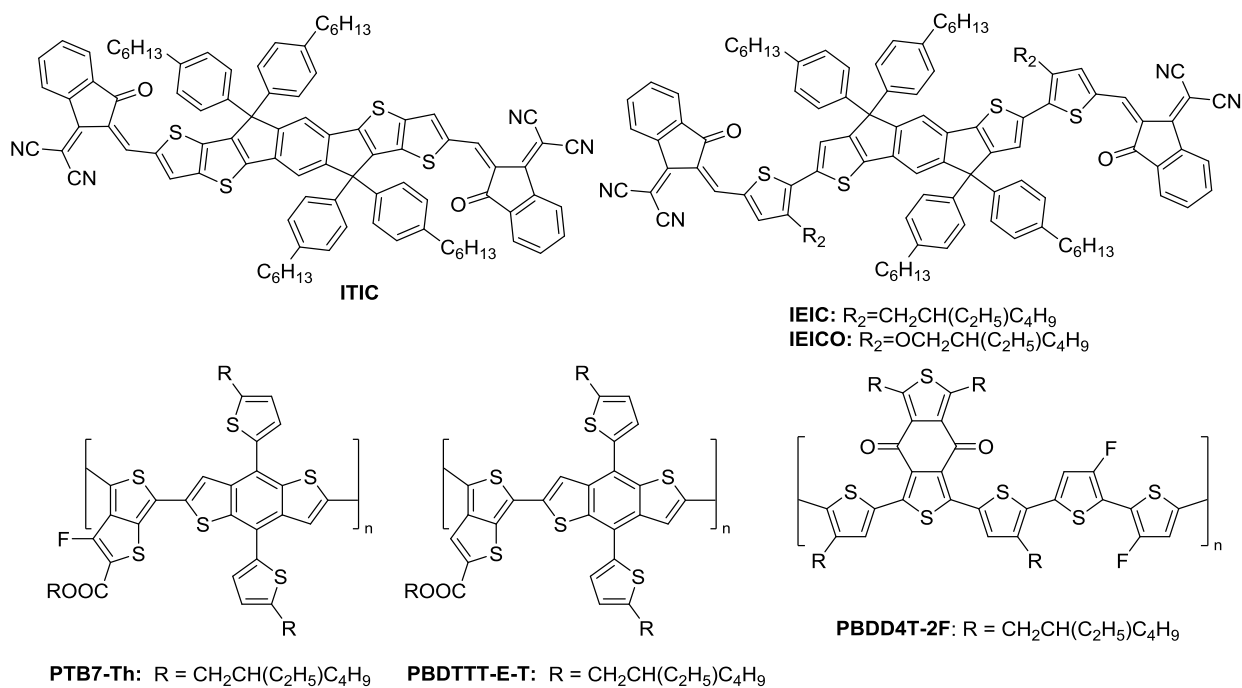


Рис. 19. Акцепторные производные на основе индаценодиофена и донорные сополимеры на основе тиенотиофен-бензодитиофена

На основании данных последних приведенных публикаций в области разработки бесфуллереновых акцепторных соединений, можно с уверенностью сказать, что органические фотоэлементы на их основе по своим параметрам уже не уступают их аналогам с фуллереновыми производными. Учитывая их лучшую растворимость по сравнению с фуллереновыми соединениями, и, возможно, меньшую стоимость, данные материалы имеют большие перспективы для использования в эффективных фотоэлементах следующего поколения.

1.5 Дизайн эффективных донорных полимеров

В Разделе 1.3 обсуждалось, что эффективность работы фотоэлемента описывается тремя параметрами: V_{xx} , $I_{\text{кз}}$ и FF. В Разделе 1.4.2 разбирались пути увеличения фактора заполнения FF путем различных оптимизаций фотоэлемента в процессе его изготовления: разные варианты отжига, использования оптимальных акцепторных компонентов и буферных слоев, растворителей, используемых для смешения компонентов активного слоя и добавок к ним. В данном разделе будут рассмотрены основные принципы улучшения фотовольтаических свойств донорных полимерных компонентов и факторы, влияющие на эффективность их использования в фотоэлементах.

Одним из основных принципов разработки эффективных донорных полимеров для органической фотовольтаики является подбор оптимальных уровней энергий ВЗМО и НСМО, так как их абсолютное значение и относительное расположение этих граничных орбиталей для пары донор-акцептор определяет фундаментальные характеристики активного слоя фотоэлемента: E_g и V_{xx} . Рассмотрим более подробно стратегию выбора граничных энергетических уровней донорного полимера. Для фотоэлемента, состоящего из донорного и акцепторного компонентов напряжение холостого хода всегда меньше разницы $V_{xx} < E_d(\text{ВЗМО}) - E_A(\text{НСМО})$ (рис. 20а).

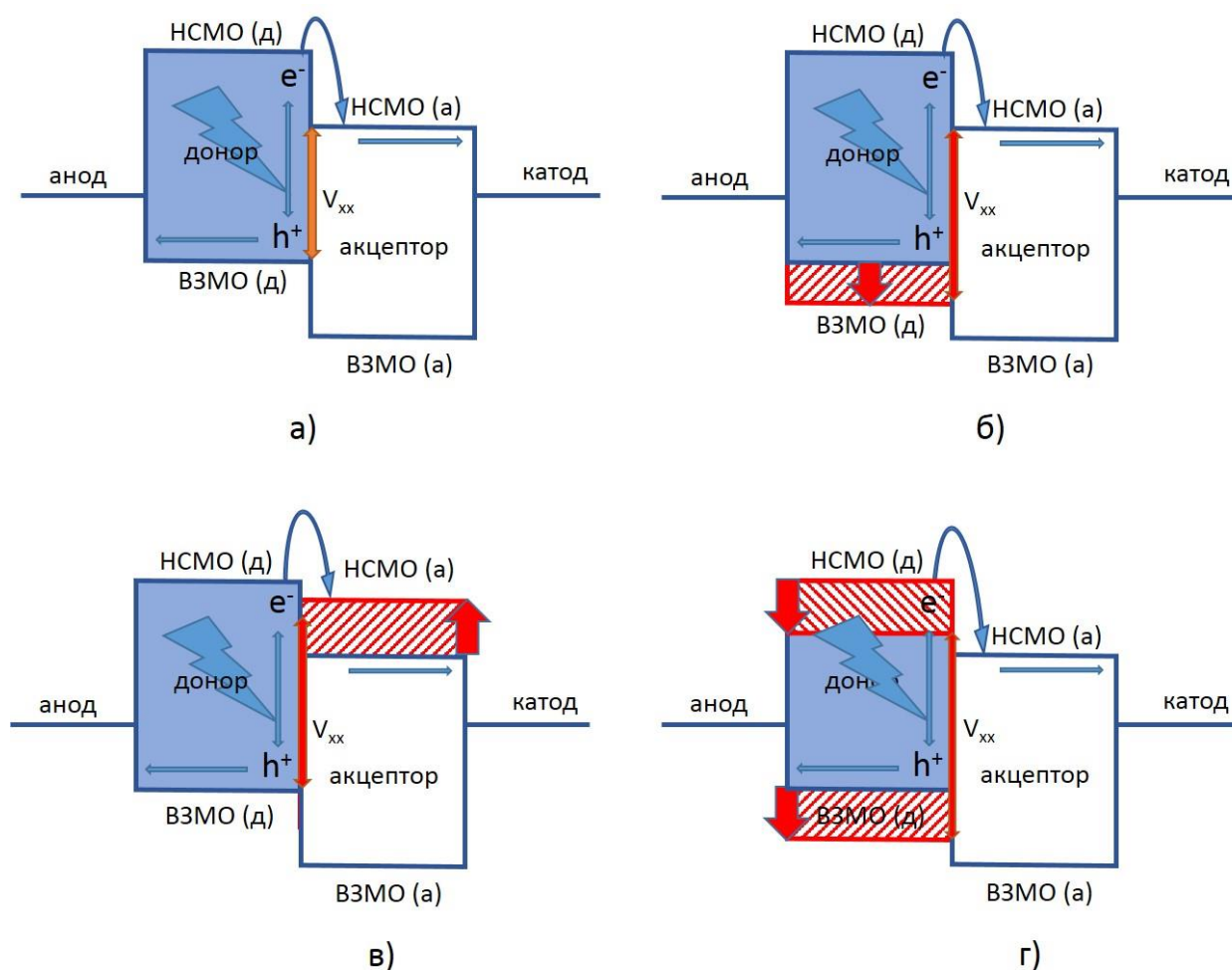


Рис. 20. Стратегия изменения энергетических уровней пары донор-акцептор активного слоя фотоэлемента.

Из этого следует, что для увеличения V_{xx} необходимо подобрать энергетические уровни донора и акцептора так, чтобы разница $E_d(\text{ВЗМО}) - E_A(\text{НСМО})$ была максимальна. Однако надо иметь в виду, что энергия $E_d(\text{НСМО}) - E_A(\text{НСМО})$, необходимая для эффективной диссоциации экситона равна 0,3-0,4 эВ. Логично предположить, что для

повышения $V_{\text{хх}}$ можно понизить ВЗМО донора (рис. 20б), либо повысить НСМО акцептора (рис. 20в). Однако, понижение энергии ВЗМО(д) при неизменной НСМО(д) приведет к увеличению ширины запрещенной зоны (так как $E_g \sim E_{\text{д}}(\text{ВЗМО}) - E_{\text{д}}(\text{НСМО})$), что приведет в свою очередь к сужению спектра поглощения донорного компонента, и тем самым, к падению КПД. Следовательно, чтобы E_g осталась неизменной, необходимо одновременно понизить и ВЗМО(д), и НСМО(д) (рис. 20г). Таким образом, принимая во внимания значение НСМО(а) $\sim -4,2$ эВ и вычитая из этой величины разницу энергий, необходимую для диссоциации экситона и равную $0,3$ эВ, получаем, что энергия НСМО(д) должна быть равна $-3,9$ эВ. Экспериментально, на основании более 200 литературных данных, было показано, что полимеры с шириной запрещенной зоны около $E_g = 1,3$ эВ наиболее эффективно поглощают солнечный свет в видимом спектре, тем самым создавая максимальные значения $J_{\text{кз}}$ в соответствующих фотоэлементах (Рис. 21). Согласно авторам обзора [68], наиболее эффективно поглощают свет в видимой области спектра полимеры с $E_g = 1,5$ эВ.

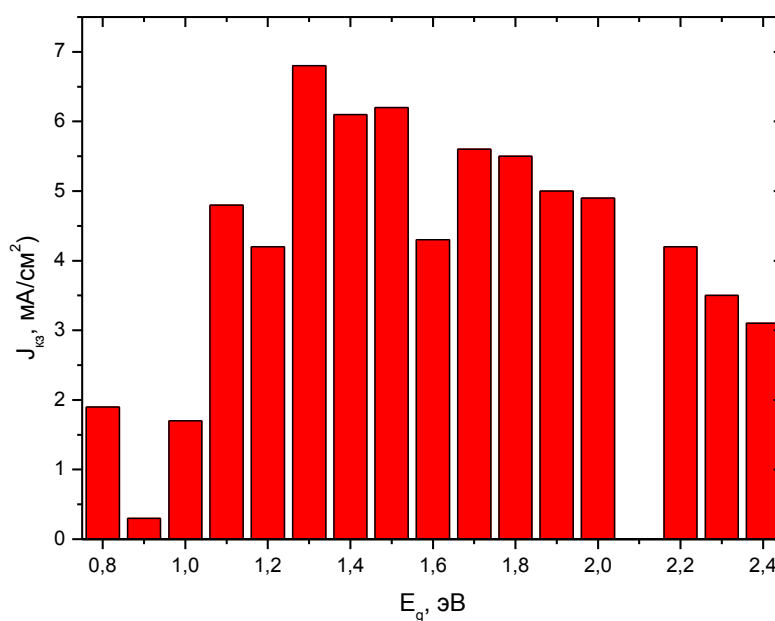


Рис. 21. Зависимость значения плотности тока короткого замыкания ($J_{\text{кз}}$) фотоэлементов в зависимости от ширины (E_g) запрещенной зоны используемого донорного полимера [68].

Следовательно, зная оптимальное положение НСМО(д) = $-3,9$ эВ и значение $E_g = 1,5$ эВ для донорного полимера, можно рассчитать энергию ВЗМО(д), которая будет равна $-5,4$ эВ.

На основании приведенных рассуждений была разработана теория «слабый донор-сильный акцептор» [69]. Ее суть заключается в возможности «тонко подстраивать» энергию граничных орбиталей полимера путем чередования в его цепи донорных и акцепторных блоков. Таким образом, «слабые» донорные блоки отвечают за низкий уровень ВЗМО полимера, а «сильный» акцепторный блок обеспечивает узкую ширину запрещенной зоны за счет внутримолекулярного переноса заряда.

Электроотрицательность донорных и акцепторных блоков в сополимере может быть легко изменена путем использования соответствующих донорных и акцепторных гетероциклических соединений или за счет введения электрондонорных или электронакцепторных групп в структуру звеньев. В этом случае электроотрицательность обусловлена силой индуктивного (I) или мезомерного эффекта (M).

Для использования рассмотренного выше подхода, по мнению автора данной работы, необходимо сделать замечание о том, что в зависимости от литературного источника, значения $E_A(\text{НСМО})$ для фуллереновых акцепторных производных PC_{61}BM и PC_{71}BM различаются на величину порядка $\sim 0,5$ эВ и лежат в диапазоне от $-3,7$ до $-4,2$ эВ [70, 71]. Поэтому стоит уточнить выведенные выше характеристики «идеального» донорного полимера с учетом этих расхождений.

Вычитая из значений $E_A(\text{НСМО})$ фуллереновых производных энергию диссоциации экситона $E_{\text{дисс}} \approx 0,3$ эВ, получаем значения $E_{\text{д, опт}}(\text{НСМО})$ от $-3,4$ до $-3,9$ эВ. Чтобы получить соответствующие значения $E_{\text{д, опт}}(\text{ВЗМО})$, необходимо знать оптимальное значение E_g донорного полимера. Зная диапазон значений $E_{\text{д, опт}}(\text{НСМО}) = -3,4 \dots -3,9$ эВ и принимая оптимальное значение $E_g = 1,5$ эВ, получаем оптимальный диапазон значений $E_{\text{д, опт}}(\text{НСМО}) = -4,9 \dots -5,4$ эВ (Рис. 22).

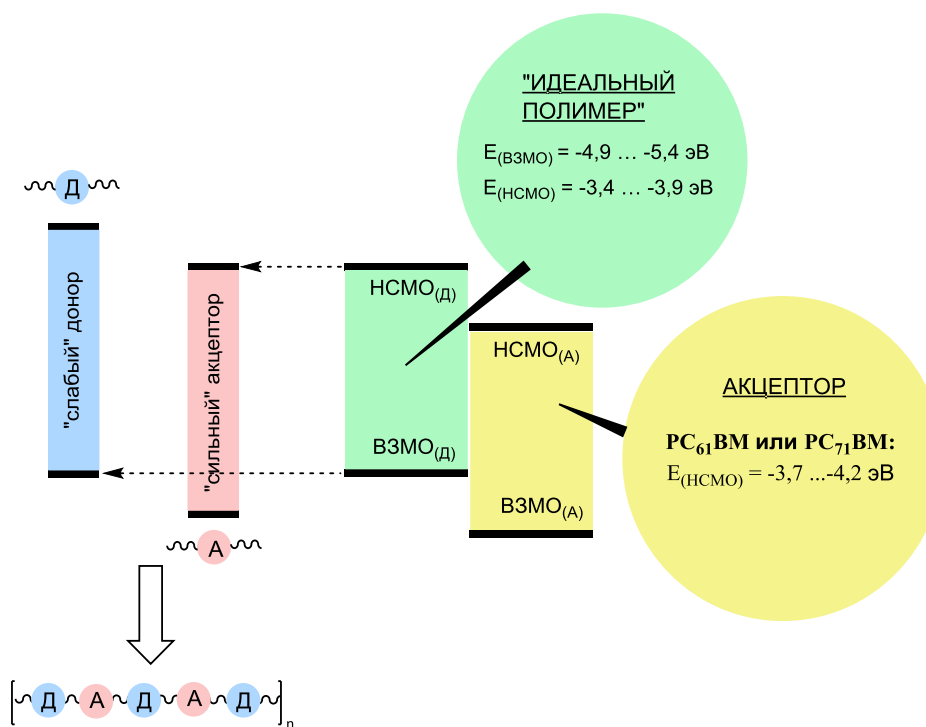


Рис. 22. Структура чередующегося донорно-акцепторного полимера согласно поправкам к теории "слабый донор - сильный акцептор"

1.5.1 Дизайн донорных блоков для чередующихся донорно-акцепторных полимеров

Одними из первых полимеров, использованных в качестве донорного компонента в органической фотовольтаике, были поли[2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилен] (МЕН-PPV) и поли[2-метокси-5-(3,7-диметилноктил)-1,4-фениленвинилен] (МДМО-PPV) (Рис. 23). Фотоэлементы ITO/ PEDOT:PSS/активный слой/Са, где активный слой представлял собой смесь полимер:PC₆₁BM = 1:4, обладали достаточно низкими значениями КПД.

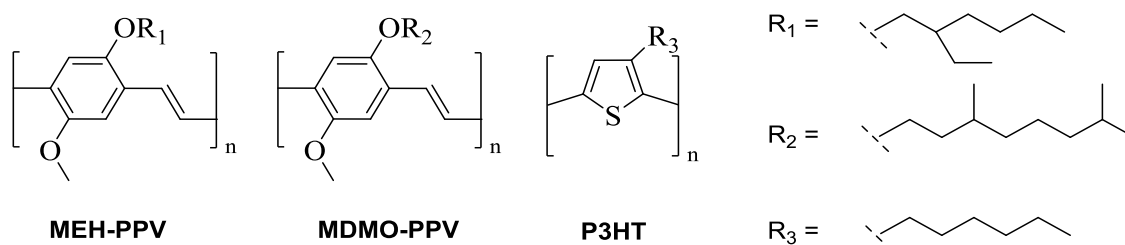


Рис. 23. Структуры МЕН-PPV, МДМО-PPV и P3HT

Таблица 9. Энергетические уровни и фотовольтаические характеристики фотоэлементов на основе.

донор:акцептор (соотношение)	$E_{(ВЗМО)}$, [эВ]	$E_{(НСМО)}$, [эВ]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	V_{xx} [В]	FF	КПД [%]	ссылка
MDMO-PPV:PC ₆₀ BM = 1:4	-5,4	-3,2	5,25	0,82	0,61	3,3	[72]
МЕН-PPV:PC ₆₀ BM = 1:4	-5,3	-3,0	2,01	0,80	0,25	1,5	[73]
РЗНТ:PC ₆₀ BM = 1:0,8	-5,0	-3,1	9,5	0,63	0,63	5,0	[74]

Как можно видеть из данных фотовольтаических измерений (Таблица 9), $J_{кз}$ для ячеек обоих типов оказалось достаточно низким. Данный факт в этом случае объясняется более коротковолновым краем спектра поглощения донорного компонента, который в случае МЕН-PPV и MDMO-PPV находится около 550 нм, что соответствует $E_g \approx 2,3$ эВ. При сравнении с фотоэлементами на основе активного слоя РЗНТ:PC₆₀BM = 1:0,8 видно, что $J_{кз}$ в последнем случае существенно увеличился, что, очевидно, связано с большей шириной спектра поглощения РЗНТ, край которого лежит около 670 нм.

Дальнейшее развитие архитектуры донорных полимеров было основано на том, что увеличение планаризации звеньев полимерной цепи ведет к снижению ширины запрещенной зоны полимера. Данный факт необходимо рассмотреть более подробно. Как известно, для сопряженных молекул существует резонансное равновесие, приводящее к делокализации кратных связей (Рис. 24).

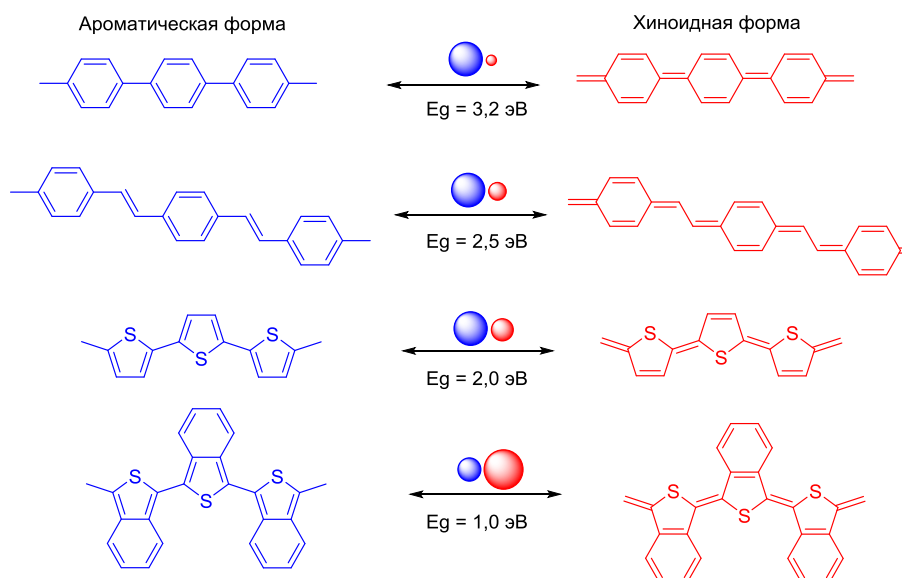


Рис. 24. Резонансное равновесие между ароматическими и хиноидными формами для разных сопряженных полимеров [75].

В сравнении с ароматической формой, хиноидная менее устойчива и характеризуется меньшей запрещенной зоной, так как для разрушения ароматической формы необходимо затратить дополнительную энергию. Вклад хиноидной структуры цепи можно оценить по средней длине связи между полимерными звеньями, которая зависит от разницы в длине связей С-С в случае ароматической и хиноидной форм. За счет образования двойных связей, расстояние между сопряженными звеньями в хиноидной форме уменьшается. Кроме того, увеличение вклада хиноидной формы ведет к снижению разницы между энергетическими уровнями ВЗМО и НСМО полимера. Из этого следует, что чем легче образуется хиноидная резонансная структура, тем меньшей запрещенной зоной будет обладать полимер [75].

В качестве примера рассмотрим резонансные структуры чередующихся донорно-акцепторных сополимеров с донорным бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофеновым (BDT) блоком, и с акцепторным 1,3,2-бензотиадиазольным (BT) или тиено-пиримидиновым (TTPZ) блоками (Рис. 25).

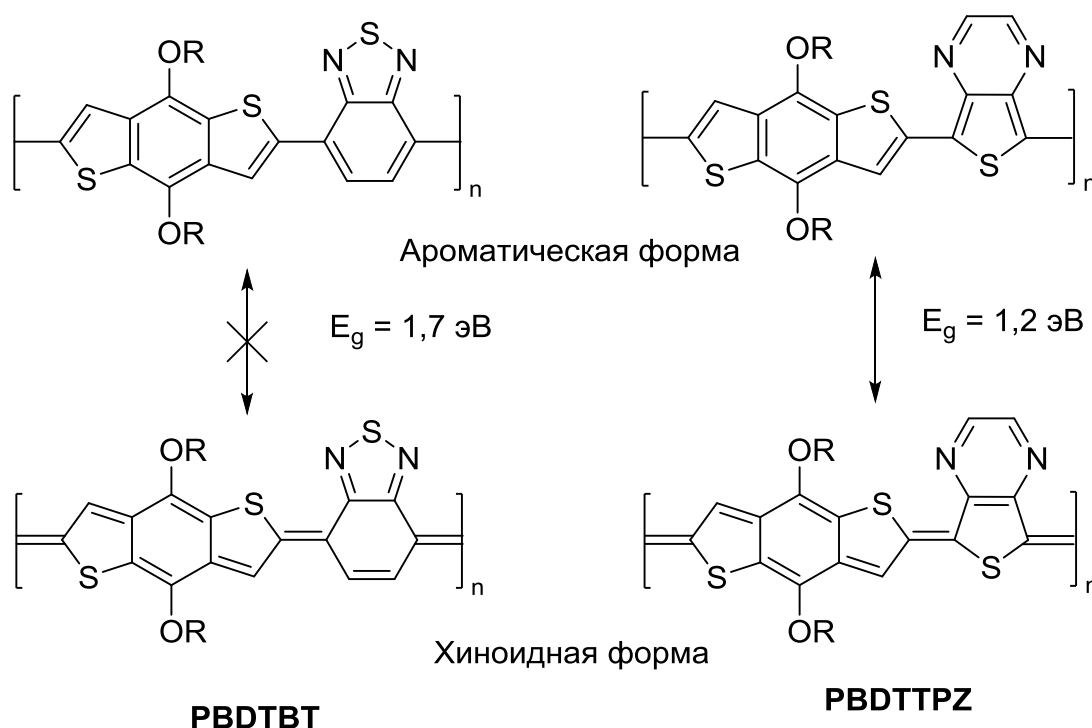


Рис. 25. Резонансные формы полимеров PBDBT и PBDTTPZ.

Хиноидная форма в случае полимера PBDTTPZ стабилизирована за счет образования планарного шестичленного пиримидинового цикла, в то время как в случае PBDBT образование шестичленного цикла в структуре бензотиадиазола затруднено, что

приводит к значительному уменьшению ширины запрещенной зоны PBDTTPZ ($E_g = 1,2$ эВ при крае спектра поглощения $\lambda_{кр} \approx 1000$ нм) по сравнению с PBDTBT, для которого $E_g = 1,7$ эВ и $\lambda_{кр} \approx 700$ нм [76].

Влияние электроотрицательности, обусловленной наличием индуктивного (I) и мезомерного эффектов (M), (Раздел 2.5) определяет выбор структур гетероциклов и групп-заместителей, используемых для дизайна полимерной цепи. Анализируя большую выборку полученных на сегодняшний день чередующихся донорно-акцепторных сополимеров, была выявлена зависимость электродонорных свойств соответствующих блоков (Рис. 26) [77]. Необходимо заметить, что данная зависимость построена на сопоставлении окислительных потенциалов соответствующих гетероциклов и величинах запрещенных зон чередующихся донорно-акцепторных сополимеров с одинаковыми акцепторными блоками. Следует иметь в виду, что существует много других факторов, которые могут сыграть решающую роль при использовании того или иного донорного фрагмента в цепи сополимера.

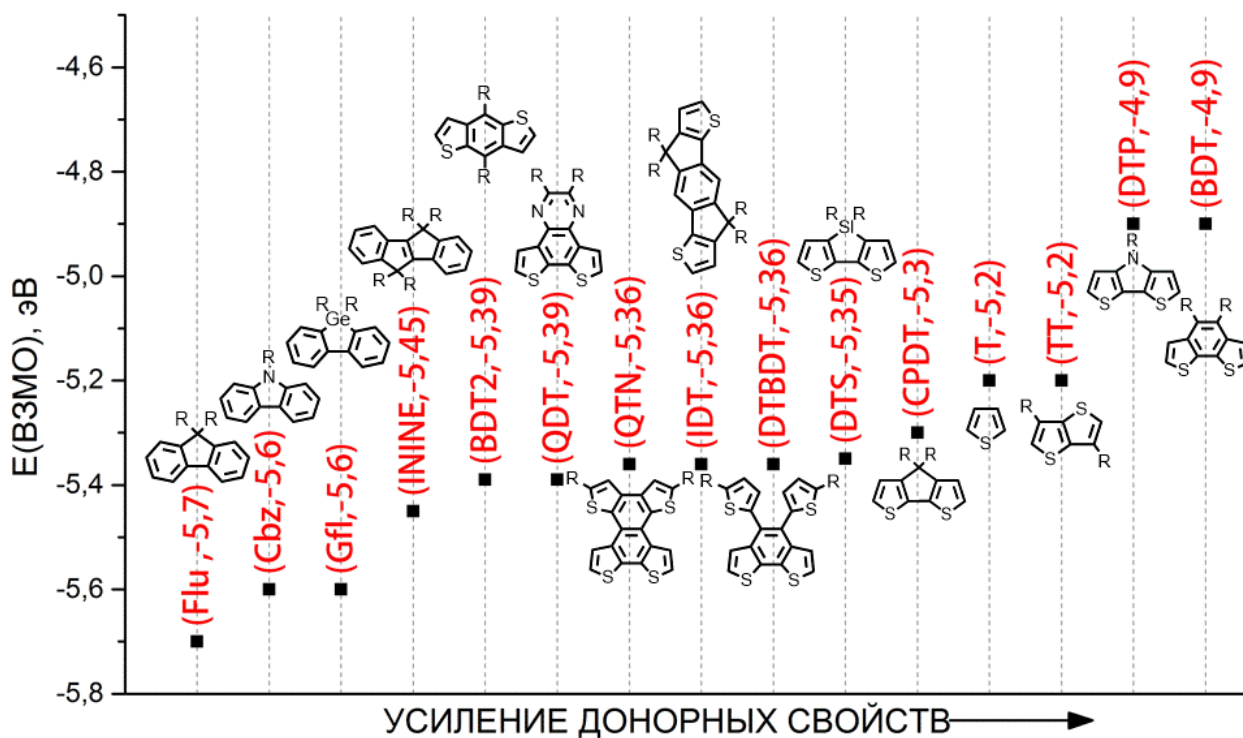


Рис. 26. Зависимость донорных свойств от структуры гетероциклов.

Среди многообразия донорных блоков, на Рис. 26 представлены наиболее востребованные для получения донорных полимеров, фотоэлементы на основе которых в настоящее время показали лучшие результаты [78]. Как можно увидеть из диаграммы,

наибольшее число составляют донорные фрагменты с $E_{ВЗМО} = -5,45 \dots -5,3$ эВ, что вполне вписывается в теорию «слабый донор – сильный акцептор», рассмотренную ранее. Далее будут разобраны более подробно фотовольтаические характеристики чередующихся донорно-акцепторных сополимеров, синтезированных с использованием наиболее типичных из приведенных донорных блоков.

Одним из наиболее электроно-донорных блоков является тиофен (Т) и его аннелированные аналоги – тиено[3,2,-b]тиофен (ТТ) и дитиено[3,2-b:2',3'-d]тиофен (ДТТ). Ранее уже многократно рассматривались фотоэлементы на основе поли(3-гексил)тиофена (РЗНТ), как одни из наиболее изученных на сегодняшний день. Кроме того, в Разделе 1.4.2 обсуждалось, что использование региорегулярного RR РЗНТ приводит к увеличению степени кристалличности полимерных цепей и тем самым позволяет добиться большей эффективности фотоэлементов.

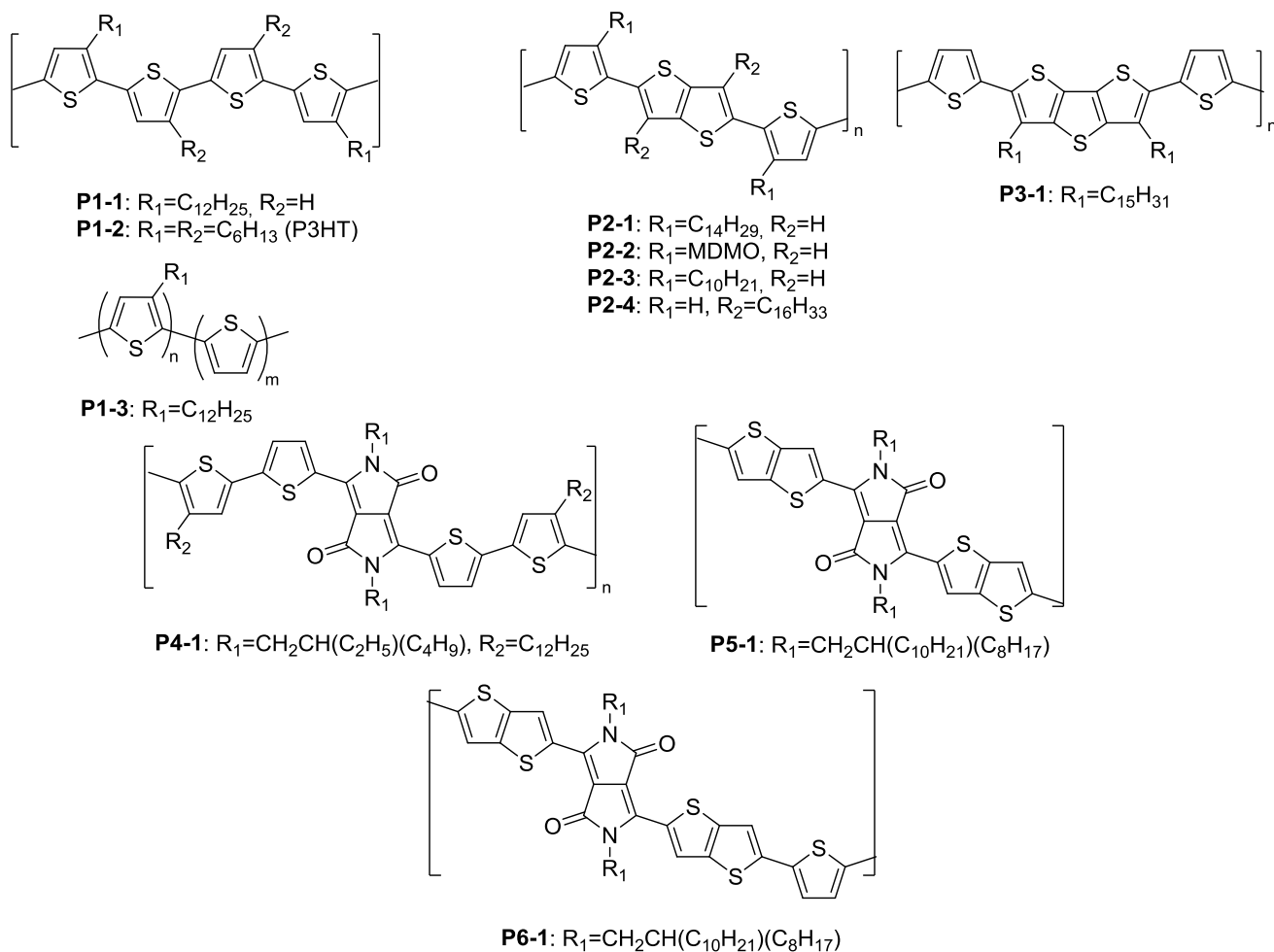


Рис. 27. Различные сопряженные полимеры на основе тиофена, тиено thiофена и дитиено thiофена.

Кроме синтеза RR РЗНТ, были предприняты и другие попытки увеличить степень кристалличности путем введения длинных алкильных заместителей в цепь политиофенов через несколько звеньев (**P1-1**, Рис. 27). Однако при сравнении с аналогичным полимером статистической структуры **P1-3** и контрольного полимера **P1-2**, представляющего собой РЗНТ, фотовольтаические характеристики фотоэлемента на основе **P1-3** оказались намного хуже (Таблица 10).

Таблица 10. Фотовольтаические характеристики фотоэлементов на основе тиофенсодержащих полимеров P1-P6.

донор:акцептор (соотношение)	$J_{кз}$ [мА/см ²]	$V_{хх}$ [В]	FF	КПД [%]	ссылка
P1-1:PC60BM = 1:3	2,78	0,59	0,33	0,54	[79]
P1-2:PC60BM = 1:1	10,0	0,63	0,67	4,25	[79]
P1-3:PC60BM = 1:3	5,77	0,68	0,47	1,84	[79]
P2-1:PC60BM = 1:4	7,02	0,53	0,61	2,25	[80]
P2-2:PC60BM = 1:4	3,94	0,57	0,50	1,14	[80]
P2-3:PC70BM = 1:4	9,37	0,52	0,48	2,31	[81]
P2-4:PC60BM = 1:1	5,47	0,58	0,56	1,79	[80]
P3-1:PC70BM = 1:3	8,60	0,64	0,58	3,21	[82]
P4-1:PC70BM = 1:2	11,3	0,61	0,58	4,0	[83]
P5-1:PC70BM = 1:2	8,9	0,57	0,59	3,0	[84]
P6-1:PC70BM = 1:2	15,0	0,58	0,61	5,4	[84]

Авторы работы [79] объясняют этот факт плохой совместимостью полимера с акцептором в случае с **P1-1**. Сополимеры **P2** на основе ТТ и **P3** на основе ДТТ были получены для повышения подвижности носителей зарядов в донорных компонентах фотоэлементов. Так, в случае сополимеров **P2**, подвижность носителей зарядов составляла $\mu \approx 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что сопоставимо с РЗНТ, а для **P3-1**, $\mu = 0,05 - 0,06 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Существенно улучшить фотовольтаические характеристики тиофенсодержащих полимеров за счет батохромного сдвига края спектров поглощения получилось введением в состав полимерной цепи сильного акцептора - 2,5-диалкилпирроло[3,4-с]пиррол-1,4-(2Н,5Н)-диона (**P4-P6**). Интересно отметить, что в случае фотоэлементов на основе **P6-1**, отличающегося от **P5-1** только наличием одного тиофенового цикла в цепи, $V_{хх}$ и FF практически не изменились, однако $J_{кз}$ возрос почти в 2 раза (Таблица 10). Края спектров поглощения в обоих случаях составляли $\lambda_{кр} \approx 900 \text{ нм}$, что не объясняет факт увеличения $J_{кз}$. Однако изучение подвижностей носителей зарядов в транзисторах на основе данных

сополимеров показало, что для **P6-1** $\mu = 1,42 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, в то время как для **P5-1** $\mu = 0,037 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Столь разные результаты объясняются увеличением степени кристалличности пленки **P6-1** за счет более оптимальной упаковки полимерных цепей в сравнении с **P5-1**, что было подтверждено методом рентгеновской дифракции.

Стоит отметить, что для олиготиофеновых соединений **O1** (Рис. 28) были достигнуты одни из лучших показателей подвижности носителей зарядов, равные 0,24, 2,3 и 1,71 $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для **O1-1**, **O1-2** и **O1-3** соответственно [85].

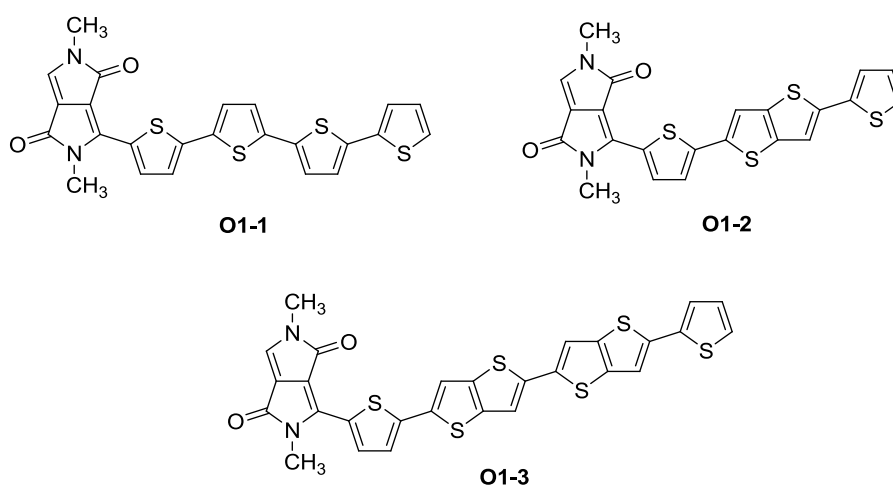


Рис. 28. Олиготиофеновые производные с высокой подвижностью носителей зарядов.

Еще одним способом уменьшить ширину запрещенной зоны тиофеновых полимеров является увеличение сопряжения между тиофеновыми кольцами путем их планаризации.

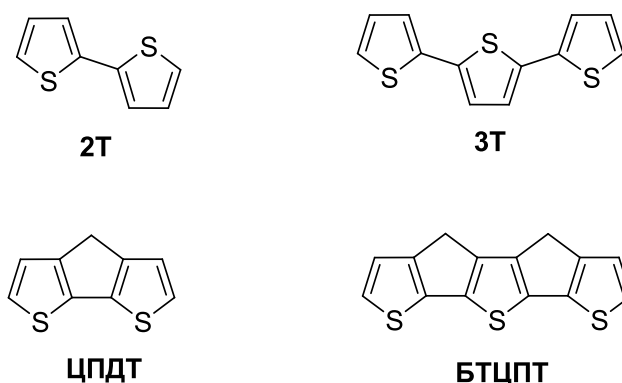


Рис. 29. Битиофен (2Т), тертиофен (3Т) и их аннелированные аналоги (ЦПДТ и БТЦПТ).

Дополнительное соединение тиофеновых колец метиленовыми мостиками в положениях 3 (Рис. 29), приводит к фиксации тиофеновых колец относительно друг

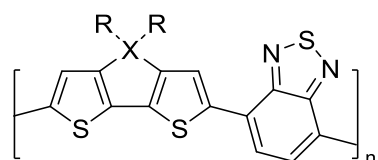
друга. Результатом такой фиксации является планаризация молекулы и, как следствие, уменьшение окислительного потенциала и сужение E_g (Таблица 11). Данные теоретических расчетов методом теории функционала плотности *B3P86* [86] показали, что при увеличении количества сопряженных тиофеновых колец, наблюдается сужение запрещенной зоны с 4,28 эВ до 3,46 эВ для 2Т и 3Т соответственно. Кроме того, из полученных данных видно, что фиксация тиофеновых колец метиленовым мостиком по 3 и 3' положениям также приводит к уменьшению ΔE_g с 4,28 эВ до 4,20 эВ для 2Т и ЦПДТ и с 3,46 эВ до 3,44 эВ для 3Т и БТЦПТ соответственно. Однако, экспериментальные данные оптической ширины запрещенной зоны $\Delta E_{g, \text{опт}}$, полученные по значениям $\lambda_{\text{кр}}$ спектров поглощения в видимой области для данных соединений показали сильное расхождение с теоретическими расчетами. Несмотря на данный факт, можно заметить, что наблюдается тенденция к уменьшению ΔE_g как в случае увеличения сопряжения, так и в случае планаризации тиофеновых колец.

Таблица 11. Данные теоретических расчетов ВЗМО, НСМО и ΔE_g для битиофена (2Т), тертиофена (3Т) и их аннелированных аналогов, а также экспериментальные данные $\lambda_{\text{кр}}$ и ΔE_g из оптической спектроскопии.

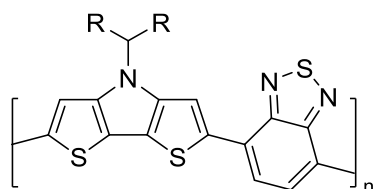
	Данные теоретических расчетов			Экспериментальные данные оптической спектроскопии		ссылка
	$E_{\text{ВЗМО}}$, [эВ]	$E_{\text{НСМО}}$, [эВ]	ΔE_g , [эВ]	$\lambda_{\text{кр}}$ [нм]	$\Delta E_{g, \text{опт}}$, [эВ]	
2Т	-6,14	-1,86	4,28	337	3,68	[87]
ЦПДТ	-5,80	-1,60	4,20	345	3,59	[88]
3Т	-5,77	-2,31	3,46	380	3,26	[89]
БТЦПТ	-5,41	-1,97	3,44	750	1,65	[89]

Для сополимеров на основе 4Н-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена (ЦПДТ) и его гетероатомных аналогов характерны более узкие запрещенные зоны $E_g = 1,3-1,7$ эВ. Наиболее изучены сополимеры на основе ЦПДТ и его аналогов с 1,3,2-бензотиадиазолом (БТ), дитиено-1,3,2-бензотиадиазолом (ДТБТ) и тиено[3,4-*c*]пиррол-4,6-дионом (ТПД). Фотовольтаические характеристики ОФЭ на основе сополимеров ЦПДТ и его аналогов с БТ (**P7**) и ТПД (**P8**) (Рис. 30) приведены в Таблице 12. Существенное влияние на фотовольтаические свойства оказывает природа боковых алкильных заместителей как в донорном, так и в акцепторном блоке. В первую очередь, это влияние обусловлено изменением степени кристалличности полимера и его упаковки в тонких пленках,

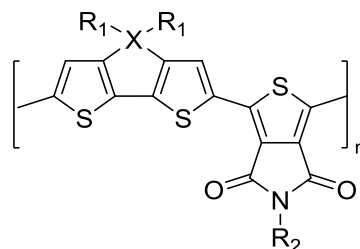
следствием чего является изменение значений FF и $J_{кз}$. Влияние природы боковой цепи весьма индивидуально для каждого типа полимера: при увеличении длины алкильного заместителя C₄-C₆-C₈ на акцепторном фрагменте ТПД в случае **P8-1** - **P8-3** наблюдается последовательный рост FF (0,35-0,57-0,59), что указывает на лучшую упаковку полимерных цепей в пленке активного слоя. Однако в случае сополимеров **P7-6** – **P7-8**, при увеличении длины алкильного заместителя C₅-C₆-C₈, падают значения $J_{кз}$, что связано с уменьшением коэффициента поглощения света в этом ряду.



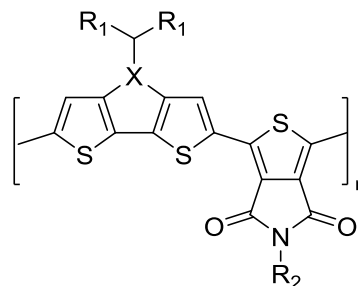
- P7-1:** X=C, R=CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉
P7-2: X=C, R=C₁₂H₂₅
P7-3: X=Si, R=CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉
P7-4: X=Si, R=C₁₂H₂₅
P7-5: X=Ge, R=CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉



- P7-6:** R=C₅H₁₁
P7-7: R=C₆H₁₃
P7-8: R=C₈H₁₇



- P8-1:** X=C, R₁=C₆H₁₃, R₂=C₄H₉
P8-2: X=C, R₁=C₆H₁₃, R₂=C₆H₁₃
P8-3: X=C, R₁=C₆H₁₃, R₂=C₈H₁₇
P8-4: X=C, R₁=C₆H₁₃, R₂=CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉
P8-5: X=C, R₁=CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉, R₂=C₈H₁₇
P8-6: X=Si, R₁=CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉, R₂=C₈H₁₇
P8-7: X=Ge, R₁=CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉, R₂=C₈H₁₇



- P8-8:** X=N, R₁=CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉, R₂=C₈H₁₇

Рис. 30. Структуры сополимеров на основе ЦПДТ и его аналогов с БТ и ТПД.

Необычным оказалась существенная разница (-5,3 и -5,12 эВ) в энергиях E_{ВЗМО} сополимеров **P7-1** и **P7-2**, отличающимися природой и длиной бокового заместителя. Такая разница E_{ВЗМО} привела к падению почти вдвое значений V_{кх} ячеек на основе **P7-2** и такому же изменению КПД. Данный факт авторы объясняют сильной агрегацией полимерных цепей как в тонких пленках, так и в разбавленных растворах полимеров, приводящей к батохромному сдвигу на 25 нм края спектра поглощения, исчезающего при нагревании пленок или раствора [91].

Еще одним фактором влияния на фотовольтаические свойства может быть наличие гетероатома в метиленовом фрагменте ЦПДТ, что обычно сказывается на изменении

значений $E_{ВЗМО}$ и, как следствие, на V_{xx} . Такая разница наблюдается для фотоэлементов на основе **P8-5 – P8-7** при изменении гетероатома C-Si-Ge. В этом ряду существенно снижается $E_{ВЗМО}$ ($-5,29 \rightarrow -5,57 \rightarrow -5,60$ эВ). Изменение $E_{ВЗМО}$, очевидно, вызвано увеличением радиуса гетероатома, так как сравнивая данный ряд с азотсодержащим аналогом **P8-8**, видно, что для него значение $E_{ВЗМО} = -5,16$ эВ минимально.

Таблица 62. Фотовольтаические характеристики фотоэлементов на основе сополимеров ЦПДТ и его аналогов с БТ и ТПД.

донор:акцептор (соотношение)	$E_{ВЗМО}$, [эВ]	E_g , [эВ]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	V_{xx} [В]	FF	КПД [%]	ссылка
P7-1:PC70BM = 1:1	-5,3	1,3	15,8	0,61	0,53	5,1	[90]
P7-2:PC70BM = 1:1	-5,12	1,25	15,5	0,37	0,48	2,7	[91]
P7-3:PC70BM = 1:1	-5,3	1,4	14,9	0,57	0,61	5,24	[92]
P7-4:PC70BM = 1:1	-5,36	1,37	17,3	0,57	0,61	5,9	[91]
P7-5:PC70BM = 1:1	-4,78	1,47	18,6	0,57	0,43	4,5	[93]
P7-6:PC60BM = 1:3	-4,81	1,43	11,9	0,54	0,44	2,80	[94]
P7-7:PC60BM = 1:3	-4,86	1,42	11,1	0,43	0,43	2,06	[94]
P7-8:PC60BM = 1:3	-4,89	1,41	6,19	0,43	0,46	1,23	[94]
P8-1:PC70BM = 1:2	-5,08	1,57	9,22	0,70	0,35	2,30	[95]
P8-2:PC70BM = 1:2	-5,12	1,59	13,2	0,75	0,57	5,70	[95]
P8-3:PC70BM = 1:2	-5,29	1,59	13,0	0,79	0,59	6,09	[95]
P8-4:PC70BM = 1:2	-5,24	1,61	12,7	0,84	0,53	5,71	[95]
P8-5:PC70BM = 1:1	-5,29	1,59	14,1	0,75	0,60	6,4	[95]
P8-6:PC70BM = 1:1	-5,57	1,73	12,2	0,88	0,68	7,3	[96]
P8-7:PC70BM = 1:1	-5,60	1,69	12,6	0,85	0,68	7,3	[97]
P8-8:PC70BM = 1:1	-5,16	1,59	4,69	0,76	0,47	1,7	[98]

Заметим, что согласно выводам, данным в Разделе 1.5, оптимальное значение $E_{ВЗМО}$ донорного полимера находится около $-4,9 \dots -5,4$ эВ. Если из данных Таблицы 12 построить зависимость КПД, % - $E_{ВЗМО}$, эВ (Рис. 31), можно убедиться, что большинство наиболее эффективных фотоэлементов (КПД= 5,0 – 6,5%) сконструированы на основе донорных сополимеров с $E_{ВЗМО} = -5,2 \dots -5,4$ эВ.

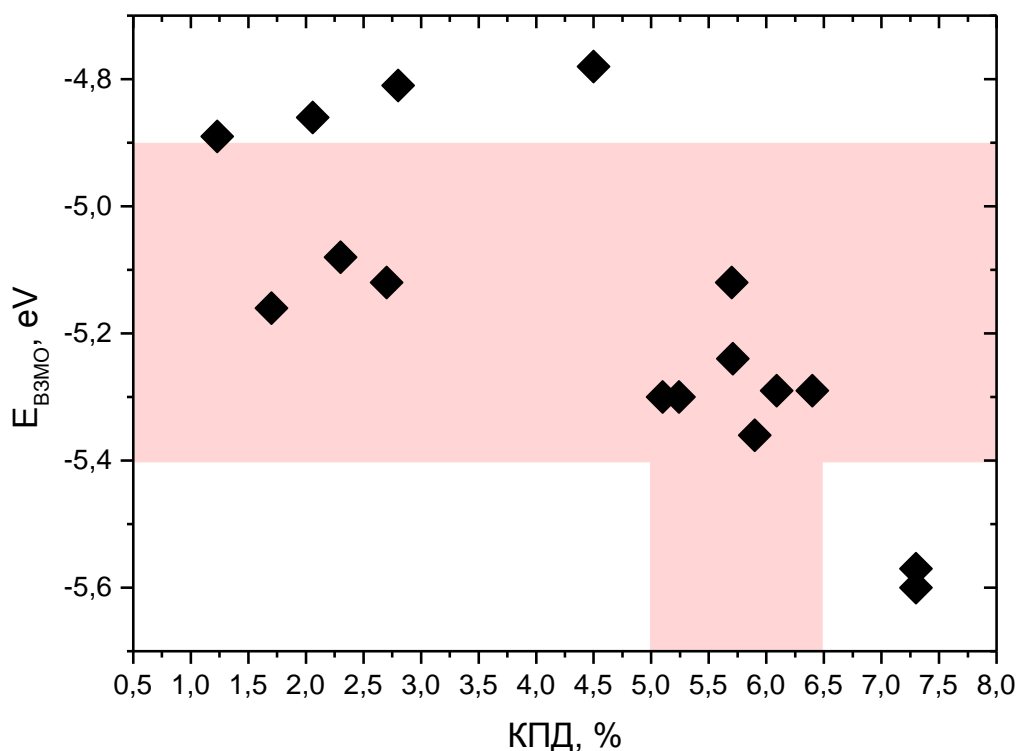


Рис. 31. Зависимость КПД, % - $E_{ВЗМО}$, эВ фотоэлементов согласно данным Таблицы 12

Одним из хорошо изученных донорных тиофенсодержащих блоков является бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен (БДТ). Стоит отметить, что первые попытки использования гомополимеров и чередующихся сополимеров на основе БДТ с различными блоками не привели к хорошим результатам. Несмотря на то, что сополимеры **P9-1** – **P9-8** (Рис. 32) обладали достаточно узкими E_g , фотоэлементы, изготовленные на их основе, обладали крайне низкими значениями, $J_{кз}$ (Таблица 13) [99]. Низкие показатели $J_{кз}$, очевидно, связаны с неоптимальным разделением зарядов в активном слое фотоэлементов. Из данных таблицы видно, что уровни НСМО сополимеров **P9-1** – **P9-8** находятся существенно выше уровня НСМО используемого акцептора PC₆₁BM. Как уже обсуждалось в Разделе 1.5, разница $E_{дисс} = E_{д(НСМО)} - E_{А(НСМО)}$, называемая энергией диссоциации экситона, должна быть около 0,3 эВ для облегчения разделения зарядов. При большей разнице $E_{д(НСМО)} - E_{А(НСМО)}$ диссоциация зарядов происходит неэффективно, что и приводит к уменьшению $J_{кз}$ и, как следствие, к уменьшению КПД фотоэлемента.

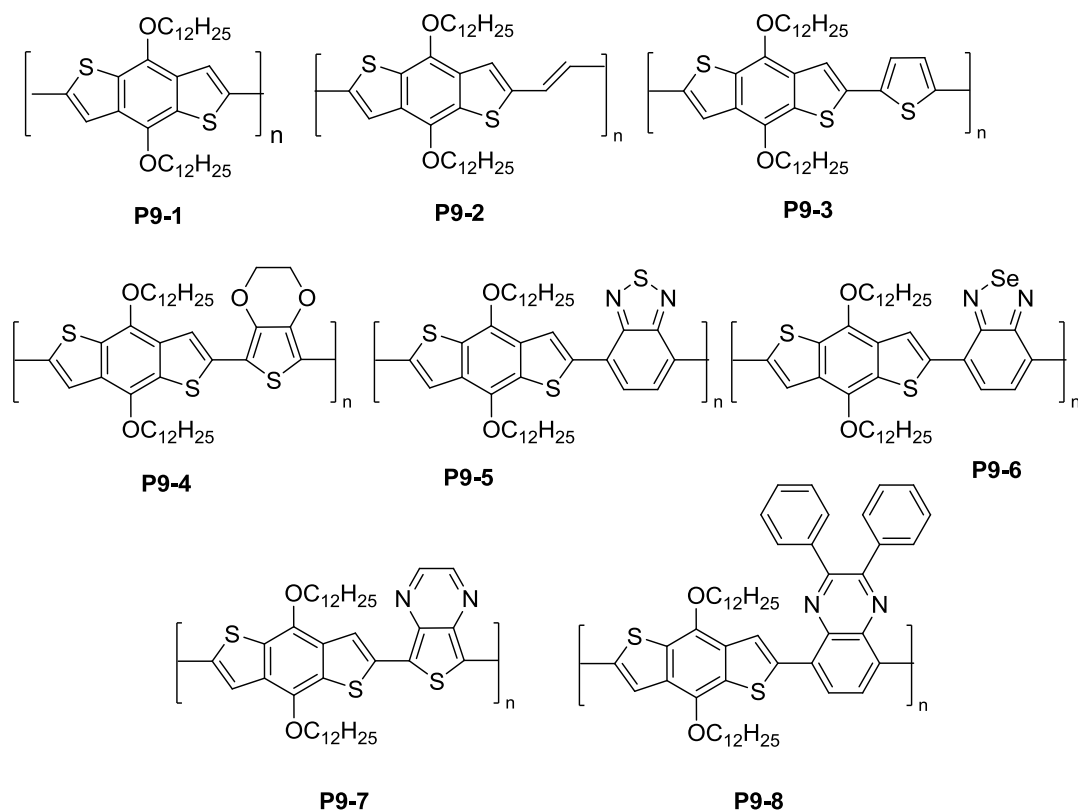


Рис. 32. Сополимеры на основе БДТ

Таблица 73. Фотовольтаические характеристики фотоэлементов на основе сополимеров БДТ [99]

донор:акцептор (соотношение)	$E_{ВЗМО}$, [эВ]	$E_{НСМО}$, [эВ]	E_g , [эВ]	$J_{КЗ}$ [мА/см ²]	V_{xx} [В]	FF	КПД [%]
P9-1:PC60BM = 1:1	-5,16	-2,67	2,49	-	-	-	-
P9-2:PC60BM = 1:1	-5,07	-2,86	2,21	1,16	0,56	0,38	0,25
P9-3:PC60BM = 1:1	-5,05	-2,69	2,36	3,78	0,75	0,56	1,60
P9-4:PC60BM = 1:1	-4,56	-2,66	1,90	2,46	0,37	0,40	0,36
P9-5:PC60BM = 1:1	-5,10	-3,19	1,91	2,97	0,68	0,44	0,90
P9-6:PC60BM = 1:1	-4,88	-3,33	1,55	1,05	0,55	0,32	0,18
P9-7:PC60BM = 1:1	-4,65	-3,46	1,19	1,41	0,22	0,35	0,11
P9-8:PC60BM = 1:1	-4,78	-3,28	1,50	1,54	0,60	0,26	0,23

Получить эффективные сополимеры на основе БДТ с $E_g < 1,7$ эВ с КПД $> 5\%$ удалось с использованием более сильных акцепторных блоков, чем в случае **P9-1 – P9-8** [100] (Рис. 33).

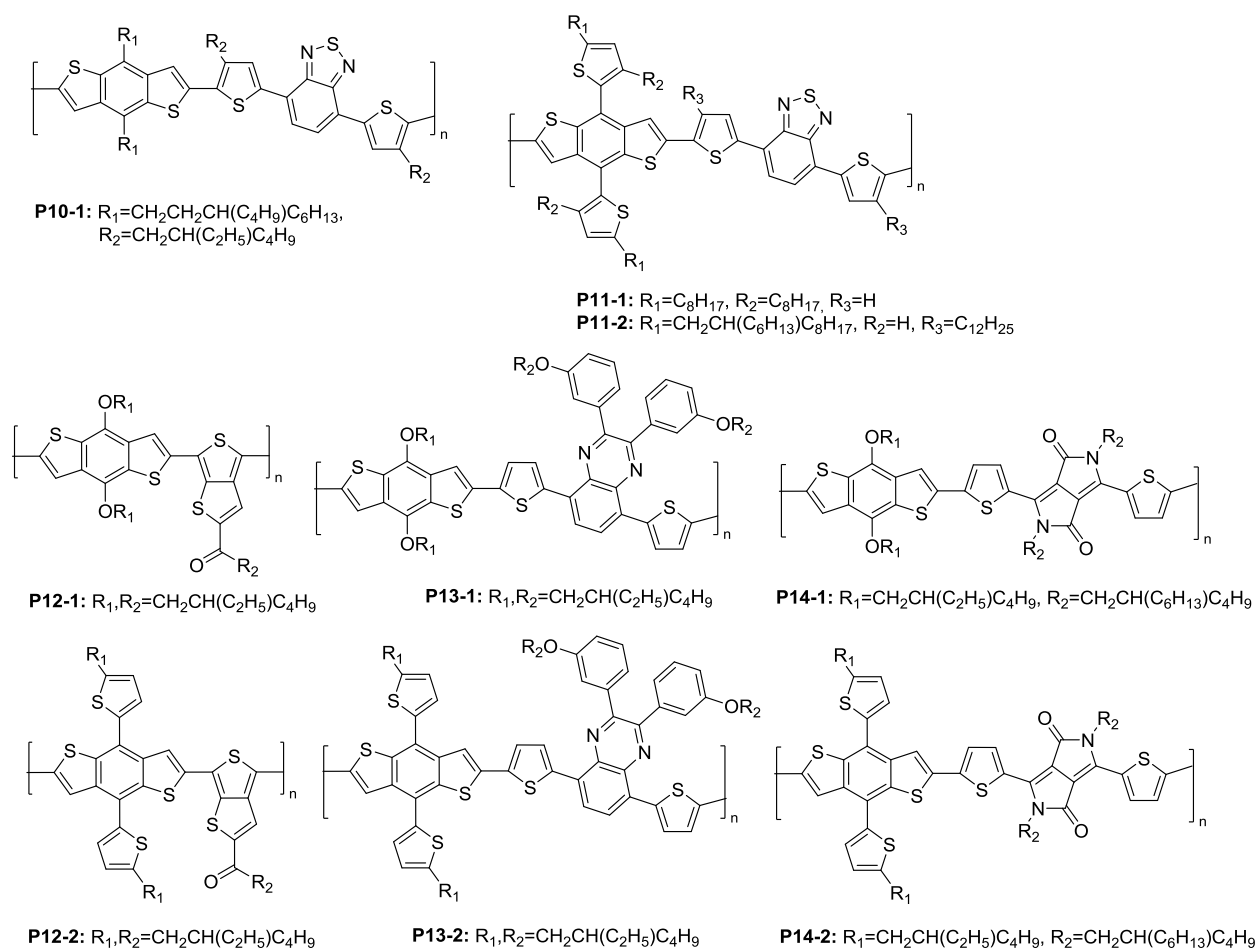


Рис.33. Сополимеры на основе БДТ с различными акцепторными блоками.

Таблица 84. Фотовольтаические характеристики фотоэлементов на основе сополимеров БДТ с различными акцепторными блоками.

