



Получено: 15.10.2024 г. | Принято: 21.10.2024 г. | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.7-8.464.475>

Научная статья

СОЗДАНИЕ ЯЧЕЙКИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ДОМЕНООБРАЗОВАНИЯ В СОПРЯЖЕННЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ЗАДАННОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ГРАДИЕНТЕ

А.А.Пирязев^{1, 2, 3}, науч. сотр., ORCID: 0000-0002-4782-1661
И.Е.Кузнецов², к.х.н., ст. науч. сотр., ORCID: 0000-0002-3549-8158
А.А.Рычков¹, мл. науч. сотр., ORCID: 0000-0003-0619-5112
А.Ф.Ахьямова^{1, 2}, мл. науч. сотр., ORCID: 0000-0003-0177-7818
А.Ю.Коняхина³, мл. науч. сотр., ORCID: 0000-0002-0287-3396
М.А.Горубнова², науч. сотр., ORCID: 0000-0002-3196-0544
А.В.Аккуратов², к.х.н., зав. лаб., ORCID: 0000-0001-8750-0048
Д.А.Иванов^{1, 2, 3}, д.х.н., ст. науч. сотр., ORCID: 0000-0002-5905-2652 / stunnn@gmail.com

Аннотация. Активно развивающаяся область органической полупроводниковой электроники во многом требует не только синтеза новых сопряженных донорно-акцепторных соединений, но и разработки новых методов пробоподготовки на этапе создания устройств на их основе. Известно, что улучшение упаковки молекул может значительно повышать эффективность устройств. В данной работе была предложена экспериментальная ячейка, позволяющая создавать термический градиент в процессе структурообразования, что дает возможность изучать в рамках одного эксперимента получаемые при различных температурах отжига структуры. На примере органического соединения с необратимым фазовым переходом изучены процессы, протекающие при таком отжиге методами атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа в геометрии скользящего пучка и поляризационной оптической микроскопии.

Ключевые слова: дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, атомно-силовая микроскопия, органическая электроника

Для цитирования: А.А. Пирязев, И.Е. Кузнецов, А.А. Рычков, А.Ф. Ахьямова, А.Ю. Коняхина, М.А. Горубнова, А.В. Аккуратов, Д.А. Иванов. Создание ячейки для изучения процессов доменообразования в сопряженных донорно-акцепторных системах при заданном температурном градиенте. НАНОИНДУСТРИЯ. 2024. Т. 17. № 7-8. С. 464-475. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.7-8.464.475>.

Received: 15.10.2024 | Accepted: 21.10.2024 | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.7-8.464.475>

Original paper

DESIGN OF A CELL FOR STUDYING DOMAIN FORMATION PROCESSES IN CONJUGATED DONOR-ACCEPTOR SYSTEMS AT A GIVEN TEMPERATURE GRADIENT

- ¹ МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия / Lomonosov Moscow State University, Chemistry department, Moscow, Russia
- ² Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), Черноголовка, Россия / Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia
- ³ НТУ "Сириус", Сириус, Россия / Sirius University of Science and Technology, township Sirius, Russia



A.A.Piryazev^{1, 2, 3}, Researcher, ORCID: 0000-0002-4782-1661

I.E.Kuznetsov², Senior Researcher, ORCID: 0000-0002-3549-8158

A.A.Rychkov¹, Junior Researcher, ORCID: 0000-0003-0619-5112

A.F.Akhkiamova^{1, 2}, Junior Researcher, ORCID: 0000-0003-0177-7818

A.Y.Konyakhina³, Junior Researcher, ORCID: 0000-0002-0287-3396

M.A.Gorbunova², Researcher, ORCID: 0000-0002-3196-0544

A.V.Akkuratov², Cand. of Sci. (Chemistry), Head of Laboratory, ORCID: 0000-0001-8750-0048

D.A.Ivanov^{1, 2, 3}, Doct. of Sci. (Chemistry), Senior Researcher, ORCID: 0000-0002-5905-2652 / stunnn@gmail.com

Abstract. The actively developing field of organic semiconductor electronics requires not only development of new conjugated donor-acceptor compounds, but also the creation of new methods of sample preparation at the stage of creating devices based on them. It is known that improving the mutual packing of molecules can significantly increase the efficiency of devices. In this paper, a cell was proposed that allows creating a thermal gradient in the process of structure formation, allowing the study of structures obtained at different annealing temperatures within a single experiment. Using the example of an organic compound with an irreversible phase transition, the processes occurring during such annealing were studied using atomic force microscopy, X-ray structural analysis with a sliding beam, and polarization optical microscopy.

Keywords: differential scanning calorimetry, X-ray diffraction analysis, atomic force microscopy, organic electronics

For citation: A.A. Piryazev, I.E. Kuznetsov, A.A. Rychkov, A.F. Akhkiamova, A.Y. Konyakhina, M.A. Gorbunova, A.V. Akkuratov, D.A. Ivanov. Design of a cell for studying domain formation processes in conjugated donor-acceptor systems at a given temperature gradient. NANOINDUSTRY. 2024. Vol. 17. No. 7–8. PP. 464–475. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.7-8.464.475>.

ВВЕДЕНИЕ

Органические проводящие материалы различного состава находят применение во многих областях науки и техники, обладая при этом рядом преимуществ по сравнению с традиционными материалами на основе кремния или металлов [1–3]. Из таких материалов могут изготавливаться изделия, обладающие гибкостью, возможностью более дешевого и экологичного изготовления, прозрачностью и рядом других свойств [4, 5]. Однако, такие изделия имеют ряд недостатков, в числе которых низкий КПД устройств [6–8]. Достаточно популярным является подход, позволяющий путем управления структурой в процессе приготовления образцов или при постобработке изменять ориентацию молекул по отношению к плоскости подложки, варьируя размер доменов, степень кристалличности, анизотропию транспортных характеристик и т.д. [9–11]. Существует несколько основных способов физического воздействия на образец, в частности термический отжиг [12], отжиг в парах растворителя [13], воздействие ультрафиолетом [14, 15] или химическое воздействие [16, 17]. Используя один из этих методов или их комбинацию, во многом удается улучшить эффективность итоговых устройств [18].

INTRODUCTION

Organic conducting materials of various compositions are used in many fields of science and technology, while having a number of advantages over traditional materials based on silicon or metals [1–3]. Such materials can be used to produce products with flexibility, cheaper and more environmentally friendly manufacturing, transparency, and a number of other properties [4, 5]. However, such products have a number of disadvantages, including low efficiency of the devices [6–8]. A rather popular approach is the one that allows, by controlling structure during sample preparation or post-processing, to change orientation of molecules with respect to the substrate plane by varying the domains size, the crystallinity degree, and anisotropy of transport characteristics, etc. [9–11]. There are several main ways to physically attack the sample, notably thermal annealing [12], solvent vapour annealing [13], UV exposure [14, 15] or chemical attack [16, 17]. By using one of these methods or combination of them, it is largely possible to improve performance of the final devices [18].

