

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук



На правах рукописи

Куимов Анатолий Дмитриевич

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД
КОНТРОЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ
СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

1.4.4 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Казанцев Максим Сергеевич

Новосибирск, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ	6
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Органические светоизлучающие полупроводниковые кристаллы.....	11
1.2 Методы контроля структуры и оптоэлектронных свойств органических светоизлучающих полупроводников	20
1.3 Механизмы транспорта энергии	29
1.4 Органические полевые транзисторы	31
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	35
2.1 Материалы и физико-химические методы.....	35
2.2 Методы роста кристаллов	36
2.3 Фотолюминесценция в твердом теле.....	38
2.4 Исследование транспорта зарядов	42
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА САМОДОПИРОВАНИЯ 1,4-БИС(5-ФЕНИЛФУРАН-2-ИЛ)БЕНЗОЛА.....	44
3.1 Исследование оптических свойств 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола.....	44
3.2 Анализ схемы синтеза фуран-фениленового соолигомера 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола	51
3.3 Исследование влияние допирования на свойства кристаллов 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола.....	55
3.4 Исследование фотолюминесцентных свойств допированных кристаллов	59
3.5 Влияние допирования на транспорт зарядов	61
Заключение к главе 3.....	66
4. СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ЭФФЕКТА САМОДОПИРОВАНИЯ НА ПРИМЕРЕ 1,2-БИС(5-(4-ОКТИЛФЕНИЛ)ТИОФЕН-2-ИЛ)ЭТЕНА	68
4.1 Дизайн 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена.....	68
4.2 Исследование оптических свойств С8-ВРТЕ: самодопирование в действии.....	71

Заключение к главе 4.....	73
5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВНЕШНЕГО ДОПИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОПРЯЖЕННЫХ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ: РУКОВОДСТВО ДЛЯ ДИЗАЙНА ДОПИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ	75
5.1 Планарность молекул.....	80
5.2 Морфология молекул	83
5.3 Влияние гетероциклического фрагмента	86
5.4 Заместители.....	88
5.5 Порошковая рентгеновская дифракция.....	91
Заключение к главе 5.....	93
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	94
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	95

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЙ

ФПТ – физический паровый транспорт

ФЛ – фотолюминесценция

КВФЛ – квантовый выход фотолюминесценции

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ОПТ – органический полевой транзистор

ТФСО – тиофен-фениленовые сополимеры

ФФСО – фуран-фениленовые сополимеры

Сокристаллизация – образования кристаллов, состоящих из двух и более различных компонентов

Олигомер – молекула, обладающая промежуточной (между малыми молекулами и полимерами) относительной молекулярной массой, структура которой принципиально состоит из небольшого множества мономеров, происходящих от молекул с меньшей молекулярной массой

Сополимер – олигомер, состоящий из нескольких видов мономеров

Допирование/легирование – введение малого количества соединения-допанта в матрицу/кристалл соединения

ОПВ – олигофениленвинилены

«Хозяин» – матрица/кристалл исходного соединения (относительное содержание этого соединения сильно превышает содержание допанта)

«Гость» – соединение допант/примесь (относительное содержание этого соединения сильно ниже содержания «Хозяина»)

РОРОР – 4-бис(5-фенил-2-оксазолил)бензол

FP4 – 5,5'-дифенил-2,2'-бифуран

FP5 – 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол

FP6 – 4,4'-бис(5-фенилфуран-2-ил)-1,1'-бифенил

FP7 – 2,5-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)фуран

ВРТВ – 2,6-бис(5-фенилтиофен-2-ил)-1,1'-бифенил

4F – 2,2':5',2":5",2"":5''',2''''-кватерфуран

6F – 2,2':5',2":5",2"":5''',2'''':5''''',2''''''-сексифуран

7F – 2,2':5',2":5",2"":5''',2'''':5''''',2'''''':5''''''',2''''''''-септифуран

8F – 2,2':5',2":5",2"":5''',2'''':5''''',2'''''':5''''''',2'''''''':5''''''''',2''''''''''-октифуран

АС5 – 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензол

AC7 – 2,5-бис(4-(5-фенилтиофен-2-ил)фенил)тиофен
BP1T – 2,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофен
BP2T – 5,5'-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,2'-битиофен
BP3T – 5,5'- ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,2':5',2"-тертиофен
B5T – 5,5""- дифенил-2,2':5',2":5",2"":5"",2""-квинквитиофен
B6T – 5,5""- дифенил-2,2':5',2":5",2"":5"",2"":5"",2""-секситиофен
BFMPT – бис(4-((9Нфлуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен
FRET – Ферстеровский перенос энергии
CF3-AC5 – 1,4-бис(5-(4-(трифторметил)фенил)тиофен-2-ил)бензол
CN-BP2T – 4',4""-([2,2'-битиофен]-5,5'-диил)бис((([1,1'-бифенил]-4-карбонитрил))
OMe-BP1T – 2,5-бис(4'-метокси-[1,1'-бифенил]-4-ил)тиофен
BPTA – 2,6-бис(5-фенилтиофен-2-ил)антрацен
BPTN – 2,6-бис(5-фенилтиофен-2-ил)нафталин
C8-BFMPT – 2,5-бис(4-((2,7-диоктил-9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен
C8-BPTE – 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этен
RTP – 2,5-дифенилтиофен
F2-FPF5 – 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(3,5-дифторфенил)фуран)
DPA – 9,10-дифенилантрацен
Rubrene – 5,6,11,12 – тетрафенилтетрацен
CF3-FP5 – 1,4-бис(5-(4-(трифторметил)фенил)фуран-2-ил)бензол
C8-PTTP – 5,5'-бис(4-октилфенил)-2,2'-битиофен
Me-FP5 – 1,4-бис(5-(п-толил)фуран-2-ил)бензол
FP8 – 5,5'-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)-2,2'-бифуран

«Внешнее» допирование – введение допанта, синтезированного в результате отдельного эксперимента

«Внутреннее» допирование (самодопирование, самолегирование) – допирование побочным продуктом, образующимся на стадии синтеза

Длинная молекулярная ось – отрезок, соединяющий углероды в пароположениях концевых фенильных фрагментах в линейных симметричных соолигомерах.

Короткая ось – отрезок, перпендикулярный длинной оси молекулы, проходящий через центр симметрии линейного соолигомера и соединяющий линии параллельные длинной оси молекулы, проходящие через крайние атомы (См. рисунок 58).

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

В последние годы, ввиду разработки новых материалов, а также быстрого развития и внедрения методов органического синтеза, появляется все больше прототипов различных электронных устройств, в основе которых лежат органические π -сопряженные молекулы. С течением времени все больше таких устройств получают свое развитие и выходят на рынок, постепенно вытесняя свои неорганические аналоги. Например, уже сегодня органические светоизлучающие диоды постепенно занимают все большую долю рынка технологий, применяясь в передовых образцах потребительской техники и носимой электроники, таких как: смартфоны, широкоформатные экраны, умные часы и т. д. С другой стороны, помимо светодиодов органические материалы могут применяться в полевых транзисторах[1-7], лазерах с оптической или электрической накачкой, фотовольтаических ячейках[8]. Органические материалы могут быть дешевыми в производстве, легкими, гибкими, ударопрочными, полупрозрачными и биосовместимыми. Однако органические материалы также имеют и свои недостатки, в частности многие из них имеют низкую стабильность в условиях атмосферы, и солнечного света. Для решения этих проблем разрабатываются и применяются методы инкапсуляции[9], а также ведется постоянная работа по поиску и разработке новых, более стабильных материалов. Таким образом, при текущем внимании и финансировании следует ожидать, что в ближайшем будущем подобные материалы будут находить все большее число практических применений, постепенно вытесняя своих неорганических конкурентов ввиду уникальных свойств.

К сожалению, несмотря на колоссальные усилия и непрекращающиеся исследования, подбор подходящих материалов базируется на методе проб и ошибок, а не целенаправленном молекулярном дизайне. Это связано со сложной настройкой свойств органических сопряженных материалов, которые определяются не только внутримолекулярными факторами, такими, как природа молекулы, эффективность сопряжения, степень аннелирования и др., но и межмолекулярными факторами, такими, как кристаллическая упаковка, тип агрегации, наличие дефектов, допирование[10-12].

Более того вариативность и разнообразие методик органического синтеза также накладывает свой отпечаток, поскольку каждое новое синтезированное соединение требует большого количества исследований взаимосвязи структуры со свойствами. Даже введение малых заместителей или любое другое незначительное (с химической точки зрения)

изменение структуры соединения может практически полностью изменить его физические свойства

Таким образом, дизайн определённых оптических и полупроводниковых свойств органических сопряжённых материалов, а также поиск наиболее интересных представителей для дальнейшей модификации, является весьма специфической и актуальной задачей для физики материалов и органической оптоэлектроники в частности[13-15].

В 2016 году в лаборатории органической электроники НИОХ СО РАН был впервые получен и охарактеризован фуран-фениленовый соолигомер 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол (FP5)[16]. По сравнению со своим аналогом, тиофен-фениленовым соолигомером, 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензолом (AC5) фурановый соолигомер обладает выдающейся растворимостью ~1 г/л, более высоким квантовым выходом фотолюминесценции (КВ ФЛ) в кристаллах (40%-60%) и сравнимой подвижностью зарядов. Дальнейшее изучение FP5 позволило установить интересную особенность – при изменении методов роста кристаллов значение КВ ФЛ различаются. Было предположено, что данный эффект был связан с допированием – введением малого количества высоколюминесцирующего соединения-допанта, являющегося побочным продуктом синтеза. Данный эффект широко представлен в неорганической полупроводниковой электронике, однако для органической электроники отсутствовало систематическое изучение эффекта допирования, в частности, не было данных о том, как зависят свойства материала от концентрации допанта, какие свойства допанта являются ключевыми для успешного переноса энергии или сокристаллизации и т.п. Таким образом, основной целью диссертационной работы является изучение допирования кристаллов сопряженных малых молекул для органической оптоэлектроники.

Степень разработанности темы

К моменту начала выполнения данной работы в литературных источниках были представлены результаты по исследованию внешнего допирования органических светоизлучающих полупроводниковых материалов[17] на основе наночастиц олигофениленвиниленов (ОФВ)[18-20] и тиофен-фениленовых соолигомеров (ТФСО), производных аценов, производных дистирилбензола[21-24], бифлуоренов[25]. Был предложен инновационный подход – молекулярное самодопирование, которое основано на встраивании допанта с большей длиной цепи сопряжения, возникающего как побочный продукт синтеза[26]. Однако, систематического изучения и разработки принципов дизайна

и совместимости для допированных систем ранее не проводилось. Поскольку данные методы, как внешнего, так и внутреннего допирования представляются перспективными инструментами для дизайна органических светоизлучающих полупроводниковых материалов в ходе настоящей работы они получили свое развитие и дальнейшее исследование.

Цель и задачи

Целью диссертационной работы является развитие подходов и исследование допирования кристаллов органических сопряженных малых молекул для оптоэлектроники.

Для достижения данной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Обнаружить эффект молекулярного допирования в кристаллах 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола. Установить наличие, структуру и концентрацию допанта.
2. Выявить влияние допирования на оптоэлектронные свойства 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола. Установить оптимальную концентрацию допанта для достижения максимальной эффективности фотолуминесценции и подвижности носителей заряда.
3. Предложить подходы к дизайну и синтезу самодопированных органических светоизлучающих материалов. Изучить влияние самодопирования на свойства полученных материалов.
4. Выявить параметры структурной совместимости различных симметричных сопряженных малых молекул для внешнего допирования кристаллов в органической оптоэлектронике.

Научная новизна

Впервые показан и изучен эффект молекулярного самодопирования в концентрациях до 0.2% в кристаллах фуран-фениленового сополимера.

Впервые предложен синтетический подход для контролирования самодопирования и оптоэлектронных свойств кристаллов арилен-виниленовых сополимеров.

Впервые установлены параметры структурной совместимости соединений для реализации внешнего допирования органических светоизлучающих полупроводниковых кристаллов

Теоретическая и практическая значимость работы

Проведенные практические исследования сопряженных полупроводниковых материалов востребованы как с прикладной, так и фундаментальной точки зрения. Установленные зависимости между структурой и свойствами исследованных сопряженных материалов могут быть использованы в дальнейшем для целенаправленного дизайна светоизлучающих и/или полупроводниковых материалов для органической оптоэлектроники.

Методология и методы исследования

В представленной диссертационной работе в качестве основного метода исследования использовались методы оптической спектроскопии и кристаллизации. Спектры поглощения и фотолюминесценции были записаны в растворах в тетрагидрофуране, толуоле и хлороформе. Спектры фотолюминесценции и квантовый выход исследованных монокристаллов измеряли с помощью интегрирующей сферы. В качестве вспомогательных методов были использованы методы рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, термического анализа и исследование характеристик органических полевых транзисторов.

Положения, выносимые на защиту

1. Наличие эффекта молекулярного самодопирования в кристаллах 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола.
2. Синтетический подход для самодопирования и контроля оптических свойств на примере 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена.
3. Влияние конформации, гетероатома, длины цепи сопряжения, длинной и короткой осей молекулы, заместителей на возможность внешнего допирования органических кристаллов сопряженных малых молекул.

Личный вклад автора

Автор диссертации принимал активное участие в постановке целей и задач научной работы, в разработке и подборе экспериментальных методов исследования, в подготовке научных публикаций и обсуждении результатов по теме работы. Исследуемые соединения были синтезированы сотрудниками лаборатории органической электроники НИОХ СО РАН – Мельниковой-Беккер К.С., Киселевой Ю.О., Францевой Е.С., Мостовичем Е.А. Полупроводниковые свойства были изучены Казанцевым М.С., Шумиловым Н.А. Данные

рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа были получены Сониной А.А., данные термического анализа были получены Шундриной И.К. Все представленные данные оптической спектроскопии и кристаллизации были получены и проанализированы лично автором диссертационной работы.

Апробация результатов

Результаты научно-квалификационной работы были представлены на международных и всероссийских конференциях: IFSOE-2019 (International Fall Organic School on Organic Electronics, Москва, 2019), ORGEL-2019 (International Workshop on Organic Electronics, Новосибирск, 2019), IFSOE-2021 (International Fall Organic School on Organic Electronics, Москва, онлайн-конференция, 2021), СПОХ-2021 (Современные проблемы органической химии, Новосибирск, 2021), СПОХ2022 (Современные проблемы органической химии, Новосибирск, 2022).

Публикации

Результаты, представленные в диссертации, были опубликованы в 3-х статьях [27-29] в рецензируемых престижных международных изданиях первого квартиля, индексируемых в системах Web of Science и Scopus.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность результатов исследования, представленных в научно-квалификационной работе, обусловлена тщательным подходом с использованием современного комплекса оборудования и согласованностью с литературными и теоретическими данными; новизна, значимость и признание результатов научным сообществом подтверждается наличием докладов на международных и всероссийских конференциях и наличием публикаций в высокорейтинговых международных рецензируемых журналах.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка используемой литературы (150 наименований). Работа изложена на 107 страницах машинописного текста и содержит 63 рисунка, 2 таблицы.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 *Органические светоизлучающие полупроводниковые кристаллы*

Экстенсивное развитие исследований в области органической электроники, в частности, связано с тем, что данная наука находится на стыке дисциплин и вовлекает множество ученых из различных областей. Она объединяет материаловедение с химией, вычислительные методы с экспериментальными методами исследований, что необходимо для целенаправленной разработки устройств и последующей коммерциализации. Все это позволяет создавать материалы с уникальными свойствами и практическими применениями: например, управляемой люминесценцией в твердой фазе, фосфоресценцией при комнатной температуре[30], усилением люминесценции в твердом теле[31-33] и сенсорными свойствами[34-36].

Несмотря на то, что на сегодня достаточно хорошо изучено поглощение органических π -сопряженных красителей[37-41], количественное понимание или предсказание фотолюминесценции (ФЛ), является нетривиальной задачей, поскольку необходимо учитывать множество сложных процессов тушения возбужденных состояний, включая (вероятно, сверхбыстрый) безызлучательный распад[42-44].

В конденсированной фазе эти проблемы еще сильнее усложняются межмолекулярными эффектами[6, 12, 45, 46] из-за специфических межмолекулярных взаимодействий[3, 6, 11, 47-49] и различной морфологии[11]. Такие аспекты сильно затрудняют целенаправленную разработку и дизайн полупроводниковых светоизлучающих материалов. Однако именно конденсированные материалы, такие как монокристаллы, обладают необходимыми свойствами для технологий будущего. Так, например, они могут сочетать в себе трудносочетимые свойства: высокую подвижность зарядов и яркую люминесценцию.

Следует учесть, что для достижения высоких значений подвижности зарядов требуется плотная упаковка молекул, которая, в свою очередь, в большинстве случаев, приводит к тушению люминесценции[50]. Однако, существуют такие уникальные органические материалы, которые могут сочетать в себе сразу оба эти свойства, в частности монокристаллы малых π -сопряженных линейных молекул, которые могут быть использованы в качестве активного слоя оптоэлектронных устройств.

1.1.1 Олиготиофены

Использование олиготиофеновых фрагментов для материалов, используемых в органических устройствах, началось на заре развития органической электроники. Так, в 1999 году в работе [51] упоминались олиготиофены с 4, 6 и 8 последовательно соединёнными тиофеновыми фрагментами (**4Т** – 2,2':5',2":5"',2'''-кватертиофен), **6Т** – 2,2':5',2":5"',2''':5'''';2''''':5'''''';2''''''':5'''''''-секстиофен, **8Т** – 2,2':5',2":5"',2''':5'''';2''''':5'''''';2''''''':5'''''''-октатиофен, соответственно (Рис. 1).

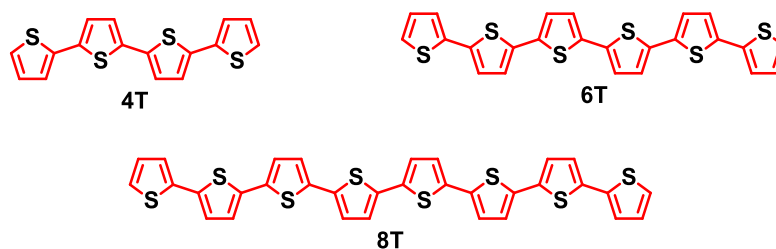


Рисунок 1. Структуры рассматриваемых олиготиофенов.

Упомянутые материалы кристаллизовались в форме тонких кристаллических пленок и были получены дорогим, но часто используемым, методом вакуумной сублимации. Кристаллы обладают ярко желтым, оранжевым и красным цветом фотолюминесценции, при этом спектр смещается в красную область по мере увеличения длины цепи сопряжения, (в ряду 4Т – 8Т) и средней, типичной для данного класса соединений, подвижностью зарядов $0.1 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Ввиду сочетания полупроводниковых и люминесцентных свойств упомянутые материалы были одними из первых прототипов, которые рассматривались как перспективные для использования в качестве активного слоя в органических лазерных диодах.

Выбор и использование тиофен-содержащих материалов в основном был обусловлен высокой поляризуемостью атомов серы и их способностью вступать в межмолекулярные взаимодействия, которые, в свою очередь, оказывают непосредственное влияние на подвижность зарядов[52, 53]. С другой стороны, олиготиофены также имеют и свои недостатки, во-первых, достаточно низкую растворимость (уже 6 последовательно соединенных ароматических циклов практически нерастворимы в стандартных органических растворителях[54]). Во-вторых, для данных соединений характерна сравнительно низкая эффективность люминесценции из-за эффекта «тяжелого атома». И наконец, низкая жесткость связи между тиофеновыми фрагментами допускает их торсионные колебания (например, в растворе и газовой фазе, а возможно и в монослойных структурах), тем самым понижая эффективность сопряжения и переноса зарядов/энергии.

Более того, подобное вращение вокруг связи также сильно усложняет последующую функционализацию.

1.1.2 Олигофураны

В отличие от олиготиофенов[55] их ближайшие аналоги – олигофураны[56, 57] изучены в значительно меньшей степени, несмотря на их очевидные преимущества. Во-первых, замена атома серы на кислород, снижает ароматичность, что приводит к делокализации электронной плотности и понижению окислительного потенциала (понижение энергии уровня высшей занятой молекулярной орбитали, ВЗМО). Во-вторых, олигофураны, в отличие от олиготиофенов, потенциально могут быть биоразлагаемыми, а структурные фрагменты для их синтеза могут быть получены из возобновляемых источников[58-60], что делает их более привлекательными для использования в промышленности. Более того олигофураны (Рис. 2), превосходят упомянутые в выше олиготиофены по ряду таких свойств, как: большая жесткость, более высокая растворимость, более плотная упаковка, лучшая делокализация зарядов и электронной плотности и, как следствие, более эффективная люминесценция.

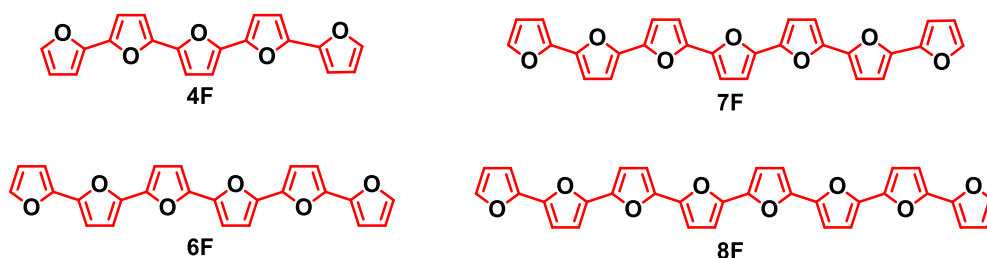


Рисунок 2. Структуры рассматриваемых олигофуранов[61].

Как результат подобные преимущества не могли остаться незамеченными, однако только в 2010 году в литературе впервые была упомянута первая солнечная панель с эффективностью, превышающей 4% не содержащая в своем составе тиофена[62]. Также в литературе имеются упоминания о первых органических полевых транзисторах на основе олигофуранов со сравнимой с олиготиофенами подвижностью зарядов[63]

1.1.3 2,6-Дифенилантрацен

Помимо серо- и кислород-содержащих материалов, одним из самых «ярких» примеров аценовых производных является 2,6 – дифенилантрацен, детально изученный в 2015 году[64] (Рис. 3). Полученные для монокристаллов дырочные значения подвижностей зарядов составили практически рекордные на тот момент значения $34 \text{ см}^2/\text{Вс}$, а квантовый

выход фотолюминесценции составил порядка 41%. Светодиоды, в которых использовался данный материал в качестве активного слоя, показали эффективную электролюминесценцию в синей области спектра, при напряжениях включения всего 2.8 В.

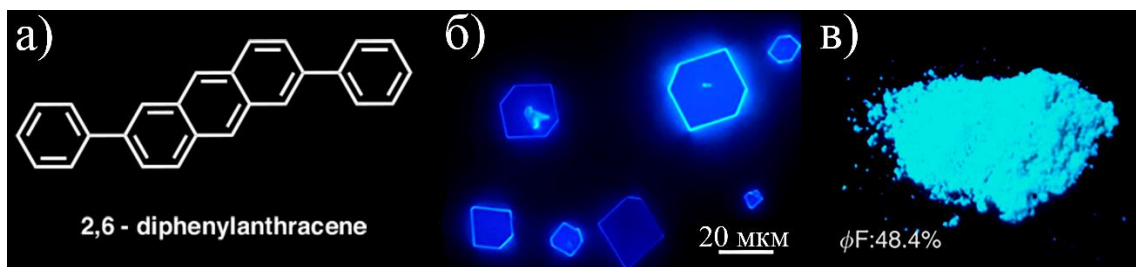


Рисунок 3. а) структура 2,6–дифенилантрацена, б) флуоресцентные микроизображения кристаллов 2,6–дифенилантрацена, в) порошок 2,6–дифенилантрацена под действием УФ света.

Использование для фенильных заместителей 2 и 6 положений антрацена позволило не только сохранить высокую эффективность люминесценции, характерную для антрацена, не содержащего никаких заместителей, но также и изменить тип молекулярной упаковки. В результате чего были получены кристаллы правильной гексагональной формы, с паркетной упаковкой, которая, в свою очередь, характеризуется J агрегацией (см. раздел 1.2.1) и минимизирует тушение люминесценции в кристалле[65, 66].

1.1.4 Тиофен/Фениленовые Соолигомеры

Как и ранее упомянутые серосодержащие олиготиофены, материалы на основе тиофен-фениленовых соолигомеров (ТФСО) исследуются достаточно давно, и уже не раз доказали свою крайнюю востребованность для органической оптоэлектроники, поскольку данные соединения имеют синтетическую вариативность, другими словами, данные материалы могут быть получены в различных вариациях структуры и с разнообразным расположением фрагментов. Впервые данные материалы были синтезированы в 1999 году проф. Shu Hotta с соавт.[67] с использованием реакции кросс-сочетания Сузуки.

ТФСО обладают выдающимися возможностями с точки зрения молекулярного дизайна. В частности их «синтетическая гибкость», позволяет придать им множество разнообразных молекулярных форм: изогнутые, зигзагообразные, псевдопрямые, “птичье крыло”[5, 68] и т. д. Подобное разнообразие обусловлено расположением пентагональных тиофенов и гексагональных фениленов в молекуле (Рис. 4). В результате чего ТФСО могут образовывать очень интересную с точки зрения кристаллохимии структуру, в которой длинные оси молекул почти перпендикулярны главной плоскости кристалла. Ввиду того, что данная структура является типичной для большинства линейных сопряженных

соолигомеров, ее модификация может приводить к весьма интересным зависимостям «структура-свойство». Что позволяет получать и разрабатывать новые перспективные материалы.

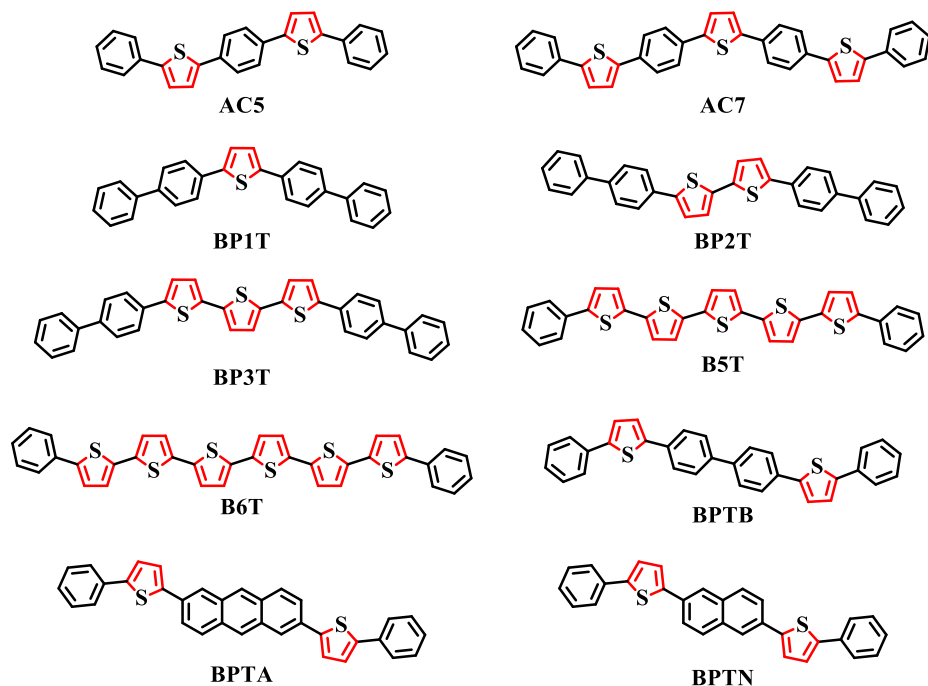


Рисунок 4. Условные обозначения и структуры описанных незамещенных тиофен-фениленовых соолигомеров (ТФСО).

Отличительной особенностью данной структуры также является то, что она отвечает за высокоэффективные электронные и оптические характеристики упомянутых ранее материалов. Это приводит к высоким значениям подвижностей заряда, узкому спектру излучения, усиленному спонтанному излучению[69, 70], лазерным колебаниям[71], вынужденному резонансному комбинационному рассеянию[72] и т. д. Что же касается практического применения ТФСО, их «синтетическая гибкость», позволяет получать нужные цвета люминесценции путем изменения общего числа тиофеновых и фениленовых фрагментов, или варьируя их расположение относительно друг друга в молекуле.

Еще один плюс ТФСО заключается в возможности относительно простого, с точки зрения синтетической химии, введения различных заместителей в структуру[73]. Помимо упомянутой настройки оптических свойств, подобные модификации могут быть особенно полезны для контроля полупроводниковых характеристик получаемых материалов, например варьирования типа проводимости (изменение проводимости полупроводника с дырочной на электронную[74], что также выделяет ТФСО из ряда органических полупроводников, так как исторически сложилось что большая их часть имеет только дырочную подвижность зарядов (является полупроводниками р-типа[75]).

Ранее в литературе было показано, что электронная проводимость (полупроводник n-типа) большого числа различных органических полупроводников обусловлена наличием электроноакцепторных групп (например, фтора, трифторметильных групп, цианогрупп и т. д.) в терминальных положениях молекулы[76-80]. Как уже было сказано ранее, модификация тиофен-фениленовых соолигомеров эффективна для получения материалов как p-типа, так и n-типа[73] (Рис. 4, 5), с другой стороны, для получения полупроводника p-типа, обычно, необходимо использовать донорные группы. Стратегия молекулярного дизайна для ТФСО также может быть расширена до синтеза более сложных молекул[81]. Например, конденсированные кольцевые фрагменты также могут быть очень интересными для использования в качестве строительных блоков[82, 83].

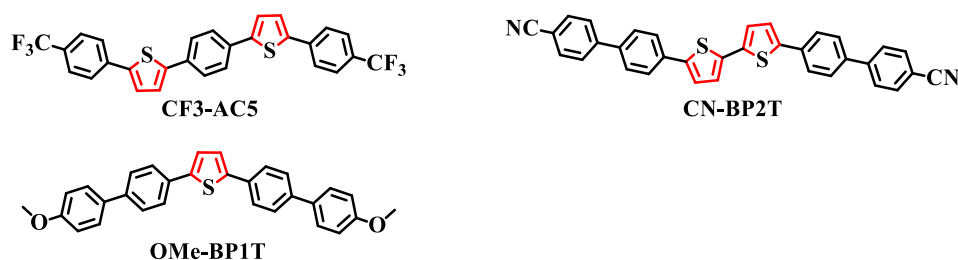


Рисунок 5. Условные обозначения и структуры замещенных тиофен-фениленовых соолигомеров.

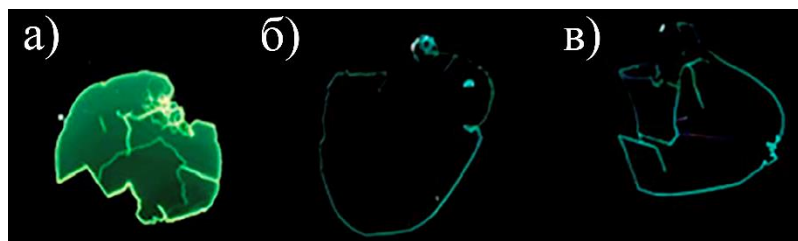


Рисунок 6. Микрофотографии кристаллов соединений ВРТВ, ВРТА, ВРТН под действием ультрафиолетового излучения (365нм) а) антрацен-производного ВРТА, б) нафталин-производного ВРТН и в) бифенил-производного ВРТВ[84].

Хорошо изученными производными содержащими тиофен-фениленовые фрагменты являются достаточно перспективные соединения на основе антрацена, нафталина и бифенила (Рис. 4, 6), 2,6-бис(5-фенилтиофен-2-ил)антрацен (ВРТА), 2,6-бис(5-фенилтиофен-2-ил)нафталин (ВРТН), и 2,6-бис(5-фенилтиофен-2-ил)-1,1'-бифенил (ВРТВ), соответственно. Кристаллы упомянутых соединений имеют достаточно большие размеры от 100 до 500 мкм с толщинами, не превышающими 300 нм. В связи с достаточно низкой растворимостью ТФСО (менее 0.1 г/л) рассмотренные в этой работе кристаллы были получены методом физического парового транспорта (ФПТ)[84].

Исследуемые монокристаллы имеют высокий квантовый выход фотолюминесценции и разнообразные спектральные характеристики. Так, кристаллы на основе антрацена имеют желтую флуоресценцию с КВ ФЛ порядка 31%, нафталин-содержащие производные имеют изумрудно-зеленую флуоресценцию с КВ ФЛ 56%. Для бифенил-содержащих монокристаллов излучение сдвинуто в синюю область по сравнению с нафталиновым производным, а квантовый выход флуоресценции превышает таковой для других соединений и составляет 87% [84].

1.1.5 Фуран/Фениленовые Солигомеры

Несмотря на достаточно хорошую изученность тиофен-содержащих материалов упомянутых в предыдущем разделе, их ближайšie аналоги достаточно “скромно” описаны в литературе [85]. Так в 2016 году был представлен фуран фениленовый солигомер 1,4-бис(5-фенилфенил-2-ил)бензол (FP5) сочетающий выдающиеся оптические (КВ ФЛ более 65% в твердом виде) и полупроводниковые характеристики (подвижность заряда порядка $0.1 \text{ см}^2/\text{Вс}$ [16]). Сравнивая свойства полученного материала с его ближайшим аналогом – тиофен-фениленовым солигомером 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензолом (AC5), фуран-содержащий материал показал практически на два порядка большую растворимость, в два раза больший КВ ФЛ в кристаллах, а также хорошую дырочную подвижность [16] и молекулярную жесткость. Высокая растворимость позволяет получать люминесцентные и полупроводниковые материалы на основе фуран-фениленовых солигомеров, не только используя дорогой метод физического парового транспорта, но и различные растворные методы.

Позднее в 2018 году в работе [86] было исследовано влияние длины цепи сопряжения на свойства фуран фениленовых солигомеров (Рис. 7) на примере 5,5'-дифенил-2,2'-бифуран (FP4), 4,4'-бис(5-фенилфуран-2-ил)-1,1'-бифенил (FP6), 2,5-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)фуран (FP7).

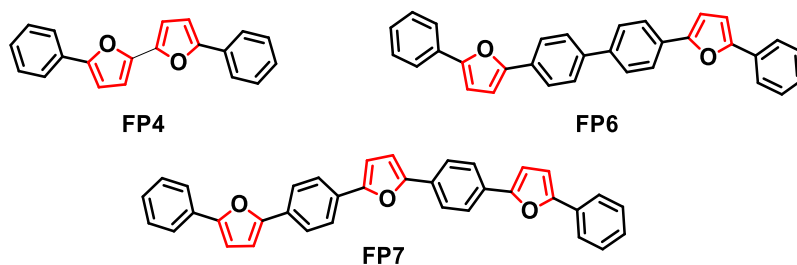


Рисунок 7. Условные обозначения и структуры описанных фуран-фениленовых солигомеров с различной длиной цепи сопряжения.

В результате было показано, что при увеличении длины цепи сопряжения наблюдается сдвиг максимума спектра фотолюминесценции в красную область, с высокими значениями квантового выхода в кристалле. Что касается полупроводниковых свойств, то полученные данные показали, что дырочная подвижность зарядов была сопоставима для всех полученных фуран-фениленовых соолигомеров, однако пороговые напряжения были наименьшие для FP7. С ростом длины цепи сопряжения также наблюдалось и сильное снижение растворимости получаемых материалов. Так FP6 и FP7 имеют очень низкую растворимость и для получения кристаллов возможно использовать только методы сублимации в вакууме или инертной атмосфере[86].