донор:акцептор (соотношение)	$E_{\text{ВЗМО}}$, [эВ]	E_g , [эВ]	$J_{\text{КЗ}}$ [мА/см ²]	$V_{\text{ХХ}}$ [В]	FF	КПД [%]	Ссылка
P10-1:PC60BM = 1:1	-5,42	1,65	11,7	0,78	0,47	4,33	[101]
P11-1:PC70BM = 1:1	-5,31	1,75	10,7	0,92	0,57	5,70	[102]
P11-2:PC70BM = 1:1,2	-5,15	1,63	5,78	0,82	0,49	2,34	[103]
P12-1:PC70BM = 1:1,5	-5,07	1,60	15,51	0,70	0,59	6,43	[104]
P12-2:PC70BM = 1:1,5	-5,11	1,58	17,48	0,74	0,58	7,59	[104]
P13-1:PC70BM = 1:1,5	-5,12	1,74	7,00	0,71	0,61	3,06	[105]
P13-2:PC70BM = 1:1,5	-5,12	1,67	10,13	0,76	0,64	5,00	[105]
P14-1:PC70BM = 1:1,5	-5,29	1,45	6,50	0,69	0,63	2,83	[106]
P14-2:PC70BM = 1:1,5	-5,29	1,45	8,42	0,73	0,68	4,23	[106]

Ток короткого замыкания фотоэлементов на базе сополимеров **P10** и **P11** возрос практически на порядок при сравнении с ранее рассмотренными фотоэлементами на основе **P9-1 – P9-8** (Таблица 13). Значения $V_{\text{ХХ}}$ приблизились к 1 В, что на сегодняшний

день является отличными результатами. В данных сополимерах так же существенную роль играют факторы, определяющие морфологию полимерной пленки. Например, сравнивая параметры фотоэлементов с **P11-1** и **P11-2**, можно заметить снижение $J_{кз}$ практически в 2 раза в случае увеличения длины и разветвленности боковой цепи. Однако наиболее существенной оптимизацией молекулярного дизайна донорного блока стало введение в боковую цепь БДТ двух тиофеновых колец. Сравнивая фотовольтаические характеристики фотоэлементов на базе сополимеров БДТ с разными акцепторными блоками с дополнительными тиофеновыми кольцами и без, можно заметить сильное увеличение $J_{кз}$: с 15,51 до 17,48 мА/см² для **P12-1** и **P12-2**, с 7,00 до 10,13 мА/см² для **P13-1** и **P13-2** и 6,50 до 8,72 мА/см² для **P14-1** и **P14-2**. Объяснением увеличения тока короткого замыкания в случае полимеров с дополнительными 2-алкилтиенильными заместителями в блоке БДТ является более эффективное межцепное π - π перекрывание, приводящие к улучшению транспортных характеристик полимера.

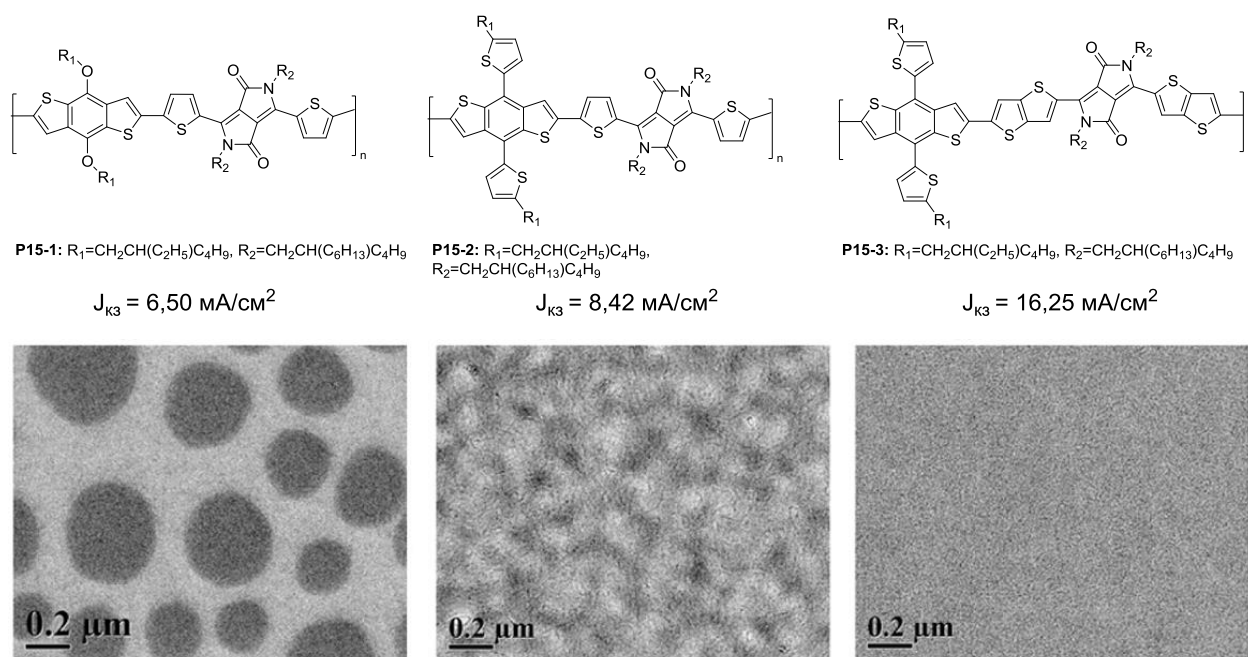


Рис. 34. Структуры сополимеров БДТ с разными модификациями полимерной цепи и боковыми заместителями и изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) активных слоев фотоэлементов на их основе

Сравнить влияние оптимизации молекулярного дизайна донорного полимера на морфологию активного слоя и оценить изменения величин $J_{кз}$ фотоэлементов можно на примере сополимеров **P15-1** – **P15-5** на основе БДТ (Рис. 34) [106]. В данном случае, увеличение межцепного π - π перекрывания при введении 2-алкилтиенильных

заместителей в блоке БДТ **P15-2** привело к увеличению $J_{кз}$ до $8,42 \text{ мА/см}^2$, а замена тиофеновых блоков цепи на блоки ТТ позволило поднять это значение до $16,25 \text{ мА/см}^2$. Из полученных ТЭМ-изображений активных слоев фотоэлементов (Рис. 34) также видно сильное изменение доменной структуры активного слоя. Очевидно, что однородность пленки в случае **P15-2** будет способствовать увеличению эффективности разделения зарядов в активном слое фотоэлемента [107, 108].

Дальнейшее развитие архитектуры донорных тиофенсодержащих блоков можно проследить на тиофено-фенилен-тиофеновых (ТФТ) производных.

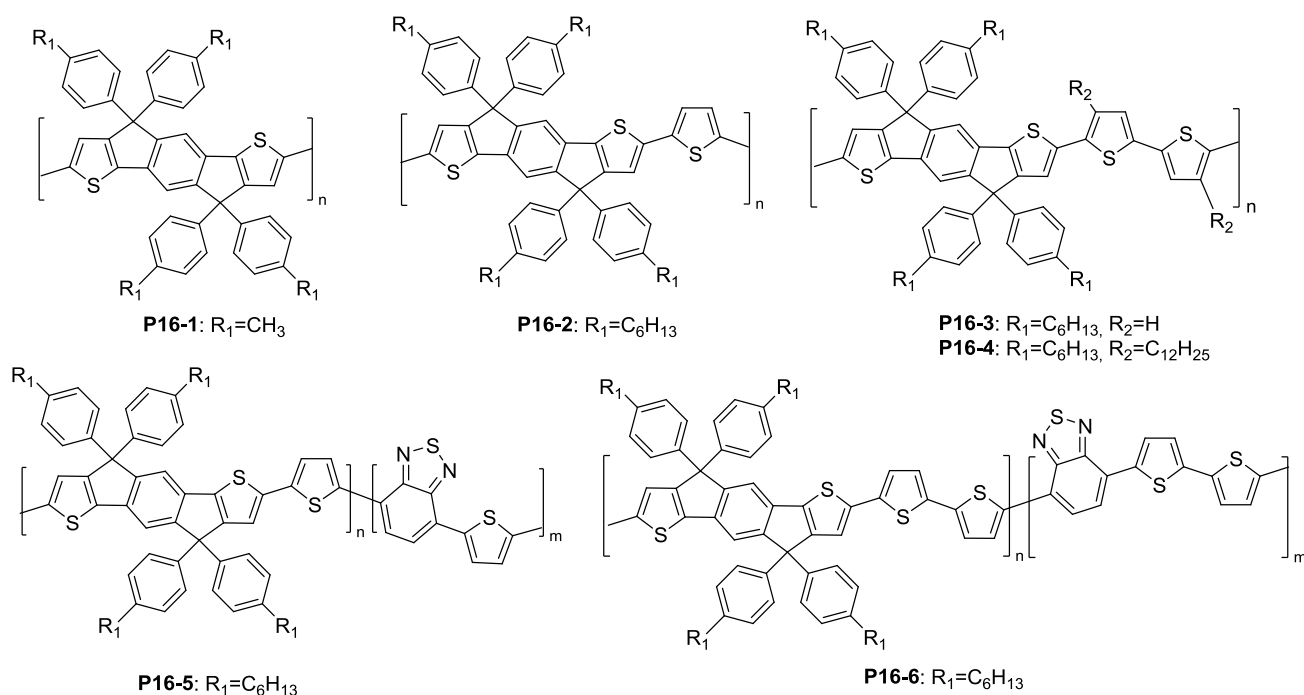


Рис. 35. Различные сополимеры на основе ТФТ.

Сополимеры ТФТ с разным количеством тиофеновых звеньев в цепи **P16-1 – P16-4** (Рис. 35) обладали достаточно широкой запрещенной зоной ($E_g > 2 \text{ эВ}$) и значениями $E_{взмо} = -5,10 \dots -5,18 \text{ эВ}$, что достаточно близко к значениям РЗНТ (Таблица 15). Имея примерно равные значения V_{xx} и FF, фотоэлементы на основе сополимеров **P16-1 – P16-4** показали низкие значения тока короткого замыкания, значения которого не поднимались выше 8 мА/см^2 . Такие низкие значения $J_{кз}$ могут быть объяснены узким спектром поглощения сополимеров. [109]. Существенно повысить фотовольтаические характеристики фотоэлементов с полимерами на основе ТПТ позволило введение сильного акцепторного блока БТ в полимерную цепь. Синтезированные статистические сополимеры **P16-5** и **P16-6**, содержащие разное количество тиофеновых звеньев между

ТПТ и БТ блоками, обладали более узкими запрещенными зонами (1,70 и 1,76 эВ соответственно) и значениями $E_{ВЗМО} = -5,43$ и $-5,46$ эВ по сравнению с **P16-1 – P16-4**. Данные факторы, на ряду с эффективным поглощением видимого света, привели к существенному увеличению тока короткого замыкания и КПД фотоэлементов [110].

Таблица 95. Фотовольтаические характеристики фотоэлементов на основе сополимеров с ТФТ блоком [110]

донор:акцептор (соотношение)	$E_{ВЗМО}$, [эВ]	$E_{НСМО}$, [эВ]	E_g , [эВ]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	$V_{хх}$ [В]	FF	КПД [%]
P16-1:PC60BM = 1:3	-5,18	-3,08	2,10	1,4	0,76	0,54	0,6
P16-2:PC60BM = 1:3	-5,10	-3,02	2,08	7,6	0,80	0,54	3,3
P16-3:PC60BM = 1:3	-5,18	-3,07	2,11	7,0	0,79	0,49	2,7
P16-4:PC60BM = 1:3	-5,17	-3,07	2,10	3,5	0,79	0,39	1,1
P16-5:PC60BM = 1:3	-5,43	-3,66	1,70	10,1	0,80	0,53	4,3
P16-6:PC60BM = 1:3	-5,46	-3,56	1,76	6,2	0,80	0,51	2,5

Подводя итог данного раздела, можно сопоставить рассмотренные тиофенсодержащие донорные блоки и многие другие, не рассмотренные здесь аналоги. Анализируя приведенные данные, прослеживается закономерность постепенного усложнения структуры донорного блока (Рис. 36). Целью таких усложнений является стремление понизить $E_{ВЗМО}$ донорного компонента и, тем самым, увеличить значения $V_{хх}$. Другая задача заключается в планаризации тиофеновых звеньев, приводящей к увеличению подвижности носителей зарядов, что в конечном итоге приводит к увеличению $J_{кз}$.

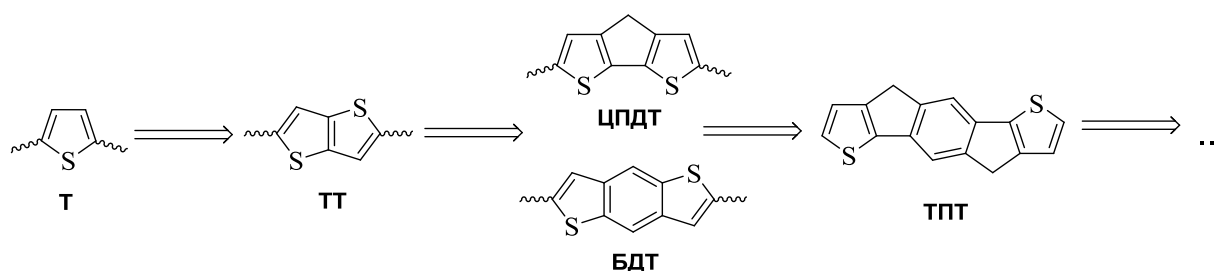


Рис. 36. Схема, иллюстрирующая путь усложнения тиофеновых донорных мономерных звеньев в хронологическом порядке.

Однако, как было сказано в Разделе 1.5, дизайн чередующихся донорно-акцепторных сополимеров определяется не только донорными блоками, но и

акцепторными. Более подробно стратегия выбора акцепторных блоков для получения эффективных Д-А сополимеров рассматривается в Разделе 1.5.2.

1.5.2 Дизайн акцепторных звеньев для чередующихся донорно-акцепторных полимеров.

Согласно теории «слабый донор – сильный акцептор» (Раздел 1.5), для получения «идеального» полимера, необходимо подобрать пару, состоящую из слабого донорного и сильного акцепторного звена. Поэтому, задачей, обсуждаемой в данном разделе, является выявление принципов увеличения электроотрицательности акцепторных звеньев различными способами: использование гетероциклов с высоким отрицательным индуктивным эффектом, введение в их структуру электроотрицательного атома и (или) группы.

Одними из наиболее часто используемых в органической фотовольтаике являются азотсодержащие гетероциклы. Атом азота, входящий в их структуру, обладает сильным отрицательным индуктивным эффектом, стягивая электронную плотность молекулярных орбиталей гетероцикла.

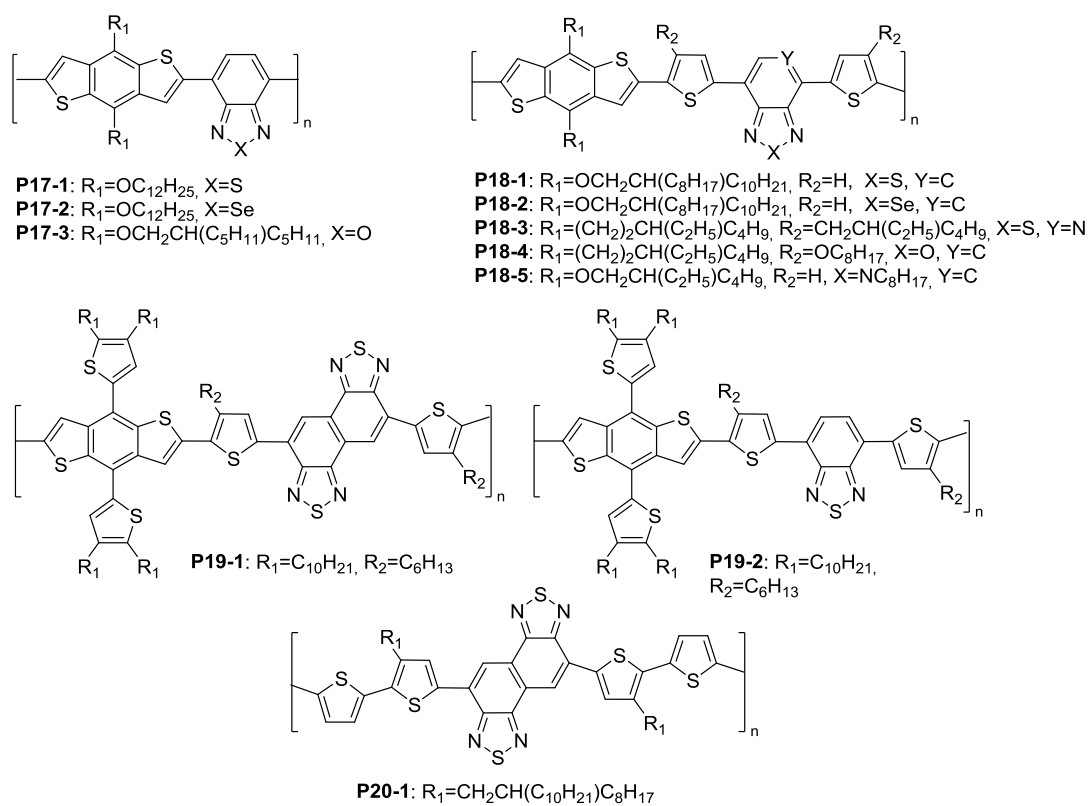


Рис. 37. Различные сополимеры на основе БТ и его модификаций.

Ярким примером, хорошо зарекомендовавшим себя в фотовольтаике, является бензотиадиазольный фрагмент (БТ) и его многочисленные аналоги. Некоторые сополимеры на основе БТ были упомянуты в предыдущем разделе. С целью увеличения КПД фотоэлементов, предпринимаются попытки повысить эффективность донорных сополимеров на основе БТ путем увеличения электроотрицательности, введением в его структуру дополнительных гетероатомов или групп с высокой электроотрицательностью (Рис. 37).

Одним из факторов, существенно увеличивающих электроноакцепторные свойства гетероцикла, в данном случае – БТ, является введение более электроотрицательного гетероатома. Показательным примером может служить замена атома S на Se и O в сополимерах **P17-1**, **P17-2** и **P17-3**. $E_{НСМО}$ данных сополимеров понижается (-3,19 → -3,33 → -3,45 эВ) с увеличением электроотрицательности гетероатомов Se, S и O (2,4 → 2,6 → 3,4) (Таблица 16).

Таблица 106. Фотовольтаические характеристики фотоэлементов на основе сополимеров с БТ звеном и его модификациями.

донор:акцептор (соотношение)	$E_{ВЗМО}$, [эВ]	$E_{НСМО}$, [эВ]	E_g , [эВ]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	V_{xx} [В]	FF	КПД [%]	ссылка
P17-1:PC60BM = 1:1	-5,10	-3,19	1,91	2,97	0,68	0,44	0,90	[100]
P17-2:PC60BM = 1:1	-4,88	-3,33	1,55	1,05	0,55	0,32	0,18	[100]
P17-3:PC60BM = 1:1	-5,34	-3,45	1,68	13,6	0,88	0,51	6,05	[111]
P18-1:PC60BM = 1:1	-5,18	-3,63	1,55	13,58	0,60	0,64	5,18	[112]
P18-2:PC60BM = 1:1	-5,26	-3,54	1,72	11,16	0,72	0,62	5,01	[112]
P18-3:PC60BM = 1:1	-5,47	-3,64	1,51	12,78	0,85	0,58	6,32	[113]
P18-4:PC60BM = 1:1	-5,27	-3,53	1,74	10,4	0,86	0,64	5,7	[114]
P18-5:PC60BM = 1:1	-5,06	-3,11	1,95	4,5	0,61	0,62	1,7	[115]
P19-1:PC70BM = 1:1	-5,19	-3,26	1,58	11,71	0,80	0,61	6,0	[116]
P19-2:PC70BM = 1:1	-5,26	-3,10	1,73	5,80	1,00	0,34	2,11	[116]
P20-1:PC70BM = 1:1	-5,16	-3,61	1,54	12,0	0,76	0,69	6,3	[117]

Также повысить электроноакцепторные свойства фрагмента БТ можно путем введения более электроотрицательных гетероатомов в бензольное кольцо БТ. Для сополимера **P18-3** с атомом N в бензольном кольце $E_{ВЗМО} = -5,47$ эВ, в то время как у незамещенного аналога **P18-1** $E_{ВЗМО} = -5,18$ эВ. Дальнейшие трансформации акцепторного фрагмента БТ привели к получению производных нафто[1,2-с:5,6-с]бис[1,2,5]тиадиазола (НБТ), который можно рассматривать как сдвоенный БТ.

Сополимеры на его основе (**P19-1**) более эффективно поглощают видимый свет по сравнению с сополимерами на основе БТ (**P19-2**), что существенно отражается на фотовольтаических свойствах фотоэлементов на их основе: $J_{кз}$ в случае использования сополимера **P19-1** с фрагментом НБТ практически в 2 раза выше аналога **P19-2** с фрагментом БТ и равны соответственно 11,71 и 5,80 мА/см^2 . Фотоэлементы на основе кватротиофенового аналога **P20-1** с акцепторным фрагментом НБТ также показывают высокие значения $J_{кз} = 12,0 \text{ мА/см}^2$, что говорит в пользу большей эффективности поглощения света при использовании НБТ.

Кроме введения электроотрицательных гетероатомов непосредственно в структуру акцепторного гетероцикла, часто прибегают к замещению атомов водорода на электроотрицательные атомы или группы: -F, -CN, -COOR, =C(CN)₂. Такой подход часто более прост в плане синтеза подобных структур и приводит к существенному улучшению фотовольтаических характеристик Д-А сополимеров.

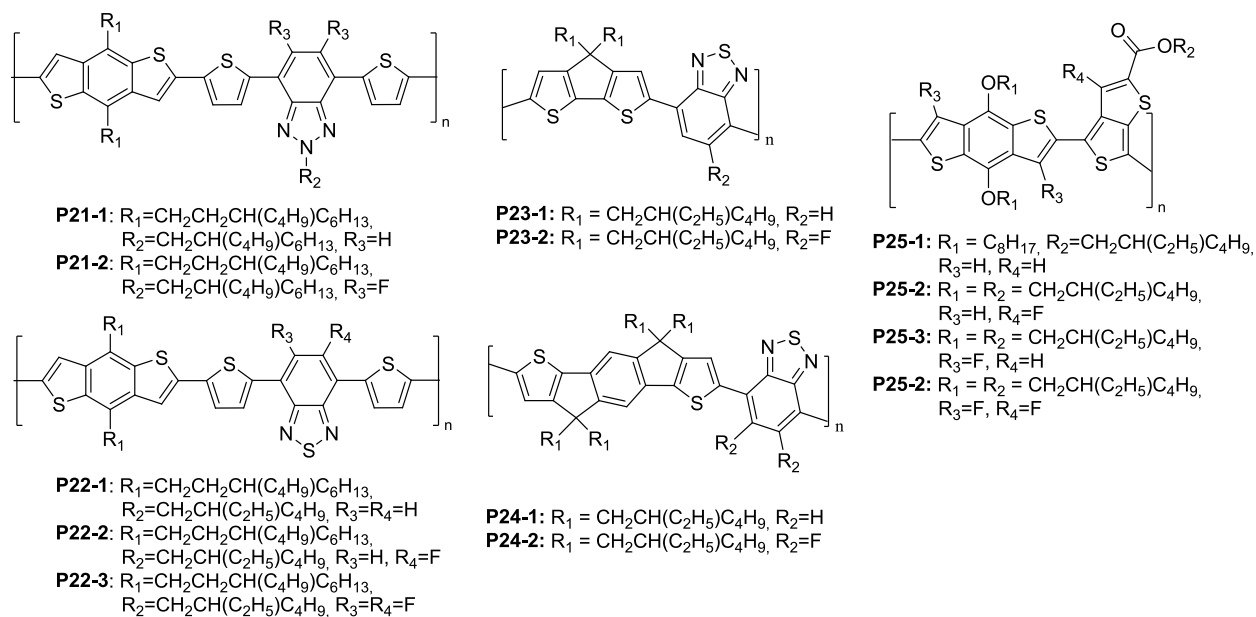


Рис. 38. Различные фторсодержащие сополимеры на основе бензотиадиола, бензотриазола и тиенотиофена.

В качестве примера можно привести сополимеры на основе тиadiaзольного или бензотриазольного акцепторного блока, в которые были введены один или несколько атомов фтора, обладающих сильными электронакцепторными свойствами (Рис. 38). В Таблице 17 представлены фотовольтаические данные по фотоэлементам на основе подобных сополимеров. Так, при введении атома фтора в бензотриазольный акцепторный

блок (**P21-2**), $E_{взМО}$ сополимера понижается с -5,29 до -5,36 эВ, что сказывается на увеличении V_{xx} с 0,70 до 0,79 В. В итоге, КПД ячеек с фторированным сополимером **P21-2** оказывается значительно выше бесфторного аналога **P21-1**. Последовательное введение атомов фтора в цикл БТ также приводит к увеличению КПД фотоэлементов **P22-2** и **P22-3** до 5,30 и 7,18%, соответственно, по сравнению с 4,43% для бесфторного аналога **P22-1**. Аналогичные результаты были получены для сополимеров **P23** и **P24**. Однако стоит подробнее остановиться на сополимерах бензодитиофена с тиенотиофеном **P25**, в которых атомы фтора вводили как в донорный, так и в акцепторный фрагмент. Совершенно очевидно, что с позиции теории «слабый донор – сильный акцептор» наилучшими фотовольтаическими характеристиками должны обладать сополимеры с фторированным акцепторным звеном, в роли которого в данном случае выступает тиенотиофен, и нефторированным бензодитиофеном донорным звеном.

Таблица 117. Фотовольтаические характеристики фотоэлементов на основе сополимеров с бензотиадиазолом, бензотриазолом и тиенотиофеном в качестве акцепторных звеньев и их фторированных аналогов.

донор:акцептор (соотношение)	$E_{взМО}$, [эВ]	$E_{нсМО}$, [эВ]	E_g , [эВ]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	V_{xx} [В]	FF	КПД [%]	ссылка
P21-1:PC60BM = 1:2	-5,29	-2,87	1,98	11,14	0,70	0,55	4,30	[118]
P21-2:PC60BM = 1:2	-5,36	-3,05	2,00	11,83	0,79	0,72	6,81	[118]
P22-1:PC60BM = 1:1	-5,42	-3,77	1,65	11,93	0,76	0,48	4,43	[101]
P22-2:PC60BM = 1:1	-5,48	-3,81	1,67	12,11	0,84	0,51	5,30	[101]
P22-3:PC60BM = 1:1	-5,53	-3,80	1,73	13,17	0,89	0,61	7,18	[101]
P23-1:PC70BM = 1:3	-5,25	-3,81	1,45	8,05	0,67	0,40	2,20	[119]
P23-2:PC70BM = 1:3	-5,35	-3,91	1,44	11,01	0,75	0,41	3,40	[119]
P24-1:PC70BM = 1:3	-5,36	-3,61	1,75	9,4	0,79	0,50	3,7	[120]
P24-2:PC70BM = 1:3	-5,46	-3,68	1,78	8,8	0,86	0,59	4,4	[120]
P25-1:PC70BM = 1:1,5	-4,91	-3,22	1,59	14,1	0,58	0,62	5,1	[121]
P25-2:PC70BM = 1: 1,5	-5,16	-3,31	1,68	14,0	0,74	0,60	6,2	[121]
P25-3:PC70BM = 1: 1,5	-5,41	-3,60	1,75	11,0	0,68	0,43	3,2	[121]
P25-4:PC70BM = 1: 1,5	-5,48	-3,59	1,73	9,1	0,75	0,39	2,7	[121]

Действительно, КПД фотоэлементов на основе такого сополимера **P25-2** достигал 6,2%, а в случае введения фтора в донорный фрагмент или сразу в оба (**P25-3** и **P25-4**), КПД снижалось практически в 2 раза и составляло 3,2 и 2,7%, соответственно.

Большой привлекательностью обладают и другие акцепторные группы, например, нитрильная и дициановинильная. К сожалению, эти группы сильно снижают

растворимость, поэтому сополимеры с внедрением таких групп изучено мало. Однако существует большое количество работ, посвященных олиготиофеновым производным с введенными в их структуру нитрильной и дициановинильной группой. Некоторые из таких структур представлены на Рис. 39.

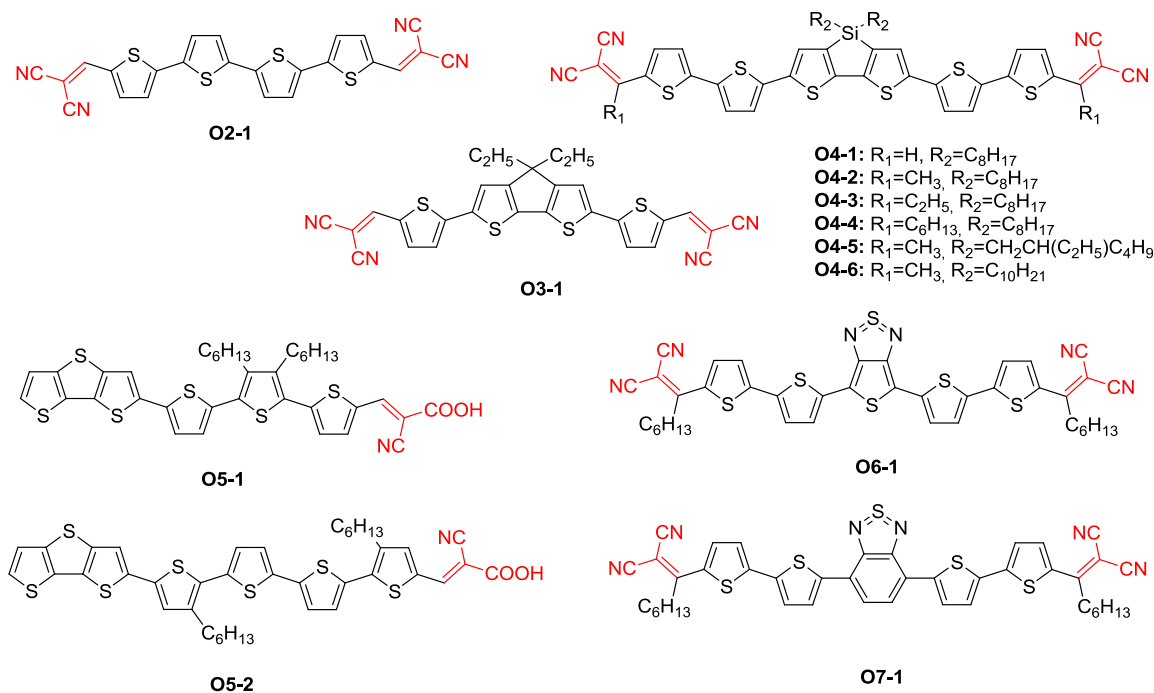


Рис. 39. Олиготиофеновые производные с дициановинильными и карбоксициановинильными акцепторными группами (выделены красным).

Характеристики фотоэлементов на основе олиготиофеновых структур представлены в Таблице 18. Из представленных данных можно сделать следующие выводы: $E_{ВЗМО}$ всех олигомеров лежат достаточно низко (-5,85 ... -5,23 эВ), что говорит о сильном акцепторном эффекте дициановинильной или цианокарбоксивинильной группы; E_g олигомеров лежит в области 1,87 ... 2,5 эВ, что вполне приемлемо для эффективного поглощения видимого света. Введение акцепторного гетероцикла в центральную часть молекулы олиготиофена, как в случае **O6-1** и **O7-1**, отрицательно влияет на фотовольтаические параметры фотоэлементов на их основе, в то время как для остальных олиготиофенов наблюдаются хорошие значения V_{xx} , приближающиеся к 1 В. Большой разброс в значениях $J_{кз}$, очевидно, связан с различной растворимостью олигомеров и степенью их упорядочения в пленке, что напрямую связано с природой концевых и боковых заместителей. Так, для олиготиофенов **O4-1** – **O4-6**, отличающихся друг от друга

длиной концевых (R_1) и боковых (R_2) заместителей, $V_{xx} \rightarrow 1,0$ В практически во всех случаях, однако $J_{кз}$ сильно изменяются: от 3,6 мА/см² для **O4-4** до 10,0 мА/см² для **O4-2**.

Таблица 18. Фотовольтаические характеристики фтоэлементов на основе олиготиофеновых производных с дициановинильными и карбоксициановинильными акцепторными группами

донор:акцептор (соотношение)	$E_{ВЗМО}$, [эВ]	$E_{НСМО}$, [эВ]	E_g , [эВ]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	V_{xx} [В]	FF	КПД [%]	ссылка
O2-1:PC60BM = 1:1	-5,85	-3,87	1,98	2,9	0,97	0,42	1,2	[122]
O3-1:PC60BM = 1:1	-5,44	-3,47	1,97	5,07	0,97	0,45	2,82	[123]
O4-1:PC70BM = 1:2,5	-5,32	-3,45	1,87	4,0	0,84	0,43	1,5	[124]
O4-2:PC70BM = 1:0,8	-5,26	-3,34	1,92	10,0	0,90	0,68	6,2	[124]
O4-3:PC70BM = 1:2	-5,32	-3,39	1,93	8,8	0,90	0,53	4,2	[124]
O4-4:PC70BM = 1:3	-5,30	-3,35	1,95	3,6	0,15	0,32	0,18	[124]
O4-5:PC70BM = 1:2,5	-5,32	-3,39	1,93	7,2	0,90	0,62	4,1	[124]
O4-6:PC70BM = 1:0,5	-5,32	-3,37	1,95	8,3	0,90	0,62	4,6	[124]
O5-1:PC70BM = 1:1	-5,23	-2,73	2,50	12,09	0,62	0,67	5,02	[125]
O5-2:PC70BM = 1:1	-5,15	-2,74	2,41	9,48	0,57	0,66	3,54	[125]
O6-1:PC70BM = 1:1	-5,11	-3,46	1,65	0,16	0,65	0,39	0,04	[126]
O7-1:PC70BM = 1:1	-5,55	-3,45	2,10	2,94	1,05	0,50	1,54	[126]

Введение в структуру гетероцикла сильных акцепторных заместителей может привести к изменению функции фрагмента с донорного на акцепторный. Подобного рода пример представляет собой сополимер **P25-3**, в котором функции донора играл тиенотиофеновый фрагмент, а акцептора – фторированный бензодитиофеновый. В качестве примеров таких полимеров можно привести также структуры, представленные на Рис. 40. В структурах **P26-1** и **P27-1** донорным фрагментом является фрагмент БДТ, а акцепторным – ЦПДТ с цианокарбоксивинильной группой (**P26-1**) и тиенотиофен с цианокарбоксивинильной группой (**P27-1**). В случае сополимера **P28**, донорными фрагментами являются ЦПДТ и ДТС, а акцепторным во всех случаях является ЦПДТ с дифторидной группой. Введение кетогруппы во фрагмент ЦПДТ позволяет получить узкозонные гомополимеры, ширина запрещенной зоны которых лежит около 1,1 - 1,2 эВ [127]. Недостатком таких полимеров является низкая растворимость. Были предприняты попытки увеличить растворимость за счет введения боковых алкильных заместителей. Так, введение двух додецильных заместителей в боковую цепь полимера **P28-1** позволило значительно повысить его растворимость для изготовления фтоэлементов растворными методами. Данные, представленные в Таблице 19 говорят о достаточно

низколежащих уровнях ВЗМО ($E_{ВЗМО} = -5,11 \dots -5,63$ эВ), что говорит о сильном электроотрицательном влиянии акцепторного блока. Однако величины $J_{кз}$ соответствующих фотоэлементов на их основе оказались низкими, что, вероятно, связано с недостаточной растворимостью подобных полимеров в органических растворителях.

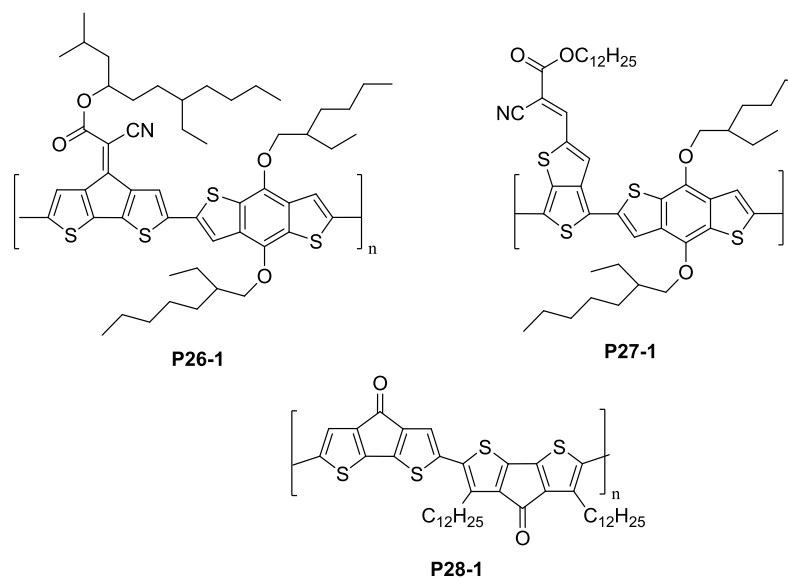


Рис. 40. Структуры чередующихся сополимеров, в которых роль акцепторного фрагмента играют донорные с сильными акцепторными группами

Таблица 19. Фотовольтаические характеристики фотоэлементов на основе чередующихся сополимеров P26 – P28.

донор:акцептор (соотношение)	$E_{ВЗМО}$, [эВ]	$E_{НСМО}$, [эВ]	E_g , [эВ]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	V_{xx} [В]	FF	КПД [%]	ссылка
P26-1:PC60BM = 1:1	-5,11	-3,98	1,13	0,56	0,62	0,46	0,16	[128]
P27-1:PC60BM = 1:1	-5,17	-3,78	1,39	4,93	0,73	0,44	1,57	[128]
P28-1:PC60BM = 1:1	-5,63	-3,63	2,0	0,76	0,35	0,48	0,13	[129]

Дальнейшие шаги для улучшения растворимости олигомеров и полимеров с акцепторными группами привели к построению так называемой 2D-сопряженной структуры цепи (Рис. 41). Преимущество такой архитектуры полимерной цепи заключается в одновременном введении в боковую цепь сополимера сильной акцепторной группы и повышении растворимости за счет присутствия алкильного заместителя. Кроме того, утверждается, что 2D-сопряженные сополимеры могут обладать лучшими оптическими свойствами и лучшей дырочной проводимостью, чем их линейные аналоги. Действительно, для 2D-сополимеров, структуры которых приведены на Рис. 41

наблюдаются достаточно низкие значения $E_{ВЗМО}$, сопоставимые с рассмотренными ранее сополимерами.

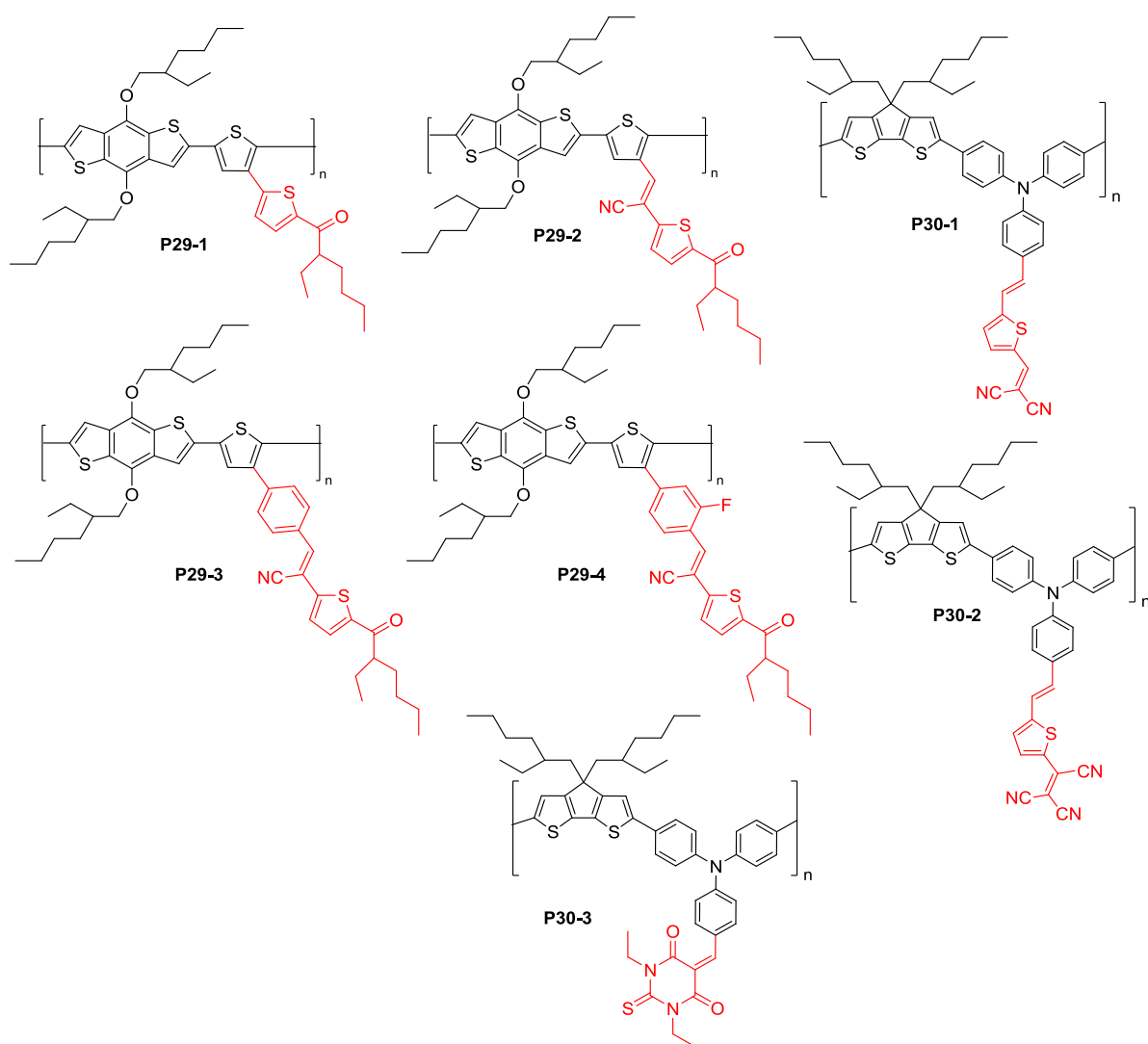


Рис. 41. Примеры сополимеров с 2D-сопряженной структурой цепи.

Кроме того, растворимость таких 2D-сополимеров выше, чем для аналогичных линейных макромолекул с введенными сильными акцепторными группами. Однако фотовольтаические характеристики для фотоэлементов на их основе (Таблица 20) пока остаются низкими, что, вероятно, связано с особенностями упаковки 2D-сополимеров в пленке активного слоя.

Таблица 20. Фотовольтаические характеристики фотоэлементов на основе сополимеров с 2D-сопряженной структурой цепи.

донор:акцептор (соотношение)	$E_{ВЗМО}$, [эВ]	$E_{НСМО}$, [эВ]	E_g , [эВ]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	$V_{хх}$ [В]	FF	КПД [%]	ссылка
P29-1:PC60BM = 1:1	-5,32	-2,97	2,35	1,71	0,92	0,49	0,90	[130]
P29-2:PC60BM = 1:2,5	-5,37	-3,39	1,98	3,51	0,93	0,49	1,89	[130]
P29-3:PC60BM = 1:1	-5,38	-2,91	2,47	1,98	0,93	0,44	0,95	[130]
P29-4:PC60BM = 1:1,5	-5,27	-2,84	2,43	2,64	0,93	0,50	1,45	[130]
P30-1:PC70BM = 1:4	-5,08	-3,38	1,70	4,45	0,64	0,40	1,14	[131]
P30-2:PC70BM = 1:4	-5,06	-3,72	1,34	1,26	0,58	0,32	0,22	[131]
P30-3:PC70BM = 1:4	-5,06	-3,37	1,69	4,65	0,62	0,41	1,18	[131]

В заключение данного раздела необходимо суммировать представленные данные по выбору конкретных акцепторных фрагментов для получения эффективных Д-А сополимеров. Было показано, что фотовольтаические параметры конечного сополимера существенно зависят от используемой пары донор-акцептор. Часто эти характеристики могут быть значительно улучшены путем введения в акцепторный фрагмент гетероатома с большими значениями электроотрицательности, а также введением электроотрицательных групп. Однако необходимо учитывать, что введение сильных акцепторных групп в боковую цепь сополимера зачастую приводит к ухудшению растворимости полимера и, как следствие, падению мощности фотоэлемента, связанной с увеличением R_p и уменьшению $J_{кз}$.

1.5.3 Увеличение подвижности носителей зарядов

В отличие от неорганических полупроводников, в π -сопряженных органических структурах перенос зарядов между молекулами происходит по так называемому прыжковому (hopping) механизму. Однако, из-за низкой упорядоченности полимеров в твердом состоянии, они обладают более низкой проводимостью. Подвижность носителей зарядов в отсутствие внешнего поля определяется как коэффициент пропорциональности между дрейфовой скоростью носителей заряда и величиной напряженности приложенного поля [132, 133].

$$v = \mu \cdot E, \text{ где:}$$

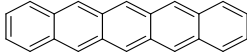
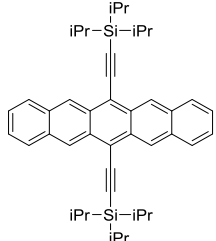
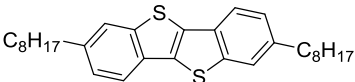
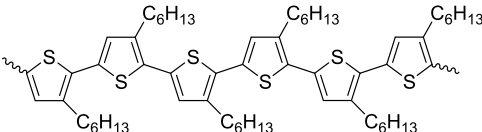
v – дрейфовая скорость носителей заряда [см/с]

μ – подвижность носителей зарядов [см²·В⁻¹·с⁻¹]

E – напряженность электрического поля [V/cm]

Таким образом, величина μ определяет, как быстро движутся заряды при приложении внешнего поля в данном материале. Величины подвижностей носителей заряда для типичных представителей неорганических, органических и гибридных полупроводников приведены в Таблице 21.

Таблица 21. Величины подвижностей носителей заряда для типичных представителей неорганических, органических и гибридных полупроводников.

полупроводник	химическая структура	подвижность см ² /В·с-1	Ссылка
кремний	монокристаллический	300-900	[134, 135]
	поликристаллический	50-100	
	аморфный	~1	
перовскит	(CH ₃ NH ₃)PbI ₃	<100	[136]
пентацен		~10-40	[137]
6,13-бис(триизопропилсилилентиенил)пентацен		>1	[138]
2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен		6-10	[139]
региорегулярный РЗНТ		10 ⁻³ – 10 ⁻⁴	[140]

Так как в рамках данной работы речь идет о донорных компонентах фотоэлементов, которым присущ дырочный тип проводимости, то здесь рассматривается именно дырочная подвижность (μ_h). Далее будут рассмотрены примеры увеличения значений μ_h донорных компонентов фотоэлементов путем изменения архитектуры молекулы.

Было установлено [141], что планаризация полимерных звеньев ведет к увеличению дырочной подвижности за счет лучшего межмолекулярного π - π взаимодействия.

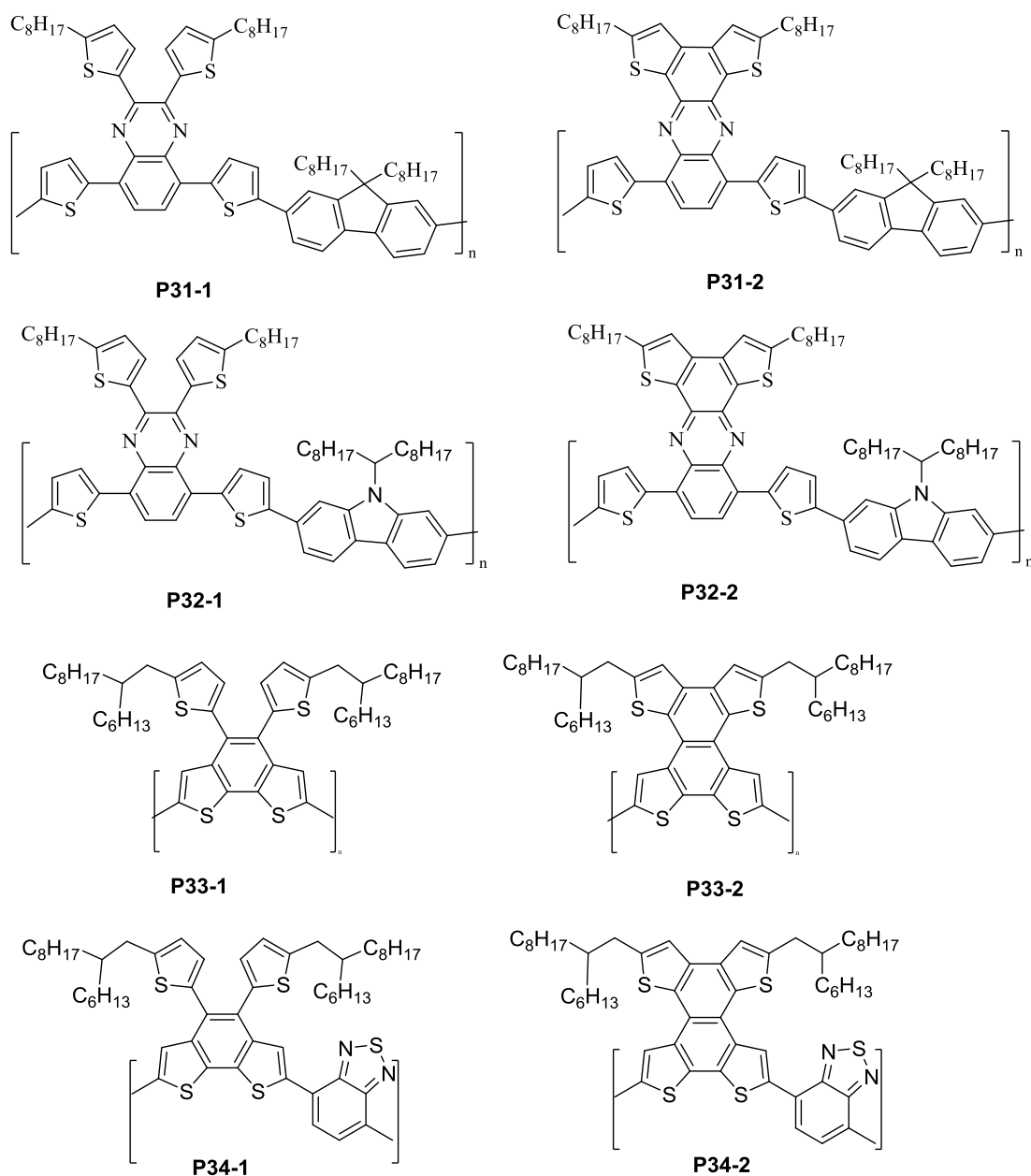


Рис. 42. Структуры сополимеров с неанеллированными и анеллированными акцепторными блоками.

Для сравнения дырочной подвижности и фотовольтаических характеристик были синтезированы сополимеры с дитиенохиноксалиновым (ДТХ) акцепторным фрагментом (**P31-1** и **P32-1**) и дитиенофеназиновым фрагментом (ДФ) (**P31-2** и **P32-2**)

отличающимся от фрагмента ДТХ тем, что тиофеновые заместители во 2 и 3 положениях планаризованы (Рис. 42).

Кроме того, были синтезированы гомополимеры дитиенобензодитиофена (**P33-1**) (ДТБДТ) и его анелированного аналога – тетратииенонафталина (ТТН) (**P33-2**) и такие же сополимеры с акцепторным фрагментом БТ (**P34-1** и **P34-2**). Для представленных полимеров были измерены подвижности носителей зарядов и фотовольтаические характеристики, представленные в Таблице 22.

Таблица 22. Фотовольтаические характеристики и данные по дырочной подвижности фотоэлементов на основе сополимеров P31-P34.

донор:акцептор (соотношение)	$E_{взмо}$, [эВ]	$E_{НСМО}$, [эВ]	E_g , [эВ]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	V_{xx} [В]	FF	КПД [%]	μ_h [см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹]	ссылка
P31-1:PC70BM = 1:1	-5,26	-3,40	1,86	7,4	0,90	0,59	4,4	$1,04 \times 10^{-4}$	[142]
P31-2:PC70BM = 1:1	-5,21	-3,53	1,68	4,7	0,85	0,51	2,1	$5,68 \times 10^{-4}$	[142]
P32-1:PC70BM = 1:1	-5,23	-3,33	1,90	6,6	0,88	0,53	3,5	$5,68 \times 10^{-5}$	[142]
P32-2:PC70BM = 1:1	-5,17	-3,51	1,66	6,4	0,75	0,54	3,0	$5,43 \times 10^{-4}$	[142]
P33-1:PC60BM = 1:3	-5,70	-2,65	2,31	0,34	0,76	0,40	0,10	$1,58 \times 10^{-4}$	[143]
P33-2:PC60BM = 1:2	-5,39	-2,72	2,0	5,02	0,76	0,53	2,03	$8,18 \times 10^{-5}$	[144]
P34-1:PC60BM = 1:3	-5,34	-3,16	1,78	2,06	0,72	0,42	0,60	$4,21 \times 10^{-6}$	[143]
P34-2:PC60BM = 1:2	-5,38	-3,34	1,61	5,69	0,72	0,50	2,06	$1,28 \times 10^{-5}$	[144]

Можно убедиться, что практически во всех случаях для сополимеров с анелированным акцепторным фрагментом наблюдается рост μ_h , что обусловлено более оптимальной упаковкой полимерных цепей в тонких пленках и увеличением π - π взаимодействия между сопряженными структурами.

Кроме фиксации боковых заместителей, важную роль в оптимизации транспорта зарядов в сопряженных полимерах играет конфигурация основной цепи, а также симметрия в структуре донорных и акцепторных элементов. Было показано, что при искривлении геометрии цепи, подвижность носителей зарядов может резко уменьшиться. Подобным образом на транспорт зарядов влияет симметрия структуры звеньев. Например, для пары донорных фрагментов дитиенонафталиновых пространственных изомеров **O8-1** и **O8-2** (Рис. 43а), имеющих одинаковую линейную геометрию, но различную симметрию тиофеновых колец, μ_h отличается на два порядка [145]. С другой стороны, структура **O8-3** является нелинейной, что является причиной падения μ_h в 5 раз относительно **O8-1**. Странным фактом является низкие значения μ_h для соединения **O8-2** по сравнению с **O8-3** и **O8-3**, что, возможно, объясняется особенностями распределением

электронной плотности в структуре **O8-2**, приводящей к неоптимальным межмолекулярным перекрытиям.

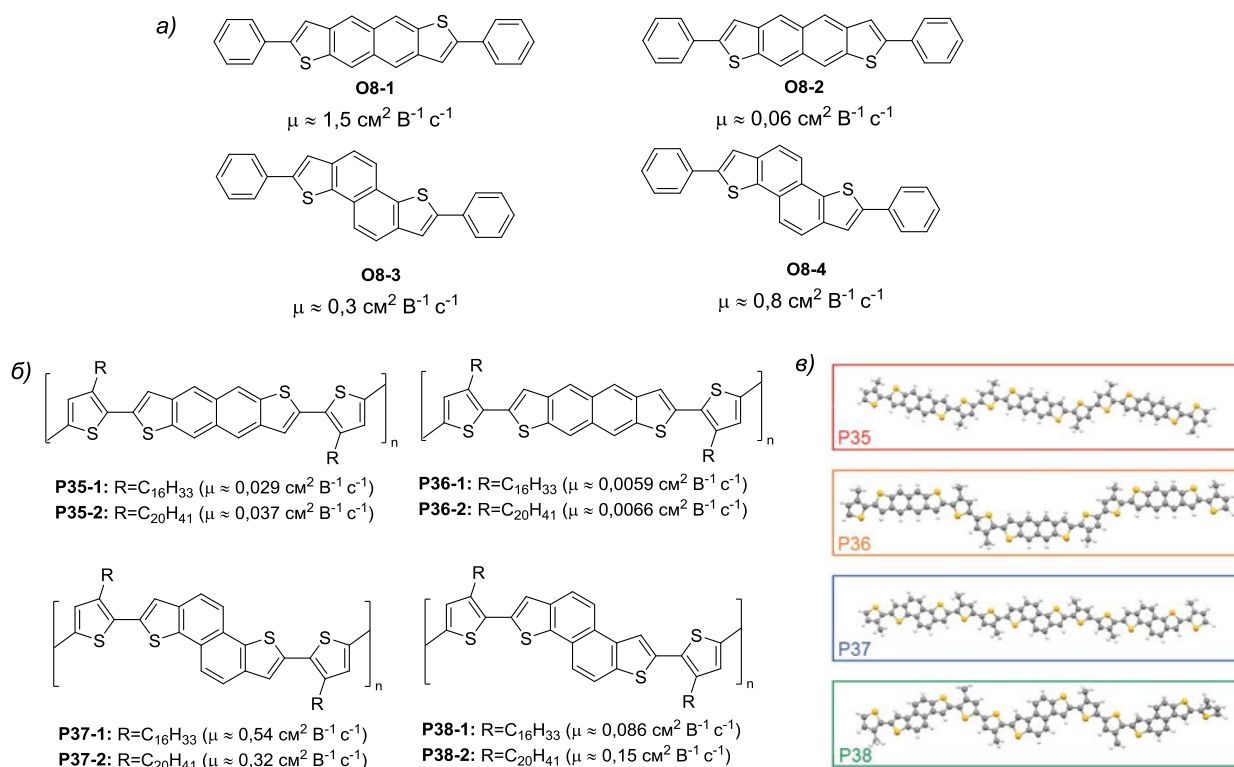


Рис. 43. Примеры олигомерных (а) и полимерных (б) молекул с различной геометрией звеньев. Рассчитанные конфигурации звеньев полимерной цепи для полимеров P35 – P38 (в) [145].

С целью более детального изучения влияния симметрии и геометрии звеньев, а также боковых заместителей на упаковку макромолекул в тонких пленках (и, следовательно, на подвижность зарядов) в дитиенонафталиновых системах были синтезированы аналогичные полимеры **P35** – **P38** (Рис. 43б). Из рассчитанных конформаций (Рис. 43в) можно сделать вывод о том, что наиболее прямолинейной является полимерная цепь в случае **P37**, что и объясняет наибольшие показатели μ_h , в то время как для пилообразных цепей **P35** и **P38** значения μ_h становятся ниже. Для структуры **P36**, представляющей из себя квадратную волну, значения μ_h минимальны. Таким образом, пространственное расположение гетероатомов, и геометрия звена играют решающую роль в упаковке молекул в конденсированной фазе и, тем самым, влияют на π - π величину взаимодействия, определяя транспортные характеристики материала. Еще одним фактором, влияющем на значения μ_h , является наличие алкильных заместителей и

их характер (длина и степень разветвленности). В данном примере, с увеличением длины алкильных заместителей во всех случаях, кроме **P37-2**, наблюдается увеличение подвижности зарядов. Данный факт был установлен с помощью рентгеновской дифракции тонких пленок **P35 – P38** в геометрии скользящего падения пучка (GIXRD). Было показано, что лучшей упаковкой обладают полимеры с более длинными алкильными заместителями, в случае же **P37-2** происходит искривление полимерной сопряженной цепи, приводящее к уменьшению μ_h .

Подобным примером влияния геометрии полимерной цепи и характера боковых заместителей на подвижность носителей зарядов могут служить сополимеры на основе различных геометрических изомеров бензодитиофена (БДТ) (Рис. 44).

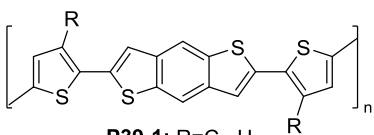

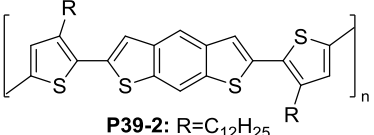

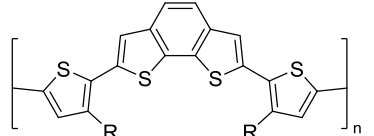

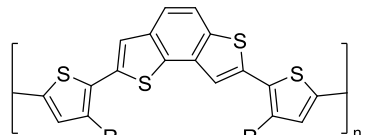

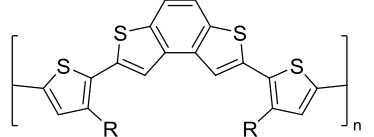

структура полимера	модель полимерной цепи	угол искривления	подвижность зарядов [см ² В ⁻¹ с ⁻¹]
 <p>P39-1: R=C₁₂H₂₅</p>		180°	1,5x10 ⁻²
 <p>P39-2: R=C₁₂H₂₅</p>		169°	1,8x10 ⁻³
 <p>P39-3: R=C₁₂H₂₅</p>		127°	0,134
 <p>P39-4: R=C₁₂H₂₅</p>		113°	3,0x10 ⁻⁴
 <p>P39-5: R=C₁₂H₂₅</p>		106°	1,8x10 ⁻⁴

Рис. 44. Характеристики сополимеров на основе различных геометрических изомеров бензодитиофена [146].

В работе [146] структуры полимерных цепей были смоделированы с помощью модели силового поля MMFF (Merck Molecular Force Field). Интересно, что наибольшая

подвижность зарядов проявляется в случае сополимера **P39-3**, несмотря на тот факт, что угол искривления полимерной цепи в данном случае составляет 127° , что говорит о большем искажении цепи относительно **P39-1** и **P39-2** для которых эти углы равны соответственно 180° и 169° . Это означает, что структура полимера **P39-3**, в котором атомы серы находятся в орто- положении по отношению к бензольным кольцам, является наиболее оптимальной с точки зрения прыжкового межцепного механизма переноса зарядов. Для остальных полимеров наблюдается та же зависимость уменьшения дырочной подвижности с увеличением угла искривления полимерной цепи.

1.5.4 Выбор оптимальных боковых заместителей

Очень важным обстоятельством, определяющим поведение сополимера как в пленке, так и в растворе, является наличие и конфигурация боковой цепи. С одной стороны, алкильные заместители увеличивают растворимость сополимеров, что является решающим фактором при нанесении активного слоя фотоэлемента, с другой стороны, конфигурация боковой цепи определяет упорядочивание полимерной цепи в пленке и степень кристалличности. Это является одним из критериев, определяющих размер и распределение доменов активного слоя, и его однородность. Кроме того, природа боковой цепи определяет возникновение молекулярных агрегатов как в пленке, так и в растворе, что в свою очередь влияет на оптические свойства полимера [147].

Систематическое исследование влияния природы боковой цепи на физические свойства было проведено на основе тиофен-тиазотиазольного сополимера [148]. Для исследования были выбраны 3 неразветвленных заместителя разной длины: н-децил, н-додецил и н-тетрадецил, и 4 разветвленных заместителя: 2-этилгексил, 2-бутилоктил, 2-гексилдецил и 2-октилдодецил (Рис. 45). Морфология пленок полимеров изучалась методом 2D рентгеновской дифракции при скользящем угле падения (2D-GIXD). Было установлено, что в зависимости от разницы длин заместителей R_1 и R_2 ламели соответствующих полимеров упорядочивались в стопки, ориентированные горизонтально ($R_1 = R_2$), вертикально ($R_1 > R_2$), либо смешанно ($R_1 \approx R_2$).

