

03,11,13

Анизотропия роста и структура кристаллов линейных сопряженных олигомеров

© В.А. Постников¹, М.С. Лясникова¹, А.А. Кулишов¹, Н.И. Сорокина¹, А.Э. Волошин¹,
М.С. Скоротецкий², О.В. Борщев², С.А. Пономаренко²

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН,
Москва, Россия

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия

E-mail: postva@yandex.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Представлены результаты исследования влияния особенностей кристаллического строения органических линейных сопряженных олигомеров на закономерности их кристаллизации из растворов.

Ключевые слова: сопряженные линейные олигомеры, растворы, рост органических кристаллов, структура кристаллов, анизотропия роста, поверхностная энергия.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48544.42ks

1. Введение

Линейные π -сопряженные олигомеры представляют большой интерес для органической электроники и фотоники как материалы, на основе которых возможно сформировать методами роста из растворов или из пара качественные кристаллические структуры с низким содержанием дефектов, что обеспечивает высокую производительность электрических свойств в оптоэлектронных устройствах [1–4]. Для получения сравнительно крупных монокристаллических образцов наиболее привлекательными с точки зрения простоты и малой затратности являются методы роста кристаллов из растворов [5–8]. Растворные техники роста кристаллов также являются перспективными для технологии формирования ультратонких монокристаллических пленок полупроводниковых олигомеров непосредственно на подложках в условиях медленного высыхания растворителя [9]. Однако, если одни вещества склонны к формированию обширных монокристаллических пленок в процессе роста на межфазных границах, то для других этого не удастся осуществить в силу расположенности их к росту в виде игольчатых кристаллов. В настоящей работе анализируется взаимосвязь между особенностями роста из растворов кристаллов и кристаллическим строением сопряженных линейных олигомеров из семейств олигоаценов, олигофенилов, олиготиофенфениленов, а также новых веществ с центральным бензотиадиазольным фрагментом, сопряженным с фенилен — тиофеновыми или фенилен — оксазольными группами.

2. Экспериментальная часть

2.1. Рост кристаллов

Исследования по росту нафталина, антрацена, тиофенфениленовых олигомеров с различными концевыми заместителями, n -кватерфенила и их производных с концевыми заместителями ранее представлены в работах [5–8]. Рост кристаллов из раствора осуществлялся рядом способов: в условиях медленного изотермического испарения растворителя, по методу „растворителя–осадителя“ и методом медленного изохорического охлаждения раствора [5–8]. В качестве растворителей использовали толуол (ОСЧ), бензол (ЧДА) и хлорбензол (ХЧ), а в качестве осадителей спирты: этиловый (Ч), изопропанол и бутанол-1 (ЧДА). Антрацен и тетрацен синтезированы в ИнФОРУ НАН Украины (Донецк). Тиофен-фениленовые олигомеры, олигофенилы и олигомеры с центральным бензотиадиазольным фрагментом, сопряженным с фенилен — тиофеновыми и фенилен — оксазольными группами синтезированы в ИСПМ РАН.

2.2. Оптическая и лазерная конфокальная микроскопия

Морфологию и топологию поверхности кристаллов исследовали с помощью оптического микроскопа Olympus BX 61 и лазерного сканирующего конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS 3100. Толщину кристаллических пленок, пластин и игл определяли с помощью микроскопа Olympus LEXT OLS 3100.

