

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Федоренко Роман Сергеевич

**Рост, электрофизические и электролюминесцентные свойства
двумерных пленок сопряженных олигомеров**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2026

Диссертация подготовлена на кафедре общей физики и волновых процессов
физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

- Научный руководитель** — **Парашук Дмитрий Юрьевич**
доктор физико-математических наук, доцент
- Официальные оппоненты** — **Годовский Дмитрий Юльевич**
доктор физико-математических наук,
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
лаборатория физической химии полимеров, ведущий научный сотрудник
- Тамеев Алексей Раисович**
доктор физико-математических наук,
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах,
главный научный сотрудник
- Постников Валерий Анатольевич**
кандидат химических наук, доцент,
Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники,
лаборатория процессов кристаллизации,
ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится 14 мая 2026 г. В 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.013.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр.2, физический факультет, ауд. ЮФА.

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3863>

Автореферат разослан «___» апреля 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

И.А. Малышкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Открытие органических полупроводников привело к созданию новой междисциплинарной области – органической электроники, которая открывает новые возможности для производства гибких, легких и экономичных транзисторов, светодиодов и солнечных батарей, а также расширяет сферы применения электронных устройств за счет использования печатных технологий. К настоящему времени лучшие образцы органических полевых транзисторов (ОПТ) показывают подвижности носителей заряда выше $10 \text{ см}^2/\text{Вс}^{-1}$, что более чем на порядок превышает подвижность в устройствах на основе аморфного кремния. Органические светодиоды массово используются в промышленных масштабах в дисплейных технологиях. Экраны, полученные с помощью этой технологий, уже демонстрируют высокое качество передачи цвета и низкое энергопотребление, однако управляющая матрица в них всё ещё основана на кремниевых транзисторах.

Совместить в себе функции управления и передачи изображения могут органические светотранзисторы (ОСТ). Для их создания нужны органические материалы, обладающие одновременно хорошими полупроводниковыми и люминесцентными свойствами. Однако плотная молекулярная упаковка, обеспечивающая первое свойство, часто исключает наличие второго. Один из примеров материалов, способных разрешить эту дилемму – полупроводниковые пленки на основе тиофен-фениленовых соолигомеров (ТФСО)². На их основе возможно выполнить эффективные транзисторы и светотранзисторы, для этого критичным является молекулярная упорядоченность слоя ТФСО. Наилучшие характеристики устройств могут быть получены на монокристаллах. Для избежания волноводного эффекта при светоизлучении в качестве активного слоя используют двумерные пленки, которые состоят из одного (монослойные пленки) или нескольких молекулярных слоев (малослойные пленки), толщина которых существенно меньше длины волны видимого света. Наряду с высокой подвижностью заряда и эффективной инжекцией зарядов такие транзисторы

могут быть гибкими и прозрачными, что расширяет сферы их потенциального использования.

Наиболее эффективный транспорт носителей заряда со значениями подвижности дырок в диапазоне 5–20 см²/Вс показан в монокристаллах на основе частично аннелированных олигомеров³, где наиболее успешными и изученными примерами являются кристаллы рубрена и бензотиено-бензотиофеновых (ВТВТ) производных. Однако эти олигомеры обычно имеют низкую люминесценцию, особенно в твердом состоянии. Эффективным подходом для усиления люминесценции в конденсированных ароматических соединениях является добавление ароматических колец через линейно π -сопряженные углерод-углеродные связи⁴, что и было показано в этой работе для двух аннелированных ядер тетрапиеноацена (ТТА) и ВТВТ.

Большой интерес к ТФСО обусловлен не только сочетанием высокого квантового выхода люминесценции и относительно эффективного транспорта зарядов, но и также относительной простотой модификации их электронных свойств путем изменения длины сопряженного ядра, расположения тиофен-фениленовых звеньев в молекуле и/или присоединения функциональных групп к сопряженному ядру. Незамещенные ТФСО в ОПТ обычно демонстрируют низкие значения электронной подвижности, что часто объясняют их относительно высокой энергией нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО). Кроме того, незамещенные ТФСО являются широкозонными материалами, излучающими свет в сине-зеленой области спектра, что затрудняет инжекцию зарядов в них и усложняет получение источников красного света. Снижения энергии НСМО и ширины запрещенной зоны можно добиться путем введения электроноакцепторных фрагментов, таких как атомы галогена в сопряженную основную цепь или цианогрупп в терминальные положения олигомеров. Дальнейшая функционализация центрального фенильного ядра атомами фтора увеличивает молекулярную планарность и влияет на кристаллическую структуру⁵. Планаризация осуществляется за счет нековалентного взаимодействия между атомами водорода и фтора, а также серы и фтора.

Изменение химической структуры молекулы может позволить получить донорно-акцепторные олигомеры на основе ТФСО с относительно малой шириной оптической щели, биполярным транспортом и высокой квантовой эффективностью люминесценции.

Цель и задачи работы

Целью работы является определение влияния молекулярной структуры линейно сопряженных и частично аннелированных тиофен-фениленовых соолигомеров на электрофизические и электролюминесцентные (ЭЛ) свойства двумерных пленок на их основе для нахождения наиболее перспективных соединений для задач органической электроники.

Для достижения указанной цели поставлены следующие задачи:

- 1) Разработка методики роста двумерных кристаллических пленок с латеральными размерами порядка сотен микрометров.
- 2) Разработка методики жидкофазного нанесения электродов на поверхность тонких пленок органических полупроводников.
- 3) Разработка методики изготовления образцов ОПТ, измерение их вольтамперных характеристик и определение основных параметров ОПТ в рамках известных теоретических моделей.
- 4) Получение и исследование ЭЛ свойств двумерных пленок различных ТФСО в составе ОСТ.
- 5) Анализ влияния структуры сопряженного ядра исследуемых молекул на ключевые электрофизические и ЭЛ характеристики двумерных пленок.

Научная новизна

В работе были получены двумерные кристаллические пленки на основе новых линейно сопряженных и частично аннелированных тиофен-фениленовых соолигомеров, разработана методика изготовления двумерных ОПТ/ОСТ, исследованы их ключевые характеристики. Показана подвижность носителей заряда для двумерных пленок олигомера на основе ВТВТ более $7 \text{ см}^2/\text{Вс}$, что

превышает соответствующие значения для аморфного кремния и линейно-сопряженных ТФСО. Продемонстрирована ЭЛ в двумерных кристаллических пленках, получены амбиполярные ОСТ на основе новых донорно-акцепторных ТФСО. Изучено влияние фторирования центрального фенильного ядра ТФСО на электрофизические и ЭЛ характеристики, полученных на их основе пленок.

Теоретическая и практическая значимость

Показана перспективность двумерных электронных устройств на основе сопряженных олигомеров для органической электроники. Разработанная методика роста кристаллических двумерных пленок может быть использована и для других олигомеров в рамках научных исследований, а также может быть адаптирована для массового производства. Продемонстрировано, что ОПТ на основе сопряженного ядра ВТВТ имеют наиболее высокую подвижность носителей заряда по сравнению с другими изучаемыми в работе сопряженными ядрами. Добавление фенильных заместителей к ядру ВТВТ улучшает ЭЛ свойства, что позволяет комбинировать эффективный транспорт носителей заряда с относительно яркой ЭЛ. Проведенное в работе исследование Д-А молекул и ОСТ на их основе, показало возможность создания амбиполярных двумерных транзисторов. Простота геометрии ОСТ и эффективное светоизлучение исследуемых Д-А молекул говорит о перспективности данного класса соединений для дальнейшего изучения и возможного практического применения.

Методология и методы исследования

Методология работы основана на комплексном подходе, сочетающем методы физики конденсированного состояния, органической химии и нанотехнологий. Формирование двумерных кристаллических пленок ТФСО осуществлялось методами полива и вращающейся подложки в контролируемой атмосфере, что обеспечивало самоорганизацию молекул с образованием монокристаллических доменов латеральными размерами до сотен микрометров. Морфология и структура пленок исследовались методами оптической и атомно-силовой микроскопии.

Для электрофизической характеристики изготавливались ОПТ и ОСТ с верхними электродами и нижним затвором. Измерения вольт-амперных характеристик проводились с использованием двухканального источника-измерителя Keithley 2636А и автоматизированной зондовой станции. Обработка данных выполнялась в рамках модели Шокли, что позволило рассчитать подвижность носителей заряда, пороговое напряжение и отношение токов включения/выключения.

Защищаемые положения

1) Пленки на основе тиофен-фениленовых соолигомеров могут быть двумерными и иметь монокристаллические домены с латеральными размерами в сотни микрометров.

2) Двумерные пленки на основе частично аннелированных тиофен-фениленовых соолигомеров позволяют получить органические полевые транзисторы с подвижностью носителей зарядов выше $1 \text{ см}^2/\text{Вс}$.