1.1.6 Производные дистирилбензола

Как уже было сказано ранее несмотря на огромные усилия по поиску перспективных материалов, до сих пор не существует универсального метода по предсказанию свойств органических полупроводниковых материалов, а их выбор часто основан на методе проб и ошибок. Невозможность направленного дизайна подобных молекул связана с влиянием как внутримолекулярных факторов: природы молекул, молекулярного остова, эффективности сопряжения, наличием и объемом заместителей (стерических требований), так и взаимодействиями между молекулами[10-12, 87]. Ввиду этого поиск закономерностей является наиболее востребованным и важным для современной органической оптоэлектроники. Наиболее подробно изученной группой соединений являются материалы на основе дистирилбензола (ДСБ), для которых существует огромная библиотека более чем из сорока соединений с различными заместителями. Для большей половины из данных материалов представлены исчерпывающие оптические и фотофизические данные (некоторые из них представлены на Рис. 8). DSB – 1,4-дистирилбензол, TBS–DSB – 1,4-бис(3,5-ди-трет-бутилстирил)бензол, F12–DSB – 6,6'-(2,5-дифтор-1,4-фенилен)бис(этен-2,1-диил)бис(1,2,3,4,5-пентафторбензол). HEX–DSB – (2,5-дигексил-1,4-фенилен)бис(этен-2,1-диил)дибензол

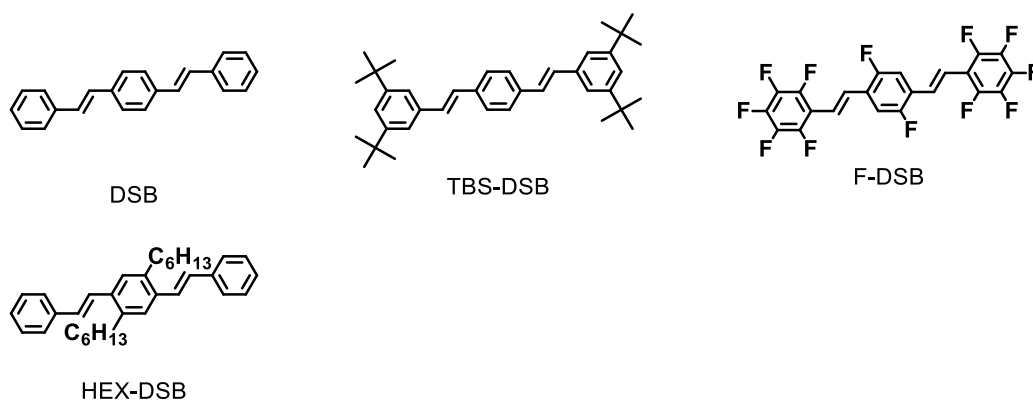


Рисунок 8. Некоторые примеры незамещенного и замещенных дистирилбензолов и их условные обозначения.

Расположение молекул друг относительно друга зачастую является ключевым параметром, влияющим на оптические свойства исследуемых материалов. Этот эффект был продемонстрирован на примере ДСБ, и его замещенных производных [3, 10, 88] (Рис. 8). Спектры поглощения и люминесценции в растворе (черный пунктир Рис. 9), незначительно отличаются из-за индуктивных и мезомерных эффектов. С другой стороны, оптические свойства в конденсированной фазе (измерения проводились в суспензиях наночастиц) сильно различаются от соединения к соединению (красные линии Рис. 9). Подобные различия обуславливаются межмолекулярными взаимодействиями. TBS-DSB является аморфным, в результате чего наблюдается лишь небольшой гипсохромный сдвиг спектра поглощения относительно раствора и незначительное батохромное смещение спектра фотолюминесценции (Рис. 9а). Смещение спектра фотолюминесценции связано с эффектом поляризуемости [19]. Однако, для молекул дистирилбензола, не содержащего никаких заместителей характерна паркетная упаковка, таким образом, наблюдается сильный сдвиг спектра поглощения в синюю область относительно спектра, полученного в растворе, (Рис. 9b, c), что указывает на H-агрегацию (см. раздел 1.2.1). С другой стороны, для смещенного π -стэкинга наблюдается батохромный сдвиг спектра поглощения из-за J-агрегации (Рис. 9d).

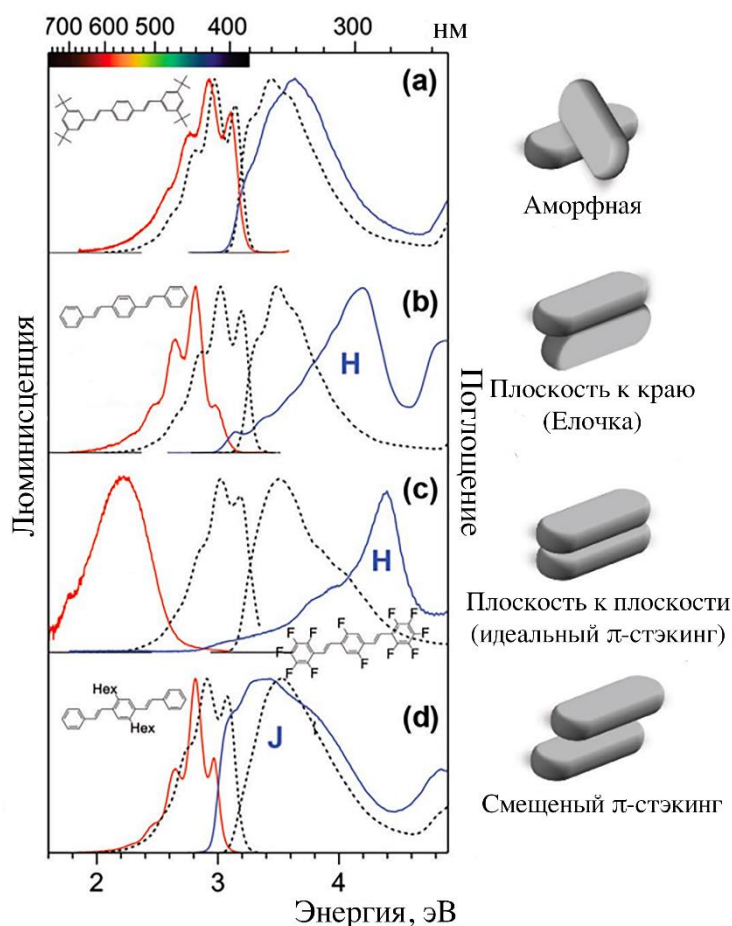


Рисунок 9. Спектры поглощения (справа), фотолюминесценции (слева) суспензий наночастиц для замещенных производных и не замещенного ДСБ. Для сравнения показаны спектры в растворе (штриховые линии)[3].

1.2 Методы контроля структуры и оптоэлектронных свойств органических светоизлучающих полупроводников

1.2.1 Н и J агрегация

Паркетная упаковка или упаковка типа «елочка» представляет из себя кристаллическую упаковку, в которой молекулы расположены бок о бок относительно друг друга по своим длинным осям (соединяющим углероды в пара-положениях концевых фрагментов), но с наклоном их коротких осей (отрезок, перпендикулярный длинной оси молекулы, проходящий через центр симметрии линейного соолигомера и соединяющий линии параллельные длинной оси молекулы, проходящие через крайние атомы)[89]. Основная причина возникновения подобной упаковки связана со слабыми Н...л-взаимодействиями. (Рис. 9)

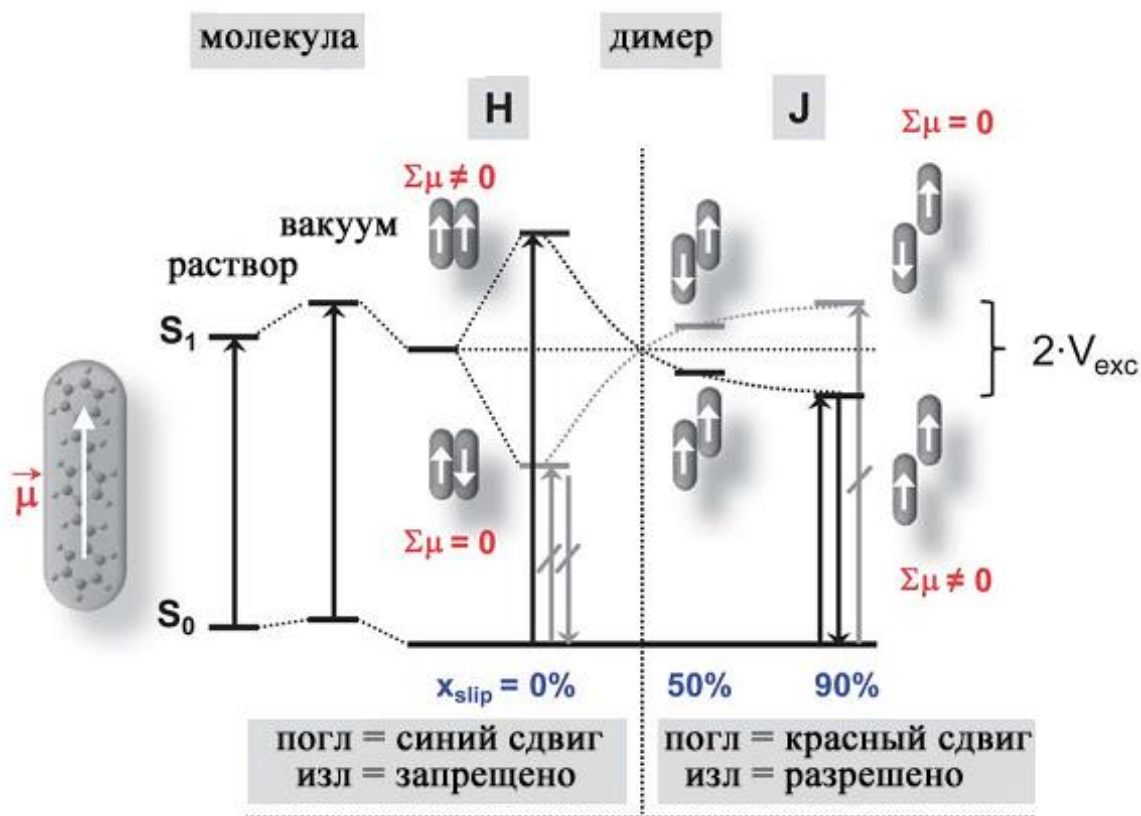


Рисунок 10. Модель H- и J-агрегации в кристаллах линейных сопряженных молекул[3].

Согласно представленной модели в твердом теле (например, в монокристалле или наночастицах) происходит агрегация молекул и взаимодействие их дипольных моментов перехода. В приближении точечных диполей, в зависимости от расположения молекул друг относительно друга, а также типа агрегации, наблюдается смещение спектров фотолюминесценции и поглощения. Наиболее наглядно данный эффект можно показать для димера с рядом допущений, в частности необходимо принять что для линейной молекулы (мономера), направление ее длинной оси также совпадает ее с дипольным моментом перехода. Тогда в случае однонаправленного положения молекул в димере, взаимодействие дипольных моментов перехода будет таковым, что более выгодным по энергии переход будет запрещен, тогда как переход в состояние с более высокой энергией, напротив, разрешен (Рис. 10). Исходя из этого, спектр поглощения исследуемого димера будет иметь сдвиг в синюю область спектра.

Наблюдаемый синий сдвиг спектра поглощения в H-агрегатах прямо пропорционален силе экситонных взаимодействий, которые являются функцией межмолекулярного разделения силы осциллятора, определяемой числом повторяющихся единиц (мономеров) в сопряженном олигомере. С другой стороны, когда молекулы расположены не параллельно относительно друг друга, а имеют сдвиг вдоль своих длинных

осей, энергетически выгодное состояние обуславливается суммарным не нулевым дипольным моментом перехода, в результате чего более выгодное по энергии состояние является еще и разрешенным, в результате чего спектр будет иметь сдвиг в красную область. Данный тип агрегации называется J-агрегацией. Получение материалов с таким типом является нетривиальной задачей, поскольку он не характерен для большинства π -сопряженных систем с линейным расположением фрагментов в структуре. Что же касается свойств материалов с разным типом агрегации, следует упомянуть, что с точки зрения оптических свойств, J-агрегация будет гораздо более предпочтительной. Как уже было сказано, переход осуществляется в состояние, более выгодное по энергии, что способствует более эффективной фотолюминесценции и быстрой излучательной релаксации возбужденного состояния[18].

С другой стороны, подобное расположение молекул в твердой фазе драматично сказывается на полупроводниковых свойствах ввиду низкого перекрытия молекулярных орбиталей соседних молекул. Для достижения более высоких значений подвижностей зарядов предпочтительно параллельное расположение молекул друг относительно друга (H-агрегация). Соответственно, изменение расположения молекул друг относительно друга, другими словами, переход от одного типа агрегации к другому, является очень перспективным и ценным инструментом контроля физических свойств материалов[22].

1.2.2 Введение заместителей

Одним из достаточно эффективных методов контроля оптических свойств является введение разнообразных заместителей. В частности, сильное вращение частей молекулы вокруг одинарной связи может приводить к существенному смещению спектров поглощения и фотолюминесценции в синюю область[39]. Более того, введение заместителей также можно использовать для того, чтобы варьировать кристаллическую упаковку, тем самым получая материалы с необходимыми полупроводниковыми и др. свойствами. Например, в 2013 году[3] было показано сильное влияние различных заместителей на свойства производных дистирилбензола. Например, при введении атома фтора плоская геометрия, характерная для незамещенного дистирилбензола, искажается[90], а при замещении центрального ароматического кольца происходит батохромный сдвиг спектра поглощения и сильное скручивание структуры[91]. Также следует отметить, что при введении сильных донорно-акцепторных заместителей в параположения концевых фенилов позволяет сильно сместить спектр фотолюминесценции в красную область.

Использование донорных алкильных заместителей приводит к снижению температуры плавления, например, для производного бис(4-((9Hфлуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен (BFMPТ), было показано снижение температуры плавления и повышение растворимости молекулы за счет ослабления межмолекулярных взаимодействий. Однако, при этом качество кристаллов ухудшалось, что приводило к образованию мелкокристаллического образца[92].

Введение электроноакцепторных заместителей, особенно атомов фтора, является одной из наиболее эффективных стратегий реализации или улучшения транспорта электронов в сопряженных органических материалах. Такие нековалентные взаимодействия как $F \cdots F$ и $F \cdots H$ часто приводят к более плотной кристаллической упаковке, которая положительно сказывается на полупроводниковых свойствах органических материалов[93]. Более того, введение атомов фтора в линейные сопряженные молекулы снижает энергии молекулярных орбиталей, как ВЗМО, так и НСМО, при этом повышается электрохимическая стабильность[5]. Введение перфторфенильной группы также повышает стабильность работы органических полевых транзисторов (ОПТ), что связано с повышением гидрофобности и стерической защиты π -сопряженных фрагментов[94].

Ранее синтезированный и подробно описанный 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол (FP5, Рис. 27) является идеальным кандидатом для функционализации и дальнейшего исследования фторированных ФФСО из-за его высокой растворимости и молекулярной жесткости, яркой люминесценции, большой длины диффузии экситонов и эффективного дырочного транспорта зарядов[16, 29]. Однако поскольку введение фтора в фурановый цикл в ФФСО является достаточно нетривиальной задачей с точки зрения синтетической химии, зачастую рассматриваются различные положения фтора в фениленовых фрагментах. Более того, частично фторированные производные сопряженных органических соединений зачастую демонстрируют лучшую кристаллическую упаковку и оптоэлектронные характеристики, как ранее сообщалось для производных TCNQ[95], бензодифурандионов[96], фталоцианинов[97], аценов[93], олигофениленов[98, 99] и ТФСО с перфторированными бензольными кольцами[100].

Таким образом, можно заключить что введение заместителей в различные положения может сильно влиять на оптоэлектронные свойства исходного материала в зависимости от природы заместителя, что является одним из эффективных инструментов настройки оптоэлектронных свойств органических светоизлучающих полупроводников.

1.2.3 Допирование, как эффективный способ контроля люминесцентных свойств органических полупроводников

В современной микроэлектронной промышленности допирование полупроводников является ключевым методом для настройки их свойств в зависимости от необходимых параметров для неорганических материалов. В частности, допирование неорганических полупроводников может сильно повысить проводимость конечного материала и уменьшить сопротивление на контактах даже при введении малых концентраций легирующей примеси[101, 102]. Аналогично, современным методом повышения эффективности люминесценции и влияния на другие физические свойства твердых материалов является стратегия допирования органических полупроводников, которое позволяет получать сочетание таких свойств, которые труднодостижимы для чистых органических материалов. Данная стратегия является незаменимой для настройки ширины запрещенной зоны и изменения цвета люминесценции.

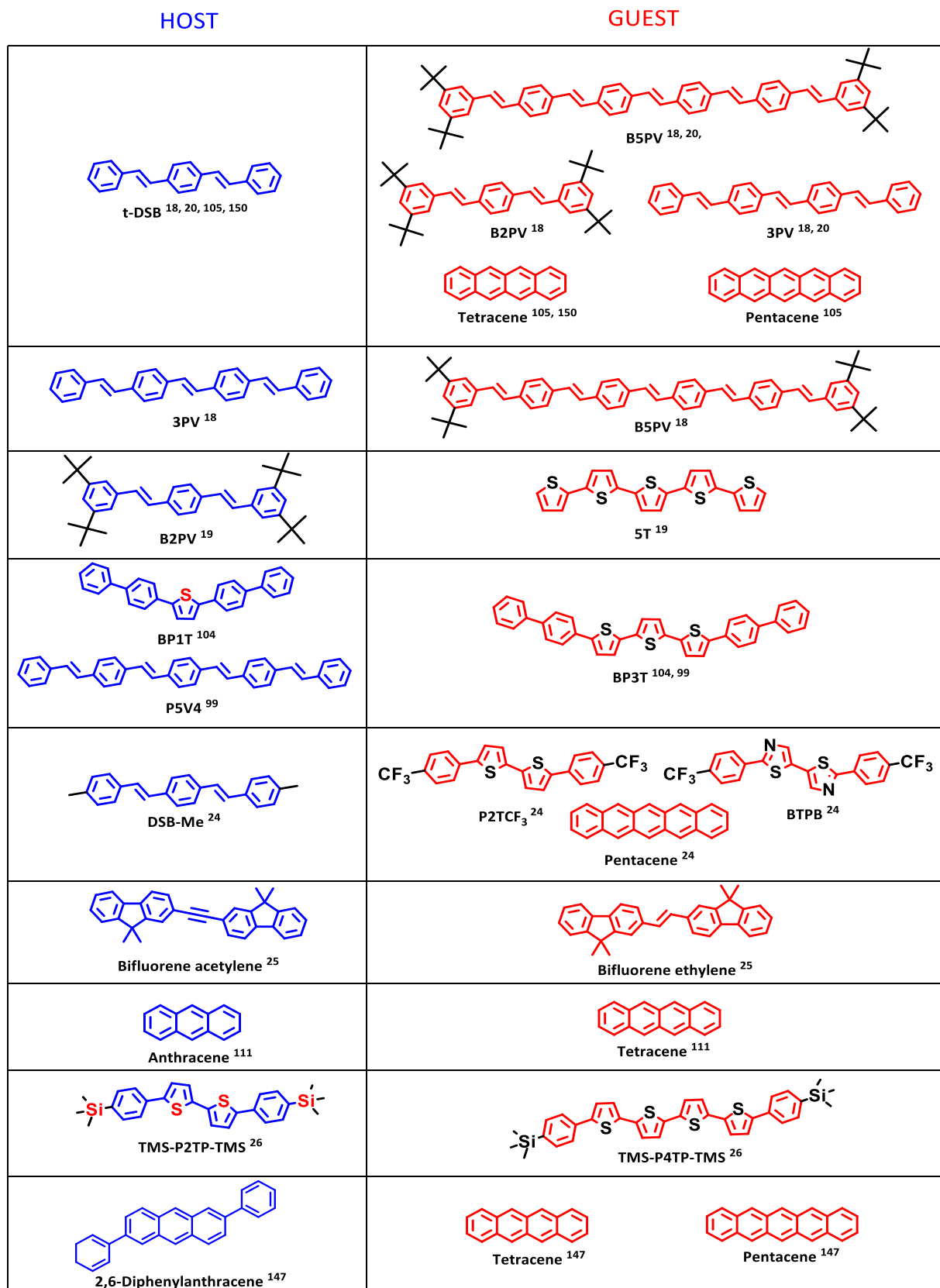


Рисунок 11. Структуры и литературные ссылки для известных допированных органических светоизлучающих систем.

На рисунке 11 представлены структуры известных в литературе допированных систем на основе кристаллов линейных сопряженных малых молекул. Уже в 1990 году и ранних 2000 сообщалось об открытии эффективного переноса энергии, а также увеличения квантового выхода фотолюминесценции в наночастицах олигофениленвиниленов (ОФВ), допированных аналогами с более длинной цепью сопряжения[18-20, 103]. Спустя десятилетие были показаны гибридные кристаллы на основе соолигомеров тиофен-фениленов[104], которые были получены, как растворными методами, так и методом сублимации. В качестве соединения исходной матрицы («Хозяина») было использовано соединение 2,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофен (ВР1Т), в качестве соединения допанта («Гостя») было использовано соединение 5,5''-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-2,2':5',2''-тертиофен (ВР3Т) (Рис. 11).

В результате смешивания одного соединения с другим в пропорции 11 к 1, были получены монокристаллы с яркой зеленой люминесценцией. В свою очередь кристаллы чистого ВР1Т и ВР3Т – имеют интенсивную голубую и красную люминесценцию соответственно (Рис. 12)

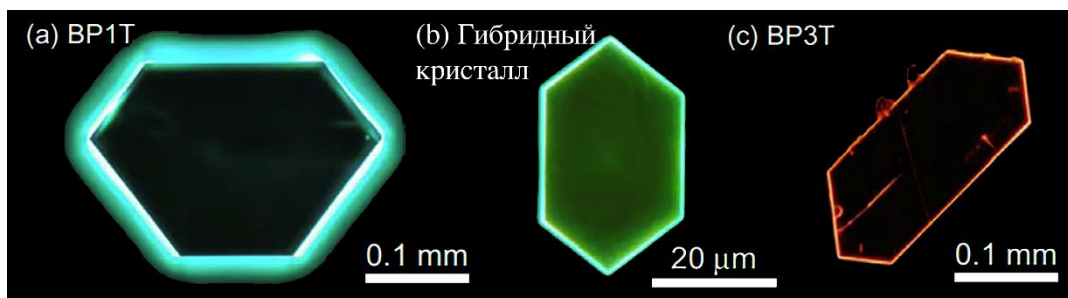


Рисунок 12. Микроскопические изображения кристаллов ВР1Т, ВР3Т, и гибридного допированного кристалла[104].

Также была продемонстрирована серия монокристаллов дистирилбензола, допированных тетраценом и пентаценом (Рис. 11). Благодаря эффективному транспорту энергии в допированных кристаллах, введение подобных добавок в исходную матрицу (кристалл) позволило изменить цвет фотолюминесценции с голубого для недопированного дистирилбензола, на зеленый и красный для кристаллов допированных тетраценом и пентаценом, соответственно (Рис. 13). Более того наблюдалось существенное влияние на квантовый выход фотолюминесценции, в частности для недопированного дистирилбензола, квантовый выход в кристалле составил 65 ± 4 процента, в то время, как для кристаллов допированных тетраценом КВ ФЛ вырос на 9% и составил 74 ± 4 процента, однако для материала допированного пентаценом он составил 28 ± 4 процента, по всей видимости из-за низкой излучающей способности пентацена и переноса энергии в

триплетные состояния, что привело к тушению фотолюминесценции. Аналогичный эффект также наблюдался для допированных монокристаллов с метильными боковыми заместителями в бифлуореновых соолигомеров[25].

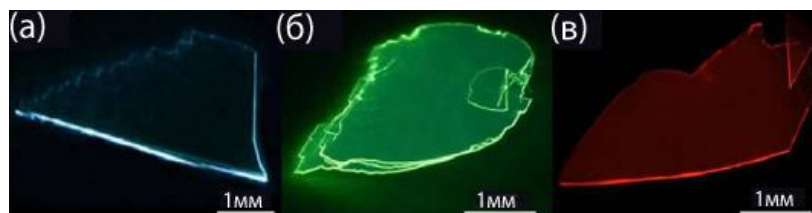


Рисунок 13. Оптические микроизображения кристаллов в УФ свете: а) очищенный ДСБ (голубой), б) ДСБ допированный тетраценом (зеленый), в) ДСБ допированный пентаценом (красный)[105].

Еще одним очень перспективным направлением допирования органических полупроводниковых кристаллов является получение светодиодов белого цвета. Для получения белого цвета обычно требуется смешать по меньшей мере два цвета – синий и желтый. Однако данное условие сильно усложняет использование упомянутых допированных кристаллов, поскольку при допировании матрицы «Хозяина» только одним соединением спектр исходной матрицы смещается в красную область. Следовательно, для получения кристаллов с белым цветом требуется введение, как минимум, нескольких допантов с необходимой концентрацией. Подходом получения высококачественного белого цвета является смешение трех цветов: синего, желтого и красного[106, 107]. Для получения таких материалов был разработан новый подход, который использует последовательное наложения активных слоев с необходимыми спектрами люминесценции, которые в свою очередь были получены путём допирования исходного материала[106-110].

Использование 2,2'-бис[4-(трифторметил)фенил]-5,5'бифтазола в качестве соединения допанта, а 1,4-бис(4-метилстирил)бензола в качестве матрицы, позволило улучшить полупроводниковые свойства исходного соединения. Введение 2,2'-бис[4-(трифторметил)фенил]-5,5'бифтазола n-типа в кристаллы 1,4-бис(4-метилстирил)бензол позволило достичь оптимальных значений подвижности носителей заряда и изготовить органические светодиоды на основе полученных допированных монокристаллов[24]. Аналогичный эффект также наблюдался для допированных монокристаллов с метильными боковыми заместителями в бифлуореновых соолигомерах[25]. Также другими авторами было показано насколько сильно влияет контроль температуры зоны роста кристаллов на концентрацию допанта в кристаллах и их качество[111]. Поскольку допирование «хозяин-гость» обычно используется для улучшения светоизлучающих характеристик органических

полупроводников за счет переноса энергии излучения (FRET) от матрицы-хозяина к центрам примеси, и с учетом современных знаний критерии выбора матрицы/допанта в настоящее время могут быть сформулированы следующим образом: 1) спектры фотолюминесценции хозяина и спектры поглощения гостя должны перекрываться для реализации эффективного процесса переноса энергии; 2) молекулы легирующей примеси должны иметь «схожую» структуру и «природу» (например, принадлежать к одному и тому же классу соединений); 3) желательно, чтобы легирующая примесь имела высокий КВ ФЛ и высокую скорость излучательной релаксации, обеспечивающую эффективный канал излучательной дезактивации. Однако, несмотря на то что было опубликовано несколько примеров допированных систем (Рис. 11) следует подчеркнуть, что к настоящему времени в литературе не было представлено систематического исследования и формулирования требований к структуре используемых допантов/матриц.

1.2.4 Подходы к допированию

Ранее было показано, что одним из эффективных способов улучшения светоизлучающих свойств органических полупроводниковых материалов является их допирование высоко-люминесцентными молекулами с более высоким квантовым выходом фотолюминесценции (КВ ФЛ), что широко используется в органических светоизлучающих диодах. В литературе рассматривается преимущественно два вида допирования – внешнее и, недавно предложенный концепт – внутреннее или самодопирование (Рис. 14). Внешнее допирование представляет собой введение малого количества соединения допанта, синтезированного в ходе параллельного синтеза отдельно, в матрицу исходного соединения. Внутреннее или самодопирование, напротив, не требует параллельного синтеза допанта, поскольку малое количество данного соединения образуется как побочный продукт синтеза соединения «Хозяина». В результате допирования, как внешнего, так и внутреннего (при соблюдении определенных условий) спектры фотолюминесценции итогового материала сдвигаются в красную область. Следует отметить, что для реализации эффекта допирования и влияния на люминесцентные свойства необходим перенос энергии с молекул матрицы на допант, то есть спектр фотолюминесценции матрицы должен перекрываться со спектром поглощения допанта для реализации Фёрстеровского переноса энергии.

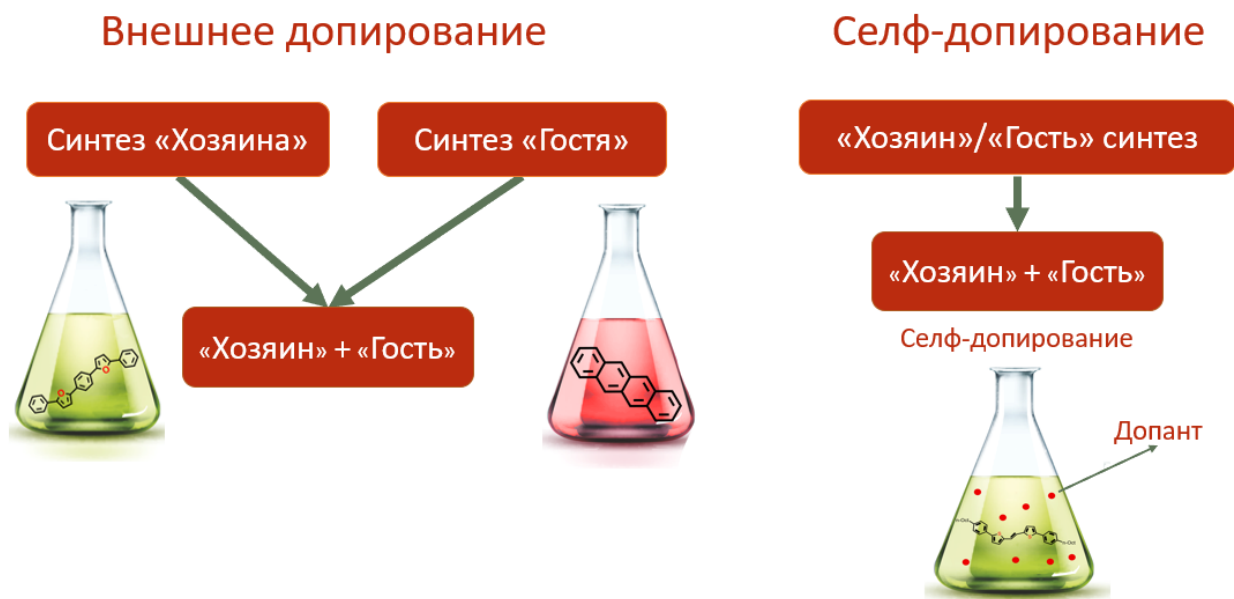


Рисунок 14. Схематичное изображения двух концепций допирования: внешнее допирование и внутреннее/самодопирование.

1.3 Механизмы транспорта энергии

Существует преимущественно два основных механизма переноса энергии в органических сопряжённых материалах (Рис. 15). Декстеровский перенос энергии и Фёрстеровский перенос энергии (FRET). Оба эти механизма представляют собой перенос возбуждения с молекулы донора на молекулу акцептора, другими словами, акцептор принимает на себя энергию с молекулы донора в результате чего происходит переход молекулы акцептора в возбужденное состояние и возвращение донора в исходное, основное состояние[112].

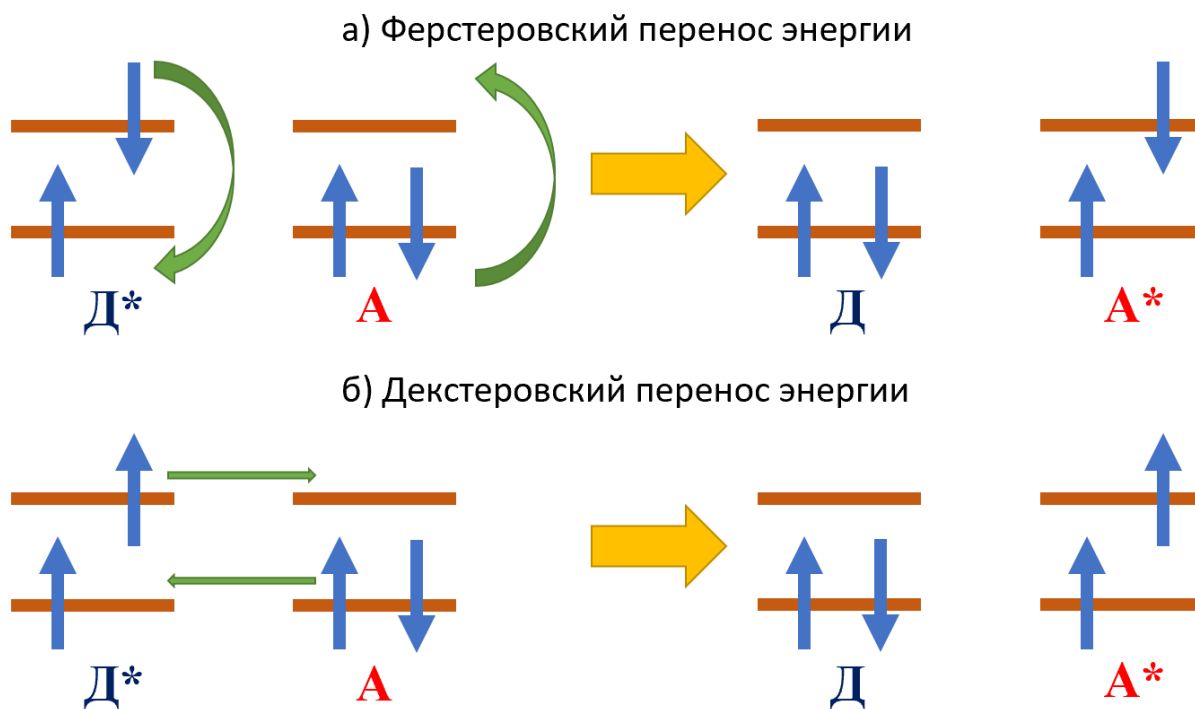


Рисунок 15. а) Фёрстеровский перенос энергии. б) Декстеровский перенос энергии триплетных экситонов; горизонтальные линии – уровни нижней свободной молекулярной орбитали и высшей занятой молекулярной орбитали донора (Д) и акцептора (А); звездочкой отмечено возбужденное состояние; стрелками показана параллельное перестроение электронной конфигурации [112].

Существует обязательное условие для реализации Фёрстеровского переноса энергии (Рис.15а), а именно, существенное перекрытие спектров фотолуминесценции донора и поглощения акцептора. Данный механизм переноса энергии основан на диполь-дипольном электромагнитном взаимодействии и его эффективность сильно зависит от расстояния между донором и акцептором, пропорционально расстоянию в 6 степени (r^{-6}).

$$k_F(r) = \frac{1}{\tau_{hop}} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (1)$$

k_F – скорость передачи энергии по Фёрстеровскому механизму;

τ_{hop} – время скачка между хромофорами;

τ_0 – время жизни экситона;

r – расстояние между хромофорами;

R_0 – Ферстеровский радиус.

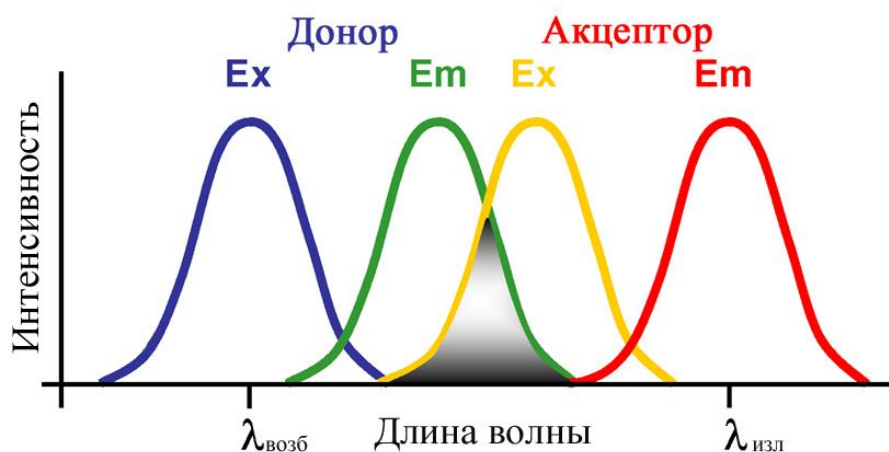


Рисунок 16. Спектры поглощения и флуоресценции донора и акцептора для реализации Фёрстеровского переноса энергии.