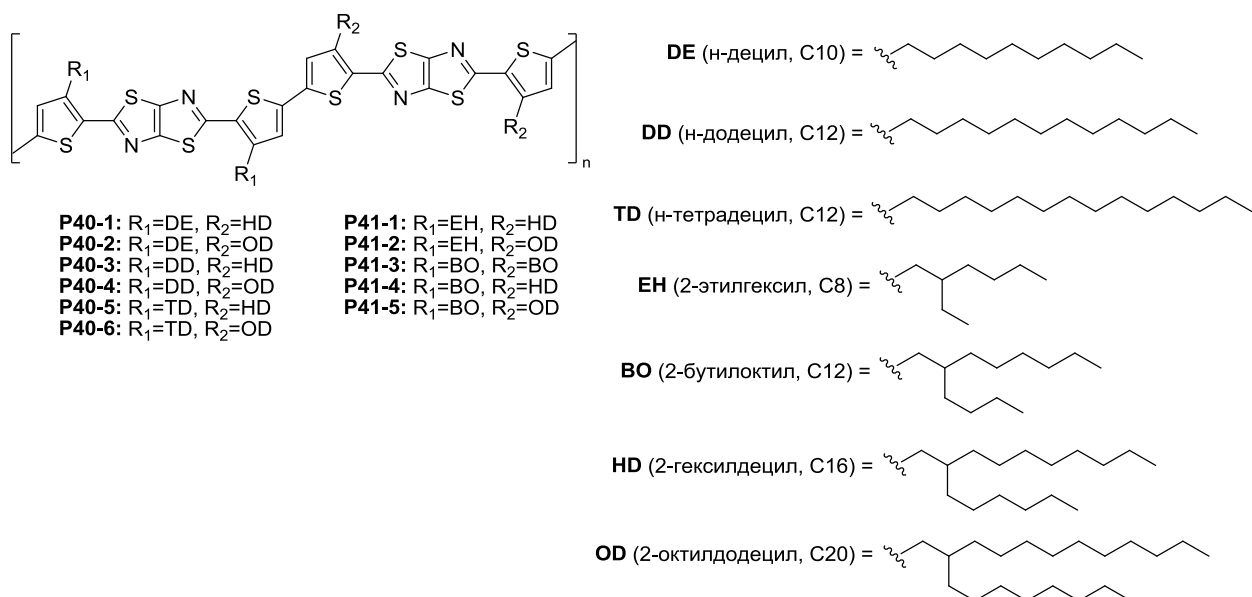


Рис. 45. Структуры тиофен-тиазотиазольных сополимеров с неразветвленными (P40) и разветвленными (P41) боковыми заместителями [1478].

Несколько полимеров были протестированы в органических фотоэлементах. Кроме того, на их основе были изготовлены органические диоды измерена подвижность носителей зарядов. Результаты измерений представлены в Таблице 23. Из данных фотовольтаических измерений видно, что величины $J_{кз}$ растут с увеличением толщины активного слоя (d), что является очевидным следствием увеличения числа фотогенируемых зарядов. Однако стоит отметить, что для фотоэлементов на базе полимеров с горизонтальной ламелярной упаковкой наблюдается тенденция с сохранением величины FF в независимости от изменения d , в то время как в случае вертикальной или смешанной упаковки FF фотоэлементов падает, что также сказывается на величинах КПД. Такая закономерность объясняется большим фазовым разделением в случае вертикальной ($R_1 > R_2$), либо смешанной ($R_1 \approx R_2$) упаковки. Максимальные значения подвижности носителей зарядов были зафиксированы для ОТПТ на основе **P40-4** и **P40-6** с длинными алкильными заместителями, которые увеличивают степень кристалличности полимерных пленок, что способствует лучшему транспорту зарядов.

Таблица 23. Фотовольтаические характеристики и значения дырочной подвижности фотоэлементов на основе некоторых сополимеров **P40** и **P41** [147].

донор:акцептор (соотношение)	Ориентация ламельей	μ_h^\dagger [см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹]		толщина пленки [нм]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	$V_{хх}$ [В]	FF	КПД [%]
		чистый полимер	смесь с PC ₆₁ BM					
P40-3:PC ₆₁ BM (1:2)	смешанная	0,80 x 10 ⁻⁴	1,98 x 10 ⁻⁴	130	7,8	0,81	4,2	0,67
				200	10,0	0,81	4,8	0,60
				270	10,7	0,81	4,4	0,53
				350	11,8	0,80	3,8	0,41
P40-4: PC ₆₁ BM (1:2)	горизонтальная	1,25 x 10 ⁻⁴	6,04 x 10 ⁻⁴	130	8,9	0,83	4,9	0,66
				210	10,7	0,82	5,5	0,62
				260	11,3	0,82	5,8	0,62
				370	11,5	0,82	5,7	0,61
P40-5: PC ₆₁ BM (1:2)	вертикальная	0,20 x 10 ⁻⁴	1,89 x 10 ⁻⁴	110	8,4	0,81	4,5	0,67
				200	9,9	0,82	5,4	0,66
				270	11,3	0,81	5,0	0,55
				360	11,7	0,78	4,8	0,52
P40-6: PC ₆₁ BM (1:2)	смешанная	0,76 x 10 ⁻⁴	3,62 x 10 ⁻⁴	120	8,9	0,82	4,9	0,67
				190	9,8	0,82	5,1	0,64
				260	10,9	0,81	4,8	0,54
				370	10,8	0,79	4,5	0,53
P41-2: PC ₆₁ BM (1:2)	вертикальная	0,34 x 10 ⁻⁴	2,01 x 10 ⁻⁴	120	8,5	0,89	5,2	0,64
				190	10,3	0,88	5,8	0,64
				260	11,1	0,87	5,4	0,56
				380	11,3	0,88	5,1	0,52
P41-4: PC ₆₁ BM (1:2)	горизонтальная	0,85 x 10 ⁻⁴	1,98 x 10 ⁻⁴	120	8,9	0,91	5,5	0,68
				200	10,1	0,90	6,1	0,67
				270	11,4	0,89	6,7	0,65
				400	11,8	0,89	6,5	0,62

Для поли(индацениденовых) сополимеров с дитиенотиадиазолом (Рис. 46) было показано влияние природы заместителей боковой цепи на смещение спектров поглощения. Интересно отметить, что в отсутствии бокового заместителя наблюдается смещение максимума спектра поглощения на 50 нм в длинноволновую область относительно аналога с гексильным заместителем (Рис. 47). Причиной

†. Измерения подвижности зарядов проводились на фотоэлементах с архитектурой ITO/PDEDТ:PSS/активный слой/MoO₃/Al, где в качестве активного слоя выступала смесь полимер:PC₆₁BM

является затруднение π - π взаимодействий между молекулярными слоями, обусловленное стерическими факторами, что было доказано измерением подвижности носителей зарядов.

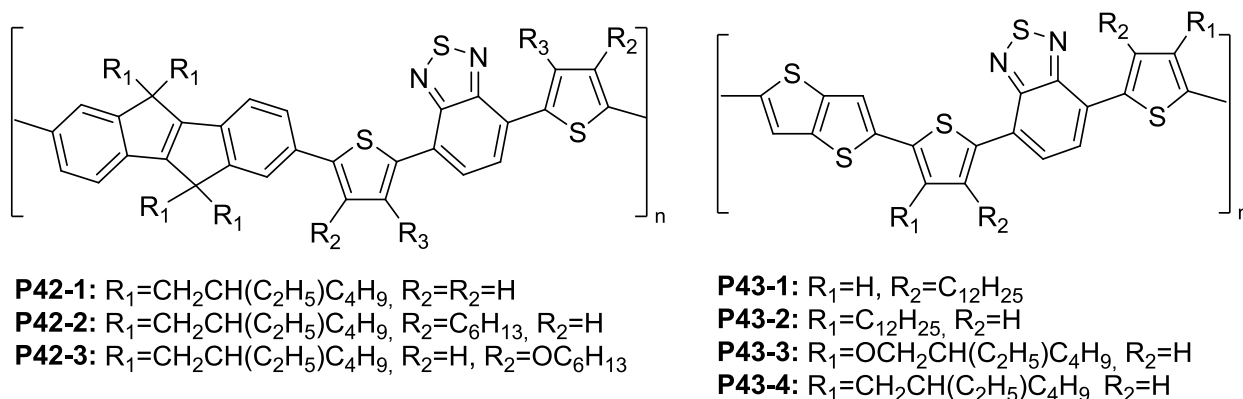


Рис. 46. Структуры сополимеров на основе индаценидена и тиенотиофена.

Однако при замене гексилного заместителя на гексилокси-, проявилось смещение края поглощения на 30 нм в длинноволновую область относительно незамещенного аналога, что объясняется сильным индуктивным эффектом кислородного атома, который делает тиофеновое кольцо более электроотрицательным [149].

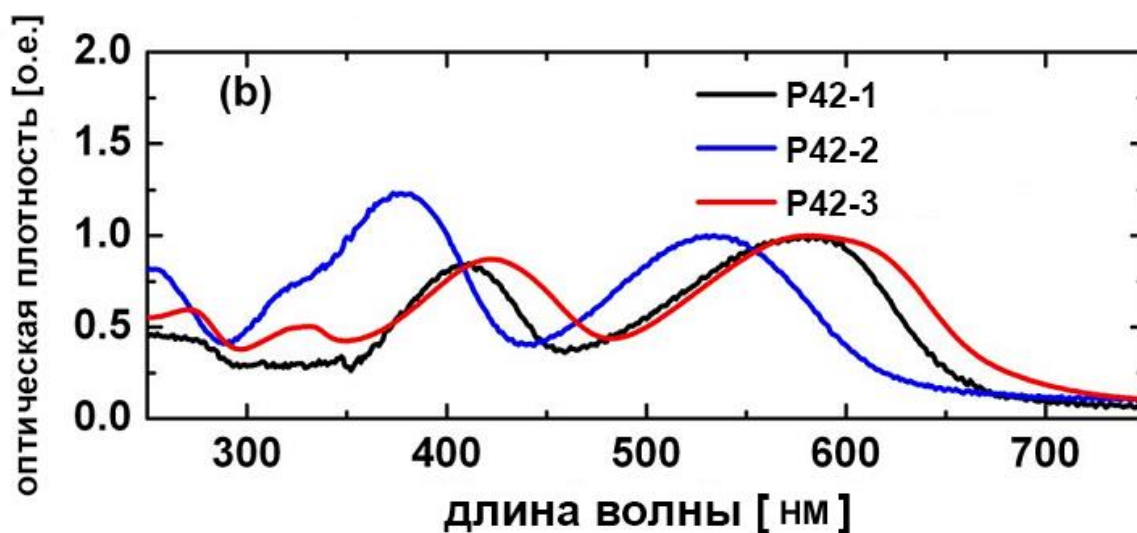


Рис. 47. Спектры поглощения сополимеров на основе индаценидена [149].

Для сополимеров тиенотиофена с дитиенобензотиадиазолом **P43** (Рис. 46), было показано [150], что введение алкильных заместителей в положения 3 и 3' тиофеновых колец относительно БТ (**P43-2**) смещает максимум спектра поглощения в длинноволновую область и, таким образом, уменьшает величину запрещенной

зоны с 1,88 до 1,56 эВ относительно аналога **P43-1** с 4 и 4' заместителями. Введение этилгексильных и этилгексилокси заместителей в положения 3 и 3' тиофеновых колец относительно ВТ так же приводит к значительному смещению максимума спектра поглощения последних и уменьшению E_g с 1,56 до 1,39 эВ. По мнению авторов, введение алкоксигрупп в структуру полимера негативно сказывается на фотовольтаических свойствах сополимеров ввиду сильной донорной природы кислорода, что приводит к уменьшению V_{xx} .

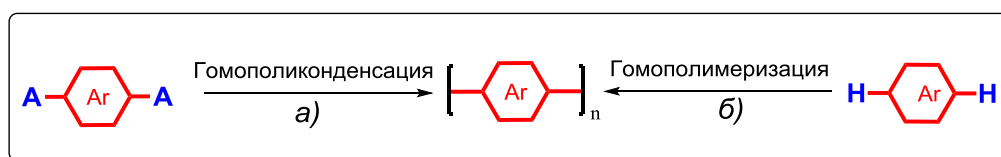
В заключение необходимо еще подчеркнуть важную роль природы боковых заместителей. С одной стороны, введение в жесткую сопряженную полимерную цепь боковых алкильных заместителей способствует повышению растворимости таких полимеров в органических растворителях, что является одним из важнейших факторов при изготовлении фотоэлементов. С другой стороны, природа заместителей определяет структурное и фазовое поведение полимерной пленки. Изменяя степень разветвленности заместителей, можно управлять степенью кристалличности полимера в пленке. Как было показано в конце данного раздела, природа заместителей также в некоторых случаях влияет на оптические свойства полимеров, что необходимо принимать во внимание при дизайне полимерной структуры.

1.5.5 Обзор методов получения сопряженных полимеров

С позиции синтетической органической химии получение сопряженных полимеров можно рассматривать как реакции ароматического замещения между дифункциональными ароматическими мономерами. Исключением являются сопряженные полимеры с двойными и тройными связями, получаемые по реакциям присоединения-элиминирования, однако их рассмотрение выходит за рамки данной работы.

Сопряженные полимеры, получившие распространение в фотовольтаике, можно разделить на гомополимеры и сополимеры: чередующиеся, статистические, разветвленные и блочные. Поликондесационные сопряженные гомополимеры, цепь которых состоит из одинакового повторяющегося звена (или звеньев), обычно получают из дифункциональных мономеров с одинаковой функциональностью (AA)

(Рис. 48). В настоящее время гомополимеры такого типа, как например в случае **P44-1**, получают с использованием специальных сдваивающих агентов – бис(пинколато)диборана [151] или гексаметилдиолова [152]. Кроме того, те же гомополимеры могут быть получены полимеризацией из нефункциональных мономеров по реакциям электрохимической или окислительно-восстановительной полимеризации. В качестве примера можно привести электрохимический синтез поли(3,4-этилендиокситиофена) (PEDOT) **P44-3** [153] или получение гомополимеров на основе циклопентадитиофена **P44-2** окислительной полимеризацией [154]. Стоит отметить, что в случае окислительной и электрохимической гомополимеризации могут быть получены гомополимеры с очень высокими молекулярными массами (иногда достигаются значения $M_n=1\ 000\ 000$), однако индекс полидисперсности (M_w/M_n) часто меняется в широких пределах.



Примеры:

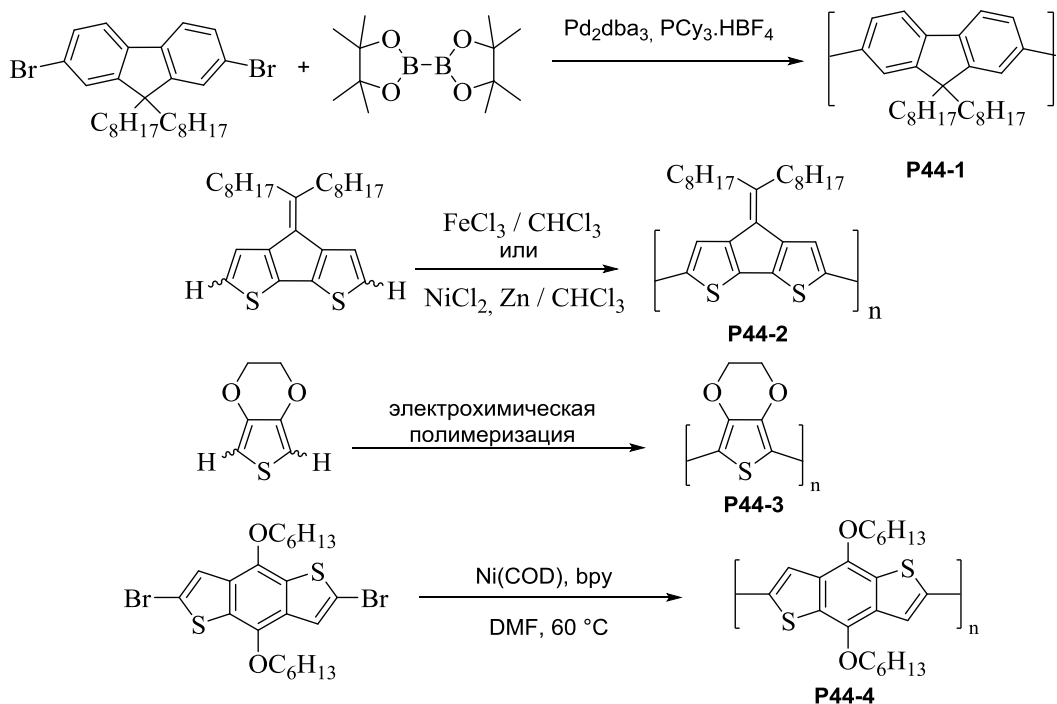


Рис. 48. Примеры получения гомополимеров из дифункциональных мономеров АА-типа методами поликонденсации и полимеризации.

Еще одним удобным способом получения гомополимеров из дифункциональных мономеров АА-типа является реакция Ямамото (Yamamoto), катализатором которой является комплекс 0-валентного никеля – Ni(COD)₂ (бис(1,5-циклооктадиен)никель). Реакция протекает в мягких условиях, однако основным ее недостатком является низкие молекулярные массы получаемых полимеров. Так, например, поли(бензодитиофен) **P44-4**, полученный по данной реакции обладал низкими $M_n = 3000-3600$ [155].

Так же в литературе можно встретить полимеры, полученные гомополиконденсацией из дифункциональных мономеров с разной функциональностью АБ (Рис. 49).

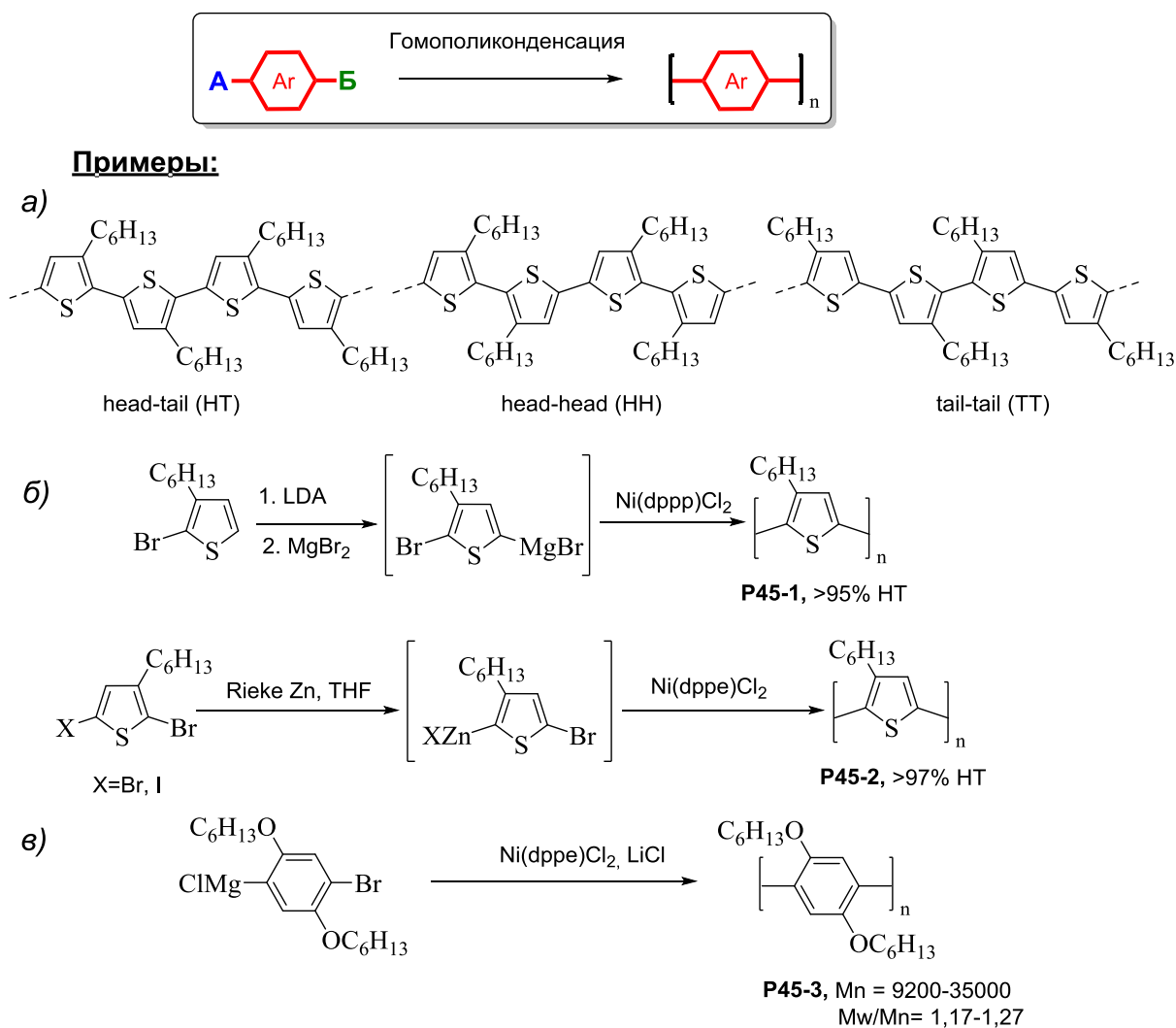
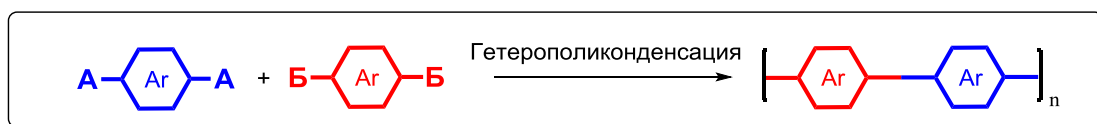


Рис. 49. Примеры получения гомополимеров из дифункциональных мономеров АБ-типа методами поликонденсации.

Одним из наиболее ярких примеров использования данной методологии синтеза является получение региорегулярных поли(3-алкил)тиофенов **P45-1**, **P45-2** (Рис. 49б). Первый региорегулярный РЗНТ был синтезирован МакКаллохом (McCullough) с использованием реактива Гриньяра, полученного из дибромтиофенового производного. На второй стадии получался полимер за счет полиприсоединения по реакции Кумады (Kumada catalyst-transfer polycondensation, КСТР) [156], которая, как выяснилось позже, является псевдо-живой полимеризацией [157]. Выход полимера с геометрией «голова-хвост» (head-tail, НТ) составил более 95%. В результате было разработано множество модификаций вышеописанного метода получения тиофеновых полимеров с использованием монозамещенных магнийорганических тиофеновых производных, получивших название метод метатезиса Гриньяра (Grignard Metathesis Method, GRIM). С их помощью получают полимеры с различными молекулярными массами ($M_n=4000-50000$) и узкими молекулярно-массовыми распределениями ($M_w/M_n = 1,1-1,8$) [158-160]. Кроме метатезиса Гриньяра, были предложены и другие способы получения региорегулярных поли(3-алкил)тиофенов – например, с использованием цинка Рике для получения промежуточного цинкорганического дифункционального производного АБ-типа. Соответствующие гомополимеры **P45-2** получают из данного производного по реакции Негиши (Negishi) [161]. Кроме политиофеновых, по данной методике можно получить и полифениленовые гомополимеры. Так, например, из соответствующего реактива Гриньяра был получен полифенилен **P45-3**, отличительной чертой которого были малые значения $M_w/M_n = 1,17-1,27$ [162].

Наиболее распространенной методологией синтеза чередующихся сопряженных сополимеров является сополиконденсация дифункциональных мономеров АА и ББ типа в условиях реакций кросс-сочетания. Можно отметить следующие достоинства данного подхода: получение сополимеров со строго чередующейся структурой полимерной цепи, большой выбор реакций кросс-сочетания (и, соответственно, видов функциональных групп для них) и возможность получать полимеры с высокими молекулярными массами. Кроме этого, в некоторых случаях возможны варианты введения функциональности как в донорный фрагмент, так и в акцепторный. Примером такого рода могут служить сополимеры **P46-1** [163] и **P46-2** [164] (Рис. 50), полученные по реакции Сузуки.



Примеры:

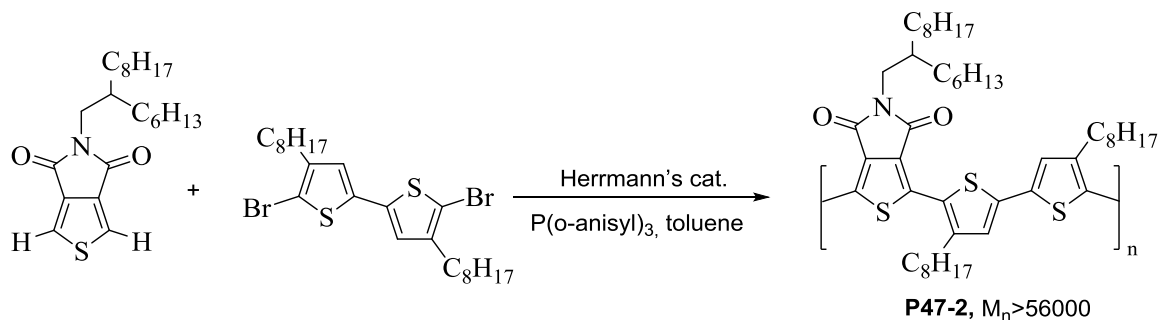
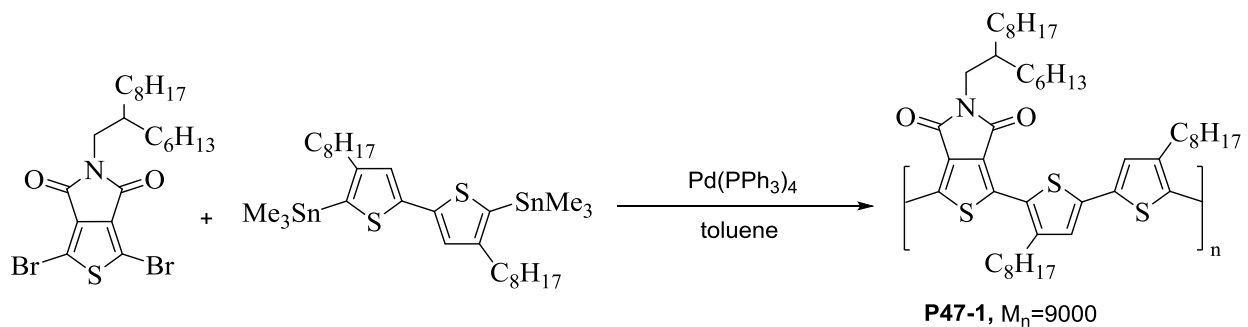
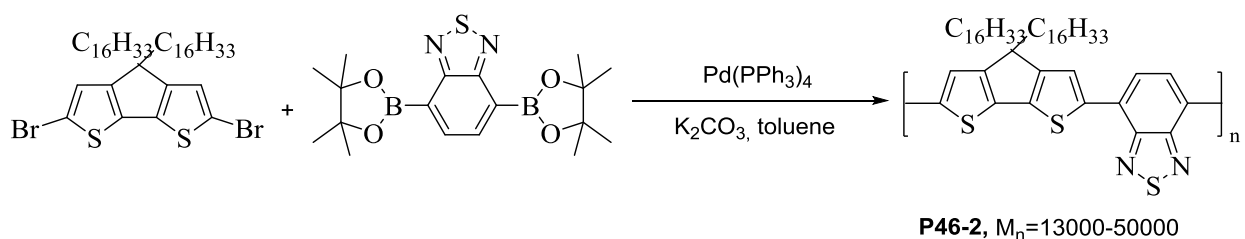
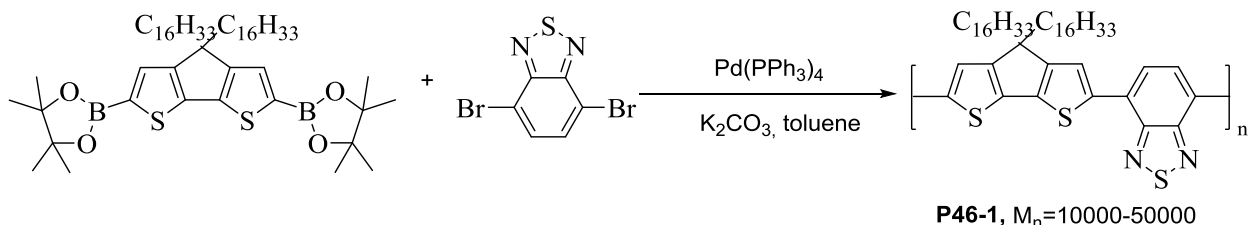


Рис. 50. Примеры получения чередующихся сополимеров из дифункциональных мономеров AA + BB-типа методами поликонденсации.

Изменение вида функциональности исходных мономеров не приводит к снижению молекулярных масс сополимеров. В то же время, зачастую замена одного метода получения сополимеров другим приводит к существенному изменению молекулярной массы. Так, например, с помощью кросс-сочетания в условиях

реакции Стилле был синтезирован сополимер **P47-1** с $M_n=9000$. С помощью метода прямого арилирования удалось получить его аналог с $M_n>56000$ [165].

В последнее время появляется все больше работ, посвященных синтезу сополимеров с различной последовательностью донорных и акцепторных блоков. Структура звеньев цепи таких полимеров может быть градиентной или любой другой (например, -ДАД-, -ДААД- или -ДАААДД-). Было показано, что, изменяя архитектуру цепи, можно смещать максимум спектра поглощения таких полимеров [166].

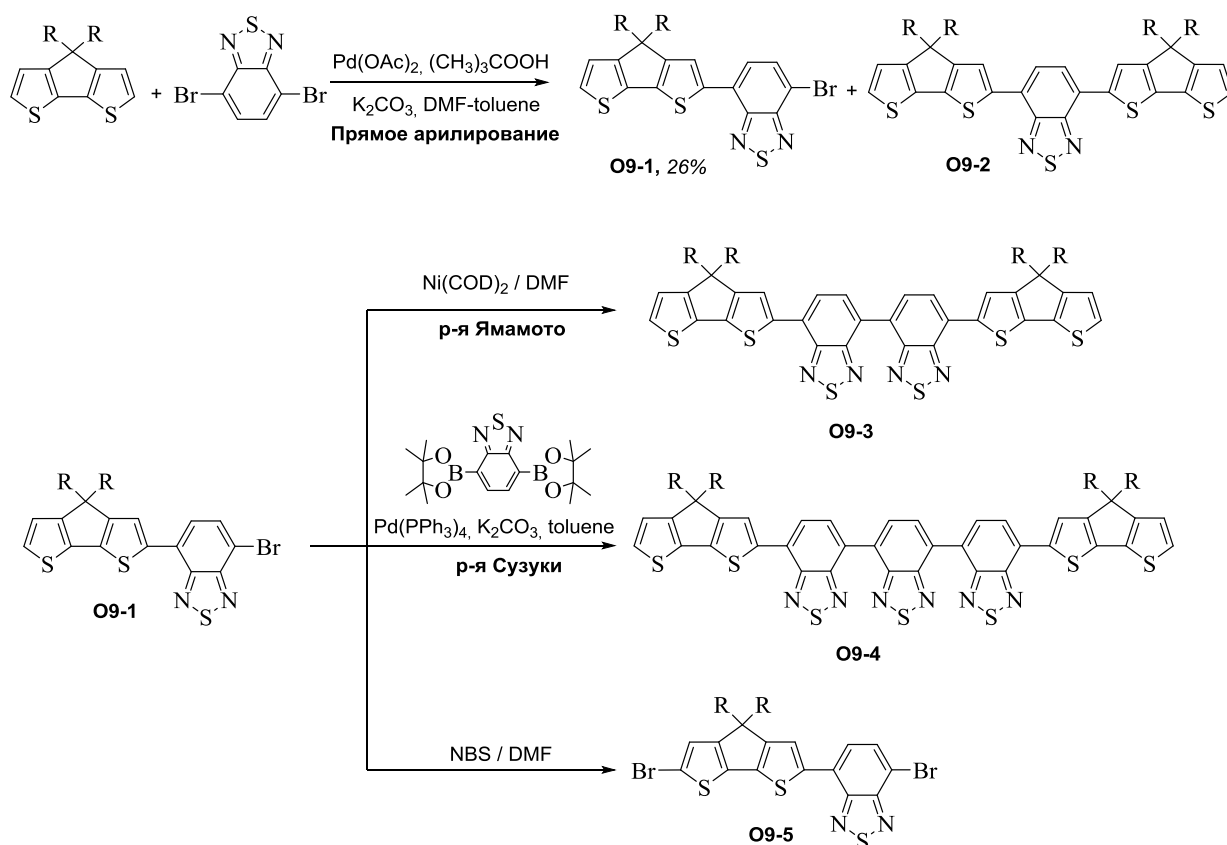


Рис. 51. Схема получения производных циклопентадитиофена и бензотиадизола с различным чередованием донорных и акцепторных блоков.

Для получения таких сополимеров необходимо было синтезировать мономеры с различным чередованием донорных и акцепторных звеньев в заданной последовательности (Рис. 51). Мономер АБ-типа **O9-1** был получен методом прямого арилирования из нефункционального блока ЦПДТ и дифункционального дибромиды БТ. Далее, используя реакцию Ямамото, мономер **O9-1** сдвигали с образованием мономера АА-типа **O9-2**, а с помощью реакции Сузуки был получен

олигомер АА-типа **09-3** двойным присоединением диборорганического производного БТ. Кроме того, бромирование мономера АБ-типа **09-1** приводило к дифункциональному **09-4**. Из полученных мономеров **09-1** – **09-5** далее были получены полимеры с различным чередованием звеньев ЦПДТ и БТ **P48-1** – **P48-5**, синтез которых приведен на Рис. 52.

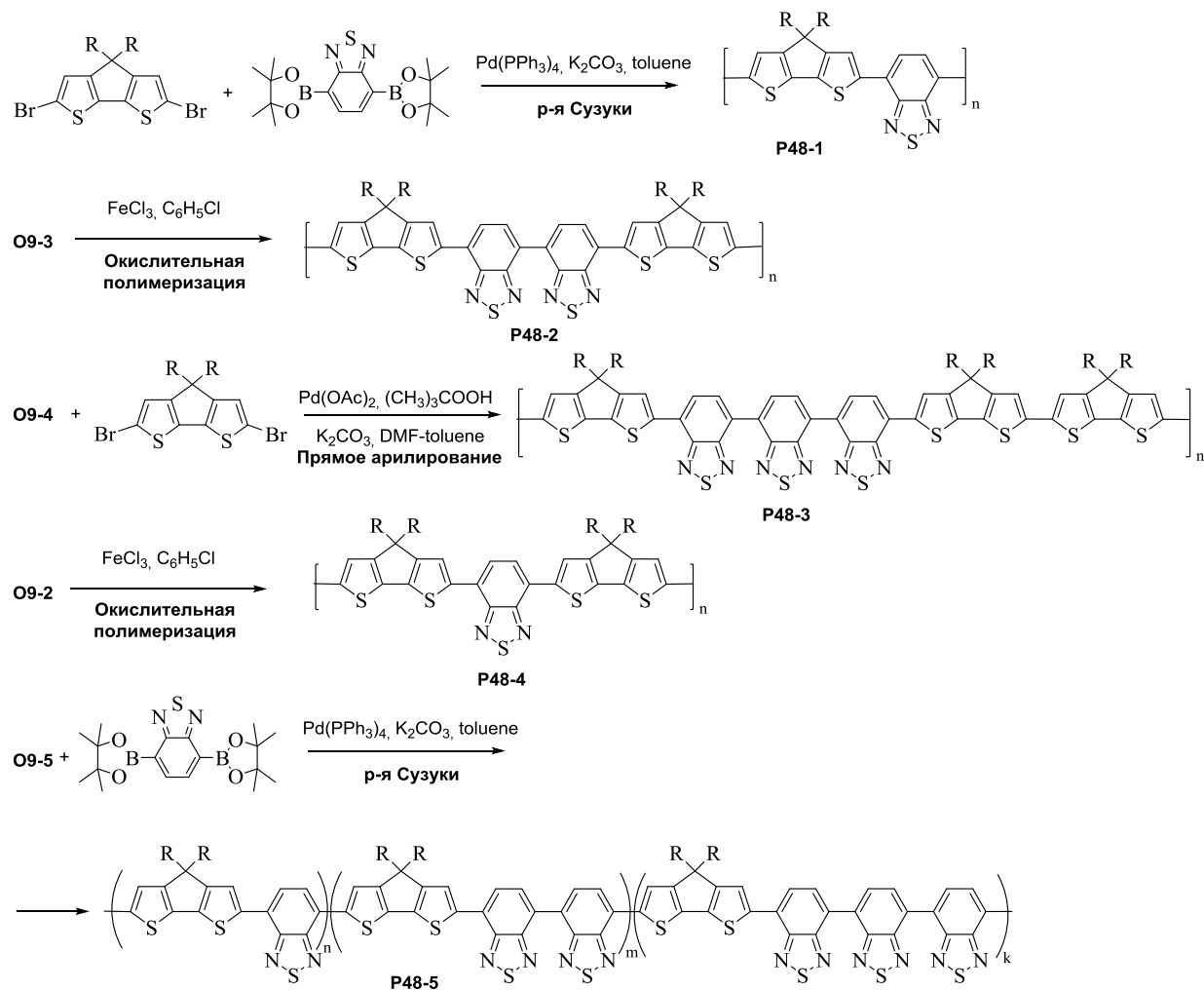


Рис. 52. Схема синтеза сополимеров на основе ЦПДТ и БТ с различным чередованием звеньев в цепях.

Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров приведены в Таблице 24. Из полученных данных можно сделать следующие выводы. Полимеры **P48-1** и **P48-5**, полученные по реакции Сузуки, обладали самыми высокими средними молекулярными массами, что, скорее всего, связано с селективностью процесса конденсации и отсутствию разветвлений. Однако индексы полидисперсности данных полимеров слишком большие, что является свидетельством образования большого числа олигомерных продуктов. Продукты

окислительной полимеризации **P48-2** и **P48-4** обладали высокими значениями M_n и типичными M_w/M_n для данного вида процесса. Полимер **P48-3**, полученный методом прямого арилирования, имел неожиданно низкие M_n , что, вероятно, связано с малым временем проведения процесса поликонденсации.

Таблица 124. Молекулярно-массовые характеристики полимеров **P48-1-P48-5** с различным чередованием звеньев в основной полимерной цепи.

полимер	Способ получения	M_n	M_w/M_n	Выход, %
P48-1	реакция Сузуки	53200	3,7	88
P48-2	окислительная полимеризация	20300	5,2	55
P48-3	прямое арилирование	9000	1,7	50
P48-4	окислительная полимеризация	51300	3,7	76
P48-5	реакция Сузуки	30300	9,1	81

Подводя итог, можно сделать вывод о том, что с появлением различных реакций кросс-сочетания, за последние 30 лет разработана всеобъемлющая методология получения широкого круга сопряженных полимеров. Совершенствование процессов полимеризации и поликонденсации приводит к улучшению молекулярно-массовых характеристик, что в свою очередь, позволяет получать новые высокоэффективные полимеры практически из любых гетероциклических структур.

Постановка задачи

Из анализа литературных данных можно сделать ряд выводов относительно развития полимерной фотовольтаики и возможных путей увеличения КПД таких фотоэлементов. При этом следует иметь в виду трудоемкость синтеза функциональных материалов и изготовления фотоэлементов, а также конечную коммерческую привлекательность таких изделий. Таким образом, исходя из возможных архитектур, на сегодняшний день наиболее эффективными для полимерной фотовольтаики являются фотоэлементы с объемным гетеропереходом. На момент постановки данной работы наилучшие результаты в таких фотоэлементах проявляли чередующиеся донорно-акцепторные сополимеры в смеси с фуллереновыми акцепторными компонентами (PC₆₁BM, PC₇₁BM). Однако для получения максимальной эффективности таких устройств, необходимо выполнение ряда требований, предъявляемых к донорному полимерному компоненту: высокие молекулярные массы, широкий спектр поглощения видимой области солнечного света, соответствие уровней ВЗМО и НСМО уровням акцепторного компонента, приемлемая растворимость в органических растворителях, простота получения и очистки. Исходя из вышеперечисленных требований, в данной работе были поставлены следующие задачи:

1. Оптимизация методов синтеза производных циклопента[2,1-b:3,4-b]дитиофена как перспективных донорных блоков для дальнейшего использования в чередующихся донорно-акцепторных сополимерах.
2. Исследование возможности повышения молекулярных масс и растворимости сополимеров путем введения в боковую цепь длинных алкильных заместителей.
3. Изучение влияния гетероатома на оптические, электронные и фотовольтаические свойства чередующихся сополимеров на основе кремнийсодержащих аналогов циклопента[2,1-b:3,4-b]дитиофена - дитиено[3,2-b:2',3'-d]силолов.
4. Изучение возможности получения высокомолекулярных чередующихся сополимеров методом прямого арилирования на основе циклопента[2,1-b:3,4-b]дитиофена с различными акцепторными гетероциклами.

5. Разработка эффективной методики получения производных пирроло[3,2-b]пиррол-2,5(1H,4H)-диона и проведения поликонденсации на их основе методом прямого арилирования.
6. Исследование влияния различных по длине сопряжения тиофенсодержащих донорных фрагментов на физико-химические и фотовольтаические свойства сополимеров с акцепторным блоком пирроло[3,2-b]пиррол-2,5(1H,4H)-диона.
7. Оценка фотовольтаических свойств полученных сополимеров в органических фотоэлементах с объемным гетеропереходом. Оптимизация полученных устройств путем подбора акцепторного компонента и его соотношения, температурного отжига и отжига в парах растворителя, изменения толщины активного слоя.

2. Экспериментальная часть

2.1 ЯМР-1H, 13C и 29Si-спектроскопия

Спектры ¹H-ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker WP-250 SY». Спектры ¹³C-ЯМР получали на спектрометре “Bruker DRX400” на частоте 125.76 МГц, а спектры ²⁹Si-ЯМР - на том же приборе на частоте 99.36 МГц. В случае ЯМР-¹H спектроскопии использовали 1%-ные растворы анализируемого вещества, в случае ЯМР-¹³C, ¹⁹F и ²⁹Si спектроскопии – 5%-ные растворы. Спектры обрабатывали на компьютере с использованием специальной программы “ACDLabs и MestReNova”.

2.2 Гель-проникающая хроматография

Аналитическую ГПХ осуществляли с помощью прибора “Shimadzu” (Япония), детекторы – рефрактометр RID-10A и диодная матрица SPD-M10AVP, колонки – “Phenomenex”(США) 7,8 x 300 мм, заполненные сорбентом “Phenogel” с размерами пор 500 Å и 10³ Å, элюент – ТГФ. Препаративная хроматографическая система состояла из изократического насоса высокого давления фирмы “Аквилон”, рефрактометрического детектора RIDK-102 (Чехия) и препаративных колонок (300 × 21,2 мм) фирмы “Phenomenex”(США), заполненных сорбентом “Phenogel” с размером пор 10³ Å, элюент – ТГФ. Растворители удаляли в вакууме до 1 Торр при 40 °С.

2.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Исследования температуры и термических характеристик фазовых переходов в исследуемых сополимерах проводились на приборе DSC30 Mettler Toledo со скоростью нагревания/охлаждения 10 °С/мин.

2.4 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрические исследования образцов проводились в динамическом режиме в диапазоне $50 \div 700^\circ\text{C}$ с использованием системы TG50 Mettler Toledo с точностью определения веса образца до 1 мкг. Скорость нагревания составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

2.5 Абсорбционно-люминесцентная спектроскопия

Спектры поглощения и люминесценции измеряли в области 190 – 1000 нм в разбавленных растворах с концентрацией 10^{-5} - 10^{-6} моль/л во избежание самопоглощения. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре UV-2501PC фирмы «Shimadzu» (Япония). Для измерения люминесценции использовали многофункциональный адсорбционно-люминесцентный спектрометр АЛС01М. В нем для синхронного измерения электронных спектров поглощения, возбуждения и люминесценции (флуоресценции или фосфоресценции) образцов применялась трехканальная оптическая схема. Высокая чувствительность к малым концентрациям люминесцирующих веществ достигалась применением метода счета одиночных фотонов на последовательных временных интервалах и автоматической регулировкой интенсивности измеряемого излучения.

2.6 Микроволновый синтез.

Микроволновый синтез проводили ампулах, оснащенных септами, в системе для микроволнового синтеза SEM Discovery System (США), при следующих параметрах: $P = 150 \text{ W}$, $T = 100\text{-}150^\circ\text{C}$.

2.7 Фотовольтаические устройства

а) Приготовление подложки.

Лист стекла с нанесенным ИТО разрезался на подложки 25×17 мм каждая. Далее на часть подложки наклеивали скотч и приклеивали ко дну кюветы. На не

приклеенные части подложек наносили цинковую пыль и стирали ИТО раствором соляной кислоты. Затем промывали водой и сушили фильтровальной бумагой. Затем промывали от цинка в ультразвуковой бане по 15 мин последовательно: водой с ПАВ, 2 раза водой, этанолом. Сушили в токе азота.

б) Нанесение анодных контактов.

Полученные подложки с нанесенным слоем ИТО переносили на подставку, накладывали маску и переносили в аргоновый бокс. После вакуумной откачки (10^{-6} бар) наносили контакты в вакуумном испарителе, в качестве которого использовались установки фирмы Leybold (США) Univex 300 или 350 с двумя излучателями. Условия нанесения: скорость напыления – $3 \text{ \AA}/\text{с}$. Сначала напыляется 17 нм слой Cr, после этого сразу же 73 нм Au.

в) Изготовление фотоэлемента.

Фотоэлементы с объемным гетеропереходом изготавливались путем нанесения органических слоев методом вращающейся подложки. Для этого на подготовленную подложку с ИТО и нанесенными анодными контактами выдержанную 20 мин под УФ-лампой или обработанной плазмой, наносили слой PEDOT-PSS со скоростью 1000 об/мин. Для нанесения пленок использовался спин-коутер G3 (Spin Coating Systems, USA). Активный слой готовили из раствора соответствующего сополимера в о-дихлорбензоле и акцепторным фуллереновым компонентом PC₆₁BM или PC₇₁BM в определенном соотношении по массе. Далее его фильтровали через шприц-фильтр (Millipore) с размером пор 0,45 микрон и наносили на слой PEDOT-PSS методом вращающейся подложки при 700-2000 об/мин. В результате такой процедуры на подложки образовывалась гомогенная пленка композита полимера с производным фуллерена.

г) Нанесение верхнего электрода

На активный слой напыляли металлический электрод через структурирующую маску с помощью вакуумного испарителя. В качестве материала катода использовался либо алюминий, либо двухслойная система фторид лития/алюминий, кальций/алюминий, иттербий/алюминий. Слой LiF наносили при 800 °С. Толщина слоя – 1,2 нм. Слой Al наносили при 590 °С, толщина слоя – 100 нм.

д) Измерение фотовольтаических характеристик

Фотовольтаические свойства – вольтамперные характеристики (ВАХ) в темноте и при освещении измерялись в аргоновом боксе непосредственно после изготовления фотоэлементов. В качестве источника освещения при измерении ВАХ использовался симулятор солнечного излучения VeraSol-2 LED Class AAA Solar Simulator (США) со спектром AM1,5G, интенсивность падающего излучения составляла 100 мВт/см². Плотность тока короткого замыкания ($J_{кз}$), напряжение холостого хода ($V_{хх}$), фактор заполнения (FF) и коэффициент полезного действия (КПД) определялись из ВАХ при освещении, используя в качестве высокоточного источника Keithley Model 2401.

2.8 Метод рентгеновского рассеяния

Двумерные 2D-дифрактограммы с высоким разрешением были получены на установке NANOSTAR, фирмы Bruker AXS и излучателем CuK_{α} с длиной волны $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$. Измерения проводились с помощью пропорционального детектора HI-STAR, напряжение трубки и ток составляли 40 кВ и 40 мА соответственно. Формирование пучка рентгеновского излучения происходило с помощью зеркала Гоббеля, с диаметрами формирующих щелей: 0.75, 0.4, 1.0 мм соответственно. Диапазон измерения углов дифракции составлял от 0.5 градуса (17.5 нм) до 12 градусов (0.8 нм). Для устранения рассеяния рентгеновских лучей на воздухе коллиматор, образец и аналитическая щель счетчика находятся в единой вакуумной системе (давление $\approx (2\div 3) \times 10^{-2}$ мм.рт.ст.). Время накопления варьировали в интервале 400 – 2000 с.

Для анализа общей картины рассеяния использовали рентгенограммы, полученные на плоскокассетной камере с точечной коллимацией пучка, CuK_{α} -излучение, Ni фильтр; время экспозиции составляло 12 - 16 ч.

2.9 Цикловольтамперометрия

Электрохимические измерения проводили в растворе электролита, содержащего 0,1М гексафторфосфата тетрабутиламмония (Bu_4NPF_6) в

ацетонитриле. В каждом случае пленку полимера наносили на стеклоуглеродную поверхность, используемую в качестве рабочего электрода. Вспомогательным электродом служила платиновая пластинка, расположенная в ячейке. Потенциалы измеряли относительно насыщенного каломельного электрода (н.к.э.), Скорость развертки потенциала составляла 200 мВ/с. Полимерную пленку готовили следующим образом: насыщенный раствор полимера в о-дихлорлорбензоле наносили на стеклоуглеродный диск электрода и сушили его в течение 30 минут.

2.10 Методики синтеза

1.4.3 2.10.1 Исходные реагенты и растворители

2,5 и 1,6М растворы *n*-BuLi в гексане или толуоле, 2-бромтиофен, N-бромсукцинимид, бром, гидразин гидрат, 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан, цитронеллол, 2-этилгексилбромид, этилтиофенацетат, пивалиновая кислота, N,N-диметилкарбамоилхлорид, дихлорид 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен] палладия (II) Pd(dppf)Cl₂, тетракус(трифенилфосфин)палладий(0) Pd(PPh₃)₄, ацетат палладия (II) Pd(OAc)₂, ("Sigma-Aldrich", "Acros") использовали без дополнительной очистки. В качестве растворителей использовали диэтиловый эфир (х.ч.), ТГФ (х.ч.), толуол (ч.д.а.), гексан (х.ч.), ДМФА (ч), дихлорметан (х.ч), диметоксиэтан (ч.д.а.), метанол (ч.), этанол (ч). ТГФ и диэтиловый эфир сушили над гидридом кальция CaH₂ и перегоняли в токе аргона. ДМФА и тетраметилэтилендиамин сушили над оксидом бария и перегоняли в вакууме. Дихлорметан сушили кипячением над оксидом фосфора (V) и перегоняли в токе аргона. Остальные растворители перегоняли на роторном вакуумном испарителе непосредственно перед использованием. Для препаративной колоночной хроматографии использовали силикагель 60 mesh ("Merck", Германия). Для тонкослойной хроматографии применяли пластинки Sorbfil («Сорбполимер», Россия).

2.10.2 Синтез производных циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена

2,2'-битиофен (5) В трехгорлую круглодонную колбу на 500 мл с капельной воронкой на 100 мл, термометром и обратным холодильником внесли 5,16 г (0,215 моль) магниевой стружки. Воздух из прибора выкачали масляным вакуумным насосом и заполнили аргоном. В реакционную колбу добавили 30 мл сухого ТГФ. В капельную воронку внесли 50 мл сухого ТГФ и 21 мл (0,204 моль) 2-бромтиофена. Прикапывали к магниевой стружке раствор 2-бромтиофена при энергичном перемешивании в токе аргона. После прикапывания всего количества раствора, кипятили реакционную смесь в течение 2 ч, после чего реакционную смесь охладили до комнатной температуры. Второй прибор, состоящий из четырехгорлой колбы на 500 мл, обратного холодильника, капельной воронки на 250 мл и термометра был собран в токе аргона. Воздух из прибора выкачали масляным вакуумным насосом и заполнили аргоном. В условиях инертной атмосферы взвесили 0,3 г (0,4 ммоль) 1,1'-*бис*(дифенилфосфино)ферроцен] палладия (II) и внесли во вторую реакционную колбу в токе аргона. Добавили 21 мл (0,204 моль) 2-бромтиофена и 70 мл сухого ТГФ и реакционную смесь охладили до -10 °С. В капельную воронку передавали с помощью металлической иглы раствор 2-тиенилмагнийбромида из первой реакционной колбы и медленно прикапывали к реакционной массе. Следили, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше +30 °С. После прикапывания всего количества 2-тиенилмагнийбромида реакционную смесь перемешивали в течении ночи. Реакционную смесь вылили в делительную воронку в ледяной водой и органический слой экстрагировали диэтиловым эфиром (2x100 мл). Слой воды еще раз экстрагировали эфиром 2x50 мл и органические слои объединили. Промывали 3 раза водой, после чего органический слой сушили над сульфатом натрия. Растворитель отогнали под вакуумом. Чистый продукт получали перегонкой под вакуумом с воздушным холодильником. Получили бесцветные кристаллы массой 32,7 г (выход 96%). $T_{пл} = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$. (Лит: 32-22 °С [167]). $^1\text{H ЯМР (CDCl}_3\text{)}$: $\delta=7,19$ (м, 4H, 2,2',4,4'-ThH), 7,01 (дд, 2H, $J_1=3,7$ Гц, $J_2=1,2$ Гц, 3,3'-ThH). $^{13}\text{C ЯМР (CDCl}_3\text{)}$ $\delta=137.3$ (2-C, 2'-C), 127.7 (5-C, 5'-C), 124.3 (3-C, 3'-C), 123.7 (4-C, 4'-C).

3,3',5,5'-тетрабromo-2,2'-битиофен (6) В четырехгорлую колбу 3000 мл, снабженную механическим штоком, капельной воронкой на 250 мл, термометром и обратным холодильником внесли 32,7 г (0,197 моль) 2,2'-битиофена (5), 450 мл

ледяной уксусной кислоты и 650 мл хлороформа. Реакционную смесь охладили льдом с солью до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. В капельную воронку за 2 раза добавили суммарно 300 мл хлороформа и 22 мл (0,432 моль) брома. Медленно прикапывали раствор брома к реакционной смеси. Затем перемешивали при охлаждении в течение 1 ч. Затем охлаждение убрали, в капельную воронку добавили 300 мл хлороформа и 22 мл (0,432 моль) брома и прикапывали при интенсивном перемешивании. После прибавления всего количества брома, реакционную смесь кипятили в течение 6 ч. Затем реакционную смесь охладили. При перемешивании добавили 10% раствор гидроксида калия до нейтральной реакции. Реакционную смесь вылили в делительную воронку и экстрагировали хлороформом (2x250 мл). Сушили над сульфатом натрия. Растворитель отогнали под вакуумом. Сухой остаток перекристаллизовывали 2 раза из горячего толуола, затем 2 раза из горячего этанола. Получили белые кристаллы массой 75,7 г (выход 80%). $T_{\text{пл}} = 138\text{ }^{\circ}\text{C}$. (Лит.: $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ [168]) ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta=7,04$ (с, 2H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3) $\delta=133.0$ (4-C, 4'-C), 129.5 (2-C, 2'-C), 114.8 (5-CBr, 5'-CBr), 112.1 (3-CBr, 3'-CBr)

3,3'-дибромо-5,5'-бис(триметилсилил)-2,2'-битиофен (7). Трехгорлую колбу на 1000 мл, мешалник, капельную воронку на 50 мл и обратный холодильник прокачивали в сушильном шкафу при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч, собрали прибор и остудили в токе аргона. В колбу поместили 21,21 г (0,044 моль) 3,3',5,5'-тетрабromo-2,2'-битиофена (6), воздух откачали с помощью масляного вакуумного насоса и прибор заполнили аргоном. Процедуру повторили еще 2 раза. Затем в колбу добавили 400 мл сухого ТГФ. Реакционную смесь охладили до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ с помощью смеси петролейный эфир с жидким азотом. В капельную воронку внесли 36,8 мл (0,092 моль) 2,5М раствора н-бутиллития в гексане и медленно прикапывали к реакционной смеси, поддерживая температуру реакционной смеси ниже $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. После добавления всего количества, реакционную смесь перемешивали при температуре $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч. Затем к реакционной смеси одной порцией прибавили 11,7 мл (0,092 моль) свежеперегнанного триметилхлорсилана. Реакционную смесь перемешивали при охлаждении еще в течение 15 мин, затем охлаждающую баню убрали и при интенсивном перемешивании позволили температуре подняться до комнатной ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$). Реакционную смесь вылили в делительную воронку, содержащую 200 мл воды и 500 мл диэтилового эфира. Воду

экстрагировали эфиром повторно. Органический слой промывали дистиллированной водой еще 2 раза, после чего осушили над безводным сульфатом натрия. Затем растворитель отогнали под вакуумом, а сухой остаток перекристаллизовали из горячего толуола 5 раз. Получили белые кристаллы массой 13 г (выход 65%). $T_{пл} = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$. (Лит.: $86\text{ }^{\circ}\text{C}$ [169]). ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta=7,15$ (с, 2H), 0,33 (с, 18H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3) $\delta=142,9$ (2-С, 2'-С), 137 (4-С, 4'-С), 133,9 (5-С, 5'-С), 112,9 (3-СBr, 3'-СBr), -0,39 (SiMe_3).

2,6-бис(триметилсилил)-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4-он (8) В сухую заполненную азотом трехгорлую колбу с термометром, капельной воронкой и большим магнитным мешальником добавили 100 мл сухого диэтилового эфира и 3 г (6,4 ммоль) 3,3'-дибромо-5,5'-бис(триметилсилил)-2,2'-битиофена (6). После охлаждения до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ медленно прикапали 5,6 мл (1,11 ммоль) 2,5М р-ра *n*-BuLi в гексане. Дали раствору нагреться до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при этой температуре перемешивали в течение 2 часов. Затем прикапали 2,0 мл (1,32 ммоль) свежеперегнанного TMEDA и перемешивали еще в течение 30 мин при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. После охлаждения до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ прикапали раствор 0,69 г (6,4 ммоль) N,N-диметилкарбамоилхлорида в 100 мл сухого диэтилового эфира, дали реакционной смеси нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение ночи. Обработали реакционную смесь при комнатной температуре 300 мл насыщенного р-ра NH_4Cl . Эфирный слой промыли поочередно р-рами NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и водой. После упаривания растворителя на роторе растворили реакционную смесь в небольшом количестве дихлорметана пропустили через колонку с 50 мл силикагеля, используя в качестве элюента смесь гексан-дихлорметан (2 : 1). После удаления растворителя на роторном испарителе красный остаток высушивали под вакуумом. Выход составил 84% от теоретического. $T_{пл} = 82\text{ }^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР: (CDCl_3) $\delta=7,07$ (с, 2H), 0,31 (с, 18H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3) $\delta=183,12$ (CO); 154,33 (4-С); 144,88 (5-С); 144,14 (2-С); 127,10 (3-С); -0,24 (SiMe_3).

4H-циклопента-[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (9). К суспензии 2,6-бис(триметилсилил)-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4-она (5) (4,54 г, 23,6 ммоль) в этиленгликоле (200 мл) при перемешивании добавили 4,45 г (79,3 ммоль) измельченного в порошок гидроксида калия и 9,1 мл гидразингидрата. Реакционную массу нагревали до $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ и кипятили в течение 8 часов в токе аргона. После

охлаждения до комнатной температуры к реакционной массе добавили 100 мл воды, подкисленной соляной кислотой, и 300 мл диэтилового эфира. Органический слой отделили, а водный слой экстрагировали эфиром (2 × 100 мл). Органический слой промыли водой (2×200 мл) до нейтральной реакции, а затем сушили над Na₂SO₄. Растворитель отогнали на роторном испарителе и сушили под вакуумом. Продукт был очищен колоночной хроматографией на силикагеле, используя гексан в качестве элюента. Получили пело-желтые кристаллы с выходом 90% от теоретически возможного. T_{пл}=73-74 °С (Лит.: 74 °С [170]). ¹Н ЯМР (CDCl₃): δ = 7,18 (д, 2Н, J=4,8 Гц, 4,4'Н), 7,09 (д, 2Н, J=4,8 Гц, 5,5'С), 3,54 (с, 2Н).

4,4-бис(3,7-диметилоктил)-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (10с). 1,63 г (9,1 ммоль) 4Н-циклопента-[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена (9)) растворили в 20 мл ДМСО.К полученному раствору добавили 6,06 г (27,4 ммоль) 3,7-диметилоктилбромада-1 (15) и 0,17г (1 ммоль) KI. После чего реакционную массу охладили на ледяной бане и добавили одной порцией измельченный KOH (2,18 г, 39 ммоль). Реакцию вели в атмосфере аргона при перемешивании в течение 12 ч. После окончания реакции реакционную смесь охладили на ледяной бане и вылили в делительную воронку, содержащую 50 мл воды и 250 мл диэтилового эфира. Органическую фазу отделили, промыли водой (2×100 мл) до нейтральной реакции и высушили над безводным Na₂SO₄, растворитель отогнали на роторном испарителе. Избыток 3,7-диметилоктилбромада-1 удаляли отгонкой в вакууме. Продукт был очищен колоночной хроматографией на силикагеле, используя гексан в качестве элюента. Получили 3,6 г продукта в виде светло-желтого масла с выходом 87%. ¹Н ЯМР (CDCl₃): δ = 7,15 (д, 2Н, J=4,9 Гц, 5,5'Н), 6,92 (д, 2Н, J=4,9 Гц, 4,4'С), 1,83 (м, 4Н, CH₂), 1,52 (м, 2Н, СН), 1,3 – 1,0 (уш. м, 10Н, CH₂), 0,83 (д, 12Н, J=6,7 Гц, 4хCH₃), 0,74 (д, 6Н, J=6,4 Гц, 2хCH₃).

4,4-диоктил-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (10b).

Получен по методике, аналогичной описанной выше для соединения 10с, исходя из 1,0 г (5,6 ммоль) 4Н-циклопента-[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена (9), 2,73 г (12,3 ммоль) 3,7-диметилоктилбромада, 1,34 г (23,8 ммоль) гидроксида калия и 0,10 г (0,6 ммоль) йодида калия. Продукт был очищен колоночной хроматографией на силикагеле, используя гексан в качестве элюента. Получили продукт в виде светло-желтого масла (2,3 г; выход 90%). ¹Н ЯМР (CDCl₃): δ =7,13 (д, 2Н, J=4,9 Гц, 5,5'Н), 6,91 (д,

2H, J=4,9 Гц, 4, 4'С), 1,80 (м, 4H, CH₂), 1,13 (м, 20H, CH₂), 0,94 (м, 4H, CH₂), 0,84 (т, 6H, CH₃).

4,4-бис(децил)-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (10d).

Получен по методике, аналогичной описанной выше для соединения **10c**, исходя из 1,5 г (8,4 ммоль) 4*H*-циклопента-[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена (**9**), 5,58 г (25,3 ммоль) децилбромиды, 2,01 г (35,8 ммоль) гидроксида калия и 0,15 г (0,9 ммоль) йодида калия. Продукт был очищен колоночной хроматографией на силикагеле, используя гексан в качестве элюента. Получили продукт массой 3,47 г в виде желтого вязкого масла (выход 90%). ¹H ЯМР (CDCl₃): δ = 7,13 (д, 2H, J=4,9 Гц, 5,5'Н), 6,65 (д, 2H, J=4,9 Гц, 4, 4'С), 1,62 (м, 4H, CH₂), 1,26 (м, 20H, CH₂), 0,83 (м, 9H, CH₃).

4,4-ди(2-этилгексил)-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (10a). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **10c** исходя из 1,7 г (9,5 ммоль) 4*H*-циклопента-[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена (**9**), 4,05 г (21,0 ммоль) (2-этилгексил)бромиды, 2,27 г (40,5 ммоль) гидроксида калия и 0,17 г (0,11 ммоль) йодида калия. Получили продукт, в виде светло-зеленого масла (3,2 г; выход 85%). ¹H ЯМР (CDCl₃): δ = 7,10 (д, 2H, J=4,9 Гц, 5,5'Н), 6,91 (д, 2H, J=4,9 Гц, 4, 4'С), 1,85(м, 4H, CH₂), 0,90 (м, 20H, CH₂), 0,74 (м, 4H, CH₂), 0,57 (т, 6H, CH₃). Вычислено (%) для C₂₅H₃₈S₂: С, 74.56; Н, 9.51; S, 15.93. Найдено (%): С, 74.49; Н, 9.68; S, 16.02.

