

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
имени Н.С. ЕНИКОЛОПОВА РАН

На правах рукописи



Агина Елена Валериевна

**Самоорганизация функционализированных линейных и
разветвленных карбосилан-силоксанов в тонких пленках**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. ОБЗОР литературы	17
1.1. Тонкие пленки полимерных карбосилан-силоксанов	17
1.1.1. Монослой Ленгмюра и Ленгмюра-Блоджетт полимерных органосилоксанов.....	17
1.1.1.1. Полидиметилсилоксаны.....	17
1.1.1.2. Полидиалкилсилоксаны, их смеси и сополимеры.....	22
1.1.1.3. Циклолинейные полиорганосилоксаны	27
1.1.1.4. Функционализированные полиорганосилоксаны.....	31
1.1.2. Возможности практического использования тонких пленок полимерных органосилоксанов.....	35
1.2. Тонкие пленки карбосилан-силоксановых дендримеров.....	38
1.2.1. Пленки Ленгмюра и Ленгмюра-Блоджетт.....	38
1.2.2. Пленки карбосилановых дендримеров на твердых подложках.....	54
1.3. Тонкие пленки линейных карбосилан-силоксанов.....	64
1.3.1. Монослой Ленгмюра и Ленгмюра-Блоджетт	64
1.3.2. Самоорганизующиеся монослой различного назначения на твердых подложках ..	69
1.3.2.1. Интерфейсные слои.....	69
1.3.2.2. Диэлектрические слои.....	80
1.3.2.3. Полупроводниковые слои.....	84
1.4. Заключение по обзору литературы	89
Глава 2. Экспериментальная часть	92
2.1. Исходные вещества, материалы и методики синтеза.....	92
2.1.1. Синтез ЖК карбосилан-силоксановых гомодендримеров с концевыми мезогенными группами	92
2.1.2. Синтез амфифильных карбосилан-силоксановых со-дендримеров с гидрофобными мезогенными и гидрофильными группами	92
2.1.3. Линейные и разветвленные карбосилан-силоксаны с сопряженными группами....	94
2.1.4. Исходные вещества и материалы	95
2.2. Методики нанесения тонких пленок и изготовления устройств.....	96
2.2.1. Методика изготовления самособирающихся кристаллических монослоев карбосилан-силоксанов	96
2.2.2. Методика изготовления ЛБ и ЛШ самособирающихся органических полевых транзисторов	96

2.2.3. Методика изготовления высокочувствительных газовых сенсоров.	97
2.2.4. Методика модификации поверхности полимеров самособирающимися функциональными слоями карбосилан-силоксанов	98
2.2.4.1. Гидрофилизация поверхности полимера плазмой	98
2.2.4.2. Нанесение самособирающихся слоев из газовой фазы.....	98
2.2.4.3. Нанесение самособирающихся слоев жидкостными методами	98
2.2.5. Методика печати проводящих серебряных структур на модифицированных полимерах	99
2.3. Инструментальные методы исследования	99
2.3.1. Исследование химической структуры, определение молекулярных масс.	99
3.3.1.1. ЯМР- ¹ H-спектроскопия.....	99
2.3.1.2. MALDI-TOF спектроскопия.	99
2.3.1.3. Гель-проникающая хроматография (ГПХ).	99
2.3.2. Исследование фазового поведения и структуры в блоке.....	100
2.3.2.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).....	100
2.3.2.2. Поляризационно-оптическая микроскопия (ПОМ).	100
2.3.2.3. Рентгеновское рассеяние в больших и малых углах.....	100
2.3.2.4. Малоугловое нейтронное рассеяние.....	101
2.3.3. Исследования тонких пленок на поверхности воды и перенос на подложки	102
2.3.3.1. Методы Ленгмюра, ЛБ, ЛШ	102
2.3.3.2. Метод вращающейся подложки (spin-coating)	103
2.3.4. Исследования морфологии тонких пленок на твердых и гибких подложках	103
2.3.4.1. Поляризационно-оптическая микроскопия.	103
2.3.4.2. Оптическая интерференционная микроскопия.	103
2.3.4.3. Атомно-силовая микроскопия (АСМ).....	103
2.3.5. Исследования структуры тонких пленок на твердых подложках	104
2.3.5.1. Рентгеноструктурный анализ	104
2.3.5.2. Молекулярное моделирование	104
2.3.5.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	104
2.3.6. Исследования полупроводниковых свойств тонких пленок.....	105
2.3.7. Исследования фотооптических свойств тонких пленок.....	105
2.3.7.1. Измерение квантового выхода, спектров и кинетик фотолуминесценции.....	105
2.3.8. Исследования сенсорных свойств тонких пленок	105
2.3.9. Исследования адгезионных свойств тонких пленок.....	107
2.3.9.1. Измерение контактного угла смачивания и расчет поверхностной энергии...	107

2.3.9.2. Оценка адгезии серебряных проводящих структур к подложке	108
2.3.10. Исследования электромеханических свойств тонких пленок	108
Глава 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	109
3.1. Самоорганизация жидкокристаллических карбосилан-силоксановых дендримеров с концевыми мезогенными группами в блоке	109
3.1.1. Синтез и характеристика ЖК дендримеров с мезогенными группами	112
3.1.2. Влияние алифатического спейсера на переход от ламеллярных к колончатым фазам для ЖК дендримеров.	117
3.1.2.1. Структура ЖК дендримеров с концевыми мезогенными группами	117
3.1.2.2. Модель перехода ЖК карбосилан-силоксановых гомодендримеров с концевыми мезогенными группами от ламеллярных к колончатым фазам	119
3.1.2.3. Определение формы молекул ЖК карбосилан-силоксановых гомодендримеров с концевыми мезогенными группами в колончатых фазах	122
3.1.3. Влияние композиционной неоднородности ЖК дендримеров на фазовое поведение	126
3.2. Самоорганизация амфифильных карбосилан-силоксановых со-дендримеров с мезогенными группами в блоке и тонких пленках	134
3.2.2. Синтез и характеристика амфифильных со-дендримеров	135
3.2.2. Фазовое состояние амфифильных со-дендримеров в блоке	138
3.2.3. Поведение амфифильных со-дендримеров в Ленгмюровских пленках	142
3.2.4. Влияние состава со-дендримеров на процессы самоорганизации в слоях Ленгмюра	144
3.2.5. Влияние номера генерации со-дендримеров на процессы самоорганизации в Ленгмюровских пленках	147
3.2.6. Самоорганизация карбосилан-силоксановых гомо- и со-дендримеров с мезогенными группами на твердых подложках	151
3.3. Тонкие пленки линейных и разветвленных карбосилан-силоксанов с сопряженными группами	157
3.3.1. Условия формирования линейными и разветвленными карбосилан-силоксанами с сопряженными группами устойчивых слоев Ленгмюра	158
3.3.2. Поведение дендримеров с сопряженными группами в слоях Ленгмюра	163
3.3.3. Влияние отдельных структурных элементов тиофенсодержащих дендримеров на процессы самоорганизации в слоях Ленгмюра	166
3.4. Самоорганизующиеся функциональные слои карбосилан-силоксанов в устройствах органической электроники	173

3.4.1. Двумерные высокоорганизованные наноматериалы на основе линейных олиготиофенсодержащих карбосилан-силоксанов.	176
3.4.2. Самоорганизующиеся монослойные органические полевые транзисторы (СМОПТ)	191
3.4.2.1. Влияние химического строения сопряженного карбосилан-силоксана и метода формирования полупроводникового слоя на электрические характеристики СМОПТ.	197
3.4.2.2. Самоорганизующиеся монослойные органические полевые транзисторы Ленгмюра-Шеффера как перспективные устройства для детектирования токсичных газов	203
3.4.3. Модификация поверхности полимеров самособирающимися реакционноспособными слоями карбосилан-силоксанов для создания гибких электронных устройств	210
Заключение.....	224
Основные итоги выполненного исследования.....	224
Рекомендации по использованию полученных результатов	235
Перспективы дальнейшей разработки темы	237
ВЫВОДЫ	239
Благодарности.....	241
Список сокращений и условных обозначений	243
Список литературы.....	244

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно развивается научное направление химии высокомолекулярных соединений, связанное с синтезом и изучением свойств функционализированных кремнийорганических олигомеров и полимеров различного строения. [1]. Интерес к данному классу соединений вызван большим набором синтетических возможностей, обеспечивающих широкую вариативность создаваемых химических структур [2], а также высокой термической и термоокислительной стабильностью, обуславливающей обширный спектр областей их практического внедрения. Введение в карбосилан-силоксановые системы функциональных групп различного назначения (реакционноспособных, жидкокристаллических, полупроводниковых, биологически активных и т.д.) позволяет получать высокоупорядоченные системы с заранее заданной архитектурой, степенью гидрофобности, реакционной способностью в разных средах, обладающие рядом специальных (оптических, электрических, сенсорных) свойств. [3-5].

Отдельный интерес представляют тонкие (включая монослойные) пленки упомянутых карбосилан-силоксановых полимеров и олигомеров. Актуальность систематического исследования тонких пленок функционализированных карбосилан-силоксанов связана с бурным развитием в последние годы другой области междисциплинарной науки – органической электроники [6-8], направленной на создание гибких, легких и недорогих, зачастую «одноразовых» полевых транзисторов и интегральных схем на их основе [9], а также светодиодов [10] и фотовольтаических ячеек [11], изготовленных растворными или печатными методами и призванными дополнить классические электронные устройства там, где их использование нецелесообразно в силу высокой стоимости или жестко определенного форм-фактора. Одним из ключевых параметров органических полевых транзисторов (ОПТ) является подвижность носителей заряда в полупроводящем слое, которая определяет электрические характеристики конечного устройства [12]. Известно, что способность к транспорту зарядов сильно зависит от степени упорядочения в полупроводящей пленке и может изменяться на несколько порядков при переходе от аморфной пленки к кристаллической [13]. Кроме того, на 90% транспорт зарядов происходит в монослое на границе между слоем полупроводника и диэлектрика [14], т.е. для высокоорганизованных монослоев достижимы электрические характеристики, сравнимые с таковыми для толстых пленок при существенной экономии дорогостоящего полупроводящего материала. Кроме того, электрические свойства монослоев сильно зависят от наличия примесей в составе атмосферы, что позволяет использовать их в газовых и жидкостных сенсорах.

Тонкие пленки карбосилан-силоксанов, функционализированных мезогенными, сопряженными и реакционноспособными группами могут быть использованы в устройствах органической электроники в качестве активных слоев различного назначения, а именно полупроводниковых, диэлектрических, интерфейсных или сенсорных. При этом задача управления свойствами таких пленок сводится к решению **фундаментальной задачи** о влиянии отдельных элементов функционализированных карбосилан-силоксанов (в частности, строения функциональных групп, длины алифатического спейсера и концевых фрагментов, степени разветвленности молекулы) на процессы самоорганизации в тонких пленках и на свойства таких пленок, а также к определению молекулярных архитектур, наиболее перспективных для тех или иных приложений. Разработка технологичных методов изготовления высокоорганизованных тонких (в т.ч. монослойных) пленок с заданной структурой, морфологией, электрическими, оптическими и сенсорными свойствами является актуальной **прикладной проблемой**.

Степень разработанности темы. На момент постановки диссертационной работы (2005 г.) на кафедре высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова в сотрудничестве с ИСПМ РАН был разработан универсальный подход к синтезу жидкокристаллических (ЖК) карбосилан-силоксановых дендримеров с различными концевыми мезогенными группами и выявлены основные закономерности влияния дендритной матрицы и природы мезогенных групп на структуру и физико-химические свойства ЖК дендримеров **в блоке** [15, 16]. Также в ИСПМ РАН были разработаны подходы к синтезу карбосилан-силоксанов различного строения с сопряженными функциональными группами, обладающих полупроводниковыми свойствами. Однако совершенно неизученным оставался вопрос о влиянии молекулярной архитектуры функционализированных карбосилан-силоксановых дендримеров, а также линейных карбосилан-силоксанов на их самоорганизацию¹ и свойства **в тонких, в т.ч. монослойных пленках**.

Диссертационная работа была выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова и в Институте синтетических полимерных материалов им Н.С. Ениколопова РАН с 2005 по 2019 годы. Исследование процессов самоорганизации функционализированных карбосилан-силоксанов, проведенное в

¹ **Самоорганизация** – спонтанное формирование при определенных условиях супрамолекулярных структур, имеющих более высокий иерархический уровень организации, чем наблюдавшийся в исходной системе, самопроизвольно или за счет электростатических и донорно-акцепторных взаимодействий, водородных связей, а также эффектов среды (сольвофобных взаимодействий). [J.-M. Lehn, *Supramolecular chemistry, concepts and perspectives*, Weinheim, 1995].

настоящей работе, явилось основой научно-исследовательских проектов, поддержанных грантами РФФИ (04-03-32439а, 07-03-01089а, 08-03-91956-ННИО-а, 11-03-01137а, 14-03-00873а, 17-03-00222-а), РФФИ (15-12-30031, 19-73-30028), ОХНМ РАН и Минобрнауки РФ (МК-4109.2008.3, МК-3144.2010.3 и МК-6878.2013.3).

Цели и задачи. Цель работы заключалась в выявлении фундаментальных взаимосвязей между молекулярной архитектурой линейных и разветвленных карбосилан-силоксанов, функционализированных мезогенными, сопряженными, а также реакционноспособными (меркапто- или амино-) группами и процессами их самоорганизации в тонких (в т.ч. монослойных) пленках, а также в оценке их электрофизических свойств и возможностей использования в устройствах органической электроники. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1) определить влияние отдельных элементов изучаемых систем (строения функциональных групп, длины алифатического спейсера, степени разветвленности (номера генерации) и гидрофильности молекулы) и ее композиционной неоднородности на процессы самоорганизации, фазовое состояние и электрофизические свойства тонких (в т.ч. Ленгмюровских, Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра-Шеффера (ЛШ)) пленок;
- 2) разработать технологичные подходы к созданию тонких (в т.ч. монослойных) полупроводниковых пленок карбосилан-силоксанов с сопряженными группами, включая изготовление самоорганизующихся монослойных органических полевых транзисторов (СМОПТ) и газовых сенсоров на их основе, а также интерфейсных слоев реакционноспособных карбосилан-силоксанов для печати металлических высокопроводящих структур на гибких полимерных подложках.

Выбор объектов исследования. В качестве объектов исследования были выбраны гомологические ряды линейных и разветвленных карбосилан-силоксанов, функционализированных концевыми мезогенными, сопряженными и реакционноспособными группами (Рисунок 1), а именно:

- Ряд карбосилан-силоксановых дендримеров с первой по пятую генерации с концевыми алкоксифенилбензоатными мезогенными группами, в т.ч. содержащими атомы дейтерия. Выбор дейтерированных мезогенных групп обусловлен необходимостью использования метода малоуглового нейтронного рассеяния (МНР) для оценки влияния композиционной неоднородности объектов исследования на их структуру и свойства.

- Серия карбосилан-силоксановых со-дендримеров первой, третьей и пятой генераций со статистическим распределением гидрофобных фенилбензоатных и гидрофильных фенольных групп различных составов (25, 50, и 75%-е содержание мезогенных групп). Выбор таких со-дендримеров обусловлен их амфифильностью, позволяющей формировать самоорганизующиеся тонкие, в т.ч. монослойные Ленгмюровские, ЛБ и ЛШ пленки на поверхности воды и гидрофильных подложках.
- Ряд карбосилан-силоксановых дендримеров нулевой, первой и третьей генераций с концевыми алкилолиготиофеновыми фрагментами различного строения. Выбор таких фрагментов обусловлен их хорошими полупроводниковыми свойствами и высокой растворимостью, открывающими широкие перспективы использования в устройствах органической электроники а также присущей им амфифильностью, позволяющей самоорганизацию в монослой на поверхности воды без добавления в состав молекул разбавляющих гидрофильных групп, ухудшающих их полупроводниковые свойства.
- Линейные хлорсиланы и дисилоксаны с несимметричными алкилолиготиофеновыми заместителями либо реакционноспособными (меркапто- или амино-) группами.

Научная новизна. 1) На примере карбосилан-силоксановых ЖК дендримеров предложена модель, учитывающая влияние алифатического спейсера на переход от смектических к колончатым фазам для дендримеров высоких генераций с концевыми мезогенными группами; впервые экспериментально определена форма молекул в ортогональных и гексагональной колончатых фазах; впервые показано, что даже незначительная композиционная неоднородность в таких системах способна вызвать значительное микрофазовое разделение;

2) для амфифильных карбосилан-силоксановых со-дендримеров, содержащих как гидрофобные мезогенные, так и гидрофильные группы, определено влияние состава и номера генерации на фазовое поведение. Показано, что «разбавление» мезогенных групп в составе со-дендримеров до 50% позволяет придать молекуле амфифильность при сохранении присущего ей полиморфизма;

3) впервые исследована самоорганизация амфифильных со-дендримеров на границах раздела фаз и обнаружено, что соотношение мезогенных и гидрофильных групп оказывает критическое влияние на способность молекул со-дендримера формировать устойчивые Ленгмюровские слои; предложены модели упаковок амфифильных со-дендримеров на поверхности воды и твердых подложках; показано, что, подобно поведению в блоке, с ростом номера генерации в Ленгмюровских и ЛБ пленках наблюдается переход от ламеллярных к колончатым двумерным фазам;

- 4) впервые выявлено влияние химического строения олиготиофенсодержащих карбосилан-силоксанов (в частности, степени разветвленности молекулы, номера генерации дендримера, строения сопряженных групп, длин алифатического спейсера и концевой алифатического фрагмента) на структуру и электрические свойства их Ленгмюровских, ЛБ и ЛШ слоев, предложены модели упаковок кремнийорганических олиготиофенов в монослое;
- 5) показано, что наиболее перспективными для получения полупроводящих монослоев являются кватро-, квинке- и бензотиенобензо-тиофеновые производные линейных карбосилан-силоксанов, где тиофеновый фрагмент содержит концевой линейный алкильный заместитель и соединен с кремнийорганическим фрагментом через длинный алифатический спейсер. Обнаружено, что условия формирования Ленгмюровского слоя имеют критическое влияние на его структуру и электрические свойства;
- 6) впервые с использованием Ленгмюровских методов получены двумерные высокоорганизованные наноматериалы на основе тиофенсодержащих карбосилан-силоксанов, обладающие полупроводниковыми свойствами.
- 7) впервые на основе монослойных ЛШ ОПТ с полупроводниковым слоем из тиофенсодержащих карбосилан-силоксанов созданы высокочувствительные газовые сенсоры для селективного хорошо воспроизводимого определения содержания в атмосфере токсичных газов (сероводорода и аммиака) в низких (ppm) и сверхнизких (ppb) концентрациях.
- 8) методами трафаретной и струйной печати с использованием самособирающихся слоев реакционноспособных олигоалкоксисилоксанов созданы высокопроводящие структуры на полимерных подложках, обладающие 100%-й адгезией проводящего слоя к полимеру без потери проводимости при многократном изгибании и растяжении подложек.

Теоретическая значимость работы. В работе выявлена взаимосвязь между химическим строением функционализированных карбосилан-силоксанов и структурой, морфологией и свойствами их монослоев. На основании совокупности данных микроскопических исследований и рентгеноструктурного анализа предложены модели упаковок исследованных соединений в тонких пленках и монослоях.

Впервые для функционализированных мезогенными, сопряженными и реакционноспособными группами линейных и разветвленных карбосилан-силоксанов разработаны научные основы получения самоорганизующихся и самособирающихся тонких (в т.ч. монослойных) пленок, обладающих заданными структурой, морфологией и электрофизическими свойствами, на границе раздела фаз «вода-воздух» и различных подложках.

Впервые разработаны научные основы создания монослойных ЛШ ОПТ и высокочувствительных газовых сенсоров на их основе. Предложен механизм, лежащий в основе детектирования полярных газов.

Практическая значимость работы заключается в разработке универсального подхода, позволяющего получать двумерные высокоорганизованные (в т.ч. кристаллические) наноматериалы на основе ЛБ и ЛШ монослоев линейных тиофенсодержащих карбосилан-силоксанов. Использование данного подхода позволило получить ЛБ и ЛШ СМОПТ с двумерным кристаллическим органическим полупроводником в качестве активного слоя, а также инвертор и осциллятор на базе изготовленных СМОПТ. Представленный подход отличается высокой воспроизводимостью, быстротой, технологичностью и экологической безопасностью, что открывает перспективы промышленного изготовления устройств монослойной органической электроники.

Разработан новый подход к детектированию опасных газов, основанный на мультипараметрическом методе анализа отклика ЛШ СМОПТ, позволяющем различать, как минимум, два химически различных газа (H_2S и NH_3) с помощью одного сенсорного устройства. Полученные результаты открывают путь для развития технологии создания электронного носа, способного работать в условиях реального времени.

Разработан новый технологичный подход к модификации поверхности полимеров путем формирования на них самособирающихся слоев реакционноспособных олигоалкоксисилоксанов, обеспечивающий хорошую печатаемость металлических чернил на полимерах и позволяющий создавать высокопроводящие структуры на полимерных подложках со 100%-й адгезией металлических чернил к полимеру без потери проводимости при изгибании и растяжении подложек. Данный подход может быть использован при изготовлении гибких и растяжимых устройств органической электроники печатными методами.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология работы заключалась в установлении всех существующих взаимосвязей между экспериментально задаваемым химическим строением функционализированных карбосилан-силоксанов (строением функциональных групп, длиной алифатического спейсера, степенью разветвленности (номером генерации) и гидрофильностью молекулы), а также методами изготовления тонких (в т.ч. монослойных) пленок (ЛБ, ЛШ, метод вращающейся подложки, струйная печать) и набором физико-химических, электрофизических и оптических характеристик, описывающих структуру, морфологию, а также полупроводниковые, сенсорные, адгезионные и др. свойства пленок, изготовленных из указанных карбосилан-силоксанов.

Работа выполнена с использованием комплекса современных хроматографических, спектроскопических и масс-спектрометрических методов доказательства химической структуры и чистоты всех исследуемых соединений; современных методик изучения морфологии, структуры и свойств новых материалов и их тонких пленок, таких как атомно-силовая, сканирующая электронная, поляризационно-оптическая микроскопии, метод Ленгмюра под контролем микроскопии Брюстера, рентгеновское рассеяние и дифракция, в т.ч. при скользящем угле падения, нейтронное рассеяние, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и т.д.

Положения, выносимые на защиту:

1. Модель перехода от смектических к колончатым фазам в жидкокристаллических (ЖК) карбосилан-силоксановых дендримерах, учитывающая влияние алифатического спейсера и ее экспериментальное подтверждение;
2. Экспериментально подтвержденное влияние композиционной неоднородности, присущей дендритным молекулам, на микрофазовое разделение в таких системах;
3. Модели упаковок карбосилан-силоксановых амфифильных со-дендримеров и дендримеров с концевыми олиготиофенсодержащими группами в Ленгмюровских и Ленгмюра-Блоджетт пленках;
4. Способ получения двумерных кристаллических наноматериалов, обладающих полупроводниковыми свойствами, а также СМОПТ на основе линейных карбосилан-силоксановых производных тиофенов;
5. Новый подход к созданию компактных высокочувствительных газовых сенсоров многоцветного использования на основе ЛШ СМОПТ;
6. Новый подход к печати высокопроводящих металлических чернил на полимерных гибких и растяжимых субстратах.
7. Совокупность научных идей, методов, подходов и результатов как новое научное направление «Самоорганизация функционализированных линейных и разветвленных карбосилан-силоксанов в тонких пленках», нацеленное на выявление влияния химического строения исходных материалов и методов формирования тонких пленок на их основе на морфологию, структуру и свойства таких пленок, а также на возможность их применения в устройствах органической электроники.