3) Увеличение соотношения между электронной и дырочной подвижностью носителей заряда в пленках на основе донорно-акцепторных тиофен-фениленовых соолигомеров достигается путем фторирования центрального фенильного кольца.

4) Двумерные пленки на основе тиофен-фениленовых соолигомеров способны проявлять электролюминесцентные и полупроводниковые свойства, а также выступать активным слоем органических светотранзисторов.

Достоверность и обоснованность результатов

Экспериментальные данные, приведенные в диссертации, были собраны с использованием современных технологий и методов обработки данных, которые подробно описаны в соответствующих Главах диссертации. Результаты были проверены ведущими мировыми экспертами в области, представленными рецензентами авторитетных журналов, индексируемых в базах Web of Science и Scopus, где были опубликованы результаты исследования.

Апробация работы

По материалам диссертации опубликовано 9 научных статей рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук.

Основные результаты работы были представлены в 12 устных и стендовых докладах на международных и российских конференциях: Первая Всероссийская конференция по печатной и гибкой электронике, Долгопрудный, Россия, 6-9 октября 2025, 28-й Симпозиум по нанофизике и наноэлектронике, Нижний Новгород, Россия, 11-15 марта, 2025, Международные осенние школы-конференции по органической электронике IFSOE–2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023 (Московская область, Россия, 16-20 сентября 2018, 15-20 сентября 2019, 14-17 сентября 2020, 13-16 сентября 2021, 7-11 ноября 2022, 15-19 октября 2023), международная конференция Ломоносов-2018, 2019, 2021, 2022 (Москва, Россия, 9-13 апреля 2018, Москва, Россия, 8-12 апреля 2019, Москва, Россия, 12-23 апреля, 2021, Москва, Россия, 11-22 апреля, 2022).

Личный вклад

Автор внес решающий вклад в исследование, принимая участие в постановке задач, планировании экспериментов, обработке и анализе результатов. Он лично проводил большинство экспериментов, включая рост двумерных кристаллических пленок и исследование их морфологии, изготовление образцов ОПТ и ОСТ, измерение их электрических и ЭЛ характеристик, расчет основных параметров устройств.

Объем и структура работы

Работа состоит из введения, пяти Глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 131 страницу печатного текста, 80 рисунков, 10 таблиц, 20 формул и список цитируемой литературы из 147 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена проблематика работы, обосновывается важность изучаемой темы, сформулированы ключевые цели и задачи исследования,

представлены защищаемые положения, отмечена научная новизна и указана практическая ценность полученных результатов.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором рассмотрены разные типы органических полупроводников, составные части и принцип работы ОПТ и ОСТ, изложено современное представление о инжекции и транспорте зарядов в канале транзистора.

Во второй главе представлено описание использованных в работе материалов и экспериментальных методов изготовления ОПТ и ОСТ и их характеристики. В работе были использованы материалы, синтезированные группой д.х.н. С.А. Пономаренко в Институте синтетических полимерных материалов РАН. В данной работе изготавливались ОПТ и ОСТ с верхним затвором и нижними электродами. Для создания затвора и диэлектрического слоя использовалась кремниевая подложка, покрытая диоксидом кремния. В качестве полупроводникового слоя использовались двумерные пленки из различных органических молекул, полученных из раствора орто-дихлорбензола. Изготовление лабораторных образцов следовало следующим этапам: подготовка растворов для нанесения полупроводникового слоя и верхних электродов, очистка кремниевых подложек, рост двумерных органических пленок, микрочасть верхних электродов. Используемый в работе метод роста двумерных пленок был основан на предложенном в работе⁶ методе вращающейся подложки или полива. Оба метода основаны на том, что раствор, покрывающий большую часть подложки, будет медленно испаряться в замкнутой атмосфере, что будет сопровождаться самоорганизацией молекул вещества в упорядоченные структуры. Размеры этих структур в плоскости подложки значительно больше их размеров в направлении, перпендикулярном этой подложке. По завершении процесса роста (после полного высыхания раствора), плёнка образуется только на поверхности подложки и только в тех местах, где первоначально находился раствор. Механизм роста пленок и полученные пленки на кремниевой подложке представлены на Рисунке 2.1.

Данный метод был модифицирован для роста всех соединений, используемых в качестве активного слоя для ОПТ или ОСТ.

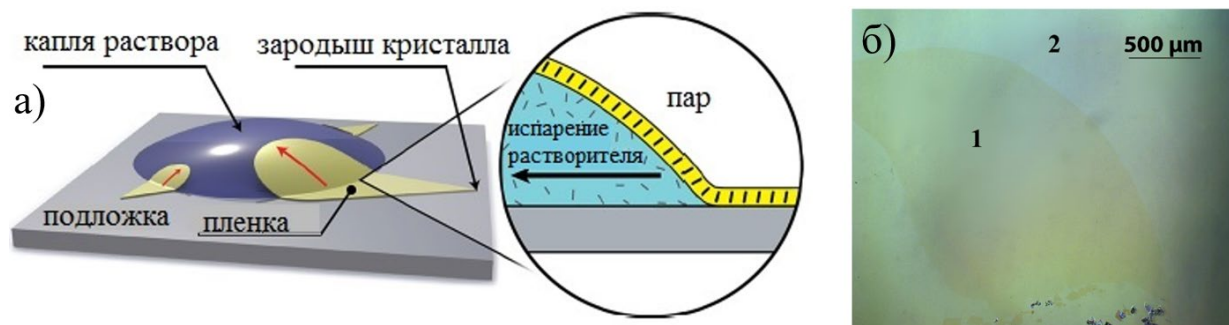


Рисунок 2.1. Механизм роста пленок на подложке⁷. а) Модель роста пленок на поверхности капли. б) Фотография двумерной пленки в оптическом микроскопе: 1 – поверхность пленки, 2 – поверхность кремниевой подложки.

Основным методом исследования являлась дифференциальная интерференционно-контрастная микроскопия (С-DIC), реализованная на микроскопе Zeiss Axio Imager A2m. Ключевым элементом системы выступает призма Номарского, расщепляющая лучи на два идентичных, но слегка смещенных в направлении распространения. Это позволяет фиксировать мельчайшие детали рельефа и процессы роста пленок благодаря интерференции при отражении света.

Верхние электроды наносились на кристаллы с использованием метода плоттерной микропечати (GIX MicroPlotter Desktop SonoPlot). Микроплоттер управляется компьютером и состоит из трех основных компонентов: система позиционирования, ультразвуковой дозатор и система обратной связи, камера. Дозатор состоит из пьезоэлектрического элемента и стеклянного. Микроплоттер позволяет наносить капли объемом от 1,8 пл. Когда игла находится рядом с поверхностью, между иглой и этой поверхностью образуется мениск жидкости. Перемещая иглу с использованием системы позиционирования, можно нанести электроды ОПТ. После чего границы полученных устройств процарапывались с помощью тонкой иглы или пинцета, для избежания утечек тока. Для проведения измерений электрических характеристик ОПТ был использован двухканальный прецизионный источник-измеритель Keithley 2636A. Метод

подключения соответствует схеме, представленной на Рисунке 2.2. Для измерения вольт-амперных характеристик была использована зондовая станция. Чертеж и фото станции показаны на Рисунке 2.2.

Образец помещается на подвижную платформу-держатель (1) с шаговыми двигателями, а два микрозонда (2) могут перемещаться в трех направлениях для контакта с электродами. Управление двигателями осуществляется контроллером Trinamic TMC610, а визуальный контроль положения зондов ведется через цифровой микроскоп. Keithley 2636A обеспечивает подачу напряжения до ± 200 В и высокоточное измерение токов. Все процессы автоматизированы и контролируются с персонального компьютера.