Existing methods for controlling structure and thermophysical properties often require a significant number of experiments to select the optimum conditions for sample preparation, however, conducting such a large number of experiments can be labour and time intensive, which, combined with the



Существующие методы контроля структуры и теплофизических свойств зачастую требуют проведения значительного числа экспериментов для подбора оптимальных условий приготовления образца, однако, проведение такого количества экспериментов может быть трудоемким и затратным, что, в сочетании с необходимостью тестировать большое количество новых соединений, может значительно снизить эффективность такого подхода. Решить данную проблему можно, снизив количество экспериментов, например, проведя термический отжиг при разных температурах на одном образце, используя градиент температур, с последующим контролем структуры, образующейся при таком воздействии. Используемые экспериментальные методы могут включать сканирующую электронную, атомно-силовую и оптическую микроскопию и рентгеноструктурный анализ в геометрии скользящего пучка.

В рамках данной работы была сконструирована термическая ячейка, позволяющая проводить термический отжиг образца, нанесенного в виде тонкой пленки на подложку, используя градиент температур. Было проведено тестирование данной ячейки на образце, полученном методом спин-коатинга органической сопряженной донорно-акцепторной системы, обладающей перспективой применения в органической электронике. Данный подход может обладать перспективами и для систем, обладающих серией фазовых переходов, как например, жидкокристаллических соединений, а также композитов, что делает данный метод достаточно универсальным. Помимо этого, возможна интеграция данной ячейки в инфраструктуру синхротронных станций для осуществления быстрых сканирований пучком рентгеновского излучения. Для изучения ориентационных эффектов возможна также интеграция ячейки в рамановские и ИК-микроскопы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты по исследованию структуры методом большеуглового рентгеновского рассеяния со скользящим пучком проводились на дифрактометре Xenocs (Франция), с источником GeniX3D ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), с размером пучка на образце в $300 \times 300 \text{ мкм}$. Двумерные дифрактограммы регистрировали при помощи детектора Eiger1M, расположенного на расстоянии 75 мм от образца. Модуль волнового вектора s ($s = 2\sin\theta/\lambda$, где θ – угол Брегга)

need to test a large number of new compounds, can significantly reduce effectiveness of this approach. This problem can be solved by reducing the number of experiments, e.g. by performing thermal annealing at different temperatures on the same sample, using a temperature gradient, followed by monitoring the structure formed by such an exposure. The experimental techniques used may include scanning electron, atomic force and optical microscopy and X-ray structural analysis in a sliding beam geometry.

As part of this work, a thermal cell was constructed to allow thermal annealing of a sample deposited as a thin film on a substrate using a temperature gradient. This cell was tested on a sample obtained by spin-coating of an organic conjugated donor-acceptor system, which has a promising application in organic electronics. This approach may have prospects for systems with a series of phase transitions, such as liquid crystalline compounds and composites, which makes this method quite universal. In addition, it is possible to integrate this cell into synchrotron stations infrastructure for fast X-ray beam scans. The cell can also be integrated into Raman and IR microscopes to study orientation effects.

RESEARCH METHODS

The structure experiments by large-angle X-ray scattering with sliding beam were carried out on a Xenocs diffractometer (France), with a GeniX3D source ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), with a beam size of $300 \times 300 \text{ }\mu\text{m}$ on the sample. Two-dimensional diffractograms were recorded using an Eiger1M detector located at distance of 75 mm from the sample. The wave vector modulus s ($s = 2\sin\theta/\lambda$, where θ is the Bragg angle) was calibrated using several diffraction orders of AgBe. One-dimensional diffractograms obtained by integration of two-dimensional diffraction patterns were analysed using a software package developed by the authors of the paper in Igor Pro (Wavemetrics Inc.).

Phase transitions were studied by differential scanning calorimetry using a Mettler Toledo DSC 3+ analyser (FRS 6+ sensor) in a nitrogen atmosphere at a temperature scanning rate of $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Data processing was carried out in the Star software by Mettler Toledo.

The surface morphology was studied on a JPK NanoWizard® ULTRA Speed 2 atomic force microscope (Bruker, USA). Measurements were performed on scanning areas of $6 \times 6 \text{ }\mu\text{m}^2$ and $18 \times 18 \text{ }\mu\text{m}^2$ in semi-contact mode in air. RTESPA-300 cantilevers (Bruker, USA) with resonance frequencies from 200 to 400 kHz and a picture sweep frequency of 1 Hz



калибровали, используя несколько дифракционных порядков AgBe. Анализ одномерных дифрактограмм, полученных интегрированием двумерных картин дифракции, проводили с помощью пакета программ, созданных авторами статьи в среде Igor Pro (Wavemetrics Inc.).

Изучение фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводилось при помощи анализатора Mettler Toledo DSC 3+ (датчик FRS 6+) в атмосфере азота со скоростью сканирования по температуре 10 °С/мин. Обработка данных проводилась в программе Star фирмы Mettler Toledo.

Морфологию поверхности изучали на атомно-силовом микроскопе JPK NanoWizard® ULTRA Speed 2 (Bruker, США). Измерения проводились на областях сканирования 6×6 мкм² и 18×18 мкм² в полуконтактном режиме на воздухе. В эксперименте использовались кантилеверы RTESPA-300 (Bruker, США) с резонансными частотами от 200 до 400 кГц, частота развертки картинки 1 Гц. Для стандартной обработки изображений и представления данных использовали программное обеспечение "ФемтоСкан" (версия 2.4.10).

Изучение структуры методом сканирующей электронной микроскопии проводилось при помощи сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Crossbeam 550. Параметры увеличения и ускоряющего напряжения приведены на соответствующих микрофотографиях. Для регистрации микрофотографий использовался детектор вторичных электронов. Ускоряющее напряжение составляло 800 В, ток 80 пА.

Изучение оптической текстуры и структуры пленок синтезированных образцов проводилось при помощи микроскопа Carl Zeiss Axioscope A1, оснащенном скрещенными поляризаторами. Измерения проводились с использованием объективов x50 и x100 в режиме "на отражение". В качестве осветителя применялась галогенная лампа.

Синтез образца S1

Все исходные реагенты и растворители были закуплены в Macklin Inc. и использованы без дополнительной очистки.

Для получения образца S1 был проведен четырехстадийный синтез (рис.1). На первой стадии по реакции кросс-сочетания Стилле из 2,7-дибром-9,9-дидецил-9H-флуорена и триметил(2-тиенил)станнана

were used in the experiment. FemtoScan software (version 2.4.10) was used for standard image processing and data presentation.

The structure was studied by scanning electron microscopy using a Carl Zeiss Crossbeam 550 scanning electron microscope. Parameters of magnification and accelerating voltage are given on the corresponding microphotographs. A secondary electron detector was used to record the micrographs. The accelerating voltage was 800 V and the current was 80 pA.