2,6-дибром-4,4-бис(3,7-диметилоктил)-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (11c). 4,4-бис(3,7-диметилоктил)-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (**10c**) 2,84 г (6,2 ммоль) растворили в 90 мл ДМФА. 2,42г (13,6 ммоль) *N*-бромсукцинимда, растворенного в ДМФА (5 мл), медленно прибавили к реакционной смеси. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре 4 ч без доступа света. Затем добавили 100 мл воды и экстрагировали диэтиловым эфиром (2×150 мл). Эфирный слой промывали водой до нейтральной реакции (2×200 мл), а затем сушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Продукт очищали, пропустив через фильтр Шотта с силикагелем, используя гексан в качестве элюента. Получили продукт массой 3,43 г в виде ярко-желтого масла. Выход составил 90%. ¹H ЯМР (CDCl₃): δ = 6,95 (с, 2H, 5,5'Н), 1,82(м, 4H, 2xCH₂), 0,94-1,79 (м, 16H, CH₂), 0,87 – 0,6 (м, 4H, CH), 0,95-0,82 (м, 18H, CH₃).

2,6-дибром-4,4-бис(децил)-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (11d)

получали по методике, аналогичной 11с исходя из 1,8 г (3,92 ммоль) 4,4-дидецил-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена и 1,54 г (8,63 ммоль) *N*-бромсукцинимда. Получили продукт в виде желто-зеленого масла массой 2,25 г. Выход продукта составил 93%. ¹H ЯМР (CDCl₃): δ = 6,96 (с, 2H, 5,5'H); 1,8 (м, 4H, CH₂); 0,90-1,84 (м, 32H, CH₂); 1,05-0,8 (м, 6H, CH₃).

2,6-дибромо-4,4-диоктил-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (11b) получали по методике, аналогичной 11с исходя из 2,1 г (5,21 ммоль) 4,4-диоктил-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена и 2,04 г (11,47 ммоль) *N*-бромсукцинимда. Получили продукт в виде желто-зеленого масла массой 2,63 г. Выход продукта составил 90%. ¹H ЯМР (CDCl₃): δ = 6,92 (с, 2H, 5,5'H); 1,74 (м, 4H, CH₂); 1,34-1,05 (м, 20H, CH₂); 0,95-0,82 (м, 10H, 4CH₂ и 6CH₃).

2,6-дибромо-4,4-ди(2-этилгексил)-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (11a) получали по методике, аналогичной 11с исходя из 2,5 г (6,2 ммоль) 4,4-ди(2-этилгексил)-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена и 2,43 г (13,66 ммоль) *N*-бромсукцинимда. Получили продукт в виде желто-зеленого масла массой 3,09 г. Выход продукта составил 89%. ¹H ЯМР (CDCl₃): δ = 6,92 (с, 2H, 5,5'H); 1,78 (м, 4H, CH₂); 1,03-0,85 (м, 18H, CH и CH₂); 0,76 (м, 6H, CH₃); 0,61 (м, 6H, CH₃). Вычислено (%) для C₂₅H₃₆Br₂S₂: C, 53.57; H, 6.47; Br, 28.51; S, 11.44. Найдено (%): C, 54.45; H, 6.49; S, 11.52; Br, 27.71.

2,6-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-4,4-бис(3,7-диметилоктил)-циклопента-[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (12с). К раствору 1,32 г (2,14 ммоль) 2,6-дибромо-бис(3,7-диметилоктил)-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена (**11с**) в абсолютированном ТГФ (50 мл) при -78⁰С добавили 1,9 мл *n*-BuLi (2,5М раствор в гексане, 4,71 ммоль). Полученную смесь перемешивали в течение 1 часа, не поднимая температуру выше -65⁰С. После чего добавили быстро, в течение 1 мин 0,96 г (5,14 ммоль) 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (IPTMDOB). Полученную реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 4 часа. После окончания реакции реакционная смесь вылили в делительную воронку, содержащую 50 мл насыщенного р-ра NH₄Cl и 250 мл эфира. Органическую фазу выделили, промыли дистиллированной водой до нейтральной реакции (2×200 мл), а затем высушили над безводным Na₂SO₄. Растворитель

отогнали на роторном испарителе. Продукт в виде светло-желтого масла, массой 1,37 г. Выход составил 90%. ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta=7,41$ (с, 2H, 5,5'Н), 1,78 (м, 4H, CH_2), 1,35 (с, 24H, CH_3), 1,29-0,71 (м, 20H, $8\times\text{CH}_2$, $4\times\text{CH}$), 0,83 (с, 18H, CH_3).

2,6-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-4,4-дидецил-циклопента-[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (12d) получали по той же методике, что и 12с исходя из 1,2 г (1,95 ммоль) 4,4-дидецил-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена. Получили продукт в виде желто-зеленого масла массой 1,31 г. Выход продукта составил 95%. ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta=7,45$ (с, 2H, 5,5'Н), 1,8 (м, 4H, CH_2), 1,35 (с, 24H, CH_3), 0,93-1,74 (м, 32H, CH_2), 1,05-0,8 (м, 6H, CH_3).

2,6-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-4,4-диоктил-циклопента-[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (12b) получали по той же методике, что и 12с исходя из 1,8 г (3,1 ммоль) 4,4-диоктил-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена. Получили продукт в виде желто-зеленого масла массой 1,56 г. Выход продукта составил 75%. ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta=7,41$ (с, 2H, 5,5'Н), 1,78 (м, 4H, CH_2), 1,35 (с, 24H, CH_3), 1,29-1,0 (м, 20H, CH_2), 1,0 – 0,87 (м, 4H, CH_2), 0,83 (м, 6H, CH_3). Вычислено (%) для $\text{C}_{37}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{O}_4\text{S}_2$: С, 67.89; Н, 9.24; S, 9.80; В, 3.30; О, 9.78. Найдено (%): С, 67.70; Н, 9.33; S, 10.00.

2,6-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-4,4-ди(2-этилгексил)-циклопента-[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (12а). Синтез проводили аналогично методике получения соединения 12с исходя из 1,6 г (2,77 ммоль) 4,4-ди(2-этилгексил)-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена. Получили продукт в виде желто-зеленого масла массой 1,17 г. Выход продукта составил 63%. ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta=7,43$ (с, 2H, 5,5'Н), 1,83 (м, 4H, CH_2), 1,56 (м, 2H, CH), 1,33(с, 24H, CH_3), 1,04-0,61 (м, 16H, CH_2), 0,56(м, 12H, CH_3).

4,4-этилендитио-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (16). К смеси 5,73г (29,8 ммоль) 2,6-бис(триметилсилил)-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4-она (8) и 5,62 г (59,6 ммоль) 1,2-этандитиола в сухом дихлорметане (200 мл) добавили 11,9 г (89,4 ммоль) AlCl_3 при комнатной температуре. Реакцию вели в течение часа. После окончания реакции реакционную смесь вылили в делительную воронку, содержащую 400 мл ледяной дистиллированной воды и 600 мл дихлорметана. Органическую фазу отделили, промыли дистиллированной водой (2×200 мл) до нейтральной реакции, а затем высушили над безводным Na_2SO_4 . Растворитель

отогнали на роторном испарителе. Продукт был очищен колоночной хроматографией на силикагеле, используя толуол в качестве элюента. Получили 7,2 г (выход 90%) чистого продукта, который представляет собой порошок светло-желтого цвета. $T_{пл} = 149 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$. (Лит.: 148-150 $^{\circ}\text{C}$ [171]) ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 7,16$ (д, 2H, $J=4,9\text{ Гц}$, 3-Th), 7,08 (д, 2H, $J=5,2\text{ Гц}$, 2-Th), 3,68 (с, 4H, CH_2).

2,6-дибромо-4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофен (17)

В пластиковой колбе на 50 мл взвесили в токе аргона 3,31 г (0,018 моль) NBS и растворили в 20 мл сухого хлористого метилена. В полученную суспензию через септу прикапали 2,3 мл (0,018 моль) 70% раствора фтороводорода в пиридине при комнатной температуре, после чего реакционная смесь стала прозрачной. Охладили реакционную смесь до $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. 1 г (0,0037 моль) соединения 16 растворили в 15 мл хлористого метилена и прикапывали полученный раствор к реакционной смеси в течение 2 мин. Реакционная смесь постепенно изменила цвет на темно-синий. После 3 мин перемешивания при комнатной температуре, в реакционную смесь прибавили 50 мл гексана. Осторожно декантировали раствор и 3 раза промыли образовавшийся после прибавления гексана осадок 20 мл смеси гексан-хлористый метилен 3:1. Полученный раствор пропустили через слой силикагеля и затем растворители отогнали под вакуумом. Полученный сухой остаток растворили в минимальном количестве смеси гексан-хлористый метилен 3:1 и очищали колоночной хроматографией. Получили кристаллы ярко-желтого цвета массой 0,78 г. Выход продукта составил 57%. $T_{пл} = 127-132\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Лит.: 127-131 $^{\circ}\text{C}$ [171]). ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta=7,08$ (с, 2H, 5,5'H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3): $\delta=143,1$ (т), 139,9 (т), 124,1, 116,9, 114,1. ^{19}F ЯМР (CDCl_3): $\delta= -121,31$.

4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофен (18)

К раствору 0,4 г (1,1 ммоль) 2,6-дибромо-4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофена (17) в 15 мл сухого ТГФ добавляли порциями 0,24 г (6,5 ммоль) LiAlH_4 в токе аргона. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч. Затем добавили 50 мл 1N раствора HCl и реакционную массу экстрагировали эфиром (2x100 мл). Эфирный слой промыли водой и осушили над безводным сульфатом натрия. Затем растворитель отогнали. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент - толуол. Продукт представляет собой порошок белого цвета,

массой 0,2 г (выход 89%). $T_{пл} = 85-87^{\circ}\text{C}$ (Лит.: 87°C [171]). ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 7,15$ (д, 2H, Th, $J = 4,8$ Гц), $7,07$ (д, 2H, Th, $J = 4,8$ Гц).

2.10.3 Получение алкилгалогенидов и диалкилдихлорсиланов

3,7-диметилоктанол-1 (14)

50,00 г (0,32 моль) цитронеллола (**13**) растворили в 500 мл этилового спирта, затем в токе аргона добавили 1,7 г (0,016 моль) 5% Pd/C и пропустили водород при перемешивании. После того, как поглощаемый объем водорода перестал меняться, реакционную смесь отфильтровали через фильтр Шотта, растворитель отогнали на роторном испарителе. Продукт в виде желтого масла перегоняли под вакуумом, $T_{к} = 95^{\circ}\text{C}$ (21 мбар). Масса продукта 48,5 г (выход 96%). ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 3,65$ (м, 2H, CH_2OH), $1,53$ (м, 2H, CH), $1,05-1,42$ (перекрывающиеся сигналы, 8H, CH_2), $0,86$ (т, 9H, $J=6,7$ Гц, CH_3)

3,7-диметилоктилбромид-1 (15)

К 8,84 (0,056 моль) 3,7-диметилоктанола-1 (**14**) и 16,10 г (0,061 моль) трифенилфосфина в сухом дихлорметане добавляли порциями 10,93 г (0,061 моль) NBS, охлаждая смесь ледяной баней так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30°C . Перемешивали при комнатной температуре в течение 16 ч, затем растворитель отогнали на роторном испарителе, а остаток экстрагировали гексаном и отфильтровали на фильтре Шотта. После удаления гексана, продукт очищали фракционной вакуумной перегонкой. Масса полученного продукта составила 9,6 г (выход 78%). Продукт представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с $T_{к} = 91-94^{\circ}\text{C}$ (13 мбар). (Лит.: $T_{к} = 103-105^{\circ}\text{C}$ (23 мбар) [172]). ^1H ЯМР (CDCl_3) $\delta = 3,52-3,33$ (м, 2H, CH_2Br), $1,85$ (м, 1H, CH_2), $1,67$ (м, 1H, CH_2), $1,62$ (м, 1H, CH), $1,51$ (м, 1H, CH), $1,35-1,21$ (м, 2H, CH_2), $1,19-1,05$ (м, 4H, CH_2), $0,88$ (д, $J=6,5$ Гц, 3H, CH_3), $0,85$ (д, $J=6,5$ Гц, CH_3) ^{13}C ЯМР (CDCl_3) $\delta = 40,00; 39,11; 36,65; 32,27; 31,59; 27,90; 24,50; 22,55; 22,66; 18,91$.

бис(3,7-диметилоктил)дихлорсилан (19с)

В трехгорлой колбе с мешальником, капельной воронкой и холодильником взвесили 2,54 г (0,104 моль) магния, прибавили 30 мл сухого ТГФ. В капельную воронку внесли 19,7 мл (0,095 моль) 3,7-диметилоктилбромида и 70 мл сухого ТГФ.

Медленно прикапывали до начала экзотермической реакции, затем кипятили 2 ч. Реакционную смесь остудили до комнатной температуры. В двугорлой колбе с мешалником, холодильником и капельной воронкой растворили 5,44 мл (0,047 моль) тетрахлорсилана в 50 мл сухого ТГФ. Раствор 3,7-диметилоктилмагнийбромида передавили из первой реакционной колбы в капельную воронку второго прибора. Реакционную смесь охладили до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ и начали медленно прикапывать 3,7-диметилоктилмагнийбромид. После добавления всего количества, реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться на ночь. На следующий день отфильтровали в токе аргона выпавший осадок, от неорганических примесей избавлялись высаживанием их сухим гексаном и фильтрацией в аргоне. Чистый продукт массой 17,1 г получили в виде прозрачной жидкости перегонкой в вакууме. $T_{\text{кип}} = 140\text{-}143\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3,1 мбар). Выход: 47%. Чистоту продукта определяли с помощью ГЖХ-хроматографии. ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 1,54$ (м, 4H, CH_2), 1,32-1,93 (м, 16H, CH_2), 1,1 – 0,7 (м, 4H, CH), 1,37-0,8 (с, 18H, CH_3).

дидецилдихлорсилан (19d)

Методика получения аналогична **19c** исходя из 53,3 г (0,241 моль) децилбромида, 6,44 г (0,265 моль) магния и 13,8 мл (0,120 моль) тетрахлорсилана. $T_{\text{кип}} = 198\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5,1 мбар). Лит.: $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1,33 мбар) [173]. Выход продукта в виде прозрачной жидкости составил 19,7 г (43% от теоретического). ^1H ЯМР (CDCl_3) $\delta = 0,87$ (с, 6H, CH_3), 1,25 (с, 32H, CH_2), 1,07 (т, 4H, $\text{CH}_2\text{-Si}$).

ди(2-этилгексил)дихлорсилан (19a)

Методика получения аналогична **19c** исходя из 60 мл (0,345 моль) 2-этилгексилбромида, 9,22 г (0,379 моль) магния и 19,7 мл (0,172 моль) тетрахлорсилана. $T_{\text{к}} = 116\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0,6 мбар) Лит.: $T_{\text{к}} = 132\text{-}138\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1,5 мбар) [174]. Масса продукта составила 32,8 г (58% от теоретического). ^1H ЯМР (CDCl_3) $\delta = 1,69$ (м, 2H, CH), 1,27 (м, 18H, CH_2), 1,09; 1,11 (с, 4H, $\text{CH}_2\text{-Si}$), 0,82-0,91 (т, 12H, $J=7,3$ Гц, CH_3).

Диоктилдихлорсилан (19b)

Методика получения аналогична **19c** исходя из 70 мл (0,402 моль) октилбромида, 10,75 г (0,442 моль) магния и 23 мл (0,201 моль) тетрахлорсилана.. $T_{\text{к}} = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0,6 мбар) Лит.: $T_{\text{к}} = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4 мбар) [175]. Масса продукта составила 34 г (53% от теоретического). ^1H ЯМР (CDCl_3) $\delta = 1,26\text{-}1,49$ (м, 22H, CH_2), 1,04-1,11 (т, 4H, $J=7,6$ Гц, Si-CH_2), 0,87 (т, 6H, $J=6,1$ Гц, CH_3).

2.10.4 Синтез производных дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]силола

4,4'-бис(3,7-диметилоктил)-5,5'-бис(триметилсилил)-дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]-силол (20с). 3,3'-дибромо-5,5'-бис(триметилсилил)-2,2'-битиофен (**7**) (12,3 г; 26,3 ммоль) растворили в 500 мл ТГФ и охладили до -78 °С. Затем к реакционной смеси добавили по каплям в течение 5 минут 33,8 мл 1,6М раствора *n*-BuLi в гексане, после чего реакционную массу перемешивали в течение 15 минут при этой температуре. Потом быстро одной порцией прибавили 11 г (0,034 моль) бис(3,7-диметилоктил)дихлорсилана, после чего охлаждающую баню убрали и реакционную массу перемешивали в течение 2 часов при комнатной температуре. Полученную в итоге реакционную массу вылили в воду и провели экстракцию диэтиловым эфиром. Органическую фазу отделили, промыли до нейтральной реакции холодной водой и высушили над безводным Na₂SO₄, после чего растворитель упарили. Продукт был очищен колоночной хроматографией на силикагеле, используя гексан в качестве элюента. Получили 11,4 г вязкой светло-желтой массы (выход 78%). ¹H ЯМР (CDCl₃): δ = 7,15 (с, 2H, Th), 1,36 (м., 16H, CH₂), 1,1 (м, 4H, CH), 0,61 (м, 4H, CH₂-Si), 0,30 (с, 18H).

4,4'-бис(децил)-5,5'-бис(триметилсилил)-дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]-силол (20d). Получали по аналогичной **20с** методике исходя из 4,01 г (8,56 ммоль) 3,3'-дибромо-5,5'-бис(триметилсилил)-2,2'-битиофена и 3,27 г (8,56 ммоль) дидецилдихлорсилана. Продукт представлял собой вязкую массу темно-желтого цвета массой 4,31 г (выход 76%). ¹H ЯМР (CDCl₃): δ = 7,15 (с, 2H, Th), 1,8 (м, 4H, CH₂), 0,90-1,81 (м, 32H, CH₂), 1,05-0,8 (м, 6H, CH₃), 0,32 (с, 18H, SiMe₃).

4,4'-бис(2-этилгексил)-5,5'-бис(триметилсилил)-дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]-силол (20а). Получали по аналогичной **20с** методике исходя из 4,95 г (0,01 моль) 3,3'-дибромо-5,5'-бис(триметилсилил)-2,2'-битиофена и 5,84 г (0,018 моль) ди(2-этилгексил)дихлорсилана. Продукт представлял собой вязкую массу желтого цвета массой 3,75 г (выход 63%). ¹H ЯМР (CDCl₃): δ = 7,16 (с, 2H, Th), 2,03 (м, 4H, CH₂), 1,28-1,11 (м, 16H, CH₂), 1,01 (м, 2H, CH), 0,85 (м, 12H, CH₃), 0,3 (с, 18H, SiMe₃).

4,4'-диоктил-5,5'-бис(триметилсилил)-дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]-силол (20b). Получали по аналогичной **12с** методике исходя из 5,0 г (10,7 ммоль) 3,3'-дибромо-

5,5'-бис(триметилсилил)-2,2'-битиофена и 3,94 г (12,1 ммоль) диоктилдихлорсилана. Продукт представлял собой вязкую массу желтого цвета массой 4,68 г (выход 78%). ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 7,12$ (с, 2H, Th), 1,37-1,22 (перекрывающиеся сигналы, 28H, CH_2), 0,86 (м, 6H), 0,32(с, 18H, SiMe_3).

4,4'- бис(3,7-диметилоктил)-5,5'-дибром-дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол (21c). Соединение **20c** (1,69 г, 3 ммоль) растворили в 20 мл ТГФ, после чего одной порцией доили *N*-бромсукцинимид (1,1 г, 6,17 ммоль). Полученную реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 часов. После окончания реакции реакционную массу вылили в воду и провели экстракцию диэтиловым эфиром. Органическую фазу отделили, промыли до нейтральной реакции холодной водой и высушили над безводным Na_2SO_4 , а растворитель упарили. Продукт был очищен колоночной хроматографией на силикагеле, используя гексан в качестве элюента. Получили 1,28 г вязкого масла зеленого цвета (выход 90%). ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 7,13$ (с, 2H, Th), 1,34 (м, 16H, CH_2), 1,1 (м, 4H, CH), 0,61 (м, 4H, $\text{CH}_2\text{-Si}$), 0,83 (с, 18H, CH_3).

4,4'-дидецил-5,5'-дибром-дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол (21d). Получали по аналогичной **21c** методике исходя из 5,6 г (0,009 моль) соединения **20d** и 2,25 г (0,012 моль) *N*-бромсукцинимид. Продукт представлял собой вязкую массу зеленого цвета массой 5,3 г (выход 94%) ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 7,15$ (с, 2H, Th), 1,8 (м, 4H, CH_2), 0,90-1,81 (м, 32H, CH_2), 1,05-0,8 (перекрывающиеся сигналы, 6H, CH_3).

4,4'-диоктил-5,5'-дибром-дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол (21b). Получали по аналогичной **21c** методике исходя из 7,15 г (0,013 моль) соединения **20b** и 4,16 г (0,023 моль) *N*-бромсукцинимид. Продукт представлял собой вязкую массу зеленого цвета массой 6,53 г (выход 90%). ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 7,11$ (с, 2H, Th), 1,35-1,21 (м, 28H, CH_2), 0,86 (с, 6H, CH_3). ^{29}Si ЯМР (CDCl_3): $\delta -2,33$.

4,4'-Бис(2-этилгексил)-5,5'-дибром-дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол (21a). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **21c** исходя из 1,38 г (3,5 ммоль) соединения **20a** и 2,49 г (13,9 ммоль) *N*-бромсукцинимид. Продукт представлял собой вязкую массу зеленого цвета массой 1,1 г (выход 78%). ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 7,10$ (с, 2H, Th), 1,97 (м, 4H, CH_2), 1,22-1,04 (м, 18H), 0,95 (с, 6H), 0,79 (с, 6H).

4,4'-бис(3,7-диметилоктил)-5,5'-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксо-боролан-2-ил)-дитиено-[3,2-b:2',3'-d]-силол (22c). Получали по аналогичной 12с методике исходя из 1,1 (1,73 ммоль) соединения 21с и 0,71 г (3,81 ммоль) 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана. Продукт представлял собой вязкую массу зеленого цвета массой 1,14 г (выход 91%) ¹H ЯМР (CDCl₃): δ = 7,16 (с, 2H, Th), 1,72 (м, 4H, CH₂), 1,35 (с, 24H, CH₃), 1,32-1,93 (м, 16H, CH₂), 1,1 – 0,7 (м, 4H, CH), 1,37-0,8 (с, 18H, CH₃).

4,4'-дидецил-5,5'-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-дитиено-[3,2-b:2',3'-d]-силол (22d). Получали по аналогичной 12с методике исходя из 1,77 (2,8 ммоль) соединения 21d и 1,26 г (6,15 ммоль) 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана. Продукт представлял собой вязкую массу зеленого цвета массой 1,78 г (выход 88%) ¹H ЯМР (CDCl₃): δ = 7,17 (с, 2H, Th), 1,74 (м, 4H, CH₂-Si), 1,35 (с, 24H, CH₃), 0,93-1,74 (м, 32H, CH₂), 1,12-0,6 (м, 6H, CH₃).

4,4'-Диоктил-5,5'-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксо-боролан-2-ил)-дитиено-[3,2-b:2',3'-d]-силол (22b). Получали по аналогичной 12с методике исходя из 1,0 (1,73 ммоль) соединения 21b и 0,84 г (4,5 ммоль) 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана. Продукт представлял собой вязкую массу зеленого цвета массой 0,83 г (выход 72%). ¹H ЯМР (CDCl₃): δ = 7,57 (с, 2H, Th), 1,34 (с, 24H, CH₃), 1,23-1,14 (перекрывающиеся сигналы, 28H, CH₂), 0,85 (с, 6H, CH₃).

4,4'-Бис(2-этилгексил)-5,5'-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксо-боролан-2-ил)-дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол (22a). Получали по аналогичной 12с методике исходя из 2,91 (5,05 ммоль) соединения 21a и 2,25 г (12,1 ммоль) 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана. Продукт представлял собой вязкую массу зеленого цвета массой 2,2 г (выход 65%) ¹H ЯМР (CDCl₃): δ = 7,55 (с, 2H, Th), 1,97 (м, 4H, CH₂-Si), 1,35 (с, 24H, CH₃), 1,20-1,16 (перекрывающиеся сигналы, 24H, CH₂), 0,83 (т, 6H, CH₃).

2.10.5 Синтез производных бензо-2,1,3-тиадиазола

4,7-Дибромо-бензо-2,1,3-тиадиазол (23). К 37,52 г (0,276 моль) бензо-2,1,3-тиадиазола в 500 мл НВг (47%) при перемешивании очень медленно (так как система разогревается) прикапали 132,1 г (0,827 моль) Br₂. После добавления брома

реакционную массу кипятили в течение 6 часов. Затем, охладив смесь до комнатной температуры, наблюдали выпадение оранжевых кристаллов. Добавили насыщенный раствор NaHSO_3 и перемешивали смесь до полного израсходования избытка брома, после чего профильтровали светло-желтые кристаллы на фильтре Шотта и промыли их несколько раз дистиллированной водой, а затем один раз холодным эфиром. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя горячий толуол в качестве элюента споследующей перекристаллизацией из толуола. Получили 77 г чистого продукта в виде светло-желтых кристаллов (выход 93%). $T_{\text{пл}}=58-60\text{ }^\circ\text{C}$. Лит.: $T_{\text{пл}}=59\text{ }^\circ\text{C}$ [176]. ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 7,72$ (с, 2H, 4,4'Н). ^{13}C ЯМР (CDCl_3): $\delta = 152,6, 132,1, 113,6$. Вычислено (%) для $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}$: С, 24.51; Н, 0.69; Br, 54.36; N, 9.53; S, 10.91. Найдено (%): С, 24.49; Н, 0.70; S, 10.93.

2-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-тиофен (24). К 1,84 г (76,7 ммоль) магния в 20 мл ТГФ добавили раствор 10 г (61,3 ммоль) 2-бромтиофена в 80 мл ТГФ и кипятили в течение 2 часов. Затем охладили до комнатной температуры и добавили 4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан 11,41 г (61,3 ммоль). Так как образовался гель, добавили ещё 20 мл ТГФ и перемешивали при кипении в течение 3 часов. Под аргоном реакционную смесь вылили в делительную воронку, заполненную аргоном и содержащую 400 мл дегазированной аргоном воды. Туда же прилили 500 мл гексана. Органическую фазу выделили и высушили над безводным Na_2SO_4 , а гексан отогнали на роторе. Чистый продукт в виде бесцветных кристаллов. Масса продукта составила 10,85 г (выход 86%). $T_{\text{пл}}=62-63\text{ }^\circ\text{C}$. Лит.: $T_{\text{пл}}=64-67\text{ }^\circ\text{C}$ [177]. ^1H ЯМР (CDCl_3): δ 7,62(д, $J = 3,6$ Гц, 1H, Th), 7,63 (д, $J = 4,6$ Гц, 1H, Th), 7,20 (дд, $J_1 = 4,7$; $J_2 = 3,6$ Гц, 1H, Th), 1,34 (с, 12H, CH_3)

4,7-бис(2-тиенил)бензо-2,1,3-тиадиазол (25). В заполненную аргоном трехгорлую колбу, содержащую 4,68 г (22 ммоль) 2-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-тиофену, 2,62 г (9 ммоль) 4,7-дибромобензотиадиазола и 515 мг (0,44 ммоль) катализатора $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ добавили 100 мл сухого толуола, 10 мл этилового спирта и 15 мл 2М раствора Na_2CO_3 , предварительно дегазированного потоком аргона. Реакционную смесь перемешивали при кипении в аргоне в течение 10 часов. После завершения реакции реакционную смесь охладили до комнатной температуры и вылили в колбу, содержащую 300 мл воды и 300 мл толуола. Органический слой промыли водой до нейтральной реакции, высушили над

безводным Na₂SO₄ и толуол упарили на роторе. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, (элюент толуол – гексан 1:3). Получили 2,1 г чистого продукта в виде кристаллов ярко-оранжевого цвета (выход 75%). T_{пл}=124-125 °С. Лит.: T_{пл}=124-125 °С [178]. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ = 8,07 (дд, 2H, J₁ = 3,8 Гц, J₂ = 1,2 Гц, Th), 7,80 (с, 2H, Ph), 7,42 (дд, 2H, J₁ = 5,1 Гц, J₂ = 1,1 Гц, Th), 7,18 (дд, 2H, J₁ = 5,1 Гц, J₂ = 3,8 Гц, Th). ¹³C ЯМР (CDCl₃): δ=126,15, 126,38, 127,21, 127,90, 128,42, 139,75, 153,02. Вычислено (%) для C₁₄H₈N₂S₃: С, 55.97; Н, 2.68; N, 9.32; S, 32.02. Найдено: С, 56.2; Н, 2.98; N, 9.45; S, 32.43.

4,7-бис(5-бромотиофен-2-ил)бензо-2,1,3-тиадиазол (26). Растворили 2,16 г (7,19 ммоль) 4,7-бис(2-тиенил)бензо-2,1,3-тиадиазола (**25**) в 175 мл сухого ДМФА. Отдельно растворили 2,815 г (15,8 ммоль) NBS в 25 мл сухого ДМФА и поместили раствор в капельную воронку. Реакционную колбу обернули фольгой, охладили до 0°С и медленно добавили раствор NBS, поддерживая температуру от 0°С до +10°С. Затем баню убрали и реакционную смесь перемешивали в аргоне при комнатной температуре в течение 12 ч. После завершения реакции реакционную смесь, в которой выпал осадок, вылили в 1 л ледяной воды. Осадок отфильтровали и промыли водой. Продукт очищали 2 раза перекристаллизацией из толуола. Получили 2,73 г чистого продукта в виде темно-красных кристаллов. T_{пл}=251-252 °С Лит.: T_{пл}=251 °С [179]. (выход 82%). ¹H ЯМР (CDCl₃): δ = 7,79 (дд, 4H, Th), 7,16 (д, 2H, Ph).

2.10.6 Синтез производных пирроло[3,2-*b*]пиррол-2,5(1H,4H)-диона

***N,N'*-бис(4-бутилфенил)оксаламид (27)**

В двугорлой колбе с магнитной мешалкой смешали 4-бутиланилин (3,00 г, 20 ммоль) и пиридин (1,75 г, 22 ммоль) в 50 мл сухого дихлорметана. Раствор оксалилхлорида (1,20 г, 10 ммоль) в 20 мл дихлорметана прикапывали в течение 20 минут при 0°С. Реакционную смесь затем перемешивали при комнатной температуре в течение 12 часов. Затем добавили 150 мл насыщенного раствора NaHCO₃ и перемешивали в течение 2 ч, при этом осадок розового цвета обесцветился. Продукт отфильтровали на фильтре Шотта, промыли 2 раза водой и этилацетатом, высушили под вакуумом. Продукт был получен в виде порошка белого цвета массой 3,2 г. Выход составил 93%. ¹H ЯМР (CDCl₃): δ = 9,29 (с, 2H,

NH), 7,56 (д, 4Н, -NHC₆H₄, $J = 10,1$ Гц), 7,20 (д, 4Н, - NHC₆H₄, $J = 10,8$ Гц), 2,61 (т, 4Н, $J = 10$ Гц, -CH₂-Ph), 1,60 (м, 4Н, -CH₂-CH₂-), 1,36 (м, 4Н, -CH₂-CH₂-), 0,93 (т, 6Н, $J = 10$ Гц, -CH₂-CH₃).

Оксалил-бис(имидаил)дихлорид (28)

В колбе на 500 мл взвесили (3,00 г, 8,5 ммоль) *N,N'*-бис(4-бутилфенил)оксаламида (**13**) и (3,53 г, 1,7 ммоль) тонкоизмельченного PCl₅, добавили 200 мл сухого толуола и кипятили в течение 8 ч с обратным холодильником. Растворитель отогнали на роторном испарителе, твердый остаток растворили в 400 мл сухого гексана, отфильтровали от нерастворимых примесей. Растворитель отогнали на роторном испарителе, продукт сушили под вакуумом. Выход продукта в виде желтой расплывающейся на воздухе кристаллической массы составил 2,4 г (70% от теоретического). ¹H ЯМР (CDCl₃): $\delta = 7,24$ (д, 4Н, -NHC₆H₄), 7,09 (д, 4Н, - NHC₆H₄, $J = 10,8$ Гц), 2,64 (т, 4Н, $J = 10$ Гц, -CH₂-Ph), 1,61 (м, 4Н, -CH₂-CH₂-), 1,38 (м, 4Н, -CH₂-CH₂-), 0,94 (т, 6Н, $J = 9,6$ Гц, -CH₂-CH₃).

1,4-бис(4-бутилфенил)-3,6-ди(тиофен-2-ил)пирроло[3,2-*b*]пиррол-2,5(1Н,4Н)-дион (30)

Раствор этилтиофенацетата (**29**) (0,77 г, 4,5 ммоль) в сухом ТГФ (40 мл) прикапывали к раствору LDA (3,78 мл, 2М р-р в ТГФ) в сухом ТГФ (10 мл) в атмосфере аргона при 0 °С. Реакционную смесь перемешивали при 0 °С в течение 1 ч, а затем охладили до -78 °С. После этого к реакционной массе медленно прикапывали раствор оксалил-бис(имидаил)дихлорида (**28**) (0,8 г, 2,0 ммоль) в 20 мл сухого ТГФ. После прибавления всего объема охлаждения убрали и перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч. После образования коричневой массы, растворитель отогнали на роторном испарителе, реакционную смесь нейтрализовали водой и экстрагировали 150 мл дихлорметана, сушили над безводным сульфатом натрия. После этого растворитель отогнали на роторном испарителе. К сухой массе добавили 100 мл гексана и отфильтровали на фильтре Шотта, промыли несколько раз гексаном. Образовавшийся коричневый порошок высушили под вакуумом. Выход 0,76 г (62% от теоретического). ¹H ЯМР (CDCl₃): $\delta = 7,26$ (дд, $J_1 = 5,1$ Гц; $J_2 = 1,0$ Гц, 2Н, Th), 7,20 (с, 8Н, -C₆H₄), 6,74 (дд, $J_1 = 5,1$ Гц; $J_2 = 3,8$ Гц, 2Н, Th), 6,52 (дд, $J_1 = 3,8$ Гц; $J_2 = 1,0$ Гц, 2Н, Th), 2,67 (т, 4Н, $J = 10$ Гц, -CH₂-Ph), 1,64 (м, 4Н, -CH₂-CH₂-), 1,36 (м, 4Н, -CH₂-CH₂-), 0,96 (т, 6Н, $J = 9,6$ Гц, -CH₂-CH₃).

3,6-бис(5-бромтиофен-2-ил)-1,4-бис(4-бутилфенил)пирроло[3,2-b]пиррол-2,5(1H,4H)-дион (31)

К раствору 1,4-бис(4-бутилфенил)-3,6-ди(тиофен-2-ил)пирроло[3,2-b]пиррол-2,5(1H,4H)-диона (**30**) (1,20 г, 2,1 ммоль) в 50 мл сухого хлороформа, добавили NBS (0,98 г, 5,5 ммоль) порциями при комнатной температуре. После 2 ч перемешивания, реакционную смесь экстрагировали 150 мл дихлорметана, осушили над безводным сульфатом натрия. После этого растворитель отогнали на роторном испарителе. Неочищенный продукт растворили в 150 мл диэтилового эфира, отфильтровали, затем растворитель отогнали на роторном испарителе. Продукт в виде кирпично-красного порошка высушили под вакуумом. Выход 1,23 г (80% от теоретического). ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 7,19$ (м, 8H, $-\text{NH}\text{C}_6\text{H}_4$), 6,68 (д, 2H, Th, $J = 5,0$ Гц), 6,02 (д, 2H, Th, $J = 5,0$ Гц), 2,68 (т, 4H, $J = 10$ Гц, $-\text{CH}_2\text{-Ph}$), 1,62 (м, 4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$), 1,37 (м, 4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$), 0,96 (т, 6H, $J = 9,6$ Гц, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

2.10.7 Общая методика синтеза сополимеров по реакции Сузуки

К смеси сомономеров (в мольном соотношении 1:1) в ДМЭ (4 мл), добавили $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5 мольн. %) и 2M водный раствор Na_2CO_3 (0.98 мл). Реакцию проводили в микроволновом реакторе с плавным повышением температуры от 105 до 125°C, в течение 10-12 ч. После охлаждения реакционную смесь экстрагировали хлороформом (50 мл), органический слой отделяли и промывали водой. Затем к нему добавляли 100 мл этанола и центрифугировали на 10000 об/мин в течение 15 мин. Остаток сушили под вакуумом, затем соклетировали последовательно в ацетоне, этаноле и гексане. Полученный остаток растворяли в минимальном количестве толуола и пропускали через горячую колонку с силикагелем чтобы избавиться от остатков катализатора. Полученный раствор упаривали до минимального объема и переосаждали в этаноле. Сушили под вакуумом. Выход отфракционированных полимеров составлял 54-70%.

2.10.8 Общая методика синтеза сополимеров по реакции прямого арилирования

К смеси сомономеров (в мольном соотношении 1:1) в НМП или ДМА добавили 10 мольн. % $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 30 мольн. % пивалиновой кислоты и пятикратный мольный

избыток K_2CO_3 . Реакцию проводили в микроволновом реакторе при 110 °С, в течение 10-12 ч. Выделение полимера аналогично предыдущей методике. Выход полимеров после фракционирования составлял 67-87%.

P1: $M_n=4500$, $M_w/M_n=1,7$. 1H ЯМР ($CDCl_3$): $\delta = 7,17-7,07$ (перекрывающиеся уширенные мультиплеты, 2H), 6,99 (уш. с., 2H), 1,90–1,76 (м, 4H), 1,29–1,19 (перекрывающиеся сигналы, 24H), 0,83 (м, 6H).

P2: $M_n=10200$, $M_w/M_n=1,5$. 1H ЯМР ($CDCl_3$): $\delta = 7,19-7,13$ (перекрывающиеся уширенные мультиплеты, 2H), 7,01 (уш. с., 2H), 1,90–1,80 (м, 4H), 1,24–1,18 (перекрывающиеся сигналы, 20H), 1,07–0,93 (м, 4H), 0,84 (м, 6H).

P3: $M_n=8900$, $M_w/M_n=1,7$. 1H ЯМР ($CDCl_3$): $\delta = 7,22-7,13$ (перекрывающиеся уширенные мультиплеты, 2H), 7,10 (д, 2H), 3,74 (м, 2H), 1,34–1,22 (перекрывающиеся сигналы, 26H), 0,85 (м, 6H).

P4: $M_n=4900$, $M_w/M_n=1,6$. 1H ЯМР ($CDCl_3$): $\delta = 7,21-7,03$ (перекрывающиеся уширенные мультиплеты, 2H), 3,71 (м, 2H), 1,46–1,24 (перекрывающиеся сигналы, 26H), 0,86 (уш. м., 6H).

P5: $M_n=21500$, $M_w/M_n=3,2$. 1H ЯМР ($CDCl_3$): $\delta = 7,17-7,07$ (перекрывающиеся сигналы, 2H, Th), 6,99 (уширенный с, 2H, Th), 1,90-1,76 (м, 4H), 1,29-1,19 (перекрывающиеся сигналы, 32H), 0,83 (с, 6H).

P6: $M_n=27400$, $M_w/M_n=2,3$. 1H ЯМР ($CDCl_3$): $\delta = 7,15 - 6,96$ (перекрывающиеся сигналы, 4H, Th), 3,68 (м, 4H), 1,35-1,09 (перекрывающиеся сигналы, 20H), 0,83 (уш. с, 18H).

P7: $M_n=13800$, $M_w/M_n=1,1$. ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 7,23-7,10$ (перекрывающиеся сигналы, 4H, Th), 3,74 (м, 4H), 1,28-1,07 (перекрывающиеся сигналы, 32H), 0,76 (уш. с, 6H).

P8: $M_n=15800$, $M_w/M_n=2,4$. ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 7,17 - 6,17$ (перекрывающиеся сигналы, 4H, Th), 3,65 (м, 4H), 1,43-1,12 (перекрывающиеся сигналы, 20H), 0,80 (уш. с, 18H).

P9: $M_n=44000$, $M_w/M_n=4,8$. ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 8,01-7,60$ (перекрывающиеся сигналы, 2H, Ph), 7.88(ушир.с, 2H), , 1,58 (уш. м, 4H, CH_2), 1,36-1,91 (уш. м, 16H, CH_2), 1,1 – 0,5 (уш. м, 4H, CH), 1,37-0,8 (с, 18H, CH_3).

P10: $M_n=32000$, $M_w/M_n=3,6$. ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 7,8-7,5$ (перекрывающиеся сигналы, 2H, Ph), 7,71-7,23 (перекрывающиеся сигналы, 2H, Th), 7,16-7,01 (ушир.с, 2H, Th), 1,55 (уш. м, 4H, CH_2), 1,31-1,91 (перекрывающиеся сигналы, 16H, CH_2), 0,91 (уширенный м, 4H, CH), 1,48-0,61 (с, 18H, CH_3).

P11: $M_n=44000$, $M_w/M_n=2,9$. ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 7,71-7,65$ (перекрывающиеся сигналы, 4H, Th), 7,46-7,41 (м, 4H, Ph), 7,05-6,93 (м, 4H, Ph), 2,68 (м, 4H, CH_2), 1,66-1,23 (уш. м, 8H), 0,91 (с, 6H, CH_3)

P12: $M_n=58500$, $M_w/M_n=3,0$. ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 7,73 - 7,05$ (перекрывающиеся сигналы, 8H, Th), 7,47 (с, 4H, Ph), 6,95 (с, 4H, Ph), 2,63 (м, 4H, CH_2), 1,75-0,98 (уш. м, 8H), 0,89 (с, 6H, CH_3)

P13: $M_n=117000$, $M_w/M_n=3,5$. ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 7,68-7,43$ (перекрывающиеся сигналы, 6H, Th), (с, 4H, Ph), 7,08 (с, 4H, Ph), 2,68 (м, 4H, CH_2), 1,65-0,83 (перекрывающиеся сигналы, 60H)

3 Обсуждение результатов

3.1 Синтез сополимеров на основе производных цикlopента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена и дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d'*]силола

Идея использования фрагмента цикlopента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена (ЦПДТ) и его структурных аналогов для синтеза различных функциональных олигомеров и сополимеров основана на жесткости скелета подобных гетероциклов по сравнению с гибкими олиготиофеновыми аналогами. ЦПДТ обладает хорошим π -сопряжением за счет фиксированного расположения двух тиофеновых колец в одной плоскости. Молекулу ЦПДТ можно схематически представить как 2,2'-битиофен (2Т), соединенный метиленовым мостиком в положениях 3 и 3' соседних тиофеновых колец (Рис. 53).

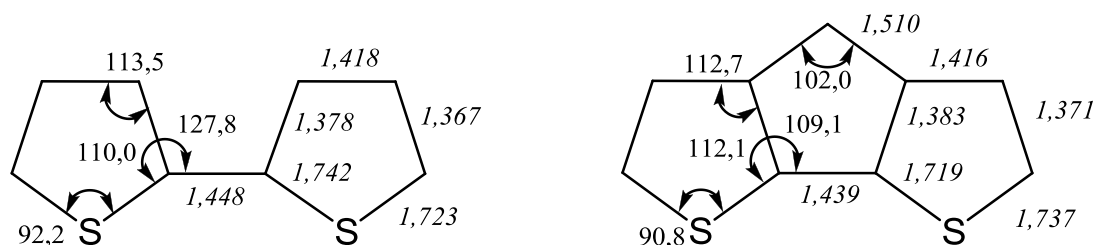


Рис. 53. Схематическое изображение структуры молекул 2,2'-битиофена (2Т) (слева) и 4Н-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена (ЦПДТ) (справа) со значениями валентных углов и длин связей.

Такое геометрическое строение препятствует вращению тиофеновых колец относительно друг друга, что приводит к большей планаризации молекулы и, как следствие, к уменьшению потенциала окисления [180]. В литературе показано, что при уменьшении угла вращения тиофеновых колец увеличивается сопряжение между ними и сужается ширина запрещенной зоны. Олигомеры и сополимеры на основе ЦПДТ и его аналогов с узкими значениями E_g являются высокоэффективными донорными компонентами в фотоэлементах с объемным гетеропереходом [181, 182].

Отправной точкой для данной работы стало проведенное ранее исследование [183] чередующихся донорно-акцепторных сополимеров на основе донорных производных ЦПДТ и ДТС как с линейными (*n*-октильными), так и разветвленными (2-этилгексильными) алкильными боковыми заместителями и акцепторным 4,4-

дифторпроизводным ЦПДТ **P1-P4** (Рис. 54). Было установлено, что сополимеры на основе ЦПДТ и ДТС благодаря широкому спектру поглощения в видимой области и узкой ширине запрещенной зоны являются перспективными донорными компонентами для органической фотовольтаики. Кроме того, замена линейных боковых заместителей на разветвленные в ЦПДТ-звене сополимера приводит к значительным изменениям фазового поведения и спектральных характеристик в блоке и тонких пленках.

Однако, из-за низкой растворимости, препятствующей образованию высокомолекулярных продуктов поликонденсации, молекулярные массы полученных ранее сополимеров были достаточно низкими – от 4000 до 11000. Чтобы повысить растворимость и, тем самым, молекулярные массы сополимеров, в данной работе было предложено увеличить длину как линейных, так и разветвленных боковых заместителей. Таким образом, для изучения влияния природы таких заместителей на вышеперечисленные физические свойства и в целях их сравнения, было решено получить две серии сополимеров: первая серия, аналогичная полученным ранее сополимерам и вторая – с более длинными линейными *n*-децильными и разветвленными 3,7-диметилоктильными боковыми заместителями (**P5-P8**).

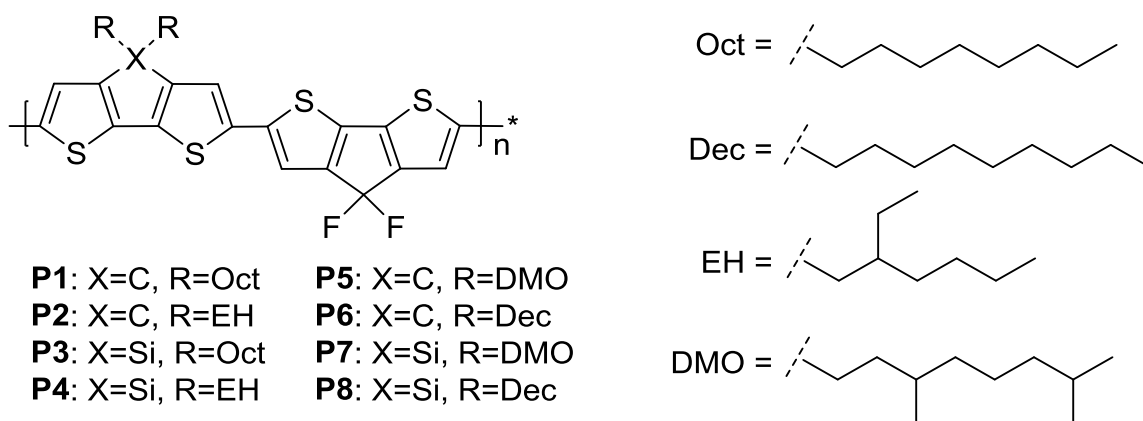


Рис. 54. Структура сополимеров на основе ЦПДТ и ДТС.

3.1.1 Синтез донорных мономеров на основе ЦПДТ

Ключевым соединением для получения производных ЦПДТ является 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4-он (**4**), синтез которого может быть проведен по различным методикам. Для получения соединения **4** изначально была взята за

основу методика, представленная в работе [184]. Однако две последние стадии были осуществлены без постановки 1,3-диоксолановой защиты из-за низкого выхода соответствующего производного **3** в условиях постановки защиты (Рис. 55).

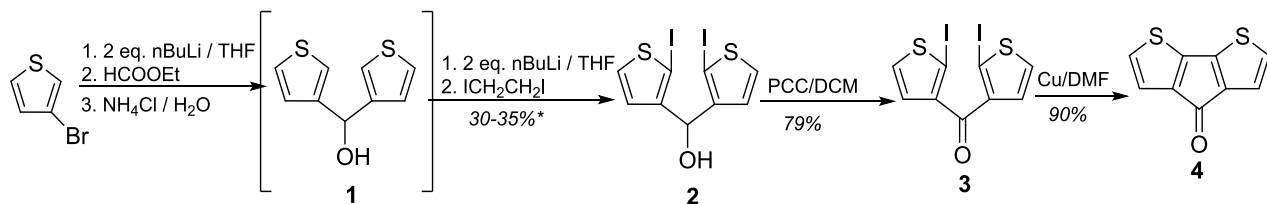


Рис. 55. Схема получения 4H-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4-она из 3-бромтиофена.

Несмотря на малое количество стадий, получение соединения **4** по данной методике проходит с низкими реакционными выходами (суммарный выход равен 24%), что связано с неустойчивостью промежуточных соединений **1** и **2**. Поэтому необходимо было осуществить поиск более эффективной стратегии получения производных ЦПДТ.

Проведенный ретросинтетический анализ предложенных в литературе методов синтеза указал на существование двух альтернативных подходов к построению цикла ЦПДТ – А и В (Рис. 56).

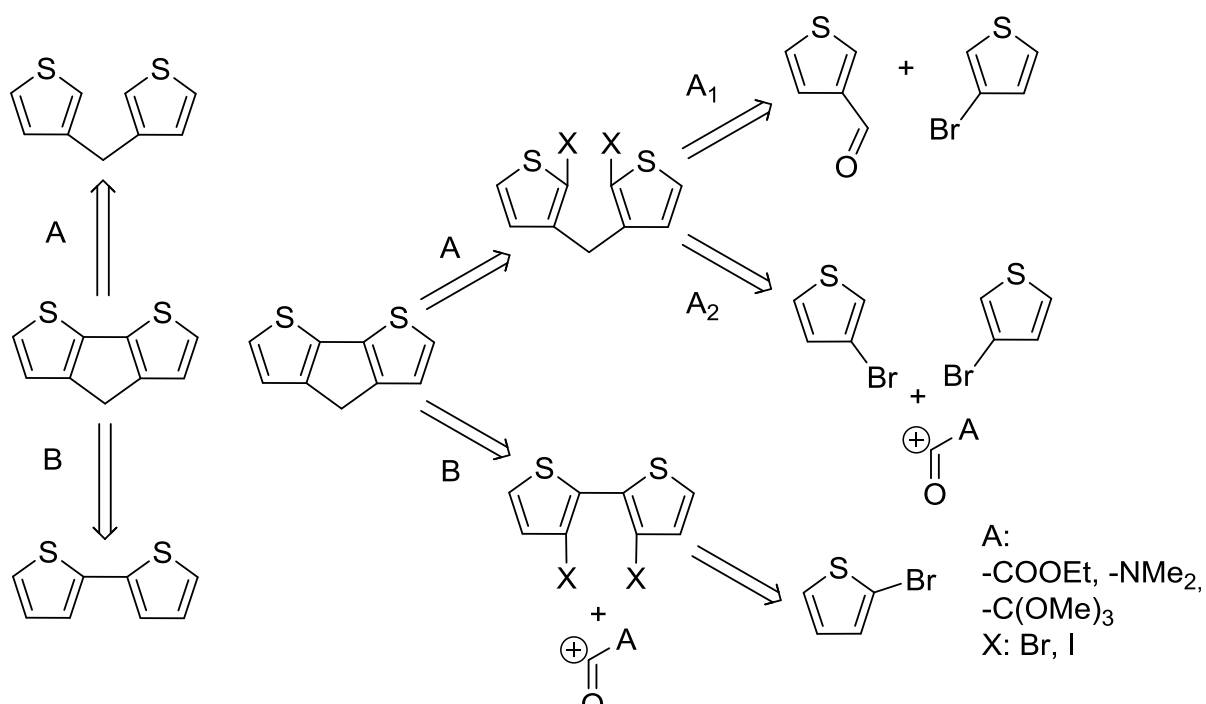


Рис. 56. Ретросинтетический подход к получению молекулы ЦПДТ.

Путь А представляет собой двухстадийный процесс. На первой стадии происходит образование метиленового мостика между двумя тиофеновыми кольцами посредством присоединения литиевой соли, полученной из 3-бромтиофена, к 3-оксотиофену (путь А₁). Примером такого подхода может служить разобранный ранее схема (Рис. 56). Альтернативой А₁ является путь А₂, в результате которого осуществляется присоединение метиленовой компоненты к двум эквивалентам литиевого производного 3-бромтиофена. Одним из примеров такого подхода является получение и выделение промежуточного дитиенометанола конденсацией литиевого производного 3-бромтиофена с тиофен-3-карбальдегидом [185]. Для замыкания циклопентадитиофенового фрагмента по пути А, на второй стадии проводят циклизацию 2,2'-дигалогендитиенометанола по реакции Ульмана. Лимитирующей стадией в данном методе синтеза является образование 2,2'-дигалогендитиенометанола, выходы которого обычно не превышают 40% [183, 184].

Путь В заключается в циклизации 3,3'-дигалоген-2,2'-битиофена с дифункциональным карбонильным синтоном, в роли которого могут выступать, например, метил-2,2,2-триметоксиацетат, N,N'-диметилкарбамоилхлорид, диметилкарбанат и т.д. В результате циклизации образуется 4-кетопроизводное ЦПДТ, которое может быть в дальнейшем восстановлено до 4Н-циклопента[2,1-b:3,4-b]дитиофена. Преимуществом данного синтетического подхода является еще и тот факт, что с помощью него можно большое разнообразие аналогов ЦПДТ - симметричных циклопента- и циклогексаариленов и нециклических ароматических кетонов [186, 187].

Таким образом, с помощью ретросинтетического анализа, была предложена следующая методика получения производных ЦПДТ (Рис. 57). По данной схеме, сначала получали 2,2'-битиофен **5** по реакции Кумады из 2-тиенилмагнийбромида с 2-бромтиофеном в присутствии Pd(dppf)Cl₂. Выход продукта после чистки методом перегонки в вакууме составил 98%. Затем соединение **5** бромировали избытком брома в среде CHCl₃-AcOH с образованием 2,2',5,5'-тетрабромбитиофена **6**, выход которого составил 80% с учетом его очистки методом перекристаллизации последовательно из этанола и толуола. Затем положения 2 и 2' битиофенового фрагмента защищали триметилсилильными группами путем литирования с

последующей обработкой дилитиевого производного триметилхлорсиланом, что приводило к получению (3,3'-дибром-[2,2'-бидитиофен]-5,5'-диил)бис(триметилсилану) **7** с выходом 61% после очистки 4-кратной перекристаллизацией из этанола [188].

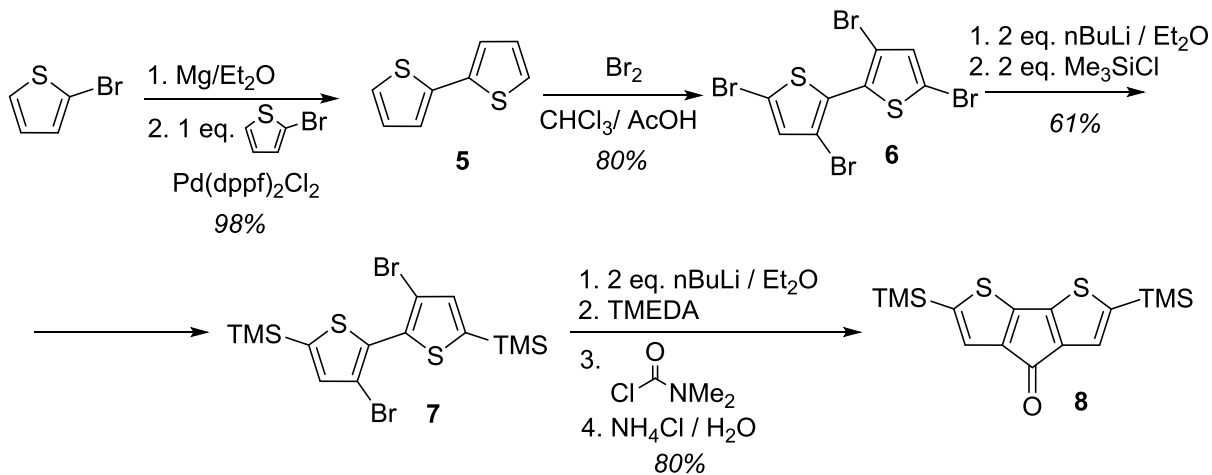


Рис. 57. Схема синтеза 2,6-бис(триметилсилил)-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена из 2-бромтиофена.

Для замыкания циклопентадитиофенового цикла необходимо было получить 3,3'-дилитиевое производное соединения **7**. Для этого его обрабатывали 2 экв. раствора *n*-BuLi и затем добавляли 2 экв тетраметилэтилендиамина (TMEDA) для повышения селективности действия бутиллития. К полученному таким образом дилитиевому производному соединения **7** *in situ* прикапывали раствор *N,N'*-диметилкарбамоилхлорида. Дальнейшая обработка реакционной смеси насыщенным раствором хлорида аммония приводила к образованию 2,6-бис(триметилсилил)-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена **8** с выходом 80% после очистки колоночной хроматографией на силикагеле. Суммарный выход соединения **8** с учетом 4-х стадий составил 38%. Чистоту полученного продукта контролировали методом ГПХ на олигмерных колонках. Характерный синглет $\delta=7,06$ м.д. в слабом поле, соответствующий протонам во 2 и 6 положениях ЦПДТ (Рис. 58а) спектра ^1H ЯМР соединения **8**, также подтверждал его молекулярную структуру. Дифункциональные бороланы **12a-d** для дальнейшей поликонденсации в условиях реакции Сузуки были получены, исходя из производного **8** (Рис. 59). Восстановление кетогруппы по реакции Кижнера-Вольфа приводило к одновременному отщеплению триметилсилильных групп, что было доказано методом ^1H ЯМР по отсутствию

сигналов триметилсилильных групп при $\delta=0,30$ м.д., присутствующих в соединении **8**, а также появлению двух дублетов при $\delta=7,09$ м.д. с $J = 4,9$ Гц (2,5H) и 7,18 м.д. с $J = 4,9$ Гц (3,6H) (Рис. 58б). После очистки колоночной хроматографией, нефункциональный циклопентадитиофен **9** был выделен с выходом 90%.

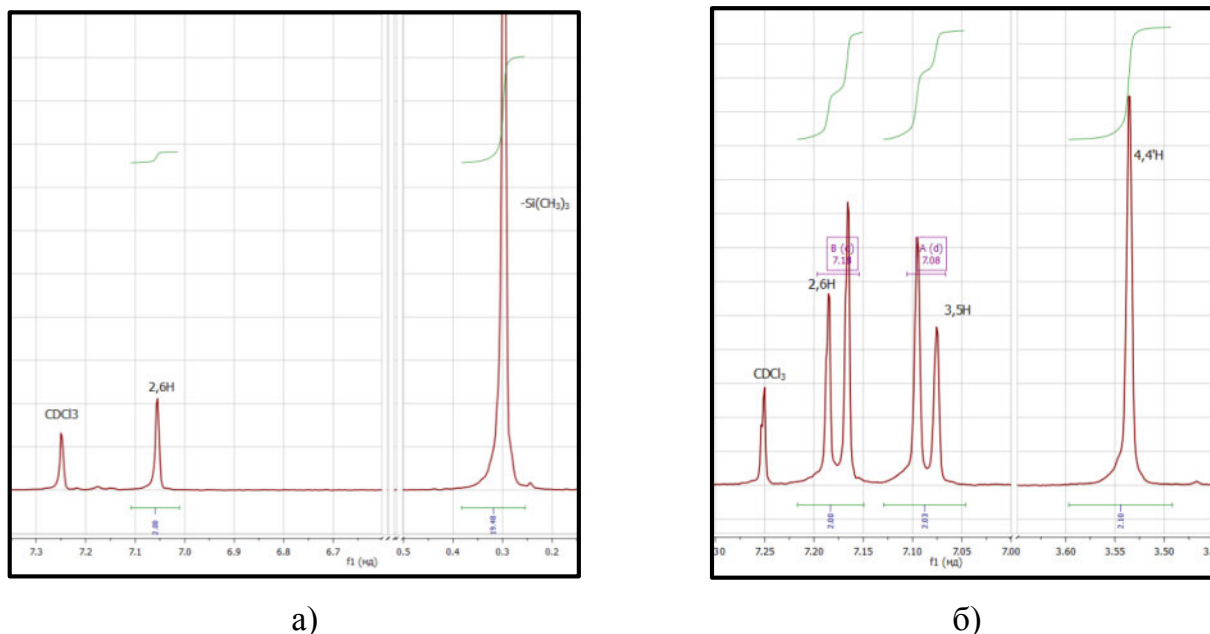


Рис. 58. Фрагменты ^1H ЯМР спектра соединения **8** (а) и **9** (б) в слабом и сильном поле, подтверждающие их молекулярную структуру.

Алкилирование циклопентадитиофена **9** в положения 4 и 4' проводили соответствующими алкилбромидами в присутствии KI с щелочью в среде ДМСО, что позволило получить соединения **10a-d** с выходами 93-96%.

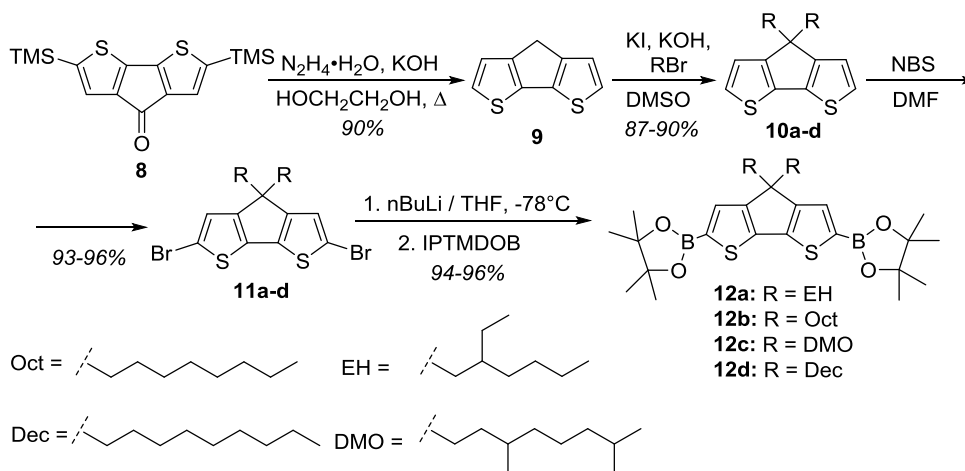


Рис. 59. Схема получения дифункциональных борорганических производных ЦПДТ **12a-d**.

Бромирование соединений **10a-d** N-бромсукцинимидом (NBS) в среде ДМФА приводило к дибромпроизводным **11a-d**, которые затем переводились в соответствующие дибороланы **12a-d** последовательным литированием и замещением дилитиевых производных 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксабораланом (IPTMDOB). Очистка соединений **9**, **10a-d**, **11a-d** производилась колоночной хроматографией на силикагеле, что приводило к чистоте продуктов 96-98% по данным ВЭЖХ, однако диборолановые производные **12a-d** использовались в дальнейших поликонденсациях без очистки из-за их низкой устойчивости.