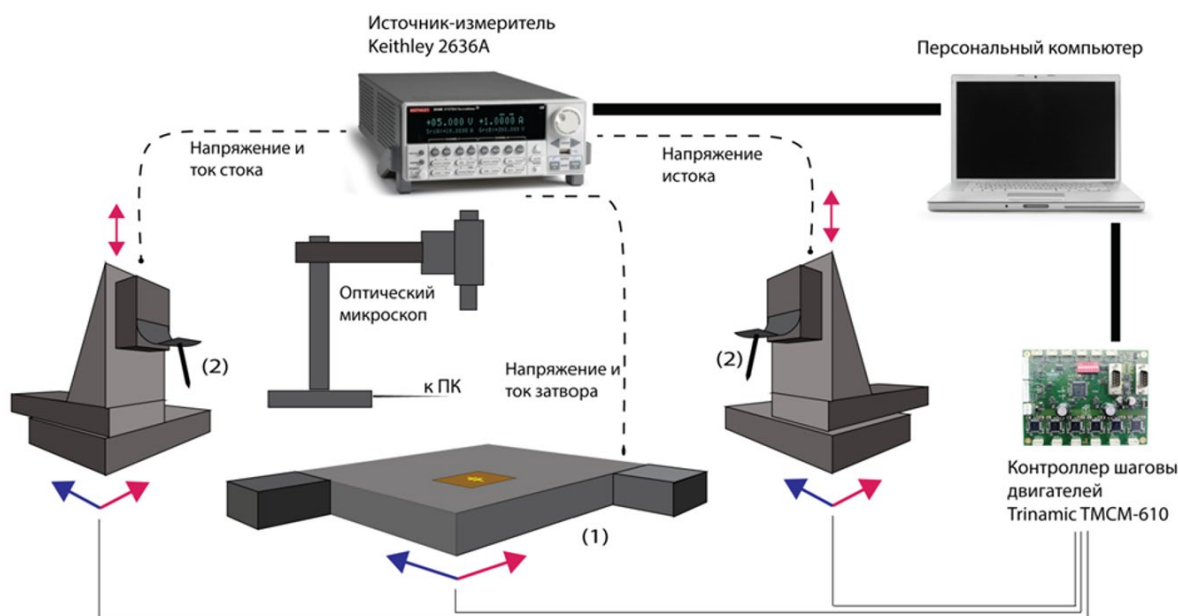


Рисунок 2.2. Схема подключения зондовой станции

При измерении выходных характеристик регистрируется зависимость силы тока между стоком и истоком I_{sd} от напряжения между стоком и истоком V_{sd} при различных значениях напряжения на затворе V_g . Измерив I_{sd} в зависимости от V_g при различных V_{sd} , можно получить передаточные характеристики для линейного и насыщенного режимов. Используя модель Шокли, можно получить выражения (1) и (2) для подвижности в линейном (μ_{lin}) и насыщенном (μ_{sat}) режимах:

$$\mu_{\text{lin}} = \frac{Lk_1}{WC_i V_{SD}} \quad (1)$$

$$\mu_{\text{sat}} = \frac{2Lk_2^2}{WC_i} \quad (2)$$

Где k_1 — тангенс угла наклона прямой $I_{sd}(V_g)$ в линейной области, k_2 — тангенс угла наклона кривой $\sqrt{I_{sd}}(V_g)$ в насыщенном режиме, W и L — ширина и длина канала ОПТ соответственно. Данные величины измеряются на фотографиях, сделанных с помощью оптического микроскопа. Из передаточных характеристик определяется отношение токов включения и выключения. Пороговое напряжение V_T определяется как пересечение оси V_g и прямой, которая линейно аппроксимирует кривую $\sqrt{I_{sd}}(V_g)$.

В третьей главе представлены результаты по исследованию роста двумерных органических пленок на основе линейно-сопряженных олигомеров, а также их полупроводниковых и ЭЛ свойств. Используемые в третьей главе олигомеры приведены на Рисунке 3.1.

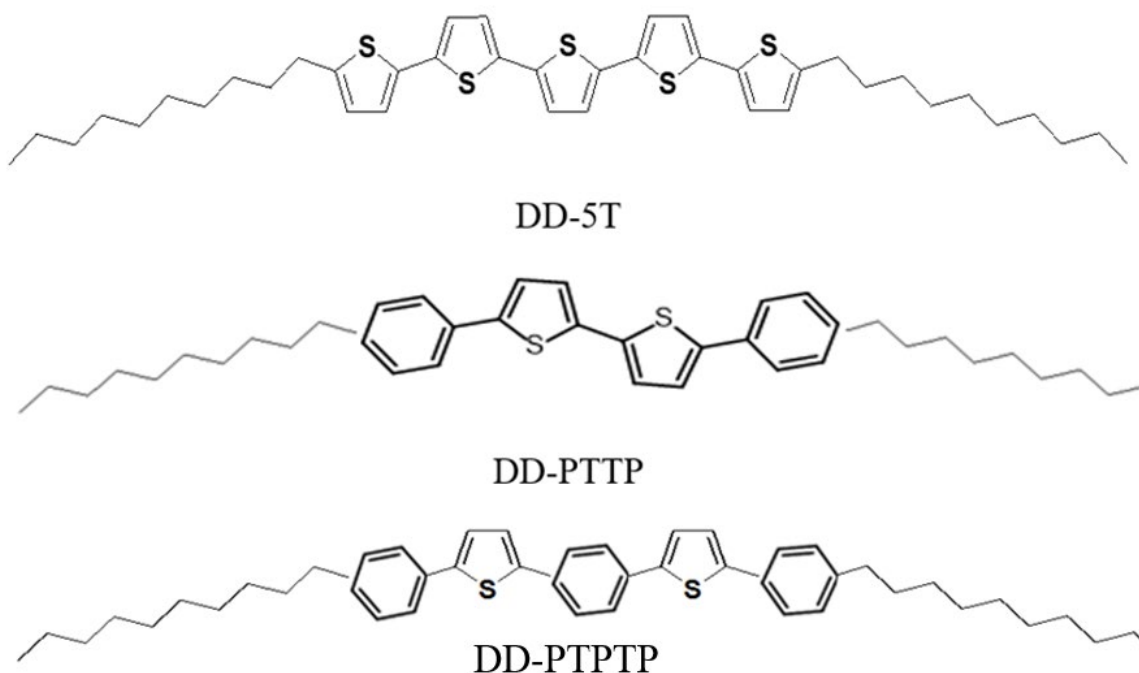


Рисунок 3.1. Используемые в главе 3 линейно-сопряженные олигомеры

Рост исследовался при концентрациях от 0,032 до 1,2 г/л с применением метода вращающейся подложки и полива. Изменяя концентрацию раствора и метод роста, подобраны оптимальные условия, при которых растут однородные пленки с большими латеральными размерами. Найдена оптимальная концентрация раствора для роста двумерных пленок на основе DD-5T, которая находится в диапазоне от 0,2 г/л до 0,6 г/л. Результаты роста данных пленок приведены на Рисунке 3.2. Оптические фотографии свидетельствуют о том, что данные двумерные пленки являются кристаллическими:

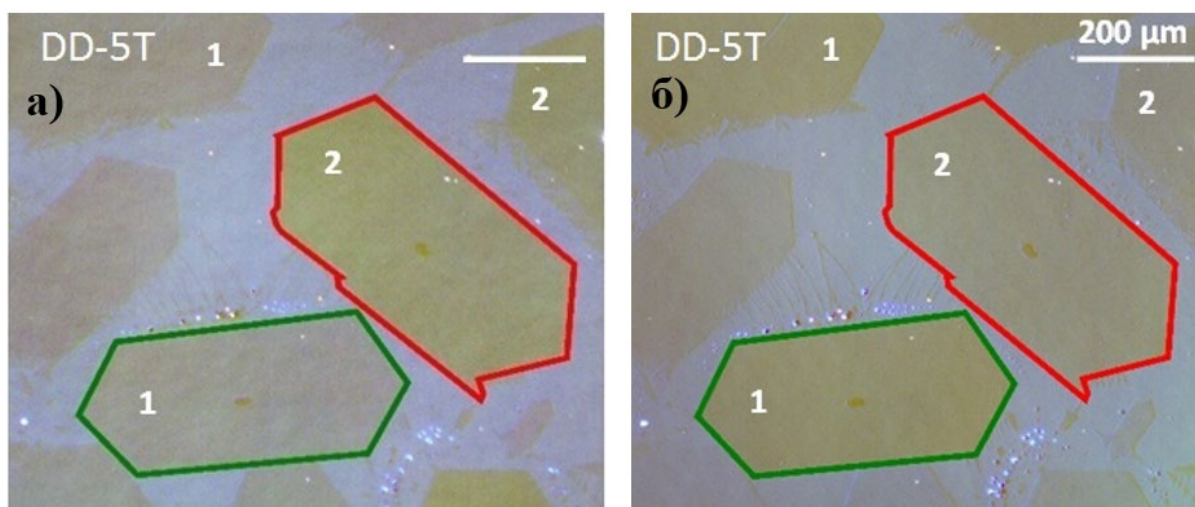


Рисунок 3.2. Кристаллические пленки DD-5T на кремниевой подложке, фотографии получены при разном положении призмы Номарского (а,б). Цифрами 1 и 2 выделены кристаллические домены, обладающие одинаковым контрастом.

1. На фотографиях плёнок заметны отдельные домены с чёткими границами, что говорит об их кристаллической структуре (Рисунок 3.2).