The optical texture and film structure of the synthesised samples were studied using a Carl Zeiss Axioscope A1 microscope equipped with crossed polarizers. The measurements were carried out using ×50 and ×100 objective lenses in the "on reflection" mode. A halogen lamp was used as an illuminator.

Synthesis of S1 sample

All starting reagents and solvents were purchased from Macklin Inc. and used without further purification.

A four-step synthesis was carried out to obtain sample S1 (Fig.1). In the first step, 2,2'-(9,9-didecyl-9H-fluorene-2,7-diyl)dithiophene (1) was prepared from 2,7-dibromo-9,9-dodecyl-9H-fluorene and trimethyl(2-thienyl)stannane by Stille cross-coupling reaction. Next, compound 1 was lithiated with n-butyllithium and the resulting product was treated in-situ with trimethylchlorostannane. As a result, ((9,9-didecyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(trimethylstannane) was obtained. In the next step, 11-bromodibenzo[a,c]phenazine (3) was synthesised by condensation of phenanthrene-9,10-dione with 4-bromobenzene-1,2-diamine. The target product S1 was prepared by the Stille reaction from compounds 2 and 3.

Synthesis of compound 1

The 0.5 g (0.83 mmol) of 2,7-dibromo-9,9-didecyl-9H-fluorene, 0.4 g (1.66 mmol) of trimethyl(2-thienyl)stannane, 8 mg (6.9 μmol) of tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0) and 35 mL of toluene were placed in a 100 mL two-neck flask with a reflux condenser and stirring anchor. The mixture was cooled in a liquid nitrogen bath and degassed by vacuuming and filling the vessel with argon (three cycles). The reaction mixture was then boiled for 24 hours and solvent was distilled off at a rotary evaporator. Compound 1 was purified by column chromatography on silica gel (60 Å) using a mixture of hexane (0.7 volume parts) and toluene (0.3 volume parts) as eluent. Fractions with purity more than 98% were combined, and solvent was distilled off at a rotary evaporator. The yield of 2,2'-(9,9-didecyl-9H-fluorene-2,7-diyl)dithiophene was 72%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, m. e.): 7.67 (e, 2H);

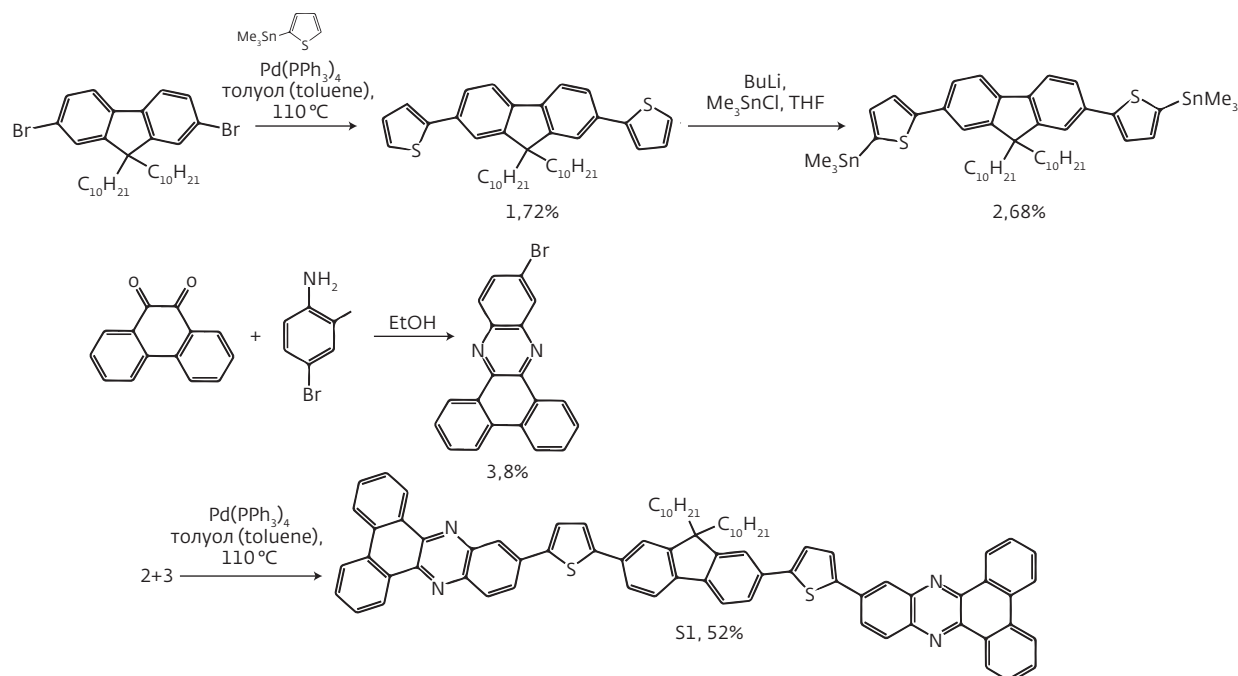


Рис.1. Синтез соединения S1

Fig.1. S1 synthesis

получали 2,2'-(9,9-дидецил-9H-флуорен-2,7-диил)дитиофен (1). Далее соединение 1 литировали *n*-бутиллитием и обрабатывали *in-situ* образовавшийся продукт триметилхлоростаннаном. В результате был получен ((9,9-дидецил-9H-флуорен-2,7-диил)бис(тиофен-5,2-диил))бис(триметилстаннан). На следующей стадии конденсацией фенантрэн-9,10-диона с 4-бромбензол-1,2-диамином был синтезирован 11-бромдibenzo[a,c]феназин (3). Целевой продукт S1 получали по реакции Стилле из соединений 2 и 3.

Синтез соединения 1

В двугорлую колбу объемом 100 мл с обратным холодильником и перемешивающим якорем поместили 0,5 г (0,83 ммоль) 2,7-дибром-9,9-дидецил-9H-флуорена, 0,4 г (1,66 ммоль) триметил(2-тиенил)станнана, 8 мг (6,9 мкмоль) тетраakis(трифенилфосфин)палладия (0) и 35 мл толуола. Смесь охлаждали в бане с жидким азотом и дегазировали путем вакуумирования и заполнения сосуда аргоном (три цикла). Далее реакционную смесь кипятили в течение 24 ч и отгоняли растворитель на ротационном испарителе. Соединение 1 чистили методом

7,58–7,60 (dd, 2H); 7,54 (s, 2H); 7,36 (e, 2H); 7,27 (d, 2H); 7,10 (t, 2H); 1,98–2,01 (m, 4H); 1,03–1,24 (m, 32H); 0,81 (t, 6H).