Личный вклад автора заключается в выборе направления исследования, составившего предмет диссертационной работы, постановке задач, разработке методических подходов, анализе и обобщении экспериментальных данных, полученных как непосредственно автором, так и в соавторстве, в т.ч. при выполнении под его руководством работ в рамках проектов РФФИ, РНФ и грантов Минобрнауки РФ. Все ключевые

экспериментальные данные получены при непосредственном участии автора. Автор также руководил исследованиями студентов Химического и Физического факультетов МГУ им. М.В. Ломоносова, исследовавших свойства различных карбосилан-силоксанов и защитивших ряд курсовых и дипломных работ. В ходе выполнения данной работы под научным руководством автора была подготовлена и успешно защищена диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук². Автор благодарит С.А. Пономаренко, О.В. Борщева, Ю.Н. Лупоносова и М.С. Полинскую (ИСПМ РАН) за синтез и предоставление для исследований образцов линейных и дендримерных карбосилан-силоксанов с сопряженными и реакционноспособными группами, а также С.Н. Чвалуна, М.А. Щербину и А.В. Бакирова (ИСПМ РАН) за получение и анализ данных рентгеновского отражения и дифракции для ЛБ монослоев олиготиофенов.

Степень достоверности полученных в работе результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена широким набором объектов исследования, тщательным планированием и аккуратным проведением экспериментов, квалифицированным использованием современных методов физико-химического анализа, математических методов анализа полученных данных и молекулярного моделирования и подтверждается высокой воспроизводимостью и хорошей корреляцией экспериментальных данных, полученных при помощи разных методов на разных образцах, в разное время, а также публикацией основных полученных результатов в ведущих российских и зарубежных научных журналах, входящих в базу данных Web of Science.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на ведущих российских и международных научных форумах: Европейских полимерных конгрессах EPF'05 и EPF'09 (Москва, **2005** и Грац, Австрия, **2009**); 6-ой и 8-ой Санкт-Петербургских конференциях молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, **2010, 2012**); IV, V, VI и VII Всероссийских Каргинских конференциях «Полимеры - 2007», «Полимеры - 2010», «Полимеры - 2014» и «Полимеры - 2017» (Москва, **2007, 2010, 2014, 2017**); I, II, III, IV Всероссийских школах-конференциях для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Московская обл., **2009, 2010, 2011, 2012**); Европейской полимерной конференции EUPOC-2010 (Гарньяно, Италия, **2010**); XI, XIII и XIV Андриановских Конференциях «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение» (Москва, **2010, 2015, 2018**); II Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, **2013**); 9-ой, 10-ой, 12-й и 13-й

² Сизов А.С. Самособирающиеся кремнийорганические функциональные слои для органической электроники. Москва, 2018.

Международным конференциям по органической электронике ICOE-2013, ICOE-2014, ICOE-2016, ICOE-2017 (Гренобль, Франция, **2013**, Модена, Италия, **2014**, Братислава, Словакия, **2016**, Санкт-Петербург, Россия, **2017**); Европейских конференциях по молекулярной электронике ЕСМЕ-2013 и ЕСМЕ-2017 (Лондон, Великобритания, **2013**, Дрезден, Германия, **2017**); XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Ярославль, **2013**); 9-ом международном симпозиуме по кремнийорганическим полимерам ISPO-2013 (Москва, **2013**); Международной наноконференции NANO-2014 (Москва, **2014**); I, II, III, IV Международных осенних школах-конференциях по органической электронике (Московская обл., **2014, 2015, 2016, 2018**).

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующем виде: обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов, заключение, выводы, список используемых сокращений и список цитируемой литературы.

Глава 1 является **обзором литературы**, состоит из трех разделов, посвященных анализу современного состояния в области тонких пленок карбосилан-силоксанов различной молекулярной архитектуры (включая функционализированные), а именно: линейных и циклолинейных полимеров и сополимеров; дендримеров и со-дендримеров, а также низкомолекулярных линейных карбосилан-силоксанов. Рассмотрены процессы самоорганизации вышеперечисленных систем в тонких, в т.ч. монослойных пленках Ленгмюра на поверхности воды, а также в слоях ЛБ, ЛШ и выращенных из раствора на твердых подложках. Описаны возможности прикладного применения самособирающихся (включая самоорганизующиеся) тонких пленок карбосилан-силоксанов, в т.ч. в одной из современных, активно развивающихся в настоящее время областей науки - органической электронике. В заключении главы поставлена задача исследования процессов самоорганизации функционализированных карбосилан-силоксанов линейного и регулярного сверхразветвленного (дендритного) строения в тонких (в т.ч. монослойных) пленках на поверхности воды и твердых подложек, а также поиска возможностей их практического применения. **Глава 2 - экспериментальная часть**, в ней приводится описание методов формирования тонких (в т.ч. монослойных) пленок и устройств на их основе, а также физико-химических и электрофизических методов исследования структуры, морфологии, фазового состояния, полупроводниковых и сенсорных свойств объектов исследования в блоке и тонких пленках. **Глава 3 - «Результаты и их обсуждение»** состоит из четырех разделов. Первый посвящен самоорганизации карбосилан-силоксановых жидкокристаллических гомодендримеров в блоке, второй – самоорганизации и фазовому состоянию карбосилан-силоксановых амфифильных со-дендримеров в блоке и тонких (в т.ч. Ленгмюровских, ЛБ и

ЛШ) пленках на поверхности воды и твердых подложек, третий – тонким пленкам (в т.ч. монослойным) линейных и разветвленных карбосилан-силоксанов с сопряженными группами, четвертый – возможностям создания самоорганизующихся функциональных слоев карбосилан-силоксанов (в т.ч. полупроводящих 2D наноматериалов) и их применения в устройствах органической электроники.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ПОЛИМЕРНЫХ КАРБОСИЛАН-СИЛОКСАНОВ

1.1.1. Монослой Ленгмюра и Ленгмюра-Блоджетт полимерных органосилоксанов

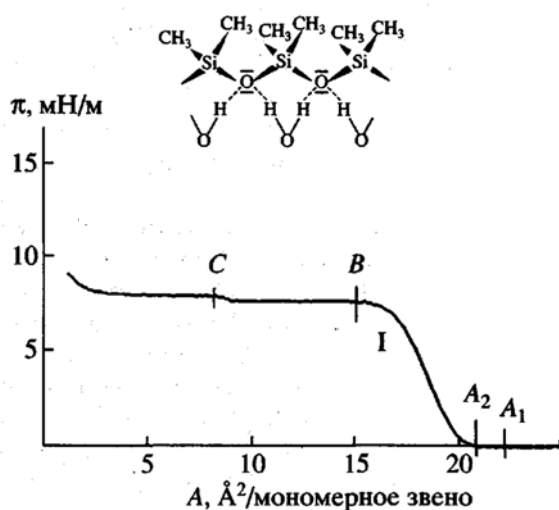
Анализ литературных данных, касающихся процессов самоорганизации карбосилан-силоксанов различного строения в тонких пленках, включая монослои, свидетельствует о том, что на текущий момент наиболее подробно вопросы самоорганизации изучены для полимерных органосилоксанов в ленгмюровских моно- и полислоях. Следует отметить, что в случае полимеров их способность формировать на поверхности воды монослой Ленгмюра является менее тривиальной нежели в случае низкомолекулярных органических соединений, поскольку кроме оптимального гидрофильно-гидрофобного баланса молекула полимера должна обладать еще и способностью принимать плоские конформации, в которых основная цепь планарна, а боковые заместители обращены в сторону границы раздела фаз [17]. Богатый набор различных конформационных состояний, присущий макромолекулам, обуславливает существенное отличие процессов самоорганизации и свойств их ленгмюровских монослоев от монослоев низкомолекулярных соединений. Особый интерес с точки зрения самоорганизации представляет собой область коллапса пленки, где происходит разрушение монослоя, отрыв его от воды и переход в трехмерное состояние, поскольку в случае полимеров данный процесс зачастую остается термодинамически равновесным, часть связей с субфазой сохраняется, при этом за счет конформационных переходов полимерная цепь формирует полислоевые спиралевидные, складчатые или другие упорядоченные структуры [18]. Полиорганосилоксаны являются классом полимеров, демонстрирующим все многообразие типов самоорганизации в тонких пленках как за счет высокой гибкости силоксановых фрагментов, так и за счет их способности существовать в мезоморфном состоянии даже при отсутствии в составе мезогенных фрагментов [19, 20].

1.1.1.1. Полидиметилсилоксаны

Впервые Ленгмюровские монослои линейных полимерных органосилоксанов на примере полидиметилсилоксана (ПДМС) были описаны Zisman с соавт. [21-24]. В дальнейшем эти работы были развиты на более современном оборудовании Noll с соавт. [25, 26] и Mehta с соавт. [27], предположившими, что при нанесении ПДМС на поверхность воды первоначально полимерные цепи расположены на воде случайным образом, атомы кислорода гидратированы, а метильные группы разупорядочены (Рисунок 2а, изотерма правее т. А₂, Рисунок 2б, А). Далее в процессе сжатия слоя все силоксановые фрагменты ПДМС взаимодействуют с водой за счет формирования водородных связей и диполь-дипольного взаимодействия, формируя монослой, в то время как метильные группы обращаются в сторону воздуха (Рисунок 2а, изотерма между

т. А2 и В, Рисунок 2б, Б). При сжатии монослоя до площади на мономерное звено порядка $16 \text{ \AA}^2$ полимерная цепь начинает постепенно сворачиваться в спиральную структуру (модель геликоида Дамашуна [28]), что приводит к появлению плато на изотерме Ленгмюра (Рисунок 2а, между т. В и С, Рисунок 2б, Г). В т. С слой представляет собой плотно упакованные спирали, оси которых параллельны поверхности воды, а один виток спирали состоит из шести мономерных силоксановых звеньев. Спиральное состояние является термодинамически равновесным, и при разжатии слоя изотерма Ленгмюра воспроизводится. Механизм, описанный Noll, подтверждает большинство исследователей, проводивших аналогичные эксперименты [29-32].

а)



б)

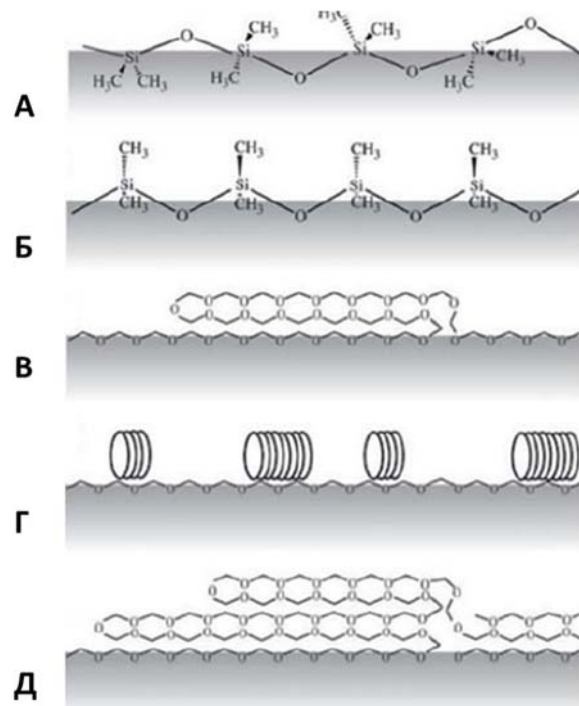


Рисунок 2 – Изотерма Ленгмюра для ПДМС и схема формирования водородных связей между ПДМС и водой (а) [25]; изменения конформации ПДМС, происходящие в процессе сжатия монослоя Ленгмюра (б) [34].

Исследования слоя в области плато на изотерме, проведенные методами ИК-спектроскопии внешнего отражения и эпифлуоресцентного анализа [33], а также методом суммарной частотной вибрационной спектроскопии [34] хорошо коррелируют с моделью спирализации цепи: по мере уменьшения площади, приходящейся на одну молекулу, наблюдается резкое уменьшение количества связей между атомами кислорода в силоксановых фрагментах и молекулами субфазы, что авторы интерпретируют как переход от статистических планарных клубков полимера к спиралевидной структуре с параллельными поверхности воды осями (Рисунок 2б, Г). Необходимо отметить, что российские ученые также внесли значительный вклад в исследования ленгмюровских слоев полиорганосилоксанов. Еще

в 70-х годах XX века работы в этом направлении велись В.В. Арслановым с соавт. [35-38], исследовавшими не только линейный ПДМС, но и его высшие гомологи: симметричные и несимметричные полидиалкилсилоксаны (см. раздел 1.1.1.2).

Следует, однако, отметить, что существуют и альтернативные представления об упаковке молекул ПДМС в ленгмюровском монослое. Так, в работах Mann с соавт. [39-41] структура монослоя была исследована методами эллипсометрии и нейтронного отражения. Данные эллипсометрии показывают, что правее точки A1 (Рисунок 2а), наблюдается или чистая вода, или изолированные домены с размерами порядка 1 нм и толщиной 4,5 Å, далее толщина слоя увеличивается до 6,5 Å и остается постоянной в интервале между т. В и С. В т. С происходит резкое увеличение толщины слоя до 14 Å, которое сохраняется вплоть до площади на молекулу, равной приблизительно 3 Å², после чего происходит коллапс слоя, и толщина его становится флуктуирующей. Данные метода нейтронного отражения демонстрируют схожую зависимость толщины слоя от степени его сжатия с той разницей, что правее т. A1 слой кажется однородным (за счет усреднения по большой площади, характерного для метода нейтронного отражения), а в целом его определяемая толщина на 2,5 Å больше, чем по данным эллипсометрии (по-видимому, за счет системной погрешности метода, учитывающего также молекулы воды, связанные с полимерной цепью). Авторы интерпретируют полученные данные как образование в области плато бислоевых пленок, в которых два монослоя с плоской конформацией цепи лежат один на другом (Рисунок 2б, В), а левее т. С (Рисунок 2а) сформировавшийся бислой коллапсирует. Вероятный механизм формирования бислоев из плоских клубков описан в работах [42, 43], где на основании теоретических расчетов и математического моделирования сделан вывод о значительном уменьшении гибкости ПДМС цепи в монослое из-за потери одной степени свободы. Результатом указанных изменений является заторможенность или полное отсутствие внутреннего вращения, что выражается в конформационной жесткости полимерных цепей, которым при сжатии становится более выгодным навалиться друг на друга нежели свернуться в спиральную структуру. В то же время в работах [44, 45] предложено иное объяснение, заключающееся в том, что вторая ступень на изотерме Ленгмюра (Рисунок 2а, левее т. С) обусловлена формированием упорядоченного бислоя (Рисунок 2б, Д), поскольку при обычном коллапсе пленки петли ПДМС должны быть ориентированы случайным образом, что энергетически невыгодно.

Исследования методом микроскопии Брюстера [46, 47] позволили получить дополнительные сведения о механизме сжатия монослоя в области плато. Было обнаружено, что как в области изотермы правее т. A1, так и в области плато морфология слоя неоднородна:

она имеет доменную структуру различных форм – полосы, пузырьчатые структуры (Рисунок 3а,б), которые со временем релаксируют в круглые плоские капли (Рисунок 3в).

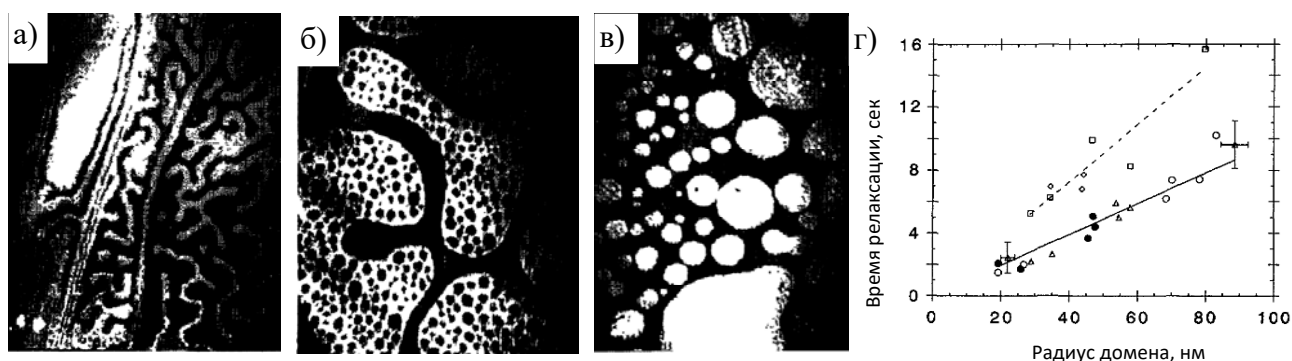


Рисунок 3 – Микрофотографии Брюстера монослоя ПДМС правее т.А1: полосы (а), пузырьчатые структуры (б), отрелаксировавшая пленка (в); зависимость характеристических времен релаксации от радиуса домена для ПДМС различных молекулярных масс: 10000 (Δ), 33000 (□), 101000 (○) (г) [46].

Время релаксации при этом практически не зависело от молекулярной массы полимера (Рисунок 3г), что свидетельствует о том, что полимерные цепи не переплетаются на поверхности воды, а взаимодействия между ними осуществляются за счет взаимодействия боковых групп. По мнению авторов статьи неоднородная морфология и толщина монослоя противоречат гипотезе о непрерывном механизме коллапса, хотя, по всей видимости, слой и не должен оставаться однородным в процессе структурного перестроения из плоских клубков в спирали, поскольку данный процесс не происходит одновременно, и в ходе него должны сосуществовать как области плоского слоя, так и области спирализованных молекул.

В работах Granick с соавт. [48, 49] было исследовано поведение циклических ПДМС по сравнению с их линейными аналогами в зависимости от молекулярной массы. Размер циклов при этом изменялся от 10 до 196 диметилсилоксановых звеньев, а линейные ПДМС имели схожие молекулярные массы. Было обнаружено, что в случае линейных ПДМС вид изотермы Ленгмюра практически не зависел ни от молекулярной массы, ни от молекулярно-массового распределения для ПДМС со степенью полимеризации от нескольких десятков до десяти тысяч мономерных звеньев (Рисунок 4а). Также было обнаружено, что стабильные пленки формировали циклические ПДМС с размером цикла более 20 звеньев. На изотермах Ленгмюра циклических ПДМС, также, как и в случае линейных, наблюдались два перехода и плато, при этом с уменьшением размера цикла поверхностное давление, соответствующее плато, возрастало (Рисунок 4б). Авторы предположили, что ПДМС с маленькими циклами имеют отличный от спирализации механизм коллапса пленки.

Зависимость поведения от ММ была обнаружена и для олигомерных диметилсилоксанов с молекулярной массой меньше 1500, где вид изотермы Ленгмюра зависел

от химической природы концевых групп [50], при этом в большинстве случаев молекулы в слое имели спиралевидную структуру, ориентированную перпендикулярно поверхности воды, и только в случае концевых аминогрупп формировались вытянутые перпендикулярно воде *цис-транс* структуры, близкие по своему поведению к низкомолекулярным амфифильным соединениям.

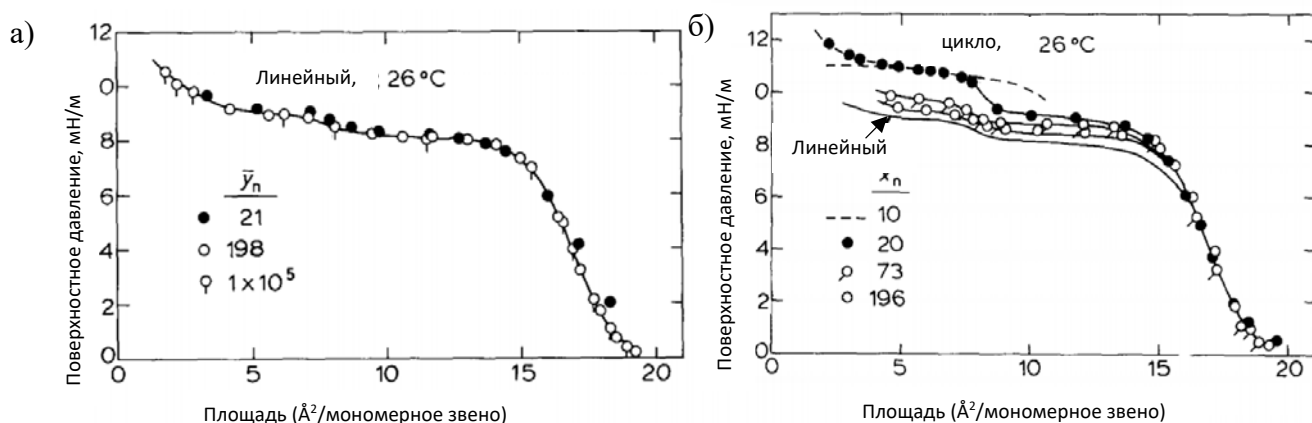


Рисунок 4 – Изотермы Ленгмюра линейных (а) и циклических (б) ПДМС с различными степенями полимеризации [48].

В работе Бузина с соавт. [51] описана самоорганизация амфифильных диметилсилоксановых молекулярных щеток (полимакромономеров) с гидрофилизованной основной цепью (Рисунок 5а), которые были применены в качестве несмываемых гидрофобных монослойных покрытий, модифицирующих поверхность кремния. Была исследована серия ПДМС макромономеров с различной длиной боковых цепей и одинаковой длиной основной цепи ($M_w = 2000 \dots 10000$), отличающихся гидрофильно-гидрофобным балансом. Обнаружено, что вне зависимости от содержания гидроксильных групп в составе основной цепи боковые лучи образуют на поверхности воды монослой со структурой, аналогичной структуре линейного ПДМС, однако за счет основной цепи плотность упаковки боковых лучей снижается, что приводит к увеличению сжимаемости монослоя. Различия появляются на этапе коллапса монослоя: поверхностное давление в точке коллапса было пропорционально количеству гидроксильных групп, приходящихся на единицу поверхности (Рисунок 5б), при этом для образца с наиболее длинными боковыми лучами коллапс не наблюдался вообще (Рисунок 5в). По мнению авторов это было связано с многочисленными нарушениями структурной упаковки, препятствующими выстраиванию боковых лучей в вертикально ориентированные спирали, как это наблюдалось в случае олигомеров. Показано, что структурообразующая роль основной цепи наиболее ярко проявлялась в случае самоорганизации на кремниевых подложках, покрытых диоксидом кремния: полимакромомеры, содержащие в составе основной цепи гидроксильные группы,

образовывали на поверхности кремния несмываемый ни углеводородами, ни водой монослой толщиной 1.13 – 2.85 нм с контактными углами смачивания $103^\circ - 107^\circ$, по-видимому, за счет формирования прочных связей с оксидом кремния основной цепи. ПДМС-лучи при этом формировали гидрофобную поверхность (Рисунок 5г).