2. На приведённых изображениях (Рисунок 3.2) представлен один и тот же фрагмент образца с кристаллами DD-5T, сфотографированный при разных углах поворота призмы Номарского. Изменение контраста изображения, доменов на фотографиях (а) и (б) указывает на поляризационную анизотропию коэффициента преломления доменов. Но в пределах одной плёнки контрастность изображения остаётся постоянной, что подтверждает её однородность. Поэтому, полученные плёнки являются монодоменными.

Оптимальный рост двумерных пленок на основе DD-PTTP проходил при концентрации 0,3-0,7 г/л, соответствующие изображения в оптическом

микроскопе показаны на Рисунке 3.3а. Синим и красным цветом выделены отдельные домены для этих пленок.

Вследствие низкой растворимости олигомера DD-PTTP в растворе орто-дихлорбензола оптимальные концентрации для роста пленок находились в диапазоне от 0,032 до 0,12 г/л. Изображения соответствующих пленок представлены на Рисунке 3.3б.

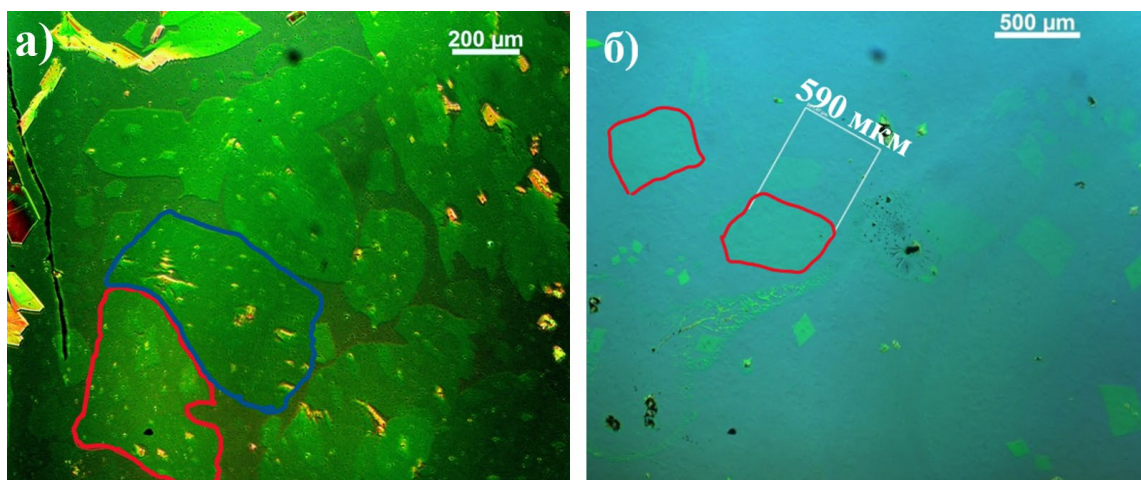


Рисунок 3.3. Оптические изображения двумерных пленок на основе DD-PTTP (а) и DD-PTTP (б).

На основе двумерных пленок были изготовлены ОПТ с нижним затвором и верхними электродами. В качестве затвора и диэлектрика использовалась кремниевая подложка, покрытая слоем диоксида кремния. На органическую пленку наносился слой PEDOT:PSS в качестве верхних электродов. Оптические фотографии получившихся транзисторов представлены на Рисунке 3.4.

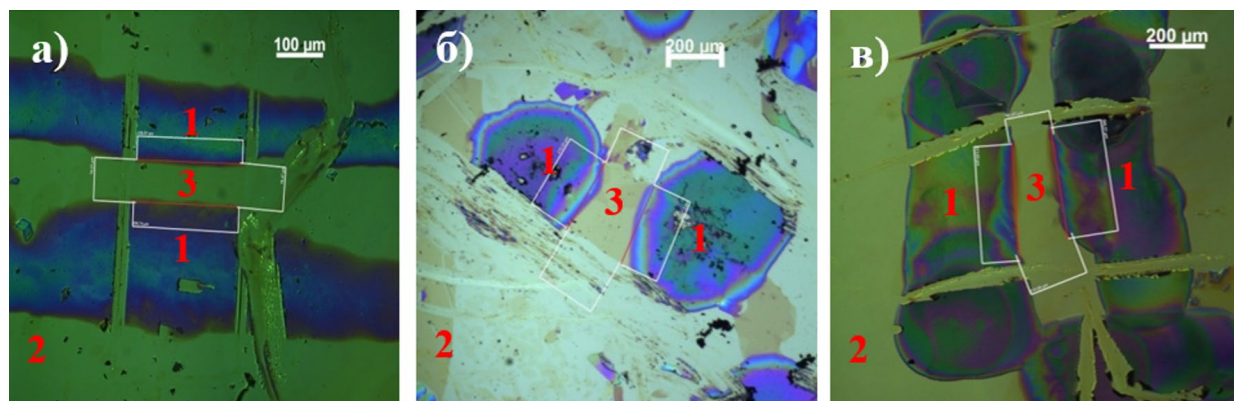


Рисунок 3.4. Фотографии транзисторов на кремниевой подложке на основе двумерных пленок тиофен-содержащих олигомеров. 1- верхние электроды (сток и исток), 2 - кремниевая подложка, 3 - активный слой. а) DD-5T, б) DD-PTTP, в) DD-PTTP.

Для ОПТ на основе всех олигомеров были измерены передаточные характеристики в линейном и насыщенном режиме, а также выходные характеристики. Из соответствующих вольтамперных характеристики (ВАХ) для всех устройств были определены основные параметры: подвижность носителей заряда, пороговое напряжение и соотношение токов включения и выключения. Все устройства демонстрировали дырочную подвижность носителей заряда, соответствующие выходные и передаточные характеристики в линейном режиме для устройств на основе всех олигомеров представлены на Рисунке 3.5.

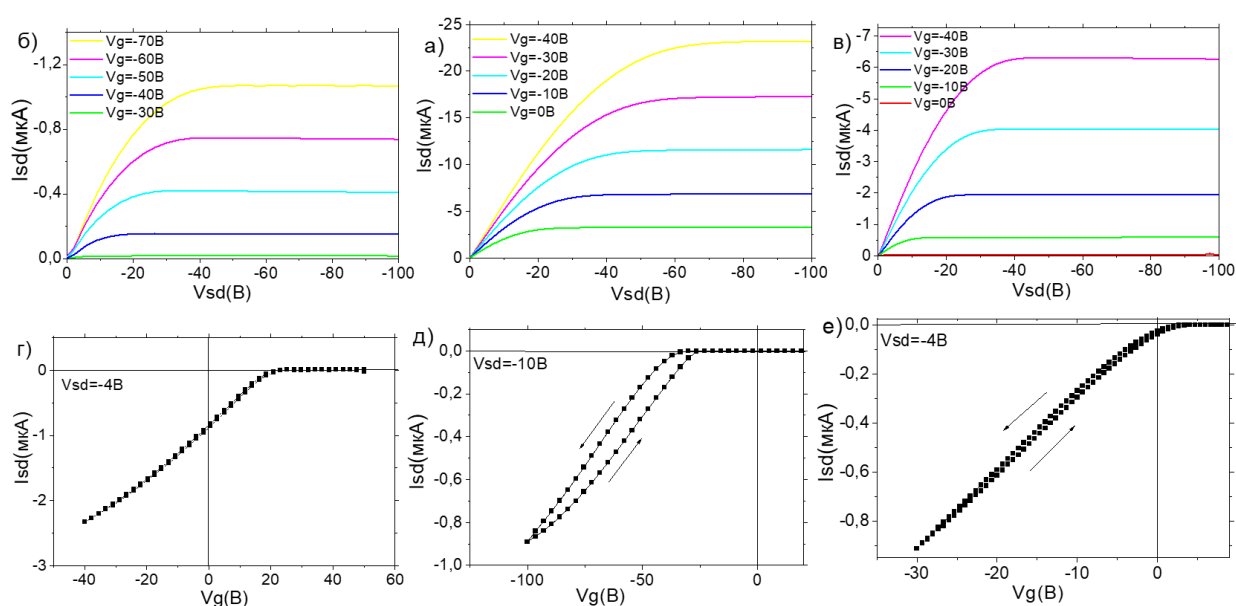


Рисунок 3.5. а-в) - Выходные характеристики типичных ОПТ для олигомеров а) DD-5Т, б) DD-РТТР, в) DD-РТРТР, г-е) – передаточные характеристики типичных ОПТ для олигомеров а) DD-5Т, б) DD-РТТР, в) DD-РТРТР.