Synthesis of compound 2

Solution of compound 1 (0.55 g, 0.9 mmol) in 25 mL anhydrous tetrahydrofuran was placed in a 100 mL two-neck flask. The flask was purged with a weak argon current for 10 minutes. The mixture in the flask was cooled in an acetone bath to -70°C and 0.72 mL of a solution of *n*-butyllithium in hexane (2.5M, 1.8 mmol) was added from a syringe through a silicone septum while stirring. The mixture was stirred at -70°C for 1 hour and then 5 mL of a solution of trimethylchlorostannane (0.36 g, 1.8 mmol) in anhydrous tetrahydrofuran was added. The mixture was then warmed to room temperature and poured into a separating funnel containing 100 mL distilled water. The product was extracted three times with 25 mL diethyl ether. The organic extract was dried from traces of water over anhydrous magnesium sulfate, filtered through a paper filter and the ether was distilled off at a rotary evaporator. The yield of ((9,9-didecyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(trimethylstannane) was 68%. Compound 2 was used in the next step without further purification. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ ,



колоночной хроматографии на силикагеле (60 Å) с использованием в качестве элюента смеси гексана (0,7 объемных частей) и толуола (0,3 объемные части). Фракции с чистотой более 98% объединяли, растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Выход 2,2'-(9,9-дидецил-9Н-флуорен-2,7-диил)дитиофена составил 72%. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 7,67 (д, 2H); 7,58–7,60 (дд, 2H); 7,54 (с, 2H); 7,36 (д, 2H); 7,27 (д, 2H); 7,10 (т, 2H); 1,98–2,01 (м, 4H); 1,03–1,24 (м, 32H); 0,81 (т, 6H).

Синтез соединения 2

В двугорлую колбу объемом 100 мл помещали раствор соединения 1 (0,55 г, 0,9 ммоль) в 25 мл безводного тетрагидрофурана. Колбу продували слабым током аргона в течение 10 мин. Смесь в колбе охлаждали на ацетоновой бане до -70°C и при перемешивании вносили из шприца через силиконовую септу 0,72 мл раствора н-бутиллития в гексане (2,5М, 1,8 ммоль). Смесь перемешивали при -70°C в течение 1 ч и далее вносили 5 мл раствора триметилхлорстаннана (0,36 г, 1,8 ммоль) в безводном тетрагидрофуране. Затем смесь нагревали до комнатной температуры и выливали в делительную воронку, содержащую 100 мл дистиллированной воды. Продукт экстрагировали трижды диэтиловым эфиром по 25 мл. Органическую вытяжку сушили от следов воды над безводным сульфатом магния, фильтровали через бумажный фильтр и отгоняли эфир на ротационном испарителе. Выход ((9,9-дидецил-9Н-флуорен-2,7-диил)бис(тиофен-5,2-диил))бис(триметилстаннана) составил 68%. Соединение 2 использовали на следующей стадии без дополнительной очистки. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 7,67 (дд, 2H), 7,63 (с, 2H), 7,61 (д, 2H), 7,47 (д, 2H), 7,21 (д, 2H), 2,06 (д, 2H), 1,10–1,35 (м, 32H), 0,92 (т, 6H), 0,44 (с, 18H).

Синтез соединения 3

В круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещали 0,5 г фенантрохинона (2,4 ммоль), 0,45 г 4-бромбензол-1,2-диамина (2,4 ммоль) и 50 мл этанола. Смесь кипятили в течение 10 ч, охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали образовавшийся осадок на бумажном фильтре. Продукт промывали горячим этанолом до светлой окраски фильтрата. Выход 11-бромдибензо[а,с]феназина составил 80%. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 9,32 (м, 2H); 8,48–8,54 (м, 3H); 8,14 (д, 1H); 0,96 (д, 1H); 7,79 (т, 2H); 7,74 (т, 2H).

м. е.): 7,67 (дд, 2H), 7,63 (с, 2H), 7,61 (е, 2H), 7,47 (е, 2H), 7,21 (е, 2H), 2,06 (е, 2H), 1,10–1,35 (м, 32H), 0,92 (т, 6H), 0,44 (с, 18H).

Synthesis of compound 3

The 0.5 g of phenanthroquinone (2.4 mmol), 0.45 g of 4-bromobenzene-1,2-diamine (2.4 mmol) and 50 mL of ethanol were placed in a 100 mL round bottom flask equipped with a reflux condenser. The mixture was boiled for 10 hours, cooled to room temperature and resulting precipitate was filtered off on a paper filter. The product was washed with hot ethanol until the filtrate was light coloured. The yield of 11-bromodibenzo[a,c]phenazine was 80%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ , m. e.): 9.32 (m, 2H); 8.48–8.54 (m, 3H); 8.14 (e, 1H); 0.96 (e, 1H); 7.79 (t, 2H); 7.74 (t, 2H).

Synthesis of compound S1

Synthesis of S1 was carried out under similar conditions described for compound 1 using compound 2 – 0.4 g (0.43 mmol) and compound 3 – 0.31 g (0.85 mmol). The product was purified by recrystallisation from chlorobenzene. The yield of 11,11'-((9,9-didecyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))didibenzo[a,c]phenazine was 52%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ , m. e.): 9.42–9.47 (m, 4H); 8.60–8.62 (m, 6H); 8.35 (e, 2H); 8.22 (e, 2H); 7.74–7.83 (m, 12H); 7.67–7.70 (m, 4H); 7.52 (e, 2H); 1.62–1.65 (m, 4H); 1.13–1.32 (m, 32H) 0.89 (t, 6H).

The film was prepared by spin-coating onto a silicon substrate from a solution in chloroform with a concentration of 20 mg/mL. A 50 μL drop was applied to the substrate pre-cleaned in the laboratory low-pressure plasma unit Diener electronic Zepto for 1 minute and then washed with chloroform immediately before applying the drop. The substrate rotation speed was 1000 rpm and the drying time before stopping was 1 minute.

The schematic diagram of the assembled cell for forming a thermal gradient is shown in Fig.2. On the system, designed for convergence and increase between the parts of the cell (3), are placed movable heating (5) electric element and cooling (6) element consisting of a hollow plate with a cavity of complex geometry, connected to a pump (4) pumping liquid nitrogen vapour. On top of these elements there are heat exchanger plates (1, 2) equipped with thermocouples. On these plates there is an experimental sample (7).