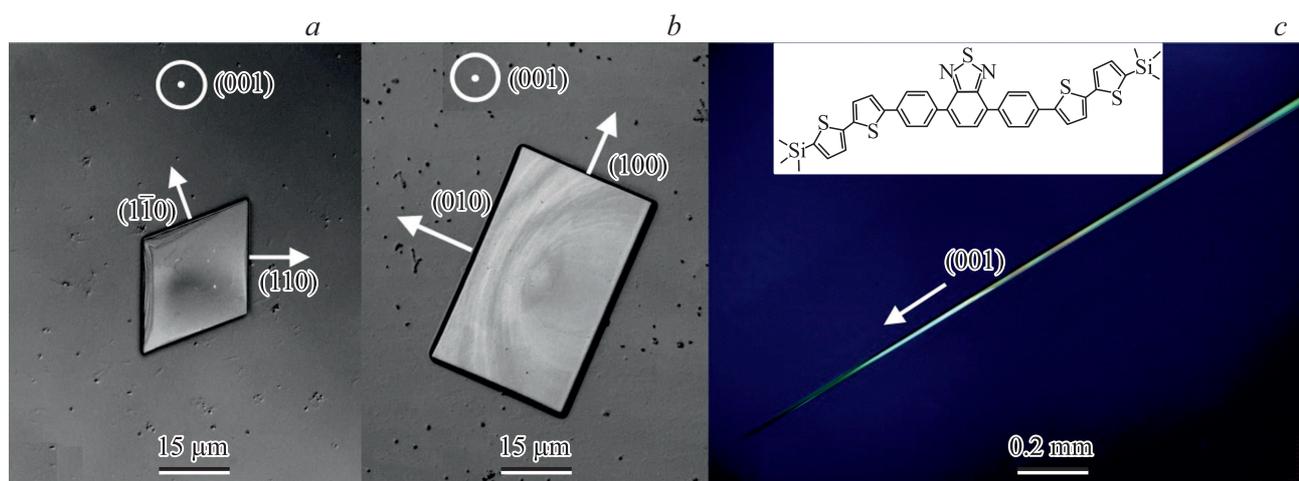


Рис. 1. Микроизображения монокристаллов *n*-кватерфенила (*a*), его производного с концевыми трет-бутильными заместителями (*b*) и тиофен-фениленового олигомера с центральным бензотиадиазольным фрагментом и концевыми триметилсилильными заместителями (*c*) (на вставке представлена химическая структурная формула).

2.3. Рентгеновская дифракция

Рентгеновские дифракционные эксперименты для монокристаллов были проведены при комнатной температуре и при $T = 85$ К на дифрактометре Xcalibur S производства фирмы Oxford Diffraction, оборудованном двухкоординатным CCD-детектором.

3. Результаты и их обсуждение

В ходе многочисленных экспериментов по росту кристаллов установлено, что по характеру кристаллизации в растворах линейные сопряженные олигомеры можно разделить на две категории: I — вещества, легко кристаллизующиеся в виде двумерных пленок и пластинок (2D-кристаллизация) (рис. 1, *a, b*), II — вещества, кристаллизующиеся преимущественно в форме игл и стержней (1D — кристаллизация) (рис. 1, *c*). Олигомеры первой категории, как правило, склоны к формированию качественных монокристаллических пленок и пластинок на межфазной границе жидкость–воздух [5–8], в отличие от олигомеров второй категории, как правило, кристаллизующихся в объеме раствора. К первой категории веществ относятся линейные олигоацены (нафталин, антрацен [6], тетрацен), линейные олигофенилы и тиофен-фениленовые олигомеры с концевыми заместителями $-\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{F}$, $-\text{CF}_3$ [5,7–8]. Скорость роста кристаллических пленок вдоль латеральных направлений (100), (010) и (110) имеет незначительную анизотропию (рис. 1, *a, b*) и в зависимости от растворимости может варьироваться в пределах от ~ 10 μm до ~ 10 mm в сутки. С другой стороны, рост пленок по толщине (нормально к грани (001)) происходит со скоростями на 2–5 порядков ниже [7–8]. Игольчатая форма кристаллов характерна для ряда представителей

семейства олигомеров с центральным бензотиадиазольным фрагментом. Пример одного из таких кристаллов представлен на рис. 1, *c*. Длина игл на 2–3 порядка превосходит их толщину и может достигать 10 mm в течение 2–3 дней.

Для объяснения причины анизотропии роста, обуславливающей либо 2D-, либо 1D-кристаллизацию, рассмотрим кристаллическое строение исследуемых веществ. Для кристаллов исследуемых веществ характерна структура в виде стопки плотноупакованных мономолекулярных слоев, внутри которых молекулы расположены в паркетно-слочном порядке. У первой категории олигомеров к плоскости мономолекулярного слоя молекулы ориентированы под сравнительно большим углом в пределах значений 40 – 90° [5–8,10–11]. В качестве примера на рис. 2, *a* и *b* представлены проекции кристаллической структуры в виде стопки монослоев (001) соответственно для *n*-кватерфенила и его производного с концевыми трет-бутильными заместителями. У производного *n*-кватерфенила период решетки в направлении оси *c* содержит два монослоя, развернутых друг относительно друга на 90° . В подобных кристаллических структурах боковые взаимодействия между соседними молекулами внутри монослоя (латеральные направления (100), (010) и (110)) за счет π - π стэкинга более сильные, чем торцевые связи между ближайшими молекулами в соседних монослоях (001). Поэтому кристаллическая грань (001) обладает наименьшей поверхностной энергией и, согласно принципу Гиббса–Кюри–Вульфа, является наиболее развитой и характеризуется наименьшей нормальной скоростью роста. Такая структурная особенность упаковки кристаллов линейных олигомеров обуславливает анизотропию роста в виде 2D-кристаллизации. Для игольчатого кристалла линейного тиофен-фениленового олигомера с центральным бензотиадиазольным фрагмен-