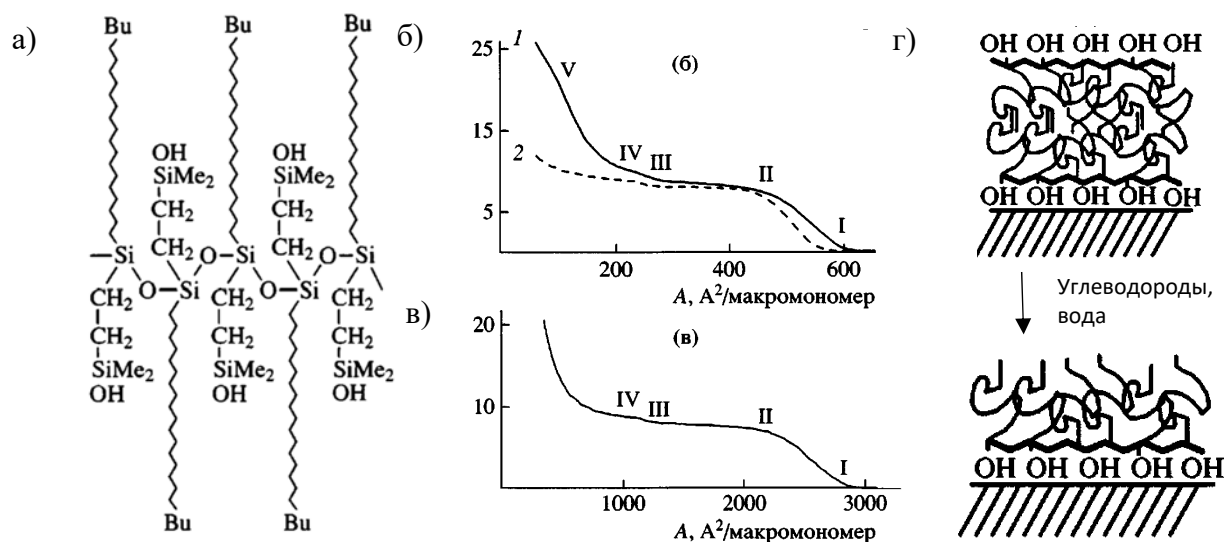


Рисунок 5 – Строение ПДМС-полимакромономеров (а), изотермы Ленгмюра образцов полимакромономеров с $M_w=2000$ и различным количеством гидрофильных групп в основной цепи (б) и с $M_w=10000$ (в), схема строения тонких пленок ПДМС-макромономеров на поверхности диоксида кремния (г) [51].

Исследования ПДМС-пленок Ленгмюра-Блоджетт, перенесенных на золотые подложки, в т.ч. методом вибрационной спектроскопии суммарной частоты показали, что толщина слоя составляет порядка 1 нм, что соответствует 1-2 мономерным звеньям [52], цепи ПДМС в слое находятся в вытянутом состоянии [53], а метильные группы ориентированы в разных направлениях [54].

Таким образом, линейные полидиметилсилоксаны и молекулярные щетки на их основе склонны к формированию устойчивых монослоев Ленгмюра на поверхности воды вне зависимости от молекулярной массы, за исключением олигомеров с $MM < 1500$, а механизм коллапса монослоя связан со спирализацией основной цепи, за исключением щеток с длинными боковыми лучами, для которых коллапс слоя не наблюдается.

1.1.1.2. Полидиалкилсилоксаны, их смеси и сополимеры.

В работах [55, 56] было исследовано фазовое поведение полидиалкилсилоксанов с симметричными заместителями. Интерес к таким системам обусловлен их способностью формировать колончатую мезофазу. В то время как линейный ПДМС может находиться только в кристаллическом или аморфном состоянии, алкилзамещенные полисилоксаны формируют как кристаллические [57, 58], так и термодинамически стабильные колончатые

мезофазы с энтальпией изотропизации порядка 0.3 кДж/моль (в пересчете на мономерное звено), существующие в достаточно широком интервале температур (10-50°C), зависящем от длины алкильных фрагментов и ММ полимера [59]. В такой мезофазе двумерная упорядоченная структура располагается в плоскости, перпендикулярной осям молекул, а вдоль направления цепей дальний порядок отсутствует (Рисунок 6а). Следует отметить, что процесс формирования мезофазы является конкурирующим по отношению к процессу формирования ленгмюровских монослоев.

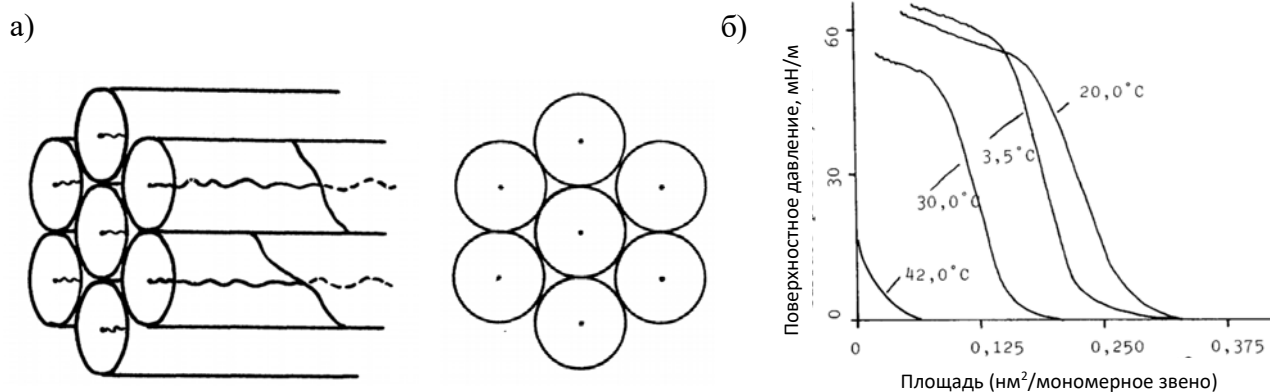


Рисунок 6 – Схематическое изображение молекулярной упаковки симметричных полидиалкилсилоксанов в двумерной колончатой мезофазе (а); изотермы Ленгмюра линейного ПДЭС, полученные при различных температурах (б) [60].

Так, в работе [60] была исследована самоорганизация полидиэтилсилоксана (ПДЭС) на воде (Рисунок 6б). Было обнаружено, что при нанесении раствора ПДЭС на поверхность воды вместо монослоя формировались полислоевые структуры островкового типа, которые при сжатии слоя образовывали сплошную пленку. Исследования, проведенные при различных температурах, показали, что с ростом температуры толщина получаемой пленки вначале слегка увеличивалась (в интервале от 3,5 до 20°C), затем уменьшалась, и в результате при 42°C (что соответствовало температуре изотропизации) пленка на воде не образовывалась (Рисунок 6б). Помимо температуры субфазы на толщину формирующихся пленок существенно влияли тип растворителя и концентрация наносимого раствора: толщина формирующихся пленок уменьшалась с уменьшением концентрации и повышением температуры кипения растворителя. Авторами было отмечено, что при нанесении раствора на поверхность воды вначале формируется мономолекулярный слой полимера, который после испарения растворителя собирается в капли, имеющие мезоморфную структуру. При этом варьирование температуры, концентрации и типа растворителя влияет на кинетику слоеобразования и, таким образом, смещает равновесие в ту или иную сторону. Сформированные при различных условиях пленки были перенесены на золотые подложки и проанализированы методом ИК-спектроскопии. Обнаружено, что ИК-спектры даже самых толстых пленок отличались от ИК-

спектров ПДЭС в блоке. Авторы сделали вывод, что ПДЭС на поверхности воды не формирует термодинамически равновесных монослоев Ленгмюра.

Объяснение наблюдаемых закономерностей было предложено еще в одной из работ Noll с соавт. [61] и заключалось в том, что в отличие от ПДМС кислородные мостики в ПДЭС не способны образовать достаточное для формирования монослоя количество водородных связей с водой, поскольку экранированы от воды гидрофобными этильными группами, «обернутыми» вокруг полимерной цепи, а из-за стерических затруднений не существует такой конформации, при которой бы все этильные группы были повернуты в сторону воздушной фазы.

Схожая ситуация наблюдалась и в случае полидипропилсилоксана (ПДПС) (Рисунок 7а), хотя в отличие от ПДМС и ПДЭС он при комнатной температуре находится в кристаллическом состоянии. При нанесении на поверхность воды, так же как и ПДЭС, ПДПС формирует полислоевую пленку с толщиной порядка 55 Å, при этом при схожих молекулярных массах толщина слоя ПДПС несколько ниже по сравнению с ПДЭС. Вероятно, такое поведение объясняется формированием складчатых структур, в которых складки расположены перпендикулярно поверхности воды.

Что касается несимметричных полидиалкилсилоксанов, то цикл работ по их исследованию был выполнен Noll с соавт. [62-66], которые изучили обширный ряд (порядка 150 образцов) полиметил-R-силоксанов с различными заместителями, где R = H-, C₂H₅-, C₄H₉-, C₆H₁₃-, CH₂Cl-, C₆H₅-, CH₂=CH-, CF₃-CH₂-CH₂- и другие. Было обнаружено, что для метил-H-силоксанов их поведение на воде схоже с поведением ПДМС, однако из-за быстрого гидролиза Si-H связи при взаимодействии с водой достоверные результаты можно получить только непосредственно после нанесения слоя на поверхность субфазы. Что касается остальных полиметил-R-силоксанов, то они также образовывали мономолекулярные пленки, причем вид их изотерм Ленгмюра сильно зависел как от типа заместителя R, так и от молекулярной массы полимеров, а общим наблюдением было только отсутствие на изотермах второго плато, характерного для ПДМС (Рисунок 7б). Авторы сделали вывод о том, что нарушение симметрии полимерной цепи приводит к потере возможности ее спирализации при сжатии монослоя. При этом увеличение длины алкильного заместителя или его объема приводит к ухудшению способности формировать монослои из-за экранирования объемными гидрофобными заместителями силоксановых фрагментов и потери возможности их взаимодействия с водой.

Следует отметить, что многолетние систематические исследования самоорганизации органосилоксанов различного строения, включая линейные, блочные и циклолинейные полимеры, в Ленгмюровских моно- и мультислоях, а также в блоке проводились в группе

проф. Ю.К. Годовского [67]. Особого внимания заслуживают обзоры [68, 69], в которых детально рассмотрены поведение и свойства Ленгмюровских моно- и полислоев полисилоксанов различного строения на границе раздела фаз «вода-воздух». В работах проанализированы взаимосвязи между стабильностью и свойствами монослоев и химической структурой образующих их полисилоксанов, в т.ч. молекулярной массой, фазовым и конформационным состоянием, а также условиями получения монослоев, в частности, температурой и типом жидкой субфазы. Особое внимание уделено механизмам коллапса монослоя и процесса формирования полислоевых структур на базе мезоморфных полисилоксанов. Рассмотрены процессы формирования Ленгмюровских пленок из смесей полисилоксанов и их сополимеров. Сделан вывод о том, что в случае полисилоксанов переход от двумерных планарных структур к блочному состоянию зачастую является «организованным обратимым и термодинамически стабильным процессом», что открывает путь к целенаправленному и управляемому процессу формирования упорядоченных двумерных наноструктур и сверхтонких пленок. В дальнейшем в работе Магонова с соавт. [70] методом АСМ в широком температурном диапазоне была детально исследована морфология пленок ПДЭС, нанесенных различными методами на поверхность кремния.

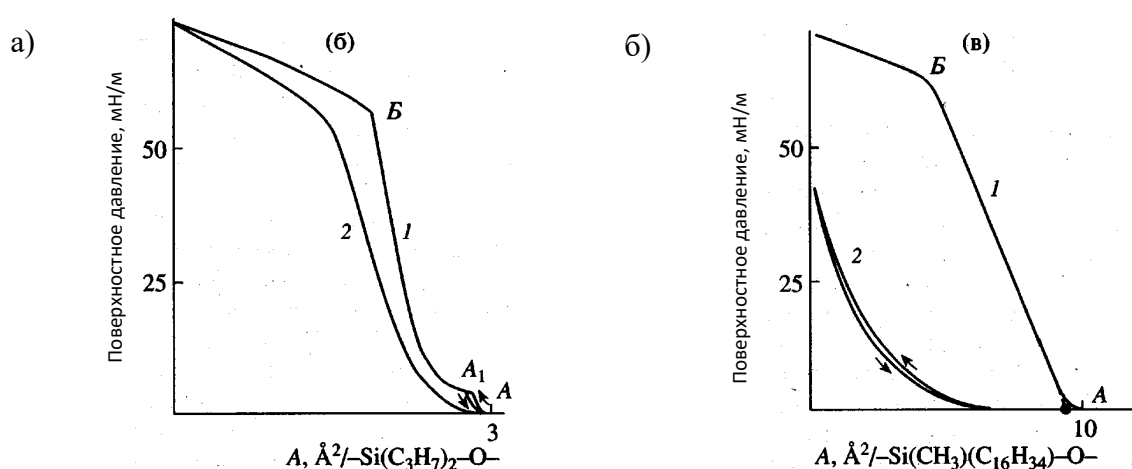


Рисунок 7 – Изотермы Ленгмюра ПДПС при температуре 3 (1) и 20 (2) °С (а) и ПДАС при температуре 20 (1) и 40 (2) °С (б) [67].

В работе С.И. Белоусова и Ю.К. Годовского [71] была исследована самоорганизация смесей ПДЭС и ПДМС на поверхности воды. Было обнаружено, что в этом случае образуется бислоевая пленка: ПДМС формирует монослой на поверхности воды, а поверх него растекается ПДЭС (вкладка в Рисунок 8а). При этом общий вид изотермы Ленгмюра соответствует изотерме ПДМС, однако ее конкретные характеристики (давления переходов, площади на мономерное звено в точках переходов, наклон кривых) зависят от содержания

ПДЭС в составе смеси (Рисунок 8а). Авторы считают, что наблюдаемые различия в поведения связаны с частичным проникновением ПДЭС в монослой ПДМС, а также отмечают, что невозможно получение монослоя ПДЭС поверх монослоя ПДМС при нанесении растворов двух этих полимеров последовательно, а не из смеси. В этом случае ПДЭС образует поверх монослоя ПДМС полислоевые островоподобные структуры, что также свидетельствует в пользу проникновения молекул ПДЭС в слой ПДМС в бислойной структуре.

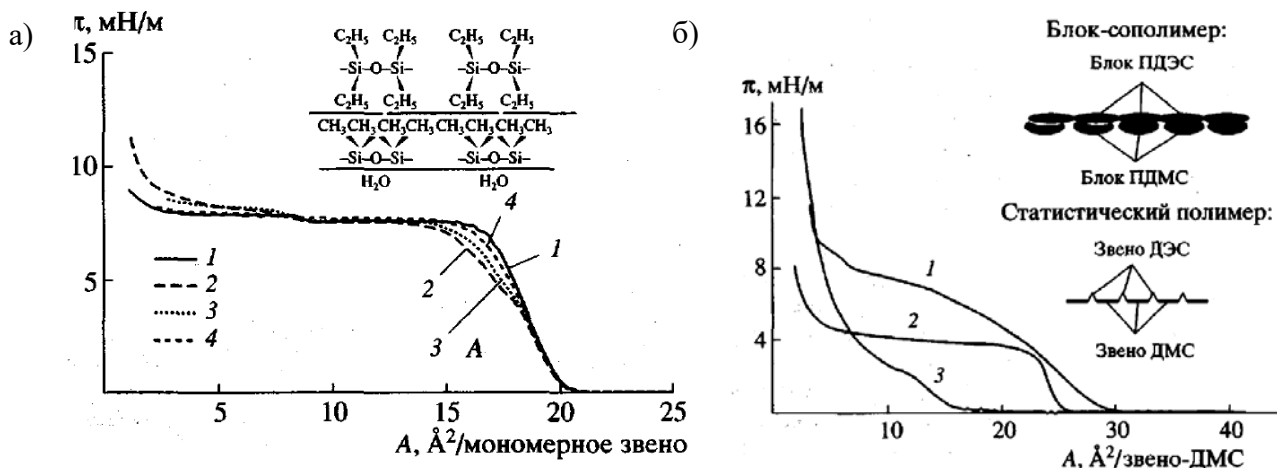


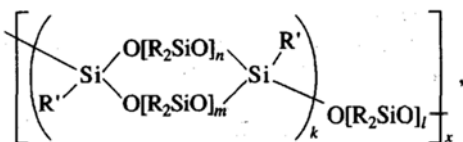
Рисунок 8 – Изотермы Ленгмюра для смесей ПДМС-ПДЭС в мольных соотношениях 1:0 (1), 1:1 (2), 1:4 (3), 1:10 (4) (а), для блок-сополимеров ПДМС и ПДЭС с мольными соотношениями 3:4 (1) и 1:1 (3), а также статистического сополимера ПДМС и ПДЭС (2) (б), а также схемы формирования ленгмюровских слоев (на вкладках к а и б) [71].

Исследование самоорганизации блок-сополимеров ДЭС и ДМС на поверхности воды показало, что они формируют монослои, причем их изотермы Ленгмюра схожи с изотермами соответствующих смесей: на них присутствует одно плато. В то же время конкретные характеристики изотерм зависят от состава сополимера, а площадь, приходящаяся на мономерное звено в точке перехода, несколько превышает площадь на звено, определяемую для ПДМС (Рисунок 8б), при этом давление коллапса зависит от содержания ДЭС в составе сополимера, но в любом случае ниже, чем для ПДМС, что свидетельствует о том, что с водой связаны только звенья ДМС. Авторы интерпретируют полученные данные следующим образом: блоки ДМС формируют монослои на поверхности воды, тогда как блоки ДЭС растекаются поверх них. Отсутствие на изотерме второго плато рассматривается как подтверждение модели спирализации цепи ПДМС при ее сжатии, поскольку только при таком механизме присутствие блоков ДЭС препятствует формированию спиральной упаковки, а в случае реализации механизма формирования бислоев или горизонтальных складок аналогичный процесс был бы возможен и для блок-сополимера, но этого не наблюдается.

Таким образом, полидиалкилсилоксаны в большинстве случаев не образуют на поверхности воды ленгмюровских монослоев из-за конкуренции данного процесса с формированием колончатых мезофаз, приводящим к формированию полислоевых структур, и даже в случае преобладания процесса формирования монослоя нарушение симметрии полимерной цепи приводит к потере возможности ее спирализации при сжатии монослоя. Что касается смесей и блок-сополимеров, то формирование монослоя возможно только при наличии ПДМС в составе смеси или в составе сополимера, при этом второй компонент смеси (блок второго сомономер) растекается по поверхности монослоя ПДМС.

1.1.1.3. Циклолинейные полиорганосилоксаны

Циклолинейные полиорганосилоксаны (ЦЛПОС) являются еще одним достаточно хорошо изученным классом полиорганосилоксанов, синтезированным в ИНЭОС РАН в группе Н.Н. Макаровой [72-74]. ЦЛПОС представляют собой линейные полимеры с мономерными циклосилоксановыми звеньями различных размеров, соединенными атомами кислорода или силоксановыми мостиками различной длины и имеют общую формулу, представленную на Рисунке 9. Степень полимеризации ЦЛПОС варьируется от нескольких до нескольких сотен звеньев, а заместители у силсесквиоксанового атома кремния могут иметь разную стереотактичность (цис-, транс- и атактические). Хотя силоксановые циклы не относятся к числу жестких мезогенных фрагментов, а большая часть ЦЛПОС являются типичными гибкоцепными полимерами, они, тем не менее, способны формировать термотропные мезофазы, что детально описано в работах [75-77].



где R и R' – алкильные или арильные группы, причем $R = R'$ или $R \neq R'$; $m = 1, 2, 3$; $n = 1, 2, 3$; $l \geq 0$.

Рисунок 9 – Схематическое строение циклолинейных полиорганосилоксанов

На поверхности воды большинство ЦЛПОС способны формировать ленгмюровские монослои, процессы самоорганизации в которых зависят от соотношения силоксановых и карбосилановых связей [78, 79]. На Рисунке 10а приведена типичная для ЦЛПОС изотерма Ленгмюра – на примере гексациклолинейного полисилоксана с метильными боковыми группами (ПМЦС-6), вид которой позволил авторам предположить следующий вариант молекулярной упаковки полимерных цепей: силоксановые фрагменты лежат на воде, образуя с ней водородные связи, а метильные группы обращены в сторону воздуха. При этом полимер не растекается по поверхности воды в виде плоских клубков, а уже в начальной точке формирует конденсированные островоподобные структуры, в которых оси молекул

упорядочены параллельно друг другу, как это типично для мезоморфных соединений. Данное предположение было подтверждено методом АСМ перенесенных на подложку ленгмюровских слоев [80], для которых наблюдалось формирование ориентированных пучков шириной 500 Å (Рисунок 10б). Толщина перенесенного слоя составила 7.5 Å, что хорошо коррелирует с рассчитанными размерами для плоско лежащего мономерного кольца.

Следует отметить, что рост поверхностного давления начинался в т. А (Рисунок 10а), при площади на мономерное звено $\sim 90 \text{ Å}^2$, что также хорошо коррелирует с данными молекулярного моделирования для предложенной авторами молекулярной упаковки в монослой. Присутствующие на изотерме сжатия ступени соответствуют последовательному формированию би-, три-, тетра и т.д. слоев. Исследования методом микроскопии Брюстера [81] продемонстрировали формирование ярких доменов на поверхности монослоя в области плато, что явно подтверждает последовательное формирование полислоенных пленок. При остановке барьеров в процессе сжатия поверхностное давление релаксирует в сторону уменьшения, тогда как при остановке барьеров в процессе разжатия слоя – в сторону увеличения, всегда стремясь к равновесному значению. При этом изотерма разжатия не содержит ступеней, а поверхностное давление при разжатии сразу падает чуть ниже уровня первого плато, что, по мнению авторов, свидетельствует о разрыве полислоенной пленки на отдельные острова, разделенные монослоем. Данное предположение было подтверждено методом АСМ полислоев, перенесенных на твердую подложку, и методом микроскопии Брюстера непосредственно с поверхности воды (Рисунок 11).

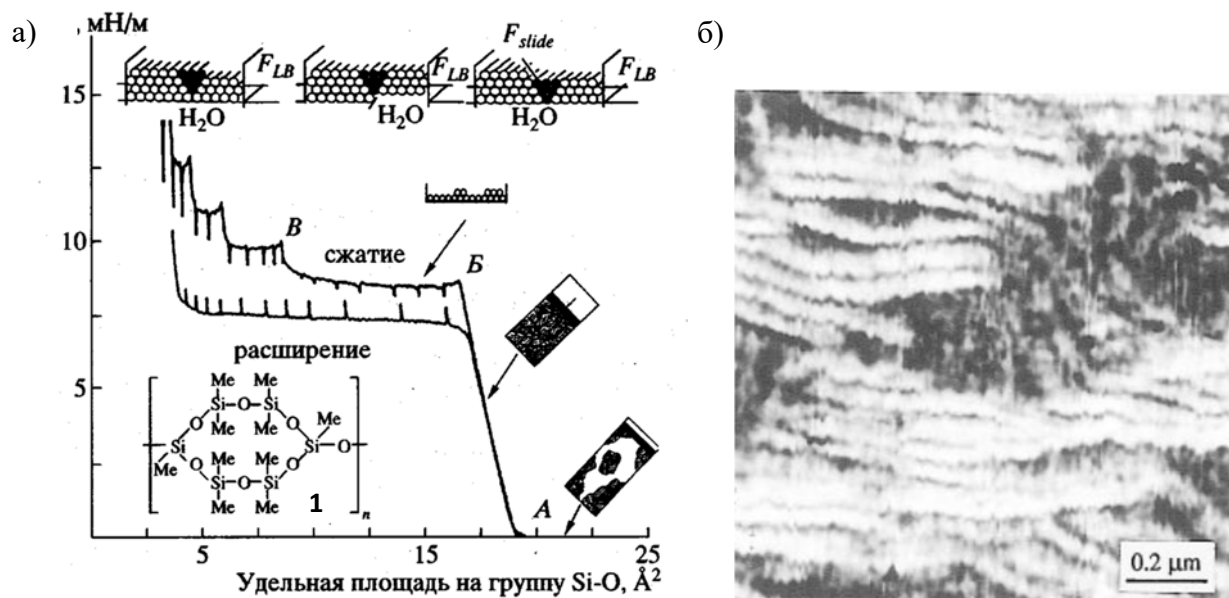


Рисунок 10 – Изотерма Ленгмюра ПМЦС-6 (1), на вставке приведена модель молекулярной упаковки ЦЛПОС в полислоях (а) [78], АСМ-топография монослоя, перенесенного при поверхностном давлении 5 мН/м на слюду (б) [80].