The cell design is based on a module for forming a temperature gradient, which consists of two elements, the working faces of which are located in the same plane. One of the elements is a heater, the other is a refrigerator. The heater is a parallelepiped with a resistive element inside. Heating is carried out by passing current through a resistive element,

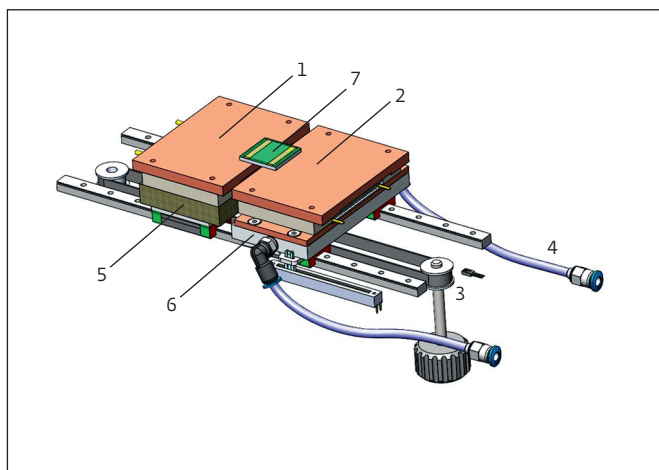


Рис. 2. Схема ячейки, предназначенной для создания термического градиента

Fig. 2. Schematic diagram of a cell designed to form a thermal gradient

Синтез соединения S1

Синтез S1 проводился в аналогичных условиях, описанных для соединения 1, с использованием соединения 2 – 0,4 г (0,43 ммоль) и соединения 3 – 0,31 г (0,85 ммоль). Продукт очищали перекристаллизацией из хлорбензола. Выход 11,11'-((9,9-дидецил-9Н-флуорен-2,7-диил) бис(тиофен-5,2-диил))дидибензо[а,с]феназина составил 52%. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 9,42–9,47 (м, 4H); 8,60–8,62 (м, 6H); 8,35 (д, 2H); 8,22 (д, 2H); 7,74–7,83 (м, 12H); 7,67–7,70 (м, 4H); 7,52 (д, 2H); 1,62–1,65 (м, 4H); 1,13–1,32 (м, 32H) 0,89 (т, 6H).

Приготовление пленки производилось методом спин-коатинга на кремниевую подложку из раствора в хлороформе с концентрацией 20 мг/мл. Капля объемом 50 мкл наносилась на предварительно очищенную в лабораторной установке плазмы низкого давления Diener electronic Zepto в течение 1 мин и затем промытую хлороформом непосредственно перед нанесением капли. Скорость вращения подложки составляла 1000 об/мин, время высыхания перед остановкой составляло 1 мин.

Принципиальная схема собранной ячейки для создания термического градиента показана на рис. 2. На системе, предназначенной для сближения и увеличения между частями ячейки (3), размещены подвижные нагревательный (5) электрический элемент и охлаждающий (6) элемент, состоящий из полый пластины с полостью сложной геометрии, подключенный к насосу (4), прокачивающим пары

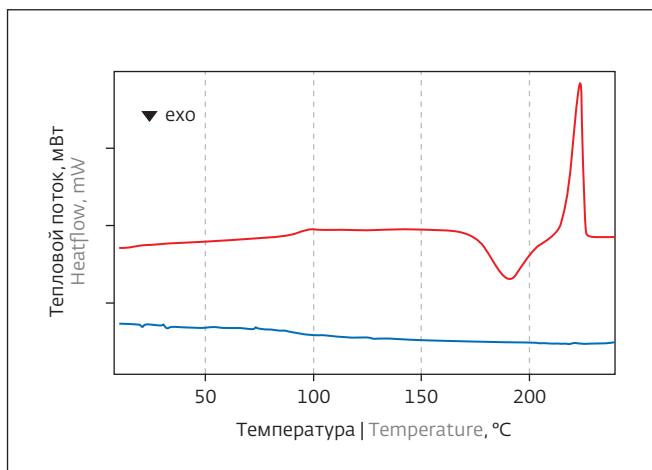


Рис. 3. Кривые ДСК образца S1, красная кривая соответствует нагреву, синяя – охлаждению

Fig. 3. DSC curves of sample S1, red curve corresponds to heating, blue curve – to cooling

temperature control and regulation can be carried out using a thermocouple and PID regulator. The second element of the module (the cooler) is designed as a hollow heat exchanger through which liquid nitrogen vapour is pumped. The temperature of the working edge of the cooler and the heater can be controlled and regulated by means of a thermocouple and PID regulator.

RESULTS

To select the temperature range of the heater and cooler of the gradient cell, measurements of the thermophysical behaviour of the S1 sample were carried out. For this purpose, a differential scanning calorimetry experiment was carried out. The data are shown in Fig. 3.

When the sample is heated, a step transition corresponding to the glass transition is observed, as well as a recrystallisation peak and a melting peak. On cooling, only transition corresponding to glass transition is visible. The enthalpy and temperature changes of the phase transitions are given in Table 1.

Thus, based on the DSC data, the temperatures of phase transitions in the sample were determined and heater and cooler temperatures were selected above the end of the melting process and below the end of the crystallisation process in order to cover the entire range structure formation occurs. The selected temperatures were 25 °C and 250 °C for the heater and cooler, respectively.

To compare the results obtained using the experimental cell, XRD structure experiments were carried out for a sample of the original film and the film heated to temperature above the melting point. The results are presented in Fig. 4.

жидкого азота. Сверху на данных элементах находятся пластины теплообменника (1, 2), оснащенные термopарами. На данных пластинах находится экспериментальный образец (7).

В основе конструкции ячейки лежит модуль для создания температурного градиента, который состоит из двух элементов, рабочие грани которых располагаются в одной плоскости. Один из элементов является нагревателем, другой холодильником. Нагреватель представляет собой параллелепипед, внутри которого находится резистивный элемент. Нагрев осуществляется при пропускании тока через резистивный элемент, контроль и регулировка температуры может производиться с помощью термopары и ПИД-регулятора. Второй элемент модуля – холодильник, выполнен в виде полого теплообменника, через который осуществляется прокачивание паров жидкого азота. Температура рабочей грани холодильника и нагревателя может контролироваться и управляться при помощи термopары и ПИД-регулятора.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для подбора диапазона температур нагревателя и холодильника градиентной ячейки были проведены измерения теплофизического поведения образца S1. Для этого был проведен эксперимент по дифференциальной сканирующей калориметрии. Данные приведены на рис.3.

При нагреве образца наблюдается ступенчатый переход, соответствующий процессу стеклования, а также пик рекристаллизации и пик плавления. При охлаждении виден лишь переход, соответствующий стеклованию. Изменение энтальпии и температуры фазовых переходов приведены в табл.1.

Таким образом, исходя из данных ДСК, были определены температуры фазовых переходов в образце и выбраны температуры нагревателя и холодильника выше окончания процесса плавления и ниже окончания процесса кристаллизации для того, чтобы перекрыть весь диапазон, в котором происходит структурообразование. Выбранные температуры составили 25 и 250 °С для нагревателя и холодильника, соответственно.