Используя формулы (1) и (2), были рассчитаны ключевые характеристики ОПТ, которые приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Статистика по лучшим линейно-сопряженным ОПТ

Олигомер	μ_{lin} [cm^2/Vs]	V_T [В]	I_{on}/I_{off}	μ_{sat} [cm^2/Vs]
DD-5Т	$0,20 \pm 0,06$	19 ± 7	$(23 \pm 4) \cdot 1000$	$0,21 \pm 0,06$
DD-РТТР	$0,12 \pm 0,02$	$-(20 \pm 11)$	$(20 \pm 3) \cdot 1000$	$0,12 \pm 0,02$
DD-РТРТР	$0,18 \pm 0,03$	$1,4 \pm 2,3$	$(25 \pm 3) \cdot 1000$	$0,19 \pm 0,03$

В результате проделанной работы получено, что подвижность носителей

заряда для исследуемых линейно-сопряженных олигомеров находится в диапазоне $0,1 - 0,2 \text{ см}^2/\text{Вс}$ как для линейного режима, так и для режима насыщения. Значения подвижности в двух режимах работы совпадают для каждого из олигомеров в пределах погрешности, что указывает на хорошее соответствие модели Шокли. Отрицательное пороговое напряжение для транзисторов на основе DD-PTTP и наиболее низкое значение подвижности носителей заряда указывает на большое количество зарядовых ловушек. Это можно объяснить большим количеством дефектов на полупроводниковой пленке, что наблюдается на Рисунке 3.3а. Полученные результаты по подвижности носителей зарядов находятся на уровне или выше мировых результатов для похожих соединений⁸. С учетом возможности создания ОСТ (см. диссертацию), данный класс соединений может иметь практическое применение в области оптоэлектроники.

Четвертая глава посвящена исследованию ОПТ на основе двумерных пленок частично аннелированных олиготиофен-фениленов. В данной главе использовались олигомеры, представленные на Рисунке 4.1.

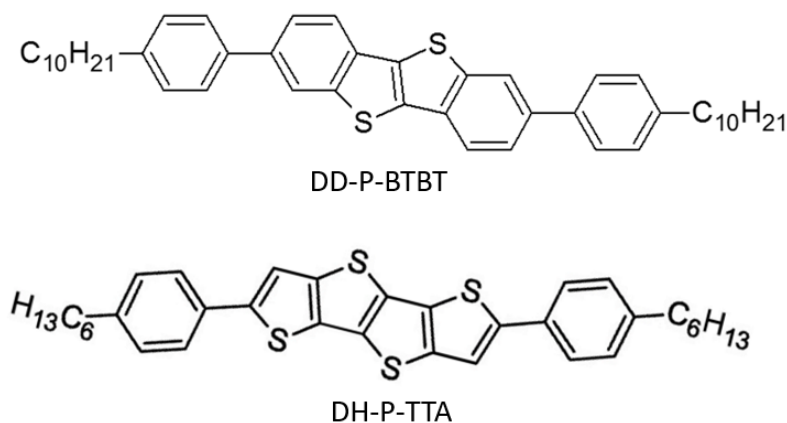


Рисунок 4.1. Используемые в главе 4 частично аннелированные олиготиофен-фенилены

Рост исследовался при концентрациях от $0,03$ до $0,6 \text{ г/л}$ методом вращающейся подложки и полива. Изменяя концентрацию раствора и метод роста, можно подобрать оптимальные условия, при которых будут получаться однородные пленки с большими латеральными размерами. Оптимальная концентрация раствора для роста двумерных пленок на основе DD-P-BTBT

находится в диапазоне от 0,2 г/л до 0,4 г/л. Результаты роста данных пленок приведены на Рисунке 4.2. При использовании низкой концентрации раствора образуется большее количество монослойных пленок, которые состоят из одного молекулярного слоя (что показано на АСМ измерениях, см. текст диссертации), тогда как при повышении концентрации увеличивается толщина пленок.

Оптимальный рост пленок на основе ДН-Р-ТТА наблюдался при концентрации раствора в диапазоне 0,06 – 0,15 г/л. Двумерные пленки имеют ярко выраженную доменную структуру, результаты соответствующих оптических изображений представлены на Рисунке 4.2. Домены 1-4 имеют четкую границу, что свидетельствует о их кристалличности. Латеральные размеры отдельных двумерных доменов достигают 800 мкм.

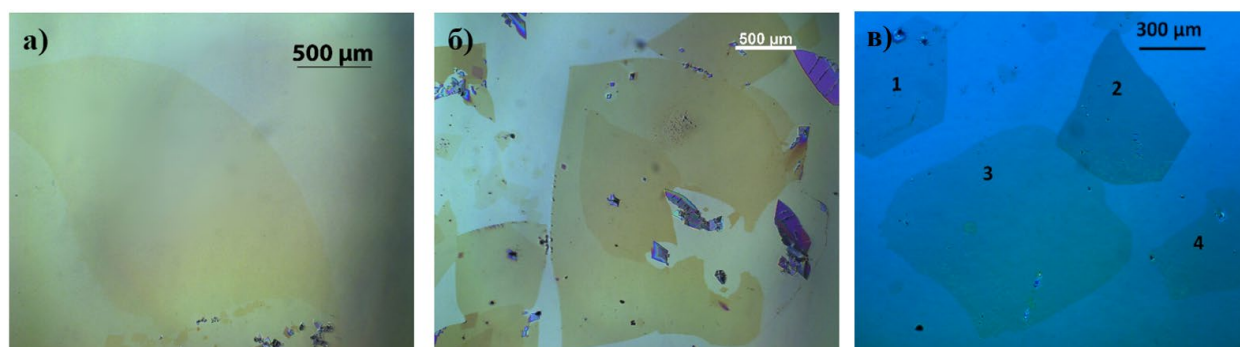


Рисунок 4.2. Оптические изображения двумерных пленок на кремниевой подложке. DD-Р-ВТВТ при концентрациях а) 0,1 г/л б) 0,2 г/л, ДН-Р-ТТА – 0,1 г/л.

На основе двумерных пленок были изготовлены ОПТ с нижним затвором и верхними электродами. Для ОПТ на основе обоих олигомеров были измерены передаточные характеристики в линейном и насыщенном режиме, а также выходные характеристики. Из соответствующих ВАХ для всех устройств были определены основные параметры: подвижность носителей заряда, пороговое напряжение и соотношение токов включения и выключения. ОПТ на основе DD-Р-ВТВТ с различной толщиной двумерной пленки демонстрировали разные ключевые параметры. Выходные характеристики для устройств на основе DD-Р-ВТВТ представлены на Рисунке 4.3.

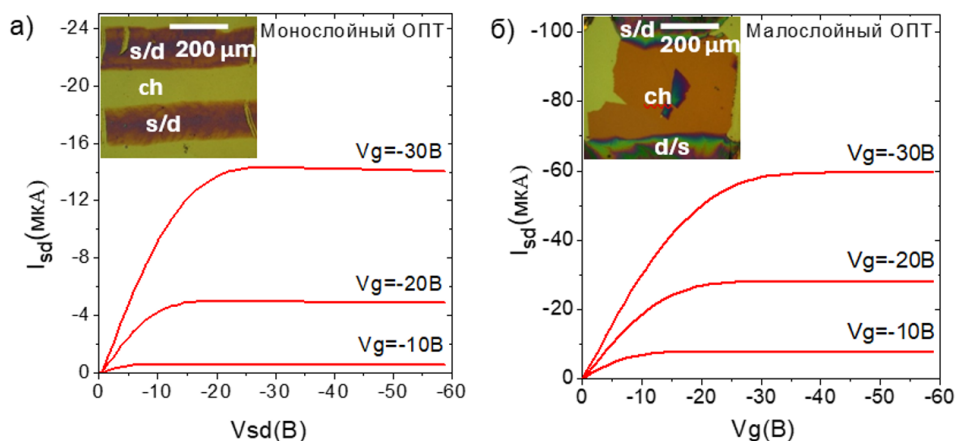


Рисунок 4.3. Выходные характеристики для ОПТ на основе DD-P-BTBT, а – для монослойных пленок, б – для малослойных пленок.

Для монослойных ОПТ максимальная подвижность носителей заряда составляла $0,96 \pm 0,06 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ c}^{-1}$, а пороговое напряжение находилось в диапазоне от -5 до -10 В. Подвижность носителей для ОПТ на основе малослойных пленок была намного выше и достигла значения $7,5 \pm 1,5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Пороговое напряжение было между +2 и -6 В.

Для устройств на основе ДН-Р-ТТА не было выявлено такой существенной разницы для двумерных ОПТ на основе монослоев и малослойных пленок. ВАХ для ДН-Р-ТТА приведены на Рисунке 4.4.