Было также показано, что замена метильных групп у силсесквиоксановых атомов на фенильные (ПМФЦС-6) не приводит к изменению формы изотермы Ленгмюра, однако увеличивает толщину монослоя до 11,5 Å, что еще раз подтверждает правильность предложенной упаковки [82, 83], в т.ч. с учетом данных рентгеновской дифракции при скользящем угле падения [84]: на дифрактограммах как моно-, так и полислоев наблюдался единственный брэгговский пик при $d \sim 10,5$ Å, отвечающий за расстояние между цепями макромолекул. Рассчитанная толщина монослоя составила при этом $9,5 \pm 1$ Å, что хорошо коррелирует как с данными молекулярного моделирования, так и с данными, полученными методом АСМ.

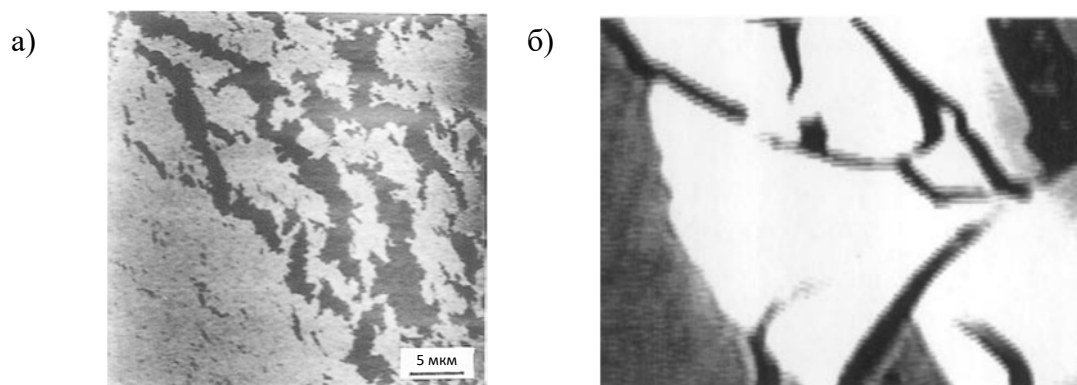


Рисунок 11 – АСМ изображение полислоистой пленки ПМЦС-6, перенесенной на сляду при разжатию ленгмюровского слоя (а), микроизображение Брюстера полислоя ПМЦС-6 на поверхности воды при разжатию слоя. Размер изображения 300х500 мкм² (б) [81].

Для ПМФЦС-6 поверхностное давление при релаксации также стремится к равновесному значению, величина которого не зависит от количества слоев [85]. Модель формирования полислоев ЦЛПОС [86, 87] отличается от модели, принятой для линейного ПДМС, и не связана с конформационными изменениями при сжатии слоя. В указанной модели макромолекулы ЦЛПОС аппроксимированы параллельными цилиндрами, образующими термодинамически стабильную мезофазу. При сжатии барьеров макромолекулы скользят в направлении, перпендикулярном своей оси, вдоль плоскостей, повернутых на 60° относительно поверхности воды (см. вкладку в Рисунок 10а), и постепенно покидают слой. Согласно данным рентгеновской рефлектометрии и рассчитанных из них профилей электронной плотности [88] полислой состоит из чередующихся подслоев, одни из которых содержат преимущественно атомы кремния и кислорода, а другие – углеводородные фрагменты. Такая микросегрегация на субмолекулярном уровне свидетельствует об очень незначительном перекрытии между соседними слоями ЦЛПОС и подтверждает модель скольжения цепей макромолекул при сжатии слоя. Расстояние между максимумами

электронной плотности составляет порядка $10 \pm 1 \text{ \AA}$, что хорошо коррелирует с более ранними данными.

Для обширного ряда ЦЛПОС, различающихся молекулярной массой, размерами цикла, типами заместителей у силесквиоксановых атомов, а также длиной гибкой развязки между циклами было показано, что необходимым условием формирования полислоев в таких системах является существование термодинамически стабильной мезофазы, имеющей температуру изотропизации больше 100°C . Исследование влияния размера цикла показало, что ЦЛПОС с метильными заместителями и размером цикла от 4 до 7 силоксановых фрагментов способны образовывать монослои на поверхности воды (Рисунок 12а), при этом формирование полислоев, выражающееся в появлении ступеней на изотерме, наблюдалось лишь для шестичленного цикла, формирующего мезофазу в интервале температур до 250°C [86]. Позднее, в работе [89] при помощи метода рентгеновской флуоресценции полного внешнего отражения было показано, что полимерное силоксановое кольцо в монослое метилзамещенного ЦЛ полигексасилоксана плоско лежит на поверхности воды. Авторы работы [87] полагают, что пяти и семичленные циклы вследствие асимметрии не образуют мезофазу вообще, а у четырехчленного цикла мезофаза изотропизуется при 93°C , что недостаточно для устойчивых на воде полислоев. При этом уже для семичленного цикла наблюдается небольшой второй подъем поверхностного давления, как это характерно для линейных ПДМС. Авторы объясняют этот факт появлением у больших циклов конформационной подвижности, что сближает их с линейными полимерами.

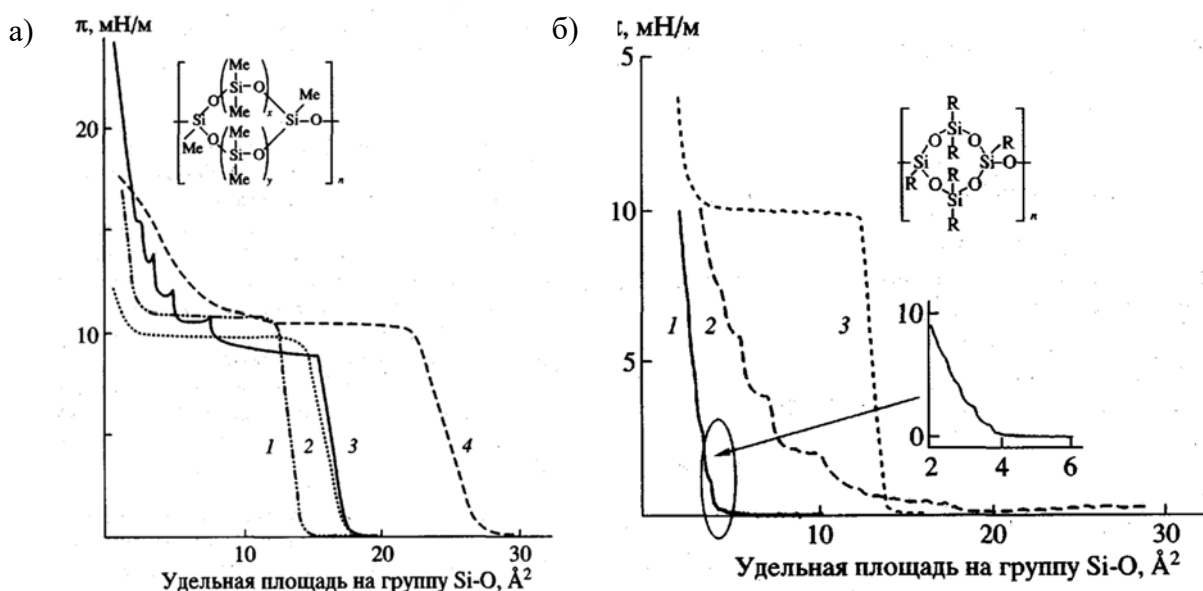


Рисунок 12 – Изотермы Ленгмюра для серии ЦЛПОС с различным размером силоксанового кольца, 1 - 4 относятся к циклам из 4 – 7 силоксановых звеньев, соответственно (а) [86] и для четырехчленного цикла с различными заместителями у атомов кремния (1 – пропил-, 2 – этил-, 3 – метил-) (б) [87].

Оценка влияния алкильных заместителей у атома кремния показала, что в отличие от линейных ПДЭС и ПДПС, не образующих Ленгмюровских монослоев, ЦЛПОС с этильными и пропильными заместителями способны растекаться по поверхности воды (Рисунок 12б), по-видимому, за счет наличия в каждом цикле двух силсесквиоксановых атомов, имеющих только один алкильный заместитель. За счет гибкости силоксановых фрагментов цикл способен принять плоскую конформацию, при которой атомы кислорода у третичного кремния лежат на воде, образуя водородные связи с ней. Следует отметить, что замена алкильных фрагментов на, например, фенильные, препятствует формированию плоской конформации и такие ЦЛПОС не образуют Ленгмюровских монослоев, а кристаллизуются на поверхности воды [90].

Таким образом, исходя из результатов, полученных в исследованиях широкого ряда ЦЛПОС с различным строением мономерного звена, образование полислоев на границе раздела «воздух-вода» при латеральном сжатии обусловлено способностью ЦЛПОС формировать мезофазу в объеме. В отличие от ПДМС, переход ЦЛПОС к мезоморфному состоянию на поверхности воды протекает через образование дискретных упорядоченных многослойных структур с толщиной, кратной толщине монослоя.

1.1.1.4. Функционализированные полиорганосилоксаны

Возможности функционализации ЦЛПОС связаны с включением винильных заместителей в состав боковых групп [91] с последующей их заменой на анизотропные мезогенные фрагменты, позволяющие получать на основе ЦЛПОС гребнеобразные жидкокристаллические полимеры [92-94]. Актуальность исследования систем, содержащих в своем составе жидкокристаллические фрагменты, обусловлена двумя факторами: возможностью их использования в качестве модельных систем при исследовании процессов молекулярной переориентации в тонких пленках [95, 96], а также потенциальной перспективой практического использования ЖК гомо- и сополимеров [97, 98].

В работе [99] были синтезированы ЦЛ полиметилциклосилоксаны с реакционноспособными винильными группами различной молекулярной архитектуры (Рисунок 13а). Исследование поведения таких систем на границе раздела фаз «вода-воздух» показало, что все упомянутые ЦЛПОС способны формировать ленгмюровские монослои (Рисунок 13б), однако с ростом числа винильных групп на мономерное звено их склонность к формированию полислоев в процессе сжатия монослоя уменьшается, а полимер 4, содержащий 6 винильных групп на мономерное звено, вообще не образует полислоев. С учетом увеличения площади, приходящейся на мономерное звено, в максимально сжатом монослое практически в 2 раза по сравнению с ПМЦС-6 (кривая 1, Рисунок 13б) можно

предположить различные типы упаковки молекул ЦЛПОС в монослой в зависимости от содержания винильных групп в мономерном звене, а также от того, у какого атома кремния (силсесквиоксанового или силоксанового) они расположены. Косвенные подтверждения различной упаковки в монослой были получены при рентгеноструктурных исследованиях синтезированных ЦЛПОС в блоке, позволивших предположить переход от слоевых структур к колончатым с ростом содержания винильных групп в мономерном звене.

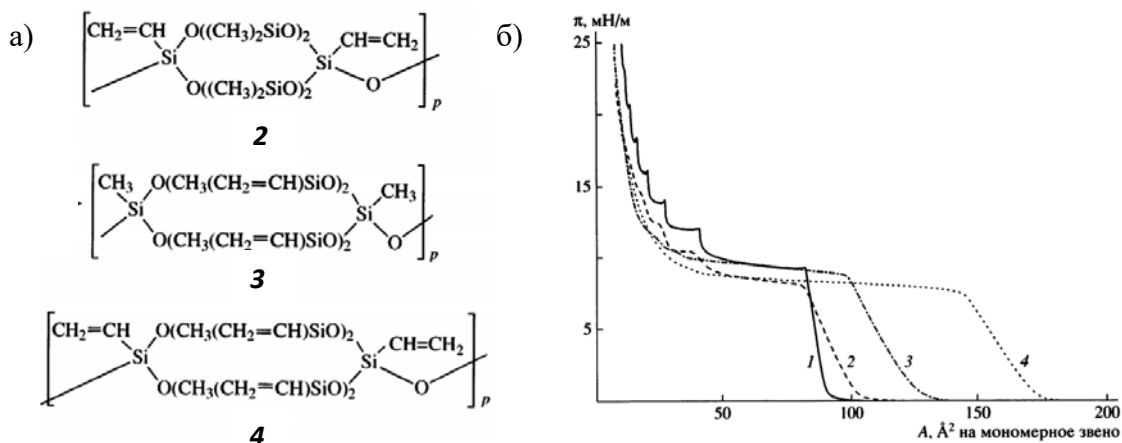


Рисунок 13 – Химическое строение ЦЛ полиметилциклосилоксанов с винильными группами (а), изотермы Ленгмюра ПМЦС-6 (1, для сравнения, формула приведена на рисунке 10а), а также синтезированных ЦЛПОС 2, 3, 4 (б) [99].

В последующих работах этой группы винильные группы в составе стереорегулярных ЦЛПОС были замещены на мезогенные цианобифенильные фрагменты [100] (Рисунок 14) по реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда. Анализ Ленгмюровских изотерм исходных ЦЛПОС, послуживших матрицами для получения ЖК сополимеров, показал, что все стереорегулярные ЦЛПОС формируют ленгмюровские монослои, однако включение в их состав винильных фрагментов приводит, как и в случае с атактическими ЦЛПОС, к уменьшению давления коллапса, увеличению площади, приходящейся на мономерное звено, а также полному исчезновению многостадийного коллапса с формированием дискретных полислоев, наблюдаемого для ЦЛПОС, не содержащих винильных фрагментов. Что касается стереорегулярных ЖК ЦЛПОС, то изо- и синдиотактические ЖК сополимеры **4а** и **4б** (см. Рисунок 14), содержащие только один мезогенный фрагмент на мономерное звено, формируют Ленгмюровские монослои, в которых силоксановая цепь не взаимодействует с водой, тогда как COO- и CN- группы в мезогенном фрагменте образуют водородные связи с водой, что обеспечивает горизонтальное положение мезогенного фрагмента на ее поверхности, однако максимально плотная упаковка при этом не достигается. При сжатии барьеров дальше точки коллапса происходит постепенное,

полностью обратимое при обратном ходе барьеров формирование разупорядоченной 3D-фазы.

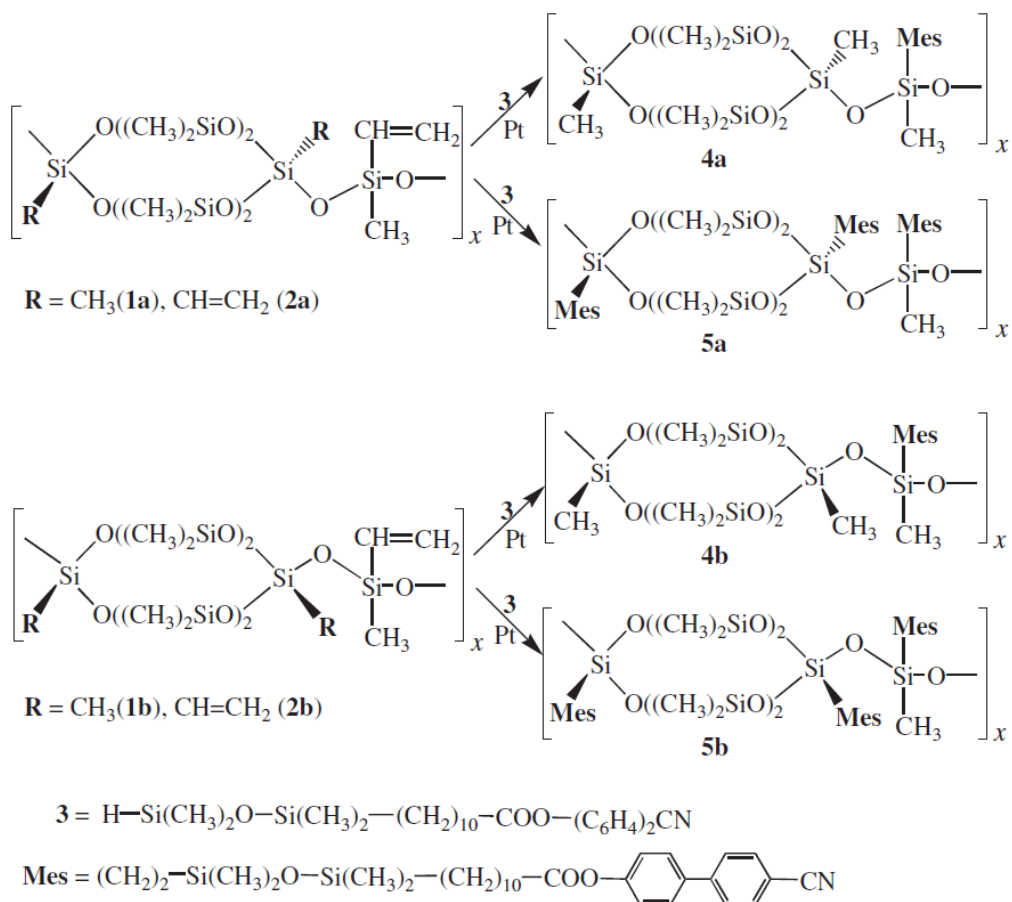


Рисунок 14 – Схема синтеза гребнеобразных стереорегулярных ЖК ЦЛ метилсилоксановых сополимеров [100].

Изотермы Ленгмюра стереорегулярных ЖК сополимеров **5a** и **5b** (см. Рисунок 14), содержащих по три мезогенных группы в каждом мономерном звене, приведены на Рисунке 15a и имеют характерную двухступенчатую форму. Соответствующие изотерме сжатия сополимера **5b** микрофотографии Брюстера приведены на Рисунке 15б. Из представленных данных видно, что при нанесении раствора таких ЖК сополимеров на поверхность воды формируется гетерогенный монослой, который в процессе сжатия становится однородным, а затем, при поверхностном давлении, соответствующем плато на изотерме, вновь становится гетерогенным, возвращаясь к однородной морфологии при дальнейшем сжатии, что может быть интерпретировано как фазовый переход первого рода, происходящий в области плато при поверхностном давлении 14,5 мН/м, и обратимый при обратном ходе барьеров. Наблюдаемое поведение, по мнению авторов, связано с наличием двух видов гидрофильных фрагментов в составе мономерного звена: менее гидрофильной силоксановой цепи и более гидрофильных мезогенов, содержащих сложноэфирные и циано-группы. В области первого

подъема поверхностного давления сжатию подвергается гетерогенный плотный монослой, в котором оба типа гидрофильных фрагментов обращены к поверхности воды и образуют с ней водородные связи. В ходе дальнейшего фазового перехода происходит постепенный отрыв менее гидрофильных силоксановых фрагментов от поверхности воды и формирование монослоя, состоящего из плотно упакованных в смектическую А мезофазу мезогенных групп.

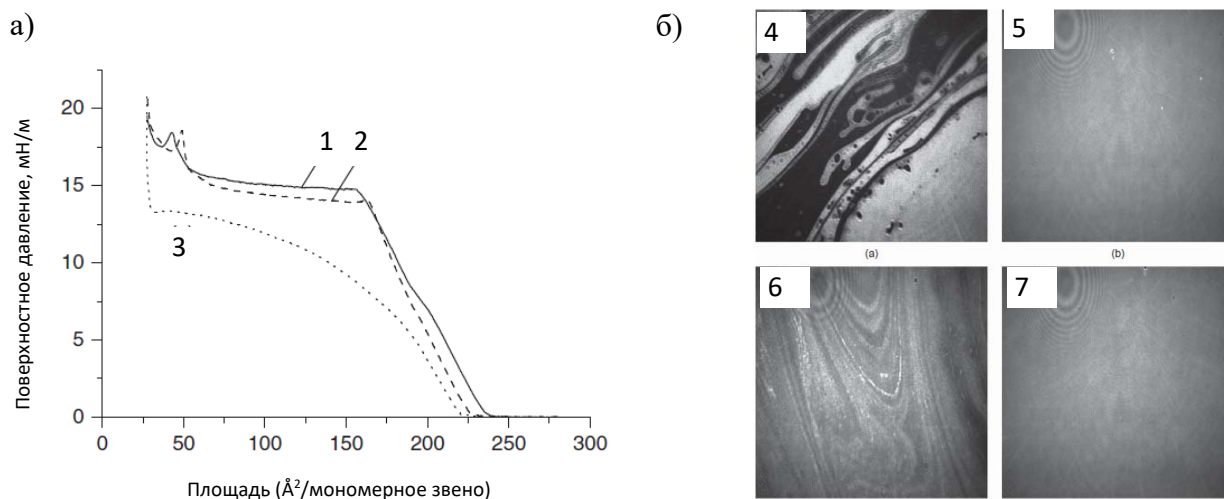


Рисунок 15 - Изотермы Ленгмюра сополимеров **5a** (1) и **5b** (2,3) при прямом (1,2) и обратном (3) ходе барьеров (а); микрофотографии Брюстера слоя сополимера **5b** на поверхности воды в процессе сжатия слоя при поверхностных давлениях 0 (4), 13 (5), 14.5 (6), 17.4 (7) мН/м (б) [100].

В следующей работе этой же группы авторов [101] были исследованы две серии гребнеобразных ЖК стереорегулярных ЦЛ метилсилоксановых сополимеров с концевыми хиральными группами различного строения (Рисунок 16). Было обнаружено, что как и в случае стереорегулярных ЖК сополимеров, содержащих по три мезогенных группы в каждом мономерном звене, сополимеры с хиральными группами демонстрировали характерные двухступенчатые изотермы сжатия с ярко выраженной областью плато, в которой по данным микроскопии Брюстера происходил фазовый переход первого рода, обусловленный молекулярной перестройкой монослоя. Авторы связывают указанный фазовый переход с образованием «взаимнопереплетенного бислоя», формирующегося поверх плотного монослоя, как это наблюдалось для низкомолекулярных смектиков [102]. Отличием от ранее изученных систем являлись существенно более высокие значения поверхностного давления как в области плато (достигало 30-35 мН/м в отличие от ~15 мН/м, наблюдаемых для ЦЛПОС с цианобифенильными фрагментами), так и в области коллапса слоя (до 40-50 мН/м по сравнению с 18-20 мН/м, соответственно), что, по-видимому, было связано с большей стабильностью сформированного монослоя за счет более высокой энтальпии кристаллизации

мезогенных фрагментов. Существенный гистерезис, наблюдаемый при обратном ходе барьеров, и раскалывание слоя на отдельные мелкие домены, отчетливо видимое на микрофотографиях Брюстера, также свидетельствовали о кристаллическом строении сформированного бислоя. Следует отдельно отметить наличие пологого участка изотермы в области поверхностных давлений 0 – 10 мН/м, по мнению авторов связанного с первоначальным упорядочением хиральных групп и ЦЛ силоксановой цепи при нанесении слоя на поверхность воды, как это было ранее описано в работах [103, 104].