Зачастую FRET реализуется преимущественно для синглетных состояний, а расстояние между молекулами донора и акцептора должно быть в диапазоне 1-5 нанометров[113-115], но иногда по данному механизму может также осуществляется перенос триплетных экситонов для фосфоресцирующего донора, однако перенос триплетов, зачастую, характерен для Декстеровского механизма переноса энергии.

В отличие от Фёрстеровского переноса энергии, для которого перенос триплетных экситонов является скорее исключением и накладывает необходимые условия на молекулы донора, по Декстеровскому механизму (Рис. 15б) равно возможен перенос как триплетов, так и синглетов вне зависимости от способности донора фосфоресцировать. Декстеровский перенос энергии представляет собой одновременный перенос зарядов, что накладывает серьезные ограничения для его реализации. В частности, для реализации переноса энергии по данному механизму необходимо значительное перекрытие электронных облаков донора и акцептора, и, соответственно, расстояние между молекулами не должно превышать двух нанометров. Аналогично механизму FRET, эффективность Декстеровского переноса энергии сильно падает с расстоянием, однако она имеет экспоненциальную, а не степенную зависимость.

1.4 Органические полевые транзисторы

Органические полевые транзисторы (ОПТ) привлекают все большее внимание с момента их первого упоминания в 1986 году[116] ввиду их возможной широкой области применения, потенциальной гибкости и легкого веса. В последние несколько десятилетий ОПТ использовались не только в схемах[1], но и в принципиально новых сенсорных устройствах, таких как химические и биологические сенсоры, датчики температуры и

давления, газоанализаторы[117-120] и т. д. Подобные органические полевые транзисторы, использующие в качестве активного слоя органические полупроводниковые материалы являются очень интересными еще и потому, что они являются очень важным инструментом с исследовательской точки зрения, поскольку позволяют изучать транспорт зарядов и фундаментальные закономерности “структура-свойства” для π -сопряженных систем.

Органический полевой транзистор (Рис. 17) состоит из активного слоя из сопряженных молекул, олигомеров или полимеров, электродов стока и истока с шириной W (ширина канала) и расстоянием L (длина канала), электрода затвора, отделенного слоем диэлектрика. В качестве активного слоя зачастую используются тонкие полимерные пленки, монослойные материалы или монокристаллы. В качестве диэлектрика используются органические или неорганические материалы с хорошими диэлектрическими свойствами. В качестве электродов, напротив, используются материалы, обладающие хорошей проводимостью (металлы, углеродные материалы, токопроводящие полимеры).

Существует четыре типичных конфигурации органических полевых транзисторов, в зависимости от расположения контактов и затвора (Рис. 18): нижний затвор/нижние электроды; нижний затвор/верхние электроды; верхний затвор/нижние электроды и верхний затвор/верхние электроды. Рабочие параметры органических полевых транзисторов обычно оцениваются по передаточным и выходным вольтамперным характеристикам. В свою очередь качество ОПТ можно оценить по таким ключевым параметрам, как значения подвижностей зарядов (μ – скорость движения носителей в единичном электрическом поле[121]), пороговое напряжения (V_{th} – минимальное напряжение необходимое для включения транзистора), и отношения тока в рабочем состоянии к минимальному току в выключенном состоянии (высокие значения данного отношения означают более высокую стабильность и помехоустойчивость)[57, 122, 123].

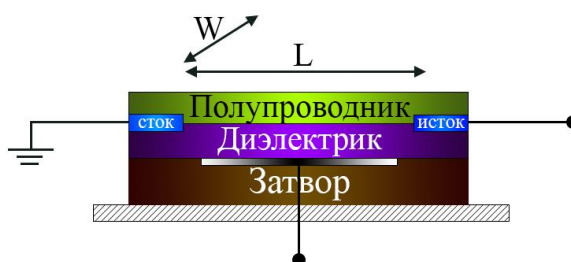


Рисунок 17. Схема органического полевого транзистора (ОПТ).

Для органических полевых транзисторов существует несколько методов нанесения полупроводниковых слоев: вакуумное осаждение, центрифугирование и медленное испарение раствора. Выбор правильного метода часто зависит от параметров самого

материала, его физических особенностей, например растворимости и температуры сублимации. В качестве основного материала затвора очень часто используется высокочистый кремний, хотя иногда в качестве электрода затвора могут быть использованы, как металлы, так и полимеры. В роли диэлектрика затвора предпочтение отдают неорганическим и полимерным диэлектрикам, таким, как оксиды кремния и алюминия, полиметилметакрилат или поли(4-винилфенол)[124, 125]. Выбор материала диэлектрика сильно зависит от структуры транзистора.

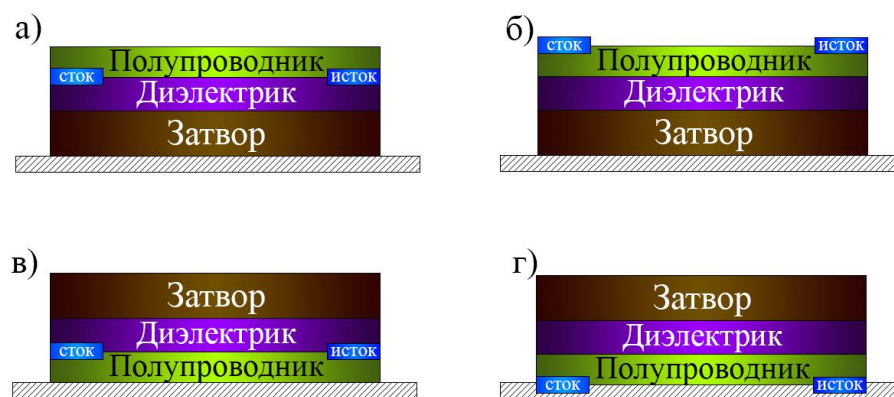


Рисунок 18. Четыре основных архитектуры органического полевого транзистора. а) нижний затвор и нижние электроды, б) нижний затвор и верхние электроды, в) верхний затвор и верхние электроды, г) верхний затвор нижние электроды [126].

Степень влияния конфигурации устройства на его производительность еще не до конца изучена. Тем не менее в работе [127] было показано, что устройства, представленные на рисунке 18а и в, зачастую имеют более высокую эффективность и лучшие характеристики по сравнению с другими типами конфигураций (Рис.18 б и г). Это, вероятно, связано с хорошим контактом между активным (работающим) слоем полупроводника и электродами.

Однако следует учесть, что не только конфигурация является важным параметром, определяющим эффективность органического полевого транзистора, но также и сам материал полупроводника (в частности, кристаллическая упаковка, перекрытие молекулярных орбиталей, различные внутренние эффекты, морфология и т. д.) или состав и работа выхода используемых электродов.

Очевидно, что наиболее критически на свойствах конечных устройств сказывается именно выбранный органический π -сопряженный материал, поскольку именно в его верхнем(нижнем) поверхностном слое происходит транспорт зарядов, и с увеличением их подвижности сильно повышаются выходная эффективность ОПТ. Упомянутая

подвижность зарядов, в свою очередь, определяется такими важными параметрами, как интеграл переноса и энергия реорганизации. Первый определяет силу взаимодействия между молекулами, а вторая показывает электронные и геометрические перестройки при переходе молекул в заряженные состояния[128]. Энергия реорганизации – энергия, теряемая при прохождении заряда через молекулу, которая сильно зависит от степени сопряжения, жесткости и структуры материала[129-131]. Существует следующая зависимость – с ростом величины интеграла переноса и с падением значения энергии реорганизации будет увеличиваться подвижность зарядов[131, 132].

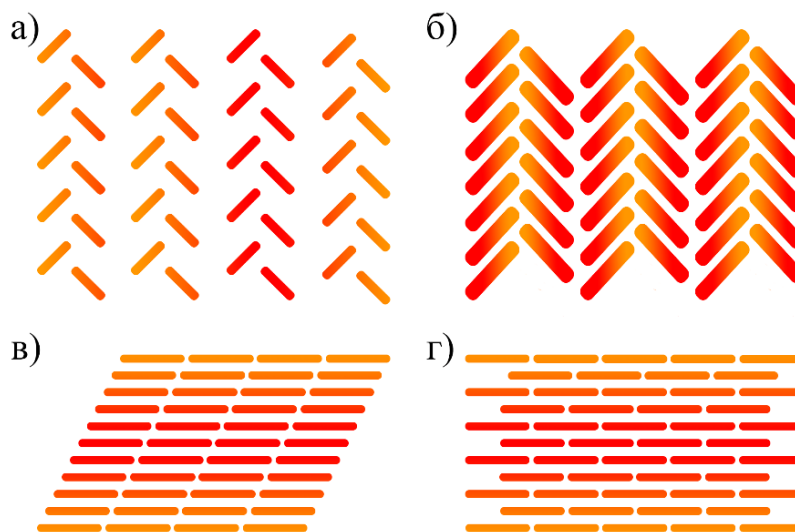


Рисунок 19. а) Упаковка типа елочка (паркетная) без π - π -взаимодействий между соседними молекулами (пример: пентацен), б) упаковка типа «елочка» с π - π -взаимодействием между соседними молекулами (пример: рубрен), в) одномерная пластинчатая упаковка и г) двумерная пластинчатая упаковка[133, 134].

Как упоминалось ранее, интеграл переноса и энергия реорганизации во многом зависят от упорядоченности (типа упаковки) органических материалов[128]. На рисунке 19 показано четыре вида молекулярной упаковки для плоских сопряженных линейных малых молекул [133, 135, 136]: а) упаковка типа «ёлочка» или паркетная упаковка без π - π -взаимодействий, образуемая, как правило, слабыми С-Н... π взаимодействиями, б) паркетная упаковка с π - π -взаимодействиями между соседними молекулами, другими словами, скользящий π -стекинг[137], в) одномерная пластинчатая упаковка с π -стекингом и г) двумерная пластинчатая упаковка («кирпичная кладка»). Наиболее эффективными типами упаковки для наилучшего транспорта заряда, вероятно, будут структуры, в которых преобладают π - π взаимодействия (Рис. 19в и г), ввиду того, в данном случае интегралы перекрытия наивысшие[136].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 *Материалы и физико-химические методы*

Исследуемые вещества были приобретены в доступных коммерческих источниках (Sigma Aldrich, Alfa Aesar, Acros, Merk). Фуран-фениленовые соолигомеры и 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этен были синтезированы в лаборатории органической электроники НИОХ СО РАН. Все исследуемые вещества (кроме 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена) перед проведением кристаллизации и физико-химических исследований были очищены методом физического парового транспорта. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрические кривые были записаны с использованием прибора NETZSCH STA 409, в атмосфере гелия со скоростью нагрева 10К/мин. Полученные монокристаллы исследовались с помощью оптического микроскопа ПОЛАМ R-312 (ЛОМО, Россия) в проходящем свете с использованием скрещенных поляризаторов и при облучении светом с длиной волны 405 нм. Монокристалльные рентгеновские эксперименты проводились с использованием дифрактометра Bruker KAPPA APEX II с графитовым монохроматическим MoK α излучением. Данные порошковой рентгеновской дифракции были получены на дифрактометре STOE-MP (Cu K α 1 излучение) при комнатной температуре. Спектры фотолюминесценции и поглощения регистрировались в кварцевой кювете 1x1 см. в разбавленных (10^{-6} - 10^{-5} М) и концентрированных (10^{-3} М) растворах в ТГФ, толуоле и хлороформе. Спектры поглощения и фотолюминесценции регистрировались на спектрофотометре Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR и флуоресцентном спектрофотометре Varian Cary Eclipse, соответственно. Для определения величины квантового выхода фотолюминесценции использовался стандартный относительный метод [138], в качестве образца стандарта использовался 1, 4-бис(5-фенил-2-оксазол)бензол (POPOP) в этаноле. Соединения растворялись в тетрагидрофуране в концентрации от $\sim 10^{-5}$ М до $\sim 10^{-6}$ М. Затем полученные растворы постадийно разбавляли и исследовали их оптические свойства. В результате была построена зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции (пропорционально количеству фотонов) относительно максимума поглощения, где затем рассчитывался относительный КВ ФЛ по формуле 2:

$$\Phi_1 = \frac{F_1 f_2 n_1^2}{F_2 f_1 n_2^2} \Phi_2 \quad (2).$$

Φ_1 – квантовый выход фотолюминесценции исследуемого вещества;

Φ_2 – квантовый выход стандарта;

F_1 – интегральная интенсивность ФЛ исследуемого вещества;

F_2 – интегральная интенсивность ФЛ стандарта;

n_1 – коэффициент преломления растворителя, в котором растворено исследуемое вещество;

n_2 – коэффициент преломления растворителя, в котором растворен стандарт;

f_1 – оптическая плотность раствора исследуемого вещества;

f_2 – оптическая плотность раствора стандарта.

Для измерения КВ ФЛ исследуемых соединений использовали возбуждение на длине волны максимума поглощения исследуемого соединения. Для изучения оптических свойств допанта, и обнаружения данного люминофора спектры ФЛ записывались также с варьированием длины волны возбуждения.

2.2 Методы роста кристаллов

Для получения монокристаллов исследуемых образцов в данной работе использовались метод диффузии паров растворителей и метод физического парового транспорта. Для реализации метода диффузии паров растворителей использовалась навеска олигомера (или их смеси в случае допирования), которая растворялась в необходимой концентрации в толуоле (ЧДА). Полученный раствор выдерживался в ультразвуковой бане при комнатной температуре (22 – 27 °С) до полного растворения осадка. Затем полученный раствор был отфильтрован через тефлоновый фильтр с размерами пор 0.2/0.45 мкм. Далее раствор помещали в закрытую емкость с осадителем (изопропанолом) на дне, который, в свою очередь, помещался еще в одну емкость для защиты от внешних факторов окружающей среды, таких, как: перепады температуры и попадание света (Рис. 20). Спустя определенный промежуток времени, зависящий от растворимости материала (в среднем 3–7 дней), кристаллы осторожно переносились на подготовленную салфетку, после полного улетучивания растворителя кристаллы на салфетке перемещались в непрозрачные чашки Петри для хранения и дальнейшего исследования. Отбор кристаллов проводили с использованием синей подсветки (405 нм), и, по необходимости оптического микроскопа (ПОЛАМ-Р312). В случае роста допированных кристаллов, для каждого эксперимента

проводился холостой эксперимент – кристаллизация исходного соединения в отсутствие допанта в тех же условиях.

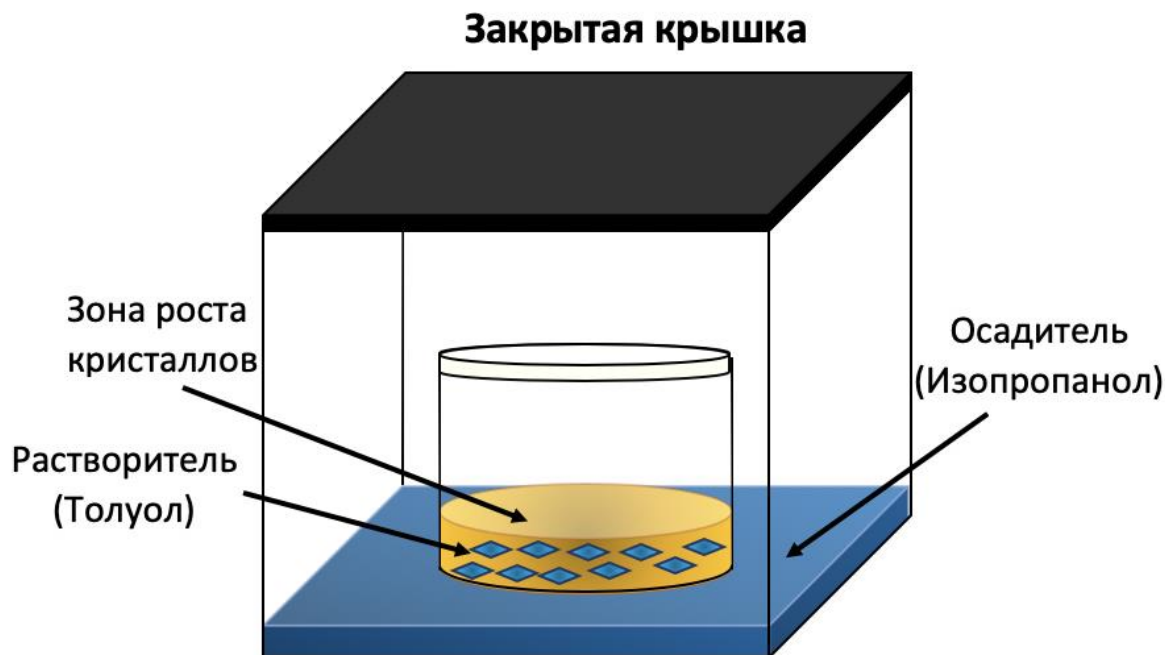


Рисунок 20. Схема роста кристаллов из смеси растворителя и осадителя[139].

Наиболее часто используемым методом роста/очистки органических полупроводниковых кристаллов, особенно для материалов с низкой растворимостью, является метод роста кристаллов из паровой фазы. Метод физического парового транспорта позволяет получать крупные кристаллы за сравнительно короткие сроки (несколько часов). Для реализации данного метода внутрь установки в область нагрева помещалась навеска образца не менее 40 мг (Рис. 21). В установке, за счет неравномерного нагрева и охлаждения медной трубы или спиральной нихромовой обмотки (Ni80Cr20), по ходу движения инертного газа (гелия, чистота 99.995%), создается градиент температур. В результате вещество возгоняется в горячей зоне и переносится по кварцевой трубке потоком инертного газа, где в более холодной зоне роста происходит кристаллизация материала (Рис. 21).

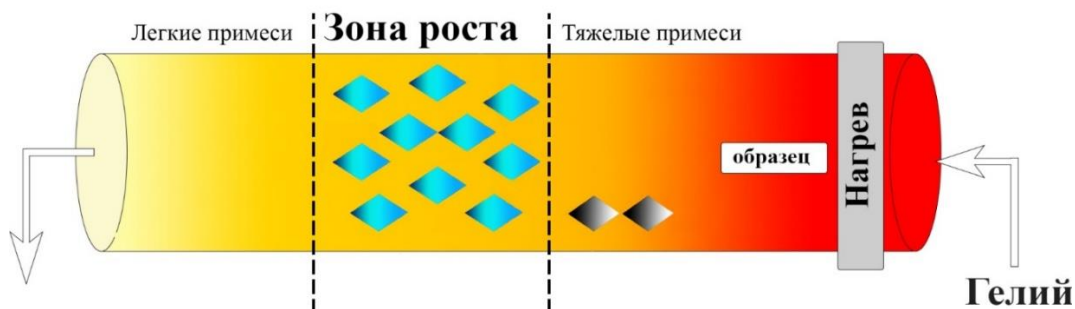


Рисунок 21. Установка для роста кристаллов методом физического парового транспорта.

Внутри медной или кварцевой трубы помещается кварцевая труба меньшего диаметра, в которую, для удобства извлечения полученных кристаллов, помещается очищенная алюминиевая фольга. Экспериментально было установлено, что градиент имеет практически линейную зависимость и составляет примерно 7 градусов на 1 см (Рис. 22).

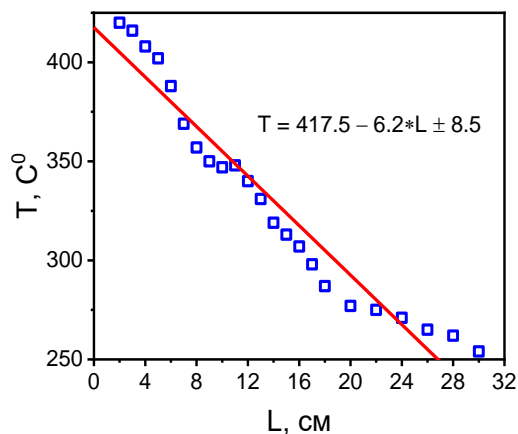


Рисунок 22. Калибровка установки (со спиральной намоткой), используемая для роста кристаллов методом ФПТ.

2.3 Фотолюминесценция в твердом теле

Для измерения абсолютного квантового выхода фотолюминесценции в конденсированной фазе (в кристаллах, порошках) был использован метод интегрирующей сферы. В качестве источника возбуждения используется лазер с длиной волны 405 нм. Стандартная процедура измерения абсолютного квантового выхода требует три последовательных измерения [140]: первое измерение (а) проводится без образца в пустой сфере, во втором измерении (б) необходимо поместить образец внутрь сферы вне лазерного пучка, в третьем измерении (в) исследуемый материал, внутри интегрирующей сферы, располагается в лазерном пучке. (Рис. 23).

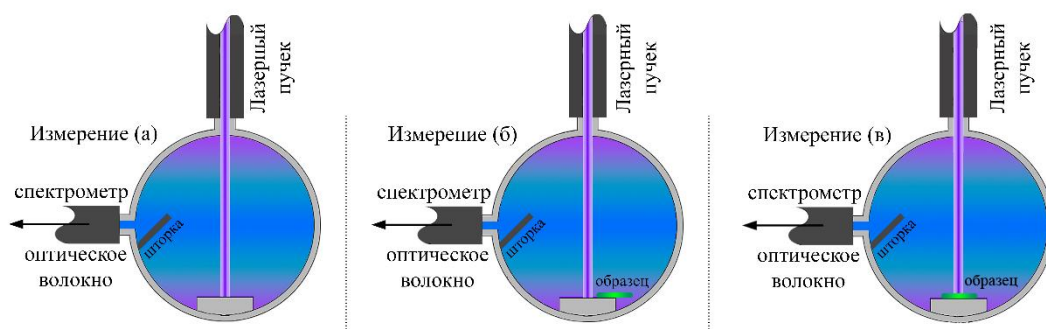


Рисунок 23. Схематичное изображение измерений КВ ФЛ в интегрирующей сфере

В качестве источника возбуждения использовался диодный лазер с длиной волны 405 нм (Laserglow). Далее через оптическое волокно (Ocean Optics) лазерное излучение от источника попадает в интегрирующую сферу диаметром 3,3 дюйма (Newport 819C-SL-3.3) покрытую внутри светоотражающим материалом – спектралоном (Spectralon) с коэффициентом диффузионного отражения $\sim 99\%$ в видимой области. Затем излучение с помощью оптического волокна выводится и регистрируется спектрометром UV Vis (QE Pro, Ocean Optics), синхронизированным с компьютером. (Рис. 23)

Для предотвращения прямого попадания излучения на выход спектрометра отверстие в сфере прикрывается специальной защитной шторкой. В результате трех измерений получены три спектра с различной интенсивностью пиков L (Рис. 24). Максимальная интенсивность достигается при измерении сферы без образца (измерении (а)), площадь под пиками L_a , L_b , L_c (измерения а, б, в, соответственно) пропорциональна количеству рассеянных фотонов, площадь под пиками P_b , P_c – напротив пропорциональна количеству фотонов, излученных материалом, помещенным в сферу.

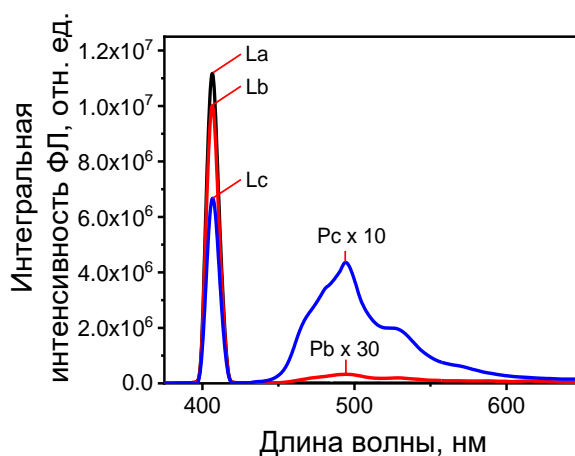


Рисунок 24. Характерный вид спектров, получаемых в интегрирующей сфере.

Во втором эксперименте (б) небольшая часть излучения $\mu_{\text{изл}}$, отраженная стенками сферы, поглощается материалом, помещенным в сферу. В последнем эксперименте (в), где образец располагается непосредственно в лазерном пучке некоторая часть излучения A поглощается материалом. Остаточная интенсивность излучения $(1-A)$ проходит через материал насквозь, либо мимо него, после чего данное излучение вновь рассеивается на стенках сферы до тех пор, пока вновь не поглотится кристаллом.

В результате имеем следующие уравнения[140]:

$$L_b = L_a(1-\mu_{\text{изл}}) \quad (3)$$

$$L_c = L_a(1 - A)(1-\mu_{\text{изл}}) \quad (4)$$

Отсюда необходимо выразить A – коэффициент поглощения:

$$A = 1 - \frac{L_c}{L_b} \quad (5)$$

Однако для корректной интерпретации данных необходимо принять во внимание следующее допущение: на всех участках сферы, лазерное излучение одинаково рассеивается и не зависит от положения образца или источника.

Для того, чтобы учесть вклад рассеянного излучения, необходимо использовать данные измерения (б), которое является суммарным регистрируемым сигналом приходящим на спектрометр после поглощения материалом и рассеяния на стенках сферы $(L_b + P_b)$. В результате вклад рассеянного излучения в измерении (в) равен $(1 - A)(L_b + P_b)$.

Наконец излучаемые материалом фотоны, в результате поглощения лазерного пучка, дают вклад $(\eta L_a A)$, где η – КВ ФЛ кристалла.

Итоговый сигнал, поступающий на спектрометр в измерении (в), описывается формулой 6:

$$L_c + P_c = (1 - A)(L_b + P_b) + \eta L_a A; \quad (6)$$

Отсюда значение абсолютного КВ ФЛ составляет:

$$\eta = \frac{P_c - (1-A)P_b}{L_a A} \quad (7)$$

Необходимо добавить, что измерение (б) вносит очень малый вклад и не существенно влияет на КВ ФЛ в кристалле ввиду очень малого вклада поглощения, с другой стороны, оно повышает точность измерений и позволяет избежать завышений КВ ФЛ.

Перед началом работы с интегрирующей сферой была проведена ее спектральная калибровка с помощью калиброванного источника света (Ocean Optic DH-3 plus-CAL) с известным спектром, охватывающим весь видимый диапазон проводимых исследований (350–900 нанометров). Для проведения калибровочных измерений свет из источника

направлялся внутрь сферы через входное отверстие, затем зарегистрированный спектр соотносился с известным спектром источника. В результате этого соотношения была получена кривая спектральной чувствительности (Рис.25). Рассчитанная кривая была умножена на все последующие измерения, выполненные в интегрирующей сфере.

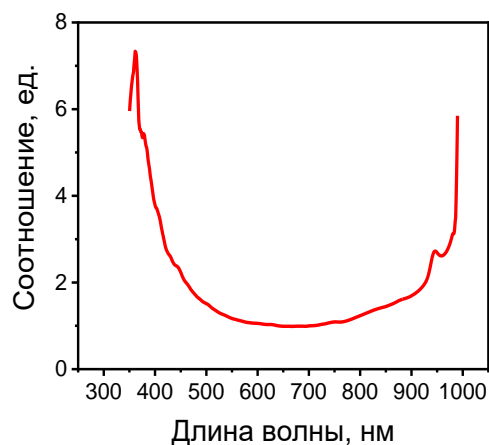


Рисунок 25. Кривая спектральной чувствительности установки с интегрирующей сферой.

Для минимизации случайных ошибок и получения более объективных результатов для каждой серии кристаллов проводилось по меньшей мере 3–5 измерений. Выбор материала из партии проводился путем визуального осмотра и отбора наиболее типичных для этой партии кристаллов (характерная форма/размер). Также при расчете погрешности оценивался вклад нестабильности возбуждающего излучения, для оценки которого проводилось два холостых эксперимента (спектр лазерного излучения пустой сферы без образца и подложки) до проведения каждого измерения и после (для всех экспериментов погрешность нестабильности лазерного излучения не превышала одного процента).

Для оценки влияния эффекта реабсорбции были измерены квантовые выходы монокристаллов методом интегрирующей сферы. После чего измеренные кристаллы измельчались и вновь записывались спектры фотолюминесценции. Затем спектры нормируются и рассчитывая внутренней квантовый выход люминесценции по формуле 8.

$$\eta_0 = \frac{\eta}{1-p+p\eta} \quad (8)$$

Где η – внешний квантовый выход;

η_0 – внутренний квантовый выход с учетом реабсорбции;

p – вероятность реабсорбции,

Для расчета вероятности реабсорбции использовалась формула 9:

$$p = \frac{N_g - N_s}{N_g} \quad (9)$$

Где N_g – интегральная интенсивность спектра ФЛ измельчённого кристалла;

N_s – интегральная интенсивность спектра ФЛ монокристалла.

2.4 Исследование транспорта зарядов

Для определения подвижности носителей заряда исследуемых материалов использовался метод исследования вольтамперных характеристик органических полевых транзисторов (ОПТ), в геометрии верхний затвор и верхние электроды. Для фиксации кристалла на стеклянной подложке использовался цианокрилатный клей. Электроды истока и стока наносились на кристалл с помощью токопроводящей графитовой суспензии. Затем полученные устройства помещались в установку по напылению диэлектрика (Схема установки представлена на Рис. 26). В качестве подзатворного диэлектрика использовался органический полимер – парилен. Толщина слоя диэлектрика составляла порядка 1,5мкм. Электрод затвора наносился по той же технологии, что и электроды стока и истока.

Процесс напыления парилена проводился при давлении 10^{-3} торр и состоял из двух основных стадий. На первой стадии происходил нагрев, и возгонка парациклофана при температуре ~ 120 °С на второй стадии, внутри высокотемпературной печи происходил пиролиз (700 °С) с образованием мономеров в газовой фазе, которые полимеризовались тонкой пленкой на образце и стенках реактора

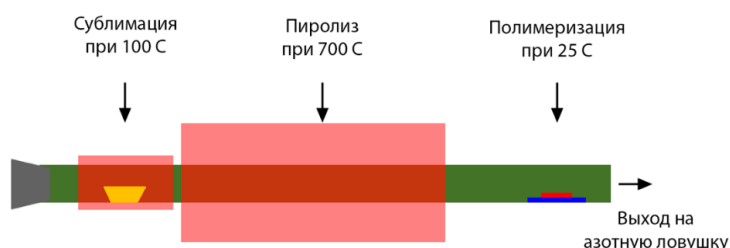


Рисунок 26. Принципиальная схема установки для напыления париленового диэлектрика.

Для измерения вольтамперных характеристик, готовых устройств был использован источник-измеритель Agilent B2902A, вольтамперные характеристики были записаны в режиме насыщения.

Для расчета значений подвижностей зарядов использовали формулу (10):

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{W} * \left(\frac{\delta\sqrt{I_{sd}}}{\delta V_g} \right)^2 * \frac{1}{C_i} \quad (10)$$

Где: μ_{sat} – подвижность зарядов в режиме насыщения;

L – длина канала;

W – ширина канала;

I_{sd} – ток на стоке;

V_g – напряжение на затворе.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА САМОДОПИРОВАНИЯ 1,4-БИС(5-ФЕНИЛФУРАН-2-ИЛ)БЕНЗОЛА

3.1 Исследование оптических свойств 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола

Фуран-фениленовый сополимер 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол (FP5, Рис. 27) является первым представителем хорошо растворимых фуран-фениленовых сополимеров с яркой люминесценцией, молекулярной жесткостью и перспективными физико-химическими свойствами. Данное соединение было синтезировано и охарактеризовано в группе органических материалов для электроники НИОХ СО РАН[16]. Согласно стандартному набору физико-химических методов чистота данного соединения после трех циклов вакуумной сублимации оценивалась как 99.7%.

На первом этапе исследования были изучены оптические свойства фуран-фениленового сополимера 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола, как в растворе, так и в форме монокристаллов. На рисунке 27 представлены структура, спектры поглощения и флуоресценции FP5 в разбавленном 10^{-6} М растворе в тетрагидрофуране.

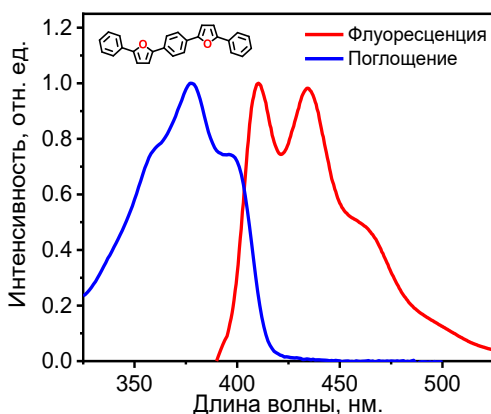


Рисунок 27. Структура и спектры поглощения (синий) и флуоресценции (красный) 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола в 10^{-6} М растворе ТГФ.

Спектр поглощения FP5 в разбавленном растворе имеет тонкую структуру (в отличие от тиофенового аналога и производных ДСБ[3]), что свидетельствует о торсионной жесткости молекул FP5[141], характерной для фуран-содержащих молекул. Из спектров определены максимумы поглощения и флуоресценции, которые составили 378 нм и 412 нм, 476 нм, соответственно, а также величина стоксового сдвига 0.12 эВ. Следует отметить, что величина стоксового сдвига для FP5 существенно меньше, чем для тиофен-фениленового сополимера (~ 0.4 эВ[142]), что свидетельствует в пользу большей вращательной

жесткости FP5. В свою очередь, бóльшая вращательная жесткость способствует меньшей вибрационной релаксации, что должно положительно сказываться на эффективности флуоресценции. С помощью относительного метода, с использованием 1,4-бис(5-фенил-2-оксазол)бензола (POPOP) в качестве стандарта, был определен квантовый выход FP5 в растворе ТГФ, который составил $88\pm 3\%$. Таким образом, можно сделать вывод, что в разбавленном растворе квантовый выход FP5 несколько выше, чем у тиофен-содержащего аналога AC5, демонстрирующего квантовый выход 83% [142]. Коэффициент экстинкции FP5 составил $58000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Далее были выращены монокристаллы исследуемого соединения методом диффузии паров растворителей, а также методом физического парового транспорта в токе гелия высокой чистоты. Следует отметить, что кристаллы исследуемых материалов также можно получать путем медленного выпаривания раствора, нанесения капли на подложку с последующим испарением (Drop casting метод). При использовании методов, связанных с испарением, обычно получают кристаллы с латеральным размером в несколько сотен микрон. Однако, для практического применения в различных устройствах необходимо, чтобы средние размеры кристаллов составляли от двух миллиметров до 1 сантиметра. В получении таких крупных кристаллов, зачастую и кроется основная сложность, поскольку это может занять продолжительное количество времени, дни, недели или даже месяцы, в зависимости от типа материалов. Поэтому, в данной работе использовались наиболее эффективные методы кристаллизации – метод диффузии паров растворителей и метод физического парового транспорта (См. экспериментальную часть). На рисунке 28 представлены оптические микроизображения монокристаллов FP5, полученных различными методами в скрещенных поляризаторах (Рис. 28а, в) и при облучении светом с длиной волны 405нм (Рис. 28б, г). Кристаллы представляют из себя пластины ромбической или гексагональной формы при облучении синим светом интенсивно люминесцируют, при этом свет, как правило, излучается по краям и дефектам кристалла за счет сильной анизотропии и волноводного эффекта.

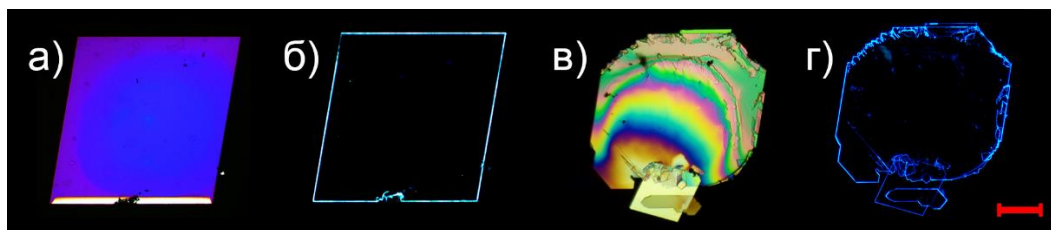


Рисунок 28. Оптические микроизображения для кристаллов FP5, выращенных из раствора (слева) и из пара (справа), в проходящем свете и при облучении 405 нм. Шкала на рисунке соответствует размеру 200мкм.