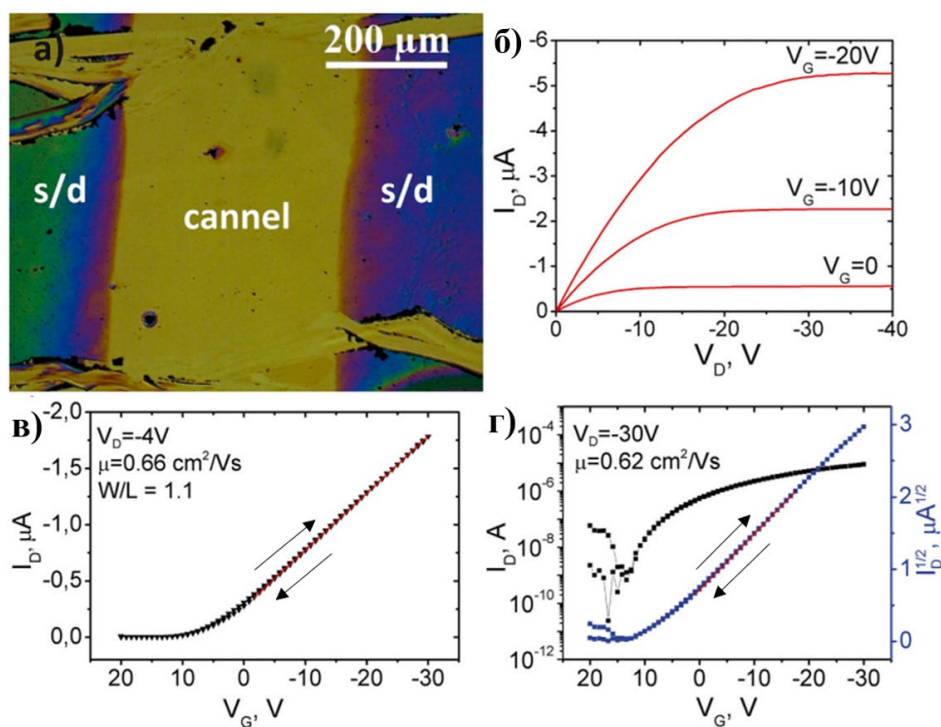


Рисунок 4.4. а) Оптическое изображение ОПТ, б) выходные характеристики, в) передаточные характеристики в линейном режиме, г) передаточные характеристики в режиме насыщения.

Очень близкие значения линейных и насыщенных подвижностей носителей заряда, их слабая зависимость от напряжения затвора в сочетании с низкими пороговыми напряжениями и гистерезисом однозначно указывают на то, что модель Шокли хорошо описывает экспериментальные данные для двумерных ОПТ на основе обоих олигомеров. Полученная подвижность носителей заряда является одним из самых высоких значений, сообщенных для двумерных материалов⁹. При этом она полностью соответствует общепринятым стандартам и методологическим рекомендациям, позволяющим избежать завышенной оценки подвижности¹⁰. Двумерные пленки на основе ДН-Р-ТТА также могут быть использованы в качестве ОСТ (см. текст диссертации). Все это делает данный класс соединений интересным для дальнейшего изучения с целью практического применения в оптоэлектронике.

Пятая глава посвящена исследованию двух донорно-акцепторных молекул олиготиофен-фениленов (Рисунок 5.1)

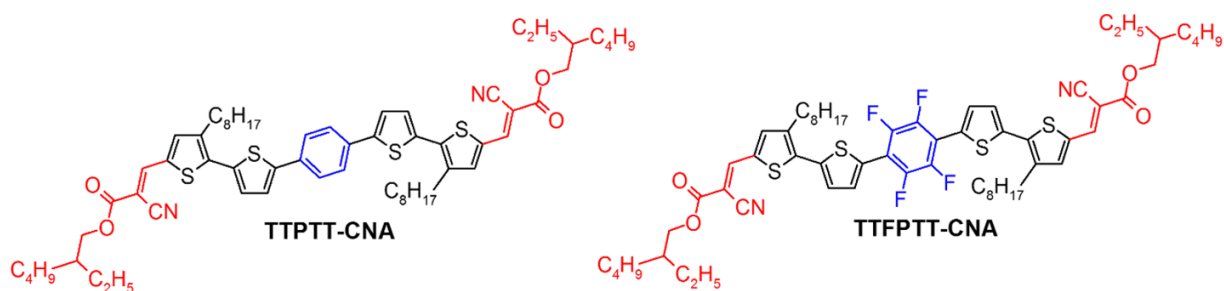


Рисунок 5.1 Структурные формулы олигомеров, используемых в главе 5.

Данные олигомеры имеют относительно небольшую ширину запрещенной зоны: для TTPPTT-CNA $E_g = 2,18$ эВ, а для TTFPPTT-CNA $E_g = 2,59$ эВ. Поскольку работа выхода золота (около 5,1 эВ) попадает примерно в середину их запрещенной зоны, что создает относительно невысокие и сбалансированные барьеры для инжекции обоих типов носителей, что позволяет получать инжекцию как дырок, так и электронов даже с золотых электродов¹¹.

Раствор наносился методом вращающейся подложки или полива при концентрации 0,1 – 1,0 г/л. В работе было показано, что однородные двумерные пленки с латеральными размерами в сотни микрометров получаются при

концентрациях 0,4 - 0,8 г/л. На рисунке 5.2 представлены оптические фотографии характерных областей двумерных пленок.

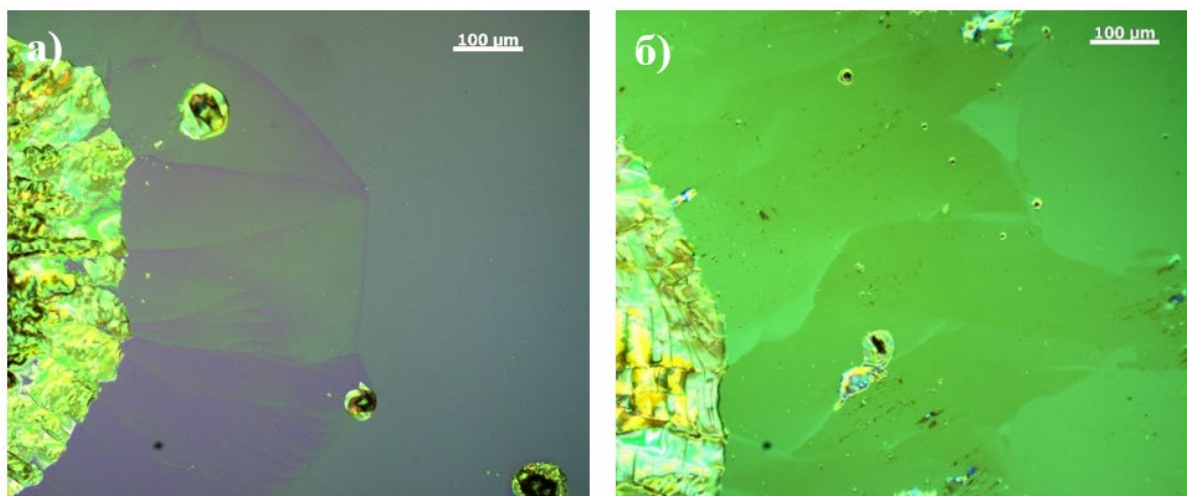


Рисунок 5.2. Оптические изображения двумерных пленок ТРТТ-СНА а) 0,4 г/л и б) 0,8 г/л. Левая часть обоих микроизображений соответствуют области выпадения осадка, образующегося вблизи центра капли.

Для создания амбиполярных полевых транзисторов был произведен рост двумерных пленок на кремниевых подложках с золотыми электродами (Рисунок 5.2а). После роста пленок был получен ОСТ с нижними электродами, схема которого представлена на (Рисунке 5.3б).