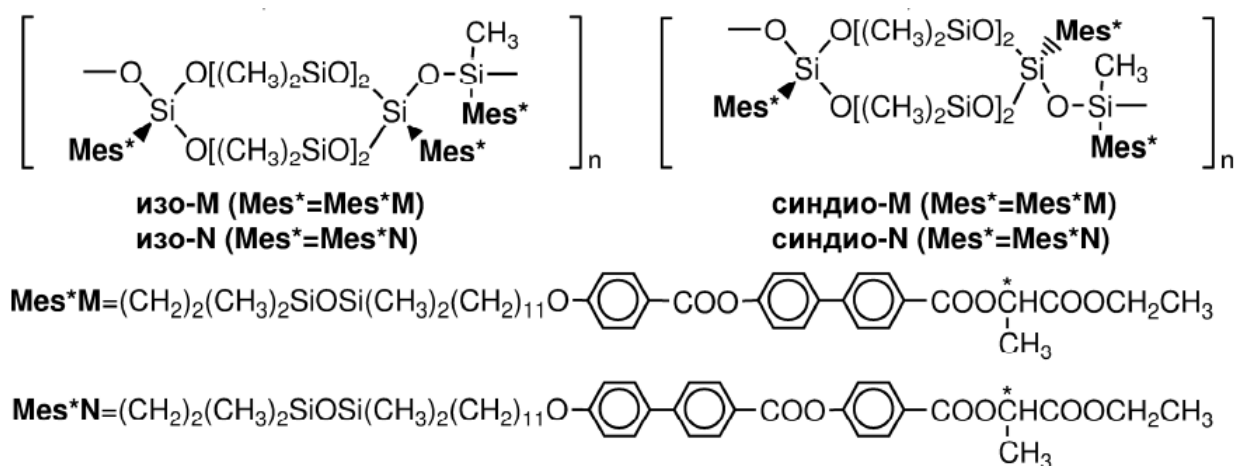


Рисунок 16 – Химическое строение гребнеобразных стереорегулярных ЦЛ полиметилсилоксанов с хиральными боковыми мезогенными группами [101]

Таким образом, литературные данные свидетельствуют о способности полиорганосилоксанов, содержащих в своем составе жидкокристаллические функциональные группы, образовывать на поверхности воды высокоорганизованные устойчивые моно и поли-слои. Такие системы, по нашему мнению, могут служить основой для создания двумерных наноматериалов, обладающих уникальными свойствами, такими, например, как спонтанная поляризация и быстрый электрооптический отклик, что в будущем может быть востребовано, в частности, в сенсорных наноустройствах.

1.1.2. Возможности практического использования тонких пленок полимерных органосилоксанов

Практическая значимость использования тонких пленок полиорганосилоксанов заключается преимущественно в их использовании в качестве ПАВ. В последние годы бурное развитие получила область, связанная с гетерофазной эмульсионной и микросуспензионной полимеризацией виниловых мономеров, таких как стирол, метилметакрилат, бутилакрилат, глицидилметакрилат и др. в присутствии полиорганосилоксанов в качестве эмульгаторов [105-107]. В работе [108] α -(карбоксиэтил)- ω -(триметилсилокси)полидиметилсилоксан (ПДС) был

впервые использован в качестве ПАВ, стабилизирующего эмульсию стирола в воде в процессе гетерофазной полимеризации, в результате которой были получены суспензии, содержащие полимерно-мономерные частицы со структурой «ядро-оболочка» [109]. Было показано, что присутствие ПДС обеспечивает существенное повышение стабильности формирующейся суспензии по сравнению с водорастворимыми ПАВ [110] - не происходит коагуляции полимерно-мономерных частиц за счет образования на их поверхности прочного межфазного адсорбционного слоя [111].

Исследование механизма формирования адсорбционного слоя на примере смесей ПДС и алкилсульфоната натрия со стиролом позволило предложить модель, согласно которой первоначально ПДС растворен в стироле, в то время как алкилсульфонат натрия концентрируется на границе раздела фаз. В процессе полимеризации из-за несовместимости ПДС с полистиролом происходит вытеснение ПДС на границу раздела фаз, где он взаимодействует с алкилсульфонатом, формируя прочный межфазный барьер [112, 113]. Именно этот структурно-механический барьер по Ребиндеру обеспечивает как высокую стабильность полимерно-мономерных частиц в ходе полимеризации, так и их узкое распределение по размерам [114]. На Рисунке 17 приведены СЭМ-микроизображения полистирольных частиц, полученных в результате суспензионной и затравочной полимеризации в присутствии α, ω -бис[10-карбоксидецил]полидиметилсилоксана при различных концентрациях мономера и инициатора (персульфата калия). Видно, что синтезированные частицы во всех случаях отличаются узким распределением по размерам, при этом варьирование условий проведения полимеризации позволяет получать частицы в широком диапазоне размеров: от 0.5 до 4 мкм.

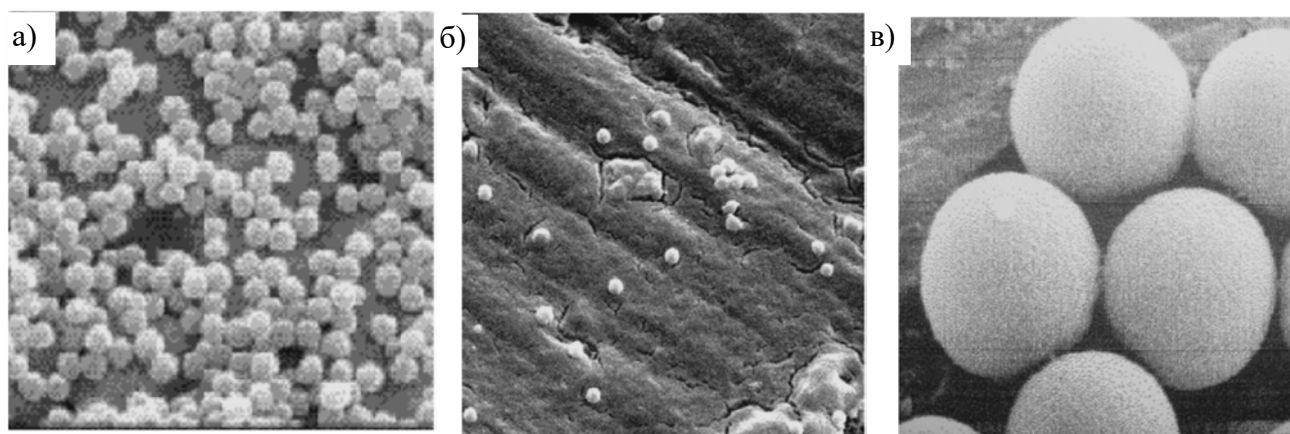


Рисунок 17 – СЭМ-микроизображения полистирольных частиц, полученных в результате суспензионной (а,б) и затравочной (в) полимеризации в присутствии α, ω -бис[10-карбоксидецил]полидиметилсилоксана при различных концентрациях мономера и инициатора (персульфата калия). Масштаб изображений одинаков [118].

В общем случае формирование полимерно-мономерных частиц, состоящих из микрокапель мономера с межфазным адсорбционным слоем на их поверхности, происходит по аналогичному механизму [115] и является особенностью эмульсионной / микросуспензионной полимеризации в присутствии нерастворимых в воде ПАВ. В работе [116] в результате исследования особенностей гетерофазной полимеризации в присутствии широкого ряда различных органосилоксановых сополимеров, таких как полиоксипропиленсилосканы, полиэтиленоксидсилосан-уретаны, олигофенилсилсесквиоксан, нефункциональный и гидроксифункциональный полидиметилсилосан, а также алкиламмониевая соль силосан-гексилсульфоэфира были установлены дополнительные требования к полиорганосилоксановым ПАВ, а именно их растворимость в мономере и константа распределения между мономером и водной фазой, не превышающая 0.01.

В дальнейшем была продемонстрирована перспективность использования димерных полиорганосилоксанов с карбоксильными, аминопропильными или эпоксидными группами на концах основной цепи, отличающихся лучшими поверхностно-активными свойствами по сравнению со своими монофункциональными аналогами и позволивших синтезировать полимерные суспензии, устойчивые до момента полной конверсии мономера [114, 117]. Следующим шагом стало использование в качестве ПАВ гребнеобразных полиорганосилоксанов, позволивших снизить их концентрацию на два порядка по сравнению с водорастворимыми ПАВ и на порядок по сравнению с димерными ПАВ без потери устойчивости полимерной суспензии.

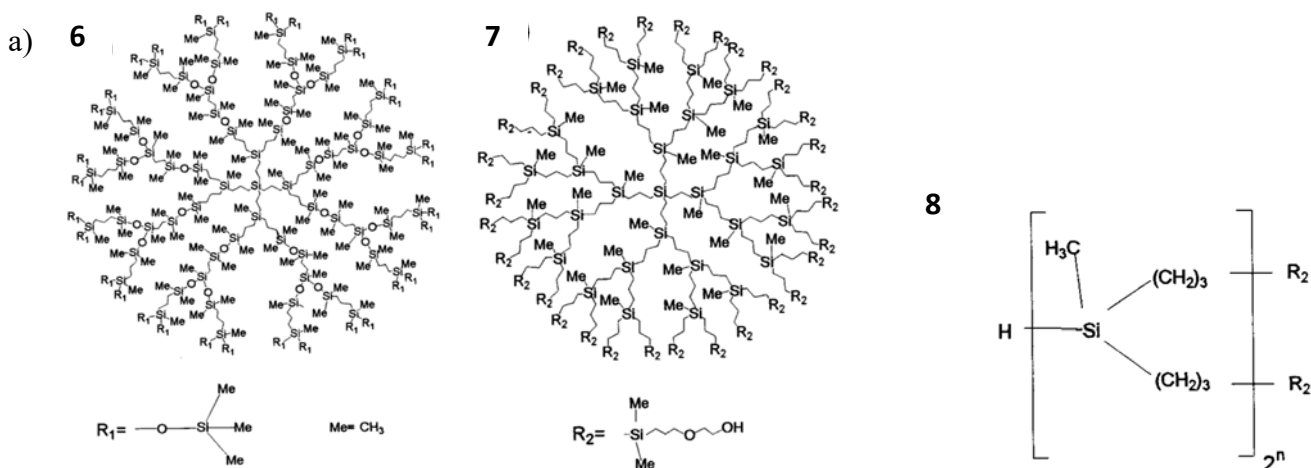
Описано использование синтезированных полистирольных и полиметилметакрилатных микросфер в качестве носителей биологических молекул, перспективных при создании диагностических тест-систем для экспресс-определения опиатов, барбитуратов, каннабиноидов в физиологических жидкостях человека [118-120], при создании иммунодиагностических тестов [121], а также в качестве стабилизаторов в производстве синтетических латексов и каучуков [122, 123].

Резюмируя приведенные в Главе 1.1. данные можно сделать вывод о том, что, невзирая на большое количество интересных работ, посвященных детальному изучению поведения и структуры ленгмюровских слоев полиорганосилоксанов различной молекулярной архитектуры, к моменту написания данного обзора практическое применение тонких пленок таких систем было довольно ограничено, что, на взгляд автора, свидетельствует о до сих пор нераскрытом потенциале использования тонких пленок полимерных органосилоксанов в новых перспективных наноматериалах и наноустройствах.

1.2. ТОНКИЕ ПЛЕНКИ КАРБОСИЛАН-СИЛОКСАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ

1.2.1. Пленки Ленгмюра и Ленгмюра-Блоджетт.

В отличие от описанных в Главе 1.1. полимерных органосилоксанов, процессы самоорганизации дендритных карбосилан-силоксановых систем в ленгмюровских моно- и полислоях изучаются относительно недавно, и в этой области до сих пор остается большое количество белых пятен. Впервые обширный цикл работ, посвященный исследованию поведения функционализированных карбосилановых дендримеров в слоях Ленгмюра был выполнен в группе академика А.М. Музафарова [124-128], в т.ч. совместно с проф. С.С. Шейко. Так, в работе [124] детально описано поведение Ленгмюровских монослоев карбосилан-силоксановых дендримеров третьей генерации с концевыми триметилсилильными (6) и гидроксипропильными (7) группами, а также разветвленного карбосиланового полимера (8), являющегося химическим аналогом дендримера 7 (Рисунок 18а). Было обнаружено, что дендример 7 и полимер 8 формировали на поверхности воды устойчивые слои Ленгмюра в отличие от гидрофобного дендримера 6 (Рисунок 18б), причем их изотермы демонстрировали полную воспроизводимость в повторяющихся циклах прямого и обратного хода барьеров вне зависимости от степени сжатия слоя, что свидетельствует о равновесном характере процессов, происходящих при сжатии слоя.



б)

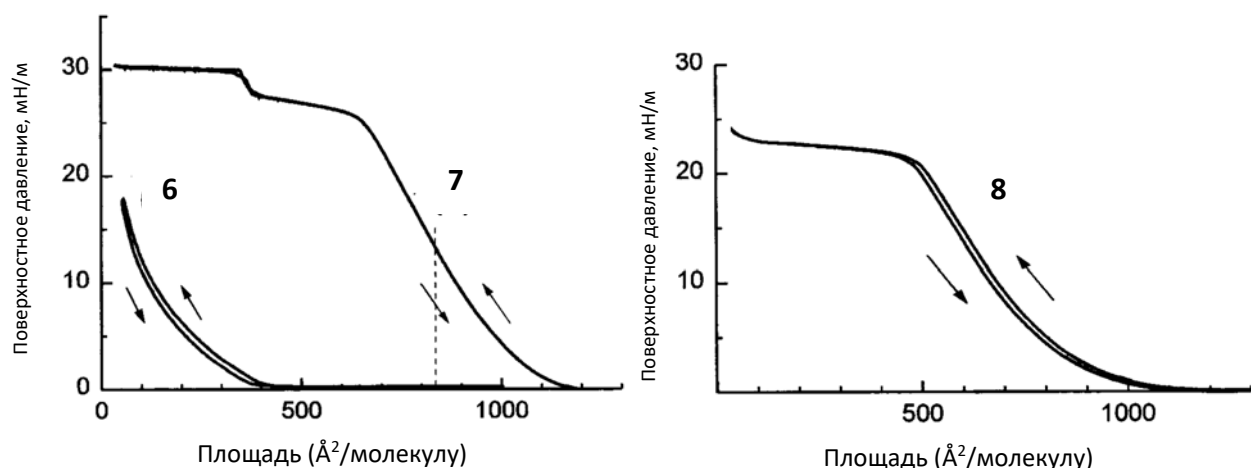


Рисунок 18 – Химическое строение и изотермы Ленгмюра карбосилан-силоксановых дендримеров с триметилсилильными (6) и гидроксиэтильными (7) группами; карбосиланового полимера (8). [124]

Следует отметить, что изотерма Ленгмюра полимера **8** совпадала с обычно наблюдаемой для изотропных жидкостей изотермой, тогда как изотерма дендримера **7** имела нехарактерный перегиб. С учетом полученных при помощи микроскопии Брюстера микроизображений (Рисунок 19) авторы сделали ряд предположений. При значениях площадей, приходящихся на одну молекулу, в интервале $1200 - 650 \text{ Å}^2/\text{мол.}$ наблюдалась логарифмическая зависимость поверхностного давления от концентрации: $\pi/kT \sim c^m$, где $m=15$, что в совокупности с достаточно большой по данным СЗМ толщиной монослоя ($1.4 \pm 0.1 \text{ нм}$) свидетельствовало о глобулярной форме молекул в составе монослоя и плотной упаковке концевых сегментов [129]. Далее в интервале площадей на молекулу $650 - 350 \text{ Å}^2/\text{мол.}$ поверхностное давление не зависело от степени сжатия монослоя, что соответствовало постепенному переходу из монослоя в бислой (фазовому переходу первого рода), хорошо видимому на микроизображениях Брюстера (Рисунок 19, точки b – e). При площадях на молекулу, меньших $350 \text{ Å}^2/\text{мол.}$, монослой вел себя как изотропная жидкость, сжатие которой не приводило к росту поверхностного давления, по-видимому, за счет ухода части молекул дендримера с поверхности воды в верхние слои и постепенного формирования блочной пленки, что также явно отражалось на микроизображениях Брюстера (Рисунок 19, точки g, h).

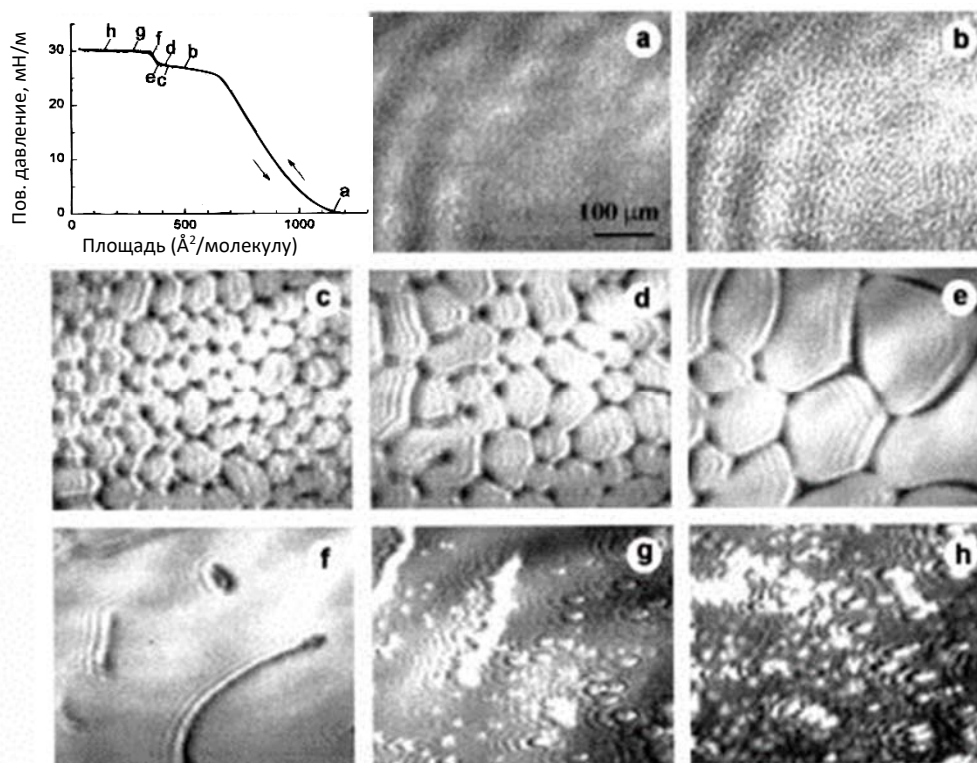


Рисунок 19 – Микроизображения слоев Ленгмюра дендримера **2**, полученные методом микроскопии Брюстера при различных поверхностных давлениях. Точки на изотерме Ленгмюра соответствуют нумерации микроизображений. Площадь каждого микроизображения 400x500 мкм² [124]

В последующих работах этой группы [126, 127] был описан способ синтеза гидрофильных карбосилановых дендримеров, позволяющий регулировать соотношение гидрофильной и гидрофобной частей дендритной молекулы в широких пределах. Способ основывался на сочетании карбосилановых дендримеров различного строения – гомологических рядов, различающихся функциональностью как разветвляющего центра, так и самих ветвей, и гидрофилизующих фрагментов — замещенных гидридсиланов, содержащих одну либо три защищенные триметилсилильной группой гидроксильные группы (Рисунок 20). Снятие триметилсилильной защиты приводило к получению дифильных систем типа «гидрофобное ядро – гидрофильная оболочка» различной плотности, хотя даже самая плотная оболочка не обеспечивала полной инкапсуляции гидрофобного ядра.

Было обнаружено, что дендримеры с триметилсилильными группами образуют устойчивые аморфные Ленгмюровские слои на поверхности воды, что подтверждалось соответствующими изотермами Ленгмюра с отсутствующим гистерезисом в цикле компрессии-декомпрессии слоя. При этом многократное повторение таких циклов приводило к постепенному смещению изотермы в сторону больших значений площадей на молекулу до достижения равновесного значения, которое практически полностью соответствовало

изотерме Ленгмюра, наблюдаемой для аналогичного по строению дендримера, содержащего концевые гидроксильные группы, что, очевидно, свидетельствовало о прохождении гидролиза триметилсилильных групп на поверхности воды (Рисунок 21а).

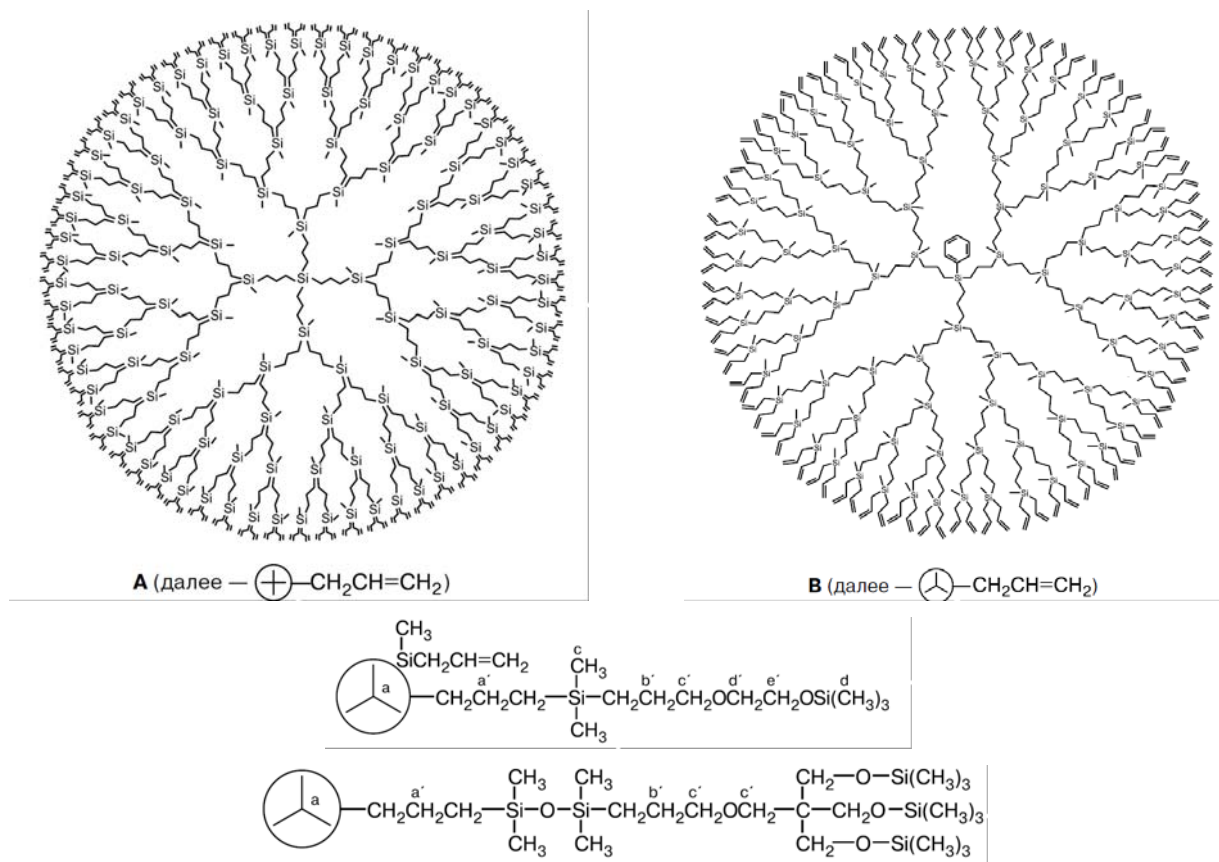


Рисунок 20 – Химическая структура карбосилановых дендримеров различной плотности с концевыми триметилсилильными группами [127].