Из-за низкой доступности 3,7-диметилоктилбромида, необходимого для введения соответствующего алкильного заместителя в структуру ЦПДТ, был осуществлен его синтез из доступного природного терпеноида - цитронеллола **13** (Рис. 60). Для этого двойную связь цитронеллола гидрировали водородом в присутствии палладия на угле, что приводило к образованию 3,7-диметилоктанола-1 **14**, который был выделен в чистом виде фракционной перегонкой в вакууме с выходом 96% и чистотой 98%, определенной методом ГХ. Затем полученный спирт бромировали системой NBS-PPh₃ в хлористом метиле. Фракционная перегонка позволила получить 3,7-диметилоктилбромид-1 **15** с выходом 65% и чистотой 95% по данным ГЖХ.

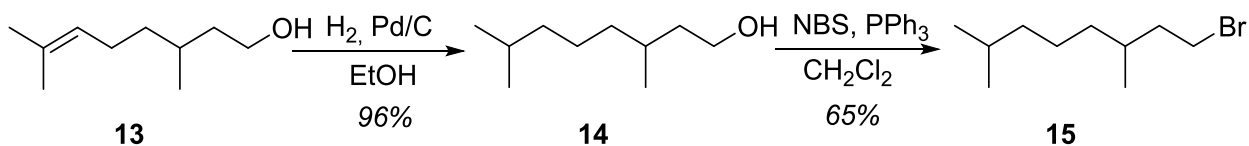
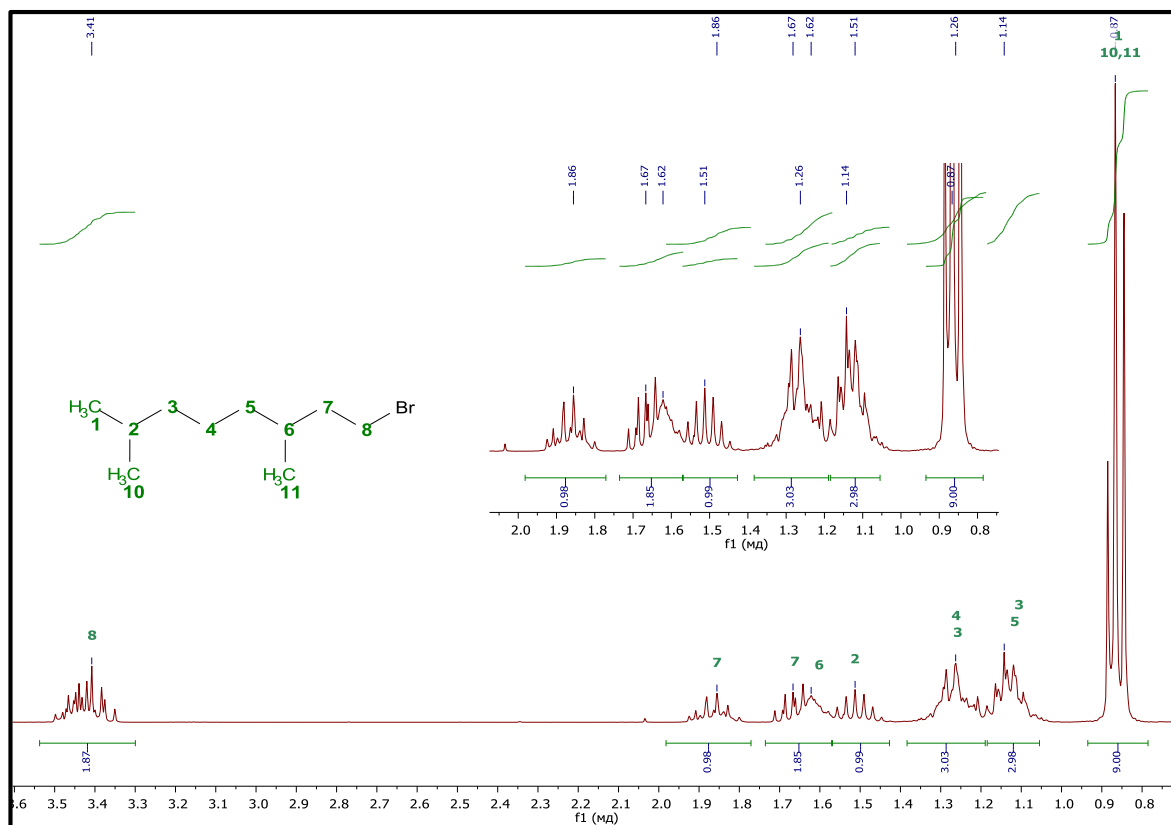


Рис. 60. Схема получения 3,7-диметилоктилбромида-1 из цитронеллола

Строение 3,7-диметилоктилбромида подтверждено с помощью комплекса методов ЯМР спектроскопии, включая двумерные гомо- и гетроядерные корреляционные методы: HSQC, HMBC, COSY. С их помощью удалось однозначно отнести сигналы в ¹H и ¹³C ЯМР спектрах, представленных на Рис. 61.

a)



б)

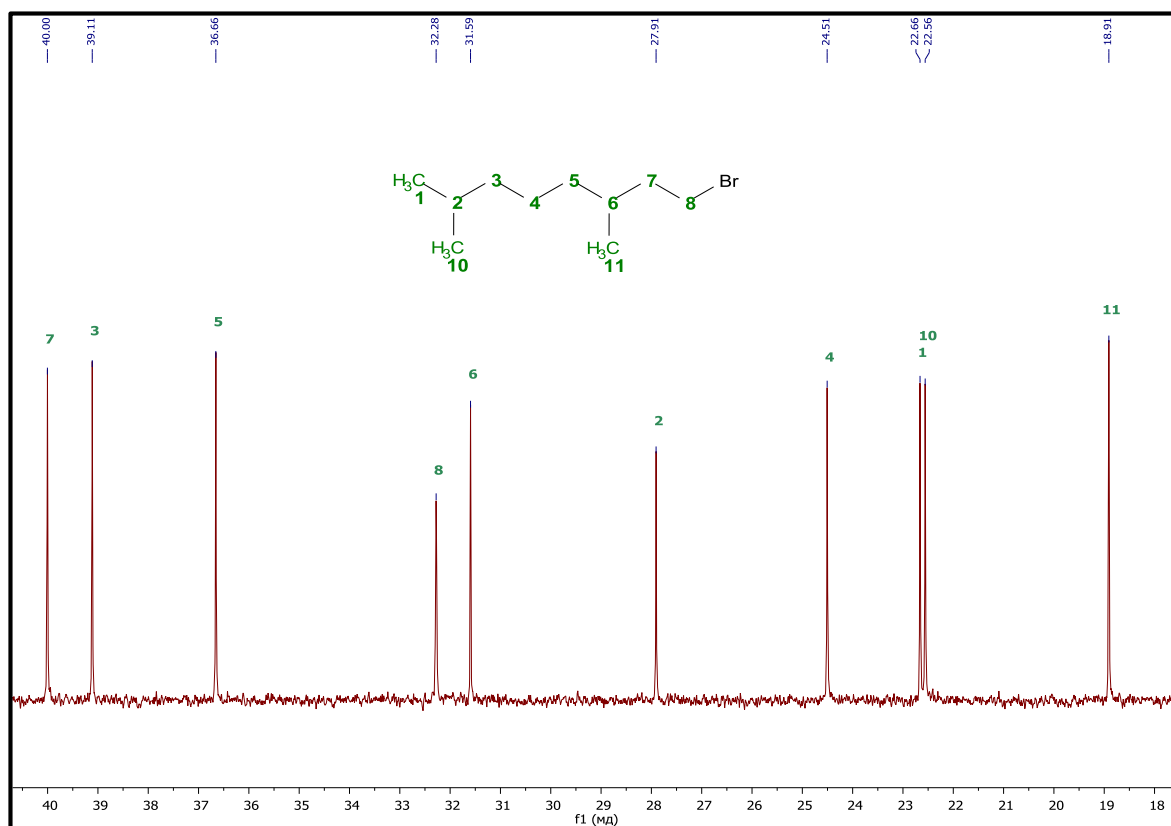


Рис. 61. Фрагмент ¹H ЯМР (а) и ¹³C ЯМР (б) спектра 3,7-диметилоктилбромида

3.1.2 Синтез акцепторного 2,6-дибром-4,4-дифтор-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофенового мономера и его нефункционального производного

Введение в положение 4 фрагмента ЦПДТ сильных электроотрицательных групп приводит к изменению характера всего фрагмента с донорного на акцепторный, что и было использовано для получения чередующихся донорно-акцепторных сополимеров. Получение 2,6-дибром-4,4-дифтор-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена **17** и его нефункционального производного **18** проводили по схеме, представленной на Рис. 62.

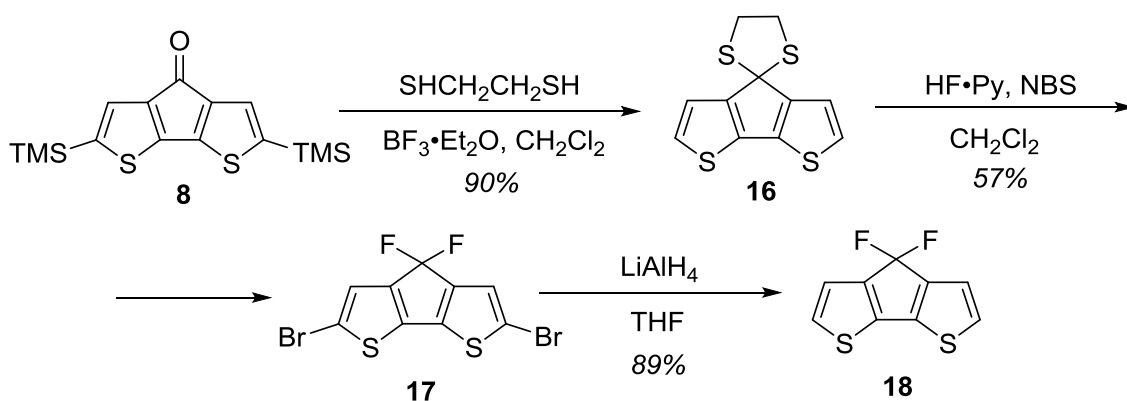


Рис. 62. Схема синтеза 2,6-дибром-4,4-дифтор-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена и его нефункционального производного

На первой стадии кетогруппу соединения **8** защищали дитиолановой защитой обработкой этандитиолом в присутствии кислоты Льюиса, среди которых (AlCl₃, SnCl₂, TiCl₄, BF₃·Et₂O) лучшие выходы (90%) получались при использовании эфира трехфтористого бора. Полученное соединение **16** очищали классической колоночной хроматографией на силикагеле. Дальнейшая его обработка смесью плавиковой кислоты с NBS в сухом хлористом метиле приводила к целевому производному **17**. Стоит отметить, что наилучшие выходы (57%) в данной реакции были подобраны эмпирическим путем, варьируя время реакции и температуру реакционной среды, среди которых наиболее оптимальными оказались следующие условия: время реакции 5 мин при -10 °С. Наличие в спектре ¹H ЯМР одного синглета в слабом поле при δ=7,09 м.д., (Рис. 63а) соответствующего протонам тиофеновых колец положениях 2 и 6, подтверждает чистоту продукта **17**. Нефункциональное производное **18** было получено путем восстановления дибромиды **17** алюмогидридом лития в среде безводного ТГФ. В спектре ¹H ЯМР

соединения **18** (Рис. 63б) присутствуют 2 дублета – при $\delta=7,09$ м.д (2,6H) и 7,15 м.д (3,5H), что подтверждает полное замещение бромидов во 2 и 6 положениях ЦПДТ. Соединения **16-18** были очищены колоночной хроматографией на силикагеле.

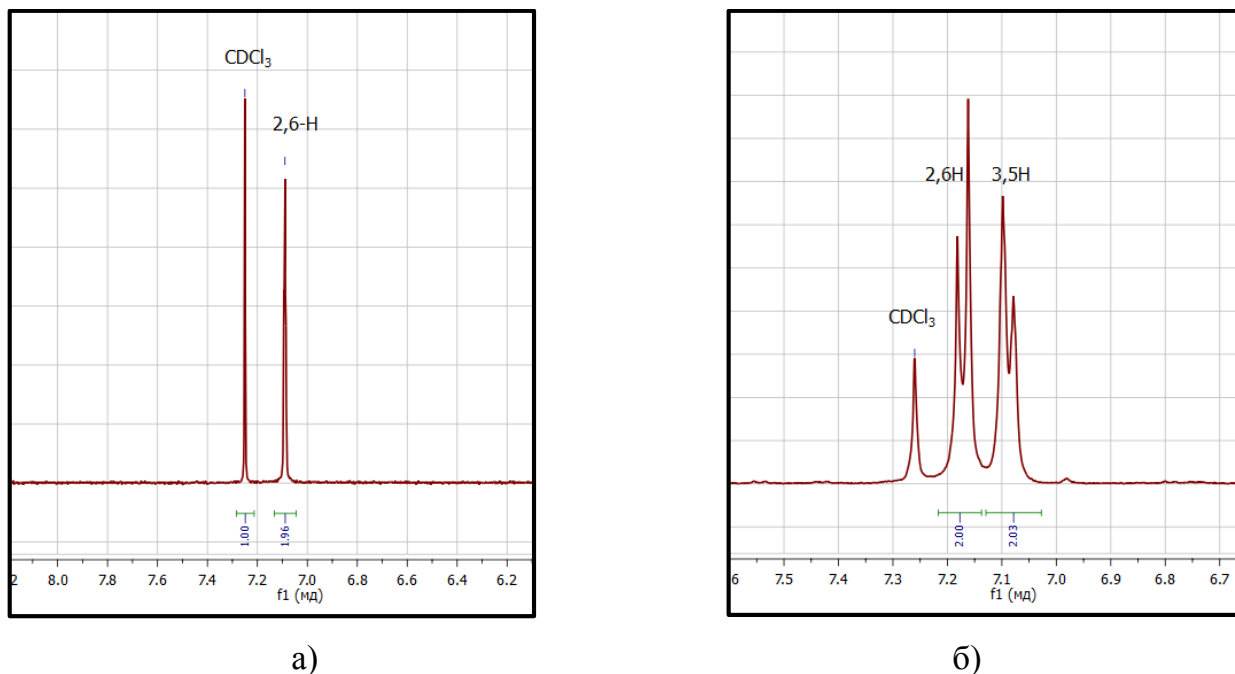


Рис. 63. Фрагмент спектра ¹H ЯМР в слабом поле соединения 17 (а) и 18 (б)

3.1.3 Синтез донорных мономеров на основе 4H-дитиено[3,2-b:2',3'-d]силола

Для получения дитиеносилольных аналогов, сначала были синтезированы соответствующие диалкилдихлорсиланы (Рис. 64). Для этого на первой стадии кипячением соответствующих алкилбромидов в диэтиловом эфире с магнием были получены реактивы Гриньяра *in situ*, которые на второй стадии при охлаждении добавляли к тетрахлорсилану в мольном соотношении 2:1. После очистки от неорганических соединений и перегонки в вакууме были получены диалкилдихлорсиланы **19a-d** с препаративными выходами 43-58% и чистотой 95-98% по данным ГЖХ [124].

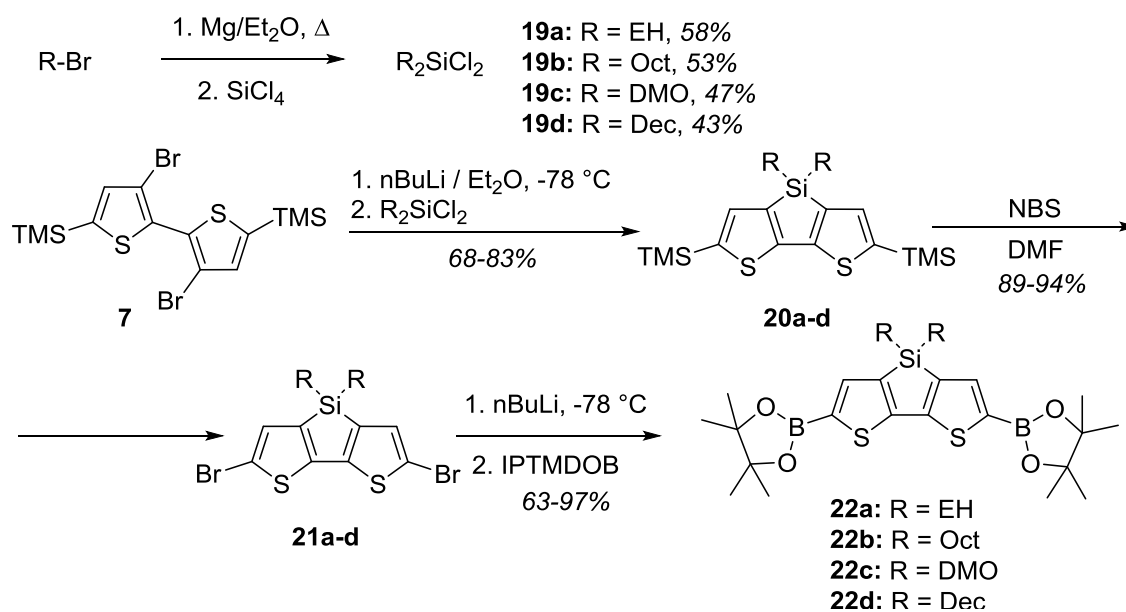


Рис. 64. Схема синтеза 4,4'-диалкил-дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]силольных производных.

Далее, полученный ранее дибромид **7** сначала переводили в дилитировое производное в условиях кинетического контроля для селективного замещения атомов брома в положениях 3 и 3', и затем замыкали цикл в положениях 4 и 4' диалкилдихлорсиланами **19a-d** при охлаждении, что приводило к образованию соответствующих 4,4'-диалкил-5,5'-*бис*(триметилсилил)-дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]-силолов **20a-d**. Замещение триметилсилильных групп в **20a-d** на атомы брома проводили действием NBS в среде ДМФА при комнатной температуре. Полноту прохождения реакции контролировали методом ВЭЖХ. Дибромпроизводные **21a-d** очищали от примесей колоночной хроматографией и переводили в целевые борорганические производные **22a-d** по методикам, аналогичным описанным выше для производных ЦПДТ.

3.1.4 Синтез сополимеров на основе донорных и акцепторных производных ЦПДТ и ДТС

Чередующиеся сополимеры получали по реакции кросс-сочетания в условиях реакции Сузуки из донорных диборолановых производных циклопентадитиофена **12a-d** или дитиеносилола **22a-d** и акцепторного 2,6-дибromo-4,4-дифтор-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена **17** (Рис. 65). Для этого брали строго эквимолярное соотношение компонентов, 10% мол. Pd(PPh₃)₄ в качестве

катализатора и 2М водный раствор Na_2CO_3 в качестве основания. Реакцию проводили в среде диметоксиэтана в условиях микроволнового синтеза. Полноту прохождения реакции контролировали методом ГПХ. Стоит отметить, что для данных мономеров использование диметоксиэтана в качестве растворителя по сравнению с толуолом, ТГФ или хлорбензолом приводило к полимерным продуктам с наибольшими молекулярными массами [189].

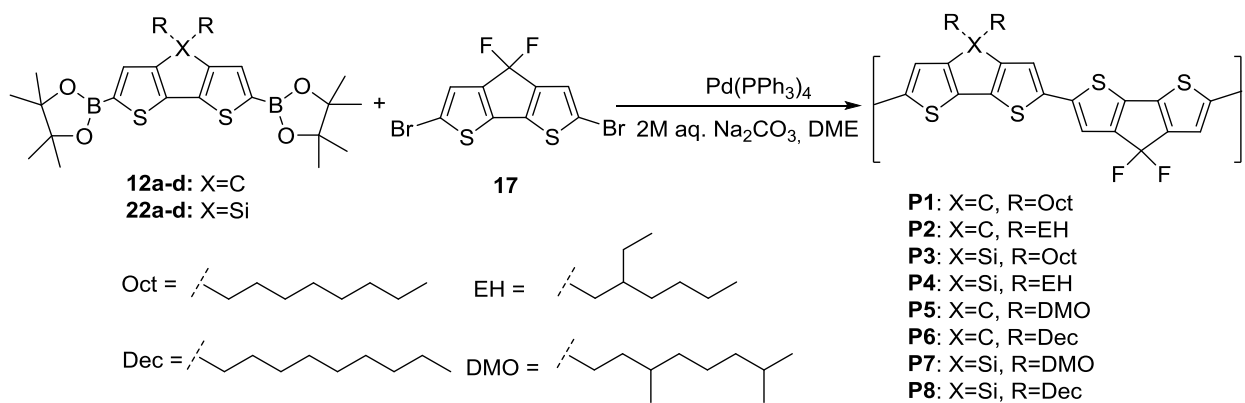


Рис. 65. Синтез сополимеров P1-P8 в условиях реакции Сузуки.

Очистку и фракционирование полученных сополимеров проводили по стандартным методикам. Для этого реакционную смесь пропускали через горячую колонку с силикагелем для очистки от неорганических соединений и остатков катализатора, используя хлороформ в качестве элюента. Затем высокомолекулярные компоненты переосаждали из хлороформного раствора избытком этанола, а полученный полимерный остаток очищали от низкомолекулярных примесей с помощью экстрактора Сокслета последовательно в гексане, этаноле и ацетоне. Выходы полимеров **P1-P8** составили 47-62%. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров определяли методом ГПХ, используя полистирольные стандарты. Кривые ГПХ сополимеров **P1-P4** и **P5-P8** представлены на Рис. 66а,б.

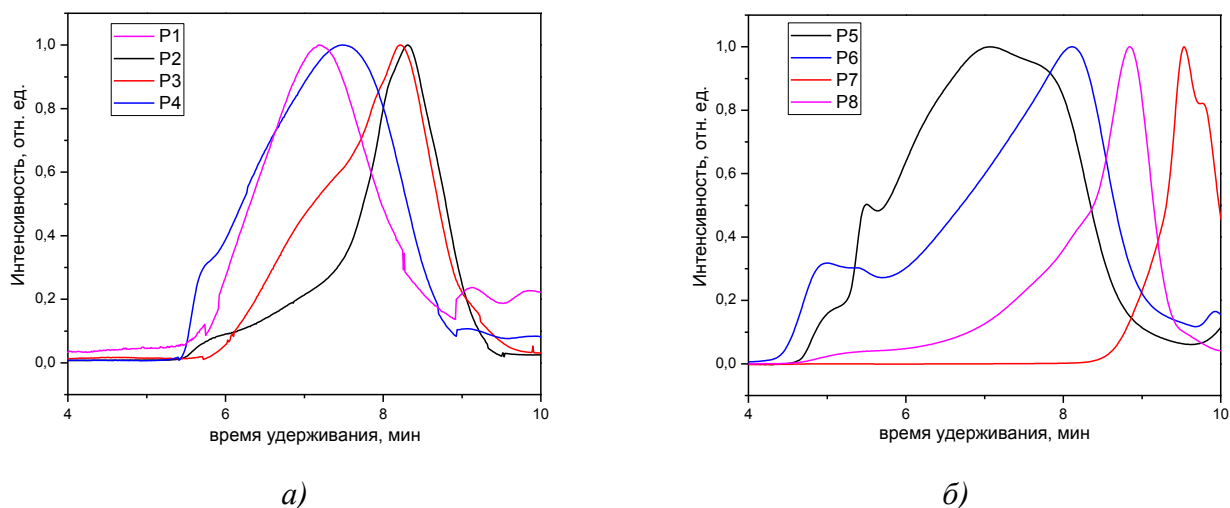


Рис. 66. Кривые ГПХ сополимеров P1-P4 (а) и P5-P8 (б) после очистки и фракционирования.

Среднечисловые (M_n), средневесовые (M_w) молекулярные массы и значения (M_w/M_n) полученных сополимеров представлены в Таблице 25.

Таблица 135. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров P1-P8

сополимер	Молекулярно-массовые характеристики		
	M_n	M_w	M_w/M_n
P1	4500	7800	1,7
P2	10200	15500	1,5
P3	8900	15700	1,7
P4	4900	8100	1,6
P5	21500	68800	3,2
P6	27400	62600	2,3
P7	13800	14200	1,1
P8	15800	37800	2,4

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что сополимеры **P5-8** с более длинными алкильными боковыми цепями имеют более высокие M_n по сравнению с **P1-4**, что объясняется лучшей растворимостью и, как следствие, ведет к увеличению высокомолекулярных продуктов в процессе поликонденсации.

С целью увеличения молекулярных масс сополимеров, были предприняты попытки осуществить их синтез методом прямого арилирования. Из литературных

данных известно, что методом прямого арилирования можно получить высокомолекулярные сополимеры, исходя из перфторированных нефункциональных акцепторных блоков с дифункциональными донорными бромидами [190]. Было решено испытать метод прямого арилирования с парой нефункционального акцепторного блока – 4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофена **18**, специально полученного для этой цели, и дифункционального донорного дибромида - 2,6-дибром-4,4-диоктил-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофен **11b** (Рис. 67а).

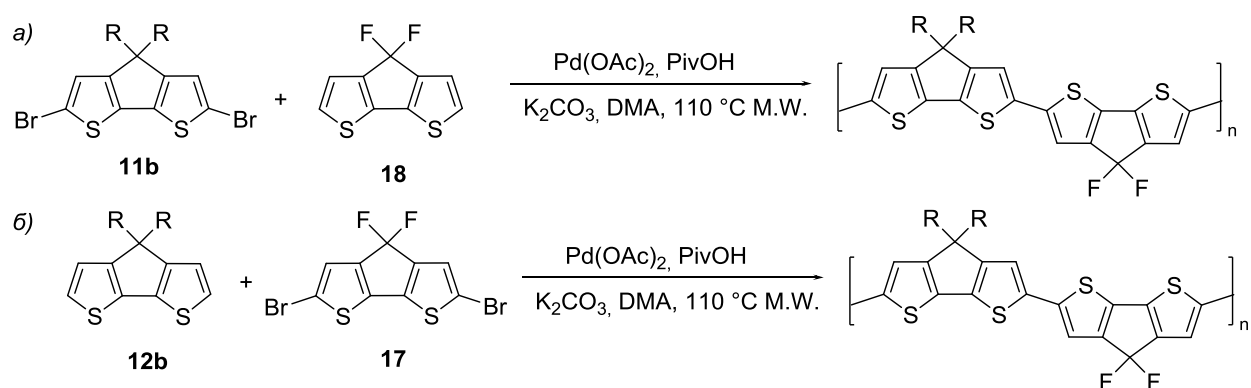


Рис. 67. Схема получения сополимеров на основе ЦПДТ методом прямого арилирования.

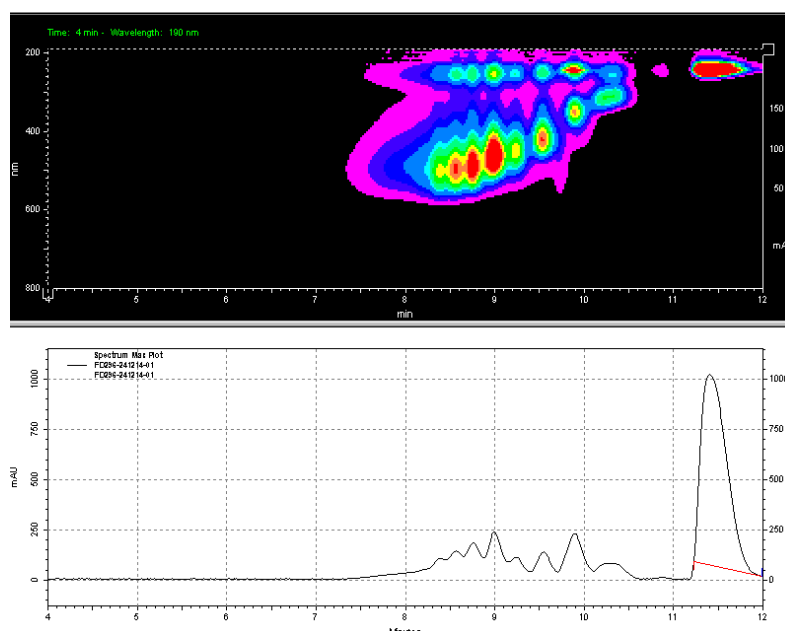


Рис. 68. Контур поглощения диодной матрицы и кривая ГПХ реакционной смеси реакции прямого арилирования после 12 ч кипячения.

Реакцию проводили в условиях микроволнового синтеза, используя в качестве растворителя диметилацетамид (ДМА). В качестве катализатора брали 10 мол. %

ацетат палладия с 10 мол. % пивалиновой кислотой в качестве лиганда и пятикратным мольным избытком карбоната калия как основания. Ход реакции контролировали методом ГПХ. Однако после 12 ч проведения реакции, методом ГПХ было установлено наличие в реакционной смеси олигомеров и отсутствие высокомолекулярной составляющей (Рис. 68). Дальнейшие попытки увеличить время реакции не привели к заметному изменению состава реакционной смеси. Изменение функциональности на донорном и акцепторном блоке, в аналогичных условиях вообще не приводило к протеканию поликонденсации (Рис. 67б). Такая инертность производных 4,4-дифтор-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена в реакциях прямого арилирования, возможно, связана с влиянием сильной акцепторной 4,4-дифторидной группы на реакционную способность блока ЦПДТ.

*3.2 Свойства сополимеров на основе производных циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена и дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]силола*

3.2.1 Оптические свойства сополимеров P1-P8

Для сополимеров **P1-P8** были измерены спектры поглощения в УФ-видимой области спектра в разбавленных растворах ТГФ (10^{-6} моль/л), а также в тонких пленках, нанесенных на стеклянные подложки из раствора ТГФ методом вращающейся подложки (Рис. 69). Данные представлены в Таблице 26. Из полученных данных видно, что сополимеры эффективно поглощают видимый свет в диапазоне 300-700 нм в растворах и тонких пленках, обладают максимумами поглощения в области 400-600 нм. Для кремнийсодержащих сополимеров в сравнении с углеродными аналогами с одинаковыми боковыми алкильными заместителями в разбавленных растворах наблюдается bathochromный сдвиг максимумов в спектрах поглощения на 50 нм для пары **P3** и **P1**, на 70 нм для пары **P7** и **P5**, на 13 нм для пары **P8** и **P6**.

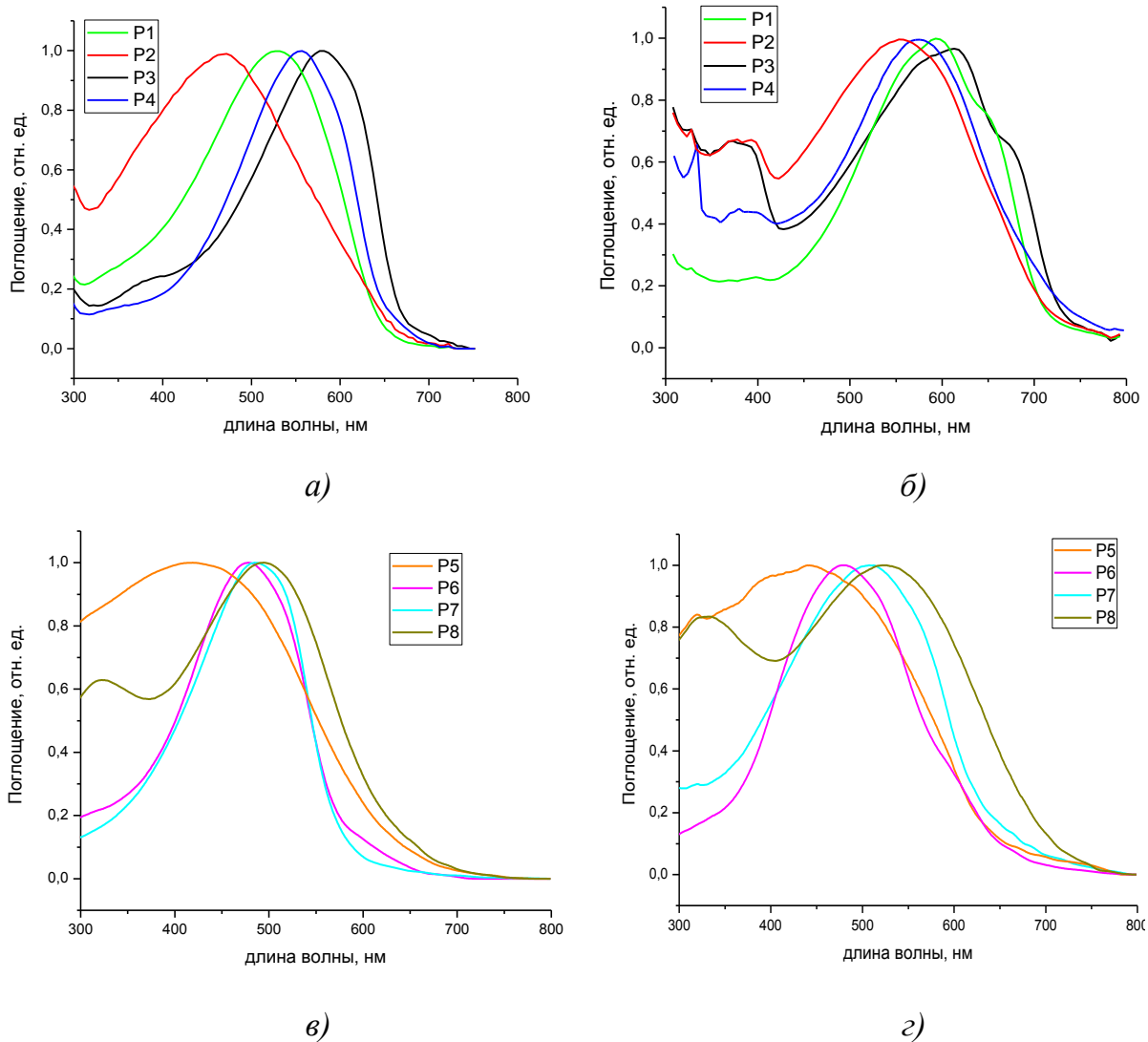


Рис. 69. Оптические спектры поглощения P1-4 в растворах (а) и тонких пленках (б) и P5-8 в растворах (в) и тонких пленках (г)

Таблица 146. Данные оптической спектроскопии сополимеров P1-P8

	$\lambda_{\text{max, p-p}}$ [нм]	$\lambda_{\text{кр, p-p}}$ [нм]	$\lambda_{\text{max, пл}}$ [нм]	$\lambda_{\text{кр, пл}}$ [нм]	$E_g, \text{ опт}$ [эВ]
P1	530	670	600	730	1,69
P2	470	680	560	740	1,67
P3	580	680	610	740	1,67
P4	560	665	570	730	1,69
P5	417	655	450	675	1,83
P6	480	602	485	660	1,87
P7	487	595	509	670	1,85
P8	493	660	526	703	1,76

Данный эффект может быть связан с π -d перекрыванием сопряженной системы ДТС с d-орбиталями атома кремния. Кроме того, для пар сополимеров как с ЦПДТ, так и с ДТС, в случае разветвленных 2-этилгексильных заместителей наблюдается

батохромный сдвиг λ_{\max} в спектрах тонких пленок относительно их аналогов с неразветвленными н-октильными группами. Такая же закономерность присутствует при переходе к парам разветвленных 3,7-диметилоктильных и неразветвленных н-децильных заместителей при сравнении **P5** и **P6**, а также **P7** и **P8**. На основе данных края спектров поглощения в тонких пленках были рассчитаны значения оптических запрещенных зон ($E_{g, \text{опт}}$). Для сополимеров **P1-P8** значения $E_{g, \text{опт}}$ находятся в диапазоне 1,67 ... 1,87 эВ.

3.2.2 Исследование сополимеров P1-P8 методом цикловольтамперометрии

Исследования электрохимических свойств сополимеров **P1-P8** проводились методом цикловольтамперометрии по стандартной методике. Полимеры предварительно наносились на СУ-электрод в виде тонких пленок. В качестве фонового электролита использовался раствор ацетонитрила с добавлением 0,1М Bu_4NPF_6 . Потенциалы окисления (E_{ox}) и восстановления (E_{red}) сополимеров были измерены относительно насыщенного каломельного электрода (Н.К.Э). Было установлено, что в обоих случаях сополимеры имеют обратимые пики окисления, в то время как пики восстановления не наблюдаются. Типичные кривые цикловольтамперометрии для сополимеров **P1-P4** представлены на Рис. 70.

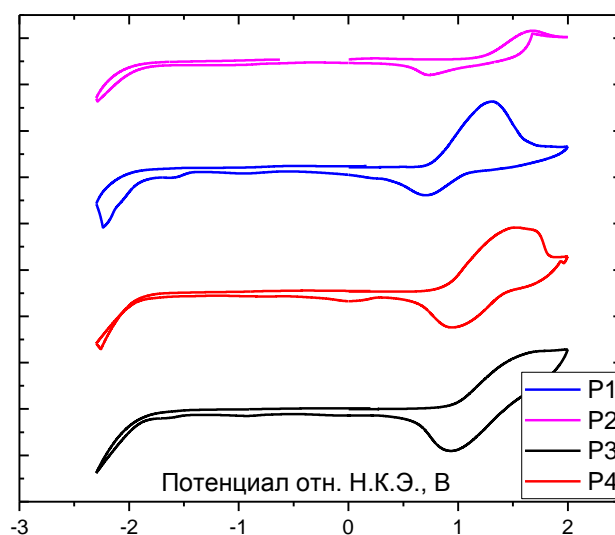


Рис. 70. Кривые цикловольтамперометрии для сополимеров P1-P4, измеренные относительно насыщенного каломельного электрода

По измеренным потенциалам окисления для всех сополимеров были оценены энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), используя следующее уравнение [191]:

$$E_{\text{ВЗМО}} = -e(E_{\text{ox}} - 4,4), [\text{эВ}]; \quad (6a)$$

$$E_{\text{НСМО}} = -e(E_{\text{red}} - 4,4), [\text{эВ}]; \quad (6б)$$

где $e=1,602 \times 10^{-19}$ [Кл] - заряд электрона.

Энергии уровней низших свободных молекулярных орбиталей ($E_{\text{НСМО}}$) оценивали по разнице между $E_{\text{ВЗМО}}$ и соответствующими значениями оптических запрещенных зон $E_{\text{g, opt.}}$, исходя из формулы $E_{\text{g}} = E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}$. Данные по энергиям граничных орбиталей **P1-P8**, представлены в Таблице 27. Из полученных данных видно, что энергии граничных орбиталей находятся в достаточно узком диапазоне: -5,3 ... -5,7 эВ для ВЗМО и -3,6 ... -4,0 для НСМО (Рис. 71), что говорит о схожести в строении молекулярных подобных полимеров. Стоит отметить, что в случае сополимеров на основе ДТС, наблюдается небольшое снижение энергий ВЗМО. Так, в случае **P3** и **P4** $E_{\text{ВЗМО}}$ находятся ниже по энергии на 0,3 эВ относительно аналогичных сополимеров **P1** и **P2** на основе ЦПДТ.

Таблица 157. Энергии граничных орбиталей P1-P8, полученные на основании данных цикловольтамперометрии и оптической спектроскопии

сополимер	E_{ox} [В]	$E_{\text{ВЗМО}}$ [эВ]	$E_{\text{red.}}$ [В]	$E_{\text{НСМО}}^{\ddagger}$ [эВ]
P1	1,00	-5,40	-	-3,67
P2	0,94	-5,34	-	-3,66
P3	1,33	-5,73	-	-4,04
P4	1,26	-5,66	-	-3,96
P5	1,02	-5,42	-	-3,59
P6	0,99	-5,39	-	-3,56
P7	1,21	-5,61	-	-3,76
P8	1,17	-5,57	-	-3,81

[‡] Энергии $E_{\text{НСМО}}$ были измерены по разнице между $-(E_{\text{g, opt}} - E_{\text{ВЗМО}})$

Для пары **P7** и **P8** также наблюдается понижение примерно $E_{ВЗМО}$ на 0,2 эВ относительно **P5** и **P6**. Аналогичная закономерность прослеживается и в случае **P3**, **P4** относительно **P1**, **P2** для энергии НСМО. При сравнении $E_{НСМО}$ для углерод- и кремнийсодержащих аналогов с одинаковыми боковыми заместителями – **P3** и **P1** – разница в энергии составляет 0,37 эВ, а для пары **P4** и **P2** – 0,30 эВ. Однако для аналогичных сополимеров с более длинными алкильными заместителями (**P5-P8**), разницы в $E_{НСМО}$ оказались менее существенными – 0,20 и 0,25 эВ соответственно для пар **P5**, **P7** и **P6**, **P8**.

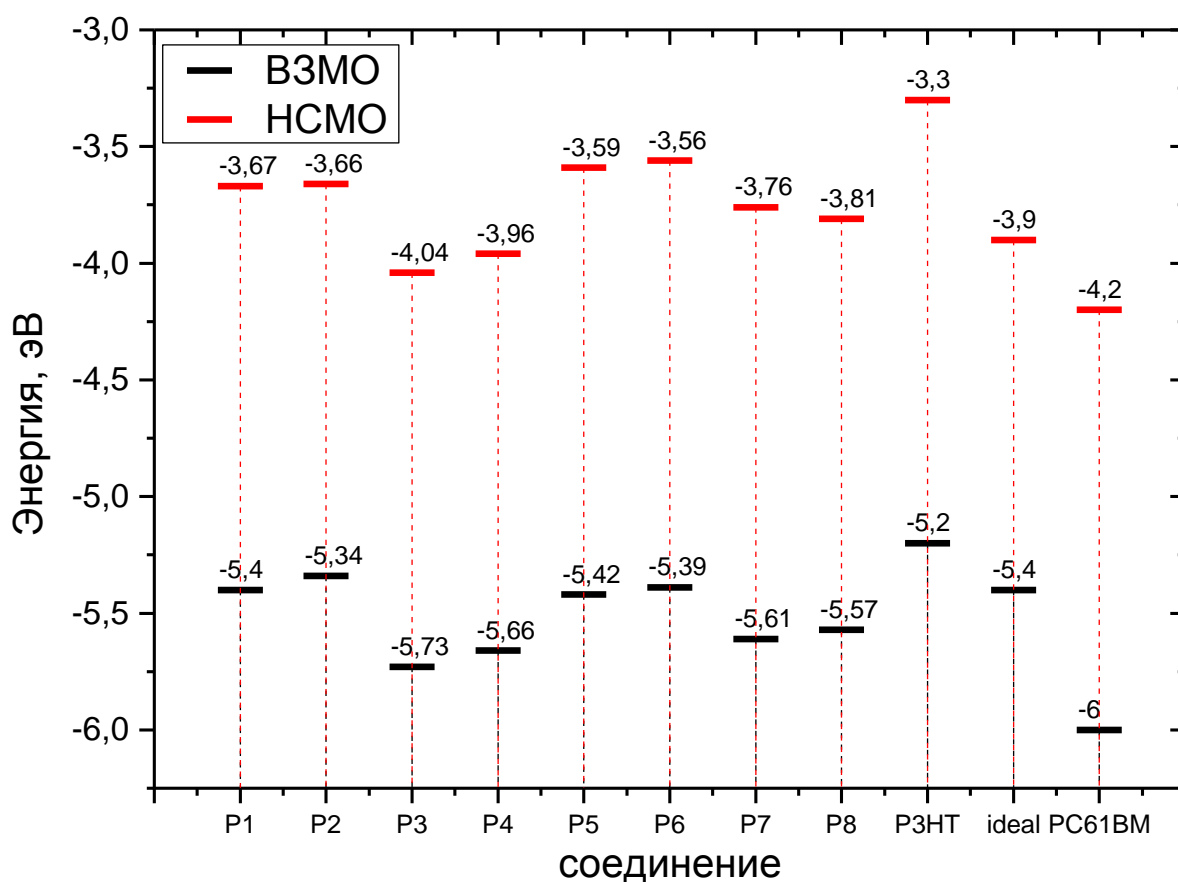


Рис. 71. Диаграмма энергетических уровней полученных сополимеров P1-P8, P3HT, "идеального полимера" и PC₆₁BM

Основываясь на данных фактах и принимая во внимание упомянутую выше работу [147] по влиянию природы боковых заместителей на фазовое поведение и фотовольтаические свойства сополимеров, можно предположить, что данный феномен связан с влиянием мостикового атома кремния, а также с упаковкой полимерных цепей относительно друг друга в тонких пленках, которые и подвергались измерениям. Снижение $E_{ВЗМО}$ в случае кремнийсодержащих

сополимеров может быть связано с вкладом π - d взаимодействия, которое приводит к понижению уровня ВЗМО сопряженной системы сополимеров.

Для того, чтобы оценить энергетические характеристики полученных сополимеров **P1-P8** и типичных донорных и акцепторных соединений, используемых в фотовольтаике, а также упомянутого ранее «идеального» с точки зрения фотовольтаики полимера, необходимо сопоставить соответствующие уровни. Если сравнить сополимеры с известным донорным полимером поли(3-гексилтиофеном) (P3HT), то можно заметить, что $E_{\text{НСМО}}$ для него равен -3,3 эВ, что значительно выше по энергии по сравнению с **P1-P8**. Как уже обсуждалось в Разделе 1.5, для эффективного разделения зарядов на границе донор:акцептор, необходимо, чтобы $E_{\text{д(НСМО)}} - E_{\text{а(НСМО)}} \sim 0,3$ эВ. Поэтому, при использовании в качестве акцептора PC₆₁BM, было рассчитано, что оптимальное значение уровня $E_{\text{д(НСМО)}}$ должно находиться в районе -3,9 эВ. Для **P1-P8**, $E_{\text{д(НСМО)}} = -3,6 \dots -4,2$ эВ, что неплохо соответствует требованиям к донорному компоненту. Можно предположить, что среди полученных сополимеров наилучшее разделение зарядов будет наблюдаться в фотоэлементах на основе **P4**, так как его $E_{\text{д(НСМО)}} = -3,96$ эВ, что находится ближе всего к рассчитанному значению -3,9 эВ.

3.2.3 Термические и фазовые свойства сополимеров P1-P8

Полученные сополимеры **P1-P8** исследовались на предмет термической и термоокислительной стабильности методом термического гравиметрического анализа (ТГА). Термические характеристики сополимеров изучались с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Фазовое поведение и влияние температурного фактора на структуру сополимеров определялось методом малоуглового и широкоуглового рентгеновского рассеивания (МУРР и ШУРР). Полученные данные для сополимеров **P1-P8** представлены в Таблице 28.

Таблица 28. Данные ТГА, ДСК и ШУРР/МУРР для сополимеров P1-P8

№	Td ^{5%§} [°C]	Tg [°C]	T _{пл} [°C] (ΔH _{пл} Дж/г)	d, Å
P1	297	-	245 (24,1)	14,7; 3,65
P2	301	100	-	-
P3	304	-	120 (3,69)**	22,1; 18,6; 15,0; 13,8; 11,1; 10,2; 9,3; 8,5
P4	278	28	-	-
P5	330 (330)	-	-	26
P6	322 (313)	93	-	92,3; 14,3; 3,66; 3,5
P7	289 (287)	-	-	27,8
P8	313 (305)	80	-	14,3

Исследование ТГА показало, температуры, соответствующие 5% потери массы образцов сополимеров **P1-P4** в атмосфере аргона, лежат в диапазоне 278 – 304 °C (Рис. 72).

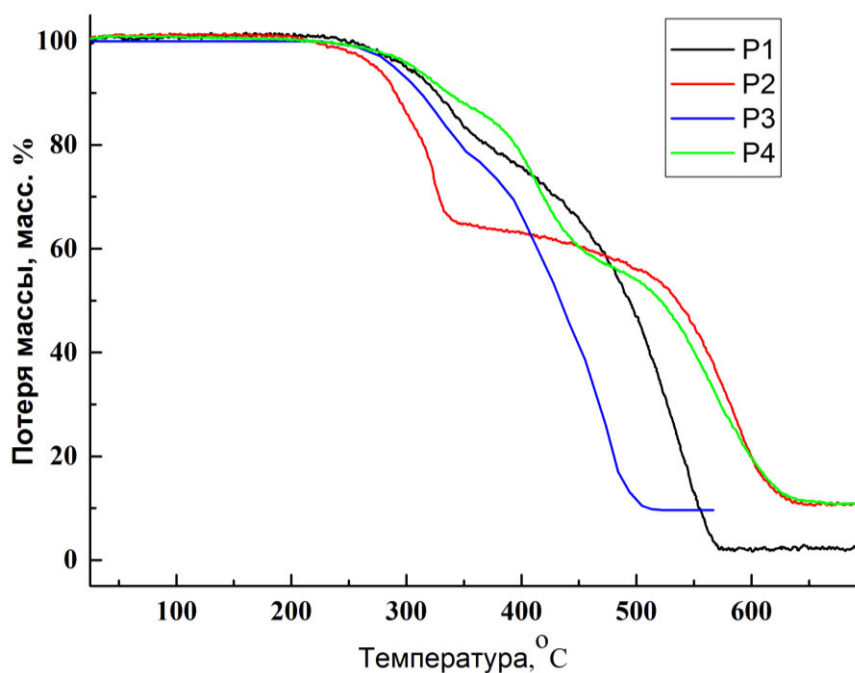


Рис. 72. Кривые ТГА для сополимеров P1-P4, измеренные на воздухе [183]

По ходу кривых ТГА для **P1-P4**, можно сказать о двуступенчатом процессе деструкции сополимеров. Предположительно, в первую очередь происходит отщепление боковых алкильных заместителей, за которым наступает разрушение

§ в скобках указаны температуры, соответствующие 5% потери массы образцов при проведении исследований ТГА на воздухе

** В случае сополимера P3 наблюдается плавление мезофазы, что подтверждается низким значением ΔH_{пл} = 3,69 Дж/г

циклопентадитиофеновой структуры. Термическая стабильность сополимеров **P5-P8** методом ТГА была изучена как в азоте, так и на воздухе (Рис. 73).

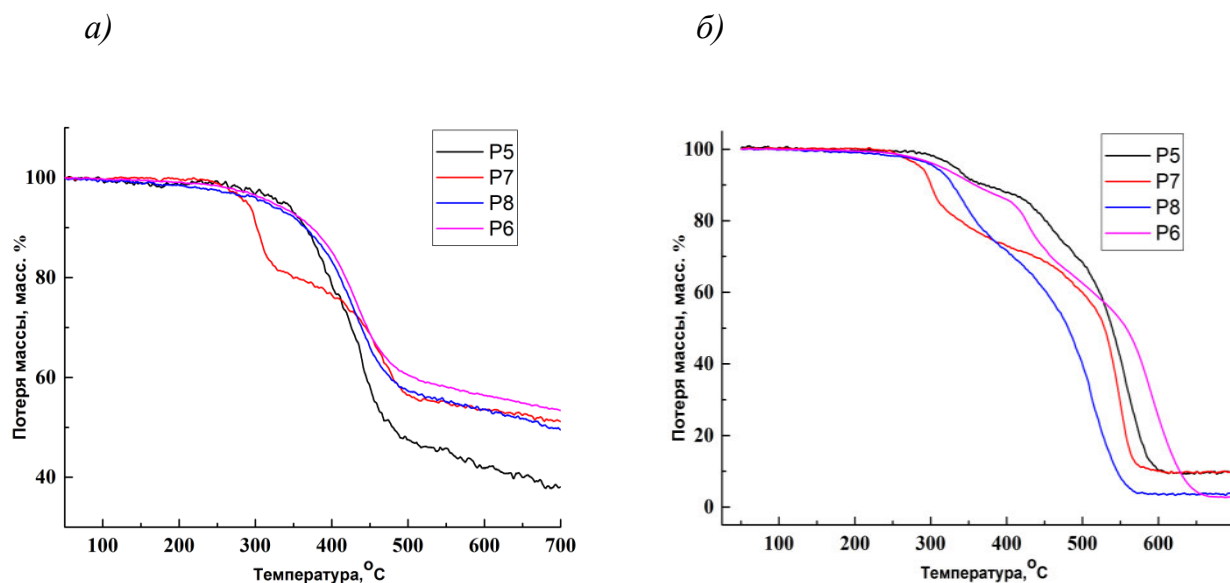


Рис. 73. Кривые ТГА для сополимеров P5-P8, измеренные в азоте (а) и на воздухе (б)

Было найдено, что **P5-P8** стабильны до температур 230 и 200 °C, при которых наблюдается 5% потеря массы образцов в азоте и на воздухе соответственно. Температуры, соответствующие 5% потери массы образцов, находятся в диапазоне 289 ... 330 °C при проведении измерений в азоте и 287...330 °C при проведении измерений на воздухе. Следует заметить, что как в том, так и в другом случае, значения $T_d^{5\%}$ практически одинаковы, что указывает на стабильность сополимеров к окислительному действию кислорода воздуха. Данное обстоятельство крайне важно при изготовлении фотовольтаических устройств. При увеличении длины алкильных боковых заместителей в серии **P5-P8** по сравнению с серией сополимеров **P1-P4** не наблюдается каких-либо существенных изменений в термической стабильности соответствующих сополимеров.

Исследования ДСК при нагревании показали для **P1** эндотермический пик с максимумом при $T=245$ °C (Рис. 74а), соответствующий плавлению упорядоченной фазы. При охлаждении и повторном нагреве этот пик исчезал, что, возможно, связано с частичной деструкцией полимерных цепей.

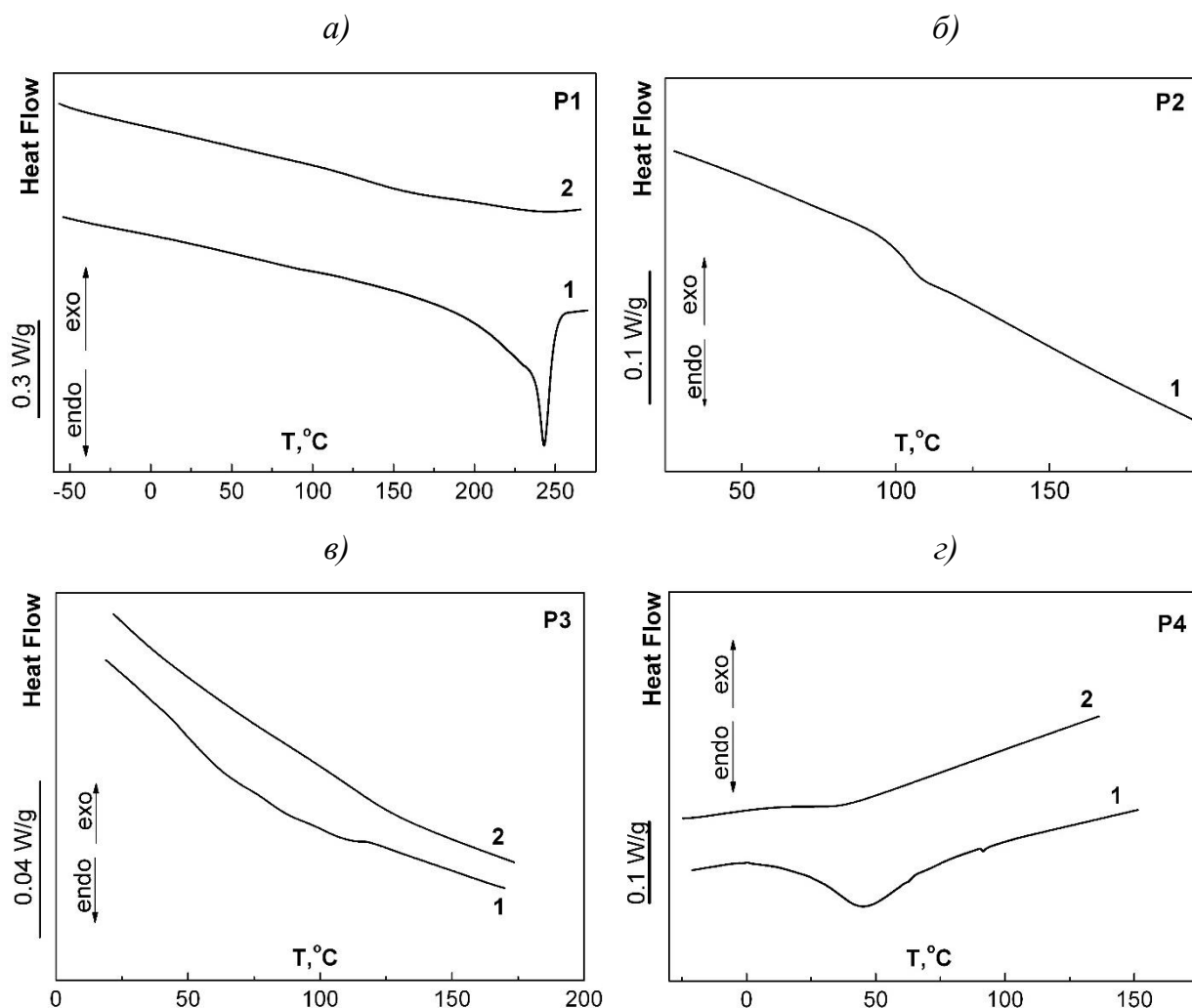


Рис. 74. Кривые ДСК, соответствующие первому нагреву (кривые 1) и повторному нагреву (кривые 2) для сополимеров P1 (а), P2 (б), P3 (в), P4 (г)

В случае **P3** на кривой ДСК наблюдался сильно размытый эндотермический переход в интервале от 30 до 120 °С, по-видимому, соответствующий Переходу из мезофазы в изотропный расплав, чему свидетельствует небольшой тепловой эффект перехода ($\Delta H = 3,69$ Дж/г). Для сополимеров P2 и P4 с разветвленными 2-этилгексильными боковыми заместителями на кривых ДСК наблюдается только скачки теплоемкости, связанные с температурами стеклования, при температурах 100 и 28 °С, соответственно. Из полученных данных можно сделать вывод о том, что в случае прямых n-октильных заместителей, для сополимеров P1 и P3 наблюдается лучшая упаковка полимерных цепей, приводящая к образованию более упорядоченной фазы, чем в случае сополимеров P2 и P4 с разветвленными 2-

этилгексильных заместителями, представляющие собой полностью аморфные сополимеры. Кривые ДСК для сополимеров P5-P8 представлены на Рис. 75.

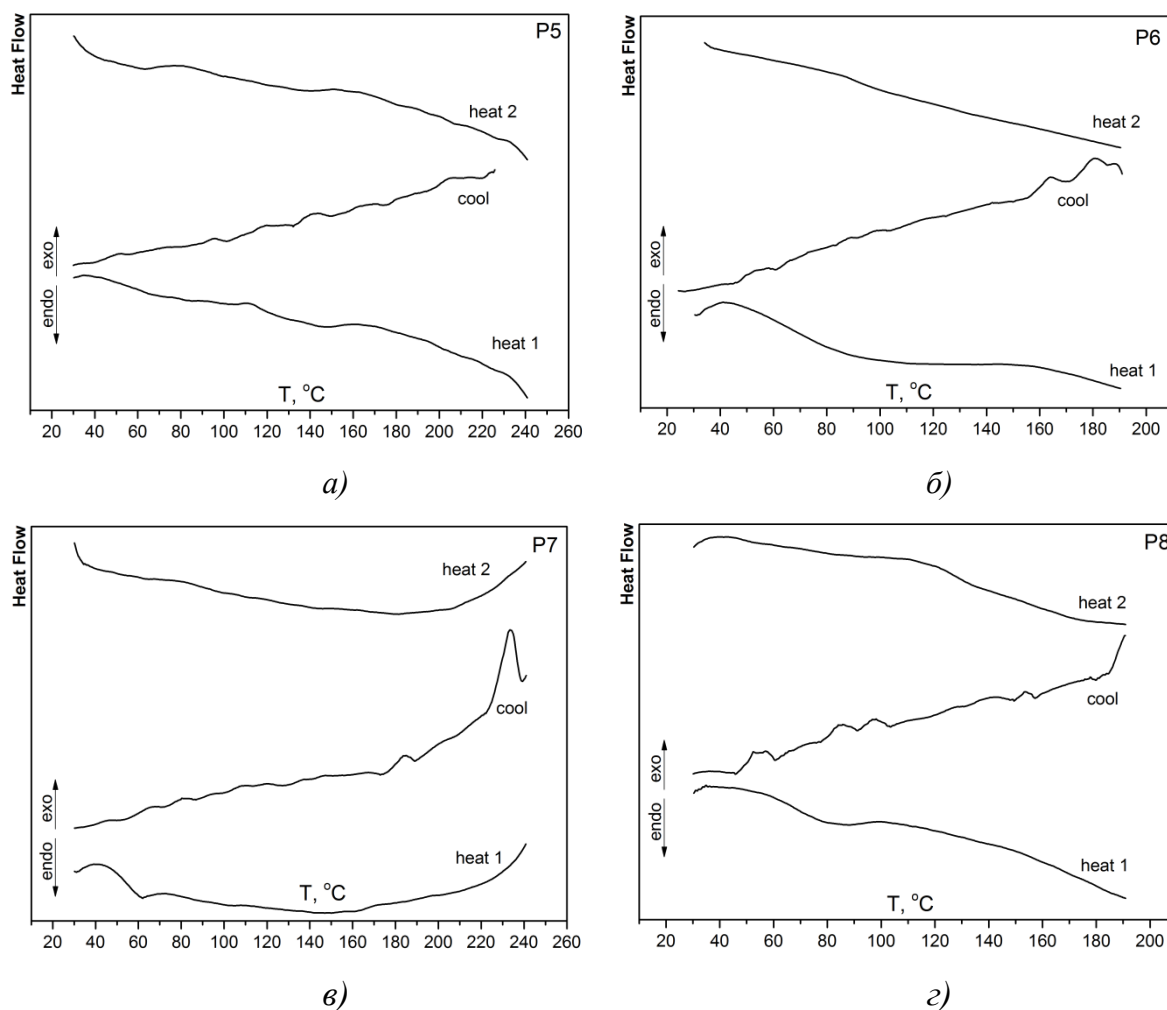


Рис. 75. Кривые ДСК для сополимеров P5 (а), P6 (б), P7 (в), P8 (г)

Как можно заключить для P5-P8 на кривых ДСК не наблюдается пиков плавления, что говорит о том, что они располагаются выше температур разложения сополимеров. Для P6 и P8 были зафиксированы скачки теплоемкости, связанных с расстекловыванием образцов сополимеров, температуры которых равны соответственно 93 и 80 °С.

Для более подробного выявления структурных закономерностей, проводилось исследование фазового поведения полученных сополимеров методом рентгеновского рассеивания в широких и малых углах (ШУРР\МУРР). Для сополимеров P1-P4 рентгенограммы, обсуждаемые в работе [183], приведены на Рис. 76.