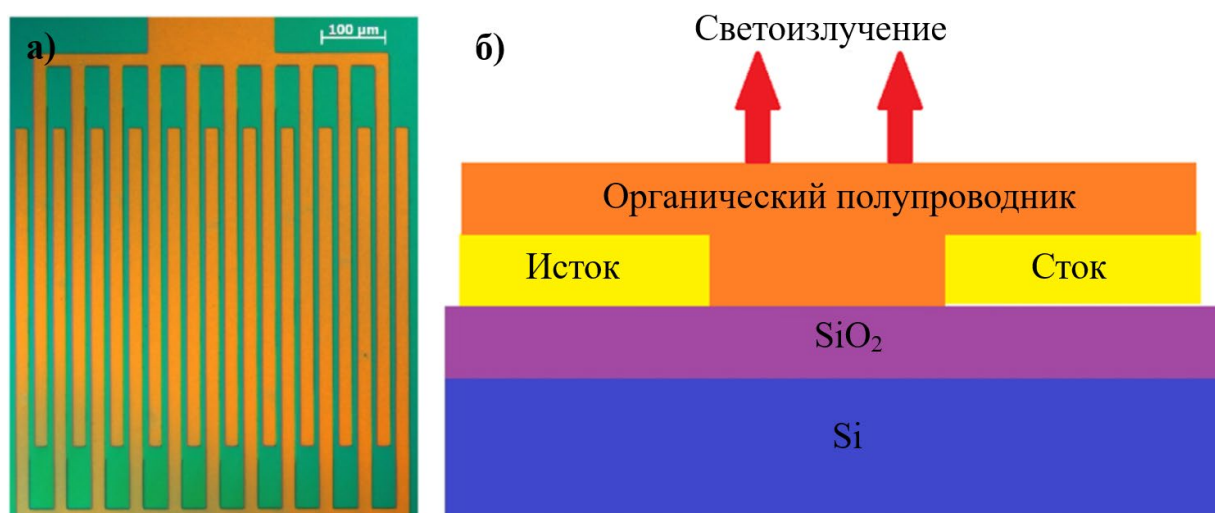


Рисунок 5.3. а) Оптическое изображение кремниевой подложки, на которую нанесены золотые электроды, б) Схема ОСТ, полученного на основе донорно-акцепторных олигомеров.

Сочетание люминесцентных и полупроводниковых свойств было

продемонстрировано для ТТРПТТ-СНА, ТТФРПТТ-СНА. Полученные транзисторы на основе ТТРПТТ-СНА демонстрировали биполярный транспорт зарядов, дырочная подвижность достигала $1,4 \cdot 10^{-6}$ см²/Вс, при этом пороговое напряжение равнялось 12 В, электронная подвижность равнялась $4,8 \cdot 10^{-6}$ см²/Вс при пороговом напряжении равном -40 В (см. текст диссертации). Транзисторы на основе ТТФРПТТ-СНА демонстрировали электронный транспорт зарядов с подвижностью в $3,3 \cdot 10^{-5}$ см²/Вс, при этом пороговое напряжение равнялось -38 В. Наличие разного типа транспорта в двух олигомерах можно объяснить тем фактом, что энергии высшей заполненной молекулярной орбитали и низшей свободной молекулярной орбитали ниже во фторированных соединениях, что может способствовать/препятствовать инжекции электронов/дырок.

Внешняя квантовая эффективность (ВКЭ) ЭЛ оценена в 0,1 % для обоих олигомеров (Рисунок 5.4а), что является высоким значениям для однокомпонентных ОСТ¹². На Рисунке 5.4б показаны спектры ЭЛ ТТРПТТ-СНА и ТТФРПТТ-СНА с максимумами при 645 и 630 нм соответственно. Эти спектры хорошо соответствуют спектрам фотолюминесценции (см. текст диссертации), более синие спектры ЭЛ на 20–30 нм можно отнести к меньшему вкладу самопоглощения синего света.

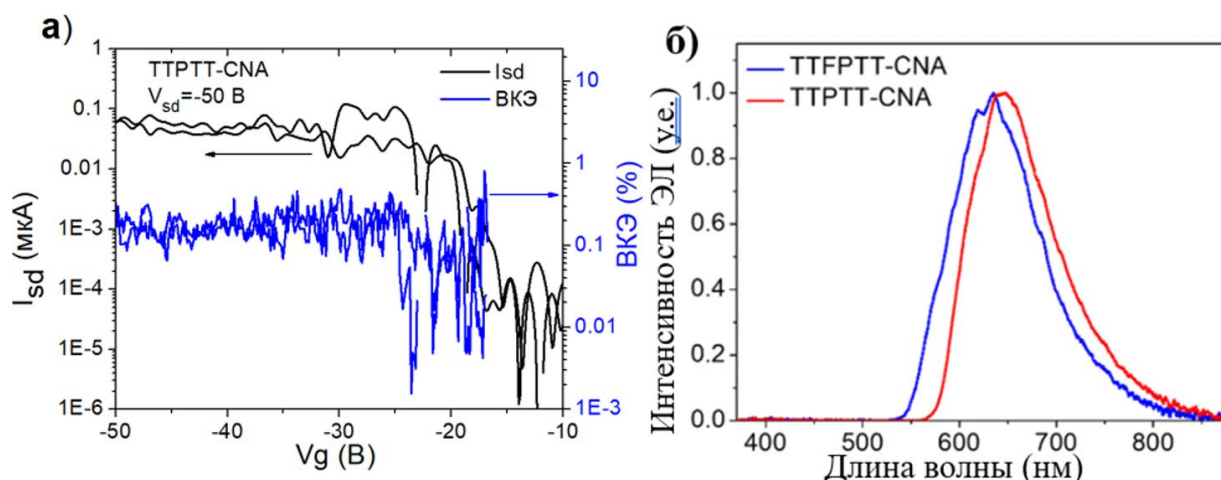


Рисунок 5.4. а) Ток между стоком и истоком и ВКЭ в зависимости от напряжения на затворе, б) Спектры ЭЛ для обоих олигомеров.

Комбинация полупроводниковых и ЭЛ свойств для данных олигомеров

говорит о том, что данный класс донорно-акцепторных молекул может иметь практическое применение и быть многообещающей платформой для легких и гибких ОСТ, в том числе использоваться в качестве красного источника излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика роста двумерных кристаллических пленок линейно-сопряженных, частично аннелированных и донорно-акцепторных тиофен-фениленовых соолигомеров (ТФСО) с латеральными размерами монокристаллических доменов в сотни микрометров и молекулярно-гладкой поверхностью (шероховатость $< 0,4$ нм). Методика основана на медленном испарении растворителя из раствора олигомера, нанесенного методом полива или вращающейся подложки, и позволяет получать структуры толщиной от одного до нескольких молекулярных слоев, что было подтверждено атомно-силовой микроскопией.

2. Исследования методом оптической микроскопии, подтвердили монокристалличность и доменную структуру полученных двумерных пленок. Обнаруженная оптическая анизотропия и четкая огранка кристаллитов свидетельствуют о высоком структурном порядке пленок.

3. На основе двумерных пленок линейно-сопряженных олигомеров изготовлены органические полевые транзисторы (ОПТ) с подвижностью дырок $0,1-0,3$ см²/В·с. Устройства демонстрируют высокую стабильность при хранении на воздухе, имеют относительно низкое пороговое напряжение, а также высокое отношение токов включения/выключения (до $2,4 \times 10^5$), что указывает на перспективность линейно-сопряженных структур для их дальнейшего использования.

4. Экспериментально доказано, что использование частично аннелированных ядер ВТВТ и ТТА в составе ТФСО обеспечивает существенное повышение эффективности транспорта заряда по сравнению с линейно-сопряженными аналогами. Для двумерных пленок DD-P-ВТВТ достигнута

рекордная подвижность дырок $7,5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, что превышает соответствующие значения для аморфного кремния и линейно сопряженных олигомеров. Высокие значения подвижности для производных ВТВТ и ТТА обусловлены жесткой планарной молекулярной структурой аннелированных ядер.

5. Показано, что использование модифицированных молекул с дополнительными фениленами, сопряженными с центральными ядрами ВТВТ и ТТА, позволяет получить не только перспективные полупроводниковые свойства устройств, но и улучшить их электролюминесцентные (ЭЛ) характеристики. В результате были получены двумерные органические светоизлучающие транзисторы (ОСТ) на основе обоих олигомеров.

6. Установлено, что фторирование центрального фенильного кольца в донорно-акцепторных ТФСО позволяет эффективно управлять типом проводимости. Так как использование центрального перфторбензольного кольца практически не влияет на энергию низшей свободной молекулярной орбитали, но сильно снижает энергию высшей заполненной молекулярной орбитали, то нефторированные олигомеры (ТТРТТ-СНА, ТТРТТ-Rh) демонстрируют дырочный или биполярный транспорт, тогда как их фторированные аналоги (ТТФРТТ-СНА, ТТФРТТ-Rh) проявляют исключительно электронный тип проводимости.

7. Показано, что донорно-акцепторные олигомеры ТТРТТ-СНА и ТТФРТТ-СНА являются перспективными материалами для создания красных ОСТ. Для данных соединений достигнута ЭЛ с максимумами при 645 и 630 нм соответственно и внешней квантовой эффективностью до 0,1% в составе ОСТ, которая отвечает мировому уровню для однокомпонентных устройств.

8. Двумерные пленки ТФСО всех исследованных классов (линейно-сопряженных, частично аннелированных и донорно-акцепторных) способны проявлять как полупроводниковые, так и ЭЛ свойства и выступать активным слоем для (ОСТ). Впервые продемонстрированы двумерные ОСТ для всех изучаемых классов соединений. Для DD-РТТР и DD-РТРТР получена ЭЛ вблизи

электрода, для ДН-Р-ТТА — биполярный транспорт с ЭЛ в канале, а для донорно-акцепторных олигомеров — ЭЛ в красной области спектра. С учетом относительно эффективного транспорта зарядов и высокой стабильности при хранении устройств, можно ожидать, что данные классы соединений могут быть использованы в перспективных устройствах органической оптоэлектроники.