Для сопоставления результатов, полученных при помощи экспериментальной ячейки, были проведены эксперименты по изучению структуры методом рентгеноструктурного анализа для образца исходной пленки и пленки,

Таблица 1. Параметры фазовых переходов для образца S1, определенных методом ДСК

Table 1. Parameters of phase transitions for sample S1 determined by DSC method

	T, °C	Энтальпия перехода, Дж/г Enthalpy of transition, J/g
Плавнение Melting	216,7	37,6
Кристаллизация Crystallisation	175,7	25,33
Стеклование Glassing	88,1	–

Таблица 2. Положения дифракционных пиков исходного образца

Table 2. Positions of diffraction peaks of the original sample

Индекс Index	Положение пика, Å Peak position	Рассчитанное положение пика, Å Calculated peak position
002	12,7	11,4
003	7,9	7,6
101	4,6	4,5
102	4,2	4,2
112	3,1	3,1
001	22,1	22,1

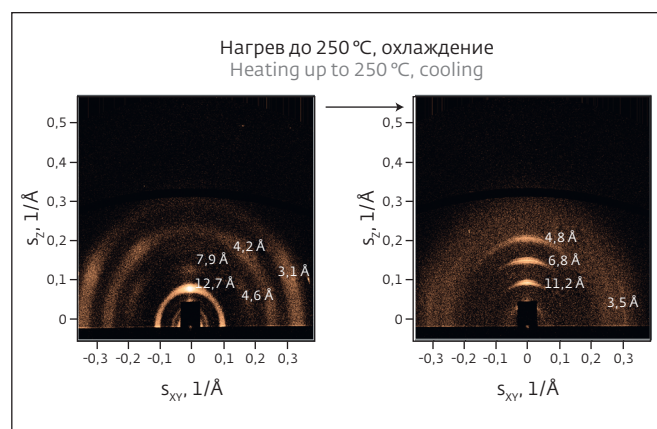


Рис.4. Дифрактограммы, измеренные в геометрии скользящего пучка, для образца исходной пленки (а) и прогретой выше температуры плавления (b)

Fig.4. Diffractograms measured in sliding beam geometry for a sample of the original film (a) and heated above melting point (b)



прогретой до температуры выше температуры плавления. Результаты представлены на рис.4.

Можно заметить, что структура пленки меняется при нагреве, что хорошо согласуется с данными ДСК и подтверждает гипотезу о необходимости подбора параметров приготовления образца, описанную во введении к данной работе. Изначальную структуру можно охарактеризовать как кристаллическую, параметры пиков и возможная индексация приведены в табл.2, однако малое количество пиков затрудняет более точный расчет параметров ячейки. Структура, полученная после прогрева пленки, значительно отличается от исходной: на дифрактограмме наблюдается набор рефлексов на 11,2; 6,8 и 4,8 Å, а также экваториальный пик на 3,5 Å, характерный для п-п-взаимодействия. Исходя из ориентации пиков, можно сделать вывод о вертикальной ориентации длинных осей молекул в образце, а также о возможном горизонтальном транспорте заряда в направлении п-п-взаимодействия. При отжиге образуются более регулярно расположенные кристаллы, о чем могут свидетельствовать более узкие и ориентированные пики, а также отсутствие пиков, соответствующих смешанным индексам.

На рис.5 приведены оптические микрофотографии образца, приготовленного при помощи экспериментальной ячейки. Данные изображения получены с использованием скрещенных поляризаторов, приведены кадры, полученные на трех областях: прогретой, исходной и срединной зоны. Образец является оптически активным, однако в области прогретой пленки можно увидеть более

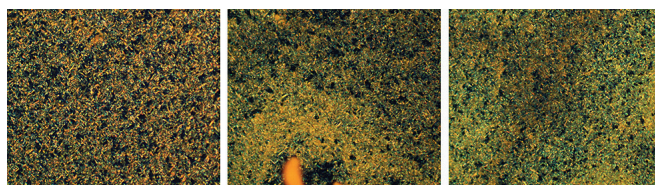


Рис.5. Оптическая микрофотография образца S1, отожженная (слева), переходная (в центре) и исходная (справа) области

Fig.5. Optical micrograph of sample S1, annealed (left), transition (centre) and initial (right) regions



Рис.6. Микрофотографии образца S1, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии для прогретой (а), средней (б) и холодной (в) областей

Fig.6. Scanning electron microscopy micrographs of the S1 sample for the warmed (a), middle (b) and cold (c) regions

It can be observed that the film structure changes upon heating, which agrees well with the DSC data and confirms the hypothesis about necessity of selecting the sample preparation parameters described in introduction to this work. The initial structure can be characterised as crystalline, the peak parameters and possible indexing are given in Table 2, but the small number of peaks makes it difficult to calculate the cell parameters more accurately. The structure obtained after heating the film differs significantly from the initial one: the diffractogram shows a set of reflexes at 11.2, 6.8, and 4.8

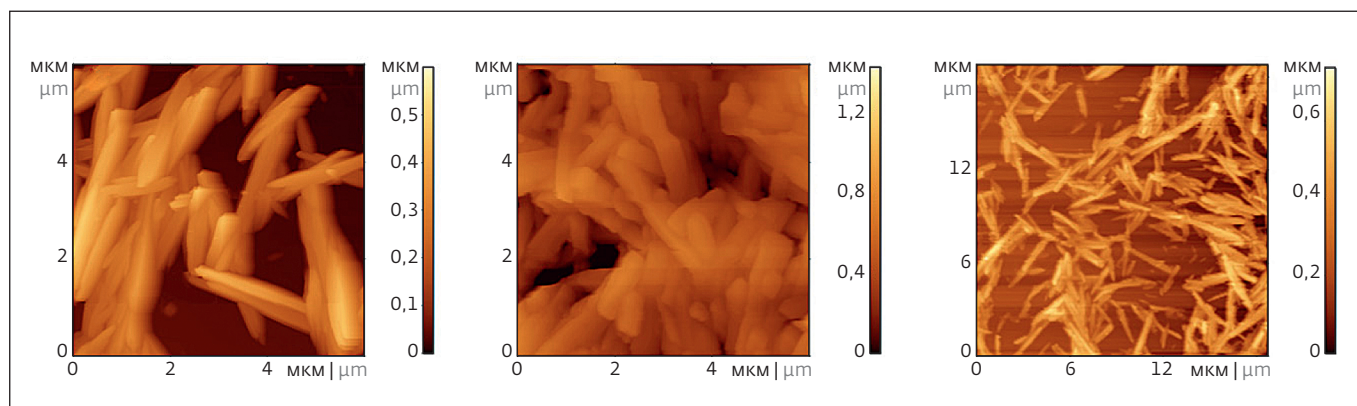


Рис.7. Изображения образца S1, полученные методом атомно-силовой микроскопии: а – прогретая область; б – исходная область, размеры кадра 6 × 6 мкм; в – переходная область, размер кадра 18 × 18 мкм

Fig.7. Atomic force microscopy images of sample S1: a – warmed region; b – initial region, frame size 6 × 6 μm; c – transition region, frame size 18 × 18 μm



регулярно расположенные игольчатые кристаллиты со средними размерами около 3 мкм в длину и 1 мкм в ширину.