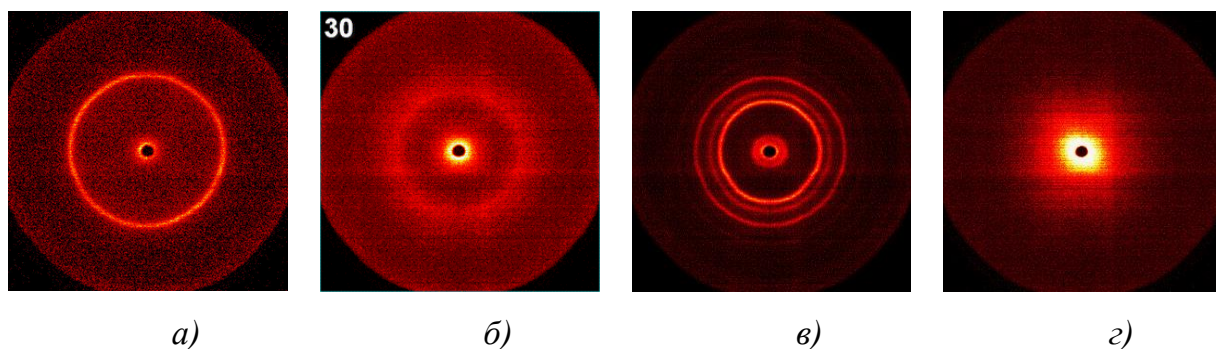


Рис. 76. Рентгенограммы сополимеров P1-P4 [183]

Для сополимера P1 на рентгенограмме (Рис. 76а) наблюдается четкий малоугловой рефлекс, соответствующий $d=14,7 \text{ \AA}$. Кроме того, в широкоугловой области присутствует рефлекс, соответствующий $d=3,65 \text{ \AA}$. Из этих данных можно сделать вывод о присутствии частично кристаллической ламеллярной фазы, для которой характерное межслоевое расстояние составляет $14,7 \text{ \AA}$, а расстояние между полимерными цепочек, обусловленное π - π взаимодействие тиофеновых колец, составляет $3,65 \text{ \AA}$. Рентгенограммы P2 и P4 (Рис. 76б,г) типичны для аморфных полимеров, на что указывает наличие диффузного гало и отсутствие четких рефлексов как в широких, так и в малых углах. Аморфная структура данных сополимеров обусловлена присутствием в боковой цепи разветвленных 2-этилгексильных заместителей, препятствующих упорядочиванию полимерных цепей. Для сополимера P3 на рентгенограмме было обнаружено большое число четких рефлексов (Таблица 28), что, как и в случае с P1, указывает на кристаллический характер сополимера. Однако отсутствие пиков на кривых ДСК, соответствующих плавлению кристаллической фазы, говорит о том, что температура плавления данного сополимера лежит выше температуры его разложения. Для сополимеров P5 и P7 с разветвленными 3,7-диметилоктильными боковыми заместителями также типичны рентгенограммы малоупорядоченных полимеров. P5 образует слабоупорядоченную мезофазу с характерным расстоянием $d=26 \text{ \AA}$, а при нагревании выше $T=250 \text{ }^\circ\text{C}$, переходит в изотропный расплав (Рис. 77). Для P7 на рентгенограммах (Рис. 79) наблюдается аналогичная картина, сополимер образует мезофазу со слабым упорядочиванием, для которого $d=27,8 \text{ \AA}$. Температура изотропного перехода в случае P7 равна $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Наличие для данных сополимеров

слабых рефлексов, исчезающих при нагревании, связано, судя по всему, с разупорядоченным расположением жестких циклопентадитиофеновых звеньев.

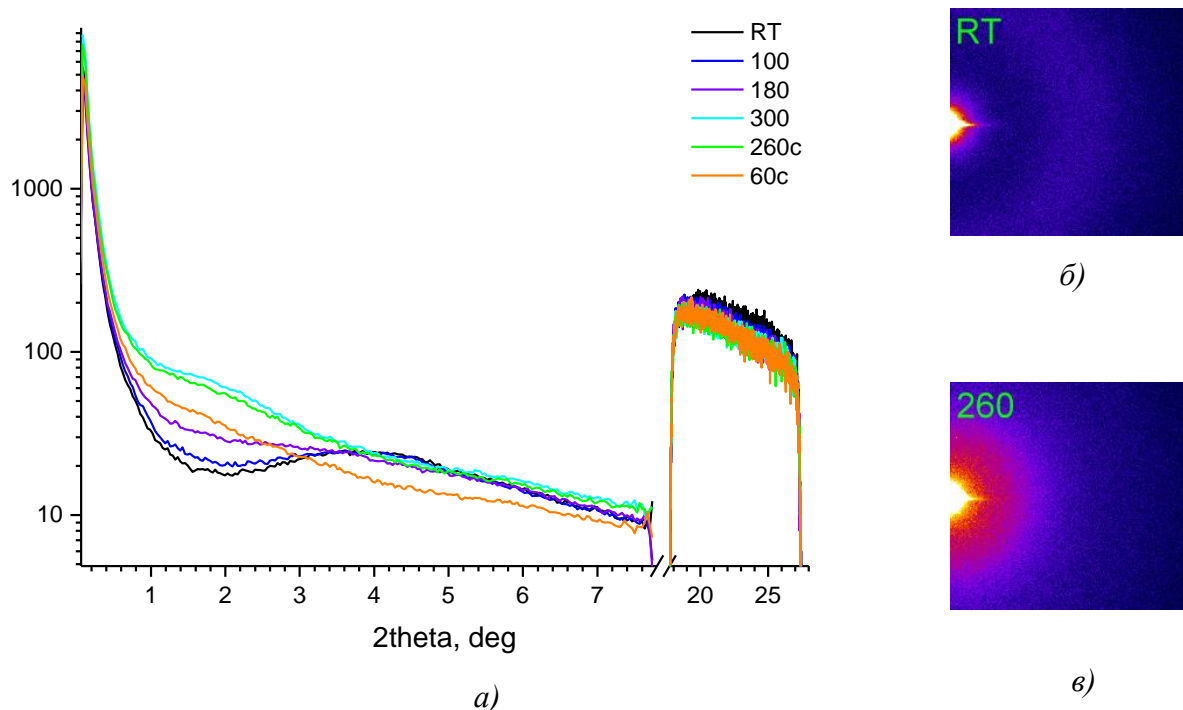


Рис. 77. Дифрактограммы в широких и малых углах в зависимости от температуры образца для сополимера P5 (а), рентгенограммы, снятые при комнатной температуре (б) и при 260 °С

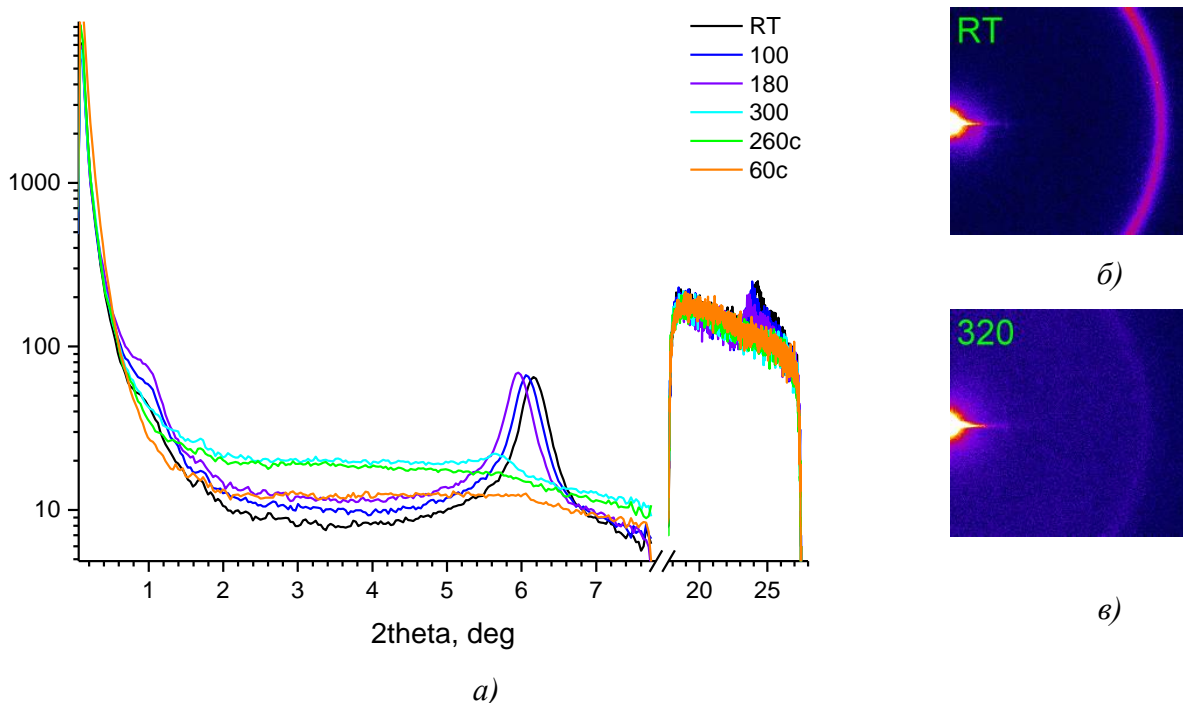


Рис. 78. Дифрактограммы в больших и малых углах в зависимости от температуры образца для сополимера P6 (а), рентгенограммы, снятые при комнатной температуре (б) и при 260 °С

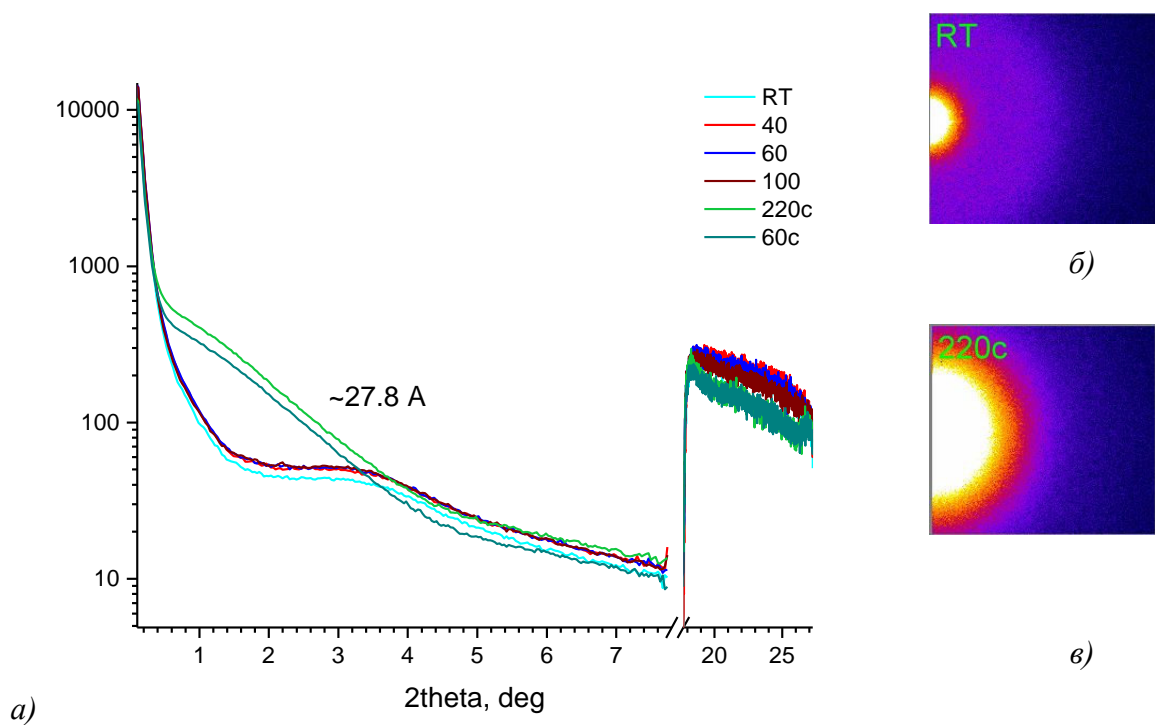


Рис. 79. Дифрактограммы в больших и малых углах в зависимости от температуры образца для сополимера P7 (а), рентгенограммы, снятые при комнатной температуре (б) и при 260 °С

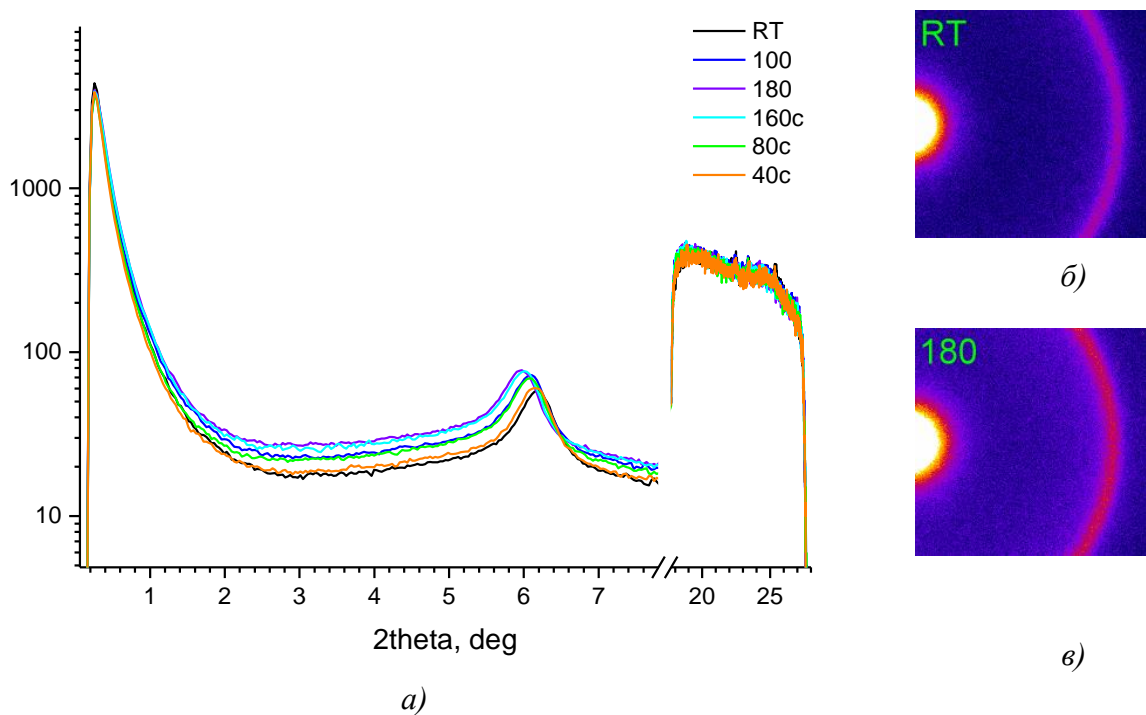


Рис. 80. Дифрактограммы в больших и малых углах в зависимости от температуры образца для сополимера P8 (а), рентгенограммы, снятые при комнатной температуре (б) и при 260 °С

Для сополимеров Р6 и Р8 (Рис. 78 и 80 соответственно) с прямыми н-децильными боковыми заместителями на рентгенограммах наблюдается появление слабых рефлексов, с характерным расстоянием $d=14,3 \text{ \AA}$ в обоих случаях.

Появление подобного рефлекса с характерным расстоянием $14,3 \text{ \AA}$ для Р6, Р8 и $14,7 \text{ \AA}$ для Р1, по всей видимости, связано со слоевой упаковкой полимерных цепей. Для Р6, кроме того, наблюдаются пики с $d=92,3 \text{ \AA}$ в малых углах характерным для дальнего порядка и $d=3,66$ и $3,5 \text{ \AA}$ в больших углах. При нагревании выше $T=280 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается необратимый изотропный переход, в то время как для Р8 переходов не наблюдается. Из представленных данных рентгеновского рассеяния можно сделать несколько выводов. Присутствие пиков с характерными расстояниями $d=14,7 \text{ \AA}$ в случае Р1 и $d=14,7 \text{ \AA}$ для Р6 и Р8 говорит о слоевой упаковке полимерных цепей, что подтверждает факт π - π взаимодействия тиофеновых колец в структуре полимеров. Для Р2 и Р4 характерны рентгенограммы с диффузными гало, говорящими об аморфной природе сополимеров. В случае Р5 и Р7 наблюдается уширенные пики с $d=26 \text{ \AA}$ и $d=27,8 \text{ \AA}$, характерными для слабоупорядоченной мезофазы. Таким образом, введение в полимерную цепь разветвленных как 2-этилгексильных, так и 3,7-диметилоктильных заместителей приводит к образованию менее упорядоченных полимеров по сравнению с их аналогами с неразветвленными н-октильными и н-децильными боковыми заместителями.

3.2.4 Фотовольтаические свойства сополимеров Р1-Р8

Для оценки фотовольтаических свойств на основе каждого сополимера из серии Р1-Р4 были изготовлены образцы органических солнечных фотоэлементов с объемным гетеропереходом.

Первые измерения фотовольтаических характеристик, проведенные для фотоэлементов на основе Р1 показали низкие значения КПД, что объясняется низкими значениями плотности токов короткого замыкания ($J_{кз}$) из-за малого поглощения света активным слоем и больших утечек тока. Для нВ качестве согласующего слоя было решено нанести буферный согласующий слой фторида лития (LiF) толщиной $1,2 \text{ нм}$. После нанесения буферного слоя на его поверхность напылялся слой алюминия толщиной 100 нм . Кривые ВАХ фотоэлементов с

использованием буферного слоя и контрольного аналогично сконструированного фотоэлемента без слоя LiF представлены на Рис. 81.

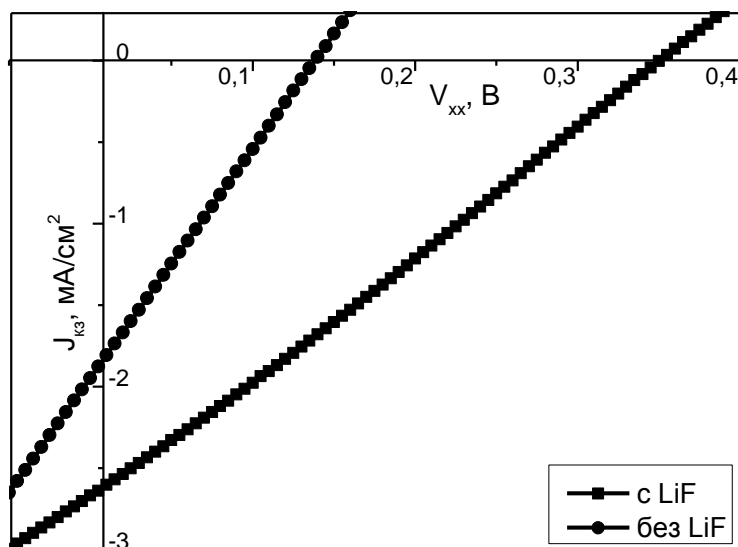


Рис. 81. Вольтамперные характеристики фотоэлемента на основе P1 с нанесенным буферным слоем LiF и без него

Из характера кривых ВАХ видно, что значения V_{xx} для фотоэлемента с буферным слоем увеличились в 2 раза - с 0,17 до 0,35 В, $J_{кз}$ увеличился с 2,1 до 2,7 мА/см². Кроме того, значения FF также возросли с 22 до 26. В результате, КПД фотоэлементов с буферным слоем увеличился до 0,25% по сравнению с 0,09%, измеренного для контрольного фотоэлемента без буферного слоя. Дальнейшие фотовольтаические измерения проводились на фотоэлементах с буферным слоем LiF. Таким образом, общая конфигурация фотоэлементов выглядела следующим образом: ITO/PEDOT:PSS/активный слой/LiF/Al. Оценку фотовольтаических свойств P1-P4 проводили на фотоэлементах аналогичной конфигурации. Результаты фотовольтаических измерений представлены в Таблице 29. Измерения вольтамперных характеристик фотоэлементов показали предсказуемые значения V_{xx} , полученные ранее для подобных сополимеров, однако значения $J_{кз}$ и FF оказались очень низкими в связи с низкой растворимостью полимеров в одихорбензоле, что в свою очередь привело к ухудшению морфологии пленок активного слоя.

Таблица 29. Данные фотовольтаических измерений фотоэлементов на основе P1-P4

полимер	$J_{кз}$ [мА/см ²]	$V_{хх}$ [В]	FF [%]	КПД [%]
без оптимизаций				
P1	2,50	0,525	37	0,50
P2	2,10	0,516	37	0,41
P3	2,57	0,720	39	0,73
P4	1,57	0,631	33	0,33
после оптимизации толщины активного слоя				
P1 (120 нм)	3,10	0,510	37	0,58
P1 (100 нм)	5,27	0,550	43	1,24
P1 (90 нм)	5,35	0,535	38	1,10
после оптимизации температурным отжигом				
P4 (110 °С)	7,33	0,645	44	2,10
P4 (120 °С)	8,51	0,620	45	2,40
P4 (130 °С)	6,20	0,630	47	1,84

Однако, дальнейшая оптимизация толщины активного слоя в случае фотоэлементов на основе P1 (Рис. 82а) привела к значительному увеличению $J_{кз}$ практически в 2 раза, что повысило КПД ячеек до 1,24%.

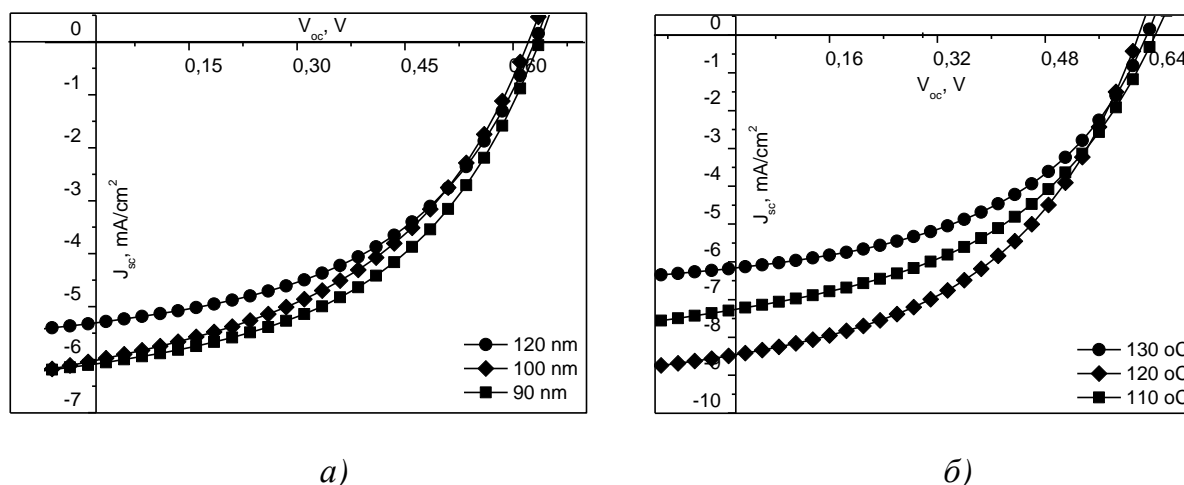


Рис. 82. Вольт-амперные характеристики оптимизированных фотоэлементов: с активным слоем P1:PC₆₁BM путем изменения толщины (а) с активным слоем P4:PC₆₁BM путем температурного отжига при разных температурах (б)

Оптимизация фотоэлементов на основе P4 за счет температурного отжига активного слоя позволила добиться увеличения $J_{кз}$ более чем в 5 раз, что привело к

росту КПД до 2,4% (Рис. 82б). Увеличение $J_{кз}$ при практически постоянных значениях $V_{хх}$ указывает на уменьшение последовательного сопротивления (R_s) за счет более оптимальной организации активного слоя. Морфологию активного слоя фотоэлементов $P4:PC_{61}BM=1:1$ после проведения температурного отжига исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Полученные изображения АСМ до и после отжига представлены на Рис. 83.

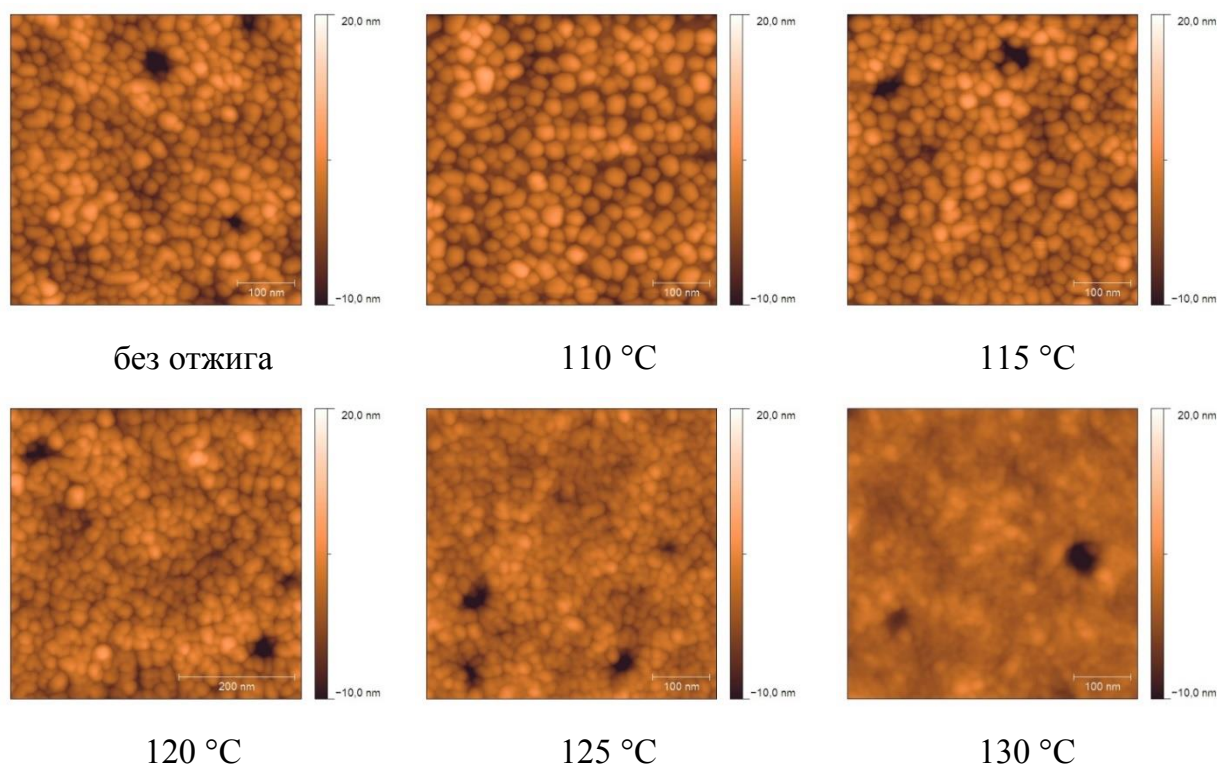


Рис. 83. Изображения АСМ активного слоя $P4:PC_{61}BM=1:1$ фотоэлементов после отжига при разных температурах

На изображениях АСМ в случаях фотоэлементов без отжига и с отжигом при температурах 110 и 115 °C отчетливо видна зернистая доменная структура активного слоя. Сопоставляя изображения, можно сделать вывод о том, что при температуре $T=110$ °C размеры доменов становятся максимальными, а затем с ростом температуры, заметно уменьшаются. В случае отжига с $T=130$ °C доменная структура практически не визуализируется. Оценка размеров доменов показывает средние значения 20, 40, 20, 10 нм в случаях без отжига и при $T=110, 115$ и 120 °C соответственно. Для случаев с $T=125$ и 130 °C определение средних размеров затруднено из-за размытости доменной структуры. Таким образом, сопоставляя

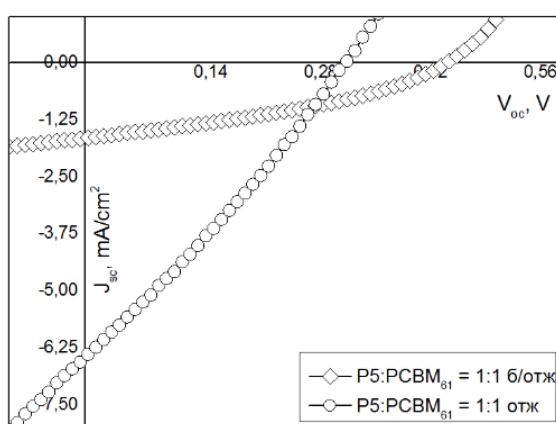
данные АСМ изображений фотоэлементов с отожжённым активным слоем с данными фотовольтаических измерений соответствующих фотоэлементов, можно с уверенностью сказать, что наилучшие фотовольтаические характеристики проявляются в случае отжига активного слоя фотоэлементов при $T=120$ °С, для которых средний размер доменов равен 10 нм. Такие результаты хорошо согласуются с литературными данными, согласно которым оптимальные размеры доменов активного слоя составляют 10-20 нм [192].

Фотоэлементы с активным слоем $P1:PC_{61}BM=1:1$ оптимизировали путем изменения толщины активного слоя. Толщина активного слоя фотоэлементов может быть изменена путем изменения скорости вращения подложки. Известно, что увеличение толщины активного слоя дает более полное поглощение падающего света, однако слишком большая толщина активного слоя приводит к увеличению длины пробега носителей зарядов, и, как следствие, увеличивает потери по току. Поэтому для конкретной пары донор:акцептор приходится подбирать толщину активного слоя, при которой эти два противоположные факторы приводят к оптимальным значениям $J_{кз}$. На примере фотоэлементов с активным слоем $P1:PC_{61}BM=1:1$ было показано, что для данной пары донор:акцептор оптимальной является толщина активного слоя, равная 100 нм. Среди фотоэлементов с толщиной активного слоя 90, 100 и 120 нм, в данном случае фактор заполнения был максимальным (Таблица 29). Кроме того, при сравнении фотоэлементов с толщиной активного слоя равной 120 и 100 нм видно, что в первом случае $J_{кз} = 3,10$ mA/cm^2 , что существенно ниже, чем $J_{кз} = 5,27$ mA/cm^2 . Такое значительное падение значений плотности тока короткого замыкания с увеличением толщины активного слоя, очевидно, связано с большими потерями носителей зарядов в случае фотоэлементов с активным слоем 120 нм.

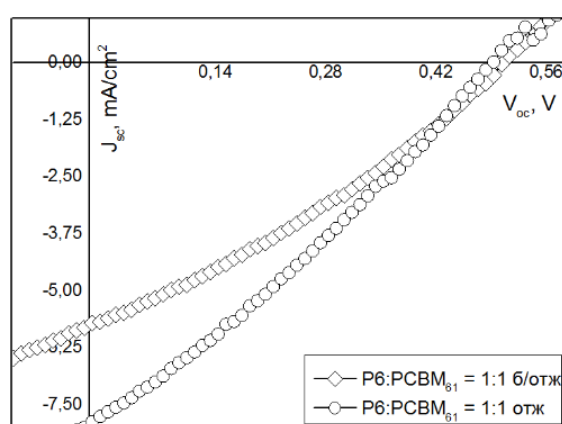
На основе сополимеров P5-P8 в смеси с $PC_{61}BM$ 1:1 были сконструированы фотоэлементы с объемным гетеропереходом и общей конфигурацией ITO/PEDOT:PSS/активный слой/Yb/Al. Результаты измерений представлены в Таблице 30.

Таблица 30. Вольтамперные характеристики фотоэлементов на основе сополимеров P5-P8 без отжига и с отжигом

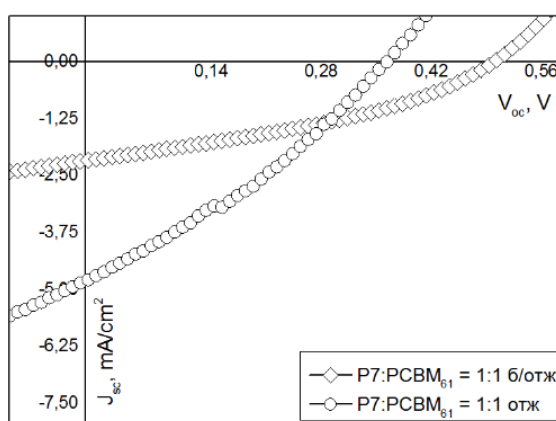
образец	V_{xx} [В]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	FF [%]	КПД [%]
P5: PC ₆₁ BM = 1:1	0,456	1,64	36	0,27
P5: PC ₆₁ BM = 1:1 с отжигом	0,328	6,40	27	0,58
P6: PC ₆₁ BM = 1:1	0,486	5,34	31	0,81
P6: PC ₆₁ BM = 1:1 с отжигом	0,464	6,16	32	0,92
P7: PC ₆₁ BM = 1:1	0,516	2,16	36	0,41
P7: PC ₆₁ BM = 1:1 с отжигом	0,380	4,78	31	0,57
P8: PC ₆₁ BM = 1:1	0,522	5,71	31	0,93
P8: PC ₆₁ BM = 1:1 с отжигом	0,509	7,87	29	1,16



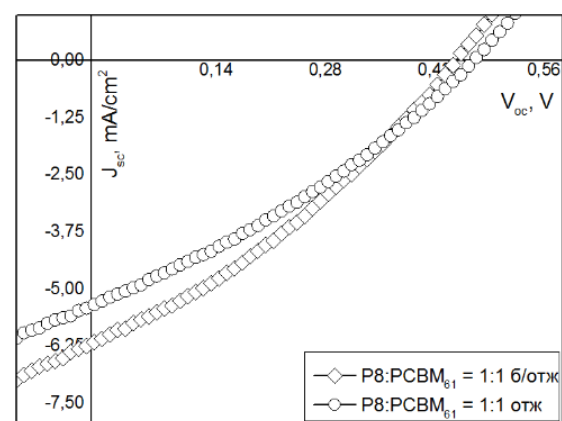
а)



б)



в)



г)

Рис. 84. Вольтамперные характеристики фотоэлементов на основе сополимеров P5-P8 в смеси с PC₆₁BM = 1:1 с отжигом и без отжига.

V_{xx} для данного вида сополимеров имели значения порядка 0,4 – 0,5 В, при этом низкие значения $J_{кз}$ и FF указывают на плохую морфологию пленки активного слоя,

что является причиной неоднородностей вследствие низкой растворимости сополимеров. Для оптимизации морфологии активного слоя, сразу после нанесения, подложки отжигали на воздухе при 100 °С в течение 10 мин., после чего на них вместе с подложками сравнения без отжига наносились контакты и измерялись вольтамперные характеристики (Рис. 84).

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы: на элементах с отжигом в случае сополимеров P5 и P7 (рис. 84а, в) наблюдается уменьшение V_{xx} , что в совокупности с более крутыми ВАХ отожженных образцов говорит об увеличении последовательного сопротивления фотоэлементов. С другой стороны значения $J_{кз}$ увеличиваются, что является следствием более оптимальной упорядоченностью активного слоя. Для элементов на основе P5 и P7 КПД в случае отжига повысилось, в то время как в случае P6 и P8 (рис. 84б, г) практически не изменилось. Данный факт объясняется различной степенью упорядоченности полимеров при отжиге с разными алкильными заместителями. На основе сополимера P5 были предприняты попытки оптимизации фотоэлементов за счет использования в качестве акцепторного компонента PC₇₁BM вместо PC₆₁BM. Такая оптимизация позволила существенно увеличить фотовольтаические характеристики. Так, в случае фотоэлементов с активным слоем P5:PC₇₁BM = 1:1 $J_{кз}$ увеличилось до 4,5 мА/см² по сравнению с 1,64 мА/см² в случае P5:PC₆₁BM = 1:1, что привело к увеличению КПД практически в 4 раза. Такое изменение значений тока короткого замыкания в случае фотоэлементов с активным слоем P5:PC₇₁BM = 1:1 может быть связано с более широким спектром поглощения PC₇₁BM по сравнению с PC₆₁BM. Для фотоэлементов с активным слоем P5:PC₇₁BM = 1:1 была проведена дальнейшая оптимизация путем отжига активного слоя в парах растворителя. Суть данного метода заключается в упорядочивании случайно расположенных полимерных цепей в пленке за счет выдерживания в парах «хорошего» для данного полимера растворителя. Для этого, фотоэлемент после нанесения активного слоя выдерживался строго определенное время в замкнутом сосуде в атмосфере хлороформа (Рис. 85).



Рис. 85. Схема эксперимента по отжигу активного слоя фотоэлемента в парах растворителя

Таким образом, изготавливалось несколько фотоэлементов с активным слоем $P5:PC_{71}BM = 1:1$. Фотоэлементы с нанесенным активным слоем выдерживались в парах хлороформа определенное время: 120, 300 и 420 с. Так же был изготовлен контрольный фотоэлемент без отжига. После отжига, на подложку наносили верхний электрод и сразу после нанесения измеряли вольт-амперные характеристики. Результаты фотовольтаических измерений представлены в Таблице 31.

Таблица 31. Фотовольтаические измерения фотоэлементов на основе P5 с отжигом в парах растворителя

активный слой	время отжига [с]	V_{xx} [мВ]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	FF [%]	КПД [%]
$P5:PC_{71}BM = 1:1$	0	0,582	4,50	38	1,01
$P5:PC_{71}BM = 1:1$	120	0,825	7,29	49	2,97
$P5:PC_{71}BM = 1:1$	300	0,352	1,68	36	0,21
$P5:PC_{71}BM = 1:1$	420	0,425	0,04	28	0,005

Из полученных данных видно, что отжиг активного слоя в парах растворителя в течение 120 с приводит к увеличению $J_{кз}$ с 4,50 до 7,29 мА/см², V_{xx} с 0,582 до 0,825 В и FF с 38% до 49%, что в совокупности привело к увеличению КПД фотоэлементов практически в 3 раза (Рис. 86). Однако, дальнейшее увеличение времени отжига резко ухудшает фотовольтаические параметры фотоэлементов, снижая КПД, что может быть связано с разрушением доменной структуры активного слоя. Морфологию активного слоя фотоэлементов на основе P5 после отжига парами растворителя исследовали методом АСМ. Результаты представлены на Рис. 87.

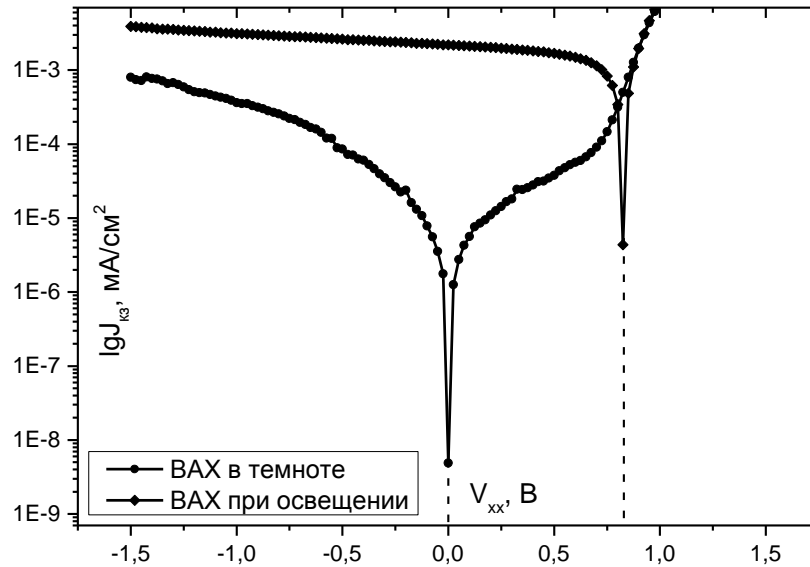


Рис. 86. Вольтамперная характеристика в полулогарифмических координатах фотоэлемента на основе P5 в темноте и при освещении после отжига в парах растворителя активного слоя в течение 120 с

Из данных АСМ можно сделать следующие выводы. Как видно из изображения активного слоя без отжига (Рис. 87а), пленка донор:акцептор имеет зернистую морфологию с нечеткими границами между доменами. После выдерживания фотоэлемента в парах хлороформа в течение 120 с (Рис. 87б), наблюдается границы между доменами со средними размерами порядка 20-30 нм становятся более четкими. При увеличении времени отжига до 300 с (Рис. 87в), края доменов сливаются и размеры доменов увеличиваются. После выдерживания активного слоя в парах хлороформа в течение 420 с наблюдается разрушение доменной структуры активного слоя с агрегацией донорного и акцепторного компонентов (Рис. 87г). Очевидно, что после разрушение доменной структуры, фотовольтаические характеристики фотоэлемента резко ухудшаются, что и наблюдается на практике. На основании полученных данных можно сделать вывод о неоднозначном влиянии отжига в парах растворителя на фотовольтаические свойства фотоэлементов. При небольшом времени выдерживания (порядка 120 с) фотовольтаические параметры растут, что очевидно связано с упорядочением структуры активного слоя фотоэлементов. Однако при увеличении времени выдержки происходит резкое ухудшение фотовольтаических свойств, вероятно, связанное с чрезмерным

увеличением размера кристаллитов и образованием доменов фаз донора и/или акцептора больших размеров, превышающих длину диффузии экситонов [193].

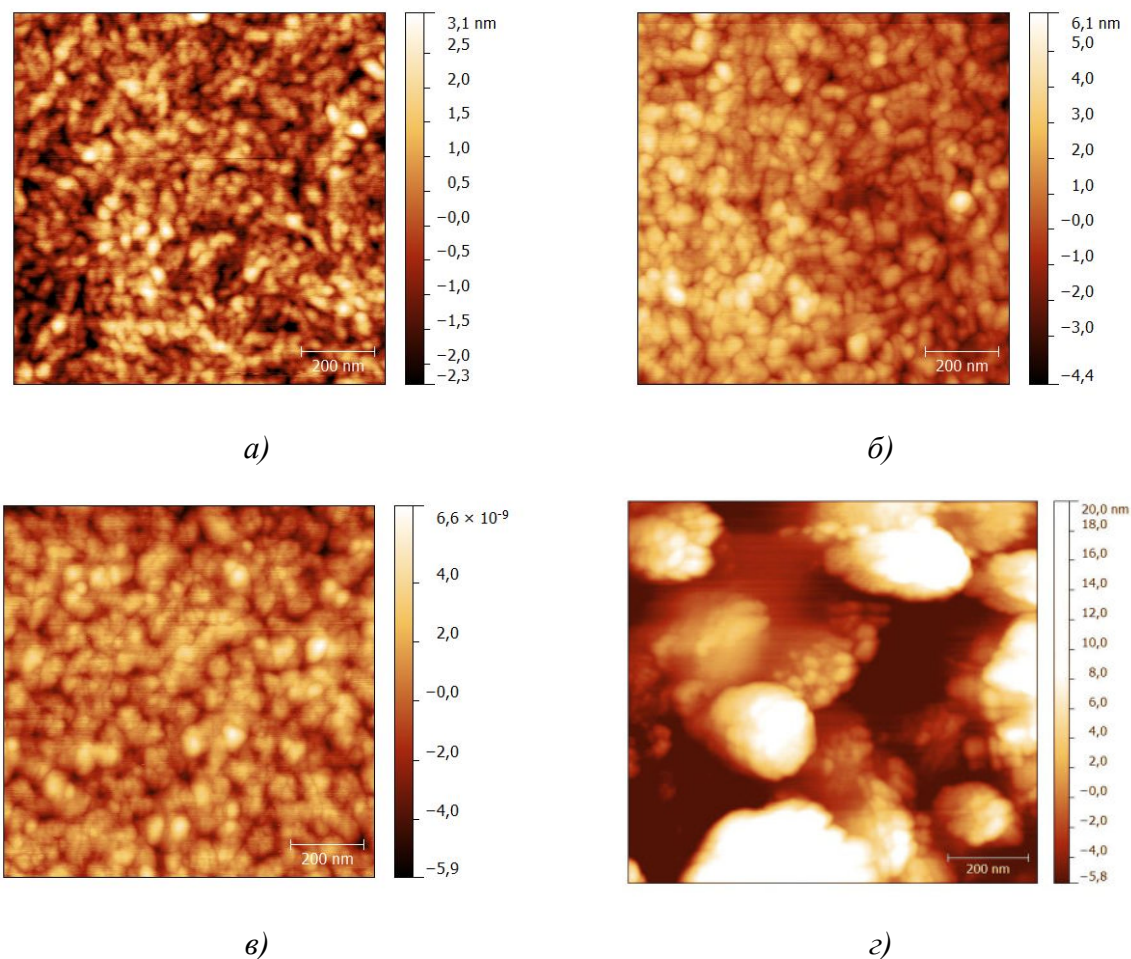


Рис. 87. АСМ изображения активного слоя P5:PC₇₁BM без отжига (а) и с отжигом в парах хлороформа в течение 120 с (б), 300 с (в) и 420 с (г)

Следовательно, для получения оптимальных результатов с помощью отжига в парах растворителя, необходимо детальное изучение влияния времени отжига на фотовольтаические параметры фотоэлементов в каждом конкретном случае.

3.3 Синтез сополимеров на основе производных цикlopентадитиофена и акцепторных производных бензотиадиазола.

1,3,2-бензотиадиазол (БТ) является одним из наиболее популярных акцепторных гетероциклов в фотовольтаике. На его основе получено большое количество как олигомеров, так и полимеров с чередующейся донорно-акцепторной структурой, используемых в качестве донорных или акцепторных компонентов для

изготовления органических фотоэлементов. Множество таких примеров были рассмотрены в литературном обзоре. Причиной такой популярности БТ является простота получения, сильные электроноакцепторные свойства, высокая термоокислительная стабильность, широкие возможности химической модификации фрагмента.

В данной работе были получены два сополимера на основе акцепторного блока БТ и его производного – дитиенобензотиадиазола (ДТБТ) с донорным циклопентадитиофеновым блоком (Рис. 88). Причинами получения таких сополимеров стали следующие обстоятельства.

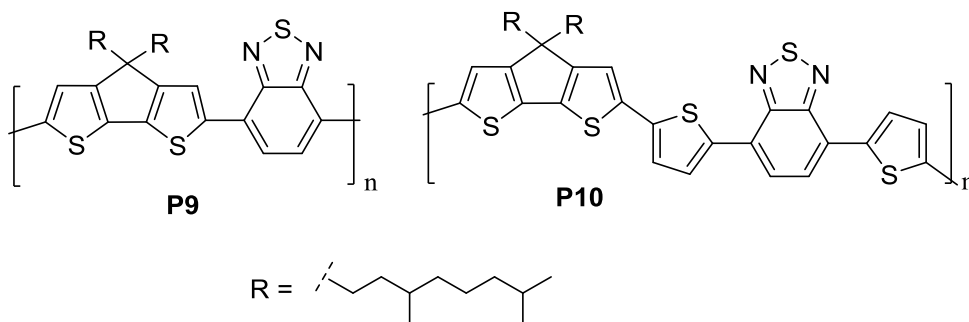


Рис. 88. Структуры сополимеров на основе БТ и ДТБТ

Как уже обсуждалось в Разделе 1.5.2, чередующиеся сополимеры с акцепторным бензотиадиазольным звеном являются перспективными донорными компонентами для органической фотовольтаики. Во-первых, данные сополимеры являются перспективными донорными компонентами для получения гибких органических фотоэлементов с дополнительным люминофорным слоем, максимум люминесценции которого совпадает с максимумом поглощения активного слоя фотоэлемента. Используя такую конфигурацию, возможно увеличить КПД фотоэлементов за счет более эффективного поглощения падающего света в области низкой поглощаемости активного слоя [194]. Во-вторых, было необходимо оптимизировать получение чередующихся сополимеров путем замены реакции Сузуки методом прямого арилирования, который дает возможность получения более высокомолекулярных продуктов для подобных сополимеров [195]. В-третьих, ожидалось, что введение в донорный фрагмент ЦПДТ длинных разветвленных алкильных заместителей, таких как 3,7-диметилоктильный, приведет к увеличению

растворимости сополимеров с БТ и, тем самым, приведет к увеличению молекулярных масс при проведении реакции прямого арилирования.

3.3.1 Синтез акцепторных мономеров на основе бензотиадиазола.

Для получения полимеров с акцепторными бензотиадиазольным (БТ) и донорным дитиенобензотиадиазольным (ДТБТ) блоками было необходимо синтезировать дифункциональный бензотиадиазольный прекурсор **23** (Рис. 89).

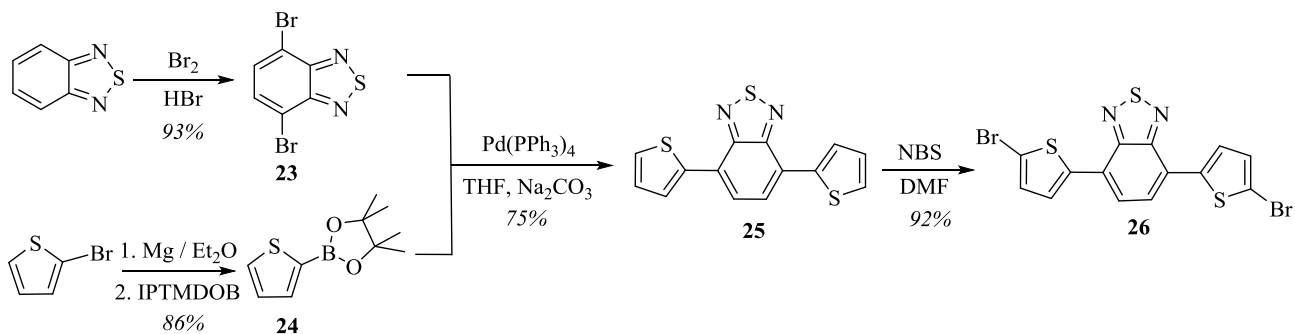


Рис. 89. Схема синтеза производных бензотиадиазола

Для этого исходный бензотиадиазол бромировали системой Br_2 в 48% HBr . После перекристаллизации из этанола, выход чистого продукта **23** составил 93%. Чистоту продукта подтверждали методом ^1H ЯМР (Рис. 90а). Тиеноборолановое производное **24** синтезировали из 2-бромтиофена.

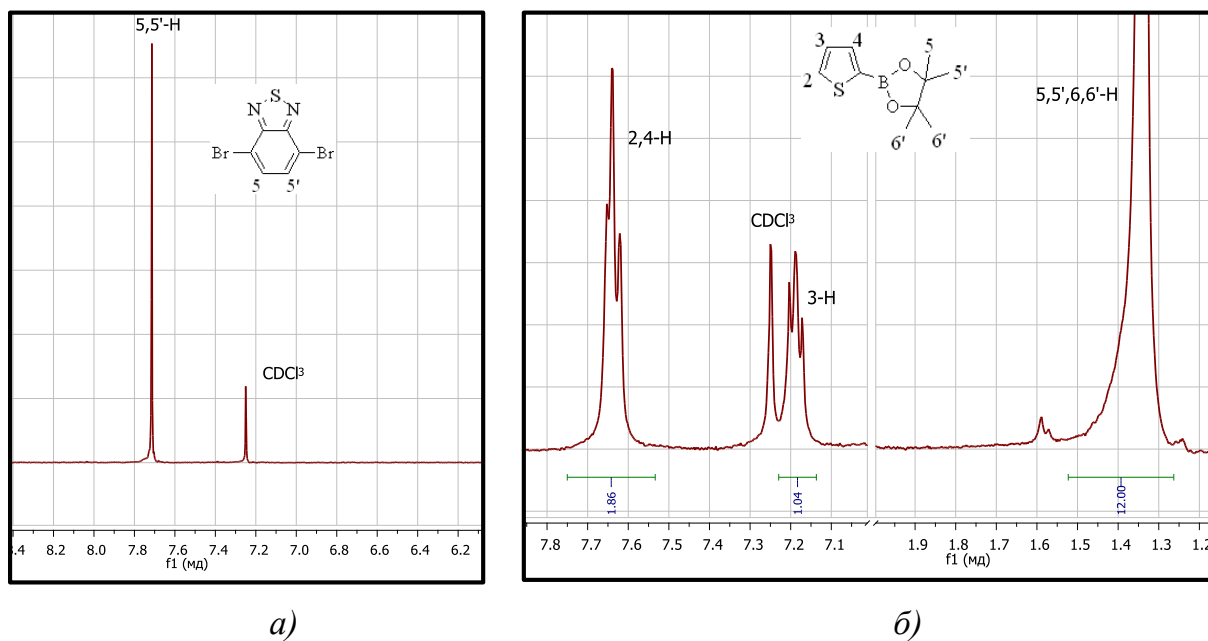


Рис. 90. Фрагменты спектра ^1H ЯМР соединения **23** (а) и **24** (б)

На второй стадии получали магнийорганическое соединение кипячением 2-бромтиофена с магнием в диэтиловом эфире, после чего полученный реактив Гриньяра *in situ* обрабатывали IPTMDOV, что приводило к образованию борорганического производного **24**, используемого далее без очистки. Фрагменты спектра ^1H ЯМР в сильном и слабом поле представлен на Рис. 90б.

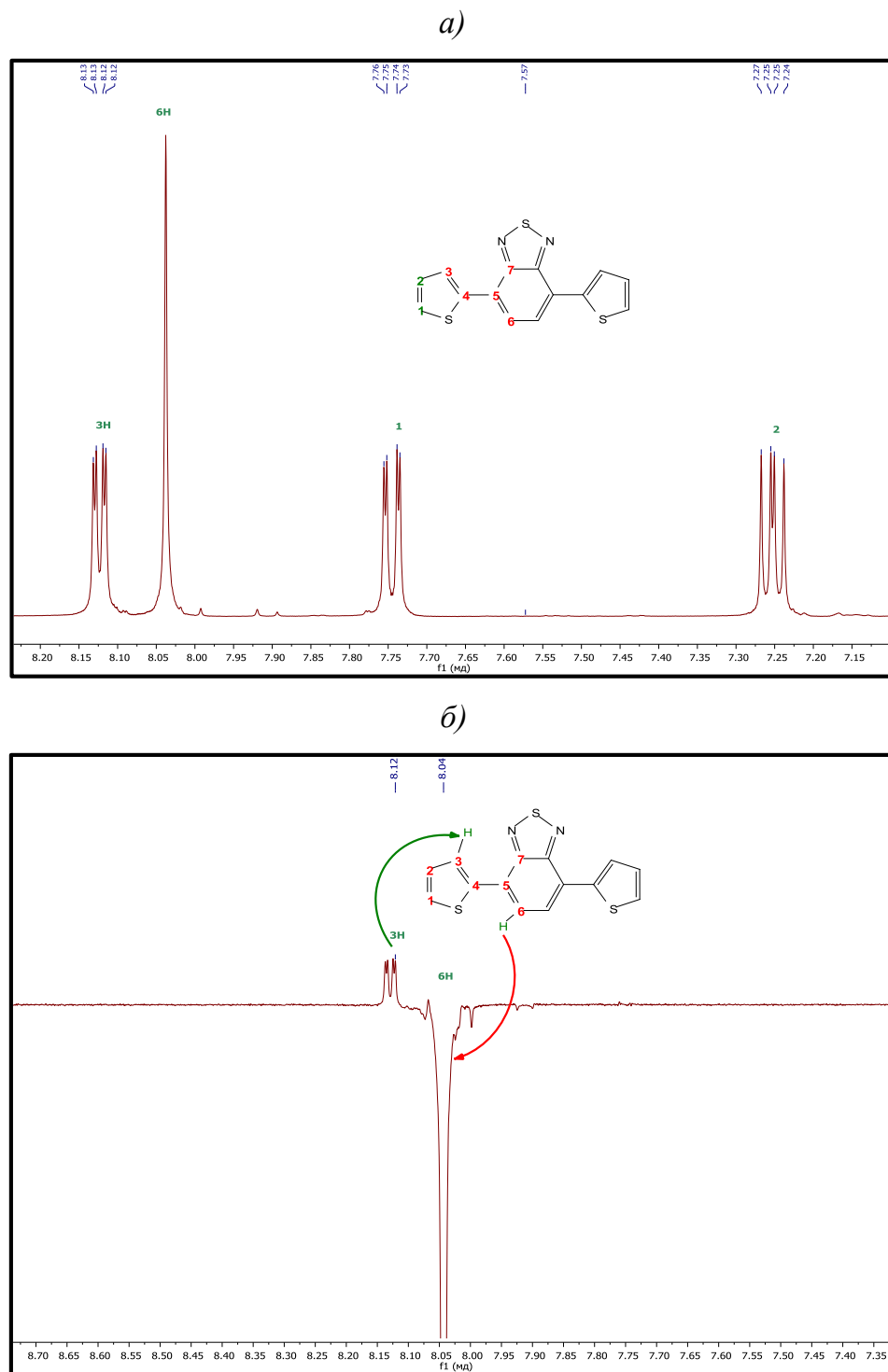


Рис. 91. Фрагменты спектра ^1H ЯМР (а) и 1D-NOESY спектр (б) соединения **25**

Получение дитиенобензотиадиазольного производного **25** проводили по реакции Сузуки в ТГФ исходя из полученных соединений **23** и **24**. Полноту прохождения реакции контролировали методом ГПХ. Очистку продукта **25** проводили колоночной хроматографией на силикагеле, используя смесь толуол-гексан = 3:1 в качестве растворителя. Выход составил 75%. Строение соединения **25** подтверждено методами ЯМР (Рис. 91). Стоит отметить, что однозначное определение хим. сдвигов 2,2' и 3,3' протонов тиофеновых колец было осуществлено с помощью 1D NOESY эксперимента (Рис. 91б). Селективное насыщение ядра протона Н6 бензотиадиазольного кольца привело к появлению сигнала с $\delta = 8,12$, характерным для 3Н протона тиофенового кольца. Последующее бромирование **25** N-бромсукцинимидом в среде ДМФА приводило к образованию дибромида **26** с выходом 92%, который очищали от примесей сукцинимида отмывкой водой с последующей перекристаллизацией из этанола. Фрагменты спектров ^1H ЯМР в слабом поле для соединений **25** и **26** представлены на Рис. 92.

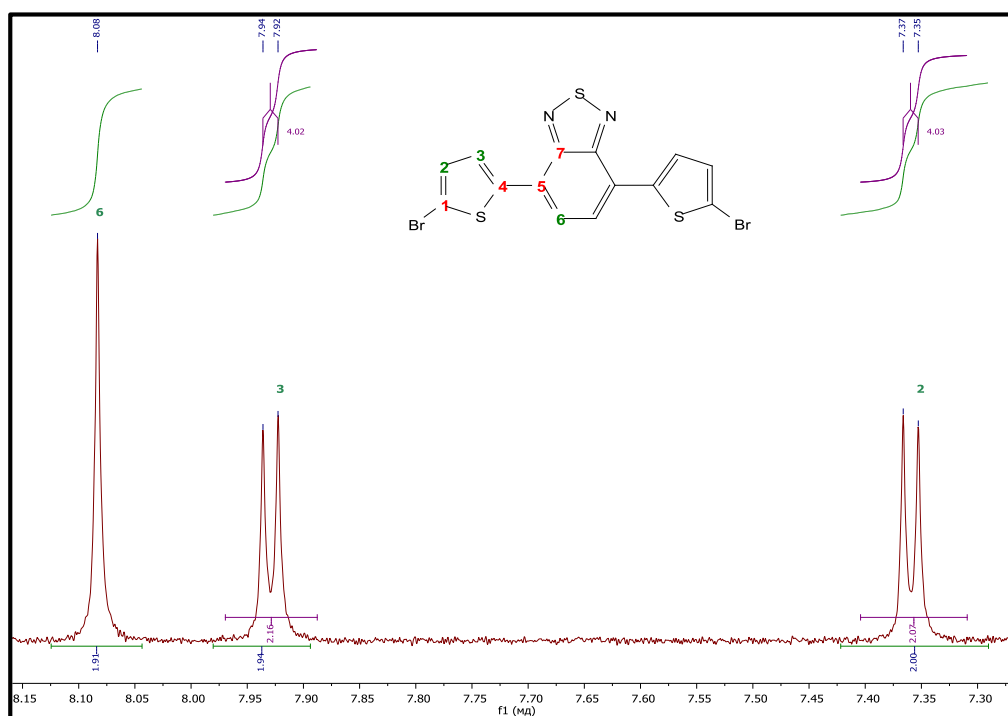


Рис. 92. Фрагмент спектра ^1H ЯМР соединения **26**

3.3.2 Синтез сополимеров на основе циклопентадитиофена и производных бензотиадиазола.

Для получения соответствующих сополимеров **P9** и **P10** (Рис. 93) методом прямого арилирования, брали дифункциональные акцепторные бромиды – производное бензотиадиазола **23** и производное дитиенобензотиадиазола – **26**. В качестве донорного блока использовали полученное ранее нефункциональное производное циклопентадитиофена с 3,7-диметилоктильными заместителями **10с**. Реакцию проводили с использованием ацетата палладия в качестве катализатора, пивалиновой кислоты в качестве лиганда, широко используемого в реакциях прямого арилирования, и карбоната калия в качестве основания. Лучшие результаты по молекулярным массам были получены при проведении реакции в среде диметилацетамида (DMA), который использовался в качестве высококипящего полярного растворителя. Реакцию прямого арилирования проводили в условиях микроволнового излучения, контролируя ход реакции методом ГПХ. После завершения, реакционную смесь экстрагировали пятикратным количеством хлороформа, органический слой промывали 30% HCl, затем водой до нейтральной реакции и сушили над сульфатом натрия. Дальнейшая процедура очистки и фракционирования полученных сополимеров **P9** и **P10** проводили аналогично описанной выше для сополимеров **P1-P8**.

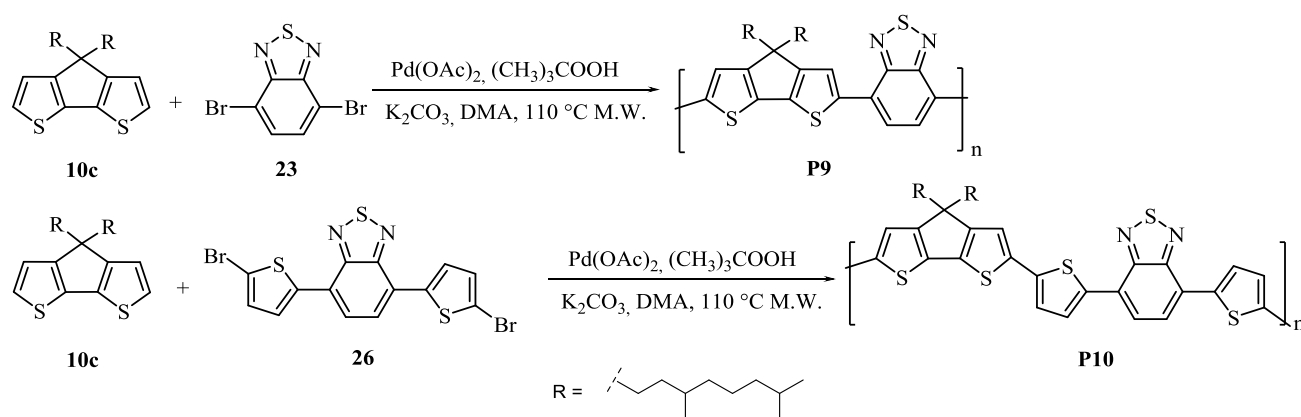


Рис. 93. Схема синтеза сополимеров на основе акцепторных производных БТ и ДТБТ методом прямого арилирования.

Стоит особо отметить, что образование высокомолекулярного продукта методом прямого арилирования удалось добиться только при использовании

пивалиновой кислоты в качестве лиганда. Использование других распространенных фосфиновых лигандов – *трис*(*п*-толил)фосфина, трифенилфосфина, трициклогексилфосфина – не приводило к желаемому результату. Такая особенность протекания прямого арилирования, скорее всего, связана с каталитическим циклом, схематически изображенным на Рис. 94.