Далее были исследованы фотолюминесцентные свойства кристаллов FP5, полученных различными методами. На рисунке 29 представлены спектры фотолюминесценции кристаллов 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола, полученных из раствора методом кристаллизации из смеси растворителей, а также кристаллов, полученных с помощью метода физического парового транспорта. Спектры ФЛ для обоих типов кристаллов имеют практически одинаковую форму и максимум фотолюминесценции практически в одной области 491 нм (для кристаллов, полученных методом ФПТ) и 497 нм (для кристаллов, полученных из раствора). Примечательно, что квантовый выход фотолюминесценции кристаллов, полученных существенно более дорогим и чистым методом физического парового транспорта, составил 45%, что ниже, чем для кристаллов, полученных существенно более простым и дешевым методом кристаллизации из раствора – 65%. Причины такого различия связанных с появлением эффекта самодопирования будут разобраны ниже в данной главе.

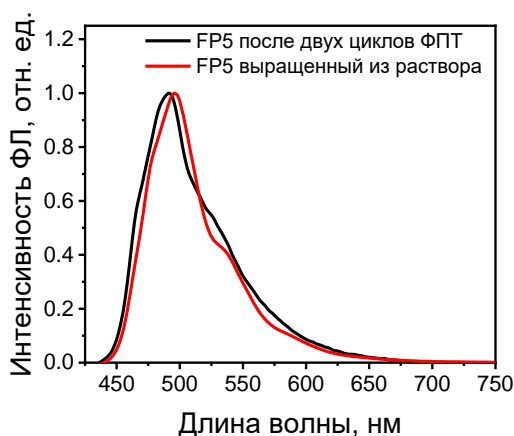


Рисунок 29. Спектры ФЛ кристаллов FP5 полученных методом ФПТ (черный) и растворным методом (красный)

На следующем этапе исследования был оценен эффект перепоглощения (реабсорбции) в кристаллах FP5. Кристалл может поглощать не только возбуждающее излучение монохроматора/лазера, но также может перепоглощать собственные фотоны ФЛ, поскольку в области высоких энергий спектр фотолюминесценции кристалла перекрывается со спектром его поглощения. Наличие сильной реабсорбции можно проследить при сравнении спектров монокристалла и спектров измельчённых (перетертых) кристаллов, а именно, необходимо обратить внимание на дополнительный пик в коротковолновой области ~ 476 нм (Рис. 30). Это можно объяснить тем, что в случае микрокристаллов фотоны проходят меньший оптический путь до выхода из кристалла, соответственно, ниже вероятность и количество актов перепоглощений.

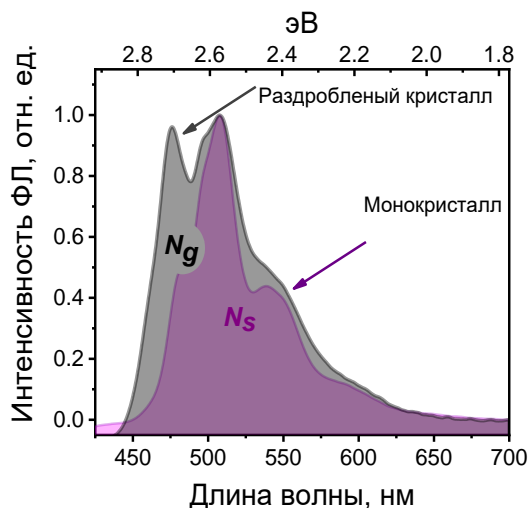


Рисунок 30. Спектры фотолюминесценции монокристалла FP5 (фиолетовый), спектр ФЛ измельченного кристалла FP5 (серый). Данные получены в интегрирующей сфере, длина волны возбуждения 405 нм.

Таким образом, без учета влияния эффекта реабсорбции, полученные нами значения КВ ФЛ, являются оценками снизу в то время, как истинный квантовый выход материала выше. Для оценки влияния реабсорбции на квантовый выход ФЛ необходимо осуществить следующие действия: 1) провести измерения КВ ФЛ монокристалла; 2) измельчить его и записать спектр ФЛ (Рис. 30). Затем полученные спектры нормируются, после чего считаются интегралы под кривыми, и с использованием формулы 9 (экспериментальная часть) оценивается КВ ФЛ с поправкой на реабсорбцию, которые составили, составили 56 и 79% для кристаллов FP5, выращенных из раствора и из пара соответственно, причем, данные значения являются оценкой снизу.

Далее было проведено исследование причин различного квантового выхода для кристаллов, полученных разными методами. Одной из причин различия квантового выхода для кристаллов FP5 из раствора и из пара может служить эффект молекулярного самодопирования, заключающийся в добавлении (встраивании) в кристалл примеси-самодопанта, образующегося в ходе синтеза. Поскольку метод физического парового транспорта предполагает существенно более «чистые» условия роста, можно предположить, что в случае роста из раствора в кристаллы FP5 встраиваются дополнительные примеси (допанты), которые увеличивают квантовый выход материала. Можно полагать, что во время роста из раствора происходит допирование некой молекулой – акцептором возбуждения, которая поглощает излучение от FP5, а затем переизлучает в более низкоэнергетической области, подобно системе «гость-хозяин». Таким образом, для

реализации, например, Фёрстеровского переноса энергии, молекулярный допант, увеличивающий квантовый выход в кристаллах FP5 из раствора, должен иметь спектры поглощения и фотолюминесценции, смещенные в красную область относительно FP5. Для того, чтобы подтвердить присутствие допанта и попытаться установить его структуру были записаны спектры ФЛ разбавленного раствора неочищенного образца FP5 (после однократной вакуумной сублимации) с длиной волны возбуждения, смещенной в красную область относительно максимума поглощения FP5.

На рисунке 31а представлены спектры ФЛ разбавленного раствора FP5 с варьированием длины волны возбуждения. Как видно из представленных данных отличия от спектра ФЛ FP5 незначительны, и видны только при возбуждении на длине волны больше 440нм. Исходя из этих данных, рассуждать о наличии примесей достаточно проблематично. Возможно, это связано с низкой концентрацией допанта в таких растворах, поэтому далее исследовались более концентрированные растворы неочищенного образца FP5 с концентрацией 10^{-3} М. Для надежного поиска допанта в концентрированном растворе неочищенного FP5 были записаны спектры фотолюминесценции с варьированием длины волны возбуждения. На рисунке 31б представлены спектры ФЛ 10^{-3} М раствора FP5 с варьированием длины волны возбуждения. Следует отметить, что при возбуждении на 460 нм спектр совершенно меняет вид, и максимум ФЛ сдвигается на 498 нм. Отсюда можно сделать вывод, что в таком растворе присутствует еще один люминофор, поглощающий и излучающий в более красной области, что подтверждает нашу гипотезу о самодопировании.

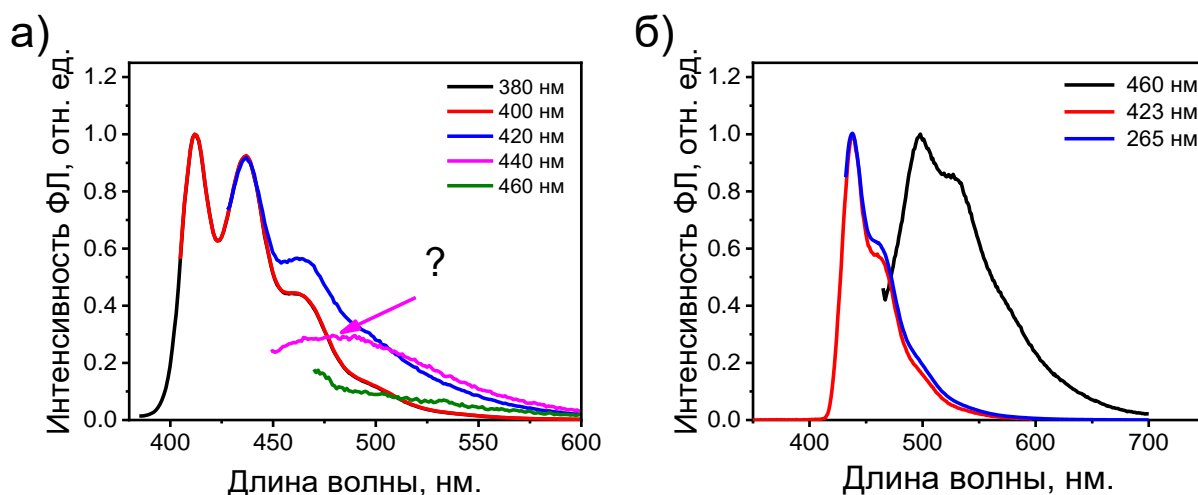


Рисунок 31. Спектры фотолюминесценции 10^{-5} М (а) и 10^{-3} М (б) растворов неочищенного образца FP5 в хлороформе с варьированием длины волны возбуждения.

Поскольку второй люминофор (примесь) излучает в более красной области можно предположить, что длина цепи сопряжения у данного олигомера выше, а значит, он имеет большую массу, что и объясняет его меньшее содержание в кристаллах, выращенных методом физического парового транспорта.

Далее была проведена очистка FP5 от допанта, для этого синтезированный, неочищенный образец FP5 подвергли двукратной сублимации методом физического парового транспорта в токе гелия высокой чистоты. Затем кристаллы разной степени очистки были растворены в хлороформе, после чего были записаны спектры фотолюминесценции (Рис. 32а). Для исследования использовали аналогичные 10^{-3} М растворы. Видно, что кристаллы, которые были подвержены двукратной очистке методом ФПТ, имеют существенно меньшую интенсивность спектра фотолюминесценции допанта (Рис. 32а, синий). Таким образом, очистка методом физического парового транспорта, действительно, позволяет, почти полностью, удалить самодопант с большей молекулярной массой.

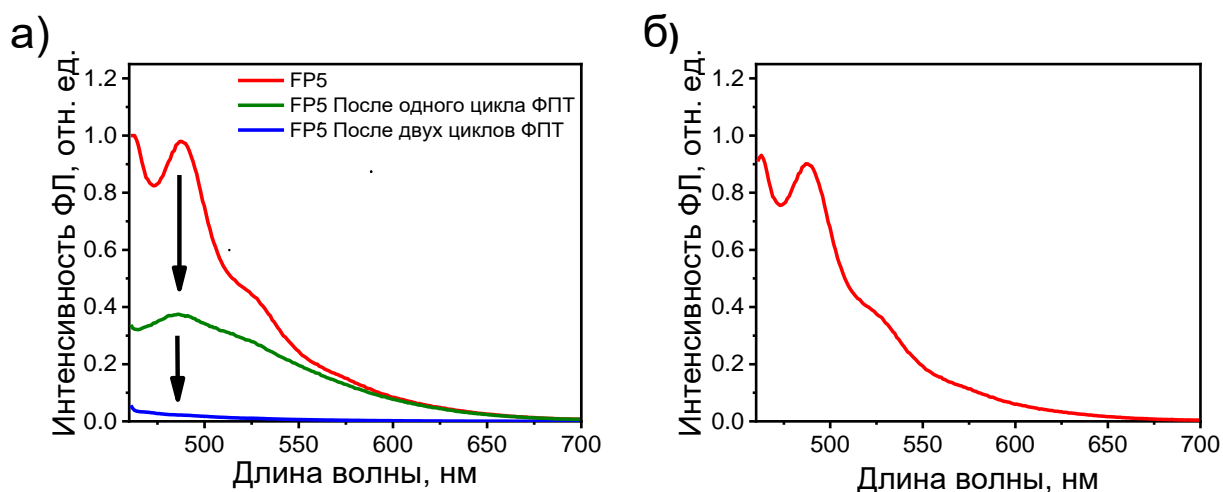


Рисунок 32. а) Спектры фотолюминесценции FP5 различной степени очистки при возбуждении на 456нм, красный – неочищенный образец, зеленый – после однократной очистки методом ФПТ, синий – после двукратной очистки методом ФПТ; б) Область флуоресценции допанта, полученная вычитанием спектров на рисунке а (красного и синего).

Исходя из этих данных, можно получить спектр фотолюминесценции допанта, если вычтешь из спектра неочищенного образца (красный на рисунке 32а), спектр образца, полученного после двукратной очистки (синий). Таким образом, область фотолюминесценции допанта при возбуждении на 456 нм имеет вид, представленный на рисунке 32б. Исходя из чувствительности спектрометра, спектра ФЛ дважды очищенного

образца, а также характеристик допанта (описанных далее) было оценено остаточное содержание допанта в очищенном образце, которое составило $<0.002\%$ (20 ppm) по отношению к FP5.

Однако для того, чтобы более надежно установить структуру допанта необходимо также установить спектр его поглощения. Для этого были записаны спектры поглощения 10^{-5}M растворов кристаллов с различной степенью очистки (Рис. 33а). Следует отметить, что спектры поглощения как самого чистого образца, так и с наибольшим содержанием допанта практически совпадают. Это говорит том, что в неочищенной фракции концентрация допанта значительно ниже, чем концентрация основного компонента – FP5. Основное отличие заключается в росте интенсивности в области ~ 405 нм. Таким образом, можно предположить, что максимум поглощения примеси находится в области 395-405 нм (рисунок 33б).

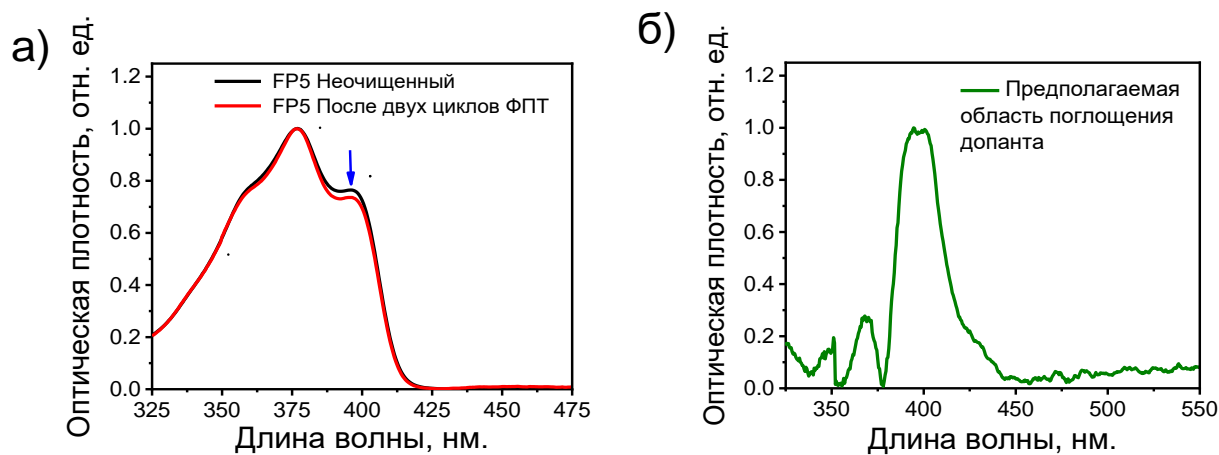


Рисунок 33. а) Спектры поглощения растворов образцов FP5 различной степени очистки, б) Результат вычитания спектра поглощения раствора очищенного FP5 из спектра поглощения раствора неочищенного образца FP5 (на рисунке а).

Таким образом, даже не имея структуры допанта, можно предположить его оптические характеристики, согласно полученным данным, допант имеет максимум поглощения в области $\sim 395\text{-}405$ нм и максимум излучения в районе 500 нм при возбуждении на длине волны 456 нм. Однако, для установления структуры допанта и ее подтверждения необходимо провести анализ схемы синтеза 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола и, по возможности, получить допант в чистом виде.

3.2 Анализ схемы синтеза фуран-фениленового соолигомера 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола

Для того чтобы определить структуру допанта была проанализирована схема синтеза 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола, в частности, последняя стадия – палладий катализируемая реакция кросс-сочетания Сузуки (Рис. 34). Реакция Сузуки протекает через несколько стадий, в результате которых образуются металлоорганические комплексы палладия. В частности, на стадии переметаллирования образуются палладиевые комплексы, имеющие как фенильный лиганд, так и фурильный. Принимая во внимание, что некоторые стадии каталитического цикла могут быть обратимыми в ходе этого процесса может происходить обмен лигандами, в результате чего, будут образовываться побочные продукты – фенилбромид и производные фурилборной кислоты (Рис. 34)[143]. Таким образом, данные продукты реакции могут в дальнейшем вступать в каталитический цикл и в результате реакции с соединениями, имеющимися в реакционной смеси в избытке, будет образовываться побочный продукт с более длинной цепью сопряжения – 5,5'-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)-2,2'-бифуран (FP8, Рис. 34). Поскольку борные кислоты в реакции Сузуки обычно берутся в избытке, можно также предполагать образование некоторых промежуточных бромидов, которые, однако, не могут выступать в качестве допантов ввиду меньшей длины цепи сопряжения и эффекта тушения ФЛ за счет атома брома. Таким образом, исходя из анализа каталитической реакции Сузуки получения FP5 в качестве самодопанта может выступать фуран-фениленовый соолигомер FP8. Следует отметить, что молекулярный ион с подходящей молекулярной массой, также был найден с помощью масс-спектропии неочищенного образца FP5.

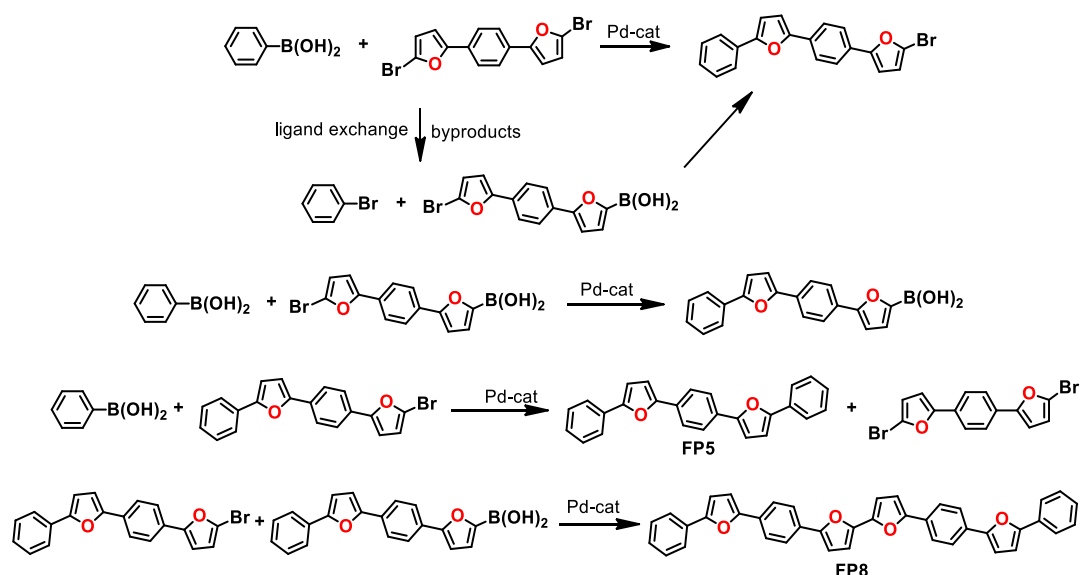


Рисунок 34. Предполагаемая схема образования побочного продукта 5,5'-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)-2,2'-бифурана (FP8), в ходе реакции кросс-сочетания Сузуки используемой для синтеза 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола.

Для того, чтобы более надежно подтвердить структуру допанта, а также установить его концентрацию и характеристики, данное соединения было синтезировано и охарактеризовано (включая метод рентгеновской дифракции) в группе органических материалов для электроники НИОХ СО РАН. Очистка FP8 проводилась с помощью метода физического парового транспорта, в результате были получены пластинчатые монокристаллы. На рисунке 35 представлены оптические микроизображения кристаллов FP8, полученных методом ФПТ. Кристаллы имеют зеленое свечение, т. к. спектр поглощения и излучения данного соединения сдвигается в более длинноволновую область по сравнению с FP5.

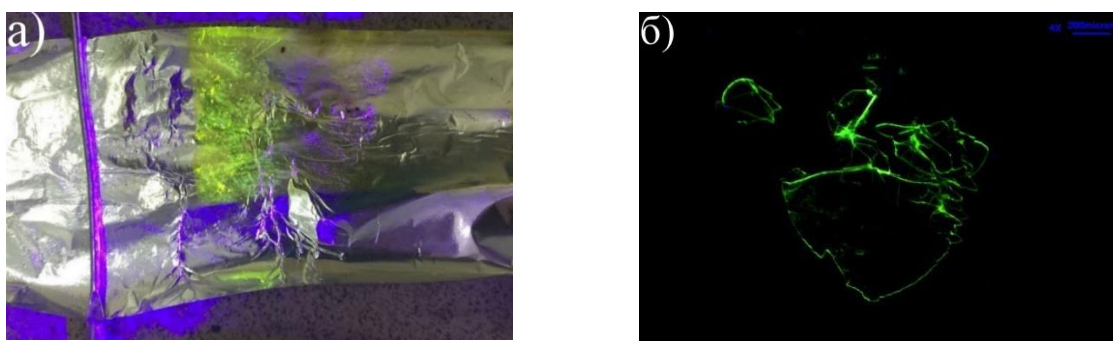


Рисунок 35. Оптические микроизображения кристаллов FP8, выращенных методом физического парового транспорта.

Далее были исследованы оптические свойства допанта в растворе. На рисунке 36а представлены спектры поглощения и ФЛ 10^{-6} М раствора FP8. Как видно из представленных данных, FP8, действительно, имеет максимум поглощения на ~ 405 нм. Также был записан спектр фотолюминесценции допанта при возбуждении на 456 нм (Рис. 36б – синий), который полностью совпадает со спектром второго люминофора (примеси), полученного вычитанием спектров ФЛ FP5 (Рис. 36б). Таким образом, совокупность полученных данных позволяет сделать окончательный вывод, о том, что в образцах FP5 присутствует допант FP8.

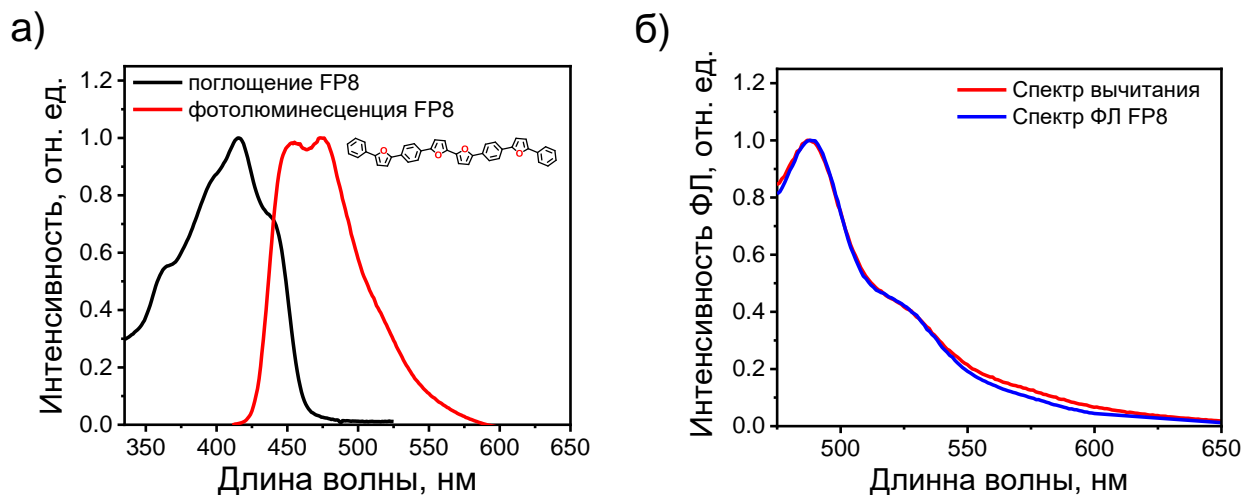


Рисунок 36. а) Спектры поглощения (черный) и фотолюминесценции (красный) 10^{-6} М раствора допанта FP8 в ТГФ, б) Спектр, полученный вычитанием спектра ФЛ концентрированного раствора очищенного и неочищенного FP5 (красный) и спектр ФЛ FP8 в растворе СНС13 при возбуждении на 456нм (синий).

С помощью относительного метода был измерен квантовый выход фотолюминесценции FP8 в растворе ТГФ, который составил 96%, что является хорошей предпосылкой для использования данного соолигомера в качестве допанта для усиления люминесценции материала. Кроме того, был рассчитан коэффициент экстинкции допанта FP8, который составил $\sim 3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

С использованием комбинации методов УФ- и флуоресцентной спектроскопии, данных, представленных на рисунке 36б, а также зная все характеристики допанта, была оценена концентрация допанта в исследуемых образцах. Для определения концентрации FP8, была построена зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции FP8, измеренной в тех же условиях, что и растворы неочищенного и однократно очищенного образца FP5. Исходя из этих данных, а также известного коэффициента экстинкции допанта было вычислено поглощение исследуемых растворов и, соответственно концентрация

допанта в исследуемых образцах, которая составила (по отношению к FP5): 0.18 моль. % для неочищенного образца, 0.02 моль. % для очищенного образца и, как уже было упомянуто выше, оценка сверху <0.002 моль. % для двукратно очищенного образца.

Следует отметить, что вышеприведенные вычисления справедливы только в том случае, если интенсивность ФЛ FP8 в растворе в присутствии FP5 и в отсутствие одинакова, иными словами – не происходит тушение фотолюминесценции FP8 молекулами FP5. Для проверки данного вопроса были записаны спектры ФЛ допанта, как в отсутствие FP5, так и при добавлении в этот же раствор FP5 в концентрации 0,5 г/л. На рисунке 37, представлен спектр фотолюминесценции FP8 с концентрацией $6,5 \cdot 10^{-7}$ М (черный) до и после добавления в данный раствор FP5 10^{-3} М (красный). Видно, что добавление FP5 существенно не изменяет интенсивность фотолюминесценции допанта, что позволяет использовать данный метод для оценки концентрации FP8 в различных образцах FP5.

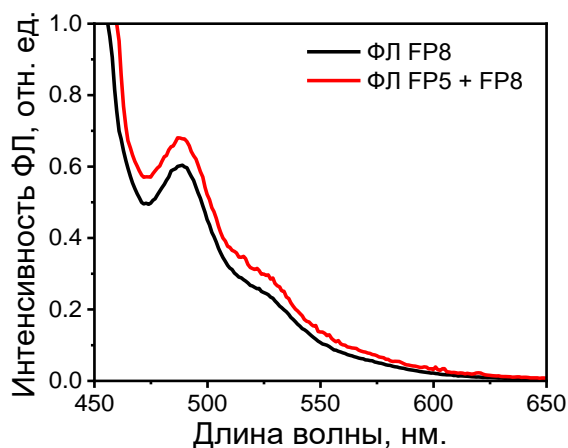


Рисунок 37. Спектры фотолюминесценции FP8 в хлороформе в отсутствие (черный) и в присутствии FP5 (10^{-3} М), при возбуждении на 456 нм.

Таким образом, зная структуру и учитывая высокий квантовый выход фотолюминесценции 5,5'-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)-2,2'-бифурана (93%) в растворе, можно предположить, что намеренное и контролируемое добавление FP8 и выращивание кристаллов из данного раствора может привести к улучшению люминесцентных свойств кристаллов FP5.

3.3 Исследование влияние допирования на свойства кристаллов 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола

Поскольку допант FP8 может улучшать флуоресцентные свойства кристаллов 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола на следующем этапе исследования были изучены кристаллы, полученные методом внешнего допирования с добавлением FP8 в раствор для кристаллизации (приготовленный из очищенного образца FP5). Одним из ключевых вопросов является вопрос об оптимальной концентрации допанта для достижения максимального квантового выхода фотолюминесценции. Для ответа на данный вопрос была выращена серия монокристаллов FP5 из раствора с добавлением в маточный раствор FP8 в концентрациях 0-0.24 моль. % по отношению к FP5. В данном случае верхний предел концентрации допанта, которую можно внести, определяется растворимостью допанта.

Прежде чем перейти к обсуждению фотолюминесценции полученных монокристаллов (следующий раздел), необходимо обсудить два важных вопроса. Ключевым остается вопрос о том, сколько допанта, в действительности, входит/встраивается в кристалл FP5 (сокристаллизуется) и как данное содержание соотносится с количеством добавленного FP8 (в маточный раствор). Для ответа на этот вопрос использовалась методика определения малых количеств допанта FP8 в образцах FP5, описанная выше. Выращенные монокристаллы с мольной концентрацией допанта 0.1% и 0.24% растворялись в хлороформе, после чего были измерены спектры фотолюминесценции данных растворов, и, с использованием коэффициента экстинкции FP8 было оценено содержание FP8 в данных образцах, которое составило 0.1 и 0.22%, соответственно. Таким образом, было показано, что концентрация FP8 в монокристаллах FP5 соответствует количеству добавленного в маточный раствор допанта. Более того, факт, что сокристаллизация FP8 и FP5 является контролируемой было также подтверждено фототепловым методом в лаборатории органической электроники физического факультета МГУ, результаты представлены в работе [29]. Таким образом, установлено, что концентрация FP8 в кристаллах FP5 при намеренном и контролируемом допировании эквивалентно соответствует количеству FP8, добавленному в маточный раствор для кристаллизации.

Вторым важным вопросом выступает возможное влияние допанта на структуру кристаллов FP5. Полученные допированные монокристаллы были исследованы методами рентгеноструктурного и термического анализа. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что параметры элементарной ячейки для монокристаллов FP5 – очищенного образца, и образца с содержанием допанта в концентрации 0.1% – идентичные. Более того,

данные параметры соответствуют параметрам ячейки, опубликованным ранее в работе [16]. На рисунке 38а представлены данные дифференциальной сканирующей калориметрии для очищенного и 0.1% - допированного образцов FP5. Как видно из представленных данных при добавлении FP8 и его сокристаллизации с FP5 не наблюдается образование новых фаз, и все образцы, как очищенный, так и с добавлением FP8 имеют одну и ту же структуру, и фазовый состав. На рисунке 38б и 38в, также представлены данные термического анализа для соединений FP8 и FP5, соответственно. Вследствие большей молекулярной массы соолигомер FP8, действительно, имеет существенно большую термостабильность, а также при его возгонке возможно осмоление с образованием высокомолекулярных продуктов. Кроме того, температура возгонки для соединений FP5 и FP8 существенно отличается, что и позволяет нам разделить их методом физического парового транспорта.

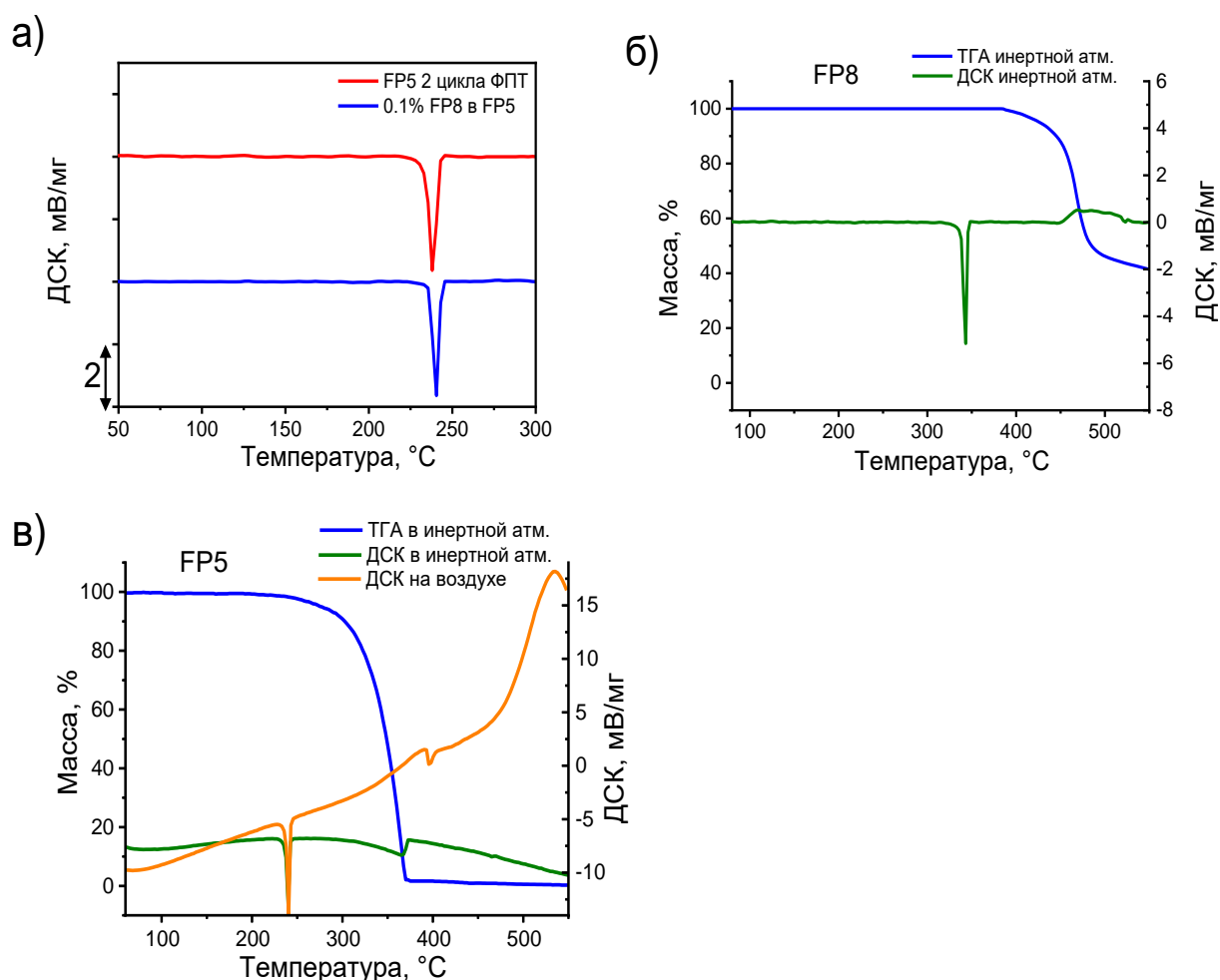


Рисунок 38. а). Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для очищенного и 0.1% допированного образцов FP5. б) Кривые термогравиметрии (ТГА) и ДСК для FP8. в) ТГА и ДСК для FP5.

По данным фотолюминесцентной спектроскопии (См. ниже) при контролируемом допировании кристаллов FP5 соолигомером FP8 происходит его встраивание (сокристаллизация) в кристаллы FP5. Распределение и состояние допанта в кристаллах FP5 представляется важным и интересным вопросом, однако установить его экспериментально с помощью доступных физико-химических методов не представляется возможным. Исходя из кристаллической структуры FP5, (низкой) используемой концентрации FP8, а также предположения о том, что молекула FP8 замещает две молекулы FP5 (согласуется с данными моделирования методом молекулярной механики, в работе [29] было предположено, что молекула FP8 замещает две молекулы FP5, принадлежащих к разным слоям в кристалле. Исходя из данных предположений, а также из положения, что допант в кристалле не образует агрегатов было оценено среднее расстояние между молекулами FP8 в исследуемых образцах.

Для оценки среднего расстояния между молекулами FP8 была использована модель бислоя, и были приняты некоторые допущения, в частности то, что молекулы FP8 равномерно распределены по двум слоям, и одна молекула FP8 замещает две молекулы FP5 в соседних слоях. Кристаллическая ячейка FP5 имеет следующие параметры: $a=20.4\text{\AA}$, $b=7.3\text{\AA}$, $c=6.2\text{\AA}$, также структура принадлежит к моноклинной сингонии. Исходя из того, что в элементарной ячейке FP5 расположены две молекулы, оценка среднего расстояния между молекулами FP8 (в плоскости переноса излучения и главной грани кристалла – плоскости bc) будет рассчитываться по следующей формуле:

$$L = \sqrt{\frac{b*c}{4*x}} \quad (11)$$

Где b и c – параметры ячейки;

x – содержание FP8 в относительных единицах;

L – среднее расстояние между молекулами FP8.