Следует отметить, что гидролиз в монослое легко проходил при комнатной температуре в течение короткого времени (30-90 минут), тогда как аналогичную реакцию в растворе не удавалось осуществить даже при повышенной температуре в присутствии катализатора. Детальное исследование протекающих процессов гидролиза показало, что скорость реакции и глубина ее протекания практически не зависели от номера генерации дендримера, однако сильно зависели от плотности внешней оболочки и функциональности разветвляющего центра: для более плотных молекул гидролиз проходил медленнее и не достигал 100%. Авторы предложили объяснение, согласно которому менее плотные молекулы способны деформироваться таким способом, чтобы каждый концевой триметилсилильный фрагмент мог контактировать с водой и, благодаря этому, участвовать в реакции гидролиза, тогда как более плотные молекулы контактируют с водой только частью триметилсилильных групп (Рисунок 21б), которые, гидролизуясь, «фиксируют» молекулу на поверхности воды, не давая ей поворачиваться, за счет более сильного взаимодействия с водой образовавшихся гидроксильных групп, играющих роль своеобразного «якоря».

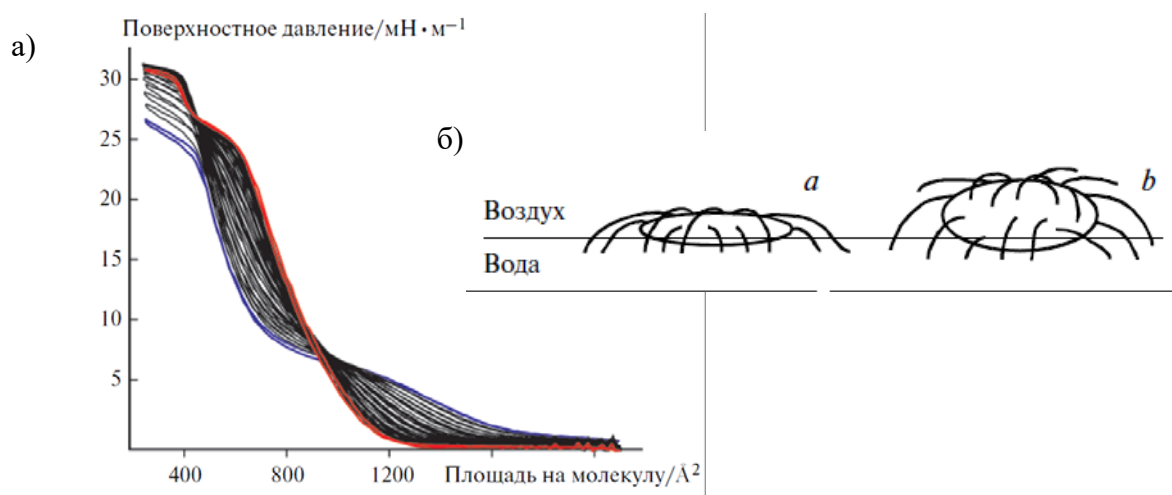


Рисунок 21 – Изотермы Ленгмюра карбосиланового дендримера третьей генерации с 32-мя концевыми триметилсилильными группами (синий – исходная изотерма, красный – равновесная изотерма, черный – изменения изотермы в процессе гидролиза) (а); схематическое изображение поведения менее (слева) и более (справа) плотной молекулы дендримера на поверхности воды (б). [127]

В дальнейшем был предпринят синтез карбосилановых дендримеров третьей и шестой генераций с концевыми этиленоксидными группами (Рисунок 22 а,б) [128] в предположении, что более сильное взаимодействие этиленоксидных фрагментов позволит регулировать специфические межмолекулярные взаимодействия простым путем увеличения числа этиленоксидных звеньев. Было обнаружено, что увеличение номера генерации, обуславливающее рост плотности поверхностного слоя, а также увеличение числа этиленоксидных звеньев, обуславливающее рост толщины гидрофильной оболочки, приводят к возрастанию стабильности монослоев Ленгмюра (росту давления коллапса).

Анализ изотерм Ленгмюра (Рисунок 22в-е) и данных микроскопии Брюстера показал, что для дендримеров шестой генерации характерен гистерезис в цикле компрессии-декомпрессии монослоя, что, по мнению авторов, свидетельствует о появлении сетки физических межмолекулярных зацеплений, ненаблюдаемых для дендримеров третьей генерации. Следует отметить, что наблюдаемый гистерезис был неярко выражен, и изотерма декомпрессии достаточно быстро начинала совпадать с изотермой компрессии, что свидетельствовало о разрушении сетки зацеплений. В то же время в случае карбосилановых дендримеров высоких генераций с концевыми фторсодержащими группами [130], гистерезис был выражен значительно сильнее, агрегаты сохранялись в т.ч. при длительной выдержке пленки в разжатом состоянии, по-видимому, за счет того, что гидрофобные фторированные группы не сольватировались водой, что позволяло сохранить образовавшуюся при первом сжатии сетку зацеплений. Оценка изменения поверхностной энтропии при сжатии монослоя

позволила понять, что при коллапсе монослоя в случае дендримеров шестой генерации наблюдается формирование упорядоченных полислоев, по-видимому, связанное с увеличением жесткости ядра дендримеров высоких генераций. В то же время для дендримеров третьей генерации при коллапсе характерен переход в неупорядоченную трехмерную фазу. Сравнение изменения поверхностного потенциала исследованных дендримеров при изменении структуры молекулы показало, что электрический потенциал монослоя определяется полярностью внешних фрагментов молекулы в большей степени, чем номером генерации.

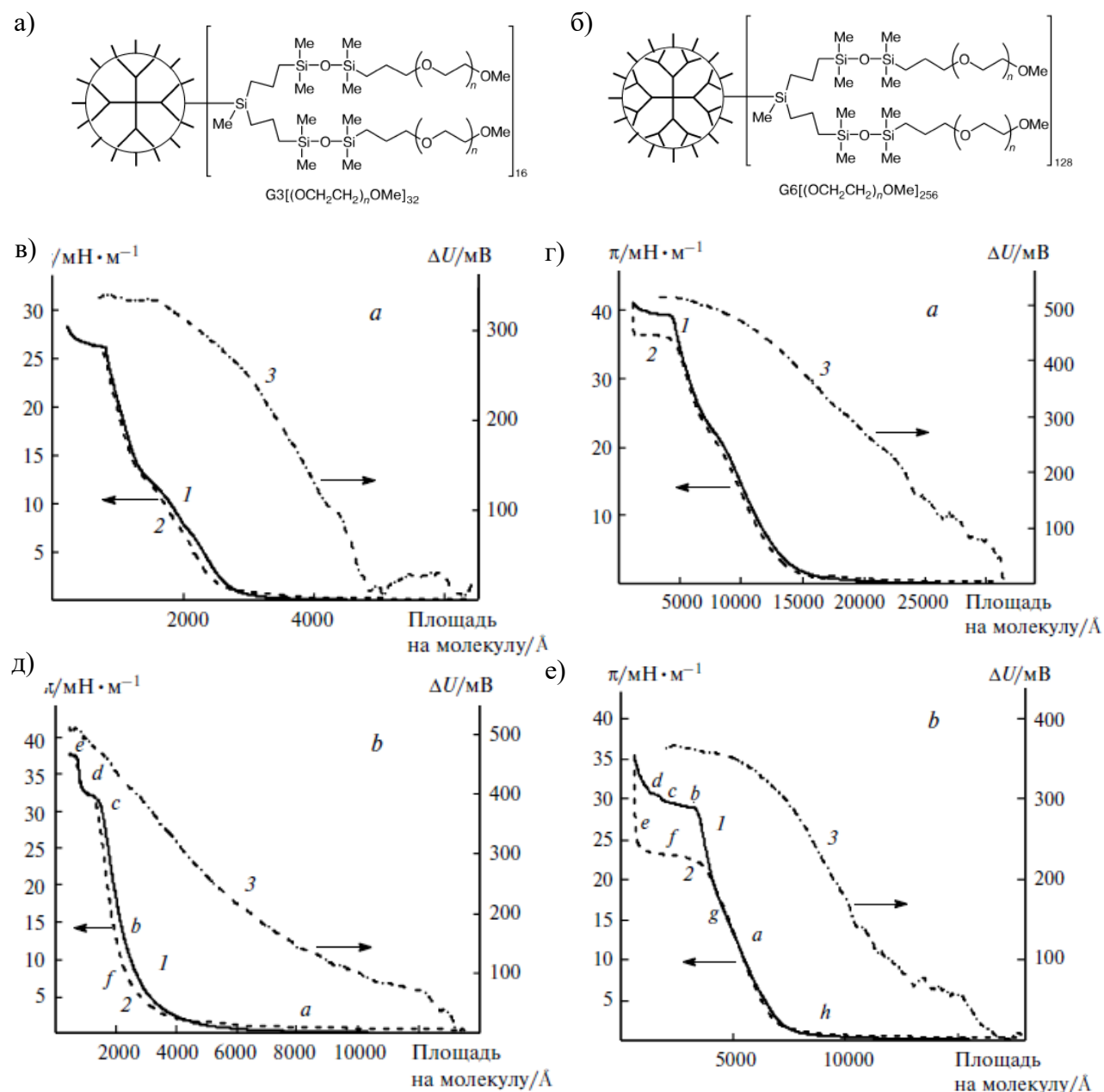


Рисунок 22 – Изотермы Ленгмюра в цикле компрессии (1) - декомпрессии (2) и поверхностного потенциала (3) карбосилановых дендримеров третьей (а, в, д) и шестой (б, г, е) генераций с различной длиной этиленоксидных фрагментов: $n=1$ (в, е) и $n=3$ (г, д). [128]

В работе [131] путем анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана с использованием полилитиевого инициатора на основе карбосилоанового дендримера шестой генерации был предпринят синтез серии звездообразных полидиметилсилоксан-содержащих макромолекул, содержащих в своем составе 128 лучей (Рисунок 23а). Молекулярные массы полученной серии макромолекул по данным ЯМР-спектроскопии варьировались от 0.4 до $1.0 \cdot 10^6$, что соответствовало длине лучей от 30 до 90 звеньев. В целом, измерения молекулярных масс и характеристической вязкости позволили охарактеризовать синтезированные молекулы как плотные глобулы. На границе раздела фаз «вода—воздух» многолучевые звезды вели себя подобно линейному ПДМС: форма изотерм Ленгмюра хорошо совпадала с формой изотерм для линейного ПДМС (Рисунок 23б). Даже для самых коротких лучей (**M1**) на изотерме наблюдался второй скачок, что свидетельствовало о хорошем контакте силоксановых фрагментов в составе луча с поверхностью воды и независимости его поведения от центрального дендритного ядра. Расчет площадей поперечного сечения макромолекул на поверхности воды, а также площадей, приходящихся на одно силоксановое звено (оказались близки к площадям, приходящимся на одно звено в линейном ПДМС), позволил авторам сделать вывод о достаточно высокой деформируемости дендритного ядра звезды в результате взаимодействия ПДМС-лучей с поверхностью воды.

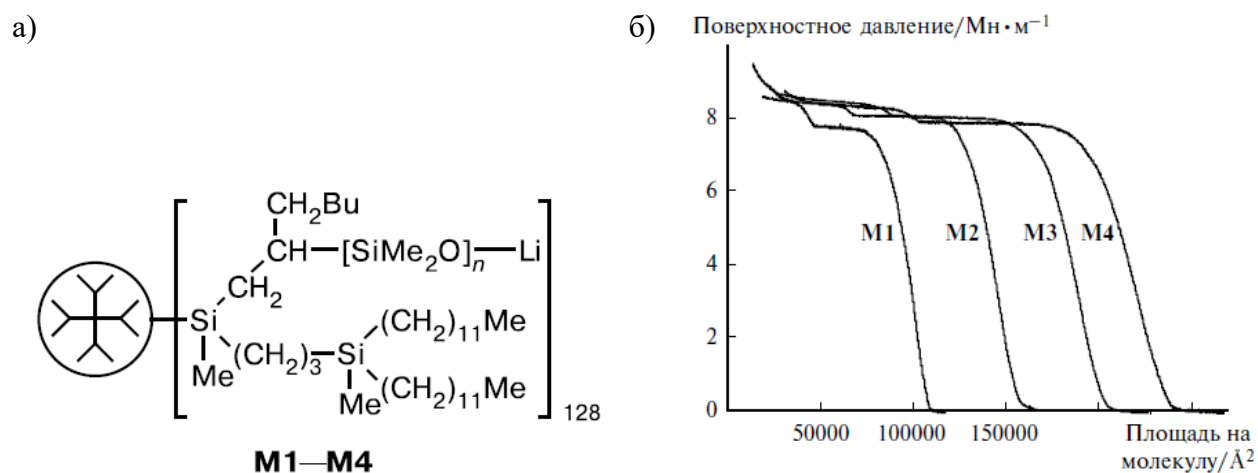


Рисунок 23 – Химическая структура (а) и изотермы Ленгмюра (б) звездообразных полидиметилсилоксан-содержащих макромолекул. [131]

В работе [132] В.П. Шибаева с соавт. был проведен синтез карбосилоановых дендримеров первой и третьей генераций с амфифильными концевыми группами, содержащими в своем составе гидрофильные олигооксиэтильные и гидрофобные мезогенные (фенилбензоатные) фрагменты (Рисунок 24а). Различие заключалось в местоположении гидрофильных групп: в одной серии олигооксиэтильные фрагменты играли роль спейсера, соединяющего фенилбензоатный фрагмент с дендритным ядром, в другой серии олигооксиэтильные

фрагменты являлись концевыми модифицирующими группами жидкокристаллических (ЖК) дендримеров с фенилбензоатными группами, описанных ранее [133]. Синтезированные дендримеры ЖК поведения не показали, а температура плавления кристаллической фазы для них оказалась на 10-20°C ниже, чем у соответствующих фенилбензоатных ЖК дендримеров. Обе серии образовывали устойчивые Ленгмюровские слои на поверхности воды, однако молекулярная упаковка внутри слоя значительно различалась. В случае концевых олигооксиэтильных фрагментов молекула дендримера ориентировалась на воде таким образом, чтобы гидрофильные фрагменты были погружены в воду, а гидрофобные находились на ее поверхности (Рисунок 24б). Сформировавшаяся структура сохранялась при ЛБ переносе монослоев на твердый субстрат, что позволило провести рентгеноструктурные исследования полислойных ЛБ пленок и по значениям межплоскостных расстояний косвенно подтвердить предложенную модель упаковки. В случае олигооксиэтильных фрагментов, играющих роль спейсера, упаковка молекул в монослой, по мнению авторов, оказалась более сложной: спейсеры находились в воде, тогда как дендритное ядро и фенилбензоатные группы оставались на поверхности (Рисунок 24в). К сожалению, в указанной работе не были описаны дендримеры высоких генераций, что не позволило проследить влияние номера генерации на структуру Ленгмюровских и ЛБ слоев.

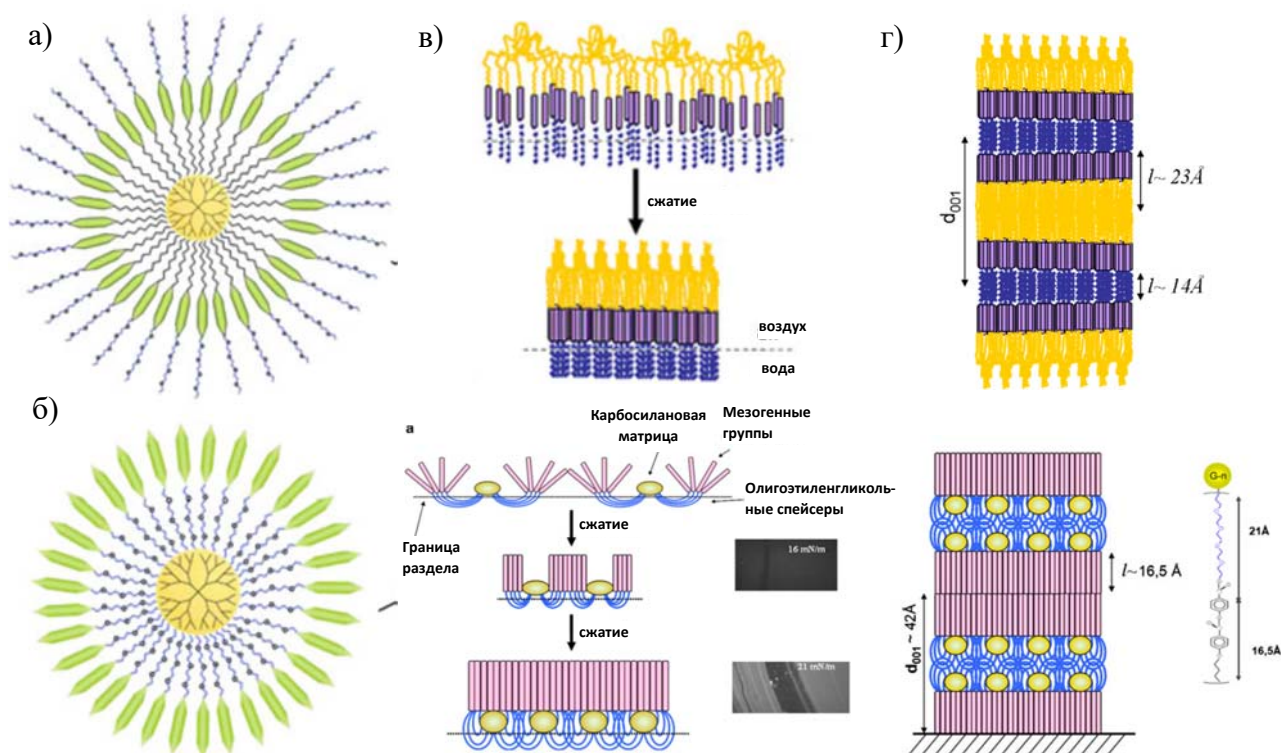


Рисунок 24 – Схематическое строение амфифильных карбоксилановых дендримеров с внешним (а) и внутренним (б) гидрофильным слоем; их молекулярная упаковка в Ленгмюровских монослоях (в) и Ленгмюра-Блоджетт полислоях (г). [132]

Дополнительную информацию, касающуюся вышеупомянутых систем, удалось найти в диссертационной работе Лещинера [134], где были описаны не только дендримеры пятой генерации с внутренним и внешним гидрофильным слоем, но также со-дендримеры со статистическим распределением олигооксиэтильных и мезогенных концевых групп. Было обнаружено, что переход к дендримерам пятой генерации вне зависимости от расположения гидрофильного слоя не приводил к изменению упаковки в Ленгмюровских слоях, в т.ч. неизменным оставалось межплоскостное расстояние, рассчитанное для ЛБ полислюев. Данный факт довольно удивителен и, к сожалению, не получил объяснения в рамках диссертации. Что касается амфифильных со-дендримеров, то они демонстрировали уменьшенный в 2-3 раза интервал существования ЖК фазы (по сравнению с карбосилановыми ЖК дендримерами без олигооксиэтильных групп) и образовывали устойчивые монослои на поверхности воды, однако исходя из данных по площадям, приходящимся в монослой на одну молекулу (значительно превышали расчетные), и данным рентгеновского рассеяния с поверхности ЛБ полислюев (наблюдались уширенные рефлексy) максимально плотная упаковка в монослой не была достигнута.

Достаточно большой цикл работ, посвященный исследованию ленгмюровских и ЛБ пленок функционализированных различными концевыми группами карбосилановых дендримеров, был опубликован корейскими учеными С. Kim и Y.-S. Kwon с соавт. [135-139]. Основная мотивация указанного цикла работ связана с тем, что дендримеры обладают регулярной топологией, позволяющей, в отличие от полимеров, контролировать их молекулярное строение, в т.ч. количество концевых групп, тем самым обеспечивая возможность создания высокоорганизованных молекулярных структур, интересных с точки зрения практического применения в электронных и оптоэлектронных устройствах.

Так, в работах [135, 140-144] описаны Ленгмюровские и ЛБ монослои карбосилан-силоксанового дендримера четвертой генерации с азобензольными концевыми группами, а также их оптические и электрические свойства. Использование азобензольных групп, способных обратимо изомеризоваться при 254 и 365 нм позволило изучить влияние E-Z изомеризации на процессы формирования Ленгмюровских монослоев. Изученный дендример формировал на поверхности воды стабильный аморфный монослой (Рисунок 25а), который, однако, в течение нескольких циклов сжатия приобретал большую упорядоченность, что отражалось в виде роста максимального достигаемого поверхностного давления и увеличения угла наклона изотермы. При облучении Ленгмюровского монослоя, сжатого до 20 мН/м, УФ-светом с длиной волны 365 нм наблюдалось резкое увеличение поверхностного давления (Рисунок 25б), связанное, по мнению авторов, с фотоизомеризацией азо-групп из транс- в цис-конформацию и сопровождающееся ростом дипольного момента, вызывающего существенное

увеличение взаимодействия молекул дендримера между собой и соответствующего этому упрочнения пленки.

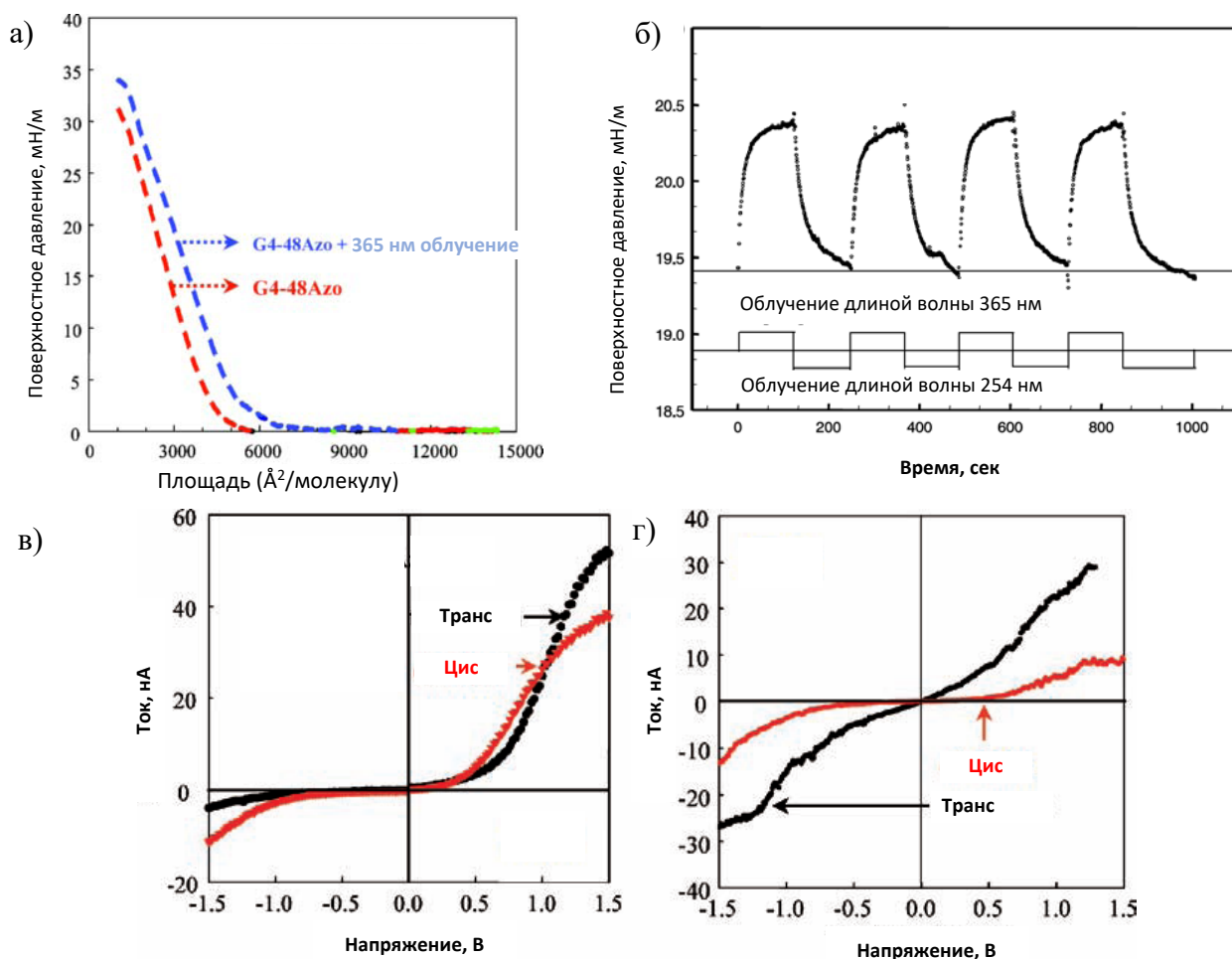


Рисунок 25 – Изотерма Ленгмюра дендримера четвертой генерации, содержащего 48 концевых азобензольных групп **G4-48 Azo** до и после облучения УФ-светом (а), оптический отклик дендримера, измеренный на границе раздела фаз при облучении с интервалом 2 минуты и поверхностном давлении 20мН/м (б) [143]; вольтамперные характеристики ЛБ слоя в МДМ-диоде (в) и измеренные методом СТМ (г) [144].