На рис.6 приведены микрофотографии, полученные при помощи электронной сканирующей микроскопии.

Все фотографии получены при увеличении $\times 5000$. На микрофотографиях видно, что после прогрева пленки вещество организуется в виде более крупных, лежащих на поверхности кремния игольчатых кристаллах, в то время как в исходной пленке кристаллы располагаются хаотично. Характерный размер кристаллитов в прогретой области составляет 2 мкм, в то время как в исходной размер кристаллов в среднем больше, порядка 3 мкм, а ширина 0,3 мкм для обеих областей.

На рис.7 приведено изображение, полученное методом атомно-силовой микроскопии.

На представленных микрофотографиях можно заметить вытянутые объекты, представляющие собой кристаллы вещества S1. Размеры объектов на изображении А являются более регулярными, а их расположение менее плотным. Можно заметить, что в ходе прогрева пленки ориентация кристаллов достаточно сильно меняется: практически все кристаллы лежат в плоскости подложки, в то время как на изображении исходной пленки кристаллы за счет более плотной упаковки расположены с различной ориентацией. При изучении переходной области, можно заметить градиентный переход от лежащих кристаллов к более плотно упакованным.

На рис.8 приведены одномерные дифрактограммы, полученные при сканировании рентгеновского пучка поперек образца, построенные в зависимости от сдвига пучка от края пленки.

Исходя из интенсивности пиков, можно заметить, что область, соответствующая изменению структуры, находится на расстоянии 5 мм от края пленки, находящейся на нагревательном элементе.

ВЫВОДЫ

Используя разработанную ячейку, были проведены исследования структуры в процессе структурообразования нового сопряженного донорно-акцепторного материала in-situ. Получены различные доменные зоны с различной структурой на одном образце, которые были охарактеризованы рядом экспериментальных методов. В работе показана возможность оптимизации числа экспериментов

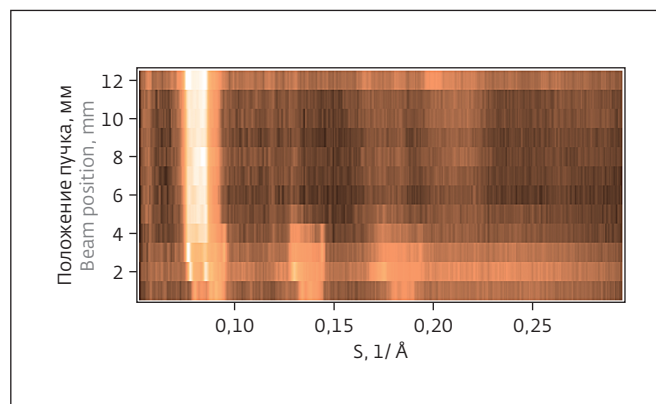


Рис.8. Одномерные дифрактограммы, полученные при сканировании рентгеновского пучка поперек образца S1, построенные в зависимости от сдвига рентгеновского пучка от края пленки. Цветом отмечена интенсивность рассеяния рентгеновского пучка

Fig.8. One-dimensional diffractograms obtained by scanning the X-ray beam across the S1 sample, plotted as a function of the X-ray beam shift from the film edge. The colour indicates the scattering intensity of the X-ray beam

Å, as well as an equatorial peak at 3.5 Å, characteristic of the π - π interaction. Based on orientation of the peaks, we can conclude about vertical orientation of the long axes of the molecules in the sample, as well as possible horizontal charge transport in the direction of π - π interaction. Upon annealing, more regularly arranged crystals are formed, which can be evidenced by narrower and orientated peaks, as well as the absence of peaks corresponding to mixed indices.

Figure 5 shows optical micrographs of the sample prepared using the experimental cell. These images were obtained using crossed polarisers, the frames obtained on three regions: warmed, initial and middle zone are given. The sample is optically active; however, in the warmed film region, more regularly arranged needle-like crystallites with average sizes of about 3 μm in length and 1 μm in width can be seen.

Figure 6 shows the microphotographs obtained by electron scanning microscopy.

All photographs were obtained at magnification $\times 5000$. The microphotographs show that after heating of the film substance is organised in the form of larger needle-like crystals lying on the silicon surface, while in the crystals of initial film are arranged chaotically. The characteristic crystallite size in the heated region is 2 μm , while in the original one the crystal size is larger on average, of the order of 3 μm , and the width is 0.3 μm for both regions.

Figure 7 shows the image obtained by atomic force microscopy.

In the presented microphotographs one can notice elongated objects representing crystals of substance S1.



по изучению влияния температурного отжига на структуру образца. Кроме того, охарактеризованы фазовые переходы и полученные структуры, сделаны предположения о возможном типе транспорта заряда в полученной пленке. Таким образом, показана работоспособность экспериментальной ячейки и предложенной методики измерений. Полученные результаты позволят оптимизировать процесс получения тонких пленок с оптимизированной структурой на основе органических материалов, в частности, подобрать температуру и время постобработки полимерных пленок.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в рамках государственного задания ФИЦ ПХФ И МХ РАН, № FFSG-2024-0017, FFSG-2022-0004 и FFSG-2024-0010.

ИНФОРМАЦИЯ О РЕЦЕНЗИРОВАНИИ

Редакция благодарит анонимного рецензента (рецензентов) за их вклад в рецензирование этой работы, а также за размещение статей на сайте журнала и передачу их в электронном виде в НЭБ eLIBRARY.RU.

Декларация о конфликте интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Zhang J., Jin J., Xu H., Zhang Q., Huang W. Recent progress on organic donor-acceptor complexes as active elements in organic field-effect transistors // J. Mater. Chem. C. 2018. Vol. 6. No. 14. PP. 3485-3498. <https://doi.org/10.1039/C7TC04389A>.
2. Tepliakova M.M., Kuznetsov I.E., Mikheeva A.N., Sideltsev M.E., Novikov A.V., Furasova A.D., Kapaev R.R., Piryazev A.A., Kapasharov A.T., Pugacheva T.A., Makarov S.V., Stevenson K.J., Akkuratov A.V. The Impact of Backbone Fluorination and Side-Chain Position in Thiophene-Benzothiadiazole-Based Hole-Transport Materials on the Performance and Stability of Perovskite Solar Cells // IJMS. 2022. Vol. 23. No. 21. P. 13375. <https://doi.org/10.3390/ijms232113375>.
3. Otmakhova O.A., Piryazev A.A., Bondarenko G.N., Shandryuk G.A., Merekalov A.S., Maryasevskaya A.V., Ivanov D.A., Talroze R.V. New complexes of liquid crystal

The sizes of the objects in image A are more regular and their arrangement is less dense. It can be noticed that during film heating orientation of crystals changes quite strongly: almost all crystals lie in the substrate plane, while in the image of the initial film the crystals are arranged with different orientation due to denser packing. When studying the transition region, one can notice a gradient transition from lying crystals to more densely packed crystals.