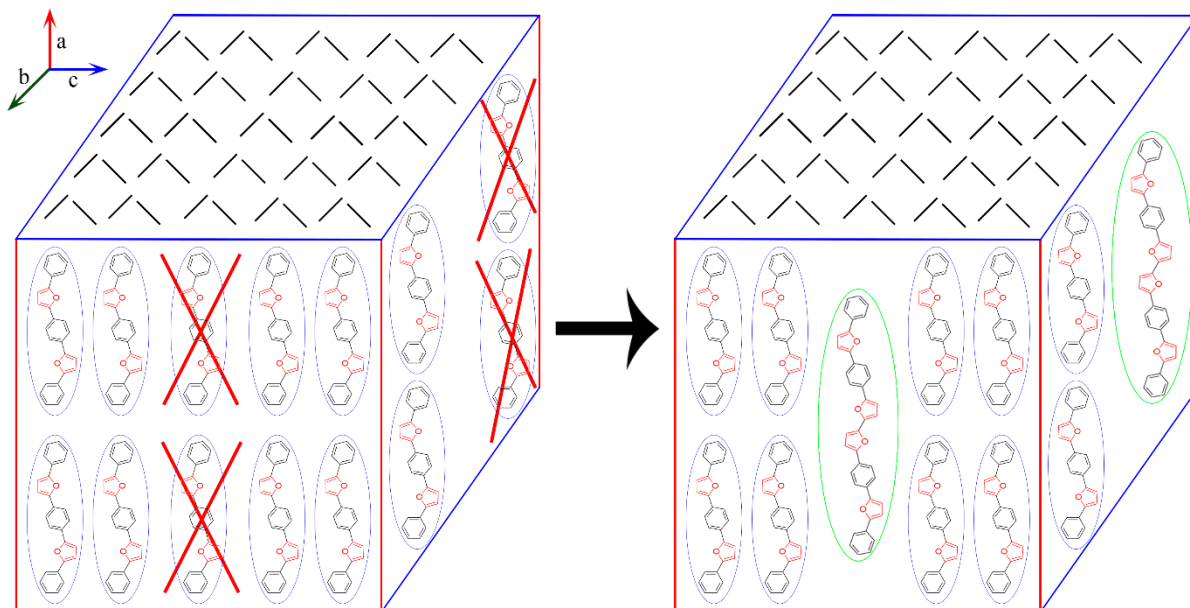


Рисунок 39. Предполагаемое расположение FP8 в кристалле FP5.

Таким образом, с использованием концентрации допанта можно оценить среднее расстояние между молекулами FP8, данные представлены на рисунке 40.

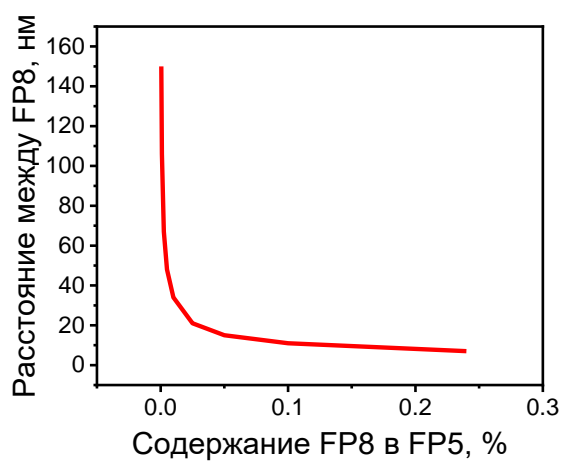


Рисунок 40. Оценочное среднее расстояние между молекулами FP8 в зависимости от содержания.

3.4 Исследование фотолюминесцентных свойств допированных кристаллов

На рисунке 41 представлен спектр фотолюминесценции кристалла FP5, выращенного из раствора без добавления допанта. Измерения проводились с помощью метода интегрирующей сферы при возбуждении на 405 нм. Спектры имеют максимум на 495 нм, что согласуется с данными полученным ранее[16]. Среднее значение квантового выхода фотолюминесценции кристаллов FP5, полученных из очищенного ФПТ образца составляет $45\pm 3\%$ (Рис. 41).

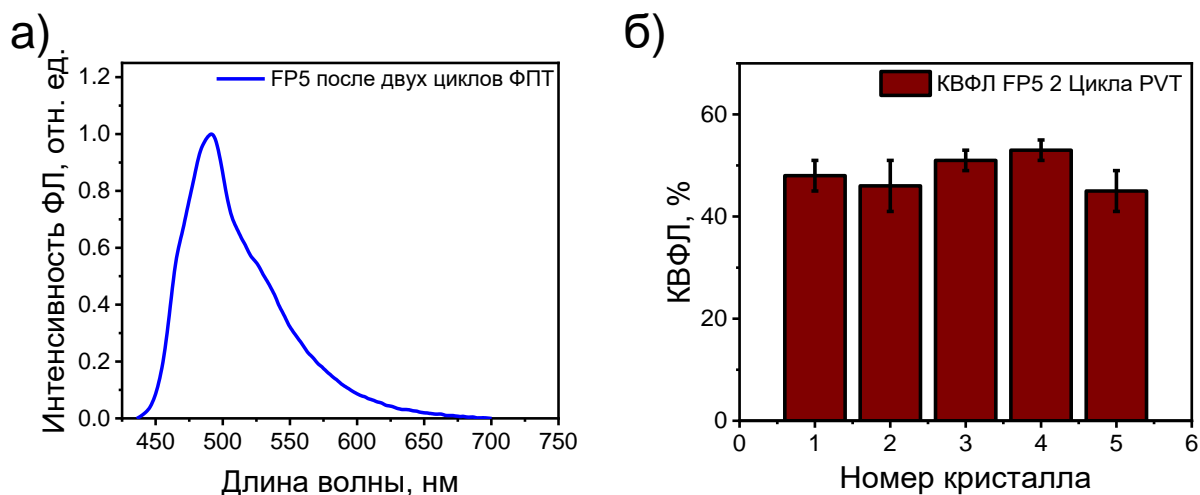


Рисунок 41. а) Спектр и б) квантовые выходы фотолюминесценции кристаллов FP5, выращенных из очищенного образца. Длина волны возбуждения – 405 нм.

Далее были исследованы кристаллы FP5, выращенные из раствора с различным содержанием допанта FP8 (контролируемое допирование) в диапазоне 0.005 моль. % – 0.240 моль. %. Для каждого типа кристалла было измерено 3–5 образцов, все образцы продемонстрировали воспроизводимые ФЛ свойства. Далее, для каждого типа образцов были рассчитаны средние значения квантового выхода фотолюминесценции, и среднеквадратичная погрешность измерений.

Для сравнения на рисунке 42 представлены спектры фотолюминесценции допированных кристаллов с различным содержанием допанта. Можно отметить, что при увеличении концентрации допанта, за счет переноса энергии, происходит сдвиг спектра фотолюминесценции в красную область. Более того, площадь характерного пика допанта на 540 нм увеличивается, однако прямой корреляции с концентрацией допанта не наблюдается (поскольку вклад в спектр вносят также другие эффекты, например, реабсорбция).

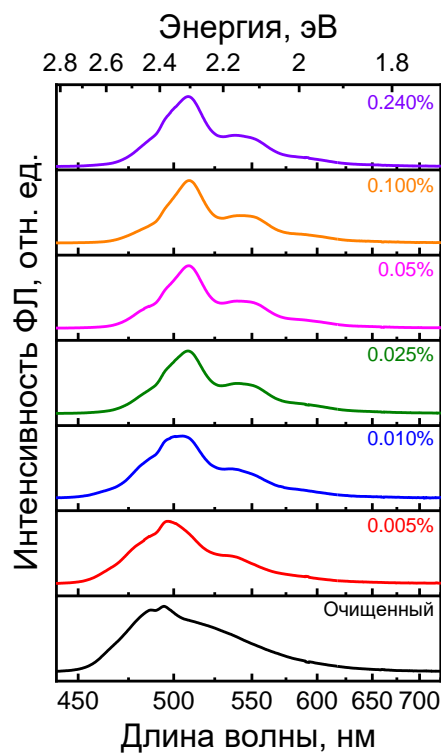


Рисунок 42. Спектры фотолюминесценции кристаллов FP5 в зависимости от содержания FP8. Измерения проводились в интегрирующей сфере, длина волны возбуждения 405 нм.

На рисунке 43 представлена зависимость абсолютного квантового выхода фотолюминесценции кристаллов FP5 в зависимости от содержания FP8. Установлено, что зависимость имеет стационарный вид в пределах погрешности, и максимальный квантовый выход фотолюминесценции составляет $75 \pm 3\%$ (Рис. 43) для образца с содержанием FP8 0.025 моль. %. Далее, с использованием формулы 9 и спектров измельченных кристаллов была сделана оценка внутренних квантовых выходов фотолюминесценции допированных кристаллов с учетом реабсорбции. Результаты представлены на рисунке 43. Показано, что в результате учета эффекта реабсорбции истинные значения КВФЛ допированных кристаллов еще выше и достигают максимума $\sim 85\%$ уже при добавлении 0.025 моль. % допанга.

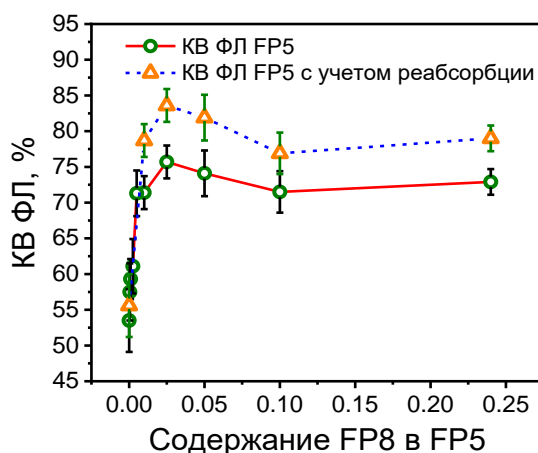


Рисунок 43. Квантовые выходы фотолюминесценции кристаллов FP5, допированных FP8 с (синий пунктир) и без (красный) поправки на реабсорбцию.

3.5 Влияние допирования на транспорт зарядов

Для понимания влияния допирования на перенос зарядов в исследуемых материалах необходимо оценить уровни энергии граничных орбиталей для исследуемых соолигомеров. Для оценки данных значений использовалась комбинация методов циклической вольтамперометрии (ЦВА) и оптической спектроскопии, а также данные квантовохимических расчетов, данные получены в работе [29]. Уровни ВЗМО для исследуемых соолигомеров оцениваются, как -5.39 эВ для FP5 и -5.35 эВ для FP8. Энергии НСМО и оптический зазор для исследуемых соединений были оценены исходя из точки пересечения спектров оптического поглощения и фотолюминесценции (Таблица 1). Таким образом, установлено, что допант FP8 имеет большую/меньшую энергию ВЗМО/НСМО, и меньший оптический зазор. Это объясняется более протяженной цепью сопряжения у FP8 по сравнению с FP5. Полученные данные также хорошо коррелируют с данными квантовохимических расчетов исследуемых соединений [29] (Таблица 1). Таким образом, можно отметить, что допант FP8 имеет более узкую оптическую щель. Кроме того, разница энергий между ВЗМО исходного соединения и ВЗМО допанта составляет 0.04 эВ согласно экспериментальным данным, или 0.22 эВ согласно расчетам. А между НСМО исходного соединения и НСМО допанта – 0.25 эВ и 0.18 эВ, соответственно. Таким образом, можно предположить, что, встраиваясь в структуру FP5, молекулы FP8 могут образовывать ловушки для зарядов (потенциальные ямы), которые могли бы ухудшать транспорт зарядов.

Таблица 1. Энергии граничных молекулярных орбиталей FP5 и FP8, с соответствующими энергетическими зазорами.

	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	$E_{\text{НСМО}}$, эВ	E_g , эВ
FP5	-5,39 ^а /-5,08 ^б	-2,30 ^а /-1,82 ^б	3,09 ^а /3,26 ^б
FP8	-5,35 ^а /-4,86 ^б	-2,55 ^а /-2,00 ^б	2,83 ^а /2,86 ^б
Энергетический барьер между FP8 и FP5	0,04 ^а /0,22 ^б	0,25 ^а /0,18 ^б	0,26 ^а /0,4 ^б

^аЭкспериментальные данные: ВЗМО (оценка из ЦВА) и НСМО (рассчитанной по формуле $E_{\text{НСМО}} = E_{\text{ВЗМО}} + E_g$, где E_g оптический зазор полученный из точки пересечения спектров поглощения и фотолюминесценции;

^бКвантово химические расчеты были получены при использовании пакета программ ORCA 4.0.1. Геометрия основного состояния нейтральных, анионных и катионных форм исследуемых соединений была полностью оптимизирована с использованием гибридного функционала B3LYP в сочетании с базисом 6-311 ++ G **.

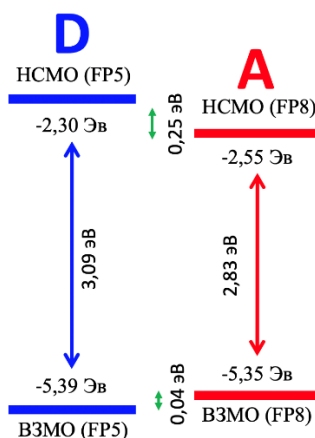


Рисунок 44. Оценка энергий граничных орбиталей для FP5 и FP8 согласно экспериментальным данным [29].

Для исследования влияния допирования на транспорт зарядов были изготовлены и исследованы органические полевые транзисторы (ОПТ) в геометрии с верхним затвором и верхними электродами. В качестве активного слоя использовались кристаллы, выращенные из раствора при добавлении допанта с содержанием <0.002 моль. % (очищенный образец), 0.05 и 0.1 моль. %. На рисунке 45 представлены оптические микроизображения кристалла, выращенного из раствора с добавлением FP8 с содержанием 0.1 моль. %. Следует отметить, что кристаллы не имеют видимых дефектов и трещин, которые могли бы каким-то образом повлиять на транспорт зарядов. Все устройства продемонстрировали полупроводниковые свойства p-типа. Для исследования подвижности зарядов использовался режим насыщения.

На рисунке 46а представлены выходные и передаточные вольтамперные характеристики ОПТ на основе кристалла FP5, выращенного из очищенного материала. Подвижность зарядов для данного устройства составила $0.12 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. На рисунке 46б представлены характеристики ОПТ на основе 0.1%-допированного кристалла FP5. Видно, что подвижность зарядов у данного устройства ниже, и составляет $\sim 0.05 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Кроме того, пороговое напряжение для ОПТ на основе допированного кристалла также увеличивается (-12В для допированного против -7В для недопированного). Таким образом, выявлено, что при допировании происходит ухудшение полупроводниковых свойств.

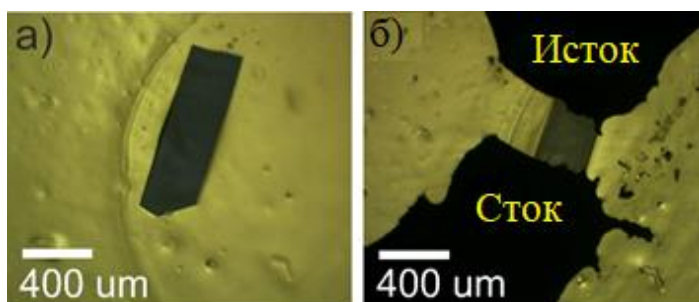


Рисунок 45. Оптические микроизображения кристалла с концентрацией допанта 0.1 моль. % до (а) и после (б) нанесения графитовых электродов стока (drain) и истока (source).

Была изготовлена серия из 5-8 устройств для каждой концентрации допанта, и показаны воспроизводимые характеристики. Средняя дырочная подвижность падает примерно в два раза с увеличением концентрации допанта до 0.1 моль. % (Рис. 47в). Это связано с возникновением глубоких и мелких ловушек, которые влияют на пороговое напряжение и на подвижность зарядов[144]. Однако, влияние допанта на подвижность зарядов вполне умеренное, в частности, можно сделать вывод, что допирование кристаллов до 0.05 моль. % (достаточное для достижения максимального квантового выхода ФЛ), не оказывает существенного влияния на производительность ОПТ, и устройства на основе допированных кристаллов имеют характеристики на уровне устройств без допанта.

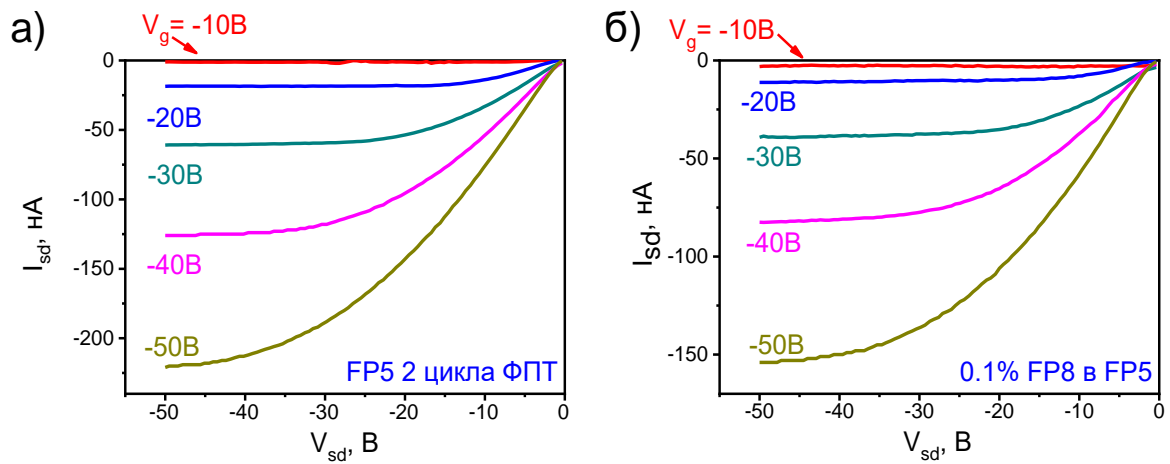


Рисунок 46. Выходные вольтамперные характеристики ОПТ на основе чистого (а) и 0.1%-допированного (б) кристаллов FP5.

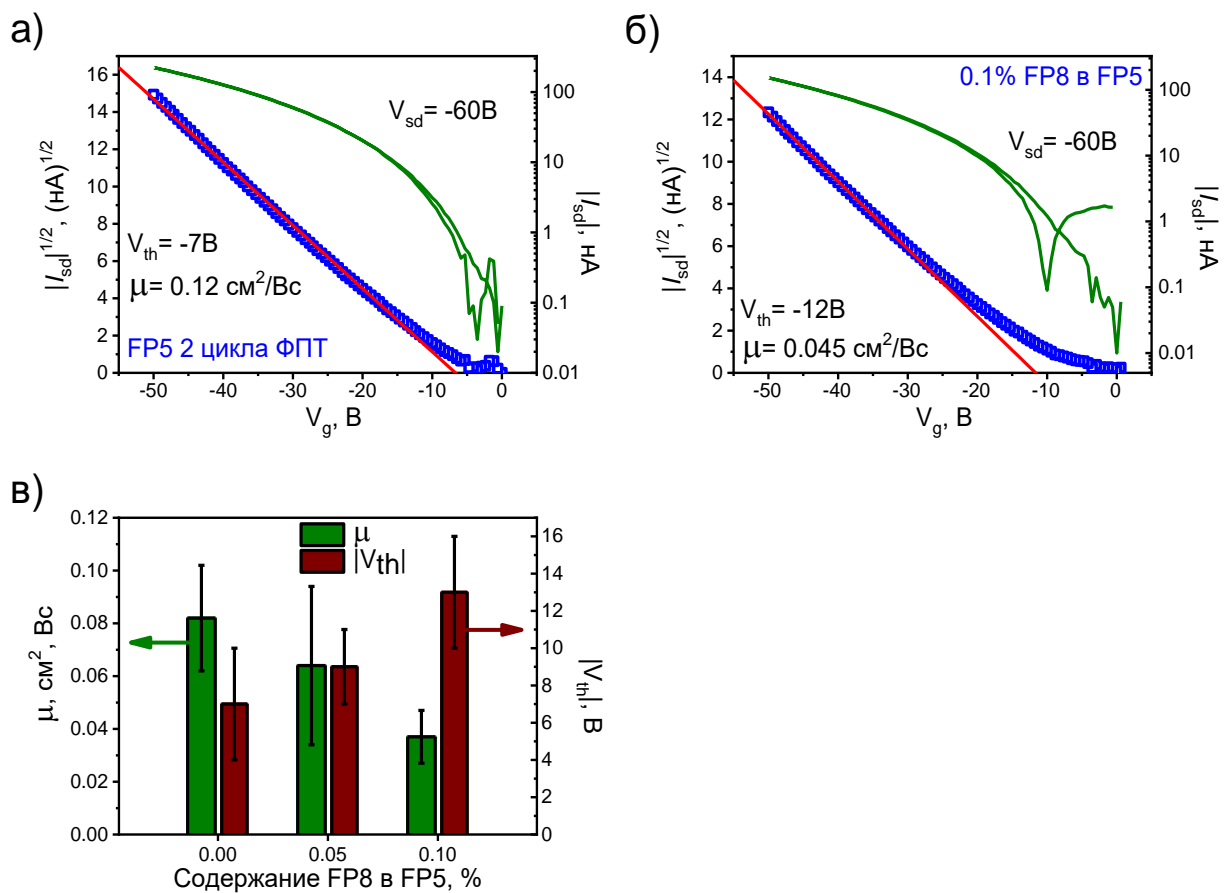


Рисунок 47. Передаточные вольтамперные характеристики ОПТ на основе очищенного (а) и 0.1%-допированного (б) кристаллов FP5; (в) средняя подвижность зарядов μ (зеленые столбцы) и модуль порогового напряжения (красные столбцы) для серии ОПТ; V_{sd} , V_g и V_{th} – напряжение на стоке, затворе и пороговое напряжение, соответственно.

Таблица 2. Параметры прототипов ОПТ на основе органических монокристаллов FP5. W, L – ширина и длина канала, V_{th} – пороговое напряжение.

Концентрация допанта, %	Номер образца №	W, мм	L, мм	W/L	$\mu_{зар}$, см ² /Вс	V_{th} , В
Очищенный образец	1	2.13	0.82	2.60	0.067	-5
	2	1.69	0.69	2.45	0.073	-12
	3	1.30	0.60	2.16	0.103	-5
	4	0.78	0.60	1.30	0.066	-10
	5	1.48	0.70	2.11	0.050	-9
	6	0.61	0.53	1.15	0.122	-6
	7	1.11	0.53	2.10	0.106	-7
	8	0.61	0.46	1.32	0.090	-3
	9	0.65	0.51	1.27	0.062	-3
среднее:					0.082 ± 0.02	-7±3
0.05	10	0.52	0.37	1.40	0.030	-6
	11	0.35	0.47	0.74	0.037	-11
	12	0.62	0.37	1.67	0.020	-10
	13	1.05	1.09	0.96	0.086	-11
	14	0.73	0.51	1.43	0.096	-5
	15	0.40	0.44	0.91	0.077	-8
	16	0.82	0.55	1.49	0.087	-8
	17	0.57	0.53	1.07	0.082	-10
среднее:					0.065 ± 0.03	-9±2
0.1	18	0.31	0.34	0.91	0.026	-17
	19	0.61	0.45	1.35	0.027	-9
	20	0.86	0.43	2.00	0.052	-12
	21	1.22	0.50	2.44	0.035	-13
	22	0.50	0.72	0.69	0.048	-13
среднее:					0.038 ± 0.01	-13±3

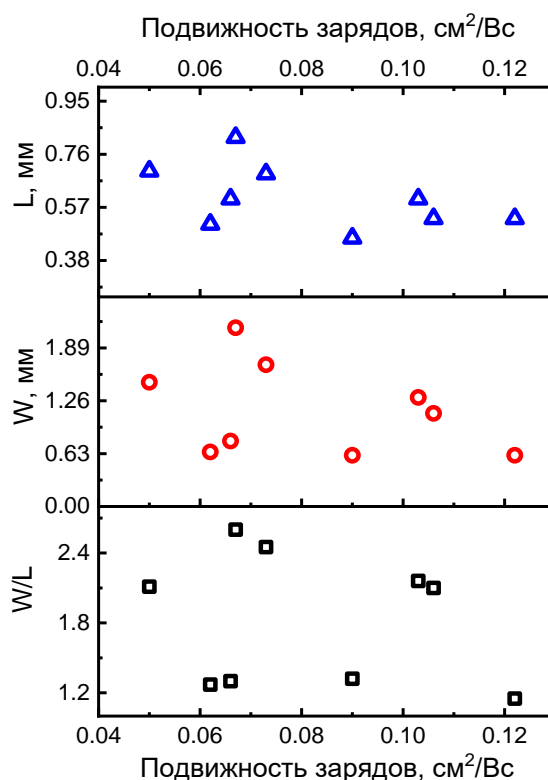


Рисунок 48. Зависимость подвижности зарядов от отношения ширины к длине канала (квадрат), ширины канала (круг), длины канала (треугольник).

На рисунке 48 представлены данные по подвижности зарядов для допированных образцов в зависимости от геометрических параметров устройств, установлено, что какой-либо зависимости производительности транзисторов от длины и ширины канала не наблюдается.

Заключение к главе 3

В данной части работы выявлен эффект молекулярного допирования в кристаллах фуран-фениленового соолигомера; детально исследованы его природа и влияние на оптоэлектронные свойства получаемых материалов. Исходя из представленных данных было установлено, что содержание допанта в полученных кристаллах соответствует концентрации FP8 содержащегося в растворе кристаллизации. Также было показано, что введение допанта не приводит к искажению структуры с точки зрения рентгеноструктурного и фазового анализа. Найдено, что наиболее эффективная фотолюминесценция достигается уже при введении 0.025 моль. %, что не сильно влияет на полупроводниковые свойства, однако с увеличением концентрации примеси пороговые напряжения возрастают, в то время как подвижности зарядов уменьшаются. В результате можно сделать вывод, что допирование является очень ценным инструментом для

настройки оптоэлектронных свойств органических светоизлучающих полупроводников и при использовании оптимальной концентрации допанта, при условии достаточной длины диффузии экситонов в материале, возможно достичь баланса между яркой люминесценцией и высокой подвижностью зарядов.

4. СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ЭФФЕКТА САМОДОПИРОВАНИЯ НА ПРИМЕРЕ 1,2-БИС(5-(4-ОКТИЛФЕНИЛ)ТИОФЕН-2-ИЛ)ЭТЕНА

4.1 Дизайн 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена

На основе данных, полученных в предыдущей главе, можно сделать вывод, что эффект самодопирования является одним из «удобных» способов контролирования люминесцентных свойств светоизлучающих органических полупроводников. Действительно, для реализации данного эффекта не требуется проводить трудоемкого синтеза и очистки допанта – допированные образцы можно получать путем смешивания фракций с различной степенью очистки, например, такие материалы можно получить путем ступенчатой сублимации в вакууме или в инертной атмосфере, как показано для FP5. Такое явление самодопирования, по всей видимости, является достаточно распространенным для линейных олигомеров, получаемых в результате реакций кросс-сочетания. Например, самодопирование было также обнаружено для тиофен-фениленовых соолигомеров[26], олигофениленвиниленов[18], а также ряда фтор-содержащих фуран-фениленовых соолигомеров, полученных в НИОХ СО РАН[145]. Однако для некоторых материалов невозможно применить такие «специфические» методы очистки, например, как сублимация или хроматография, поскольку они могут быть не стабильны в условиях вакуума/нагрева/хлорсодержащих растворителей. Например, линейные сопряжённые молекулы с длинными алкильными заместителями могут деградировать при нагревании, при этом может происходить разрушение алифатических фрагментов[146]. В таком случае подход ступенчатой очистки методом физического парового транспорта неприменим.

Для того, чтобы решить данную проблему в данной главе диссертационной работы был предложен синтетический подход для реализации самодопирования, он был реализован на примере дизайна и изучения арилен-виниленового соолигомера. Поскольку самодопирование возникает в случае использования реакций кросс-сочетания, необходимо, чтобы материал можно было получить и с помощью более чистого метода. В качестве такого метода было предложено использовать реакцию МакМёрри (McMurry). Для реализации данного подхода был проведен дизайн соединения с центральным виниленовым фрагментом – 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена (C8-ВРТЕ). Данное соединение было получено в лаборатории органической электроники НИОХ СО РАН двумя разными подходами – (i) с помощью реакции МакМёрри в качестве последней стадии синтеза (Рис.

49), а также (ii) с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки на последней стадии, которая уже была упомянута ранее в главе 3.

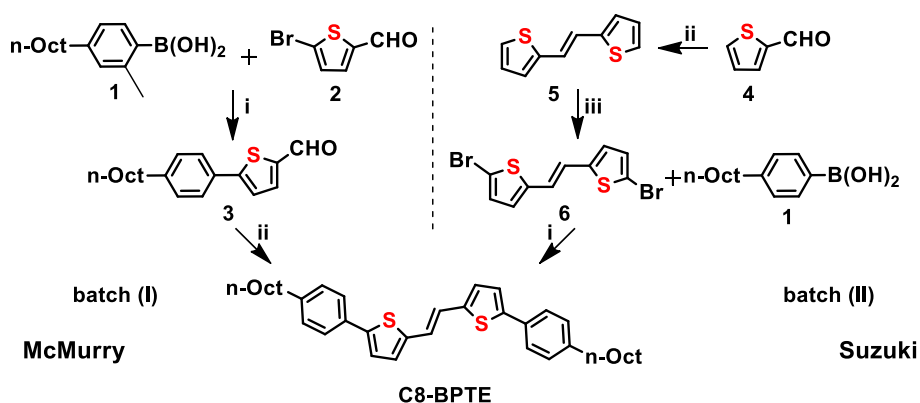


Рисунок 49. Два пути синтеза 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена (С8-ВРТЕ), с использованием реакции Мак-Мерри и реакции кросс-сочетания Сузуки на последней стадии. Условия и реагенты: i) Pd(PPh₃)₄ (10% моль), толуол, MeOH, Na₂CO₃(водный), 80 °С, 48 ч; ii) TiCl₄, THF, Zn(порошок), -20...-30 °С; кипячение, 5 ч; iii) NBS, ДМФА, 2 ч.

Как уже обсуждалось ранее в главе 3, при использовании реакции Сузуки, может образовываться небольшое количество соединения с более длинной цепью сопряжения на стадии обмена лигандами (Рис. 34). Если проанализировать схему получения С8-ВРТЕ, то, в данном случае, аналогично FP5 может образоваться допант с большей длиной цепи сопряжения 2,5-бис(4-((2,7-диоктил-9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен (С8-ВРТЕТ), механизм образования данного соединения-допанта представлен на рисунке 50. Молекулярный ион с подходящей молекулярной массой был найден в масс-спектре высокого разрешения для образца С8-ВРТЕ-II, также с помощью методов квантовохимических расчетов было подтверждено, что С8-ВРТЕТ обладает меньшей шириной запрещенной зоны, данные представлены в работе [28]. Однако, следует отметить, что на самом деле, для реализации процесса самодопирования совсем не обязательно знать структуру самодопанта и его концентрацию, а материалы с необходимыми оптическими свойствами можно получить путем смешивания «высоко-допированных» (обозначенных далее, как II) и «низко-допированных» (обозначенных далее, как I) образцов.

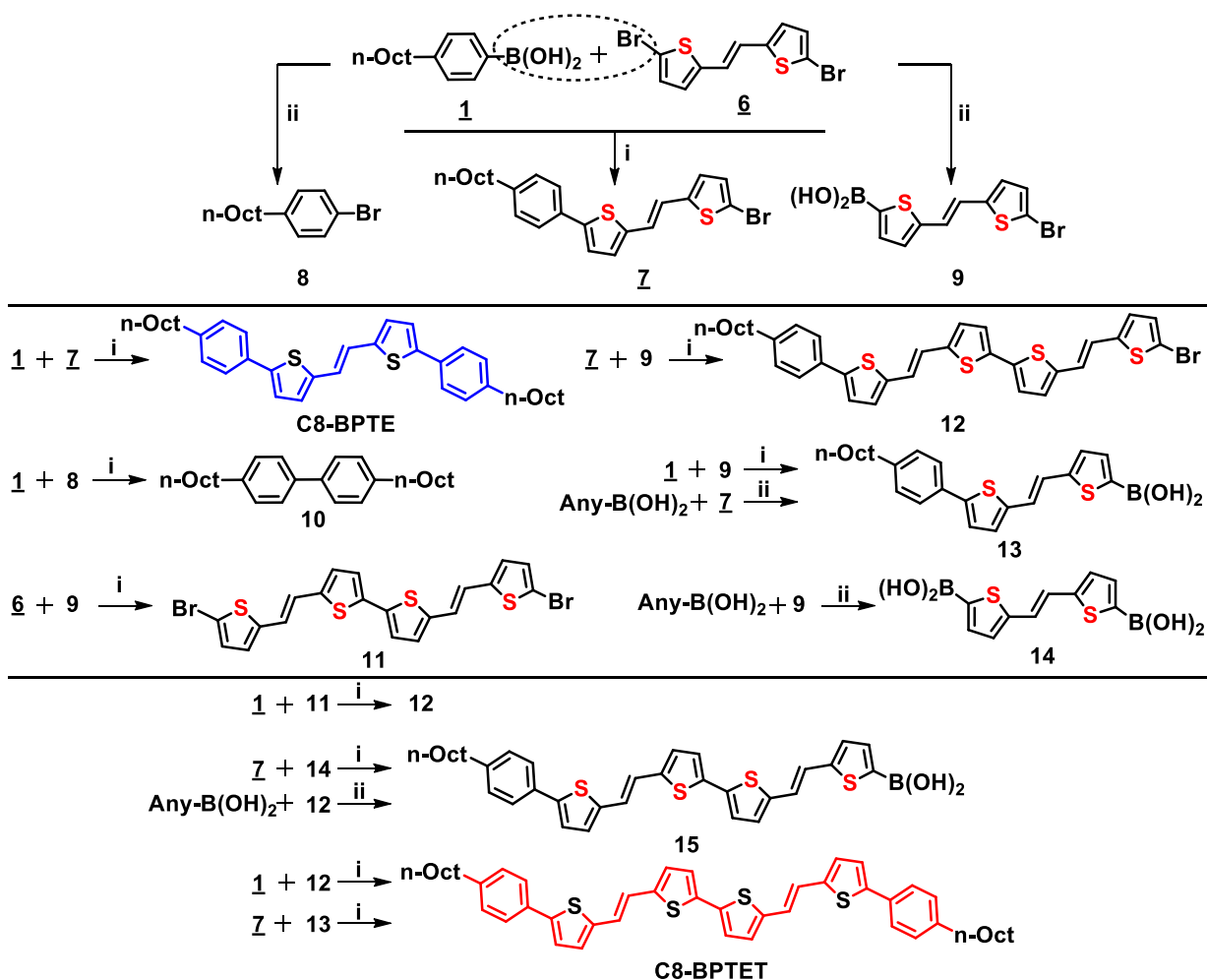


Рисунок 50. Возможная схема образования побочного продукта с более длинной цепью сопряжения C8-BPTET в условиях кросс-сочетания Сузуки. i) продукт кросс-сочетания; ii) продукт, образованный в результате обмена лигандами. Подчеркнутые цифры обозначают соединения, присутствующие в реакционной смеси в высокой концентрации.

Как уже было упомянуто, в лаборатории органической электроники НИОХ СО РАН был синтезированы два образца C8-BPTE (I и II), описанными способами, после чего данные материалы были охарактеризованы и проанализированы всеми стандартными физико-химическими методами, которые не показали никаких различий в структуре, составе и температурах плавления двух образцов. Для примера, на рисунке 51 представлены данные термического и фазового анализа для обоих образцов и установлено, что не наблюдается каких-либо различий в температуре плавления и фазовом составе образцов. Таким образом, можно отметить, что полученные образцы C8-BPTE имеют одинаковую структуру и фазовый состав. Далее полученные образцы были изучены методами оптической спектроскопии.