Литература

1. Jurchescu, O. D.; Baas, J.; Palstra, T. T. M., Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Appl. Phys. Lett.* 2004, *84* (16), 3061-3063.
2. Yomogida, Y.; Takenobu, T.; Shimotani, H.; Sawabe, K.; Bisri, S. Z.; Yamao, T.; Hotta, S.; Iwasa, Y., Green light emission from the edges of organic single-crystal transistors. *Appl. Phys. Lett.* 2010, *97* (17), 173301.
3. Minder, N. A.; Ono, S.; Chen, Z.; Facchetti, A.; Morpurgo, A. F., Band-Like Electron Transport in Organic Transistors and Implication of the Molecular Structure for Performance Optimization. *Adv. Mater.* 2012, *24* (4), 503-508.
4. Agina, E. V.; Mannanov, A. A.; Sizov, A. S.; Vechter, O.; Borshchev, O. V.; Bakirov, A. V.; Shcherbina, M. A.; Chvalun, S. N.; Konstantinov, V. G.; Bruevich, V. V.; Kozlov, O. V.; Pshenichnikov, M. S.; Paraschuk, D. Y.; Ponomarenko, S. A., Luminescent Organic Semiconducting Langmuir Monolayers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, *9* (21), 18078-18086.
5. 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.; Tafeenko, V. A.; Ponomarenko, S. A.; Paraschuk, D. Y., Fluorinated Thiophene-Phenylene Co-Oligomers for Optoelectronic Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, *12* (8), 9507-9519.
6. Tisserant, J.-N.; Wicht, G.; Göbel, O. F.; Bocek, E.; Bona, G.-L.; Geiger, T.; Hany, R.; Mezzenga, R.; Partel, S.; Schmid, P.; Schweizer, W. B.; Heier, J., Growth and Alignment of Thin Film Organic Single Crystals from Dewetting Patterns. *ACS Nano* 2013, *7* (6), 5506-5513.
7. Bruevich, V. V.; Glushkova, A. V.; Poimanova, O. Y.; Fedorenko, R. S.; Luponosov, Y. N.; Bakirov, A. V.; Shcherbina, M. A.; Chvalun, S. N.; Sosorev, A. Y.; Grodd, L.; Grigorian, S.; Ponomarenko, S. A.; Paraschuk, D. Y., Large-Size Single-Crystal Oligothiophene-Based Monolayers for Field-Effect Transistors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, *11* (6), 6315-6324.
8. Hotta, S.; Yamao, T.; Bisri, S. Z.; Takenobu, T.; Iwasa, Y., Organic single-crystal light-emitting field-effect transistors. *J. Mater. Chem. C* 2014, *2* (6), 965-980.
9. Yang, F. X.; Cheng, S. S.; Zhang, X. T.; Ren, X. C.; Li, R. J.; Dong, H. L.; Hu, W. P., 2D Organic Materials for Optoelectronic Applications. *Adv. Mater.* 2018, *30* (2).

10. Choi, H. H.; Cho, K.; Frisbie, C. D.; Sirringhaus, H.; Podzorov, V., Critical assessment of charge mobility extraction in FETs. *Nat. Mater.* 2018, 17 (1), 2-7.
11. Feriancová, L.; Balakirev, D. O.; Fedorenko, R. S.; Kuevda, A. V.; Trukhanov, V. A.; Svidchenko, E. A.; Surin, N. M.; Peregudova, S. M.; Dmitryakov, P. V.; Dubinets, N. O.; Fedorov, Y. V.; Putala, M.; Ponomarenko, S. A.; Paraschuk, D. Y.; Luponosov, Y. N., Novel low-bandgap donor–acceptor thiophene-phenylene co-oligomers for light-emitting semiconductor devices. *Dyes and Pigments* 2023, 215, 111256.
12. 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, 8 (7), 2101281.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования «eLibrary Science Index», а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук:

1) Bruevich V.V., Glushkova A.V., Poimanova O.Y., Fedorenko R.S., Luponosov Y.N., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Sosorev A.Y., Grodd L., Grigorian S., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Y. Large-Size Single-Crystal Oligothiophene-Based Monolayers for Field-Effect Transistors // *ACS Applied Materials and Interfaces*. — 2019. — Vol. 11. No. 6. — pp. 6315-6324. EDN: RMJGTZ. Импакт фактор 8,2 (JIF). 0,6 печ. л., вклад автора – 0,25.

2) Maslennikov D.R., Sosorev A.Y., Fedorenko R.S., Luponosov Y.N., Ponomarenko S.A., Bruevich V.V. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of 2D Organic Semiconductor Crystals // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2019. — Vol. 123. No. 44. — pp. 27242-27250. EDN: EPCVEF. Импакт фактор 3,2 (JIF). 0,5 печ. л., вклад автора – 0,1.

3) Borshchev O.V., Skorotetcky M.S., Trukhanov V.A., Fedorenko R.S., Surin N.M., Svidchenko E.A., Sosorev A.Y., Kazantsev M.S., Paraschuk D.Y., Ponomarenko S.A. Synthesis, characterization and organic field-effect transistors applications of novel tetrathienoacene derivatives // *Dyes and Pigments*. — 2021. — Vol. 185. part A. — P. 108911. EDN: FZHGXW. Импакт-фактор 4,2 (JIF). 0,6 печ. л., вклад автора – 0,2.

4) Fedorenko R.S., Kuevda A.V., Trukhanov V.A., Sosorev A.Y., Bakirov A.V.,

Dorokhov A.I., Surin N.M., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Y. Luminescent 2D single crystals of thiophene–phenylene co-oligomers for field-effect devices // *Materials Chemistry Frontiers*. — 2022. — Vol. 6. No. 21. — pp. 3279-3295. EDN: BOWGQY. Импакт фактор 6,4 (JIF). 1,0 печ. л., вклад автора – 0,35.

5) 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 // *Advanced Electronic Materials*. — 2022. — Vol. 8. No. 7. — P. 2101281. EDN: AZLVSG. Импакт фактор 5,3 (JIF). 0,7 печ. л., вклад автора – 0,35.

6) Feriancová L., Balakirev D.O., Fedorenko R.S., Kuevda A.V., Trukhanov V.A., Svidchenko E.A., Surin N.M., Peregudova S.M., Dmitryakov P.V., Dubinets N.O., Fedorov Y.V., Putala M., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Y., Luponosov Y.N. Novel low-bandgap donor–acceptor thiophene-phenylene co-oligomers for light-emitting semiconductor devices // *Dyes and Pigments*. — 2023. — Vol. 215. — P. 111256. EDN: XEMSXX. Импакт-фактор 4,2 (JIF). 0,7 печ. л., вклад автора – 0,25.

7) Trukhanov V.A., Sosorev A.Y., Dominskiy D.I., Fedorenko R.S., Tafeenko V.A., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Y. Dual Optoelectronic Organic Field-Effect Device: Combination of Electroluminescence and Photosensitivity // *Molecules*. — 2024. — Vol. 29. No.11. — P. 2533. EDN: KMZBSY. Импакт-фактор 4,6 (JIF). 1,8 печ. л., вклад автора – 0,2.

8) Borshchev O.V., Fedorenko R.S., Sorokina E.A., Kuchkina I.O., Surin N.M., Svidchenko E.A., Anokhin D.V., Moutsios I., Rosenthal M., Ivanov D.A., Vinnik D.A., Paraschuk D.Y., Ponomarenko S.A. Impact of alkyl chain length on the thermal, optical and semiconductor properties of the symmetric 4-alkylphenyl derivatives of [1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2025. — Vol. 13. No. 34. — pp. 17728-17737. EDN: GNWGSW. Импакт фактор 5,2 (JIF). 0,6 печ. л., вклад автора – 0,25.

9) Fedorenko R.S., Poletavkina L.A., Trukhanov V.A., Kuklin K.N., Balakirev D.O., Dyadishchev I.V., Saratovsky N.S., Bakirov A.V., Ponomarenko S.A., Luponosov Y.N., Paraschuk D.Y., Sosorev A.Y. Decyloxy-substituted BTBT derivatives for highly efficient and stable thin-film organic (opto)electronic devices // *Physical Chemistry Chemical Physics* — 2025. — Vol. 27. No.23. — pp. 12119-12128. EDN: ESDNVQ. Импакт фактор 2,9 (JIF). 0,6 печ. л., вклад автора – 0,35.