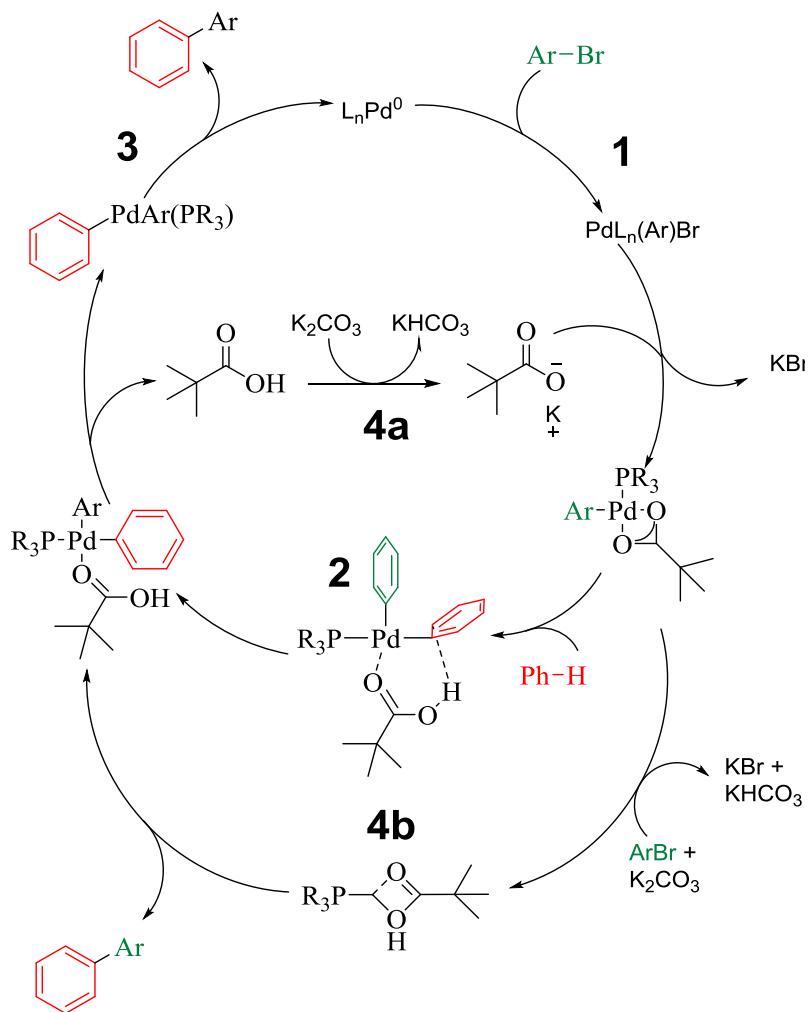


Рис. 94. Схематическое изображение каталитического цикла прямого арилирования с участием пивалиновой кислоты [196].

Каталитический цикл прямого арилирования, согласно работе [196], как и в случае реакций кросс-сочетания, катализируемых палладиевыми катализаторами, представляет из себя совокупность трёх реакций: 1 – окислительное присоединение, 2 – внутримолекулярное трансметаллирование и 3 – восстановительное элиминирование. Как видно из представленной схемы, пивалиновая кислота участвует в стадии окислительного присоединения и трансметаллирования. На

первой стадии она облегчает образование плоского палладиевого комплекса с dsp^2 гибридизацией. Кроме того, присутствие третбутильной группы оказывает стерическое влияние и препятствует тыловой атаке нефункционального арильного соединения. На стадии трансметаллирования происходит согласованное отщепление протона Ar-H, при этом пивалиновая кислота выступает в роли его переносчика. После отщепления пивалиновой кислоты, происходит ее регенерация в виде пивалат-аниона по одному из двух возможных механизмов: 4a или 4b. Таким образом, каталитическое действие пивалиновой кислоты в реакции прямого арилирования заключается в ускорении лимитирующих стадий 1 и 2, за счет чего и происходит образование более высокомолекулярных продуктов.

3.4 Исследование свойств сополимеров на основе производных циклопентадитиофена и акцепторных производных бензотиадиазола.

Молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров определяли методом ГПХ с использованием полистирольных стандартов. Кривые молекулярно-массовых распределений (ММР) **P9** и **P10** представлены на Рис. 95.

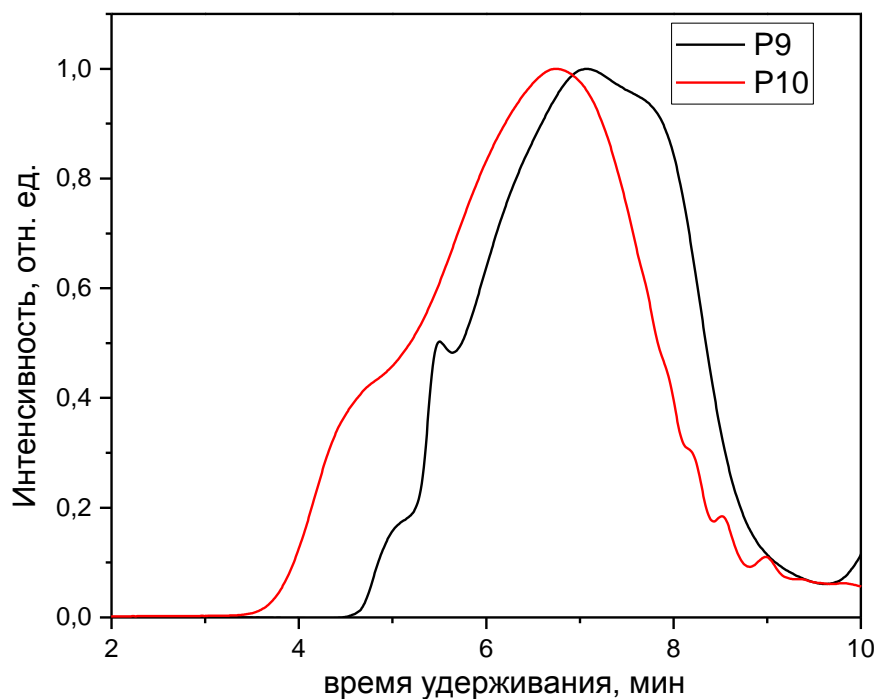


Рис. 95. Кривые молекулярно-массовых распределений сополимеров P9 и P10

Кривые ММР для **P9** и **P10** имеют схожий профиль и мономодальный характер, в случае сополимера **P10** наблюдается наличие небольшого числа олигомерных продуктов, от которых сополимер не удалось очистить ни экстракцией в аппарате Сокслета, ни переосаждением метанолом из раствора хлороформа. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров приведены в Таблице 32. Из представленных данных видно, что средние молекулярные массы значительно выше для сополимеров, полученных методом прямого арилирования по сравнению с аналогами, полученными другими методами каталитического кросс-сочетания [183, 197, 198]. Данный факт указывает на большую стабильность активных центров роста полимерной цепи и меньшую вероятность обрывов цепи.

Таблица 32. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров P9 и P10

	M_n	M_w	PDI
P9	44000	214000	4,8
P10	32000	115000	3,6

Например, в реакции Сузуки или Стилле, с высокой вероятностью происходят побочные реакции элиминирования элементарорганической группы, приводящие к обрыву полимерной цепи и, тем самым, приводящие к снижению молекулярных масс сополимеров. В случае прямого арилирования отпадает необходимость использования реакционноспособных и, следовательно, малоустойчивых элементарорганических групп. Однако, как следует из представленных данных, индекс полидисперсности сополимеров **P9** и **P10** оказался достаточно высоким для поликонденсационных полимеров, что указывает на присутствие ветвлений полимерных цепей вследствие низкой региоселективности прямого арилирования.

3.4.1 Оптические свойства сополимеров P9 и P10

Оптические свойства **P9** и **P10** были измерены в разбавленных растворах ТГФ (10^{-6} М) и в тонких пленках полимеров, полученных из растворов методом вращающейся подложки. Данные спектроскопии показали эффективное поглощения полимерами видимого света в области 400-700 нм в растворах и 300-800 нм в тонких

пленках (Рис. 96). Максимумы спектров поглощения (λ_{\max}) **P9** сильно смещены в красную область спектра практически на 100 нм в растворах и 80 нм в пленках относительно **P10**. На спектрах поглощения можно различить присутствие вторых пиков, смещенных в УФ-область и с более низкой интенсивностью, которые соответствуют второму электронному переходу.

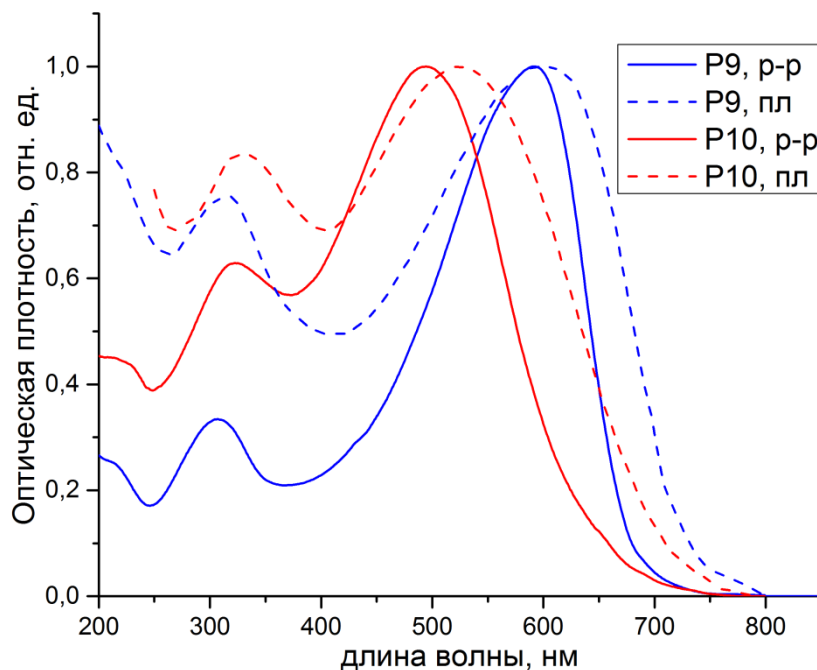


Рис. 96. Спектры поглощения P9 и P10 в разбавленных растворах и тонких пленках

Для **P9** по сравнению с **P10** наблюдается смещение краев спектров поглощения на 30 и 20 нм для растворов и пленок, соответственно (Таблица 33), что приводит к сужению запрещенной зоны до $E_g=1,69$ эВ в случае **P9**. Такое поведение в спектрах поглощения объясняется донорным эффектом тиофеновых колец в случае производных ДТБТ.

Таблица 33. Оптические характеристики сополимеров P9 и P10 в разбавленных растворах и тонких пленках.

сополимер	$\lambda_{\max, \text{р-р}}$ [нм]	$\lambda_{\text{кр, р-р}}$ [нм]	$\lambda_{\max, \text{пл}}$ [нм]	$\lambda_{\text{кр, пл}}$ [нм]	$E_g, \text{опт}$ [эВ]
P9	590	680	710	730	1,69
P10	495	650	630	710	1,74

3.4.2 Исследование сополимеров P9 и P10 методом цикловольтамперометрии

Потенциалы окисления и восстановления ($E_{\text{ок}}$ и $E_{\text{ред}}$) **P9** и **P10** были определены методом ЦВА тонких пленок сополимеров. Измерения проводились относительно насыщенного каломельного электрода. В качестве фонового электролита использовался раствор ацетонитрила с добавлением 0,1М Bu_4NPF_6 . Полученные кривые ЦВА (Рис. 97) указывают на наличие для обоих сополимеров обратимых пиков окисления и восстановления. Кроме того, в случае **P10** наблюдается второй пик восстановления, который, судя по всему, относится к потенциалам восстановления тиофеновых колец сополимера. Энергии ВЗМО и НСМО сополимеров были найдены по уравнениям, аналогичным в случае сополимеров **P1-P8**. Ширина электрохимической запрещенной зоны ($E_{\text{g, цва}}$) рассчитывалась по разнице между энергиями ВЗМО и НСМО. Результаты представлены в Таблице 34.

Таблица 34. Данные цикловольтамперометрии для сополимеров P9 и P10.

сополимер	$E_{\text{ок}}$ [В]	$E_{\text{ВЗМО}}$ [эВ]	$E_{\text{восс.}}$ [В]	$E_{\text{НСМО}}$ [эВ]	$E_{\text{g, цва}}$ [эВ]
P9	1,00	-5,40	-0,64	-3,76	1,64
P10	0,94	-5,34	-0,64	-3,76	1,58

Из полученных данных видно, что уровень ВЗМО в случае **P9** лежит ниже, чем для **P10** ($E_{\text{ВЗМО}} = -5,40$ и $-5,34$ эВ соответственно). Однако энергии НСМО для обоих сополимеров совпадают.

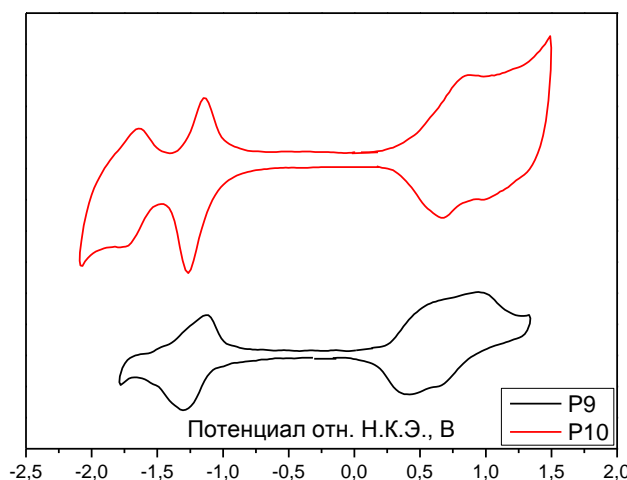


Рис. 97. Данные цикловольтамперометрии для тонких пленок P9 и P10.

Данный факт можно объяснить донорным влиянием тиофеновых колец, проявляющийся в случае дитиенобензотиадаизоольного сополимера **P10**, что и приводит к повышению уровня ВЗМО в этом случае. $E_{g, цва}$ для **P9** и **P10**, равные соответственно 1,64 и 1,58 эВ свидетельствуют об узкой ширине запрещенной зоны сополимеров, что является важным фактором для использования данных сополимеров в качестве донорных компонентов органических фотоэлементов.

3.4.3 Термические и фазовые свойства сополимеров P9 и P10

Термоокислительную стабильность полученных сополимеров изучали методом ТГА в азоте и на воздухе. Для **P9** и **P10** 5% потеря массы наблюдается при температурах выше 328 и 305 °С в азоте и 326 и 300 °С на воздухе, соответственно (Рис. 98). Для **P9** $T_d^{5\%}$ на 23-26 °С выше, что объясняется большей стабильностью фрагмента БТ по сравнению с ДТБТ в случае **P10**. Для обоих сополимеров температуры 5% потери массы как в азоте, так и на воздухе практически совпадают. Данное обстоятельство говорит в пользу стойкости сополимеров к действию атмосферного кислорода при нагревании.

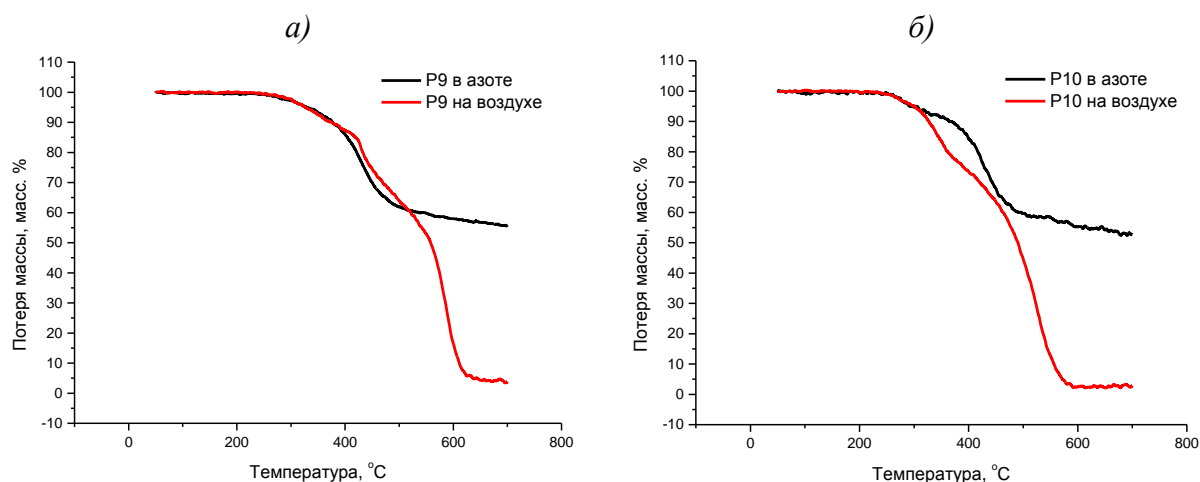


Рис. 98. Кривые ТГА для сополимеров P9 (а) и P10 (б) в азоте и на воздухе

Термическое поведение сополимеров **P9** и **P10** изучали методом ДСК с нагревом до $T=300$ °С в режиме нагрев-охлаждение-нагрев со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ (Рис. 99). На кривых не выявлено скачков, отвечающих каким-либо фазовым переходам, что говорит о том, что данные сополимеры являются аморфными, либо о том, что их температуры плавления находятся выше температур разложения. На кривых ДСК заметны изменения базовой линии, что может говорить о

расстекловывании образцов, однако, интенсивности этих переходов находятся в пределах погрешности прибора, следовательно, не могут быть точно определены как соответствующие интервалы температур стеклования.

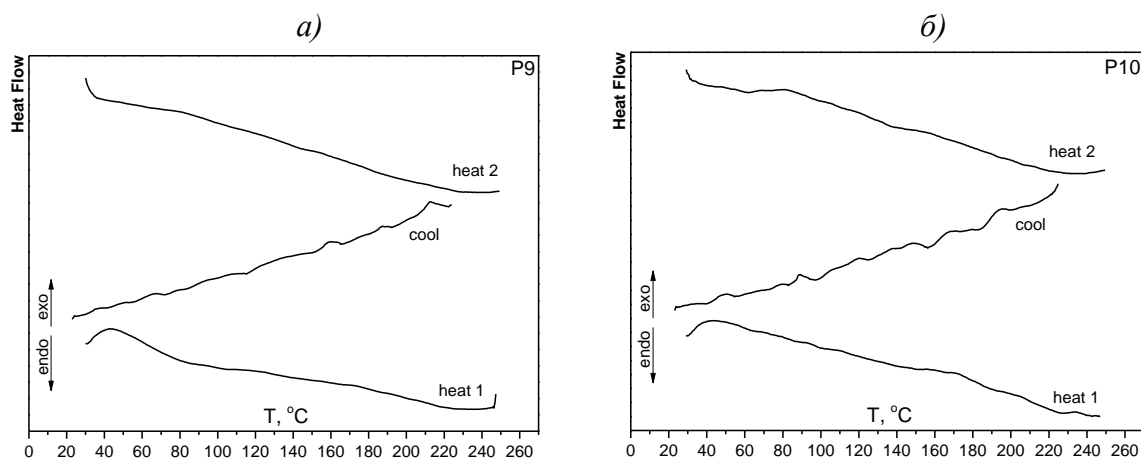


Рис. 99. Кривые ДСК в режимах нагрев-охлаждение-нагрев для P9 (а) и P10 (б)

Фазовое поведение сополимеров изучали с помощью рентгеновского рассеяния в больших и малых углах. Отсутствие на рентгенограммах сополимеров четких рефлексов говорит об отсутствии кристаллических структур в образцах, что очевидно связано с разветвленными 3,7-диметилоктильными заместителями в боковой цепи сополимеров, препятствующих их упорядочению. В малых углах наблюдается размытый рефлекс с характерными расстояниями $d = 12,1\text{Å}$ для **P9** и $18,2\text{Å}$ для **P10** (Рис. 100), что может быть связано со слабоупорядоченной упаковкой полимерных цепей.

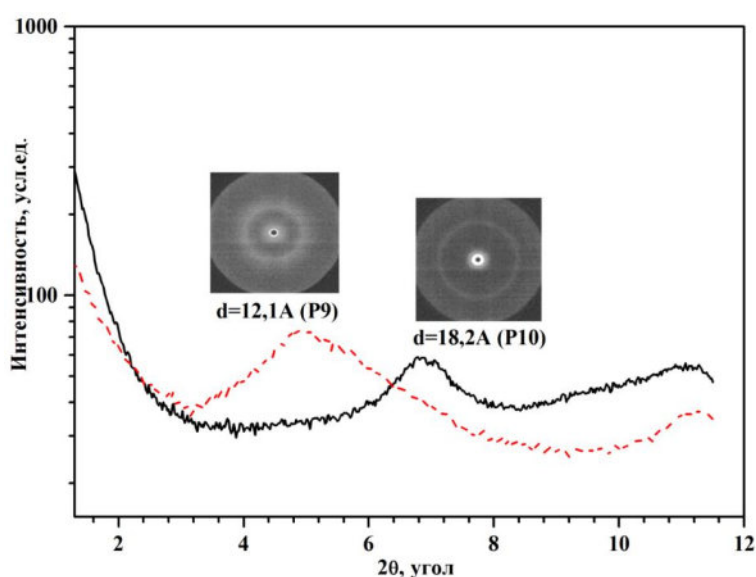


Рис. 100. Исследование структуры P9 и P10 методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

3.4.4 Фотовольтаические свойства сополимеров P9 и P10

Для оценки фотовольтаических характеристик сополимеров P9 и P10, на их основе были изготовлены органические фотоэлементы с объемным гетеропереходом, активный слой которых состоял из смеси сополимер:PC₇₁BM в соотношении 1:1. Общая структура фотоэлементов - ITO/PEDOT:PSS/активный слой/Yb/Al. Измерения фотовольтаических характеристик изготовленных фотоэлементов проводили в аргонном боксе, используя симулятор солнечного света AM1.5G. Результаты измерений представлены в Таблице 35.

Таблица 35. Данные фотовольтаических измерений фотоэлементов на основе сополимеров P9 и P10.

образец	V _{xx} [мВ]	J _{кз} [мА/см ²]	FF [%]	КПД [%]
P9 : PC ₇₁ BM = 1:1	0,494	1,66	31	0,25
P10 : PC ₇₁ BM = 1:1	0,572	3,44	32	0,63

Для фотоэлементов на основе **P9** и **P10** измеренные значения V_{xx} практически одинаковы и представляют собой достаточно типичные значения для полимеров такого строения. Низкие значения КПД фотоэлементов очевидно связаны с большими утечками тока в следствие неоднородностей активного слоя, связанных с плохой растворимостью сополимеров, приводящих к сильному снижению значений J_{кз} в обоих случаях. На основе фотоэлементов с активным слоем **P10:PC₇₁BM = 1:1** были проведены оптимизации отжигом активного слоя фотоэлементов в парах растворителя в условиях, аналогичных проведенному ранее эксперименту с активным слоем на основе сополимера **P5** (Таблица 36).

Таблица 36. Фотовольтаические измерения фотоэлементов на основе P10 с отжигом в парах растворителя.

активный слой	время отжига [с]	V _{xx} [мВ]	J _{кз} [мА/см ²]	FF [%]	КПД [%]
P10:PC ₇₁ BM = 1:1	0	0,572	3,44	32	0,63
P10:PC ₇₁ BM = 1:1	120	0,78	4,31	41	1,39
P10:PC ₇₁ BM = 1:1	300	0,327	2,13	25	0,17
P10:PC ₇₁ BM = 1:1	420	0,287	0,01	18	≈0

В случае отжига в парах растворителя активного слоя фотоэлементов на основе Р10, лучшие фотовольтаические характеристики были получены при времени отжига 120 с. Таким образом, используя данную оптимизацию морфологии активного слоя, КПД фотоэлементов удалось увеличить с 0,63% до 1,39%.

3.5 Синтез сополимеров на основе производных ЦПДТ и акцепторных производных изопирроло[3,2-*b*]пиррол-2,5-диона

2,5-дигидропирроло[3,4-*c*]пиррол-1,4-дион (ДПП) проявляет очень сильные электроноакцепторные свойства за счет наличия в структуре двух амидных групп, сильно оттягивающих электронную плотность. Имея сопряженные двойные связи в своей структуре, способные участвовать в образовании π -сопряженных систем с другими гетероциклами, ДПП нашел широкое применение как эффективный акцепторный блок в различных донорно-акцепторных соединениях, используемых в органической электронике [199-201]. Однако, не смотря на привлекательность блока ДПП для синтеза функциональных сопряженных соединений, его получение затруднено из-за трудоемкости синтеза. Эти затруднения можно обойти, используя вместо блока ДПП его структурный изомер - пирроло[3,2-*b*]пиррол-2,5(1Н,4Н)-дион (ИДПП) (Рис. 101).

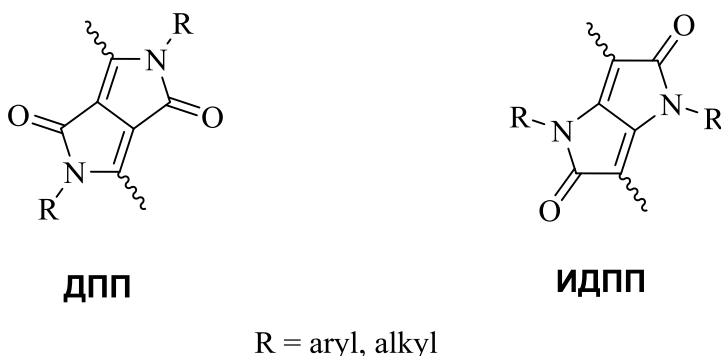


Рис. 101. Изомерные структуры 2,5-дигидропирроло[3,4-*c*]пиррол-1,4-диона (ДПП) и пирроло[3,2-*b*]пиррол-2,5(1Н,4Н)-диона (ИДПП)

С одной стороны, синтез блока ИДПП проходит за меньшее число стадий и с большими выходами, а с другой стороны, по своим электроноакцепторным свойствам ИДПП практически не отличается от своего аналога – ДПП. Ввиду малой

изученности сополимеров на основе ИДПП, в данной работе было решено исследовать влияние данного акцепторного фрагмента совместно с разными донорными тиофенсодержащими гетероциклами на физические свойства чередующихся сополимеров и оценить перспективы использования таких сополимеров в органической фотовольтаике. В нескольких работах [202-204] было показано, что варьированием числа тиофеновых колец, обладающих электронодонорными свойствами, возможно «тонко настраивать» энергию граничных орбиталей соответствующих сополимеров и смещать максимум спектров поглощения в нужную область. С этой целью было решено получить высокомолекулярные сополимеры методом прямого арилирования с акцепторным блоком ИДПП и различными тиофеновыми донорными фрагментами – битиофеновым (P11), кватротиофеновым (P12) и дитиеноциклопентадитиофеновым (P13) (Рис. 102).

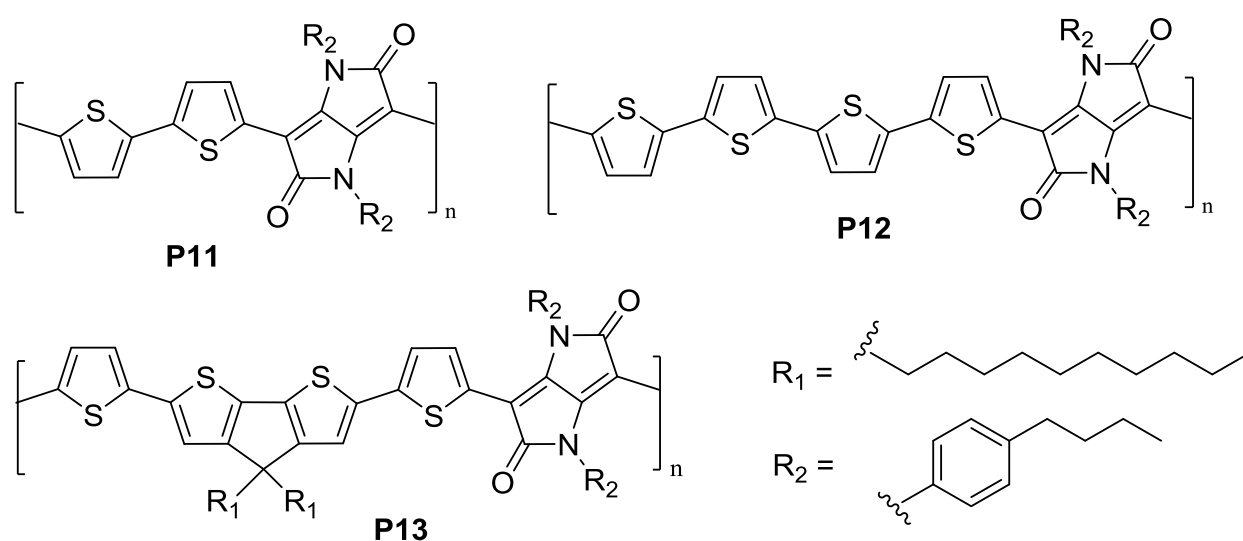


Рис. 102. Структуры сополимеров на основе ИДПП.

3.5.1 Синтез исходного мономера ИДПП

Для синтеза сополимеров ИДПП с разным содержанием тиофеновых колец исходили из его дитиофенового производного - дитиенопирроло[3,2-*b*]пиррол-2,5(1*H*,4*H*)-диона (ДТИДПП), так как дифункциональные мономеры на его основе более стабильны, чем дифункциональные мономеры ИДПП.

Синтез дифункционального мономера ДТИДПП включал 4 стадии (Рис. 103). На первой стадии получали диамид **27** из оксалилхлорида и *p*-бутиланилина в

хлористом метиле с добавлением пиридина в качестве акцептора HCl. Диамид **27** был выделен с 98% чистотой и 90% реакционным выходом и использован в следующей стадии без очистки. ^1H ЯМР спектр соединения **27** представлен на Рис.104.

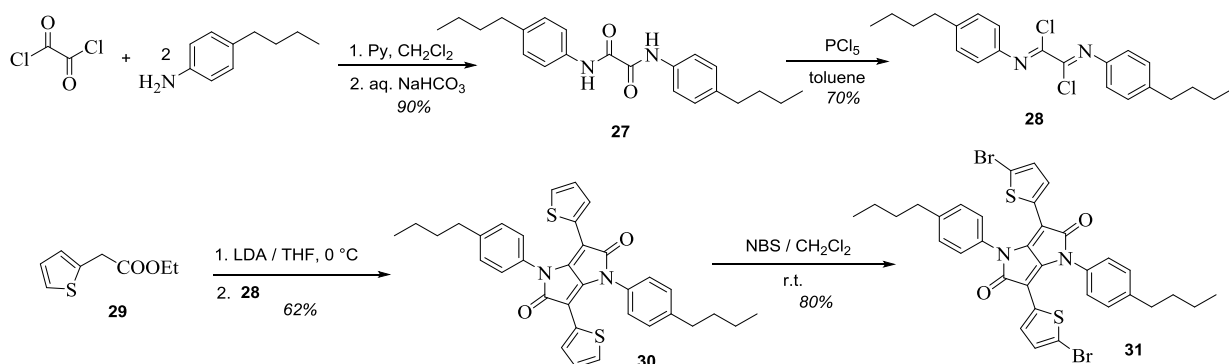


Рис. 103. Схема синтеза акцепторного фрагмента дитиенопирроло[3,2-*b*]пиррол-2,5(1H,4H)-диона (ДТИДПП).

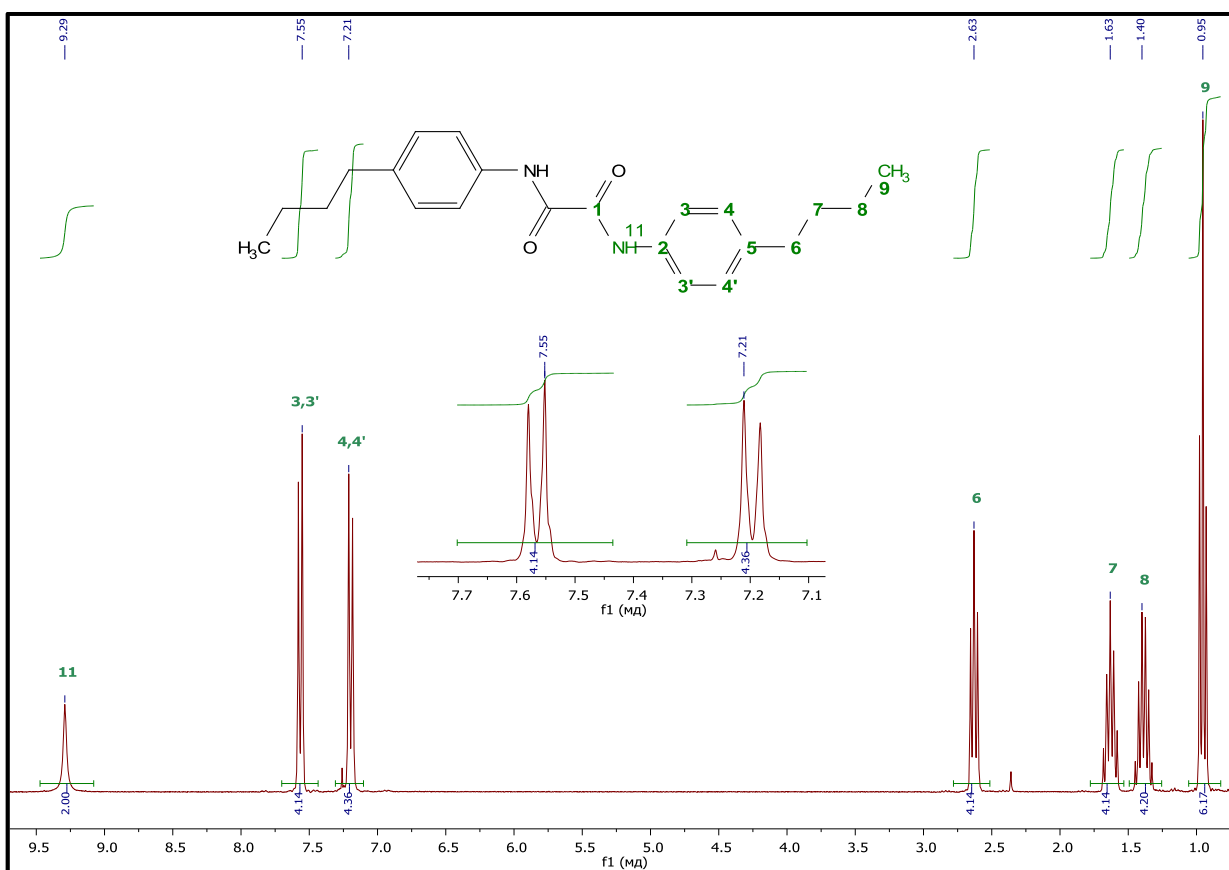


Рис. 104. Спектр ^1H ЯМР соединения **27**.

На следующей стадии полученный диамид переводили в имидохлорид **28** кипячением с пентахлоридом фосфора в безводном толуоле.

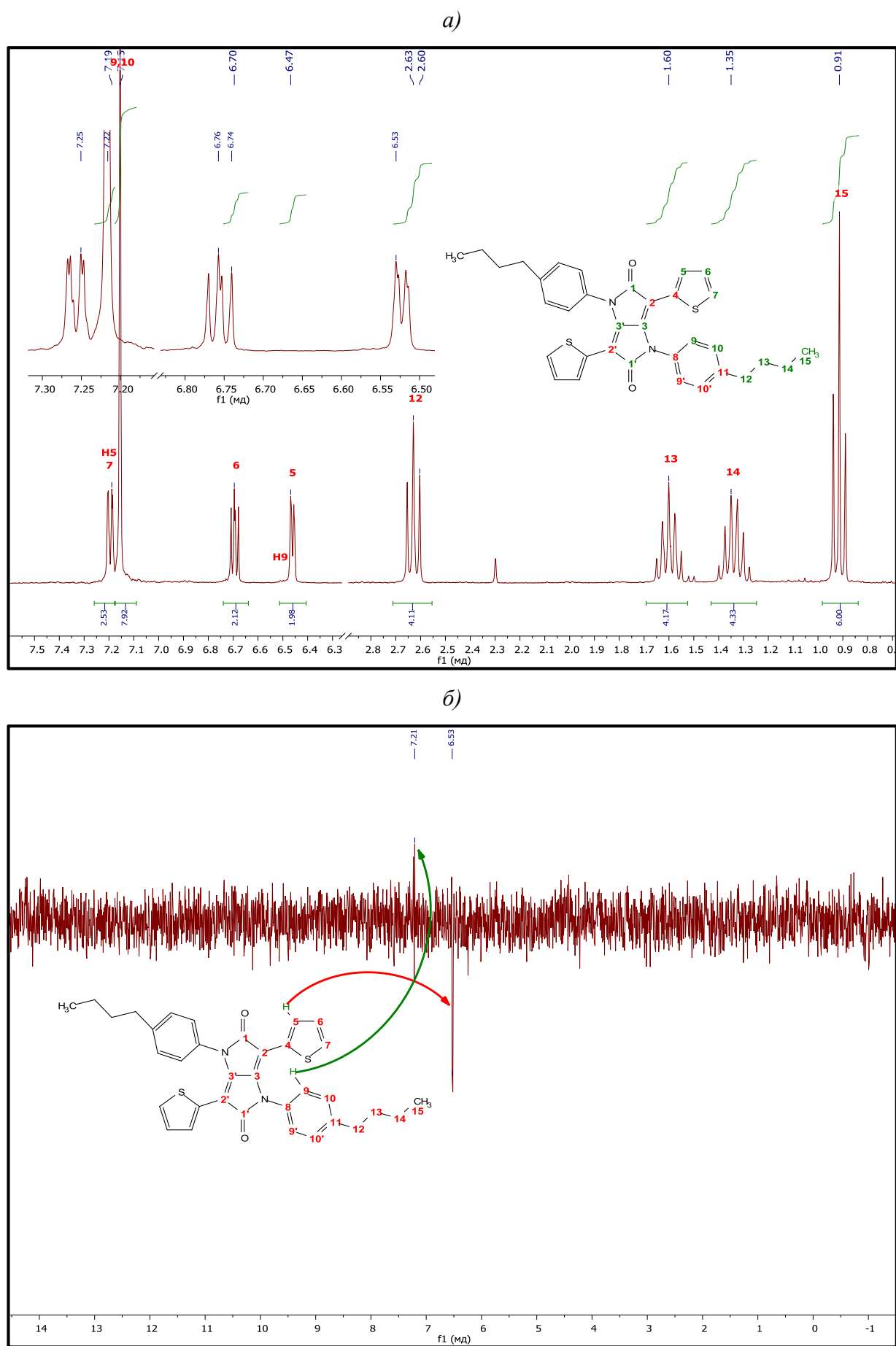


Рис. 105. ^1H ЯМР (а) и 1D-NOESY (б) спектры соединения 30

Продукт реакции был выделен в индивидуальном состоянии с выходом 70% пропусканием реакционной смеси через силикагель с последующей отгонкой растворителя. Согласованная циклизация имидоилхлорида **28** с 2 экв. этилового эфира тиеноуксусной кислоты **29** в мягких условиях давала нефункциональный ДТИДПП **30**. Выход чистого продукта составил 62%. Дальнейшее бромирование **30** NBS в хлористом метилене позволило получить дифункциональный бромид **31** с выходом 80%. Очистку промежуточного продукта **30** и конечного дибромид **31** осуществляли колоночной хроматографией в гексане. Структуру соединения **30** и **31** исследовали комплексом методов ЯМР спектроскопии, что позволило полностью соотнести сигналы в протонном спектре соединения **30** (Рис. 105) и **31** (Рис. 106).

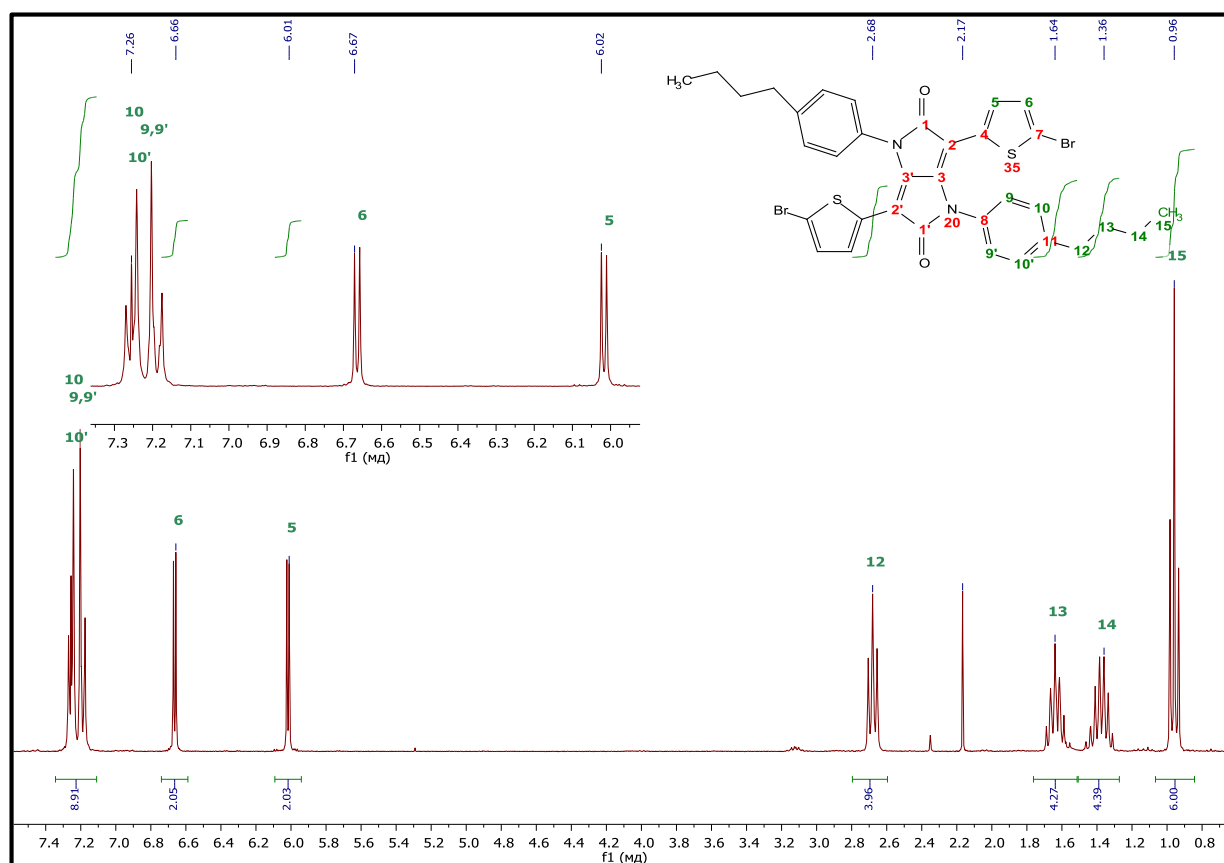


Рис. 106. ^1H ЯМР спектр соединения **31**

Таким образом, за счет небольшого числа стадий с хорошими выходами, представленная схема является удобным способом получения дифункционального акцепторного блока ДТИДПП.

3.5.2 Синтез сополимеров на основе акцепторного блока ДТИДПП

Для получения сополимеров на основе акцепторного блока ДТИДПП, проводили поликонденсацию методом прямого арилирования в условиях, аналогичных использованным для синтеза сополимеров **P9** и **P10** (Рис. 107).

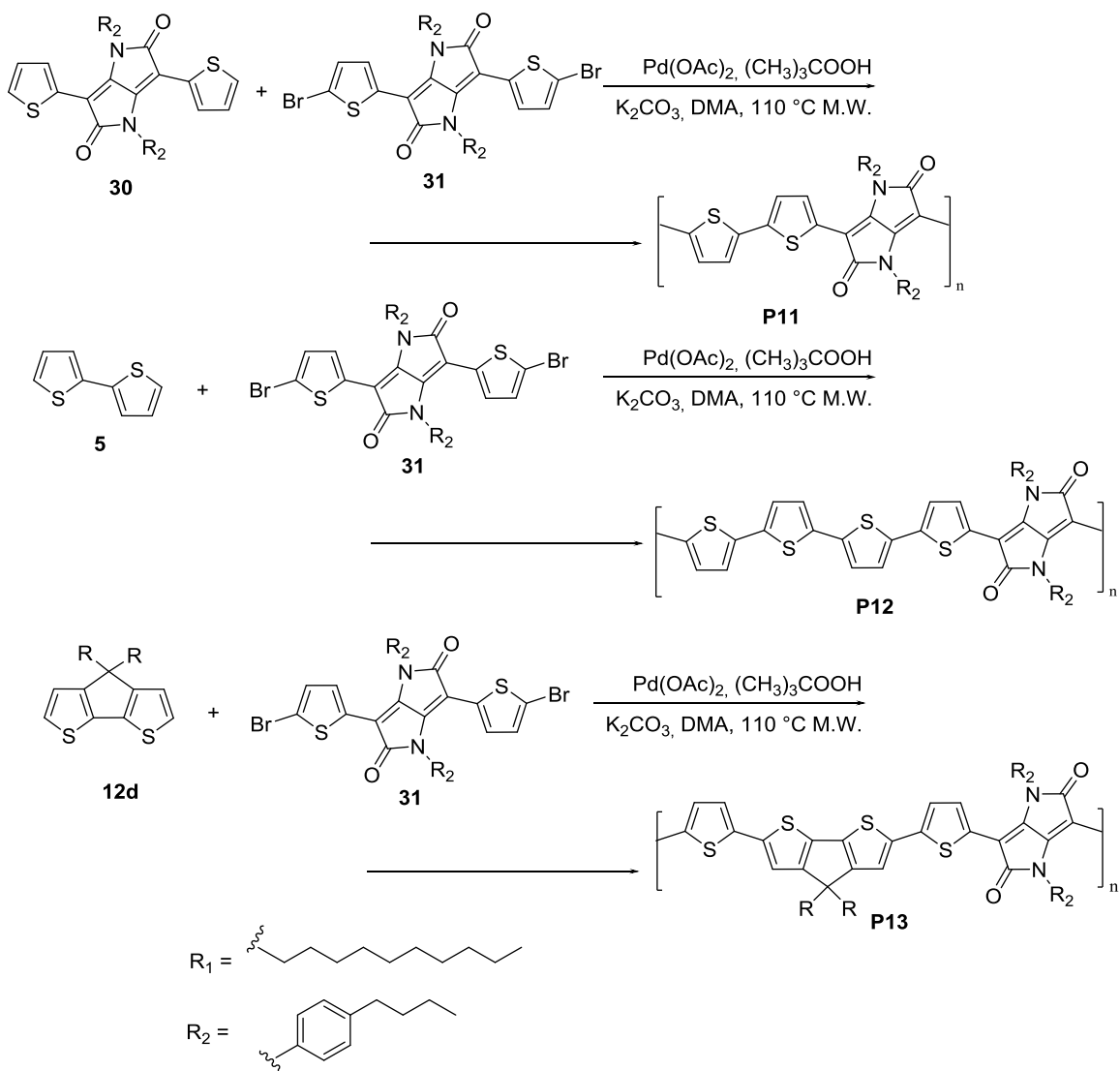


Рис. 17. Синтез сополимеров **P11**-**P13** в условиях прямого арилирования.

Полимер **P11**, повторяющееся звено которого состоит из донорного битиофенового фрагмента и акцепторного ИДПП, был получен из нефункционального производного ДТИДПП **30** и соответствующего дибромиды **31**. Полимер **P12** является аналогом **P11**, отличающимся только удлинением донорной битиофеновой цепочки **P11** двумя тиофеновыми кольцами с образованием

тертифеновой структуры. Для получения **P12** был взят полученный ранее битиофен **5** и дибромпроизводное ДТИДПП **31**. Полимер **P13**, в свою очередь, является структурным аналогом **P12**, в котором два средних тиофеновых кольца связаны метиленовым мостиком с образованием циклопентадитиофенового фрагмента. Для его получения был выбран нефункциональный циклопентадитиофеновый фрагмент с децильными заместителями **12d**, полученный ранее.

Полноту прохождения поликонденсации контролировали методом ГПХ. Очистка и фракционирование сополимеров **P11-P13** проводили по методикам, аналогичным описанным выше для **P9** и **P10**.

*3.6 Свойства сополимеров на основе донорных тиофеновых и акцепторных производных изопирроло[3,2-*b*]пиррол-2,5-диона*

Молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров **P11-P13** исследовали методом ГПХ с использованием полистирольных стандартов. Данные по среднечисловым (M_n), средневесовым (M_w) массам и индексам полидисперсности (M_w/M_n) сополимеров представлены в Таблице 37.

Таблица 167. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров P11-P13

сополимер	M_n	M_w	M_w/M_n
P11	44000	127600	2,9
P12	58500	175500	3,0
P13	117000	409500	3,5

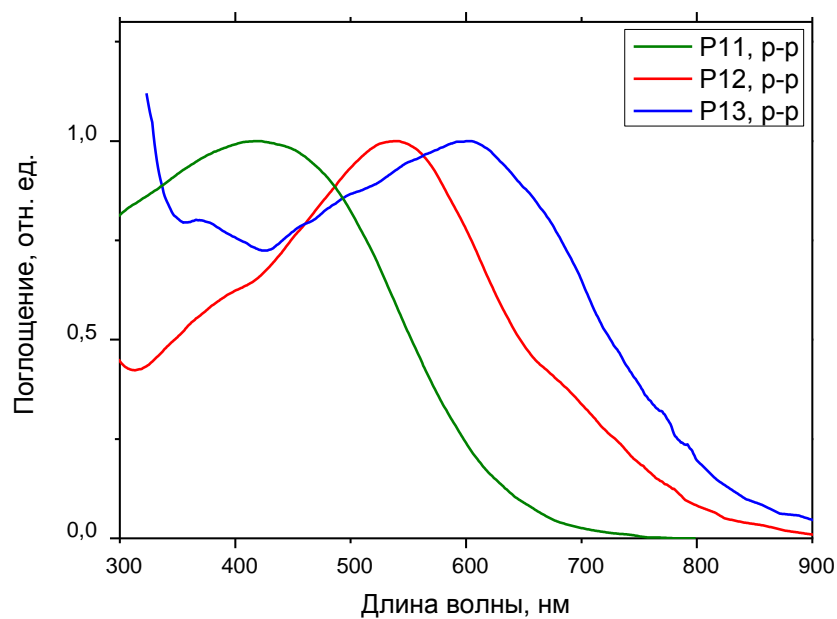
Для сополимеров **P11-P13** характерны высокие молекулярные массы M_n , которые находятся в диапазоне 44000-117000. Индексами полидисперсности находятся в пределах 2,9-3,5, что является достаточно типичными значениями для поликонденсационных полимеров, полученных методом прямого арилирования, что, как уже обсуждалось для сополимеров **P9** и **P10**, указывает на низкую региоселективность реакции прямого арилирования. Среди полученных сополимеров, **P13** обладал наибольшей $M_n=117000$, что более, чем в 2,5 раз больше, чем в случае **P11**. Данный факт объясняется лучшей растворимостью **P13** за счет введения блока ЦПДТ с децильными боковыми заместителями.

3.6.1 Оптические свойства сополимеров P11-P13

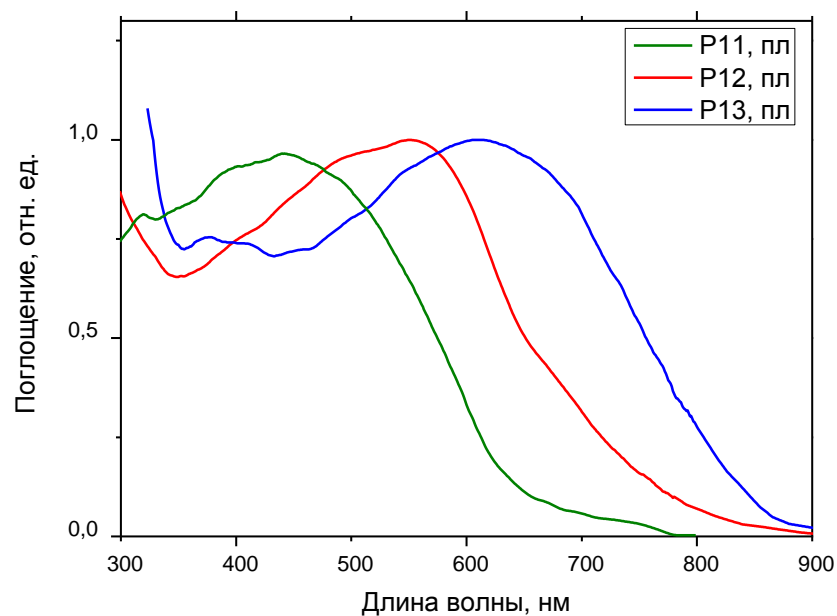
Оптические свойства полученных сополимеров изучались в разбавленных растворах (10^{-6} М в ТГФ) и тонких пленках. С помощью спектроскопии УФ-видимой области с 640 до 820 нм в растворах (Таблица 38). Для данной серии интерес представляет изучение влияния структурных особенностей сополимеров на их спектры поглощения (Рис. 108). Так, в ряду **P11-P12-P13** наблюдается закономерное смещение максимумов спектров поглощения как в растворах, так и тонких пленках за счет увеличения длины сопряжения донорного тиофенового фрагмента. В ряду сополимеров **P11-P12-P13** края спектров поглощения для пленок смещаются в красную область спектра и равны соответственно 650, 720 и 850 нм, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны в ряду 1,9-1,7-1,4 эВ. Таким образом, основываясь на данных оптической спектроскопии, можно сделать следующие выводы. Во-первых, увеличение длины сопряжения хромофорной группы приводит к сдвигу максимумов спектров поглощения сополимеров в красную область спектра. Во-вторых, увеличение сопряжения на два тиофеновых кольца (**P11** и **P12**) приводит к батохромному сдвигу λ_{max} в растворах на 120 нм, а в пленках – на 110 нм, края спектров поглощения так же батохромно смещаются на 90 нм в растворах и на 70 нм в пленках. В-третьих, планаризация двух средних тиофеновых колец в кватротиофеновом фрагменте с образованием дитиеноциклопентадитиофенового фрагмента приводит также к батохромному сдвигу максимума поглощения: на 60 нм в растворах и на 70 нм в пленках. Кроме того, в этом случае происходит смещение краев спектров поглощения относительно сополимера с кватротиофеновым фрагментом на 90 нм в растворах и на 130 нм в пленках.

Таблица 38. Оптические характеристики сополимеров в разбавленных растворах и тонких пленках.

сополимер	$\lambda_{\text{max, р-р}}$ [нм]	$\lambda_{\text{кр, р-р}}$ [нм]	$\lambda_{\text{max, пл}}$ [нм]	$\lambda_{\text{кр, пл}}$ [нм]	$E_g, \text{опт}$ [эВ]
P11	420	640	440	650	1,90
P12	540	730	550	720	1,72
P13	600	820	620	850	1,46



а)



б)

Рис. 108. Оптические спектры поглощения полимеров P11-P13 в разбавленных растворах (а) и тонких пленках (б).

3.6.2 Электрохимические свойства сополимеров P11-P13

Данные ЦВА, полученные для **P11-P13** относительно насыщенного каломельного электрода, показывают наличие необратимых пиков окисления, и обратимых пиков восстановления для всех сополимеров (Рис. 109). Из измеренных

значений $E_{ок}$ и $E_{ред}$ по описанной ранее формуле были рассчитаны значения энергий ВЗМО и НСМО, представленные в Таблице 39.

Таблица 39. Данные цикловольтамперометрии для сополимеров P11-P13

сополимер	$E_{ок}$ [В]	$E_{ВЗМО}$ [эВ]	$E_{восс.}$ [В]	$E_{НСМО}$ [эВ]	$E_{g, цва}$ [эВ]
P11	1,26	-5,66	-1,09	-3,31	2,35
P12	0,98	-5,38	-1,05	-3,35	2,03
P13	0,82	-5,22	-1,03	-3,37	1,85

Важным фактом является закономерное понижение $E_{ВЗМО}$ в ряду **P13-P12-P11** и равны -5,22, -5,38 и -5,66 эВ, соответственно. Такую закономерность можно объяснить увеличением донорного влияния кватротиофенового и дитиеноциклопентадитиофенового фрагмента по сравнению с битиофеновым.

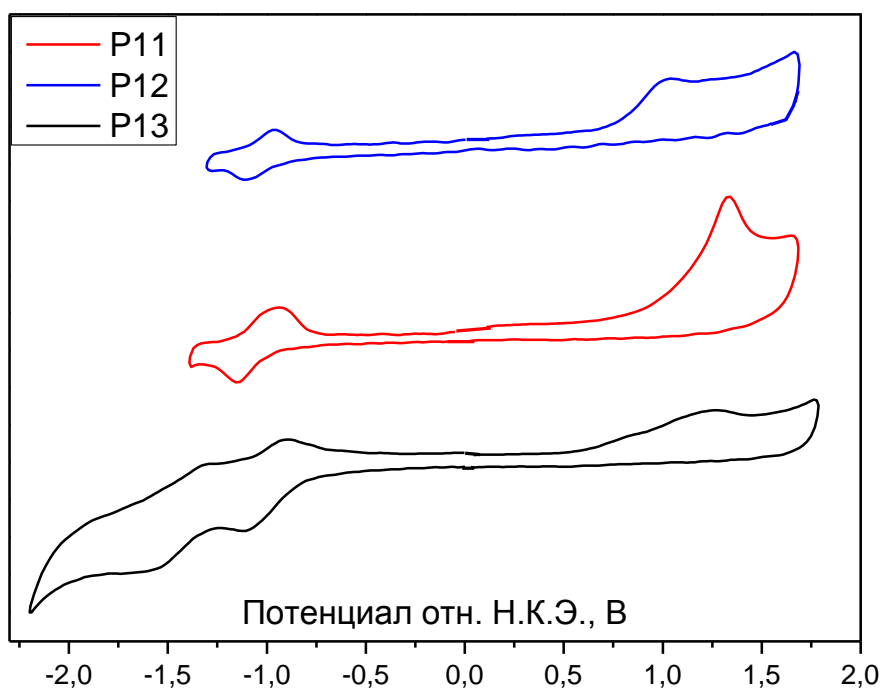
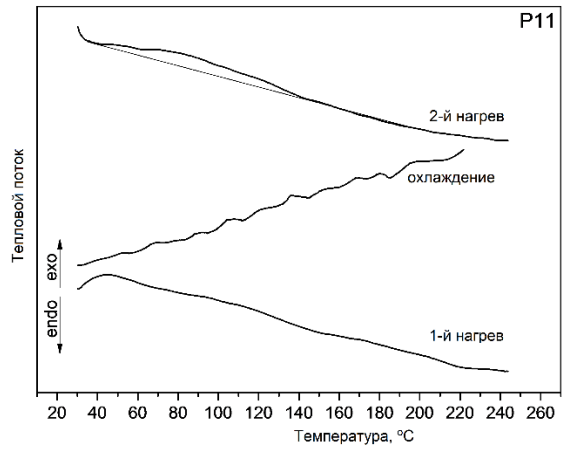
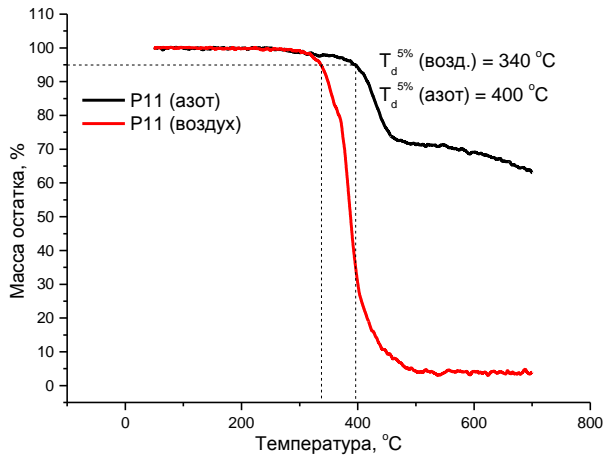


Рис.109. Данные цикловольтамперометрии для сополимеров P11-P13

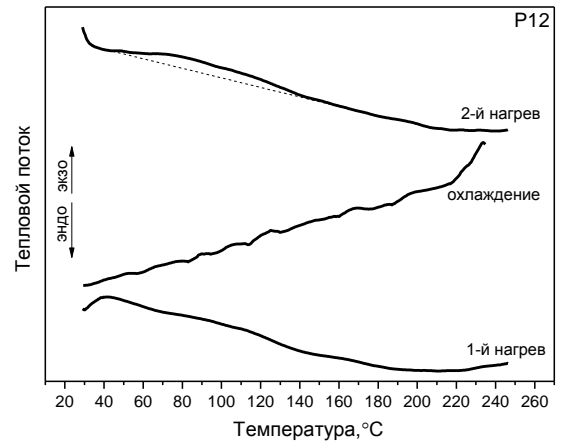
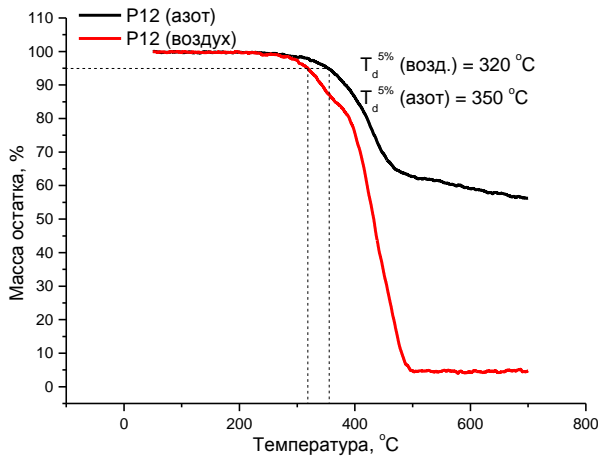
По разнице энергий $E_{ВЗМО} - E_{НСМО}$ были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны для каждого сополимера. Было выявлено, что ширина запрещенных зон уменьшается в ряду **P11-P12-P13** и равна соответственно 2,35, 2,03 и 1,85 эВ.