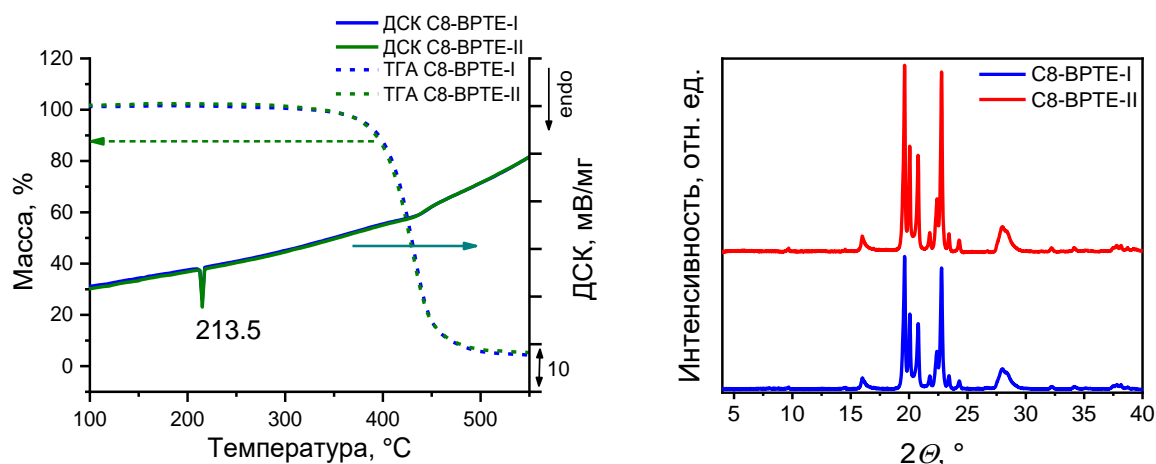


Рисунок 51. а) данные термогравиметрии и дифференциальной сканирующей calorиметрии в инертной атмосфере для образцов С8-ВРТЕ-I (синий) и С8-ВРТЕ-II (оливковый), б) рентгеновские порошкограммы для образцов С8-ВРТЕ-I (синий) и С8-ВРТЕ-II (красный).

4.2 Исследование оптических свойств С8-ВРТЕ: самодопирование в действии

С помощью методов оптической спектроскопии были исследованы спектры поглощения и фотолюминесценции для образцов С8-ВРТЕ-I и II. Обе партии данного соединения продемонстрировали почти идентичные спектры поглощения с максимумом на 408 нм и фотолюминесценции с максимумами 457 нм и 485 нм (Рис. 52а), а также близкий квантовый выход фотолюминесценции в растворе равный 38%. Коэффициент экстинкции для С8-ВРТЕ составил $4.2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Для того чтобы установить наличие допанта были измерены спектры фотолюминесценции обоих образцов в горячем толуоле (около 70°C) с концентрацией С8-ВРТЕ порядка 10^{-4}M . При возбуждении в красной области спектра (520 нм., Рис. 52б), в образце С8-ВРТЕ-II появляется пик, соответствующий другому люминофору, следует отметить, что данный пик практически отсутствует в образце, полученном в результате реакции МакМёрри. Это подтверждает различное содержание допанта в двух этих образцах. Поскольку параллельный синтез допанта С8-ВРТЕТ, его выделение, характеристика и очистка представляются трудоемкой задачей, для оценки концентрации допанта использовались данные квантовохимических расчетов (данные представлены в работе [28]) – коэффициент экстинкции для С8-ВРТЕТ оценивается, как $8.1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. С помощью вычитания спектров поглощения для С8-ВРТЕ-I и С8-ВРТЕ-II и коэффициента экстинкции С8-ВРТЕТ его концентрация в С8-ВРТЕ-II оценивается как 0.3 моль. %, что хорошо согласуется с данными для концентрации самодопанта в образцах тиофен-фениленового соолигомера[26].

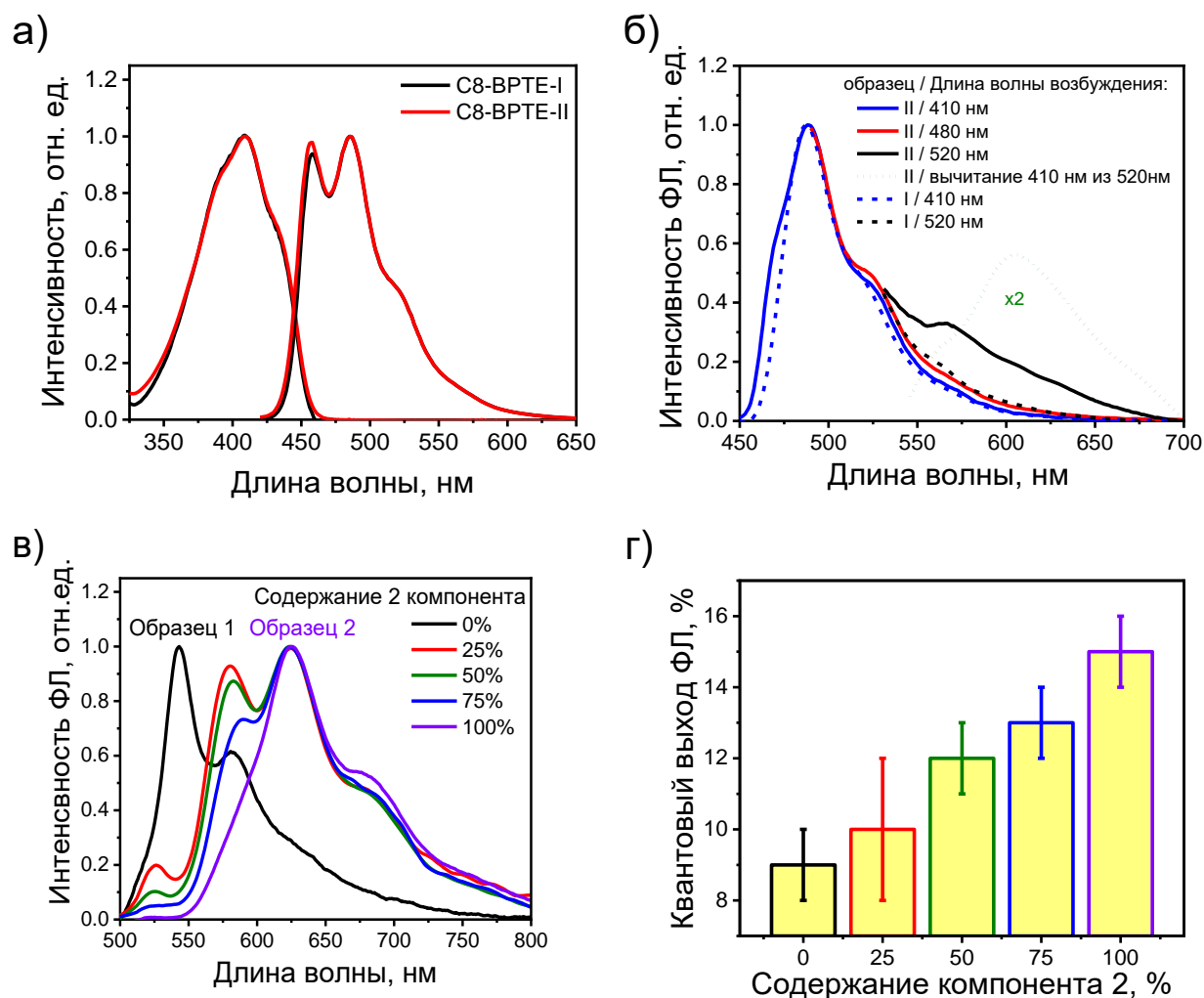


Рисунок 52. Оптические свойства C8-BPTE: в разбавленном (10^{-6} М) растворе ТГФ (а) и концентрированном (10^{-4} М) толуоле при 70°C (б); Спектры ФЛ (в) и КВФЛ (г) кристаллов C8- BPTE при различном содержании второго компонента.

Для дальнейшего исследования оптических свойств C8-BPTE были выращены монокристаллы из полученных образцов (I и II), затем была измерена их фотолюминесценция методом интегрирующей сферы. На рисунке 53 представлены оптические микроизображения кристаллов C8-BPTE-I при облучении синим светом (405 нм) и в скрещенных поляризаторах. При облучении образца наблюдается зеленая люминесценция, причем, как и в случае фуран-фениленового соолигомера излучение в основном выходит по краям и дефектам кристалла.

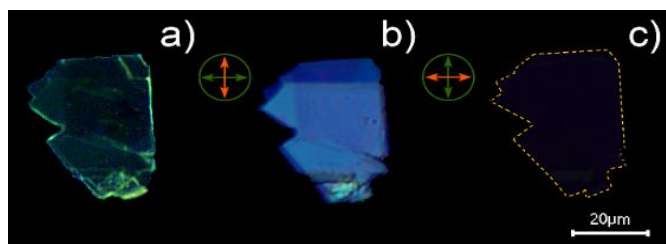


Рисунок 53. Оптические микроизображения кристалла С8-ВРТЕ-I, полученного методом диффузии паров растворителей: а) при облучении 405 нм, б) в скрещенных поляризаторах и в) при повороте поляризатора на 90°.

На рисунке 52в представлены спектры фотолюминесценции полученных монокристаллов. Кристаллы, выращенные из первой партии, продемонстрировали КВ ФЛ равный 9% и спектр фотолюминесценции с максимумом на 543 нм, тогда как образцы, полученные из С8-ВРТЕ-II, имеют квантовый выход фотолюминесценции порядка 15% и спектр ФЛ с максимумом на 625 нм. Таким образом, можно сделать вывод, что в образцах С8-ВРТЕ-II, действительно, наблюдается эффект самодопирования, и, материал, полученный с помощью реакции Сузуки на последней стадии, имеет большую эффективность фотолюминесценции и спектр ФЛ, смещенный в красную область (по сравнению с недопированным образцом).

Различная концентрация допанта в образцах является необходимой предпосылкой для тонкой настройки оптических свойств С8-ВРТЕ. В данном случае нет необходимости очистки, выделения, характеристики допанта, а также знания его точной концентрации. На следующем этапе были приготовлены смеси С8-ВРТЕ-I и С8-ВРТЕ-II с различным соотношением от 25 до 75% с последующим ростом кристаллов методом диффузии паров растворителей. Примечательно, что с увеличением содержания второго компонента в смеси отчетливо наблюдается плавное смещения максимума спектра фотолюминесценции кристаллов в красную область и плавный рост КВ ФЛ с 9% до 15% (Рис. 52в и г), за счет увеличения концентрации допанта в образце. Таким образом, с помощью простого метода смешивания и кристаллизации образцов можно настраивать оптические свойства материалов на основе С8-ВРТЕ и увеличить КВ ФЛ до 1.7 раз.

Заключение к главе 4.

Таким образом, в данном разделе был предложен и апробирован синтетический подход для реализации концепции самодопирования в кристаллах арилен-виниленовых соолигомеров. Несмотря на то, что в отличие от подхода с использованием ступенчатой очистки требуется дополнительные синтетические усилия, преимущества данного подхода

закljučаются в том, что для настройки и оптимизации оптоэлектронных свойств материалов не требуется использовать никаких специфических методов очистки. Данный подход применим к соединениям не стабильным в условиях сублимации и/или колоночной хроматографии и т. п. Соответственно, исключается потенциальная деградация соединения в условиях очистки. Кроме того, следует отметить, что продемонстрированный принцип дизайна органических светоизлучающих соолигомеров, исключающий реакции кросс-сочетания на последней стадии можно также обобщить, и использовать другие химические превращения, например реакции окислительного или электрохимического сдвигания, реакции конденсации. Таким образом, предложенный подход вносит хороший вклад в арсенал химического материаловедения и дизайна органических светоизлучающих полупроводников.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВНЕШНЕГО ДОПИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОПРЯЖЕННЫХ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ: РУКОВОДСТВО ДЛЯ ДИЗАЙНА ДОПИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Помимо самодопирования, часто используемой концепцией в электронике является внешнее допирование. В отличие от концепции самодопирования в случае внешнего допирования структура и спектральные характеристики допанта, и, соответственно характеристики конечного материала полностью зависят от нашего выбора и конкретной задачи. Для данного подхода требуются материалы, способные выступать акцепторами энергии/зарядов. Зачастую органические светоизлучающие пленки светодиодов состоят из множества слоев, в том числе излучающего слоя, содержащего допированный люминесцентный материал. С помощью данного подхода можно получить, например, красный или зеленый свет из голубого. Гораздо реже данный подход используется для органических монокристаллов (См. литературный обзор). Следует отметить, что принципы молекулярного дизайна допированных светоизлучающих полупроводниковых кристаллов в настоящее время не совсем ясны. Если проанализировать литературные данные и текущее состояние исследований, то можно сформулировать следующие требования для дизайна допированных систем типа «Гость»-«Хозяин»: 1) для реализации Фёрстеровского переноса энергии спектр поглощения допанта должен перекрываться со спектром излучения матрицы «Хозяина», 2) допant (в мономерном состоянии) должен иметь высокий квантовый выход фотолюминесценции, чтобы, по возможности, улучшать люминесцентные свойства материала, 3) для эффективной сокристаллизации (встраивания в кристалл «хозяина») молекула допанта, как считается, должна иметь «структурную схожесть» с молекулами «Хозяина», например, быть из одного класса соолигомеров (как было продемонстрировано в главе 3 и 4). Именно последний пункт вызывает основные сложности, поскольку понятие структурной схожести не позволяет рационально провести выбор оптимальной системы «Гость» – «Хозяин». В данной главе было проведено систематическое исследование, с учетом литературного анализа различных допированных систем, для понимания принципов дизайна органических светоизлучающих кристаллов для оптоэлектроники. Следует отметить, что в данной работе мы рассматриваем только молекулярные структурные характеристики в рамках одного класса соединений – линейных сопряженных малых молекул, востребованных в органической оптоэлектронике. Отметим, что не учитывались такие материалы, как системы с переносом заряда и/или сильными электронными эффектами, внутри/межмолекулярными водородными связями, сильными дипольными и Кулоновскими взаимодействиями, а также системы с большой

концентрацией компонентов (донорно-акцепторные сокристаллы). Поскольку предполагается, что допант в исследуемых кристаллах находится в мономолекулярном состоянии, параметры кристаллической решетки и тип упаковки/агрегации не рассматривались. Основной целью данной работы являлось выявление молекулярных параметров структурной совместимости соединений «Гостя»/«Хозяина» для различных допированных систем. В данной главе не рассматриваются также, такие аспекты, как содержание допанта, его влияние на электронные свойства и т. п. – эти аспекты детально были изучены в главе 3 и 4 для фуран-фениленового и тиофен-фенилен-виниленового соолигомеров. Ключевым, в данной части работы, является принципиальная возможность допирования тех или иных материалов и ее взаимосвязь со структурой используемых материалов.

В соответствии с поставленной целью и требованиями к структуре исследуемых систем был выделен ряд молекулярных параметров, которые могли бы влиять на возможность сокристаллизации линейных сопряженных ароматических молекул:

- 1) Молекулярная конформация (планарность);
- 2) Морфология (влияние длинной и короткой осей молекулы);
- 3) Состав (тип и расположение гетероциклов);
- 4) Заместители.

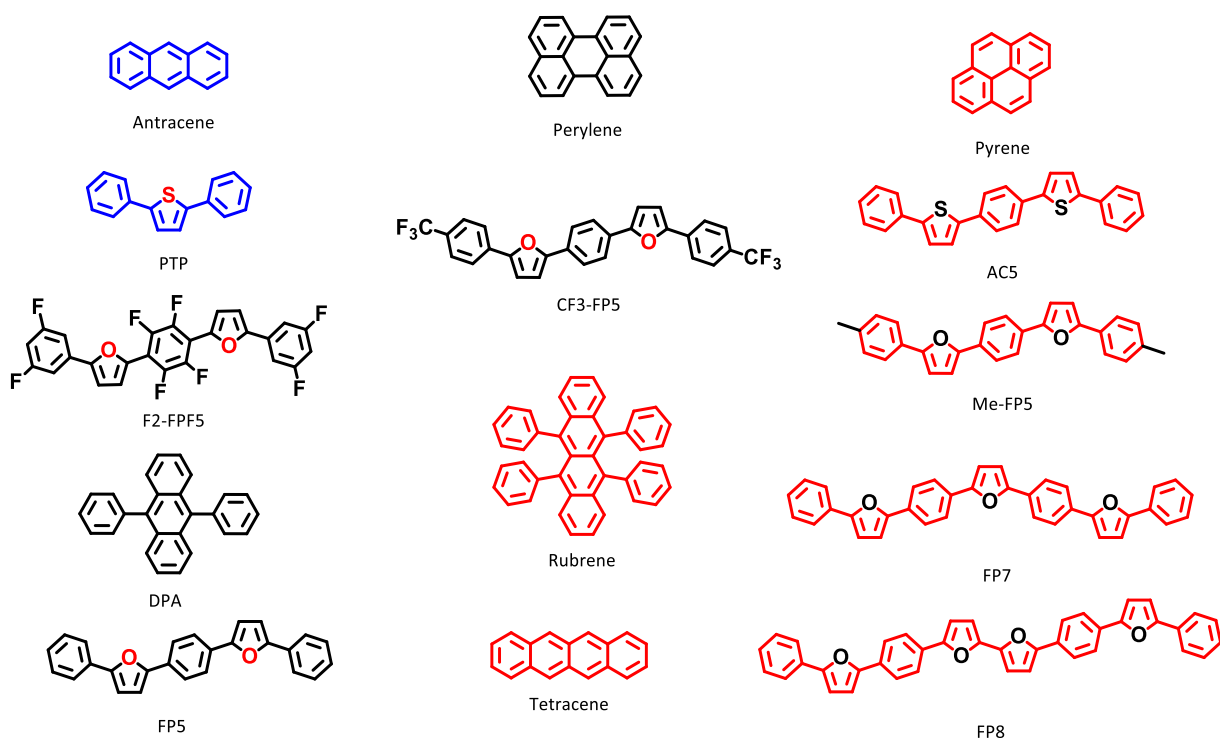


Рисунок 54. Структуры соединений, используемые для экспериментов допирования. Структуры, используемые только в качестве соединений «Хозяина» и «Гостя» выделены синим и красным цветом соответственно, Черным цветом представлены молекулы, используемые, как в качестве «Гостя», так и «Хозяина».

Основываясь на предложенных критериях, была исследована совместимость молекул для серии линейных сопряженных органических молекул, перспективных для оптоэлектроники в совокупности с анализом имеющихся литературных данных. Ключевым вопросом выступала принципиальная возможность допирования (далее сокристаллизация), которая оценивалась с помощью спектроскопии фотолюминесценции твердого тела. Основываясь на данных из предыдущих глав, можно утверждать, что данный метод является достаточно чувствительным для обнаружения и исследования допированных органических полупроводниковых кристаллов. На рисунке 54 представлена библиотека исследуемых соединений, при этом синим цветом выделены соединения, используемые только в качестве матрицы, а красным – только в качестве допанта. На рисунке 55 представлены спектры поглощения используемых допантов и спектры ФЛ соединений, используемых в качестве «хозяина» – подчеркнем, что все используемые комбинации удовлетворяют критерию 1) (См. выше) для реализации Фёрстеровского переноса энергии (спектр поглощения допанта перекрывается со спектром ФЛ соединения «хозяина»), что позволяет использовать метод фотолюминесцентной спектроскопии в твердом теле для обнаружения и исследования эффектов допирования.

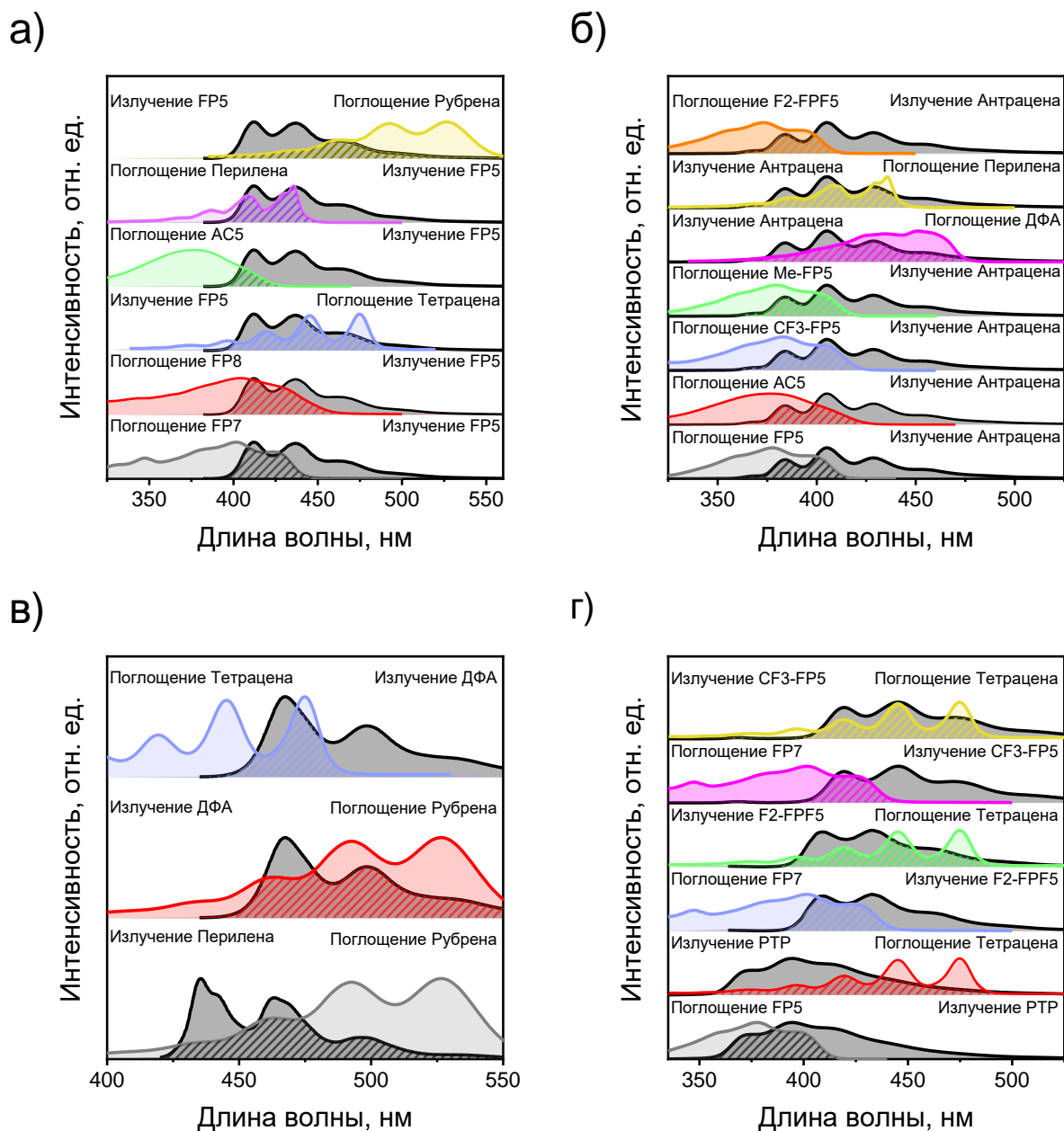


Рисунок 55. Спектры поглощения используемых допантов в сравнении со спектрами ФЛ используемых соединений «хозяина» в 10^{-6} М растворах в ТГФ.

На первом этапе исследования, все соединения, используемые в качестве матрицы «хозяина», были многократно очищены методом физического парового транспорта. По данным флуоресцентной спектроскопии в растворе (Рис. 56) не наблюдается заметных пиков ФЛ потенциальных самодопантов, что позволяет использовать их для дальнейших экспериментов сокристаллизации (допирования). Кроме того, следует отметить, что в каждом конкретном случае при проведении экспериментов допирования проводился холостой опыт – кристаллы «хозяина» были выращены в тех же условиях, но в отсутствии допанта. Эти данные представлены для всех исследуемых образцов для сравнения.

Использовались условия медленной кристаллизации (метод диффузии паров растворителей), близкие к термодинамическому равновесию, что, на наш взгляд, позволяет межмолекулярным взаимодействиям и структурной совместимости исследуемых соединений играть ключевую роль. Во всех экспериментах использовались низкие концентрации (≤ 1 мольных %, в зависимости от растворимости допанта), позволяющие оценить эффект по ФЛ свойствам.

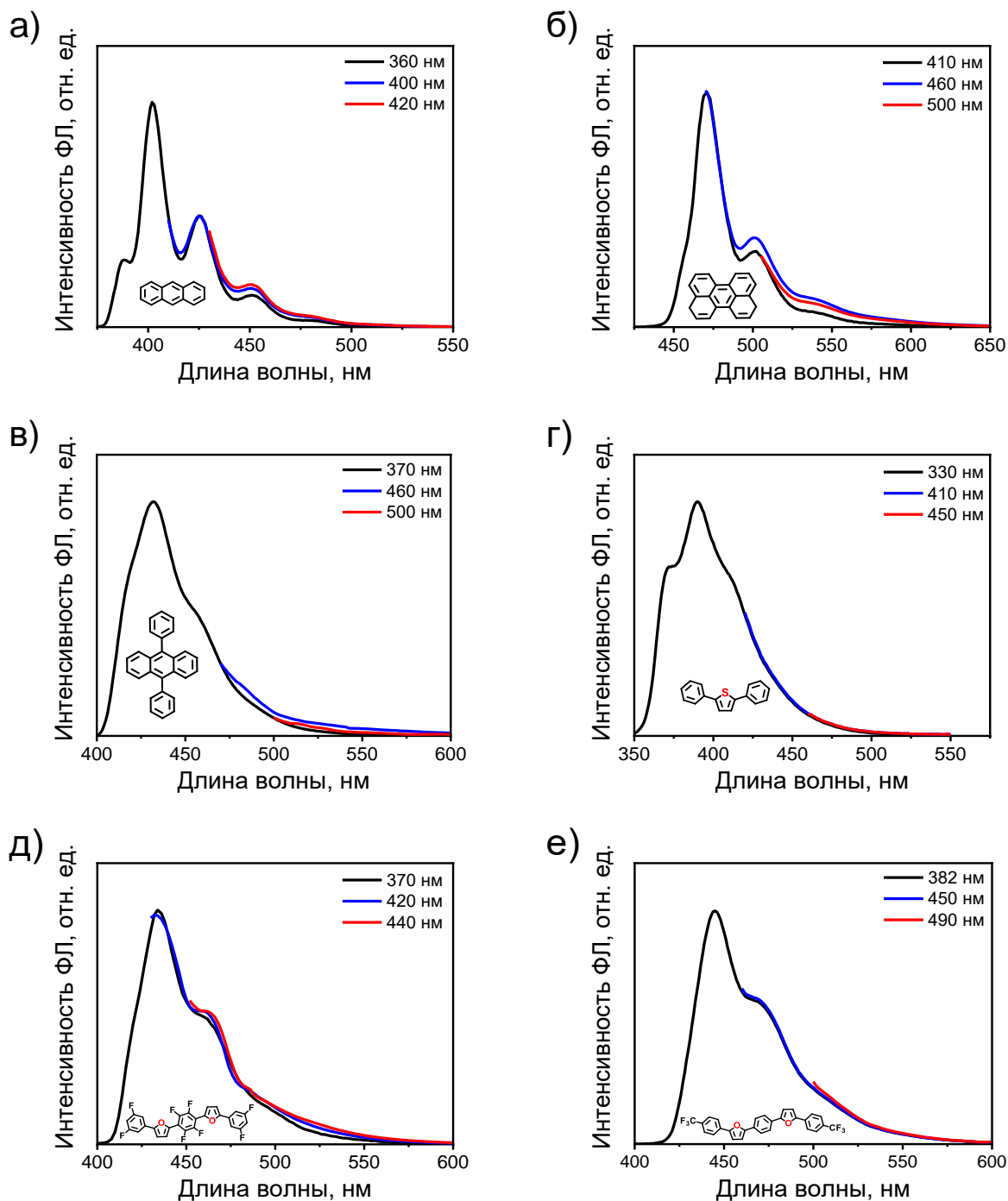


Рисунок 56. Спектры ФЛ используемых соединений матриц в 10^{-4} М растворах в ТГФ при возбуждении на разных длинах волн. Структуры и длины волн указаны на рисунках.

В последующих разделах представлены спектры (нормированные на квантовые выходы) фотолюминесценции для полученных образцов в зависимости от различных параметров – молекулярной планарности, геометрии, заместителей и природы используемых гетероциклических фрагментов.

5.1 *Планарность молекул*

Ранее в работе [105] сообщалось о кристаллах дистирилбензола (выращенных методом физического парового транспорта), допированных тетраценом и пентаценом. Полученные допированные кристаллы показали эффективную люминесценцию в различных областях спектра, что позволяет сделать вывод о наличии эффективного переноса энергии с молекул хозяина на молекулы гостя. С другой стороны, для пары дистирилбензола и рубрена было показано отсутствие какого либо эффекта и переноса энергии [105], что по всей видимости связано с невозможностью сокристаллизации данных материалов. В работе [147] также сообщается об органических светоизлучающих полупроводниковых кристаллах с высокими подвижностями зарядов на основе 2,6-дифенилантрацена (имеющего незначительно искаженную конформацию с двугранным углом 20.5°), допированных тетраценом и пентаценом.

Для оценки общности данного феномена и подтверждения того, что молекулярная конформация «Гостя»/«Хозяина» является важным аспектом для совместимости и сокристаллизации были получены и исследованы монокристаллы на основе соединений с различной конформацией (планарностью). В качестве соединения «Хозяина» использовались планарные соединения – антрацен, FP5, перилен и непланарное соединение – 9,10-дифенилантрацен; в качестве допанта использовались: планарный тетрацен и непланарные соединения – 9,10-дифенилантрацен и рубрен (5,6,11,12 – тетрафенилтетрацен). (Следует отметить, что все исследуемые комбинации удовлетворяют критерию 1, как описано выше). На рисунке 57а представлены спектры фотолюминесценции, нормированные на квантовый выход, для кристаллов антрацена, полученных как в присутствии, так и в отсутствии дифенилантрацена. Видно, что спектры ФЛ полученных кристаллов имеют схожую форму с недопированным образцом и такой же квантовый выход $\sim 55\%$. Аналогичное отсутствие какого-либо влияния на фотолюминесцентные свойства наблюдается и для матриц FP5 и перилена (Рис. 57б и в) при добавление в маточный раствор для кристаллизации рубрена. Небольшие различия в спектрах можно считать несущественными, поскольку спектры как чистого, так и допированного образца излучают в одной и той же области, а также имеют схожую форму.

Все различия в спектрах ФЛ укладываются во влияние реабсорбции ввиду различных размеров кристаллов.

В случае использования в качестве соединения «хозяина» 9,10–дифенилантрацена, а в качестве допанта – тетрацена, также не наблюдается влияния на ФЛ свойства, и, соответственно можно заключить, что сокристаллизация не проходит. Однако, в случае использования в качестве матрицы 9,10–дифенилантрацена, а в качестве допанта – рубрена наблюдается образование пластинчатых кристаллов с характерной красной фотолюминесценцией (Рис. 57д). В спектре ФЛ допированных кристаллов наблюдается интенсивный пик в области 570 нм, что свидетельствует об успешном допировании и переносе возбуждения на молекулы допанта – рубрена, с последующим переизлучением. Схожий квантовый выход допированных и недопированных кристаллов 9,10–дифенилантрацена, по всей видимости, связан со сравнимой светоизлучающей способностью агрегированных молекул 9,10–дифенилантрацена и молекул рубрена, находящихся в матрице.

Таким образом, можно сделать вывод, что соответствие молекулярной конформации (планарности) является важным фактором для совместимости исследуемых материалов и получения допированных светоизлучающих полупроводниковых кристаллов. Следует отметить, что в данном случае не рассматриваются двугранные углы и точная геометрия молекулы, а скорее обнаруживается качественный эффект.

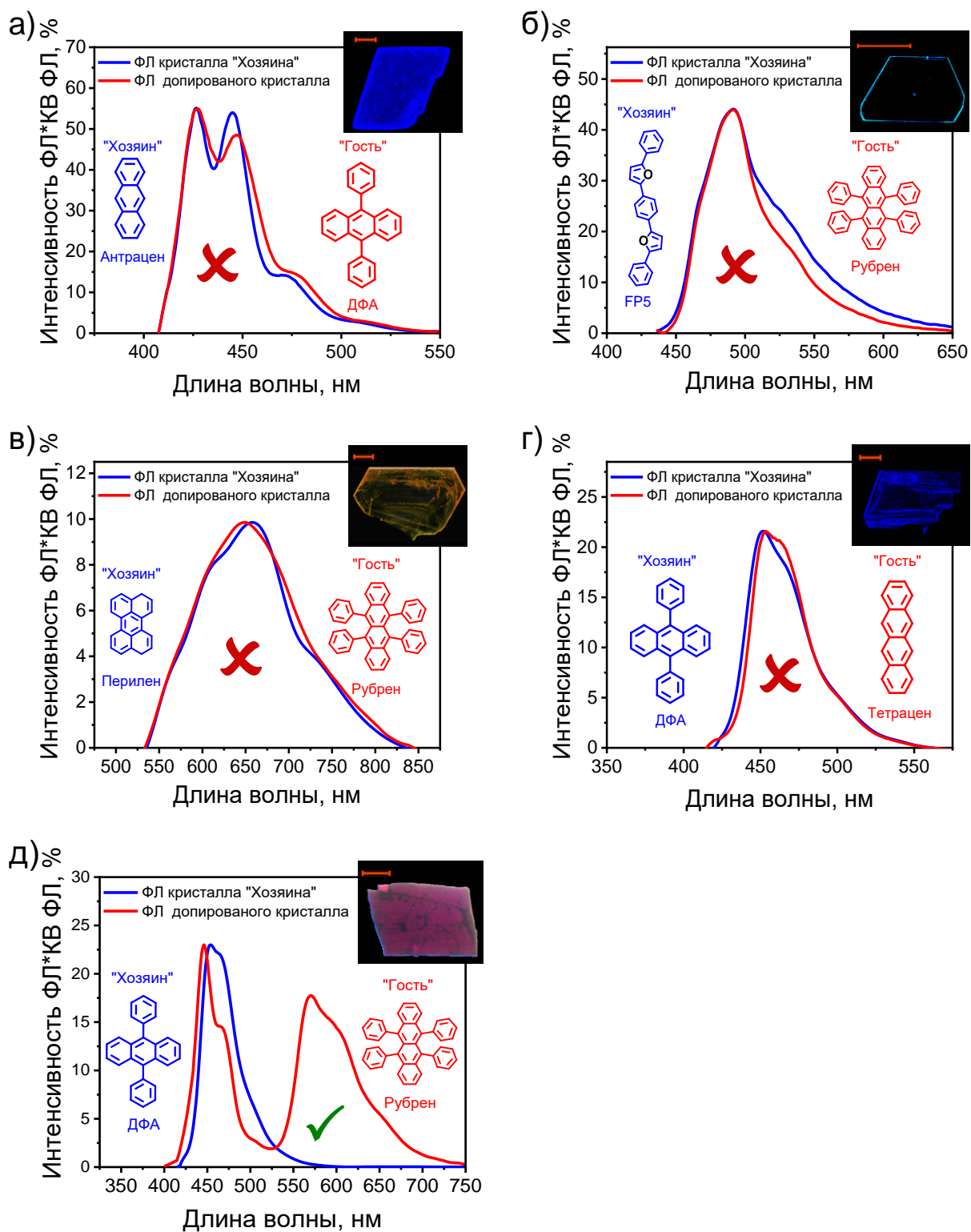


Рисунок 57. Оптические микроизображения (вставка), спектры ФЛ, нормированные на квантовые выходы в максимуме, для кристаллов молекул с различной конформацией. Структуры и содержание представлены на рисунках. Масштаб соответствует 200 мкм.