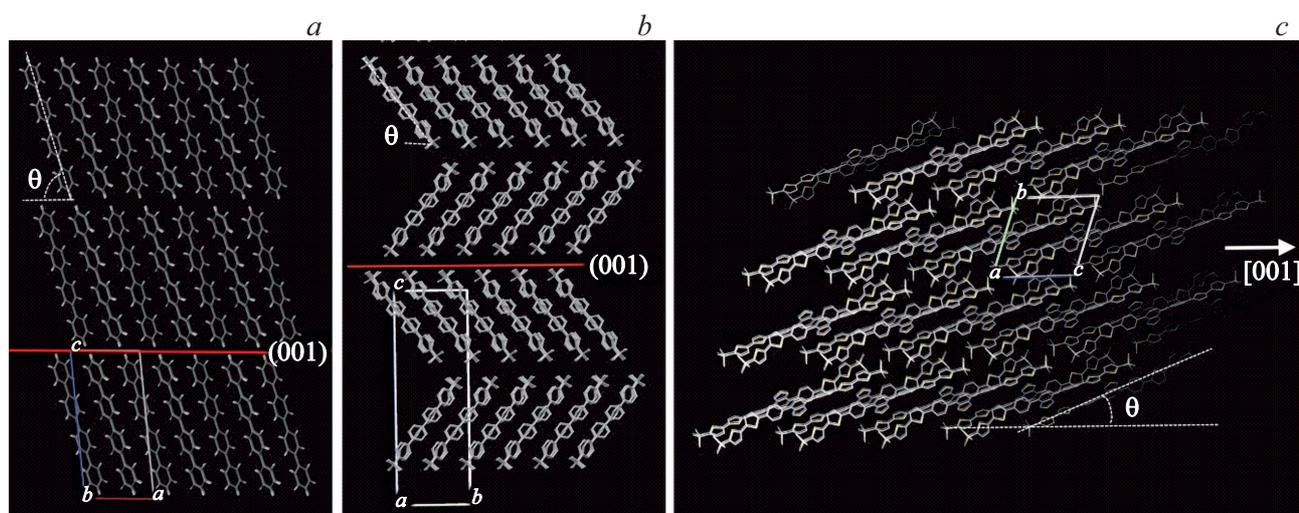


Рис. 2. Проекция кристаллических структур кристаллов *n*-кватерфенила (*a*), его производного с концевыми трет-бутильными заместителями (*b*) и тиофен-фениленового олигомера с центральным бензотриадиазольным фрагментом и концевыми триметилсилильными заместителями (*c*).

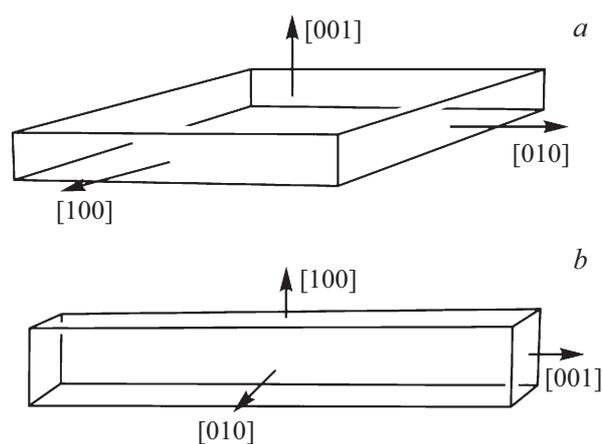


Рис. 3. Схематические изображения габитуса плоского (*a*) и игольчатого (*b*) кристаллов.

том и концевыми триметилсилильными заместителями, представленного на рис. 1, *c*, проекция плоскости (100) кристаллической структуры приведена на рис. 2, *c*. Как видно из данного изображения, структура кристалла сформирована в виде стопки монослоев (010), однако угол наклона молекулы к плоскости слоя гораздо меньший $\sim 23^\circ$. Для данной структуры упаковка молекул в направлении [001] подобна кирпичной кладке. Такое строение в направлении [001] обуславливает наиболее сильную связь и, соответственно, максимальную скорость роста. Плоскости (100) и (010) являются плоскостями скольжения, и поэтому для них характерна более слабая когезия. Такая структурная особенность наблюдается для некоторых тиофен-фениленовых олигомеров, также кристаллизующихся в виде игл или стержней.