При последующем облучении УФ-светом с длиной волны 254 нм поверхностное давление уменьшалось до первоначальных значений за счет обратного цис-транс перехода. Описанный процесс фотопереключения был воспроизведен многократно без какой-либо деградации, что с точки зрения авторов позволяет использовать такой дендример в качестве высокоэффективного фоточувствительного элемента молекулярной машины. Следует, однако, отметить, что для ЛБ монослоев интенсивность наблюдаемого фотопереключения быстро уменьшалась и практически полностью исчезала как после 4 циклов последовательного облучения УФ-светом, так и после 7 циклов нагрева до 70°C, что в действительности сильно ограничивает перспективы практического применения таких

устройств. Измерения вольтамперных характеристик ЛБ слоев в МДМ-диоде (MIM-structure) показали схожесть цис- и транс-изомеров дендримера (Рисунок 25в), что авторы объяснили обратным цис-транс переходом за счет тепла, выделяющегося с верхнего электрода, при этом ЛБ слои демонстрировали выпрямляющее поведение, причем для транс-формы эффект был выражен сильнее. Электрические характеристики, измеренные методом сканирующей туннельной микроскопии, выявили различия цис- и транс-изомеров (Рисунок 25г): рассчитанные значения удельного сопротивления составили 8.655×10^8 и $6.604 \times 10^7 \text{ } \Omega/\square$, соответственно.

В работах [136, 137] описаны ЛБ пленки дендримера четвертой генерации, содержащего 48 концевых пиридинальдоксимовых групп (Рисунок 26а), которые сами по себе являются сопряженными π -системами с электроно-донорными свойствами, а также способны к комплексообразованию с ионами металлов. На рисунке 26б представлены изотермы Ленгмюра для указанного дендримера, а также для его смеси с ионами Pt^{4+} . Видно, что как чистый дендример, так и его платиновый комплекс образуют устойчивые Ленгмюровские монослои, но в присутствии ионов платины рост поверхностного давления начинается при значительно больших площадях на молекулу, что авторы связывают с формированием двумерной сетки, с атомом платины в качестве сшивающего агента, взаимодействующего с атомами азота из разных молекул дендримера. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) около 10% доступных атомов азота оказались связаны ионами платины.

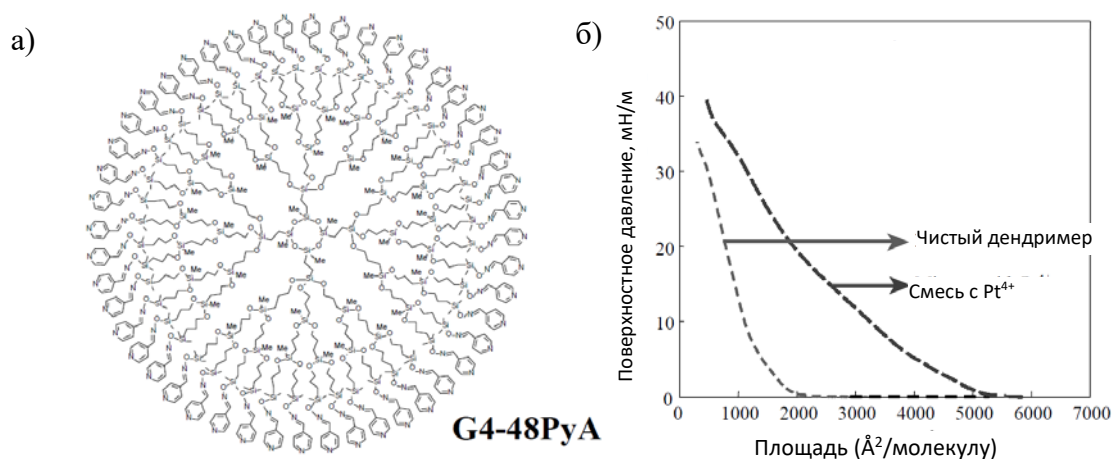


Рисунок 26 – Химическая структура карбосиланового дендримера четвертой генерации, содержащего 48 концевых пиридинальдоксимовых групп **G4-48PyA** (а); изотермы Ленгмюра чистого дендримера **G4-48PyA** и его смеси с ионами платины Pt^{4+} (б). [136]

Исследование электрических свойств ЛБ монослоев показало, что положительное напряжение, приложенное к ЛБ пленке, вызывает протекание в ней тока; при этом измеренные

значения тока для монослоя на основе смеси с Pt^{4+} были приблизительно в 2 раза выше, чем для чистого дендримера. В тоже время для отрицательных приложенных напряжений эффект был выражен очень слабо, а зависимости от наличия ионов платины не наблюдалось. Таким образом, было показано, что изготовленные ЛБ монослои обладают выраженным выпрямляющим эффектом, который потенциально может быть использован в электротехнике.

В работе [138] были исследованы ЛБ монослои дендримера четвертой генерации с дендритной матрицей, аналогичной описанной в работе [137], которая была функционализирована концевыми пиридилпропоксильными группами, также способными образовывать комплексы с ионами металлов в качестве которых были использованы ионы Pt^{4+} и Fe^{2+} . Авторы показали, что как исходный дендример, так и его комплексы образуют устойчивые Ленгмюровские пленки на поверхности воды, однако при добавлении ионов металлов происходит смещение изотерм в левую сторону, а также увеличение угла их наклона (Рисунок 27а). Эти данные противоречат данным, опубликованным в работе [137], но авторы не приводят никакого объяснения, а данные РФЭС не позволяют оценить количество ионов металла, связанных с молекулой дендримера из-за низкой интенсивности соответствующих им пиков. Следует отметить, что ионы металла добавляли двумя путями: непосредственно в раствор исходного дендримера и в виде раствора в субфазу (воду). Наибольшее смещение изотерм наблюдалось для слоев на поверхности воды с добавленной Pt^{4+} , что, скорее всего, свидетельствует о лучшем комплексообразовании при его прохождении непосредственно в монослой по сравнению с исходным раствором и объясняется лучшей доступностью дендритных молекул для ионов металла. Измеренная электрическая проводимость ЛБ монослоев дендримера сильно зависела от наличия иона металла и увеличивалась на три порядка при переходе от чистого дендримера к дендримеру на поверхности воды с добавлением ионов Pt^{4+} (Рисунок 27б). При добавлении ионов железа наблюдались аналогичные зависимости, однако выраженные более слабо. Авторы полагают, что описанный подход к модификации дендримеров ионами металлов позволит применять такие материалы в наноразмерных электронных устройствах.

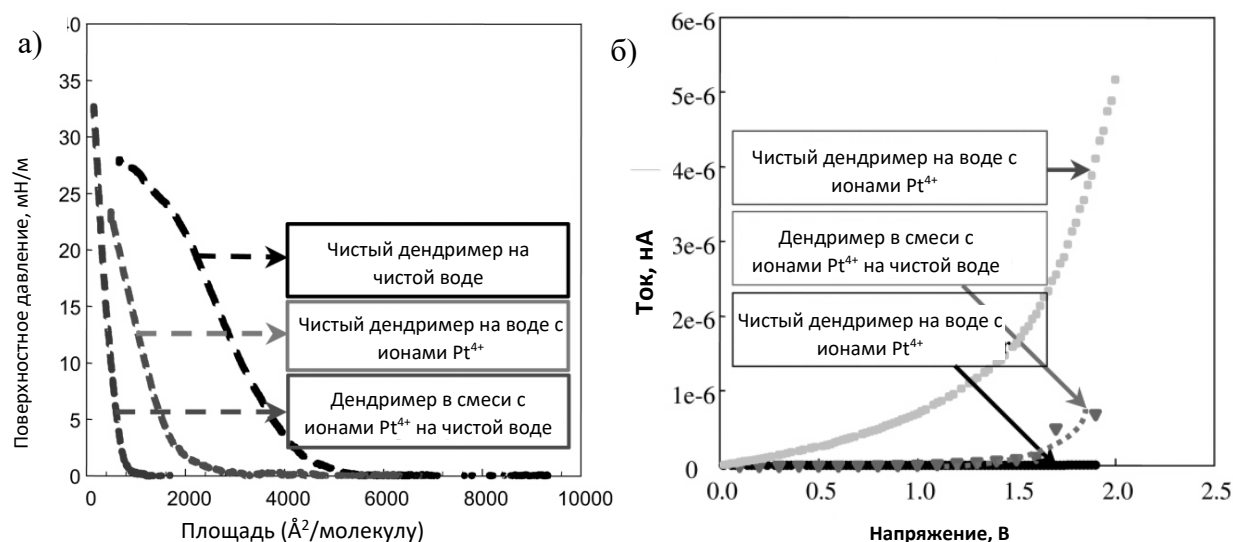


Рисунок 27 – Изотерма Ленгмюра (а) и вольт-амперные характеристики ЛБ монослоя (б) карбосиланового дендримера четвертой генерации, содержащего 48 концевых пиридилпропоксильных групп **G4-48PyP** в чистом виде, в смеси с ионами платины Pt^{4+} и на поверхности воды с добавлением ионов Pt^4 . [138]

В 2009 году эта же группа авторов опубликовала исследование Ленгмюровских и ЛБ пленок гибридного силсесквиоксанового материала сетчатого строения, в котором силоксановые мономерные звенья чередовались с фенилсодержащим карбосилановым дендримером (Рисунок 28а) [139]. Выбор материала был обоснован тем, что его сетчатое строение позволит легко формировать однородные монослои, которые будут содержать определенное количество пор для упорядоченного размещения в них ионов металла. Синтезированный силсесквиоксан действительно формировал на поверхности воды Ленгмюровский слой, устойчивый в течение нескольких циклов сжатия-растяжения. Исследование ЛБ монослоя, перенесенного на высокоориентированный пиролитический графит, методом сканирующей зондовой микроскопии сверхвысокого разрешения позволило показать, что силсесквиоксан формирует однородные монослои толщиной порядка одного нанометра с регулярным расположением внутри слоя пор, имеющих диаметр порядка 3 Å (Рисунок 28б). Исследования электрических свойств ЛБ монослоя (Рисунок 28в) показали, что в отсутствие ионов металла и низких подаваемых напряжений указанный силсесквиоксан имеет свойства диэлектрика, что потенциально позволяет применять его в нано-устройствах. К сожалению, работы по внедрению в структуру сетки атомов металла с целью формирования на его основе проводящего монослоя не были опубликованы до настоящего времени.

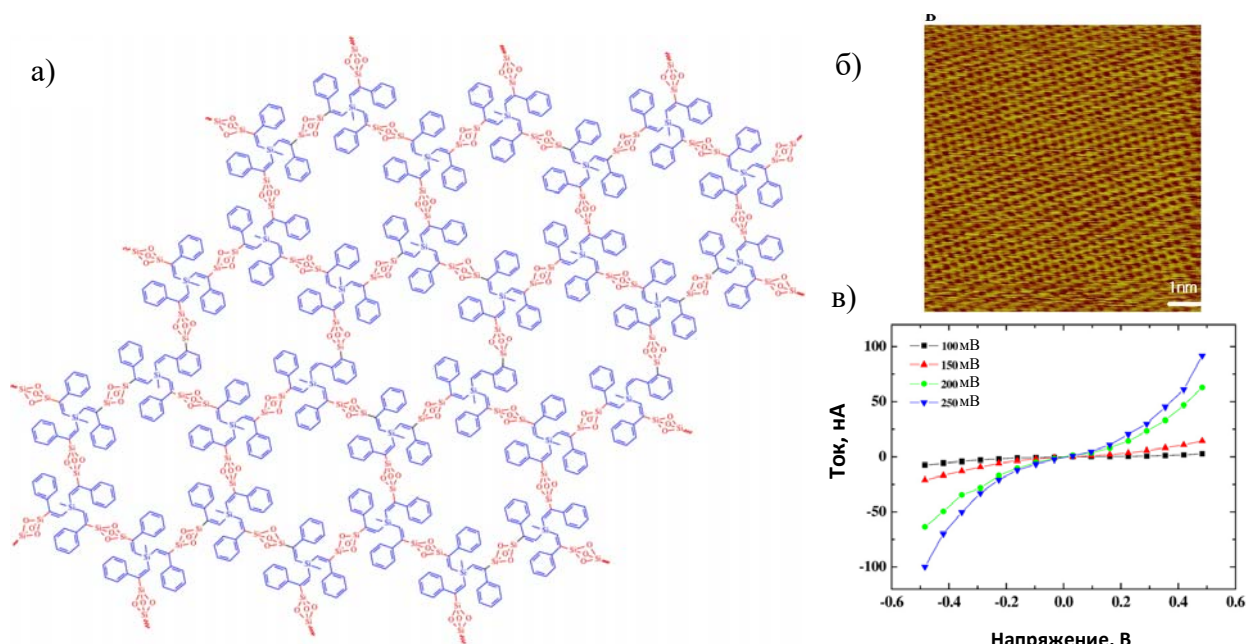


Рисунок 28 – Схематическое изображение гибридного силсесквиоксана (а), АСМ-изображение высокого разрешения (б) и вольт-амперные характеристики (в) ЛБ монослоя гибридного силсесквиоксана на высокоориентированном графите. [139]

Нельзя не упомянуть работу [145], в которой было исследовано влияние модификации фокальных групп битиофенсилановых монодендронов различных генераций на молекулярный порядок в Ленгмюровских моно- и полислойных пленках. Были исследованы как гидрофобные монодендроны, так и их производные с функциональной карбоксильной группой с нулевой по третью генерации (Рисунок 29а). Подобные системы обладают интересными фотолюминесцентными свойствами, потенциально имеющими широкий спектр практических применений в органических светоизлучающих диодах, фотодетекторах, спектросмещителях и т.д. [146-149]. Увеличение номера генерации в случае COOH -содержащих монодендронов приводило к значительному смещению гидрофильно-гидрофобного баланса, достаточному для формирования стабильных однородных слоев Ленгмюра на поверхности раздела фаз «воздух-вода», легко переносимых на твердую подложку (Рисунок 29б). Что касается площади, приходящейся на одну молекулу, то данные изотерм Ленгмюра свидетельствуют о закономерном ее возрастании от 0.6 до 1.3 nm^2 с ростом номера генерации водородно-связанных дендримеров M1 - M3- COOH . Анализ ЛБ слоев, перенесенных на кремниевые подложки при невысоких поверхностных давлениях в интервале 0.5 – 5 mN/m , при помощи метода АСМ позволил установить наличие на подложках монослоев с толщиной, увеличивающейся с ростом номера генерации (Рисунок 29в). Было, однако, обнаружено, что дальнейшее увеличение толщины пленок с десятков до сотен нанометров путем последовательного осаждения слоев методами ЛБ или вращающейся подложки

приводит к образованию на поверхности подложки глобулярных агрегатов, по-видимому, вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий.

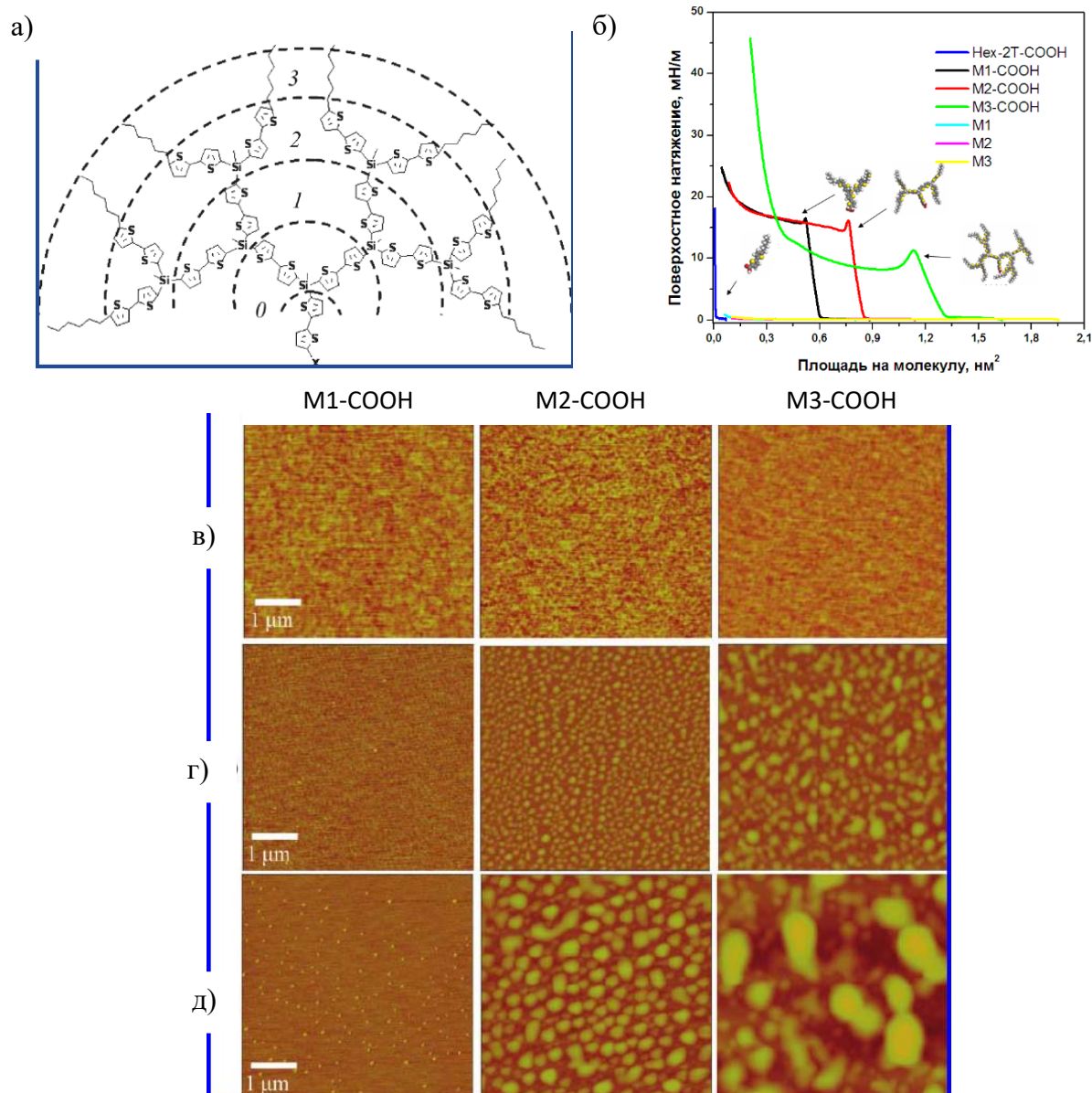


Рисунок 29 - Химическое строение гидрофобных ($x=0$) и гидрофильных ($X=\text{COOH}$) битиофенсилановых монодендронов (Mn-X) нулевой – третьей ($n = 0 \dots 3$) генераций (а); изотермы Ленгмюра для $\text{M0} - \text{M3-COOH}$ и M1-M3 и компьютерные модели молекул битиофенсилановых монодендронов (б), АСМ микроизображения ЛБ пленок, состоящих из 1 (в), 5 (г), и 11 (д) слоев битиофенсилановых монодендронов с первой по третью генерации, перенесенных на субстрат при поверхностном давлении 5 мН/м. [145]

В целом, наблюдалась хорошая корреляция между экспериментальными данными об увеличении площади, приходящейся на одну молекулу, с ростом номера генерации монодендронов и теоретическими расчетами, сделанными для молекулярных моделей таких

монодендронов. Следует отметить, что по результатам компьютерного моделирования в принятом условии вертикальной ориентации битиофенсилановых ветвей были получены несколько большие значения площади: от 0,7 до 2,3 нм², что должно свидетельствовать о достаточно плотной упаковке молекул в сжатом монослое с взаимным перекрыванием ветвей. Фотооптические исследования ЛБ монослоев подтвердили это предположение: наблюдаемый умеренный сдвиг максимума люминесценции в красную область подтвердил плотную упаковку тиофенсодержащих ветвей монодендронов и частичную внутримолекулярную кристаллизацию, приводящую к тушению фотолюминесценции.

В работах [150, 151] группа биохимиков из Польши и Словакии изучала возможность использования карбосилановых дендримеров в качестве переносчиков нуклеиновых кислот в клетку, исследуя взаимодействие катионных карбосилановых и карбосилоксановых дендримеров второй генерации (Рисунок 30а) с моно- и бислойными липидными мембранами, являющимися моделями клеточной стенки. Ленгмюровские слои монослойных и бислойных липосом формировали на поверхности буферного раствора с рН=7.4, после чего к субфазе добавляли раствор катионных дендримеров. Процесс взаимодействия с липидной мембраной контролировали при помощи двух типов флуоресцентных меток, прикрепленных к гидрофобной и полярной частям липосом, а также по увеличению поверхностного давления липидной мембраны. Было показано, что исследуемые дендримеры способны проникать внутрь липидных мембран либо формировать упорядоченные домены на поверхности липидного слоя, что выражалось в изменении проницаемости мембраны по данным стационарной флуоресцентной спектроскопии (изменению анизотропии флуоресценции, Рисунок 30б). Обнаружено, что как гидрофобная, так и гидрофильная часть мембраны становились более жесткими при взаимодействии с дендримерами, а при высоких концентрациях добавленного дендримера происходило частичное осаждение отрицательно заряженных липосом. Карбосилановый дендример сильнее взаимодействовал с гидрофильной частью бислоя, тогда как карбосилоксановый – с гидрофобной, причем взаимодействие с отрицательно заряженными липосомами было выражено сильнее, чем с нейтральными заряд (Рисунок 30в). Аналогичные результаты были получены и для липидных монослоев.