5.2 Морфология молекул

В данной работе были качественно (без использования точных размеров) рассмотрены геометрии исследуемых молекул. Для этого вводятся 2 понятия: длинная молекулярная ось – отрезок, соединяющий углероды в параположениях концевых фенильных фрагментов и короткая молекулярная ось – отрезок, перпендикулярный длинной оси молекулы, проходящий через центр симметрии линейного соолигомера и соединяющий линии параллельные длинной оси молекулы, проходящий через крайние атомы. Данные понятия были предложены ранее, в частности в работе [148] и более ранних работах [149].

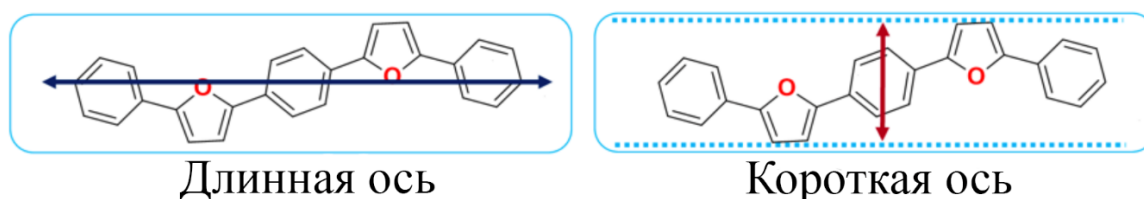


Рисунок 58. Схематичное представление длинной и короткой оси молекулы на примере FP5.

Согласно литературным данным допанты с более длинной цепью сопряжения, имеющие сходную химическую природу, обычно хорошо встраиваются в матрицу кристалла-«Хозяина». И действительно, данное явление было описано ранее, для систем типа «Гость» – «Хозяин», основанных на молекулах олигофенилен-виниленов, допированных олигофенилен-виниленами с более длинной цепью сопряжения [18], тиофен-фениленовых соолигомеров, в частности, кристаллы ВР1Т, допированные ВР3Т [104] и др. [26, 86, 111]. В главе 3 и главе 4 также были продемонстрированы примеры использования допантов с большей длинной осью молекулы. Во всех приведенных случаях наблюдался эффективный перенос энергии с молекул «Хозяина» на молекулы «Гостя».

Для расширения представленных ранее литературных данных были получены и исследованы монокристаллы FP5, допированные 2,5-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)фураном (FP7, Рис. 59б). Для данных образцов, как и в случае допанта FP8, наблюдается сдвиг спектра ФЛ в красную область и увеличение КВ ФЛ до 65% (Рис. 59б), что указывает на успешное встраивание молекулы FP7 в монокристалл FP5 и эффективный перенос энергии на молекулы допанта. Обобщая литературные данные и примеры, представленные в данной работе, можно сделать вывод, что длинная молекулярная ось не влияет на совместимость «Хозяина» и «Гостя», и линейные молекулы допанта с более длинной цепью сопряжения могут быть успешно использованы в качестве допантов для

кристаллов молекул с более короткой цепью сопряжения. Кроме того, исходя из полученных экспериментальных данных, можно также сделать дополнительный, но на наш взгляд, важный вывод – не только число сопряженных звеньев, но и их взаимное расположение (в частности наличие чередующихся/повторяющихся ариленовых/гетероариленовых фрагментов) никак не влияет на эффективность сокристаллизации и возможность получения допированных светоизлучающих кристаллов.

Для оценки влияния короткой молекулярной оси на возможность сокристаллизации были исследованы образцы, полученные в результате кристаллизации, где в качестве соединений «Хозяина» использовались FP5 и антрацен (Рис. 59в-е), а в качестве допантов использовались конденсированные ароматические углеводороды – молекулы пирена и перилена, имеющие в спектр излучения в растворе, сдвинутый в красную область относительно исходных материалов (антрацена и FP5). На Рисунке 59в-е показаны данные фотолюминесценции для кристаллов с добавлением пирена и перилена. Как видно из представленных данных, не наблюдается никаких признаков успешного допирования, а полученные кристаллы FP5 и антрацена продемонстрировали схожие спектры ФЛ и величину КВ ФЛ, что и чистые образцы, полученные в результате холостого эксперимента. Небольшое уменьшение интенсивности ФЛ синей полосы при 427 нм для образца антрацена, вероятно, может быть связано с эффектом перепоглощения и разным размером кристаллов.

Таким образом, можно сделать вывод, что длинная молекулярная ось, количество сопряженных звеньев, а также их расположение не влияют на возможность сокристаллизации и получения допированных материалов. Однако, увеличение короткой молекулярной оси допанта и использование ароматических углеводородов с обширными протяженными π -системами, не позволяет получить допированные кристаллы, то есть, для успешного молекулярного легирования соединения матрицы и допанта должны иметь сравнимые короткие молекулярные оси.

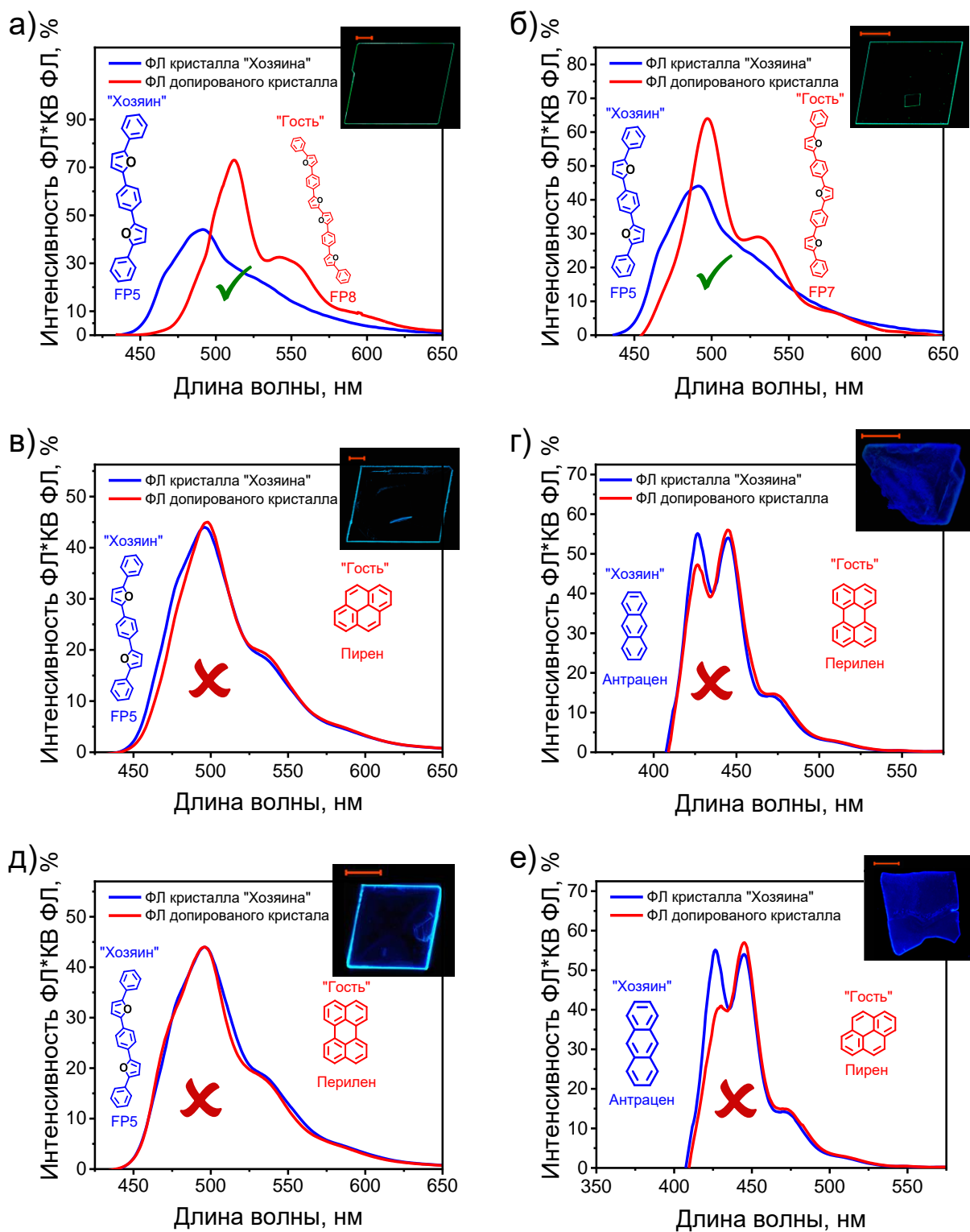


Рисунок 59. Оптические микроизображения (вставка), спектры ФЛ, нормированные на квантовые выходы в максимуме, для кристаллов молекул с различной морфологией. Структуры и содержание представлены на рисунках. Масштаб соответствует 200 мкм.

5.3 Влияние гетероциклического фрагмента

Для того чтобы ответить на вопрос, подходит ли какой-либо гетероарилен-содержащий сополимер для допирования заданного материала в данном разделе было изучено влияние типа гетероциклического фрагмента на возможность сокристаллизации. Согласно имеющимся литературным данным, тиофен-фениленовые сополимеры, ацены и производные битиазола подходят в качестве допантов для кристаллов олигофенилен-виниленов [18, 20, 24, 105, 150]. В данной работе, для исследования влияния гетероатома были исследованы кристаллы соединений, не содержащих гетероатомов, а также материалы с тиофеновыми и фурановыми фрагментами из имеющихся материалов исследуемой библиотеки соединений. (Рис. 54). В качестве соединений «Хозяина» используются кислородсодержащие – FP5, и серосодержащие соединения – 2,5-дифенилтиофен (РТР), 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензол (АС5), а также соединения, не содержащие гетероатомов – антрацен, тетрацен. На рисунке 60 представлены оптические микроизображения, спектры и КВ фотолюминесценции для исследуемой серии соединений. Установлено, что для всех исследуемых пар молекул реализуется эффект внешнего допирования в мольной концентрации ~1%, при этом спектры ФЛ сдвигаются в красную область (относительно недопированного образца) и увеличиваются КВ ФЛ. Это свидетельствует об эффективном переносе энергии на молекулы «Гостя» и, соответственно, реализации внешнего допирования.

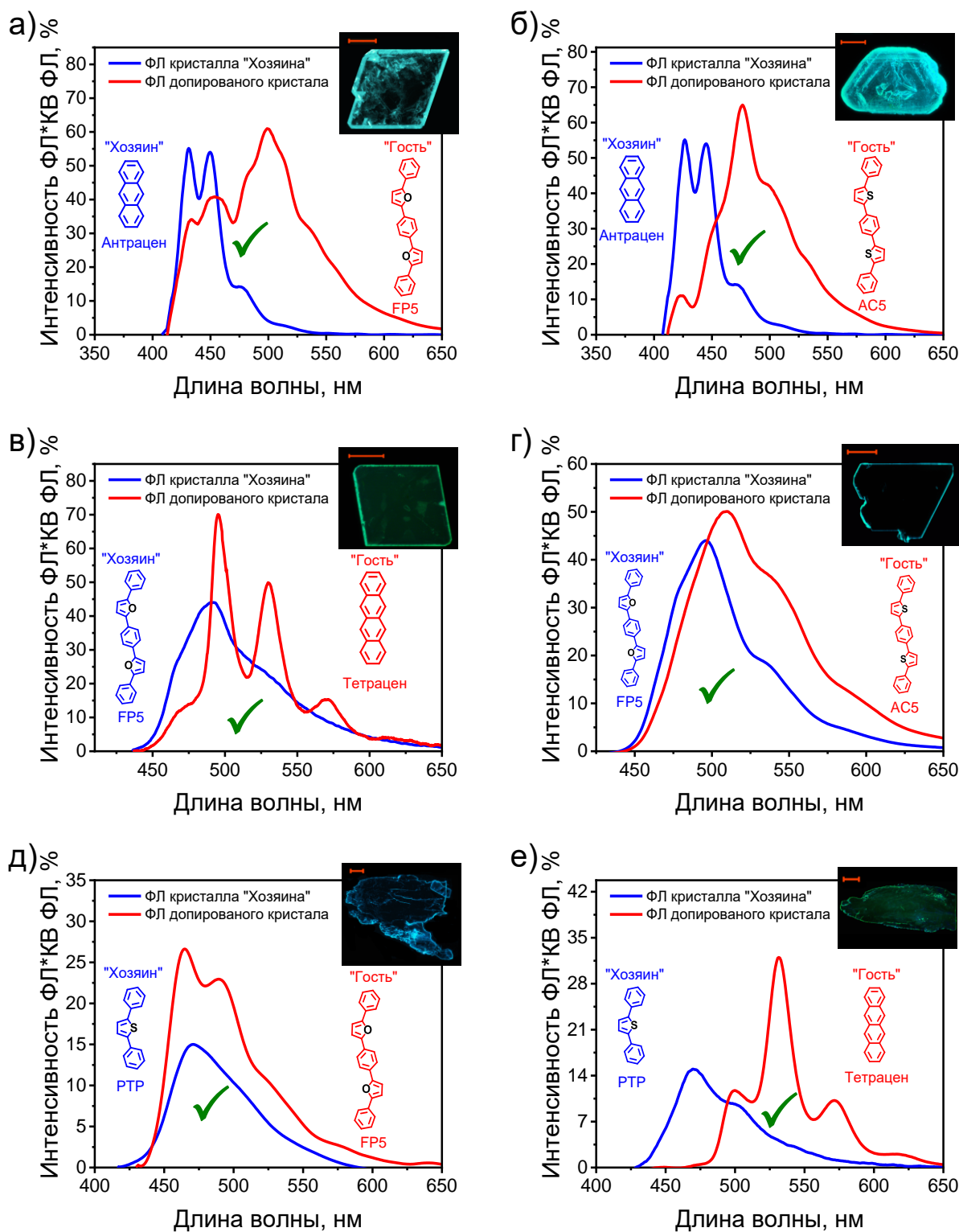


Рисунок 60. Оптические микроизображения (вставка), спектры ФЛ, нормированные на квантовые выходы в максимуме, для кристаллов молекул с различными гетероароматическими фрагментами. Структуры и содержание представлены на рисунках. Масштаб соответствует 200 мкм.

Таким образом, принимая во внимание литературные, а также полученные данные, можно заключить, что тип/наличие ароматических, (гетеро)циклических фрагментов (в частности: фениленовые, аценовые, фурановые, тиофеновые, виниленовые и тиазольные фрагменты), а также их расположение не влияют на эффективность сокристаллизации. Другими словами, все линейные гетероарилены, ОФВ и ароматические углеводороды совместимы и могут быть использованы для получения допированных светоизлучающих полупроводниковых кристаллов.

5.4 Заместители

Далее было изучено влияние заместителей в параположениях концевых фенилов. Ранее в литературе уже были изучены некоторые соолигомеры содержащие заместители: кристаллы метил-дистирилбензола, допированные трифторметил-содержащими тиазол- и тиофен-фениленовыми соолигомерами[24], серия трет-бутил-замещенных ОФВ[18] (в виде наночастиц), триметилсилил-замещенные тиофен-фениленовые соолигомеры[26] и производные диметил-бифлуорена[25] (Рис. 11, литературный обзор). Исходя из литературных данных, можно сделать предварительный вывод, что материалы с заместителями аналогичного размера (не затрудненными стерически) совместимы для реализации внешнего допирования.

Для подтверждения предварительного вывода, сделанного из литературных данных, были рассмотрены фуран-фениленовые соолигомеры на основе 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола (FP5) с CF_3 - и CH_3 - заместителями в пара-положениях концевых фенильных групп, а также тетрацен в качестве допанта. В роли материалов матрицы использовался антрацен, CF_3 -содержащий фуран-фениленовый соолигомер FP5. На рисунке 61а, б представлены спектры фотолюминесценции незамещенного «Хозяина», допированного молекулами, содержащими заместители. Представленные спектры имеют батохромный сдвиг относительно недопированного образца, а также небольшой рост квантового выхода фотолюминесценции, что свидетельствует об эффективном переносе энергии на допант и, соответственно, реализации внешнего допирования. Таким образом, линейные сопряженные молекулы с небольшими концевыми заместителями могут успешно использоваться в качестве допанта для кристаллов незамещенного «хозяина». На рис. 61в, г представлены спектры ФЛ для пар молекул замещенный «Хозяин» – незамещенный «Гость». Для всех представленных образцов также наблюдается смещение спектров в красную область, что указывает на перенос энергии и реализацию допирования. Таким образом, с учетом представленных данных и примеров, представленных в литературе,

можно сделать вывод, что терминальные, не объемные заместители, как в молекулах «Хозяина», так и в молекуле допанта не препятствуют успешному молекулярному допированию.

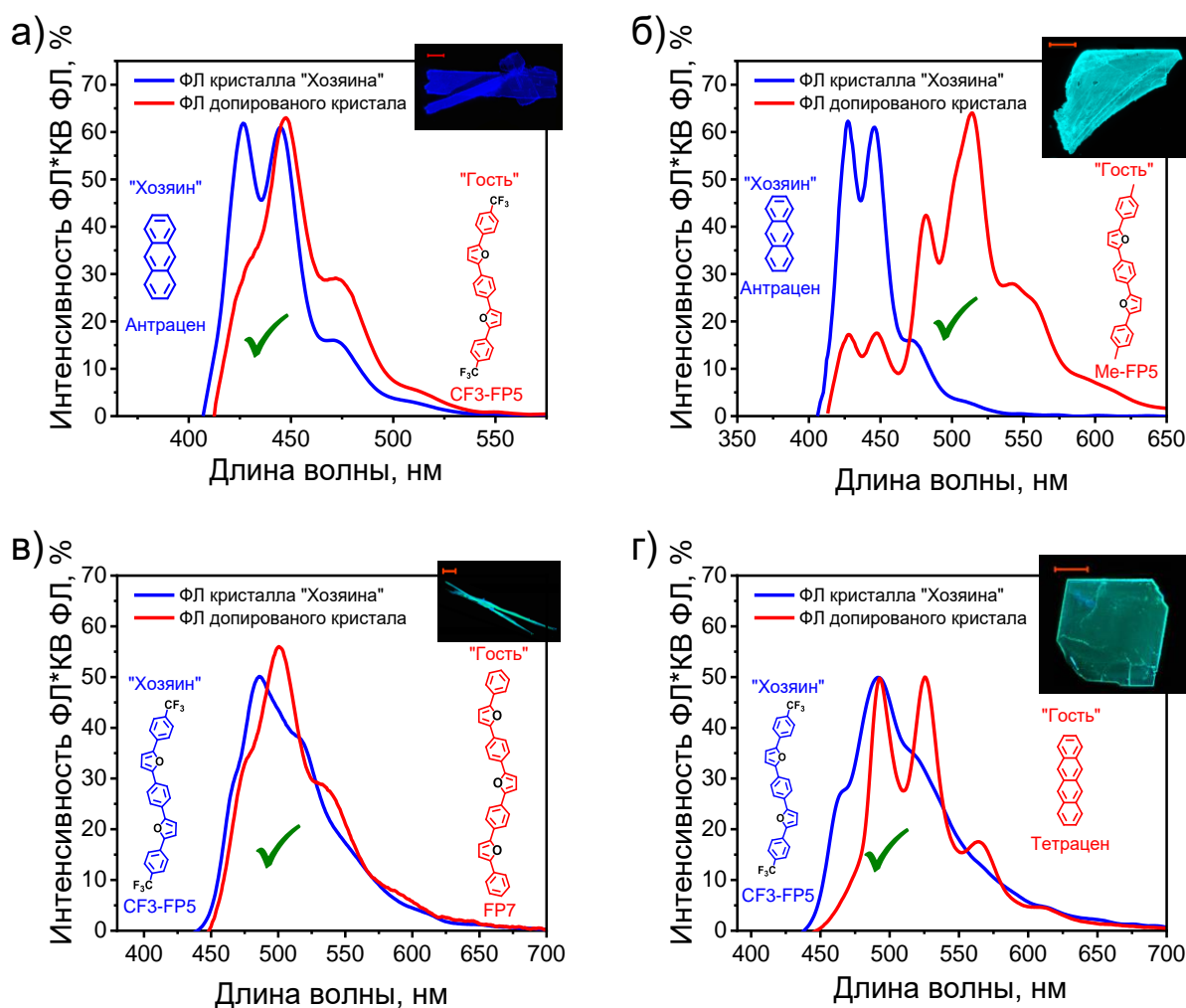


Рисунок 61. Оптические микроизображения (вставка), спектры ФЛ, нормированные на квантовые выходы в максимуме, для кристаллов молекул с метильным и трифторметильным заместителями. Структуры и содержание представлены на рисунках. Масштаб соответствует 200 мкм.

Далее было исследовано влияние боковых заместителей, в частности атомов фтора, введенных в фуран-фениленовый сополимер FP5, на возможность сокристаллизации. Данные материалы (на основе фтор-содержащих фуран-фениленов) представляются перспективными объектами для органической оптоэлектроники, поскольку впервые продемонстрировали эффективный электронный и амбиполярный транспорт [145]. Также, возможность их сокристаллизации с донорными системами, например, фуран-фениленовыми сополимерами является важным аспектом для получения донорно-акцепторных полупроводниковых кристаллов. Однако, в данном разделе было проведено

лишь краткое, качественное, исследование возможности использования наиболее перспективного (из серии фтор-содержащих фуран-фениленов, полученных в НИОХ СО РАН) представителя - 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(перфторфенил)фурана (F2-FPF5) с перфторированным фениленовым фрагментом и двумя атомами фтора в фенильных фрагментах. Данное соединение использовалось, как в качестве допанта, так и матрицы (Рис. 62) с подходящими по оптическим свойствам соединениями (тетраценом и FP7 (в качестве допантов) и антраценом (в качестве «Хозяина»)). На рисунке 62 представлены спектры ФЛ и квантовые выходы для кристаллов F2-FPF5, полученных в присутствии тетрацена и FP7 в маточном растворе, так и для кристаллов антрацена, полученных в присутствии F2-FPF5. Во всех случаях спектры ФЛ и КВ ФЛ полученных образцов идентичны таковым для образца из холостого эксперимента. Таким образом, можно сделать предварительный вывод, что материалы с фторфениленовыми фрагментами в соолигомерах не подходят для допирования незамещенных производных и наоборот. Однако, на данный момент, точная причина отсутствия эффективной сокристаллизации не совсем ясна. Это может быть связано с различными факторами, такими, как изменение типа агрегации или влияния сильных диполь-дипольных или π - π взаимодействий. Возможно, использование других методов сокристаллизации, например, из расплава или метода физического парового транспорта, где условия далеки от термодинамического равновесия, позволит, в перспективе, получить допированные или донорно-акцепторные сокристаллы с фторсодержащими производными, однако это выходит за рамки данной диссертационной работы. Тем не менее, на основе полученных данных, можно дать предварительную рекомендацию – не использовать фторсодержащие линейные соолигомеры (в комбинации с незамещенными аналогами) для получения допированных полупроводниковых светоизлучающих кристаллов.

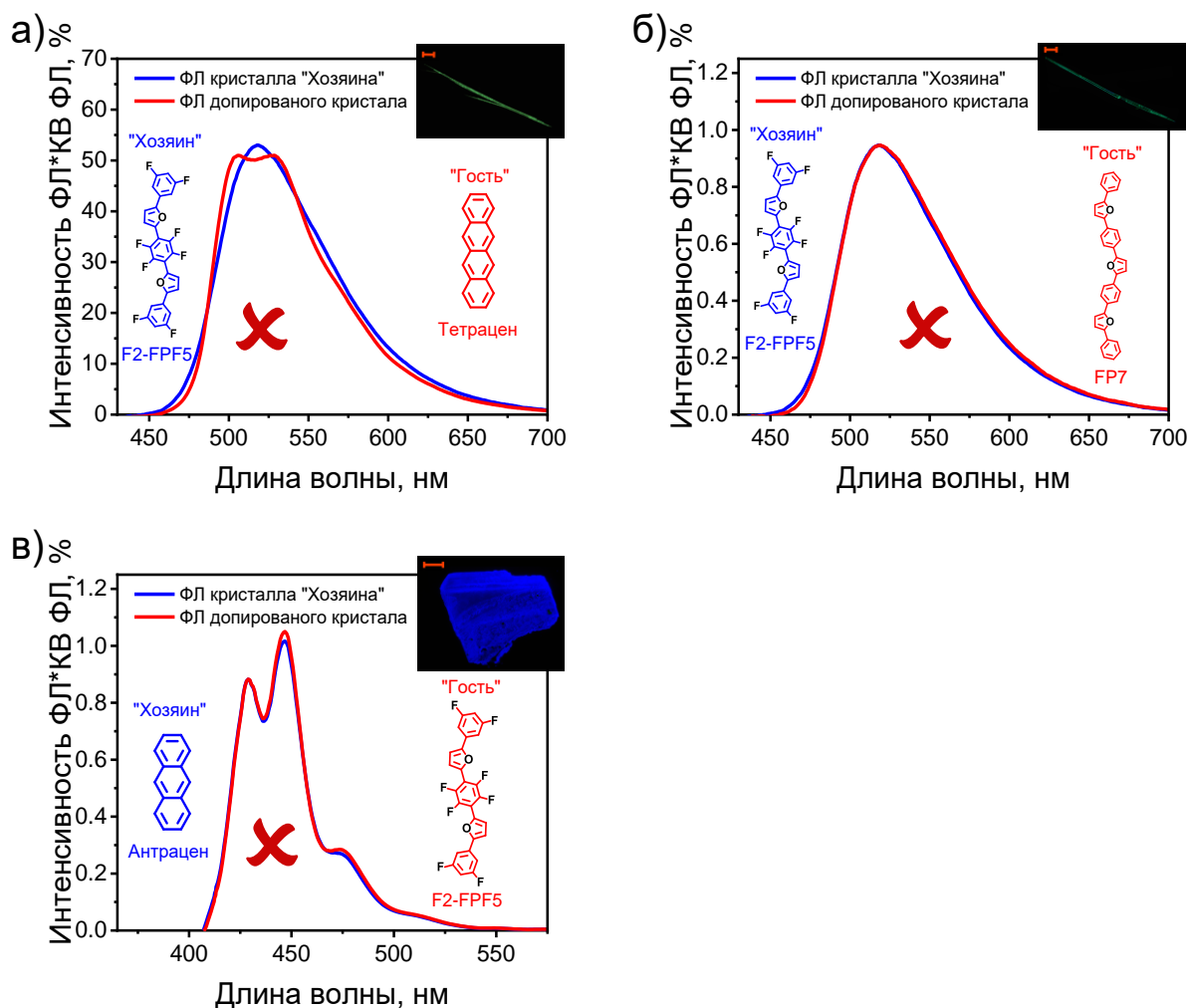


Рисунок 62. Оптические микроизображения (вставка), спектры ФЛ, нормированные на квантовые выходы в максимуме, для кристаллов с использованием фуран-фениленового соолигомера с фторфенильными фрагментами. Структуры и содержание представлены на рисунках. Масштаб соответствует 200 мкм.

5.5 Порошковая рентгеновская дифракция

Для материалов, которые были определены как несовместимые для реализации допирования был проведен анализ методом порошковой рентгеновской дифракции. Поскольку чувствительность рентгеновского эксперимента ~ 5 моль. %, для исследования были выращены кристаллы с содержанием допанта ~ 5 моль. %. Далее были записаны порошкограммы с исследуемых поликристаллических образцов (Рис. 63) и проведен сравнительный анализ с использованием кристаллических структур соединений из Кембриджской базы структурных данных. Для всех изученных образцов наблюдаются дифракционные пики фазы допанта (обозначены красными звездочками) на фоне дифрактограммы «хозяина». Данный эффект был обнаружен для всех исследуемых систем,

не образующих допированные кристаллы. Таким образом, можно сделать вывод, что кристаллизация из смеси несовместимых соединений «Хозяина» и «Гостя» приводит к разделению фаз и отдельной кристаллизации обоих материалов.

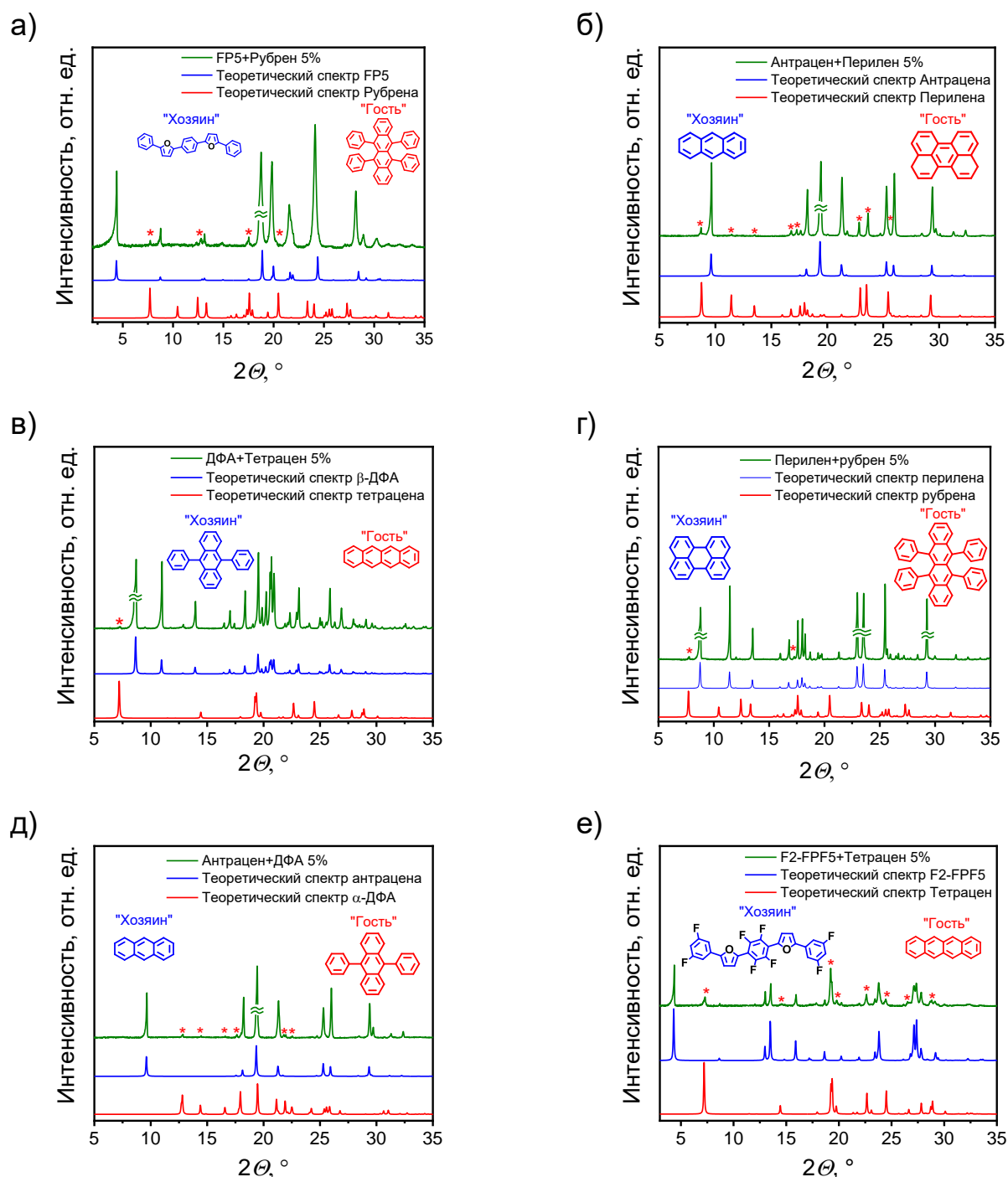


Рисунок 63. Рентгеновские порошкограммы (зеленый) для образцов, полученных из соединений, несовместимых для реализации допирования в сравнении с данными симуляции из монокристаллической рентгеновской дифракции для данных материалов. Содержание допанта – 5 моль. %. Звездочками указаны пики фазы допанта, различимые на фоне основного компонента.

Заключение к главе 5

В данной работе было изучено влияние молекулярной структуры и морфологии на возможность допирования в ряду симметричных линейных сопряженных молекул, имеющих стратегическое значение для органической оптоэлектроники. Следует отметить, что предложенные рекомендации для дизайна допированных сокристаллов были сделаны не только на основе единичных экспериментов, проведенных в данной работе, но также были и учтены, в значительной мере дополнены, и, впервые с точки зрения комплементарности для допированных систем, проанализированы литературные данные. Показано, что молекулярная конформация, короткая молекулярная ось и боковые фторсодержащие заместители оказались критичными факторами для реализации внешнего допирования. Однако, также было показано, что вид и положения гетероциклических/ароматических фрагментов, различия в длине цепи сопряжения и небольшие концевые заместители не препятствуют сокристаллизации и получению высокоэффективных светоизлучающих допированных материалов. В качестве рекомендаций для дизайна и инженерии кристаллов, можно сформулировать следующие положения: для получения высокоэффективных низкодефектных допированных систем в органической электронике, необходимо использовать материалы, которые, во-первых, обладают нужными оптическими свойствами (спектр поглощения допанта должен перекрываться со спектром ФЛ матрицы, а также допант должен иметь высокий квантовый выход фотолюминесценции), а во-вторых используемые материалы должны иметь одинаковую планарную/непланарную конформацию, сопоставимые короткие молекулярные оси и аналогичные боковые заместители; допускается использование линейных сопряженных молекул с различной длиной цепи сопряжения, гетероатомами (или их отсутствием) и необъемными терминальными заместителями.

* * *

Подводя итог проделанной работы, можно отметить, что молекулярное допирование является мощным инструментом настройки цвета и эффективности люминесценции, а также полупроводниковых свойств для дизайна высокоэффективных светоизлучающих органических полупроводников для оптоэлектроники, а полученные в настоящей диссертационной работе результаты вносят существенный вклад в развитие данной области.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Систематически изучены эффекты допирования в кристаллах линейных сопряженных малых молекул: показана эффективность как внешнего допирования, так и самодопирования для настройки длины волны и квантового выхода фотолюминесценции. Для самодопированных материалов установлены наличие и структура допантов.

Установлено, что содержание 5,5'-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)-2,2'-бифурана в полученных допированных кристаллах 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола соответствует его содержанию в маточном растворе. Допирование не приводит к искажению кристаллической структуры 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола.

Показано, что при допировании кристаллов 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола 5,5'-бис(4-(5-фенилфуран-2-ил)фенил)-2,2'-бифураном с содержанием 0.025 моль. % достигается максимальный квантовый выход фотолюминесценции 75%, при этом влияние на дырочную подвижность и пороговое напряжение транзисторов незначительное.

Показано, что разработанный синтетический подход к получению 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена, заключающийся в использовании комбинаций реакций кросс-сочетания и МакМёрри, позволяет получать как чистые, так и самодопированные материалы и осуществлять варьирование их фотолюминесцентных свойств, не прибегая к трудоемким и разрушающим соединению методам очистки.