С помощью принципа Гиббса–Кюри–Вульфа сформулируем правило для анизотропии роста кристаллов через соотношения поверхностной энергии граней:

1) плоский габитус кристалла (рис. 3, *a*) формируется, когда значения поверхностной энергии латеральных граней σ_{100} , σ_{010} и σ_{110} соизмеримы и значительно превышают значение σ_{001} для плоской грани [12];

2) игольчатый габитус кристалла (рис. 3, *b*) формируется, когда значение поверхностной энергии σ_{001} наиболее быстро растущей грани значительно выше значений σ_{100} , σ_{010} и σ_{110} для латеральных граней.

section Заключение

Анализ полученных данных показал, что ключевым фактором влияния на закономерности образования и роста кристаллов π -сопряженных линейных олигомеров является их кристаллическое строение. Для кристаллов рассматриваемых веществ присуще строение в виде стопок из наиболее плотно упакованных мономолекулярных слоев, однако разделение олигомеров по характеру анизотропии роста на две категории, судя по всему, определяется степенью наклона молекул к плоскости слоя.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН. В части исследований роста и структуры олигомеров с бензотриадиазольным фрагментом и фенилен-оксазольными группами работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-20050. При проведении исследований с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ при поддержке Минобрнауки (проект RFMEF162119X0035) и

„Центра исследования полимеров“ ИСПМ РАН. Олигомеры получены в рамках Ведущей научной школы НШ-5698.2018.3.

Конфликт интересов

Авторы подтверждают, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Müllen, G. Wegner. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*. WILEY-VCH Verlag GmbH (1998). 599 p.
- [2] H.-H. Fang, J. Yang, J. Feng, T. Yamao, S. Hotta, H.-B. Sun. *Laser Photon. Rev.* **8**, 687 (2014).
- [3] L.G. Kudryashova, M.S. Kazantsev, V.A. Postnikov, V.V. Bruevich, Y.N. Luponosov, V.A. Tafcenko, N.M. Surin, S.A. Ponomarenko, D.Y. Paraschuk. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 10088 (2016).
- [4] C. Wang, H. Dong, L. Jiang, W. Hu. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 422 (2018).
- [5] V.A. Postnikov, Y. Odarchenko, A.V. Iovlev, V.V. Bruevich, A.Y. Pereverzev, L.G. Kudryashova, V.V. Sobornov, L. Vidal, D. Chernyshov, Y.N. Luponosov, O.V. Borshchev, N.M. Surin, S.A. Ponomarenko, D.A. Ivanov, D.Y. Paraschuk. *Cryst. Growth Des.* **14**, 1726 (2014).
- [6] В.А. Постников, С.В. Чертопалов. *Кристаллография* **60**, 651 (2015).
- [7] В.А. Постников, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева, В.В. Гребенев, М.С. Лясникова, О.В. Борщев, Н.М. Сурин, Е.А. Свидченко, С.А. Пономаренко, А.Э. Волошин. *Кристаллография* **63**, 152 (2018).
- [8] В.А. Постников, М.С. Лясникова, А.А. Кулишов, В.В. Гребенев, О.В. Борщев. *ЖФХ* **93**, 1362 (2019).
- [9] V.V. Bruevich, A.V. Glushkova, O.Yu. Poimanova, R.S. Fedorenko, Yu.N. Luponosov, A.V. Bakirov, M.A. Shcherbina, S.N. Chvalun, A.Yu. Sosorev, L.G. Grodd, S. Grigorian, S.A. Ponomarenko, D.Yu. Paraschuk. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 6315 (2019).
- [10] S. Hotta, M. Goto, R. Azumi, M. Inoue, M. Ichikawa, Y. Taniguchi. *Chem. Mater.* **16**, 237 (2004).
- [11] S. Hotta, T. Yamao. *J. Mater. Chem.* **21**, 1295 (2011).
- [12] P. Puschnig, D. Nabokand, C. Ambrosch-Draxl. *Interface Controlled Organic Thin Films*. Springer Proceedings in Physics 129 / Ed. by H.-G. Rubahn, H. Sitter, K. Al-Shamery. Springer (2009). P. 3.

Редактор Д.В. Жуманов