3.6.3 Изучение термических и фазовых характеристик сополимеров P11-P13

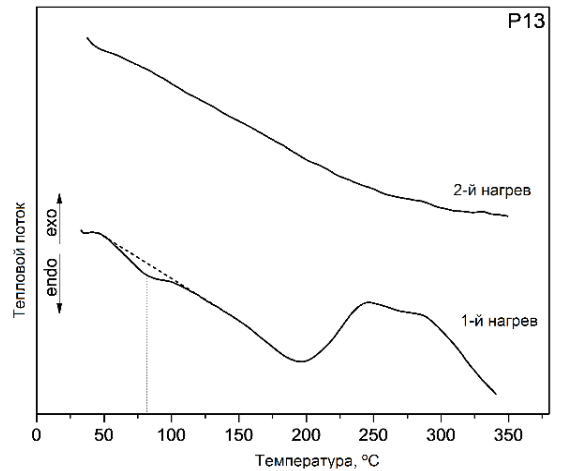
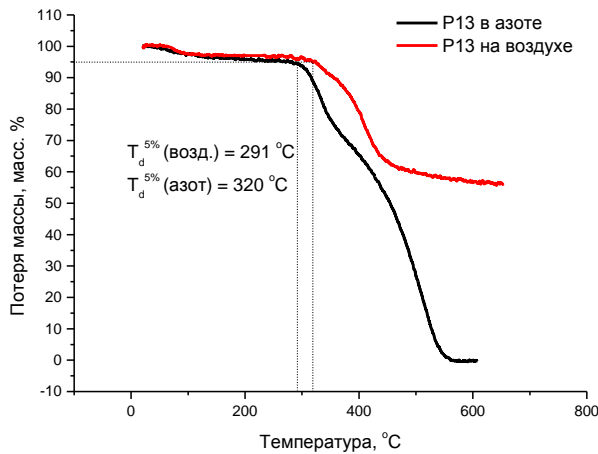
Изучение термической и термоокислительной стабильности **P11-P13** проводились методом ТГА в атмосфере азота и на воздухе. Показано, что для серии **P11-P13** 5% потеря массы наблюдается при температурах, больше 290 °С (Рис. 110). Так, для **P11** $T_d(5\%)$ равна 400 °С в азоте и 340 °С на воздухе, а в случае **P12** – 350 °С и 320 °С, а для **P13** – 320 °С и 291 °С соответственно. Снижение температур разложения в ряду **P13-P12-P11** говорит о доминирующем влиянии тиофеновых колец и циклопентадитиофенового фрагмента на процессы термодеструкции, протекающие в сополимерах. В ходе экспериментов ДСК для **P11** и **P12** не было выявлено никаких скачков теплоемкости на соответствующих кривых. Для сополимера **P13** наблюдался небольшой эндо эффект при $T=80$ °С с низким значением $\Delta H=1,48$ Дж/г, что указывает на переход сополимера из слабоупорядоченной мезофазы в изотропный расплав. Методом рентгеновского рассеяния установлено, что **P11** образует слабоупорядоченную мезофазу с характерным расстоянием $d=15,3$ Å, которая исчезает при температурах выше 300 °С (Рис. 111). В случае **P12** полимер является аморфным, и его нагревание не приводит ни к каким к заметным изменениям фазового поведения (Рис. 112). По данным рентгеновского рассеяния, **P13** обладает высокой степенью кристалличности (Рис. 113). На соответствующих рентгенограммах в малых углах видны рефлексы с характерными расстояниями $d=12,7$ и 21 Å, а в больших углах – большое количество рефлексов. Нагревание выше $T=250$ °С приводит к исчезновению части рефлексов. При дальнейшем нагревании, **P13** необратимо переходит в изотропный расплав после $T=300$ °С.



a)



б)



в)

Рис. 110. Кривые ТГА и ДСК для сополимеров P11 (а), P12 (б) и P13 (в) на воздухе и в азоте

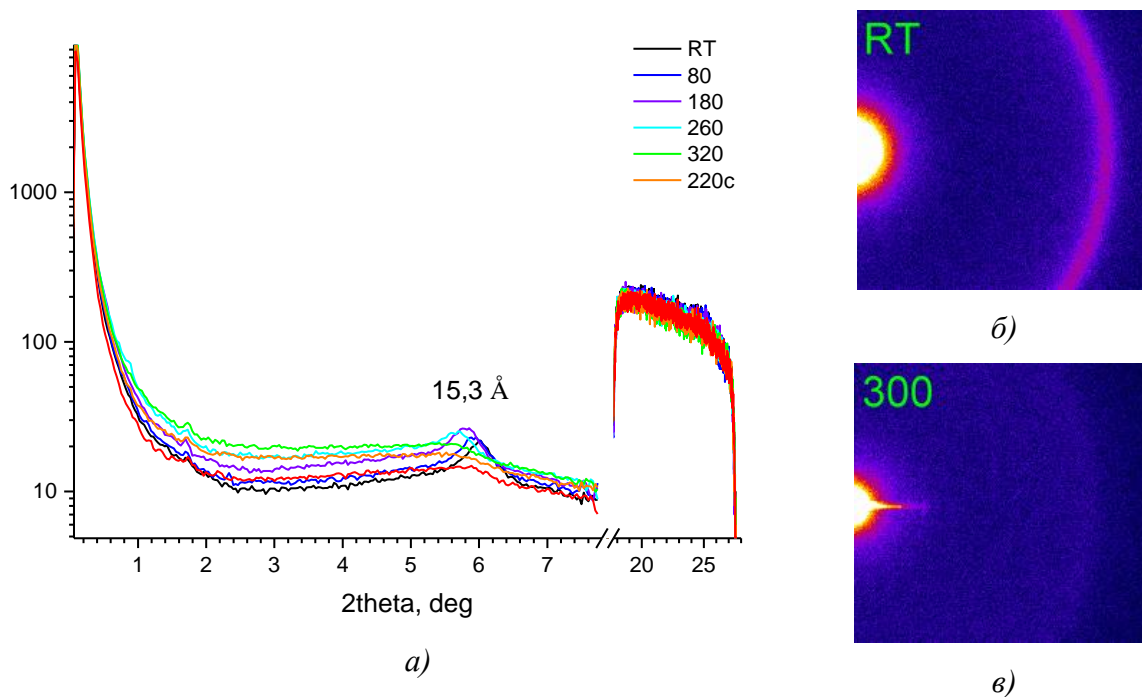


Рис. 111. Дифрактограммы в больших и малых углах в зависимости от температуры образца для сополимера P11 (а), рентгенограммы, снятые при комнатной температуре (б) и при 300 °С

Из полученных данных рентгеновского рассеяния можно сделать вывод о кристаллическом поведении P13, что очевидно связано с большей по сравнению с P11 и P12 упорядоченностью полимерных цепей за счет наличия в боковой цепи сополимера неразветвленных n-децильных заместителей. Однако в случае P13 пиков плавления на кривых ДСК говорит о том, что их температуры плавления лежат выше температуры начала разложения. P12 ведет себя как аморфный сополимер за счет отсутствия боковых алкильных заместителей достаточной длины. Для данного сополимера длины п-фениленбутильного заместителя на акцепторном звене недостаточно для образования упорядоченной фазы. Появление же децильных заместителей в мономерном звене ЦПДТ сополимера P13 привело к тому, что он способен к кристаллизации.

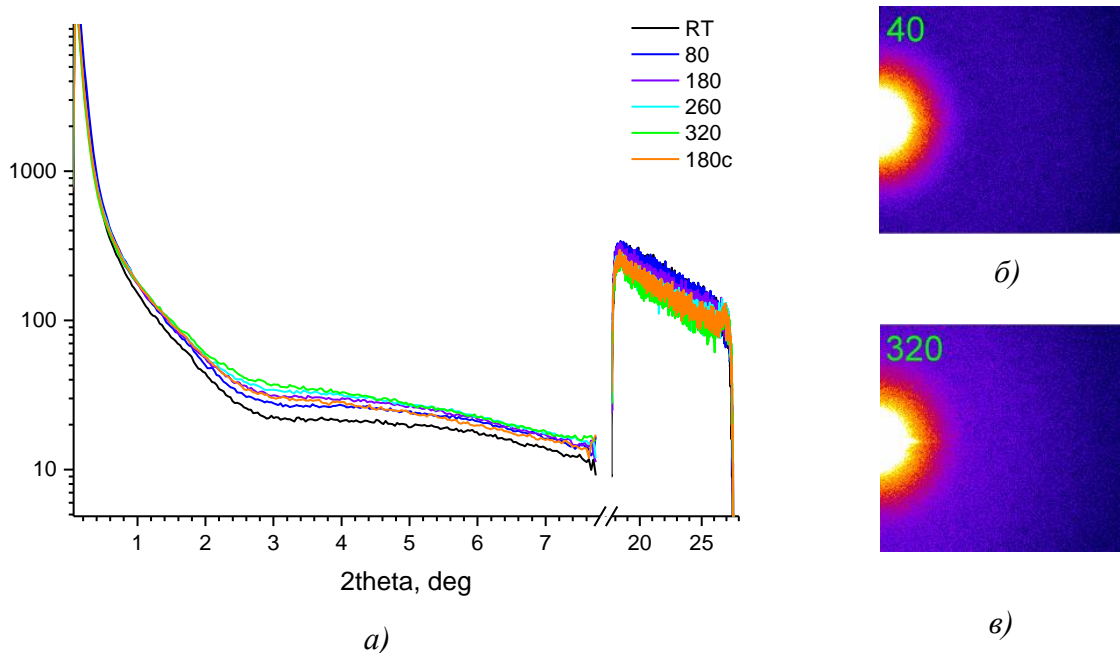


Рис. 22. Дифрактограммы в больших и малых углах в зависимости от температуры образца для сополимера P12 (а), рентгенограммы, снятые при 40 °С (б) и при 320 °С (в).

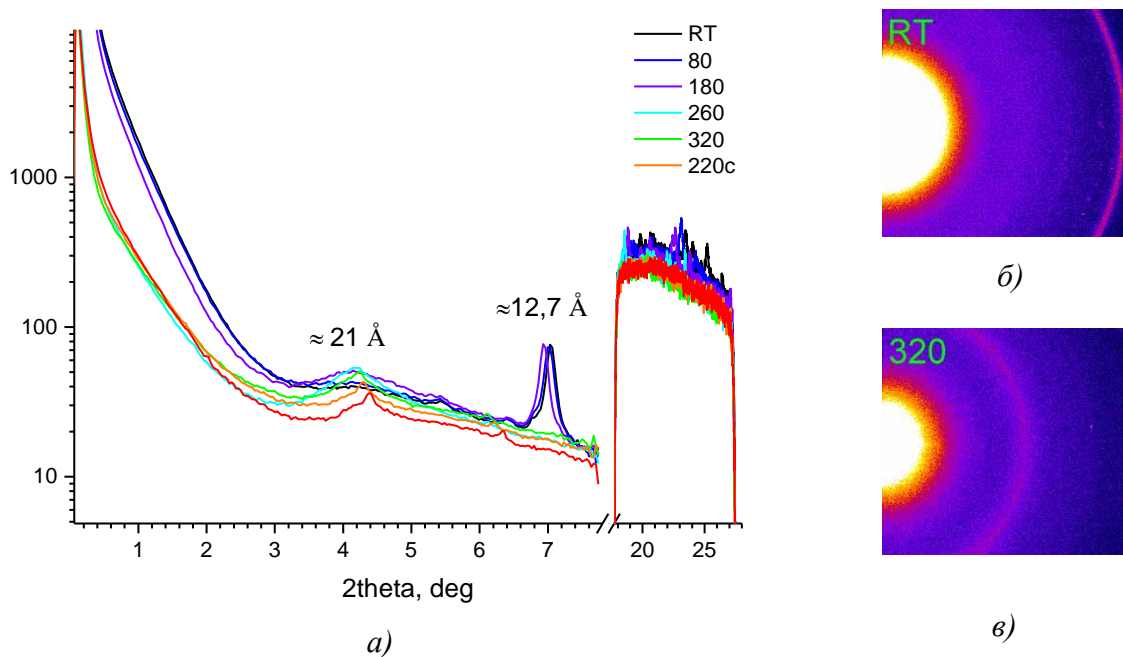


Рис. 113. Дифрактограммы в больших и малых углах в зависимости от температуры образца для сополимера P13 (а), рентгенограммы, снятые при комнатной температуре (б) и при 320 °С (в).

3.6.4 Изучение фотовольтаических свойств сополимеров P11-P13

Для измерения фотовольтаических характеристик полученных сополимеров, были изготовлены органические фотоэлементы с объемным гетеропереходом и общей структурой ITO/PEDOT:PSS/активный слой/Yb/Al. Активный слой готовили из смеси сополимер:фуллереновый акцептор в разных соотношениях.

Таблица 40. Фотовольтаические характеристики фотоэлементов на основе сополимеров P11-P13

активный слой	V_{xx} [В]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	FF [%]	КПД [%]
P11 : PC ₆₁ BM = 1:1	0,466	-1,34	38	0,24
P12 : PC ₆₁ BM = 1:1	0,507	-1,94	43	0,43
P13 : PC ₆₁ BM = 1:1	0,510	-4,49	45	1,03
оптимизация				
P13 : PC ₆₁ BM = 2:1	0,600	-4,89	58	1,72
P13 : PC ₇₁ BM = 1:1	0,576	-5,68	62	2,03
P13 : PC ₇₁ BM = 2:1	0,567	-6,63	63	2,37

В качестве фуллереновых акцепторов использовались PC₆₁BM и PC₇₁BM. Измерения вольтамперных характеристик фотоэлементов на основе сополимеров **P11-P13** (Таблица 40) показали типичные значения V_{xx} , однако значения $J_{кз}$ и FF оказались очень низкими (Рис. 114а) в связи с низкой растворимостью полимеров достаточно высокой молекулярной массы в о-дихлорбензоле, что, в свою очередь, привело к ухудшению морфологии пленок активного слоя. В случае наиболее эффективных фотоэлементов на основе **P13** была произведена оптимизация соотношения донорного и акцепторного компонентов в активном слое фотоэлементов (Рис. 114б). Так, при изменении соотношения **P13**: PC₆₁BM = 2:1, значение $J_{кз}$ увеличилось до -4,89 мА/см² по сравнению с -4,49 мА/см² для фотоэлементов с активным слоем **P13**:PC₆₁BM = 1:1, V_{xx} увеличилось с 0,51 до 0,60 В, а фактор заполнения вырос от 0,45 до 0,58, что суммарно привело к увеличению КПД с 1,03 до 1,72%. Замена акцепторного фуллеренового производного PC₆₁BM на PC₇₁BM также привела к улучшению фотовольтаических характеристик. При сравнении фотоэлементов с активным слоем **P13**:PC₆₁BM = 1:1 и **P13**:PC₇₁BM = 1:1 значения $J_{кз}$ увеличились с -4,49 до -5,68 мА/см², в то время как соответствующие

значения V_{xx} практически не изменились. При уменьшении содержания акцепторного компонента относительно донорного сополимера **P13**, при сравнении фотоэлементов с активным слоем **P13:PC₆₁BM = 2:1** и **P13:PC₇₁BM = 2:1** наблюдается достаточно сильный рост $J_{кз}$ с -4,89 до -6,63 мА/см², что приводит увеличению КПД фотоэлементов с 1,7 до 2,4%.

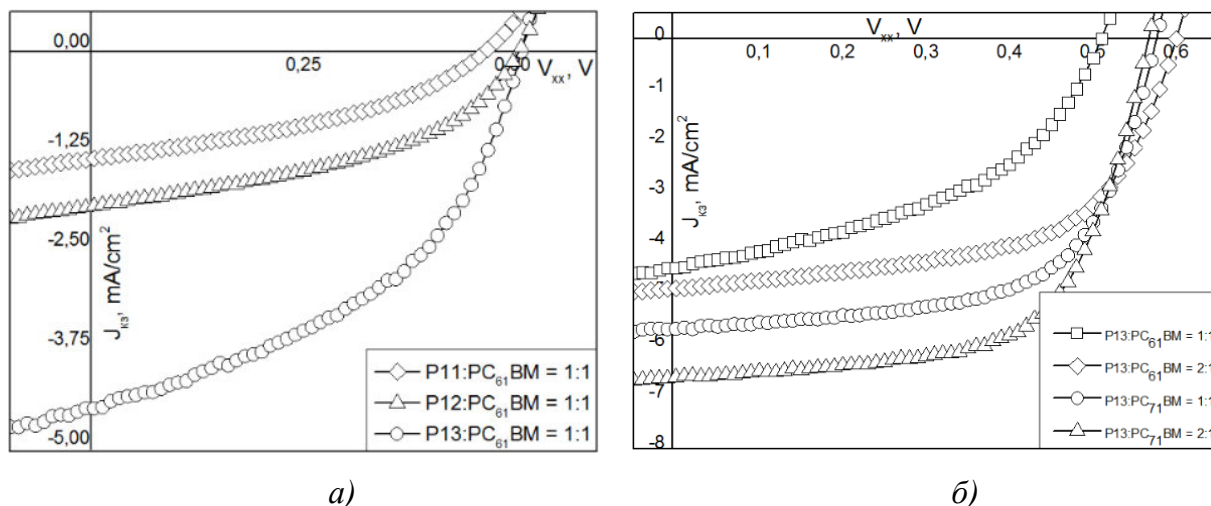


Рис. 114. Вольтамперные характеристики фотоэлементов с активным слоем из сополимеров P11-P13 в смеси с PC₆₁BM = 1:1 (а) и P13 в смеси с PC₆₁BM и PC₇₁BM в разных соотношениях (б)

Таким образом, для фотоэлементов на основе ряда сополимеров P11-P12-P13 наблюдается рост фотовольтаических характеристик. Особенно показателен рост значений $J_{кз}$, что связано со смещением краев спектров поглощения в длинноволновую область спектра. Кроме того, значительное улучшение фотовольтаических характеристик для фотоэлементов на основе P13 удалось достичь за счет замены фуллеренового акцепторного производного PC₆₁BM на PC₇₁BM и изменения соотношения донор:акцептор.

Выводы

1. Разработан эффективный метод получения производных циклопентадитиофена (ЦПДТ) на основе недорогого коммерчески доступного 2-бромтиофена, который позволил получить ключевой прекурсор – бис(триметилсилил)циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4-он с суммарным выходом 38%.
2. На примере полученных 8 сополимеров P1-P8 с акцепторными дифтор-ЦПДТ мономерными звеньями и донорными ЦПДТ или дитиеносилольными (ДТС) мономерными звеньями с линейными (октильными и децильными) и разветвленными (2-этилгексильными и 3,7-диметилоктильными) боковыми заместителями обнаружено, что увеличение длины последних приводит к увеличению молекулярных масс сополимеров, полученных в условиях реакции Сузуки, ввиду их лучшей растворимости.
3. Показано, что максимумы спектров поглощения ДТС сополимеров сдвинуты bathochromно относительно спектров их углеродных аналогов на основе ЦПДТ. В случае сополимеров обоих типов с разветвленными алкильными заместителями наблюдается гипсохромный сдвиг максимума спектров поглощения в тонких пленках относительно их аналогов с линейными заместителями, что объясняется снижением степени упорядоченности сополимеров в блоке и подтверждается данными рентгеновского рассеяния.
4. Оптимизация изготовленных на основе полученных сополимеров органических фотоэлементов с объемным гетеропереходом путем температурного отжига, отжига в парах растворителя, варьирования толщины активного слоя и соотношения донор:акцептор позволили повысить их КПД в 3-8 раз.
5. Методом прямого арилирования получены новые сополимеры P9-P10 на основе донорного ЦПДТ мономерного звена с разветвленными 3,7-диметилоктильными боковыми заместителями и бензотиадиазольными или дитиенобензотиадиазольными акцепторными мономерными звеньями. Показано, что введение дополнительных тиофеновых фрагментов в структуру макромолекул приводит к значительному bathochromному сдвигу спектров поглощения. Оптимизация путем отжига активного слоя в парах растворителя позволила повысить КПД органических фотоэлементов на их основе в 2 раза.

6. Методом прямого арилирования получены 3 новых высокомолекулярных сополимера P11 – P13, на основе акцепторного изопирролопирролдиона и битиофенового, кватротиофенового или дитиено-ЦПДТ донорных мономерных звеньев. Найдено, что увеличение числа сопряженных тиофеновых колец в донорном мономерном звене сополимера от 2 до 4, равно как и замена кватротиофенового звена на дитиено-ЦПДТ, приводит к батохромному сдвигу максимума спектров поглощения сополимеров. Оптимизация органических фотоэлементов путем подбора акцепторных фуллереновых производных в различных соотношениях с полученными сополимерами, позволила добиться увеличения КПД более чем в 2 раза.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность:

- С. М. Перегудовой (ИНЭОС РАН) за измерения методом цикловольтамперометрии.
- Н. М. Сурина (ИСПМ РАН) за оптические исследования
- Г. В. Черкаеву (ИСПМ РАН) за регистрацию спектров ЯМР и помощь в их отнесении
- А.В. Бакирову, М. А. Щербине, С. Н. Чвалуну (ИСПМ РАН) за эксперименты по рентгеновскому рассеянию
- П. В. Дмитрикову (НИЦ "Курчатовский институт"), М. А. Бузину (ИНЭОС РАН) за исследование термических свойств
- В. А. Труханову, Д. Ю. Паращуку (МГУ), А. Ю. Гаврику, В. П. Дьяконову (Вюрцбургский университет, Германия), J. Choi, D. Tondelier, A. Yassar (Политехнический университет, Франция) за помощь в исследовании фотовольтаических свойств
- А. М. Музафарову и сотрудникам Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров за помощь и поддержку
- Сотрудникам Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники за помощь в работе
- С. А. Пономаренко (ИСПМ РАН) за руководство работой и за помощь в написании научных публикаций

1. Solar Cells - New Aspects and Solutions / Ed. by L.A. Kosyachenko. ISBN 978-953-307-761-1, 522 pages, Publisher: InTech, DOI: 10.5772/1759
2. Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency / F. Dimroth [и др.] // Prog. Photovolt: Res. Appl. - 2014. - V 22. - P. 277-282.
3. Research Cell Efficiency Records [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg – (Дата обращения: 22.05.2016).
4. Pochettino, A. Photoconductivity in anthracene / A. Pochettino // Acad. Lincei Rend. 1906. – V.15. – P. 355.
5. Hoegel, H. On Photoelectric Effects in Polymers and Their Sensitization by Dopants. / H. Hoegel // J. Phys. Chem. 1965. – V.69. - P.755.
6. Minami, N. Improvement of the performance of particulate phthalocyanine photovoltaic cells by the use of polar polymer binders. / N. Minami, K. Sasaki, K. Tsuda // J. Appl. Phys. 1983. – V.54. – P.6764.
7. Sasabe, H. Photovoltaics of photoactive protein/polypeptide LB films. / H. Sasabe T. Furuno, K. Takimoto // Synth. Metals. 1989. – V.28. – P.787.
8. Shirakawa, H. Twenty-five Years of Conducting Polymers. / H. Shirakawa, A. McDiarmid, A. Heeger // Chem. Commun. - 2003. - P. 1-4.
9. Handbook of Conducting Polymers / S. Pekker, A. Janossy; ed. by T. A. Skotheim, N.-Y.: CRC Press. – 1997. – P. 343-351.
10. The Photovoltaic Response in Poly(P-Phenylene Vinylene) Thin-Film Devices. / R. N. Marks [и др.] // J. of Phys: Condens. Matter. 1994. – V. 6. - № 7. – P. 1379-1394.
11. 2-Layer Organic Photovoltaic Cell. / C.W. Tang // Appl. Phys. Lett. – 1986. – V. 48. - № 2. – P. 183-185.
12. Intramolecular Charge Transport along Isolated Chains of Conjugated Polymers: Effect of Torsional Disorder and Polymerization Defects. / Grozema F. C. [и др.] // J. Phys. Chem. 2002. –V. B106. – P. 7791.

-
13. Sariciftci, N. S. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene / N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl. // *Science* – 1992. – V.258. – P.1474. .
14. Premalal, E.V.A. Preparation of high quality spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films using dilute di(n-butyl)tin(iv) diacetate precursor solutions. / E.V.A. Premalal, N. Dematage, S. Kaneko, A. Konno // *Thin Solid Films*. 2012 – V. 520. - № 22. – P. 6813-6817.
15. Hua, Z. Inverted polymer solar cells with a boron-doped zinc oxide layer deposited by metal organic chemical vapor deposition. / Z. Hua, J. Zhang, Y. Zhu. // *Energy Materials and Solar Cells* – 2013. – V.117. – P.610.
16. Huang, J. A Semi-transparent Plastic Solar Cell Fabricated by a Lamination Process. / J. Huang, G. Li, Y. Yang // *Adv. Mater.* 2008. - V. 20. - P. 415.
17. He, Zh. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. / Zh. He [и др.] // *Nature Photonics* 2012. - V.6. - P. 591.
18. Gilot, J. Double and triple junction polymer solar cells processed from solution. / J.Gilot, M. M. Wienk, R. A. J Janssen // *Appl. Phys. Lett.* 2007. - V.90. - P. 143512.
19. Ameri, T. Highly efficient organic tandem solar cells: a follow up review. / T. Ameri, N. Lia, C. J. Brabec // *Energy Environ. Sci.* 2013. - V.6. - P. 2390.
20. Ameri, T. Organic tandem solar cells: A review. / T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmieda, C. J. Brabec // *Energy Environ. Sci.* 2009. - V.2. - P. 347.
21. Sista, S. High-efficiency polymer tandem solar cells with three-terminal structure. / S. Sista, Z. Hong, M.-H. Park, Z. Xu, Y. Yang // *Adv. Mater.* 2010. - V.22. - P. 77.
22. Дроздов, Ф.В. Органические солнечные батареи — легкие, гибкие, полупрозрачные. / Ф. В. Дроздов, С. А. Пономаренко // *Природа* – 2016. - № 4. – Стр.3.
23. *Nanomaterials, Polymers and Devices: Materials Functionalization and Devices* / ed. by E. S. W. Kong, N.-Y.: John Wiley & Sons. – 2015. – P. 330.
24. Kirchartz, T. Efficiency Limits of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. / T. Kirchartz, K. Taretto, U. Rau // *J. Phys. Chem. C*. 2009. – V.113. - № 41. – P.17958–17966.

-
25. Hoppe, H. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. / H. Hoppe, N. S. Sariciftci // *J. Mater. Chem.* 2006. - V.16. – No.1. - P. 45-61.
26. Паращук, Д. Ю. Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии. / Д. Ю. Паращук, А. И. Кокорин // *Российский Химический Журнал* - 2008. - Т. 52, № 6. - Стр. 107-117.
27. *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells.* / Ed. By D. Abou-Ras, T. Kirchartz, U. Rau. - Weinheim: Wiley-VCH. - 2011. – 547 P.
28. Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния. / Афанасьев В. П., Теруков Е. И., Шерченков А. А. - 2-е изд. - СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2011. - 168 С.
29. Nelson, J. *The Physics of Solar Cells.* - London: Imperial College Press. - 2002. – 384 P.
30. Poelking, C. Morphology and Charge Transport in P3HT: A Theorist's Perspective. / C. Poelking, K. Daoulas, A. Troisi, D. Andrienko // *Adv. Polym. Sci.* 2014. – V. 265. – P. 139-180.
31. Mauer, R. The Impact of Polymer Regioregularity on Charge Transport and Efficiency of P3HT:PCBM Photovoltaic Devices. / R. Mauer, M. Kastler, F. Laquai // *Adv. Funct. Mater.* 2010 – V.20. – P.2085–2092.
32. Guo, T.-F. Effects of film treatment on the performance of poly(3-hexylthiophene)/soluble fullerene-based organic solar cells. / T.-F. Guo [и др.] // *Thin Solid Films.* 2008. – V. 516. – P. 3138.
33. Miller, S. Investigation of nanoscale morphological changes in organic photovoltaics during solvent vapor annealing. S. Miller [и др.] // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V.18. – P.306–312.
34. Yao, Y. Effects of Solvent Mixtures on the Nanoscale Phase Separation in Polymer Solar Cells. / Y. Yao [и др.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. - V.18. – P.1783–1789.
35. Roger, J. T. Structural Order in Bulk Heterojunction Films Prepared with Solvent Additives. / J. T. Roger [и др.] // *Adv. Mater.* – 2011. – V.23. – P.2284–2288.
36. Lee, J. K. Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells. / J. K. Lee [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V.130. – P.3619–3623.

-
37. Park, S. H. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. / S. H. Park [и др.] // *Nat. Photon.* – 2009. – V.3. – P.297–302.
38. Mahadevapurama, R. C. Low-boiling-point solvent additives can also enable morphological control in polymer solar cells. / R. C. Mahadevapurama [и др.] // *Synth. Metals.* – 2013. – V.185–186. – P.115–119.
39. Li, G. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on pol(3-hexylthiophene). / G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, Y. Yang // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V.98. – P.043704.
40. Hirose, Y. Chemistry, diffusion, and electronic properties of a metal/organic semiconductor contact: In/perylenetetracarboxylic dianhydride. / Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian // *Appl. Phys. Lett.* - 1996. - V.68. - P. 217–219.
41. Shaheen, S.E. 2.5% efficient organic plastic solar cells. / S. E. Shaheen [и др.] // *Appl. Phys. Lett.* - 2001. - V.78. - P.841–843.
42. Wei, Q. Self-organized buffer layers in organic solar cells. / Q. Wei, T. Nishizawa, K. Tajima, K. Hashimoto // *Adv. Mater.* – 2008. – V.20. – P.2211–2216.
43. Yamakawa, S. Buffer layer formation in organic photovoltaic cells by self-organization of poly(dimethylsiloxane)s. / S. Yamakawa, K. Tajima, K. Hashimoto // *Org. Electron.* – 2009. – V.10. – P.511–514.
44. Oh, S.-H. Water-soluble polyfluorenes as an interfacial layer leading to cathode-independent high performance of organic solar cells. / S.-H. Oh [и др.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – V.20. – P.1977–1983.
45. Yip, H.-L. Polymer solar cells that use selfassembled-monolayer- modified ZnO/metals as cathodes. / H.-L. Yip [и др.] // *Adv. Mater.* – 2008. – V.20. – P.2376–2382.
46. Kim, J. Y. New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer. / J. Y. Kim // *Adv. Mater.* – 2006. – V.18. – P.572–576.
47. Chen, F. C. Cesium carbonate as a functional interlayer for polymer photovoltaic devices. / F. C. Chen [и др.] // *J. Appl. Phys.* – 2008. –V. 103. – P.103721.
48. Seo, J. H. Improved high-efficiency organic solar cells via incorporation of a conjugated polyelectrolyte interlayer. / J. H. Seo // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V.133. – P.8416–8419.

-
49. Park, S. H. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. / S. H. Park // *Nat. Photonics*. – 2009. – V.3. – P.297–303.
50. Трошин, П. А. Органические солнечные батареи: структура, материалы, критические параметры и перспективы развития. / П. А. Трошин, Р. Н. Любовская, В. Ф. Разумов // *Росс. Нанотех.* – 2008. - Т.3. - С.6.
51. Cao, W. Recent progress in organic photovoltaics: device architecture and optical design. / W. Cao, J. Xue // *Energy and Environ. Sci.* - 2014. - V.7. - P.2123-2144.
52. Nakanishi, R. Electronic structure of fullerene derivatives in organic photovoltaics. / R. Nakanishi, A. Nogimura, R. Eguchi, K. Kanai // *Org. Electronics* – 2014. –V.15. – P.2912–2921.
53. Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине. / П. А. Трошин, О. А. Трошина, Р. Н. Любовская, В. Ф. Разумов; под ред. Разумова В.Ф., Ключева М.В. - 2-е изд. - Иваново: Иван. гос. ун-т, 2010. – 340 С.
54. Zhang, F., Influence of PC60BM or PC70BM as electron acceptor on the performance of polymer solar cells. / F. Zhang [и др.] // *Solar Energy Mater. & Solar Cells* – 2012. – V.97. – P.71-77.
55. Choi, J. H. Thienyl-substituted methanofullerene derivatives for organic photovoltaic cells. / J. H. Choi [и др.] // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V.20. – P.475–482.
56. Lenes, M. Fullerene bisadducts for enhanced open-circuit voltages and efficiencies in polymer solar cells. / Lenes M. [и др.] // *Adv. Mater.* – 2008. – V.20. – P.2116–2119.
57. He, Y. J. Indene—C60 bisadduct: a new acceptor for highperformance polymer solar cells. / He Y. J. [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V.132. – P.1377–1382.
58. He, Y. J. High-yield synthesis and electrochemical and photovoltaic properties of indene-c70 bisadduct. / Y. J. He, G. J. Zhao, B. Peng, Y. F. Li // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – V.20. P.3383–3389.
59. Beek, W. J. E. Efficient Hybrid Solar Cells from Zinc Oxide Nanoparticles and a Conjugated Polymer. / W. J. E. Beek, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen // *Adv. Mater.* – 2004. – V.16. – P. 1009-1013.

-
60. Dayal, S. Photovoltaic Devices with a Low Band Gap Polymer and CdSe Nanostructures Exceeding 3% Efficiency. / S. Dayal, N. Kopidakis, D. C. Olson, D. S. Ginley. // *Nano Lett.* – 2010. – V.10. – P.239-242.
61. Труханов В. А., Паращук Д. Ю. Нефуллереновые акцепторы для органических солнечных фотоэлементов. // *Высокомолекулярные соединения Сер. С.* – 2014. - №56, С.76.
62. Schmidt-Mende, L. Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics. / L. Schmidt-Mende [и др.] // *Science*. 2001. - V.293. - P.1119-1122.
63. Snops, K. 8.4% efficient fullerene-free organic solar cells exploiting long-range exciton energy transfer. / K. Snops // *Nature Comm.* - 2014. - V.5. - P.3406.
64. Zhong, Yu. Molecular helices as electron acceptors in high-performance bulk heterojunction solar cells. / Yu Zhong [и др.] // *Nat. Commun.* – 2015. – V.6. – P.8242.
65. Lin, Y. An Electron Acceptor Challenging Fullerenes for Efficient Polymer Solar Cells. / Y. Lin [и др.] // *Adv. Mater.* - 2015. – 27. – P.1170.
66. Zhang, S. A Fluorinated Polythiophene Derivative with Stabilized Backbone Conformation for Highly Efficient Fullerene and Non-Fullerene Polymer Solar Cells. / S. Zhang [и др.] //
67. Yao, H. Design and Synthesis of a Low Bandgap Small Molecule Acceptor for Efficient Polymer Solar Cells. / H. Yao [и др.] // *Adv. Mater.* – 2016. – V.28. – P.8283.
68. Shi Z. Low band-gap weak donor–strong acceptor conjugated polymer for organic solar cell. / Z. Shi [и др.] // *RSC Adv.* – 2015. – V.5. – P.98876-98879.
69. Zhou, H. A Weak Donor-Strong Acceptor Strategy to Design Ideal Polymers for Organic Solar Cells. / H. Zhou, L. Yang, S. Stoneking, W. You // *Appl. Mater. and Interfaces* -2010. - V.2. - P.1377–1383.
70. He, Y. Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells. / Y. He, Y. Li // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V.13. – P.1970–1983.
71. Meijer, E. J. Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters. / E. J. Meijer // *Nat. Mater.* – 2003. – V.2. – P.678.

-
72. Chen, L. C. Polymer Photovoltaic Devices from Stratified Multilayers of Donor–Acceptor Blends. / L. C. Chen [и др.] // *Adv. Mater.* – 2000. – V.12. – P.1367–1370.
73. Yu, G. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. / G.Yu [и др.] // *Science* – 1995. – V.270. – P.1789–1791.
74. Ma, W. // Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. / W. Ma [и др.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – V.15. – P.1617–1622.
75. Cheng, Y.-J. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. / Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu // *Chem. Rev.* – 2009. – V.109. – P.5868–5923.
76. Bredas, J. L. Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers. / J. L. Bredas // *J. Chem. Phys.* – 1985. – V.82. – P.3808–3811.
77. Zhou, H. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. / H. Zhou, L. Yang, W. You // *Macromolecules* – 2012. – V.45. – P.607–632.
78. Guo, X. Designing π -conjugated polymers for organic electronics. / X. Guo, M. Baumgarten, K. Müllen // *Progress in Polym. Sci.* – 2013. – V.38. – P.1832–1908.
79. Thompson, B. C. Influence of Alkyl Substitution Pattern in Thiophene Copolymers on Composite Fullerene Solar Cell Performance. / B. C. Thompson [и др.] // *Macromolecules* – 2007. – V.40. – P.7425–7428.
80. Miller, N. C. Molecular Packing and Solar Cell Performance in Blends of Polymers with a Bisadduct Fullerene. / N. C. Miller [и др.] // *Nano Lett.* – 2012. – V.12. – P.1566–1570.
81. Parmer, J. E. Organic bulk heterojunction solar cells using poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2,-b]thiophene). / J. E. Parmer [и др.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V.92. – P.113309.
82. Li, J. // Dialkyl-Substituted Dithienothiophene Copolymers as Polymer Semiconductors for Thin-Film Transistors and Bulk Heterojunction Solar Cells. / J. Li [и др.] // *Macromolecules* – 2011. – V.44. – P.690–693.
83. Wienk, M. M. Narrow-Bandgap Diketo-Pyrrolo-Pyrrole Polymer Solar Cells: The Effect of Processing on the Performance. / M. M. Wienk, M. Turbiez, J. Gilot, R. A. Janseen // *J. Adv. Mater.* – 2008. – V.20. – P.2556.

-
84. Bronstein H. Thieno[3,2-b]thiophene-diketopyrrolopyrrole-containing polymers for high-performance organic field-effect transistors and organic photovoltaic devices. / H. Bronstein [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V.133. – P.3272.
85. Li, J. A stable solution-processed polymer semiconductor with record high-mobility for printed transistors. / J. Li [и др.] // *Sci. Reports* – 2012. - V.2. – P.754.
86. Orti, E. Effects of Carbon-sp³ Bridging on the Electronic Properties of Oligothiophenes. / E. Orti, M. J. Sanchis, P. M. Viruela, R. Viruela // *Synth. Metals* - 1999. - V.101. - P.602-603.
87. Sease, J. W. Chromatographic and Spectral Characteristics of Some Polythienyls. / J. W. Sease, L. Zechmeister. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1947. – V.69. – P.270.
88. Zerbi, G. Intramolecular delocalization of π electrons in polythiophenes with fixed conformation: A spectroscopic study. / G. Zerbi, R. Radaelli, M. Veronelli. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V.98. – P.4531.
89. Roncali, J. An Efficient Strategy Towards Small Bandgap Polymers: The Rigidification of the n -Conjugated System. / J. Roncali, Ch. Thobie-Gautier. // *Adv. Mater.* – 1994. –V.6. – P.846.
90. Lee, J. Processing Additives For Improved Efficiency From Bulk Heterojunction Solar Cells / J. Lee [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V.130. – P.3619-3623
91. Coffin, R. C. Streamlined microwave-assisted preparation of narrow-bandgap conjugated polymers for high-performance bulk heterojunction solar cells. / R. C. Coffin, J. Peet, J. Rogers, G. C. Bazan // *Nature Chem.* – 2009. – V.1(8). – P.657–661.
92. Brabec, C. Organic photovoltaics: Materials, device physics, and manufacturing technologies / C. Brabec, U. Scherf, V. Dyakonov // Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, KGaA. – Weinheim – 2008.
93. Fei, Z. A Low Band Gap Co-Polymer Of Dithienogermole and 2,1,3-Benzothiadiazole By Suzuki Polycondensation and Its Application In Transistor and Photovoltaiccells / Z. Fei [и др.] // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V.21. – P.16257–16263.
94. Yue, W. Novel NIR-absorbing conjugated polymers for efficient polymer solar cells: effect of alkyl chain length on device performance. / W. Yue [и др.] // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V.19. – P.2199.

-
95. Li, Z. Alternating Copolymers of Cyclopenta[2,1-b;3,4-b'] dithiophene and Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione for HighPerformance Polymer Solar Cells. / Z. Li [и др.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – V.21. – P.3331–3336.
96. Chu, T.-Y. Bulk Heterojunction Solar Cells Using Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione and Dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole Copolymer with a Power Conversion Efficiency of 7.3%. / T.-Y. Chu [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V.133. – P. 4250–4253.
97. Amb, C. M. Dithienogermole As a Fused Electron Donor in Bulk Heterojunction Solar Cells. / C. M. Amb [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V.133. – P.10062–10065.
98. Y. Zhang. Conjugated polymers based on C, Si and N-bridged dithiophene and thienopyrroledione units: synthesis, field-effect transistors and bulk heterojunction polymer solar cells. / Y. Zhang [и др.] // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V.21. – P.3895–3902.
99. J. Hou, Bandgap and Molecular Energy Level Control of Conjugated Polymer Photovoltaic Materials Based on Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene. J. Hou [и др.] // *Macromolecules* – 2008. – V.41. – P.6012-6018.
100. Ye, L. Molecular Design toward Highly Efficient Photovoltaic Polymers Based on Two-Dimensional Conjugated Benzodithiophene. / L. Ye [и др.] // *Acc. Chem. Res.* – 2014. – V.47. – P.1595–1603.
101. Stuart A. C. Fluorine Substituents Reduce Charge Recombination and Drive Structure and Morphology Development in Polymer Solar Cells. / A. C. Stuart. [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V.135. – P.1806.–1815.
102. Huo, L. A Polybenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene Derivative with Deep HOMO Level and Its Application in High-Performance Polymer Solar Cells. / L. Huo [и др.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V.49. – P.1500–1503.
103. Guo, X. Design, synthesis and photovoltaic properties of a new D- π -A polymer with extended π -bridge units. / X. Guo [и др.] // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V.22. – P.21024.
104. Huo, L. Replacing Alkoxy Groups with Alkylthienyl Groups: A Feasible Approach To Improve the Properties of Photovoltaic Polymers. / L. Huo [и др.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V.50. – P.9697–9702.
105. Duan, R. M. Application of Two-Dimensional Conjugated Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene in Quinoxaline-Based Photovoltaic Polymers. / R. M. Duan [и др.] // *Macromolecules* - 2012. – V.45. – P.3032–3038.

-
106. Zhang, S. Enhanced Photovoltaic Performance of Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Polymers with Extended π Conjugation. / S. Zhang [и др.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V.117. – P.9550–9557.
107. Heeger, A. J. 25th Anniversary Article: Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding the Mechanism of Operation. / A. J. Heeger // *Adv. Mater.* – 2014. – V.26. – P.10–28.
108. Clarke, T. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. / T. M. Clarke, J. R. Durrant // *Chem. Rev.* – 2010. – V.110. – P.6736–6767.
109. Chan, S.-H. Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of Novel Semiconducting Polymers with Thiophene-Phenylene-Thiophene (TPT) as Coplanar Units. / S.-H. Chan [и др.] // *Macromolecules* – 2008. – V.41. – P.5519-5526.
110. Chen, C.-P. Low-Bandgap Poly(Thiophene-Phenylene-Thiophene) Derivatives with Broadened Absorption Spectra for Use in High-Performance Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cells. / C.-P. Chen [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V.130. – P.12828–12833.
111. Nie, W. A Soluble High Molecular Weight Copolymer of Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene and Benzoxadiazole for Efficient Organic Photovoltaics. / W. Nie. [и др.] // *Macromol. Rapid Commun.* – 2011. – V.32. – P.1163–1168.
112. Zhou, E. A Benzoselenadiazole-Based Low Band Gap Polymer: Synthesis and Photovoltaic Application. / E. Zhou, J. Cong, K. Hashimoto, K. Tajima. // *Macromolecules* – 2013. – V.46. – P.763–768.
113. Zhou, H. Enhanced Photovoltaic Performance of Low-Bandgap Polymers with Deep LUMO Levels. / H. Zhou [и др.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2010. – V.49. - 7992–7995.
114. Jiang, J. M. Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of a low-bandgap copolymer based on 2,1,3-benzooxadiazole. / J. M. Jiang, P. A. Yang, H. C. Chen, K. H. Wei // *Chem. Commun.* – 2011. – V.47. – P.8877–8879.
115. Zhang, Z. Poly(4,8-bis(2-ethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene vinylene): Synthesis, optical and photovoltaic properties. / Z. Zhang [и др.] // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2010. – V.1. – P.1441.
116. Wang, M. A Donor-Acceptor Conjugated Polymer Based on Naphtho[1,2-c:5,6-c]bis-[1,2,5]thiadiazole for High Performance Polymer Solar Cells. / M. Wang [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V.133. – P.9638.

-
117. Liu, Y. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells. / Y. Liu [и др.] // *Nat. Commun.* – 2014. – V.5. – P.5293.
118. Price, S. C. Fluorine Substituted Conjugated Polymer of Medium Band Gap Yields 7% Efficiency in Polymer–Fullerene Solar Cells. / S. C. Price [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V.133. – P.4625.
119. Albrecht, S. Fluorinated Copolymer PCPDTBT with Enhanced Open-Circuit Voltage and Reduced Recombination for Highly Efficient Polymer Solar Cells. / S. Albrecht [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V.134. – P.14932.
120. Bronstein, H. Effect of Fluorination on the Properties of a Donor–Acceptor Copolymer for Use in Photovoltaic Cells and Transistors. / H. Bronstein [и др.] // *Chem. Mater.* – 2013. – V.25. – P.277-285.
121. Son, H. J. Synthesis of Fluorinated Polythienothiophene-co-benzodithiophenes and Effect of Fluorination on the Photovoltaic Properties. / H. J. Son [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V.133. – P.1885–1894.
122. Fitzner, R. Dicyanovinyl-Substituted Oligothiophenes: Structure–Property Relationships and Application in Vacuum-Processed Small-Molecule Organic Solar Cells. / R. Fitzner [и др.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – V.21. – P.897.
123. Baert, F. A bridged low band gap A–D–A quaterthiophene as efficient donor for organic solar cells. / F. Baert [и др.] // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – V.3. – P.390.
124. Min, J. Integrated Molecular, Morphological and Interfacial Engineering towards Highly Efficient and Stable Solution-processed Small Molecule Organic Solar Cells. / J. Min [и др.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V.3. – P.22695.
125. Yang, H.-Y. Organic dyes incorporating the dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene moiety for efficient dye-sensitized solar cells. / H.-Y. Yang. [и др.] // *Org. Lett.* – 2009. – V.12. – P.16–19.
126. Luponosov, Y. N. Synthesis and photovoltaic effect in red/near-infrared absorbing A-D-A-D-A-type oligothiophenes containing benzothiadiazole and thienothiadiazole central units. / Y. N. Luponosov [и др.] // *J. Photon. Energy.* – 2015. – V.5. – P.057213.
127. Lambert, T. L. Narrow band gap polymers: polycyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen-4-one. / T. L. Lambert, J. P. Ferraris. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1991, P. 752.

-
128. Lee, K.-H. Synthesis and Photovoltaic Behaviors of Narrow-Band-Gap p-Conjugated Polymers Composed of Dialkoxybenzodithiophene and Thiophene-Based Fused Aromatic Rings. / K.-H. Lee [и др.] // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 2011. – V.49. – P.1427–1433.
129. Sun, J. 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b⁰]Dithiophen-4-One (CPD^{TO}) Homopolymer with Side Chains on Every Other CPD^{TO}. / J. Sun [и др.] // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2017. – V. 55. - P. 1077.
130. Liao, L. Synthesis and photovoltaic properties of two-dimensional conjugated polymers with tunable pendant acceptor groups. / L. Liao [и др.] // *Polym. J.* – 2013. – V.45. – P.57.
131. Cheng, Y.-J. Alternating Copolymers Incorporating Cyclopenta[2,1-b:3,4-b⁰]dithiophene Unit and Organic Dyes for Photovoltaic Applications. / Y.-J. Cheng [и др.] // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 2011. – V.49. – P.1791–1801.
132. Coropceanu, V. Charge Transport in Organic Semiconductors. / V. Coropceanu [и др.] // *Chem. Rev.* – 2007. – V.107. – P.926–952.
133. Kwok, H. L. Carrier Mobility In Organic Semiconductor Thin Films. / H. L. Kwok // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2003. – V.5. – P.62-66.
134. Street, R. A. Time-of-flight photoconductivity in a-Si:H. / R. A. Street, J. Zesch // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1983. – V.59- 60. - P.449-452.
135. Lee, C.-H. High-mobility nanocrystalline silicon thin-film transistors fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition. / C.-H. Lee, A. Sazonov, A. Nathan // *Appl. Phys. Lett.* - 2005. - V.86. - P.222106-1-222106-3.
136. Brenner, T. M. Are Mobilities in Hybrid Organic–Inorganic Halide Perovskites Actually “High”? / T. M. Brenner [и др.] // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2015. – V.6. – P.4754–4757.
137. Jurchescu, O. D. Interface-Controlled, High-Mobility Organic Transistors. / O. D. Jurchescu, M. Popinciuc, B. J. van Wees, T. T. M. Palstra. // *Adv. Mater.* – 2007. – V.19. – P.688.
138. Park, S. K. High mobility solution processed 6,13-bis(triisopropyl-silylethynyl) pentacene organic thin film transistors. / S. K. Park, T. N. Jackson, J. E. Anthony, D. A. Mourey. // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V.91. – P.063514.

-
139. Bittle, E. G. Mobility overestimation due to gated contacts in organic field-effect transistors. / E. G. Bittle [и др.] // *Nat. Commun.* – 2015. – V.7 – P. 10908.
140. Tanase, C. Unification of the Hole Transport in Polymeric Field-Effect Transistors and Light-Emitting Diodes. / C. Tanase, E. J. Meijer, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw. // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V.91. – P.216601.
141. Mondal, R. Thiophene-rich fused-aromatic thienopyrazine acceptor for donor–acceptor low band-gap polymers for OTFT and polymer solar cell applications. / R. Mondal. [и др.] // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V.20. – P.5823–5834.
142. Zhang, J. Synthesis of Quinoxaline-Based Donor-Acceptor Narrow-Band-Gap Polymers and Their Cyclized Derivatives for Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cell Applications. / J. Zhang [и др.] // *Macromolecules* – 2011. – V.44. – P.894–901.
143. Xiao, S. Q. Conjugated Polymers Based on Benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene with Low-Lying Highest Occupied Molecular Orbital Energy Levels for Organic Photovoltaics. / S.Q. Xiao [и др.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2009. – V.1. – P.1613–1621.
144. Xiao, S. Q. Conjugated Polymer Based on Polycyclic Aromatics for Bulk Heterojunction Organic Solar Cells: A Case Study of Quadrathienonaphthalene Polymers with 2% Efficiency. / S. Q. Xiao [и др.] // *Adv. Funct. Mater.* - 2010. – V.20. – P.635–643.
145. Osaka, I. Impact of Isomeric Structures on Transistor Performances in Naphthodithiophene Semiconducting Polymers. / I. Osaka, T. Abe, S. Shinamura, K. Takimiya. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V.133. – P.6852–6860.
146. Rieger, R. Backbone Curvature in Polythiophenes. / R. Rieger [и др.] // *Chem. Mater.* – 2010. – V.22. – P.5314–5318.
147. Yamagata, H. The red-phase of poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV): A disordered HJ-aggregate. / H. Yamagata [и др.] // *J. Chem. Phys.* – 2013. – V.139. – P.114903.
148. Osaka, I. Thiophene–Thiazolothiazole Copolymers: Significant Impact of Side Chain Composition on Backbone Orientation and Solar Cell Performances. / I. Osaka, M. Saito, T. Koganezawa, K. Takimiya // *Adv. Mater.* – 2014. – V.26. – P.331–338.
149. Cho, S. Effect of substituted side chain on donor-acceptor conjugated copolymers. / S. Cho [и др.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V.93. – P.263301.

-
150. Lévêque, P. Alkoxy side chains in low band-gap co-polymers: impact on conjugation and frontier energy levels. / P. Lévêque [и др.] // *Energy Procedia* – 2012. – V.31. – P.38–45.
151. Walczak, R. M. Convenient Synthesis of Functional Polyfluorenes via a Modified One-Pot Suzuki-Miyaura Condensation Reaction. / R. M. Walczak [и др.] // *Macromolecules* – 2009. – V.42. – P.1445
152. Yasuda, T. New Coplanar (ABA)_n-Type Donor-Acceptor pi-Conjugated Copolymers Constituted of Alkylthiophene (Unit A) and Pyridazine (Unit B): Synthesis Using Hexamethylditin, Self-Organized Solid Structure, and Optical and Electrochemical Properties of the Copolymers. / T. Yasuda, Y. Sakai, S. Aramaki, T. Yamamoto // *Chem. Mater.* – 2005. – V.17. – P.6060.
153. Xiao, Y. Electrochemical polymerization and properties of PEDOT/S-EDOT on neural microelectrode arrays. / Y. Xiao, X. Cui, D. C. Martin // *J. Electroanal. Chem.* – 2004. – V.573. – P.43
154. BuInnagel, T. W. A Novel Poly[2,6-(4-dialkylmethylenecyclopentadithiophene)] with “in-Plane” Alkyl Substituents. / T. W. BuInnagel, F. Galbrecht, U. Scherf // *Macromolecules* – 2006. – V.39. – P.8870.
155. Shiraishi, K. New p-conjugated polymers constituted of dialkoxybenzodithiophene units: synthesis and electronic properties. / K. Shiraishi, T. Yamamoto. // *Synth. Metals* – 2002. – V.130. – P.139.
156. McCullough, R. D. Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes). / R. D. McCullough, R. D. Lowe // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1992. – V.1. – P.70.
157. Iovu, M. C. Experimental Evidence for the Quasi-“Living” Nature of the Grignard Metathesis Method for the Synthesis of Regioregular Poly(3-alkylthiophenes) / M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough // *Macromolecules* – 2005. – V.38. – P.8649–8656.
158. Seyler, H. Controlled synthesis of poly(3-hexylthiophene) in continuous flow. / H. Seyler // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2013. – V.9. – P.1492.
159. Kiriya, A. Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation: Mechanism, Opportunities, and Challenges. / A. Kiriya, V. Senkovskyy, M. Sommer. // *Macromol. Rapid Commun.* – 2011. – V.32. – P.1503.

-
160. Stefan, M. C. Grignard Metathesis Method (GRIM): Toward a Universal Method for the Synthesis of Conjugated Polymers. / M. C. Stefan, A. E. Javier, I. Osaka, R. D. McCullough // *Macromolecules* – 2009. – V.42. – P.30.
161. Chen, T. A. The first regioregular head-to-tail poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and a regiorandom isopolymer: nickel versus palladium catalysis of 2(5)-bromo-5(2)-(bromozincio)-3-hexylthiophene polymerization. / T. A. Chen, R. D. Rieke // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V.114. – P.10087.
162. Miyakoshi, R. Catalyst-Transfer Polycondensation for the Synthesis of Poly(p-phenylene) with Controlled Molecular Weight and Low Polydispersity. / R. Miyakoshi, K. Shimono, A. Yokoyama, T. Yokozawa. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V.128. – P.16012.
163. Zhang, M. Field-Effect Transistors Based on a Benzothiadiazole-Cyclopentadithiophene Copolymer. / M. Zhang [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V.129. – P.3472.
164. Tsao, H. N. Ultrahigh Mobility in Polymer Field-Effect Transistors by Design. / H. N. Tsao [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V.133. – P.2605.
165. Berrouard, P. Synthesis of 5-Alkyl[3,4-c]thienopyrrole-4,6-dione-Based Polymers by Direct Heteroarylation. / P. Berrouard [и др.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V.51. – P.2068.
166. Chang, S.-W. Cyclopentadithiophene–benzothiadiazole copolymers with permutations of repeating unit length and ratios; synthesis, optical and electrochemical properties and photovoltaic characteristics. / S.-W. Chang, J. Kettle, H. Watersb, M. Horie. // *RSC Adv.* – 2015. – V.5. – P.107276.
167. Xia, G. M. Synthesis and linear, nonlinear fluorescence of bithiophene derivatives. / G. M. Xia [и др.] // *Acta Chim. Sin.* – 2003. – V.61. – P.976-982.
168. Jung, K.-Ju. Selective halogenation of bithiophenes using 2-halopyridazin-3(2H)-ones under ambient conditions. / K.-Ju Jung [и др.] // *Synlett* – 2009. – V.3. – P.490 – 494.
169. Chen, C.-H. Synthesis and characterization of bridged bithiophene-based conjugated polymers for photovoltaic applications: Acceptor strength and ternary blends. / C.-H. Chen [и др.] // *Macromolecules* – 2010. – V.43. – P.697 – 708.
170. Endo, K. One-pot cross-coupling of diborylmethane for the synthesis of dithienylmethane derivatives. / K. Endo, T. Ishioka, T. Shibata. // *Synlett* – 2014. – V.25. – P.2184 – 2188.

-
171. Ie, Y. Electronegative oligothiophenes for n-type semiconductors: Difluoromethylene-bridged bithiophene and its oligomers. / Y. Ie [и др.] // *Org. Lett.* – 2007. – V.9. – P.2115 – 2118.
172. Cohen, N. Total synthesis of all eight stereoisomers of α -tocopheryl acetate. Determination of their diastereoisomeric and enantiomeric purity by gas chromatography. / N. Cohen [и др.] // *Helv. Chim. Acta* – 1981. – V.64. – P.1158 – 1173.
173. Seki, S. Dynamics of Positive Charge Carriers on Si Chains of Polysilanes. / S. Seki [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V.126. – P.3521 – 3528.
174. Hou, J. Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of a Low Band Gap Polymer Based on Silole-Containing Polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole. / J. Hou [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V.130. – P.16144–16145.
175. Seki, S. Dynamics of Positive Charge Carriers on Si Chains of Polysilanes. / S. Seki [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. – V.126. – P.3521 – 3528.
176. Pilgram, K. 4,7-Disubstituted 2,1,3-benzothiadiazoles / K. Pilgram. // *J. Heterocyclic Chem.* – 1974. – V.11. – P.835 – 837.
177. Capan, A. Concise syntheses, polymers, and properties of 3-arylthieno[3,2- b]thiophenes. / A. Capan [и др.] // *Macromolecules* – 2012. – V.45. – P.8228 – 8236.
178. Hou, Q. Novel red-emitting fluorene-based copolymers. / Q. Hou [и др.] // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V.12. – P.2887 - 2892.
179. Hou, Q. Novel red-emitting fluorene-based copolymers. / Q. Hou [и др.] // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V.12. – P.2887 - 2892.
180. Cunningham, D. D. The Spectroelectrochemical Determination of “Formal Potentials and n-Values” of Some Electrochemically Formed Conducting Poly(heterolene) Films. / D. D. Cunningham [и др.] // *J. Electrochem. Soc.* - 1988. - V.135. - P.2750-2754.
181. Chu, T.-Y. Bulk Heterojunction Solar Cells Using Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione and Dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole Copolymer with a Power Conversion Efficiency of 7.3%. / T.-Y. Chu [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. - V.133. - P.4250.

-
182. Xu, X. The enhanced performance of fluorinated quinoxaline-containing polymers by replacing carbon with silicon bridging atoms on the dithiophene donor skeleton. / X. Xu [и др.] // *Polym. Chem.* – 2015. – V.6. – P.2337-2347.
183. Мышковская, Е.Н. Синтез и исследование свойств чередующихся сополимеров на основе производных циклопентадитиофена, флуорена и бензотиадиазола. диссертация кандидата химических наук: 02.00.06. - Москва. - 2011. - 147 с.
184. Brezezinski, J. Z. A New, Improved and Convenient Synthesis of 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']-dithiophen-4-one. / J. Z. Brezezinski, J. R. Reynolds // *Synthesis* – 2002. - V.8. - P.1053 .
185. Jordens, P. Synthesis of cyclopentadithiophenones. / P. Jordens, G. Rawson, H. Wynberg // *J. Chem. Soc. C.* - 1970. - P.273.
186. Lucas, P. Expedient Synthesis of Symmetric Aryl Ketones and of Ambient-Temperature Molten Salts of Imidazol. / P. Lucas [и др.] // *Synthesis* – 2000. – N.9. – P.1253.
187. Getmanenko, Y. A. Mono- and Dicarbonyl-Bridged Tricyclic Heterocyclic Acceptors: Synthesis and Electronic Properties. / Y. A. Getmanenko [и др.] // *J. Org. Chem.* - 2011. – V.76. - P. 2660–2671.
188. Дроздов, Ф.В. Синтетические методы получения циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофена и его аналогов. / Ф. В. Дроздов, С. А. Пономаренко // Всероссийская конференция с международным участием «Современные достижения химии непердельных соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов. Санкт-Петербург, 26-28 марта 2014 г, Сборник тезисов, с. 64.
189. Drozdov, F.V. Novel cyclopentadithiophene-based D-A copolymers for organic photovoltaic cell applications. / F.V. Drozdov [и др.] // *Macromol. Chem. Phys.* – 2013. - V.214. – N.19. – P.2129–2249.
190. Lu, W. Synthesis of p-conjugated polymers containing fluorinated arylene units via direct arylation: efficient synthetic method of materials for OLEDs. / W. Lu [и др.] // *Macromolecules* – 2012. – V.45. – P.4128.
191. de Leeuw, D. M. Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices. / D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, R. E. F. Einerhand // *Synth. Metals* – 1997. – V.87. – P.53-59.

-
192. Hedley, G. J. Determining the optimum morphology in high-performance polymer-fullerene organic photovoltaic cells. / G. J. Hedley [и др.] // *Nature Commun.* – 2013. – V.4. – P.1-10.
193. Drozdov, F.V. Influence of solvent vapor annealing on the performance of organic solar cells. / F. V. Drozdov [и др.] // 2nd International Fall Scholl On Organic Electronics (IFSOE-2015), September 20-25, 2015, Moscow region, Russia – Book of Abstracts., P. 71.
194. Фотолюминесцентный полимерный солнечный фотоэлемент. / Пономаренко С.А. [и др.] - № 2012146196; заявл. 30.10.2012; опубл. 10.09.2014, Бюл. № 25 – 13 с.
195. Kowalski, S. Synthesis of Poly(4,4-dialkyl-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-alt-2,1,3-benzothiadiazole) (PCPDTBT) in a Direct Arylation Scheme. / S. Kowalski, S. Allard, U. Scherf. // *ACS Macro Lett.* – 2012. – V.1. – P.465.
196. Lafrance, M. Palladium-Catalyzed Benzene Arylation: Incorporation of Catalytic Pivalic Acid as a Proton Shuttle and a Key Element in Catalyst Design. / M. Lafrance, K. Fagnou // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V.128. – P.16496.
197. Kingsley, J. W. Molecular weight dependent vertical composition profiles of PCDTBT:PC71BM blends for organic photovoltaics. / J. W. Kingsley [и др.] // *Sci. Reports.* – 2014. – V.4:5286. – P.1-7.
198. PCPDTBT average Mw 7,000-20,000 Sigma-Aldrich [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/754005> – (Дата обращения: 22.07.2016).
199. Hendriks, K. H. High-Molecular-Weight Regular Alternating Diketopyrrolopyrrolebased Terpolymers for Efficient Organic Solar Cells. / K. H. Hendriks // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2013. - V.52. - P.8341.
200. Qu, S. Diketopyrrolopyrrole (DPP)-based materials for organic photovoltaics. / S. Qu, H. Tian // *Chem. Commun.* – 2012. – V.48. – P.3039–3051.
201. Lu, S. 3,6-Dithiophen-2-yl-diketopyrrolo[3,2-b]pyrrole (isoDPPT) as an Acceptor Building Block for Organic Opto-Electronics. / S. Lu [и др.] // *Macromolecules* – 2013. – V.46. – P.3895–3906.
202. Do, T. T. Effect of the number of thiophene rings in polymers with 2,1,3-benzooxadiazole core on the photovoltaic properties. / T. T. Do, Y. E. Ha, J. H. Kim. // *Organic Electronics* – 2013. – V.14. – P.2673–2681.

203. Helgesen, M. Substituted 2,1,3-Benzothiadiazole- And Thiophene-Based Polymers for Solar Cells – Introducing a New Thermocleavable Precursor./ M. Helgesen, S. A. Gevorgyan, F. C. Krebs, R. A. J. Janssen // Chem. Mater. – 2009. – V.21. – P.4669–4675.

204. Chen, C.-H. Synthesis and Characterization of Bridged Bithiophene-Based Conjugated Polymers for Photovoltaic Applications: Acceptor Strength and Ternary Blends. / C.-H. Chen [и др.] // Macromolecules – 2010. – V.43. – P.697–708.