Выявлены параметры структурной совместимости соединений для реализации внешнего допирования органических светоизлучающих полупроводниковых кристаллов симметричных линейных сопряженных малых молекул. Показано, что молекулярная планарность, соответствие коротких молекулярных осей и наличие фторфенильных фрагментов являются критичными факторами для реализации внешнего допирования. Тип ароматических (или гетероциклических) фрагментов, их последовательность, длина цепи сопряжения, а также наличие терминальных заместителей не препятствуют получению светоизлучающих допированных кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sirringhaus H. 25th anniversary article: organic field-effect transistors: the path beyond amorphous silicon // *Adv. Mater.* – 2014. – Т. 26, № 9. – С. 1319-35.
2. Maria Angela V., Anjali A., Harshini D., Nagarajan S. Organic Light-Emitting Transistors: From Understanding to Molecular Design and Architecture // *ACS Appl. Electron. Mater.* – 2021. – Т. 3, № 2. – С. 550-573.
3. Gierschner J., Park S. Y. Luminescent distyrylbenzenes: tailoring molecular structure and crystalline morphology // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – Т. 1, № 37. – С. 5818-5832.
4. Fang H.-H., Yang J., Feng J., Yamao T., Hotta S., Sun H.-B. Functional organic single crystals for solid-state laser applications // *Laser Photonics Rev.* – 2015. – Т. 9, № 1. – С. 128-128.
5. Hotta S., Yamao T., Bisri S. Z., Takenobu T., Iwasa Y. Organic single-crystal light-emitting field-effect transistors // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – Т. 2, № 6. – С. 965-980.
6. Gierschner J., Varghese S., Park S. Y. Organic Single Crystal Lasers: A Materials View // *Adv. Optical. Mater.* – 2016. – Т. 2, № 3. – С. 348-364.
7. Jiang Y., Liu Y. Y., Liu X., Lin H., Gao K., Lai W. Y., Huang W. Organic solid-state lasers: a materials view and future development // *Chem. Soc. Rev.* – 2020.10.1039/d0cs00037j.
8. Bredas J.-L., Durrant J. R. Organic Photovoltaics // *Acc. Chem. Res.* – 2009. – Т. 42, № 11. – С. 1689-1690.
9. Park J.-S., Chae H., Chung H. K., Lee S. I. Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review // *Semicond. Sci. Technol.* – 2011. – Т. 26, № 3. – С. 034001.
10. Gierschner J., Ehni M., Egelhaaf H. J., Milian Medina B., Beljonne D., Benmansour H., Bazan G. C. Solid-state optical properties of linear polyconjugated molecules: pi-stack contra herringbone // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Т. 123, № 14. – С. 144914.
11. Gierschner J., Luer L., Milian-Medina B., Oelkrug D., Egelhaaf H.-J. Highly Emissive H-Aggregates or Aggregation-Induced Emission Quenching? The Photophysics of All-Trans para-Distyrylbenzene // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – Т. 4, № 16. – С. 2686–2697.
12. Varghese S., Das S. Role of Molecular Packing in Determining Solid-State Optical Properties of pi-Conjugated Materials // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – Т. 2, № 8. – С. 863-873.
13. Maggini L., Bonifazi D. Hierarchised luminescent organic architectures: design, synthesis, self-assembly, self-organisation and functions // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Т. 41, № 1. – С. 211-241.
14. Chi Z., Zhang X., Xu B., Zhou X., Ma C., Zhang Y., Liu S., Xu J. Recent advances in organic mechanofluorochromic materials // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Т. 41, № 10. – С. 3878-3896.

15. Zhu L., Zhao Y. Cyanostilbene-based intelligent organic optoelectronic materials // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – T. 1, № 6. – C. 1059-1065.
16. Kazantsev M. S., Frantseva E. S., Kudriashova L. G., Konstantinov V. G., Mannanov A. A., Rybalova T. V., Karpova E. V., Shundrina I. K., Kamaev G. N., Pshenichnikov M. S., Mostovich E. A., Paraschuk D. Y. Highly-emissive solution-grown furan/phenylene co-oligomer single crystals // *RSC Adv.* – 2016. – T. 6, № 95. – C. 92325-92329.
17. Qin Z., Gao C., Wong W. W. H., Riede M. K., Wang T., Dong H., Zhen Y., Hu W. Molecular doped organic semiconductor crystals for optoelectronic device applications // *J. Mater. Chem. C.* – 2020. – T. 8, № 43. – C. 14996-15008.
18. Gierschner J., Egelhaaf H. J., Oelkrug D., Müllen K. Electronic Deactivation and Energy Transfer in Doped Oligophenylenevinylene Nanoparticles // *J. Fluoresc.* – 1998. – T. 8, № 1. – C. 37-44.
19. Egelhaaf H. J., Gierschner J., Oelkrug D. Polarizability effects and energy transfer in quinquethiophene doped bithiophene and OPV films // *Synth. Met.* – 2002. – T. 127, № 1-3. – C. 221-227.
20. Oelkrug D., Tompert A., Gierschner J., Egelhaaf H.-J., Hanack M., Hohloch M., Steinhuber E. Tuning of Fluorescence in Films and Nanoparticles of Oligophenylenevinylenes // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – T. 102, № 11. – C. 1902-1907.
21. Wang H., Yue B., Xie Z., Gao B., Xu Y., Liu L., Sun H., Ma Y. Controlled transition dipole alignment of energy donor and energy acceptor molecules in doped organic crystals, and the effect on intermolecular Forster energy transfer // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – T. 15, № 10. – C. 3527-3534.
22. Zhao Y., Wang X., Li M., Zhang B., Wang H. Charge transport in structural-ordering doped organic crystals: The effect of dye-doping concentration and crystal thickness on the mobility // *Synth. Met.* – 2017. – T. 223. – C. 12-18.
23. Ding R., Dong F. X., An M. H., Wang X. P., Wang M. R., Li X. B., Feng J., Sun H. B. High-Color-Rendering and High-Efficiency White Organic Light-Emitting Devices Based on Double-Doped Organic Single Crystals // *Adv. Funct. Mater.* – 2019. – T. 29, № 12. – C. 1807606.
24. An M. H., Ding R., Zhu Q. C., Ye G. D., Wang H., Du M. X., Chen S. N., Liu Y., Xu M. L., Xu T., Wang W., Feng J., Sun H. B. Well-Balanced Ambipolar Organic Single Crystals toward Highly Efficient Light-Emitting Devices // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – T. 30, № 49. – C. 2002422.

25. Baronas P., Kreiza G., Mamada M., Maedera S., Adomėnas P., Adomėnienė O., Kazlauskas K., Adachi C., Juršėnas S. Enhanced Energy Transfer in Doped Bifluorene Single Crystals: Prospects for Organic Lasers // *Adv. Opt. Mater.* – 2019. – T. 8, № 4. – C. 1901670.
26. O. D. Parashchuk, A. A. Mannanov, V. G. Konstantinov, D. I. Dominskiy, N. M. Surin, O. V. Borshchev, S. A. Ponomarenko, Pshenichnikov M. S., Paraschuk D. Y. Molecular Self-Doping Controls Luminescence of Pure Organic Single Crystals // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – T. 28, № 21. – C. 1800116.
27. Kuimov A. D., Becker C. S., Sonina A. A., Kazantsev M. S. Host–guest molecular doping guide for emissive organic semiconductor crystals // *New J Chem.* – 2022. – T. 46, № 44. – C. 21257-21267.
28. Kuimov A. D., Becker C. S., Shumilov N. A., Koskin I. P., Sonina A. A., Komarov V. Y., Shundrina I. K., Kazantsev M. S. Synthetic approach for the control of self-doping in luminescent organic semiconductors // *Mater. Chem. Front.* – 2022. – T. 6, № 16. – C. 2244-2255.
29. Mannanov A. A., Kazantsev M. S., Kuimov A. D., Konstantinov V. G., Dominskiy D. I., Trukhanov V. A., Anisimov D. S., Gultikov N. V., Bruevich V. V., Koskin I. P., Sonina A. A., Rybalova T. V., Shundrina I. K., Mostovich E. A., Paraschuk D. Y., Pshenichnikov M. S. Long-range exciton transport in brightly fluorescent furan/phenylene co-oligomer crystals // *J. Mater. Chem. C.* – 2019. – T. 7, № 1. – C. 60-68.
30. Parker R. T., Freedlander R. S., Dunlap R. B. The development of room temperature phosphorescence into a new technique for chemical determinations // *Anal. Chim. Acta.* – 1980. – T. 119, № 2. – C. 189-205.
31. Möbius D. Scheibe Aggregates // *Adv. Mater.* – 1995. – T. 7, № 5. – C. 437-444.
32. Wurthner F., Kaiser T. E., Saha-Moller C. R. J-aggregates: from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2011. – T. 50, № 15. – C. 3376-410.
33. Wurthner F. Aggregation-Induced Emission (AIE): A Historical Perspective // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2020. – T. 59, № 34. – C. 14192-14196.
34. Trul A. A., Agina E. V., Ponomarenko S. A. Gas Sensors Based on Conjugated Oligomers and Polymers as Promising Sensitive Elements for Toxic Gases Monitoring in the Atmosphere // *Polym. Sci. Ser. B.* – 2021. – T. 63, № 5. – C. 443-458.
35. Trul A. A., Chekusova V. P., Polinskaya M. S., Kiselev A. N., Agina E. V., Ponomarenko S. A. NH₃ and H₂S real-time detection in the humid air by two-layer Langmuir-Schaefer OFETs // *Sens. Actuators B Chem.* – 2020. – T. 321.

36. Polinskaya M. S., Trul A. A., Borshchev O. V., Skorotetcky M. S., Gaidarzhi V. P., Toirov S. K., Anisimov D. S., Bakirov A. V., Chvalun S. N., Agina E. V., Ponomarenko S. A. The influence of terminal alkyl groups on the structure, and electrical and sensing properties of thin films of self-assembling organosilicon derivatives of benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene // *J. Mater. Chem. C.* – 2023. – T. 11, № 5. – C. 1937-1948.
37. Gierschner J., Cornil J., Egelhaaf H. J. Optical bandgaps of pi-conjugated organic materials at the polymer limit: Experiment and theory // *Advanced Materials.* – 2007. – T. 19, № 2. – C. 173-191.
38. Fabian J., Hartmann H. Carboximide, Nitro and Quinacridone Dyes // *Light Absorption of Organic Colorants: Theoretical Treatment and Empirical Rules.* – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1980. – C. 80-88.
39. Shi J., Aguilar Suarez L. E., Yoon S.-J., Varghese S., Serpa C., Park S. Y., Lüer L., Roca-Sanjuán D., Milián-Medina B., Gierschner J. Solid State Luminescence Enhancement in π -Conjugated Materials: Unraveling the Mechanism beyond the Framework of AIE/AIEE // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – T. 121, № 41. – C. 23166-23183.
40. Milián-Medina B., Gierschner J. π -Conjugation // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* – 2012. – T. 2, № 4. – C. 513-524.
41. Wykes M., Milián-Medina B., Gierschner J. Computational engineering of low bandgap copolymers // *Front. Chem.* – 2013. – T. 1. – C. 35.
42. Levine B. G., Martinez T. J. Isomerization through conical intersections // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2007. – T. 58. – C. 613-34.
43. Domcke W., Yarkony D. R. Role of conical intersections in molecular spectroscopy and photoinduced chemical dynamics // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2012. – T. 63. – C. 325-52.
44. Blancafort L. Photochemistry and photophysics at extended seams of conical intersection // *Chemphyschem.* – 2014. – T. 15, № 15. – C. 3166-81.
45. Martinez-Abadia M., Gimenez R., Ros M. B. Self-Assembled alpha-Cyanostilbenes for Advanced Functional Materials // *Adv. Mater.* – 2018. – T. 30, № 5.
46. Zhang X., Dong H., Hu W. Organic Semiconductor Single Crystals for Electronics and Photonics // *Adv. Mater.* – 2018. – T. 30, № 44. – C. e1801048.
47. Spano F. C. Excitons in Conjugated Oligomer Aggregates, Films, and Crystals // *Annual Review of Physical Chemistry.* – 2006. – T. 57. – C. 217-243.
48. Spano F. C. The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates // *Accounts of Chemical Research.* – 2010. – T. 43, № 3. – C. 429-439.

49. Saikin S. K., Eisfeld A., Valleau S., Aspuru-Guzik A. Photonics meets excitonics: natural and artificial molecular aggregates // *Nanophotonics*. – 2013. – T. 2, № 1. – C. 21-38.
50. Lunt R. R., Giebink N. C., Belak A. A., Benziger J. B., Forrest S. R. Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – T. 105, № 5.
51. Fichou D., Dumarcher V., Nunzi J. M. One and two-photon stimulated emission in oligothiophenes single crystals // *Synth. Met.* – 1999. – T. 101, № 1-3. – C. 610-613.
52. Hutchison G. R., Ratner M. A., Marks T. J. Intermolecular Charge Transfer between Heterocyclic Oligomers. Effects of Heteroatom and Molecular Packing on Hopping Transport in Organic Semiconductors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – T. 127, № 48. – C. 16866–16881.
53. Takimiya K., Kunugi Y., Konda Y., Niihara N., Otsubo T. 2,6-Diphenylbenzo[1,2-b:4,5-b']dichalcogenophenes: a new class of high-performance semiconductors for organic field-effect transistors // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – T. 126, № 16. – C. 5084-5.
54. Sun S. S., Lees A. J. Photophysics and Evidence of Excimer Formation, Linear Bipyridines in Solution and Solid Films // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2001. – T. 140, № 2. – C. 157-161.
55. *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*, 2 Volume Set. / Igor F. Perepichka, Perepichka D. F.: Wiley, 2009. – 910 c.
56. *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*. / Fichou D.: Wiley, 2008. – 558 c.
57. Mishra A., Ma C. Q., Bauerle P. Functional oligothiophenes: molecular design for multidimensional nanoarchitectures and their applications // *Chem. Rev.* – 2009. – T. 109, № 3. – C. 1141-1276.
58. Okada M., Tachikawa K., Aoi K. Biodegradable polymers based on renewable resources. III. copolyesters composed of 1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol, 1,1-bis(5-carboxy-2-furyl)ethane and aliphatic dicarboxylic acid units // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1999. – T. 74, № 14. – C. 3342-3350.
59. Gandini A. Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials // *Macromolecules*. – 2008. – T. 41, № 24. – C. 9491-9504.
60. Binder J. B., Raines R. T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – T. 131, № 5. – C. 1979-85.
61. Gidron O., Diskin-Posner Y., Bendikov M. alpha-Oligofurans // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – T. 132, № 7. – C. 2148-+.

62. Woo C. H., Beaujuge P. M., Holcombe T. W., Lee O. P., Frechet J. M. Incorporation of furan into low band-gap polymers for efficient solar cells // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – T. 132, № 44. – C. 15547-9.
63. Gidron O., Dadvand A., Sheynin Y., Bendikov M., Perepichka D. F. Towards "green" electronic materials. [small alpha]-Oligofurans as semiconductors // *Chemical Communications.* – 2011. – T. 47, № 7. – C. 1976-1978.
64. Liu J., Zhang H., Dong H., Meng L., Jiang L., Jiang L., Wang Y., Yu J., Sun Y., Hu W., Heeger A. J. High mobility emissive organic semiconductor // *Nat. Commun.* – 2015. – T. 6, № 10032. – C. 1-8.
65. Smith M. B., Michl J. Singlet fission // *Chem. Rev.* – 2010. – T. 110, № 11. – C. 6891-936.
66. Xie Z., Yang B., Liu L., Ma Y. J-Type Dipole Stacking and Strong π - π Interactions in the Crystals of Distyrylbenzene Derivatives: The Crystal Structures, High Luminescence Properties and Prediction of High Mobility // *J. Mol. Eng. Mater.* – 2013. – T. 1, № 3. – C. 1340002.
67. Hotta S., Kimura H., Lee S. A., Tamaki T. Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. II [1]. Block and alternating co-oligomers // *J. Heterocycl. Chem.* – 2000. – T. 37, № 2. – C. 281-286.
68. Hotta S., Yamao T. The thiophene/phenylene co-oligomers: exotic molecular semiconductors integrating high-performance electronic and optical functionalities // *J. Mater. Chem.* – 2011. – T. 21, № 5. – C. 1295-1304.
69. Nagawa M., Hibino R., Hotta S., Yanagi H., Ichikawa M., Koyama T., Taniguchi Y. Emission gain narrowing from single crystals of a thiophene/phenylene co-oligomer // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – T. 80, № 4. – C. 544-546.
70. Ichikawa M., Hibino R., Inoue M., Haritani T., Hotta S., Koyama T., Taniguchi Y. Improved Crystal-Growth and Emission Gain-Narrowing of Thiophene/Phenylene Co-Oligomers // *Advanced Materials.* – 2003. – T. 15, № 3. – C. 213-217.
71. Ichikawa M., Nakamura K., Inoue M., Mishima H., Haritani T., Hibino R., Koyama T., Taniguchi Y. Photopumped laser oscillation and charge-injected luminescence from organic semiconductor single crystals of a thiophene/phenylene co-oligomer // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – T. 87, № 22. – C. 221113.
72. Yanagi H., Yoshiki A., Hotta S., Kobayashi S. Stimulated resonance Raman scattering from single crystals of a thiophene/phenylene co-oligomer // *Appl. Phys. Lett.*, – 2003. – T. 83, № 10. – C. 1941-1943.

73. Katagiri T., Ota S., Ohira T., Yamao T., Hotta S. Synthesis of Thiophene/Phenylene Co-oligomers. Functionalization at Molecular Terminals toward Optoelectronic Device Applications // *J. Heterocycl. Chem.* – 2007. – Т. 44. – С. 853-862.
74. *Physics of Semiconductor Devices.* / Sze S. M. – 2nd edn изд. – New York, USA,: Wiley, 1981. – 431–445 с.
75. Horowitz G., Fichou D., Peng X., Xu Z., Garnier F. A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl // *Solid State Commun.* – 1989. – Т. 72, № 4. – С. 381-384.
76. Horowitz G. Organic Field-Effect Transistors // *Advanced Materials.* – 1998. – Т. 10, № 5. – С. 365-377.
77. Horowitz G., Kouki F., Spearman P., Fichou D., Nogues C., Pan X., Garnier F. Evidence for n-type conduction in a perylene tetracarboxylic diimide derivative // *Adv. Mater.* – 1996. – Т. 8, № 3. – С. 242-245.
78. Laquindanum J. G., Katz H. E., Dodabalapur A., Lovinger A. J. n-Channel Organic Transistor Materials Based on Naphthalene Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Т. 118, № 45. – С. 11331-11332.
79. Heidenhain S. B., Sakamoto Y., Suzuki T., Miura A., Fujikawa H., Mori T., Tokito S., Taga Y. Perfluorinated Oligo(p-Phenylene)s: Efficient n-Type Semiconductors for Organic Light-Emitting Diodes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Т. 122, № 41. – С. 10240-10241.
80. Sakamoto Y., Suzuki T., Kobayashi M., Gao Y., Fukai Y., Inoue Y., Sato F., Tokito S. Perfluoropentacene: high-performance p-n junctions and complementary circuits with pentacene // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Т. 126, № 26. – С. 8138-8140.
81. Kojima T., Nishida J., Tokito S., Tada H., Yamashita Y. Organic field-effect transistors based on heterocyclic co-oligomers containing a pyrazine ring // *Chem. Commun.* – 2007.10.1039/b617573b № 14. – С. 1430-2.
82. Ando S., Nishida J.-i., Tada H., Inoue Y., Tokito S., Yamashita Y. High Performance n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on π -Electronic Systems with Trifluoromethylphenyl Groups // *Journal of the American Chemical Society.* – 2005. – Т. 127, № 15. – С. 5336-5337.
83. Takimiya K., Kunugi Y., Ebata H., Otsubo T. Molecular Modification of 2,6-Diphenylbenzo[1,2-b:4,5-b']dichalcogenophenes by Introduction of Strong Electron-withdrawing Groups: Conversion from p- to n-Channel OFET Materials // *Chem. Lett.* – 2006. – Т. 35, № 10. – С. 1200-1201.
84. Komori T., Nakanotani H., Yasuda T., Adachi C. Light-emitting organic field-effect transistors based on highly luminescent single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – Т. 2, № 25. – С. 4918-4921.

85. Oniwa K., Kanagasekaran T., Jin T. N., Akhtaruzzaman M., Yamamoto Y., Tamura H., Hamada I., Shimotani H., Asao N., Ikeda S., Tanigaki K. Single crystal biphenyl end-capped furan-incorporated oligomers: influence of unusual packing structure on carrier mobility and luminescence // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – T. 1, № 26. – C. 4163-4170.
86. Kazantsev M. S., Beloborodova A. A., Kuimov A. D., Koskin I. P., Frantseva E. S., Rybalova T. V., Shundrina I. K., Becker C. S., Mostovich E. A. Synthesis, luminescence and charge transport properties of furan/phenylene co-oligomers: The study of conjugation length effect // *Org. Electron.* – 2018. – T. 56. – C. 208-215.
87. Anthony S. P. Organic Solid-State Fluorescence: Strategies for Generating Switchable and Tunable Fluorescent Materials // *ChemPlusChem.* – 2012. – T. 77, № 7. – C. 518-531.
88. Oelkrug D., Tompert A., Egelhaaf H.-J., Hanack M., Steinhuber E., Hohloch M., Meier H., Stalmach U. Towards highly luminescent phenylene vinylene films // *Synth. Met.* – 1996. – T. 83, № 3. – C. 231-237.
89. Kabe R., Nakanotani H., Sakanoue T., Yahiro M., Adachi C. Effect of Molecular Morphology on Amplified Spontaneous Emission of Bis-Styrylbenzene Derivatives // *Adv. Mater.* – 2009. – T. 21, № 40. – C. 4034-4038.
90. Gierschner J., Mack H.-G., Lürer L., Oelkrug D. Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinylenes: Vibronic coupling, band shapes, and solvatochromism // *J. Chem. Phys.* – 2002. – T. 116, № 19.
91. Piacenza M., Della Sala F., Farinola G. M., Martinelli C., Gigli G. Large blue-shift in the optical spectra of fluorinated polyphenylenevinylenes. A combined theoretical and experimental study // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – T. 112, № 10. – C. 2996-3004.
92. Sonina A. A., Becker C. S., Kuimov A. D., Shundrina I. K., Komarov V. Y., Kazantsev M. S. Alkyl-substituted bis(4-((9H-fluoren-9-ylidene)methyl)phenyl)thiophenes: weakening of intermolecular interactions and additive-assisted crystallization // *CrystEngComm.* – 2021. – T. 23, № 14. – C. 2654-2664.
93. Naibi Lakshminarayana A., Ong A., Chi C. Modification of acenes for n-channel OFET materials // *J. Mater. Chem. C.* – 2018. – T. 6, № 14. – C. 3551-3563.
94. Kumagai S., Yu C. P., Nakano S., Annaka T., Mitani M., Yano M., Ishii H., Takeya J., Okamoto T. Role of Perfluorophenyl Group in the Side Chain of Small-Molecule n-Type Organic Semiconductors in Stress Stability of Single-Crystal Transistors // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2021. – T. 12, № 8. – C. 2095-2101.
95. Krupskaya Y., Gibertini M., Marzari N., Morpurgo A. F. Band-like electron transport with record-high mobility in the TCNQ family // *Adv. Mater.* – 2015. – T. 27, № 15. – C. 2453-8.

96. Dou J. H., Zheng Y. Q., Yao Z. F., Yu Z. A., Lei T., Shen X., Luo X. Y., Sun J., Zhang S. D., Ding Y. F., Han G., Yi Y., Wang J. Y., Pei J. Fine-Tuning of Crystal Packing and Charge Transport Properties of BDOPV Derivatives through Fluorine Substitution // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – T. 137, № 50. – C. 15947-56.
97. Jiang H., Hu P., Ye J., Li Y., Li H., Zhang X., Li R., Dong H., Hu W., Kloc C. Molecular Crystal Engineering: Tuning Organic Semiconductor from p-type to n-type by Adjusting Their Substitutional Symmetry // *Adv. Mater.* – 2017. – T. 29, № 10.
98. Maiti B., Wang K., Bhandari S., Bunge S. D., Twieg R. J., Dunitz B. D. Enhancing charge mobilities in selectively fluorinated oligophenyl organic semiconductors: a design approach based on experimental and computational perspectives // *J. Mater. Chem. C.* – 2019. – T. 7, № 13. – C. 3881-3888.
99. Nakanotani H., Adachi C. Amplified Spontaneous Emission and Electroluminescence from Thiophene/Phenylene Co-Oligomer-Doped p-bis(p-Styrylstyryl)Benzene Crystals // *Adv. Opt. Mater.* – 2013. – T. 1, № 6. – C. 422-427.
100. Sosorev A. Y., Trukhanov V. A., Maslennikov D. R., Borshchev O. V., Polyakov R. A., Skorotetcky M. S., Surin N. M., Kazantsev M. S., Dominskiy D. I., Tafenko V. A., Ponomarenko S. A., Paraschuk D. Y. Fluorinated Thiophene-Phenylene Co-Oligomers for Optoelectronic Devices // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – T. 12, № 8. – C. 9507-9519.
101. Shi S., Liu L., Ouyang C., Wang D.-s., Wang Z., Chen L., Huang X. Enhancement of electronic conductivity of LiFePO_4 by Cr doping and its identification by first-principles calculations // *Phys. Rev. B.* – 2003. – T. 68, № 19. – C. 593-602.
102. Kim K., Kim G., Kim S. I., Lee K. H., Lee W. Clarification of electronic and thermal transport properties of Pb-, Ag-, and Cu-doped p-type $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$ // *J. Alloy. Compd.* – 2019. – T. 772. – C. 593-602.
103. Varghese S., Park S. K., Casado S., Fischer R. C., Resel R., Milian-Medina B., Wannemacher R., Park S. Y., Gierschner J. Stimulated Emission Properties of Sterically Modified Distyrylbenzene-Based H-Aggregate Single Crystals // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – T. 4, № 10. – C. 1597-602.
104. Maruyama M., Yamao T., Hotta S., Yanagi H. Hybrid crystals based on thiophene/phenylene co-oligomers // *Displays.* – 2013. – T. 34, № 5. – C. 442-446.
105. Wang H., Li F., Gao B., Xie Z., Liu S., Wang C., Hu D., Shen F., Xu Y., Shang H., Chen Q., Ma Y., Sun H. Doped Organic Crystals with High Efficiency, Color-Tunable Emission toward Laser Application // *Cryst. Growth Des.* – 2009. – T. 9, № 11. – C. 4945-4950.

106. Sun Y., Forrest S. R. High-efficiency white organic light emitting devices with three separate phosphorescent emission layers // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – T. 91, № 26.
107. Li C., Wei B., Kawaguchi K., Saito T., Kimura H., Ichikawa M., Taniguchi Y. Low-Voltage Driving Three-Peak White Organic Light Emitting Diodes with Color Conversion Hole Injection Layer Based on Host–Guest Energy Transfer // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2007. – T. 46, № 11. – C. 7487-7489.
108. Schwartz G., Pfeiffer M., Reineke S., Walzer K., Leo K. Harvesting Triplet Excitons from Fluorescent Blue Emitters in White Organic Light-Emitting Diodes // *Advanced Materials.* – 2007. – T. 19, № 21. – C. 3672-3676.
109. Seo J. H., Seo J. H., Park J. H., Kim Y. K., Kim J. H., Hyung G. W., Lee K. H., Yoon S. S. Highly efficient white organic light-emitting diodes using two emitting materials for three primary colors (red, green, and blue) // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – T. 90, № 20.
110. Lei G., Wang L., Qiu Y. Multilayer organic electrophosphorescent white light-emitting diodes without exciton-blocking layer // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – T. 88, № 10. – C. 103508.
111. Wang H., Zhao Y., Xie Z., Wang H., Wang B., Ma Y. The thermodynamic characteristics of organic crystal growth by physical vapor transport: towards high-quality and color-tunable crystal preparation // *CrystEngComm.* – 2014. – T. 16, № 21. – C. 4539-4545.
112. Mikhnenko O. V., Blom P. W. M., Nguyen T.-Q. Exciton diffusion in organic semiconductors // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – T. 8, № 7. – C. 1867-1888.
113. Scholes G. D. LONG-RANGE RESONANCE ENERGY TRANSFER IN MOLECULAR SYSTEMS // *Annual Review of Physical Chemistry.* – 2003. – T. 54, № 1. – C. 57-87.
114. Luhman W. A., Holmes R. J. Investigation of Energy Transfer in Organic Photovoltaic Cells and Impact on Exciton Diffusion Length Measurements // *Advanced Functional Materials.* – 2011. – T. 21, № 4. – C. 764-771.
115. Koeppe R., Sariciftci N. S. Photoinduced charge and energy transfer involving fullerene derivatives // *Photochem Photobiol Sci.* – 2006. – T. 5, № 12. – C. 1122-31.
116. Tsumura A., Koezuka H., Ando T. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film // *Appl. Phys. Lett.* – 1986. – T. 49, № 18. – C. 1210-1212.
117. Yuvaraja S., Nawaz A., Liu Q., Dubal D., Surya S. G., Salama K. N., Sonar P. Organic field-effect transistor-based flexible sensors // *Chem. Soc. Rev.* – 2020. – T. 49, № 11. – C. 3423-3460.
118. Wang Y., Gong Q., Miao Q. Structured and functionalized organic semiconductors for chemical and biological sensors based on organic field effect transistors // *Mater. Chem. Front.* – 2020. – T. 4, № 12. – C. 3505-3520.

119. Fan Y., Liu J., Hu W., Liu Y., Jiang L. The effect of thickness on the optoelectronic properties of organic field-effect transistors: towards molecular crystals at monolayer limit // *J. Mater. Chem. C.* – 2020. – T. 8, № 38. – C. 13154-13168.
120. Lee Y. H., Jang M., Lee M. Y., Kweon O. Y., Oh J. H. Flexible Field-Effect Transistor-Type Sensors Based on Conjugated Molecules // *Chem.* – 2017. – T. 3, № 5. – C. 724-763.
121. Dong H., Fu X., Liu J., Wang Z., Hu W. 25th anniversary article: key points for high-mobility organic field-effect transistors // *Adv. Mater.* – 2013. – T. 25, № 43. – C. 6158-83.
122. Murphy A. R., Frechet J. M. J. Organic semiconducting oligomers for use in thin film transistors // *Chem. Rev.* – 2007. – T. 107, № 4. – C. 1066-1096.
123. Facchetti A. Semiconductors for organic transistors // *Mater. Today.* – 2007. – T. 10, № 3. – C. 28-37.
124. Facchetti A., Yoon M. H., Marks T. J. Gate Dielectrics for Organic Field-Effect Transistors: New Opportunities for Organic Electronics // *Adv. Mater.* – 2005. – T. 17, № 14. – C. 1705-1725.
125. Veres J., Ogier S., Lloyd G., de Leeuw D. Gate insulators in organic field-effect transistors // *Chem. Mater.* – 2004. – T. 16, № 23. – C. 4543-4555.
126. Wang C., Dong H., Hu W., Liu Y., Zhu D. Semiconducting pi-conjugated systems in field-effect transistors: a material odyssey of organic electronics // *Chem. Rev.* – 2012. – T. 112, № 4. – C. 2208-67.
127. Di C. A., Liu Y., Yu G., Zhu D. Interface engineering: an effective approach toward high-performance organic field-effect transistors // *Acc. Chem. Res.* – 2009. – T. 42, № 10. – C. 1573-83.
128. Bredas J. L., Calbert J. P., da Silva D. A., Cornil J. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* – 2002. – T. 99, № 9. – C. 5804-5809.
129. da Silva Filho D. A., Kim E. G., Brédas J. L. Transport Properties in the Rubrene Crystal: Electronic Coupling and Vibrational Reorganization Energy // *Adv. Mater.* – 2005. – T. 17, № 8. – C. 1072-1076.
130. Hutchison G. R., Ratner M. A., Marks T. J. Hopping transport in conductive heterocyclic oligomers: reorganization energies and substituent effects // *J Am Chem Soc.* – 2005. – T. 127, № 7. – C. 2339-2350.
131. Bromley S. T., Mas-Torrent M., Hadley P., Rovira C. Importance of intermolecular interactions in assessing hopping mobilities in organic field effect transistors: pentacene versus dithiophene-tetrathiafulvalene // *J Am Chem Soc.* – 2004. – T. 126, № 21. – C. 6544-5.

132. Bredas J. L., Beljonne D., Coropceanu V., Cornil J. Charge-transfer and energy-transfer processes in pi-conjugated oligomers and polymers: a molecular picture // *Chem Rev.* – 2004. – T. 104, № 11. – C. 4971-5004.
133. Dong H., Wang C., Hu W. High performance organic semiconductors for field-effect transistors // *ChemComm.* – 2010. – T. 46, № 29. – C. 5211-22.
134. Allard S., Forster M., Souharce B., Thiem H., Scherf U. Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors (OFETs) // *Angew. Chem.* – 2008. – T. 47, № 22. – C. 4070-4098.
135. Wurthner F., Schmidt R. Electronic and crystal engineering of acenes for solution-processible self-assembling organic semiconductors // *Chemphyschem.* – 2006. – T. 7, № 4. – C. 793-7.
136. Wang C., Dong H., Li H., Zhao H., Meng Q., Hu W. Dibenzothiophene Derivatives: From Herringbone to Lamellar Packing Motif // *Cryst. Growth Des.* – 2010. – T. 10, № 9. – C. 4155-4160.
137. Moon H., Zeis R., Borkent E. J., Besnard C., Lovinger A. J., Siegrist T., Kloc C., Bao Z. Synthesis, crystal structure, and transistor performance of tetracene derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – T. 126, № 47. – C. 15322-3.
138. Brouwer A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* – 2011. – T. 83, № 12. – C. 2213–2228.
139. Fang H.-H., Yang J., Feng J., Yamao T., Hotta S., Sun H.-B. Functional organic single crystals for solid-state laser applications // *Laser Photonics Rev.* – 2014. – T. 8, № 5. – C. 687-715.
140. deMello J. C., Wittmann H. F., Friend R. H. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency // *Adv. Mater.* – 1997. – T. 9, № 3. – C. 230-232.
141. Koskin I. P., Mostovich E. A., Benassi E., Kazantsev M. S. Way to Highly Emissive Materials: Increase of Rigidity by Introduction of a Furan Moiety in Co-Oligomers // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – T. 121, № 42. – C. 23359–23369.
142. Kudryashova L. G., Kazantsev M. S., Postnikov V. A., Bruevich V. V., Luponosov Y. N., Surin N. M., Borshchev O. V., Ponomarenko S. A., Pshenichnikov M. S., Paraschuk D. Y. Highly Luminescent Solution-Grown Thiophene-Phenylene Co-Oligomer Single Crystals // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – T. 8, № 16. – C. 10088-10092.
143. Ozawa F., Hidaka T., Yamamoto T., Yamamoto A. Mechanism of reaction of trans-diarylbis(diethylphenylphosphine)palladium(II) complexes with aryl iodides to give biaryls // *J. Organomet. Chem.* – 1987. – T. 330, № 1-2. – C. 253-263.

144. Podzorov V. Organic single crystals: Addressing the fundamentals of organic electronics // *MRS Bull.* – 2013. – T. 38, № 1. – C. 15-24.
145. Koskin I. P., Becker C. S., Sonina A. A., Trukhanov V. A., Shumilov N. A., Kuimov A. D., Zhuravleva Y. S., Kiseleva Y. O., Shundrina I. K., Sherin P. S., Paraschuk D. Y., Kazantsev M. S. Selectively Fluorinated Furan-Phenylene Co-Oligomers Pave the Way to Bright Ambipolar Light-Emitting Electronic Devices // *Adv. Funct. Mater.* – 2021. – T. 31, № 48. – C. 2104638.
146. Fedorenko R. S., Kuevda A. V., Trukhanov V. A., Konstantinov V. G., Sosorev A. Y., Sonina A. A., Kazantsev M. S., Surin N. M., Grigorian S., Borshchev O. V., Ponomarenko S. A., Paraschuk D. Y. Luminescent High-Mobility 2D Organic Semiconductor Single Crystals // *Adv. Electron. Mater.* – 2022.10.1002/aelm.202101281 № 10.1002/aelm.202101281.
147. Qin Z., Gao C., Gao H., Wang T., Dong H., Hu W. Molecular doped, color-tunable, high-mobility, emissive, organic semiconductors for light-emitting transistors // *Sci. Adv.* – 2022. – T. 8, № 27. – C. eabp8775.
148. Gierschner J., Shi J., Milián-Medina B., Roca-Sanjuán D., Varghese S., Park S. Luminescence in Crystalline Organic Materials: From Molecules to Molecular Solids // *Adv. Opt. Mater.* – 2021. – T. 9, № 13.
149. Yoon S. J., Chung J. W., Gierschner J., Kim K. S., Choi M. G., Kim D., Park S. Y. Multistimuli two-color luminescence switching via different slip-stacking of highly fluorescent molecular sheets // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – T. 132, № 39. – C. 13675-83.
150. H. Nakanotani, M. Saito, H. Nakamura, C. Adachi. Emission Color Tuning in Ambipolar Organic Single-Crystal Field-Effect Transistors by Dye-Doping // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – T. 20, № 10. – C. 1610–1615.