Fig.8 shows one-dimensional diffractograms obtained by scanning the X-ray beam across the sample, plotted as a function of the beam shift from the film edge.

Based on peaks intensity, it can be seen that the region corresponding to structure changes is located at a distance of 5 mm from the edge of the film on the heating element.

CONCLUSIONS

Using the developed cell, the structure studies in-situ of a novel conjugated donor-acceptor in-situ material have been carried out. Different domain zones with different structures on one sample were obtained and characterised by a number of experimental methods. The paper shows possibility of optimising the number of experiments to study the temperature annealing effect on the sample structure. In addition, the phase transitions and the obtained structures are characterised, and assumptions about the possible type of charge transport in the obtained film are performed. Thus, performance of the experimental cell and the proposed measurement technique is shown. The obtained results will make it possible to optimise the process of obtaining thin films with optimised structure on the basis of organic materials, in particular, to select the temperature and time of post-treatment of polymer films.

ACKNOWLEDGEMENTS

The study was performed within the framework of the state assignment of Federal State Budgetary Institution of Science Federal Research Centre for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry of RAS, No. FFSG-2024-0017, FFSG-2022-0004 and FFSG-2024-0010.

PEER REVIEW INFO

Editorial board thanks the anonymous reviewer(s) for their contribution to the peer review of this work. It is also grateful for their consent to publish papers on the journal's website and SEL eLibrary eLIBRARY.RU.

Declaration of Competing Interest. The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.



- discotic triphenylenes: induction of the double gyroid phase // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. Vol. 23. No. 31. PP. 16827–16836. <https://doi.org/10.1039/D1CP00660F>
4. Dou J., Zheng Y., Yao Z., Yu Z., Lei T., Shen X., Luo X., Sun J., Zhang S., Ding Y., Han G., Yi Y., Wang J., Pei J. Fine-Tuning of Crystal Packing and Charge Transport Properties of BDOPV Derivatives through Fluorine Substitution // *Journal of the American Chemical Society*. 2015. Vol. 137. No. 50. PP. 15947–15956. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08766>
 5. Wu X., Fu W., Chen H. Conductive Polymers for Flexible and Stretchable Organic Optoelectronic Applications // *ACS Applied Polymer Materials*. 2022. Vol. 4. No. 7. PP. 4609–4623. <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c00519>
 6. Ostroverkhova O. Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications // *Chem. Rev.* v. 2016. Vol. 116. No. 22. PP. 13279–13412. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00127>
 7. Zhang Q., Hu W., Sirringhaus H., Müllen K. Recent Progress in Emerging Organic Semiconductors // *Adv Mater.* 2022. Vol. 34. No. 22. P. 2108701. <https://doi.org/10.1002/adma.202108701>
 8. Liu Y., Wu Y., Geng Y., Zhou E., Zhong Y. Managing Challenges in Organic Photovoltaics: Properties and Roles of Donor/Acceptor Interfaces // *Adv. Funct. Mater.* 2022. Vol. 32. No. 43. P. 2206707. <https://doi.org/10.1002/adfm.202206707>
 9. Yuan Y., Xu W., Zhu D., Dong G., Zhao N., Yan F. Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method // *Nature Communications*. 2014. Vol. 5. No. 1. P. 3005. <https://doi.org/10.1038/ncomms4005>
 10. Gaurav G., Verploegen E., Mannsfeld S.C.B., Sule Atahan-Evrenk, Do Hwan Kim, Sang Yoon Lee, Becerril H.A., Aspuru-Guzik A., Toney M.F., Bao Z. Tuning charge transport in solution-sheared organic semiconductors using lattice strain // *Nature*. 2011. Vol. 480. No. 7378. PP. 504–508. <https://doi.org/10.1038/nature10683>
 11. Liu Y., Wu Y., Geng Y., Zhou E., Zhong Y. Tailoring the charge transport characteristics in ordered small-molecule organic semiconductors by side-chain engineering and fluorine substitution // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2022. Vol. 24. No. 26. PP. 16041–16049. <https://doi.org/10.1039/d2cp01758j>
 12. Mikheeva A.N., Kuznetsov I.E., Tepliakova M.M., Elakshar A., Gapanovich M.V., Gladush Y.G., Perepelitsina E.O., Sidel'tsev M.E., Akhkiamova A.F., Piryazev A.A., Nasibulin A.G., Akkuratov A.V. Novel Push-Pull Benzodithiophene-Containing Polymers as Hole-Transport Materials for Efficient Perovskite Solar Cells // *Molecules*. 2022. Vol. 27. No. 23. P. 8333. <https://doi.org/10.3390/molecules27238333>
 13. Vogelsang J., Lupton J.M. Solvent Vapor Annealing of Single Conjugated Polymer Chains: Building Organic Optoelectronic Materials from the Bottom Up // *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2012. Vol. 3. No. 11. PP. 1503–1513. <https://doi.org/10.1021/jz300294m>
 14. Bobrovsky A.Yu., Piryazev A., Ivanov D., Kozlov M., Utochnikova V. Photoinduced Split of the Cavity Mode in Photonic Crystals Based on Porous Silicon Filled with Photochromic Azobenzene-Containing Substances // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022. Vol. 4. No. 10. PP. 7387–7396. <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c01149>
 15. Bobrovsky A., Piryazev A., Ivanov D., Kozlov M., Utochnikova V. Temperature-Dependent Circularly Polarized Luminescence of a Cholesteric Copolymer Doped with a Europium Complex // *Polymers*. 2023. Vol. 15. No. 6. P. 1344. <https://doi.org/10.3390/polym15061344>
 16. Kuznetsov I.E., Piryazev A.A., Akhkiamova A.F., Sidel'tsev M.E., Anokhin D.V., Lolaeva A.V., Gapanovich M.V., Zamoretskov D.S., Sagdullina D.K., Klyuev M.V., Ivanov D.A., Akkuratov A.V. Remarkable Enhancement of the Hole Mobility of Novel DA-D'-AD Small Molecules by Thermal Annealing: Effect of the D'-Bridge Block // *ChemPhysChem*. 2023. Vol. 24. No. 21. <https://doi.org/10.1002/cphc.202300310>
 17. Yeqing Xia, Weifeng Zhang, Shuai Yang, Liping Wang, Gui Yu. Research Progress in Donor-Acceptor Type Covalent Organic Frameworks // *Advanced Materials*. 2023. Vol. 35. No. 48. P. 2301190. <https://doi.org/10.1002/adma.202301190>
 18. He Z., Asare-Yeboah K., Zhang Z., Bi S. Manipulate organic crystal morphology and charge transport // *Organic Electronics*. 2022. Vol. 103. P. 106448. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2022.106448>