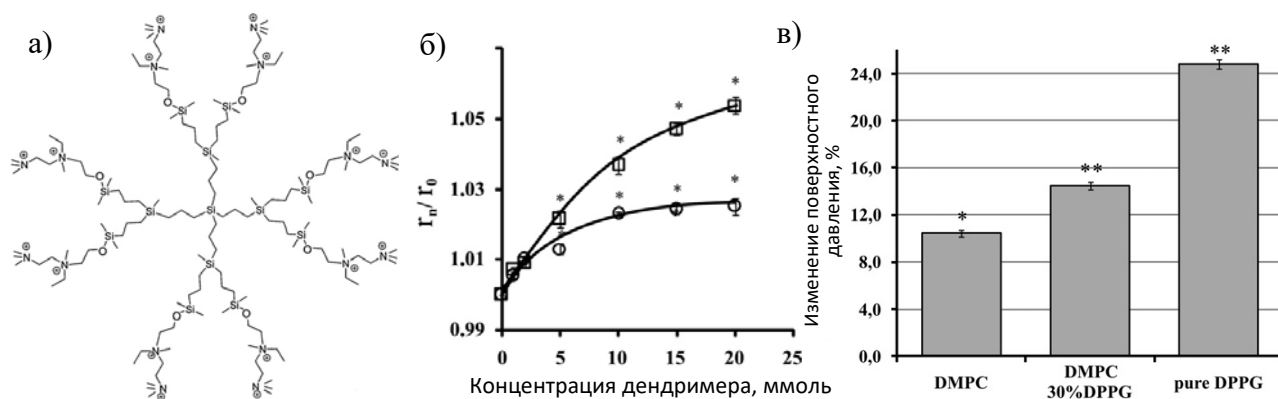


Рисунок 30 – Катионный карбосилоксановый дендример второй генерации (а), зависимость анизотропии флуоресценции липосом от концентрации дендримера (б), изменение поверхностного давления липидной мембраны при взаимодействии с дендримером (DMPC – незаряженный монослой, DPPG – заряженный монослой, DMPC+30% DPPG – заряженный бислой) (в). [151]

В 2015 г. этой же группой авторов была опубликована статья [152], посвященная влиянию поверхностного заряда модельных липидных мембран (ЛБ моно- и бислоев липосом) на их взаимодействие с комплексами (дендриплексами) катионных карбосилоксановых дендримеров и ВИЧ-пептида, являющегося антигеном вируса иммунодефицита человека. Было обнаружено, что все изученные дендриплексы вне зависимости от типа ВИЧ-пептида взаимодействуют с липидными мембранами, а наиболее выраженное взаимодействие наблюдается для отрицательно заряженных бислойных мембран. При взаимодействии с дендриплексами наблюдалось увеличение размера липосом с одновременным уменьшением их заряда. Полученные результаты позволили авторам сделать вывод, что карбосилоксановые дендримеры являются перспективными невирусными переносчиками ВИЧ-пептида в клетку и могут быть использованы для антиретровирусной терапии/экстренной вакцинации против вируса иммунодефицита человека.

1.2.2. Пленки карбосилоксановых дендримеров на твердых подложках.

Большая часть опубликованных исследований Ленгмюровских слоев карбосилоксановых дендримеров (см. п.1.2.1.) имеют фундаментальное значение, тогда как для поиска прикладных применений таких дендримеров изучают в основном их тонкие пленки на твердых подложках.

Так, в группе акад. Музафарова были проведены исследования процессов пленкообразования карбосилоксановых дендримеров второй генерации с концевыми триметилсилильными [153] и гидроксильными [154] группами (Рисунок 18, соединения 6 и 7)

на твердых подложках (гидрофильной слюде, пиролитическом графите и гидрофобном фторированном сополимере) при помощи метода атомно-силовой микроскопии. На примере дендримера с триметилсилильными группами было показано, что процесс формирования пленки начинается с единичных молекул, представляющих собой глобулярные частицы диаметром $\sim 2,5$ нм, которые коагулируют в кластеры, затем в жидкие капли и, наконец, формируют однородный слой на поверхности подложки. Использование АСМ в полуконтактном режиме (tapping mode) для жидких дендримеров стало возможным благодаря тому, что при частоте кантилевера около 360 кГц дендример переходил в вязкоупругое состояние. Обнаружено, что капли дендримера на пиролитическом графите склонны к медленному растеканию в полигональные бислойные ламели толщиной порядка 4,5 нм с довольно регулярной плотной упаковкой шаровидных молекул (Рисунок 32а). Для дендримеров с гидроксильными группами на поверхности слюды наблюдалось самопроизвольное растекание с формированием монослоя и полусферических капель поверх него (Рисунок 32б), тогда как поверхность фторированного полимера смачивалась дендримером только частично, с формированием отдельно лежащих капель неправильной формы (Рисунок 32в) и краевым углом, в 2 раза превышающим краевой угол на слюде (26 и 13°, соответственно). В работе был сделан вывод о том, что форма капель является индикатором неоднородности поверхности на макроуровне: на гладких поверхностях горизонтальное сечение капли имеет строго сферическую форму, тогда как на неоднородных подложках симметрия капли нарушается.

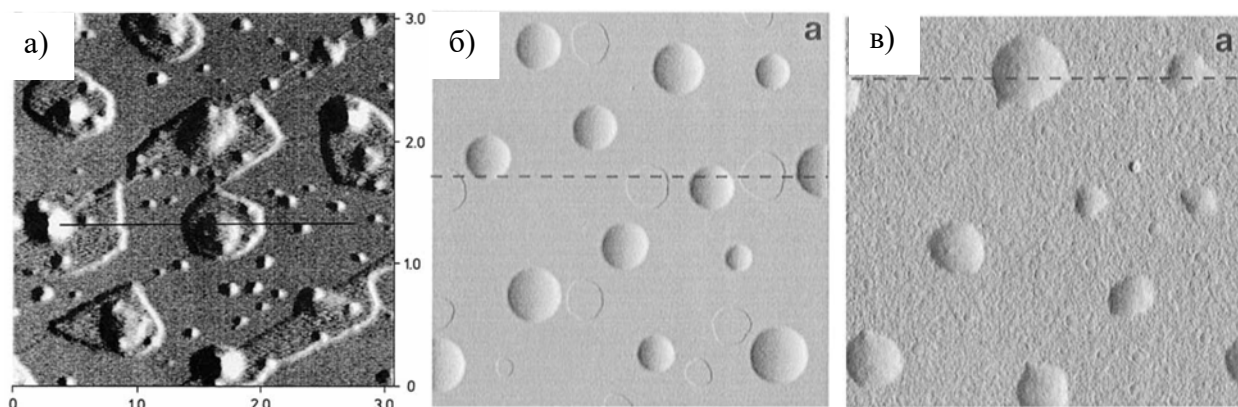


Рисунок 32 – АСМ-изображения пленок дендримеров второй генерации: с триметилсилильными группами после хранения при 23°C в течение 30 дней (а) [153]; с гидроксильными группами на поверхности слюды (б) и фторированного сополимера (в). [154]

Была также предпринята попытка оценить возможности использования тонких пленок карбосилановых дендримеров в качестве модификаторов поверхности и фрикционных материалов на примере слюды и дендримера четвертой генерации с концевыми

гидроксильными группами [155]. Модификацию слюды дендримером проводили из разбавленного раствора в толуоле, в результате чего на поверхности слюды формировался монослой дендримера. При взаимодействии двух модифицированных таким образом поверхностей они испытывают притяжение за счет Ван-дер-Ваальсовых сил дальнего порядка, а затем сильное ближнее адгезионное взаимодействие (полярного происхождения), возникающее при непосредственном контакте адсорбированных монослоев дендримера. В пределах условий эксперимента монослои дендримера оказались несжимаемыми в направлении нормали к подложке (Рисунок 33а). Зависимости трения от нагрузки, измеренные при различных скоростях сдвига, продемонстрировали выраженное скачкообразное скольжение (Рисунок 33б), в то время как величина предела текучести увеличивалась с увеличением времени контакта при нормальном давлении. Это позволило предположить, что во временных масштабах, сравнимых со временем эксперимента, происходит переориентация взаимодействующих слоев с оптимизацией межфазного сопротивления сдвигу.

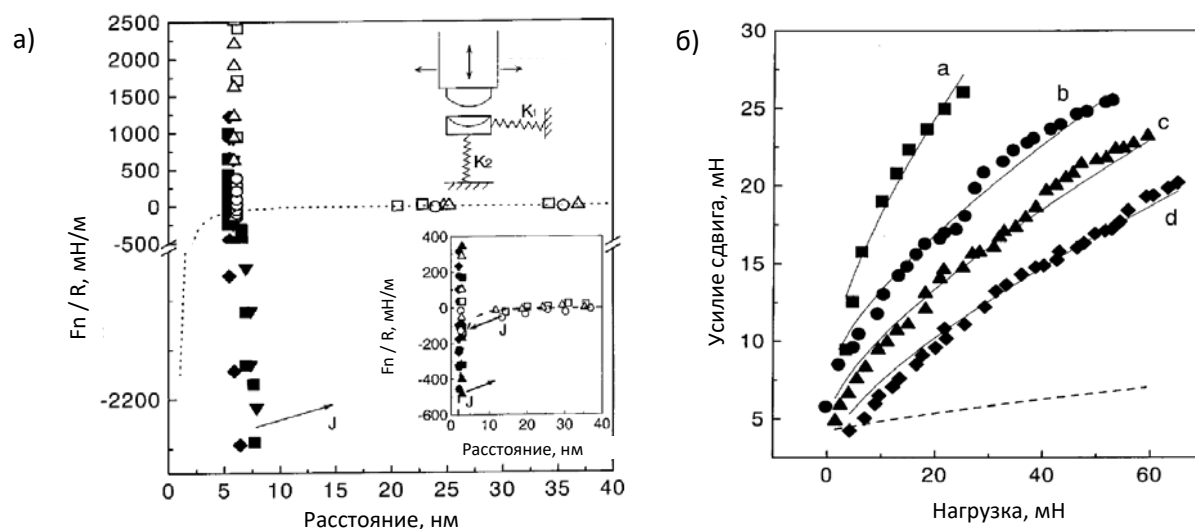


Рисунок 33 – Зависимость силы взаимодействия в направлении нормали к поверхности от расстояния между криволинейными поверхностями слюды с радиусом кривизны $R=1$ см, модифицированными карбосиловым дендримером из раствора 0,5 мг/мл. Светлые точки соответствуют сближению, черные – удалению поверхностей. На вставках приведены схема проведения эксперимента и полученная зависимость для немодифицированной слюды (а), зависимость усилия сдвига в режиме скольжения от нагрузки для поверхностей слюды, модифицированной монослоями дендримера при различных скоростях сдвига 50 (а), 125 (б), 250 (с) и 500 (д) нм/с, соответственно (б). [155]

В работах [156, 157] рассмотрены морфология и поверхностные свойства тонких пленок карбосиловых дендронов второй – четвертой генераций с концевыми триметилсилильными группами (Рисунок 34а). Мульти- и монослои, включая неполностью

заполненные, указанных дендронов формировали на поверхности слюды методом вращающейся подложки из растворов $10^{-8} - 10^{-3}$ М. Данные атомно-силовой микроскопии свидетельствуют о том, что дендрон второй генерации способен образовывать сверхгладкие монослои на поверхности слюды с шероховатостью, не превышающей 0.11 нм, на образце 5×5 мкм². Дендроны третьей и четвертой генерации также способны формировать монослои, хотя и с большим количеством агрегатов и кольцевых структур. Предложена модель взаимодействия дендронов с поверхностью слюды (рис 34в), согласно которой определяющее влияние оказывает полярность концевых групп. Триметилхлорсилильные группы гидролизуются на воздухе, образуя силанольные группы, которые, в свою очередь, взаимодействуют с гидрофильной поверхностью слюды, заставляя молекулу дендримера растекаться по поверхности. На этом же принципе основан механизм формирования монослоя и последующего формирования полислоев (Рисунок 34г), согласно которому существует равновесие между сферическими молекулами дендримера в исходном растворе и «растекшимися» молекулами, сорбированными на подложку. При испарении растворителя молекулы, не успевшие сорбироваться, остаются на подложке в сферическом состоянии. Итоговая шероховатость монослоя зависит от кинетики сорбции-десорбции дендронов из раствора на подложку. При формировании полислоев нижний монослой является гидрофобизирующим, его полярные группы обращены к подложке, а верх монослоя состоит из гидрофобных фрагментов, поэтому все вышележащие слои формируются сферическими нерастекающимися молекулами, в результате чего на нижнем слое образуются агрегаты и кольцевые структуры. Изготовленные моно- и полислойные пленки были детально исследованы при помощи метода измерений краевого угла, на основании полученных данных были рассчитаны смачиваемость слоев, коэффициенты поверхностного натяжения, работы адгезии при контакте с различными жидкостями, размеры пор и степень покрытия поверхности дендримерным слоем. Пленки всех дендронов показывали выраженный гистерезис $\sim 20^\circ$, вероятно, обусловленный химической неоднородностью строения дендронов на молекулярном уровне, а также шероховатостью поверхности. Поверхностное натяжение монослоя (γ_s) оказалось схожим для всех генераций дендронов и составило ~ 29 МДж/м², при этом его дисперсионная (неполярная) часть составила ~ 24 МДж/м, а полярная - 5 МДж/м². В то же время поверхностное натяжение полислойных пленок состояло только из дисперсионной составляющей, равной ~ 21 МДж/м², что свидетельствовало о сильном экранировании полярной подложки дендронными полислоями. Работы адгезии (W_{SL}) воды, глицерола, диметилформамида, йодистого метилена, сквалана и гексадекана к пленкам дендронов приведены на Рисунке 34б. Полислойные пленки показывали более низкую работу адгезии по сравнению с монослоями (разница ~ 3 МДж/м²), что соответствует уменьшению

Средний размер пор был оценен в 0,31-1,1 нм², а коэффициент покрытия поверхности монослоями ~77% для всех генераций дендронов.

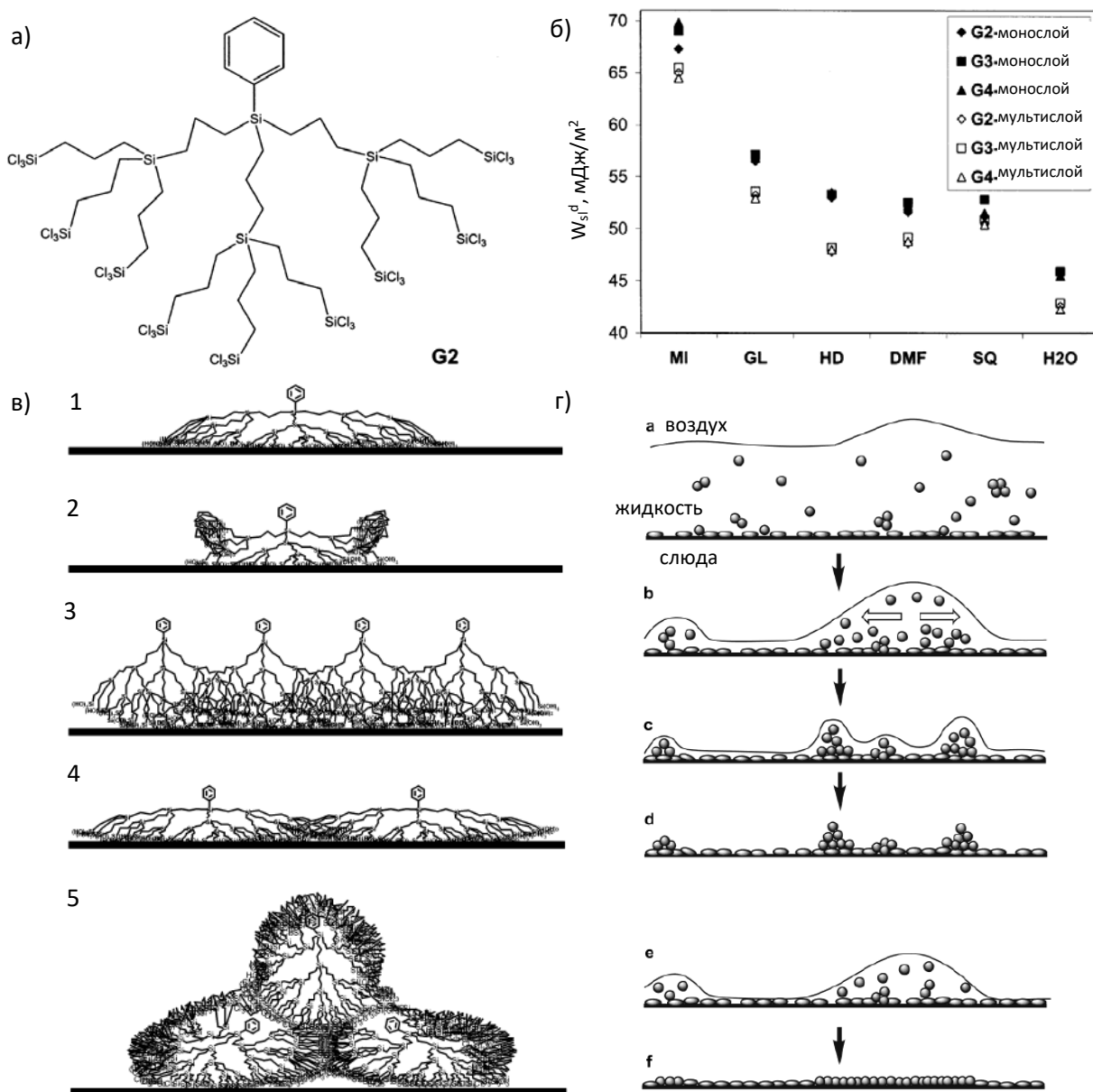


Рисунок 34 – Строение карбосиланового дендрона второй генерации с концевыми триметилсилильными группами (а); работа адгезии (W_{SL}) воды (H_2O), глицерола (GL), диметилформамида (DMF), йодистого метилена (MI), сквалана (SQ) и гексадекана (HD) к пленкам дендронов (б); вероятные варианты упаковки дендронов в пленках: изолированные молекулы с полностью (1) или частично (2) полярной периферией, монослой высокой (3) и низкой (4) плотности, полислои (5) (в); вероятный механизм формирования капель, дисков и колец (а-г) в процессе испарения растворителя при формировании тонкой пленки на твердой подложке (г). [157]

Тонкие пленки мезогенсодержащих карбосилановых дендримеров с первой по третью генерации с концевыми холестерилловыми группами (Рисунок 35а) были впервые исследованы в работе Frey со соавт. [158]. Пленки изготавливали на слюде методом полива из растворов с концентрациями $0.2 - 1.0 \times 10^{-4}$ вес.%. При высоких концентрациях растворов наблюдалось формирование плоских гомогенных пленок толщиной в 2-4 молекулы по данным АСМ, при низких концентрациях удавалось сформировать неполностью заполненный монослой с нерегулярной ячеистой структурой и большим количеством дырок. Авторы предполагают, что молекулярно-плоские тонкие пленки — это общая тенденция для дендритных молекул, обусловленная отсутствием топологических ограничений, таких как зацепления, а также внутри- и межмолекулярным взаимодействием мезогенных групп. Толщина монослоя хорошо коррелировала с диаметром дендримеров, рассчитанным по данным широкоугольного рентгеновского рассеяния в блоке.

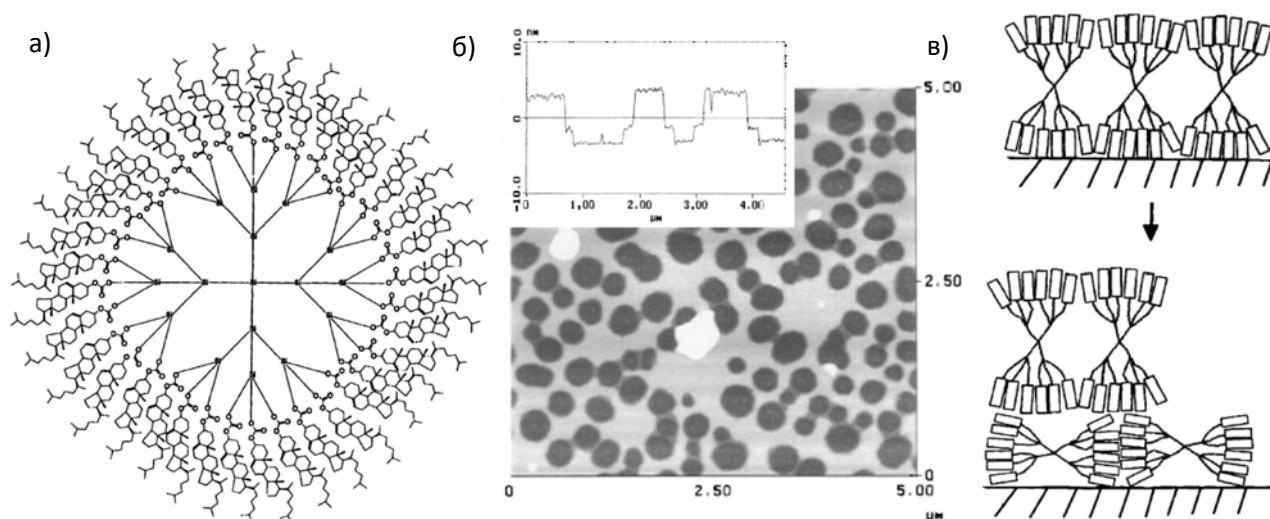


Рисунок 35 – Структурная формула карбосиланового дендримера второй генерации с концевыми холестерилловыми группами (а); АСМ-изображения топологии и профиля монослоя дендримера второй генерации, отожженного в течение 10 мин и 4 ч, соответственно, при 105°C (б); схема процесса переориентации молекул при отжиге монослоя (в). [158]

Отжиг пленок дендримеров первой и второй генераций в жидкокристаллической фазе приводил к переориентации молекул на поверхности, в ходе которой вначале (в течение 10 минут) происходила коалесценция дырок (Рисунок 35б, топология), а затем в течение нескольких часов молекулы уходили из монослоя, формируя бислой, при этом толщина нижнего слоя уменьшалась по сравнению с его первоначальной толщиной, тогда как толщина второго слоя оставалась неизменной (Рисунок 35б, профиль). Авторы объясняют наблюдаемое явление переориентацией молекул в слое, лежащем на слюде (Рисунок 35в), за счет взаимодействия сложноэфирных фрагментов мезогенных групп с полярной поверхностью

слюды. Следует отметить, что для дендримера третьей генерации, содержащего 108 концевых групп, плотно упакованных на периферии, при отжиге не наблюдалось ни переориентации молекул, ни собирания слоя в капли, что, по мнению авторов, может быть объяснено его низкой молекулярной подвижностью.

В группе проф. В.П. Шибаета при помощи метода атомно-силовой микроскопии была исследована структурная организация различных жидкокристаллических дендримеров в моно- и полислоях на твердых подложках [159, 160]. Были исследованы карбосилановые дендримеры третьей – пятой генераций с концевыми цианобифенильными (CN), фенилбензоатными (Anis) и этил-L-лактатными (BPL) мезогенными группами (Рисунок 36а), моно- и полислои которых были сформированы методом вращающейся подложки на слюде и кремнии. Впервые было достигнуто молекулярное разрешение, позволившее визуализировать индивидуальные молекулы ЖК-дендримеров в монослоях на кремнии (Рисунок 36б,в).

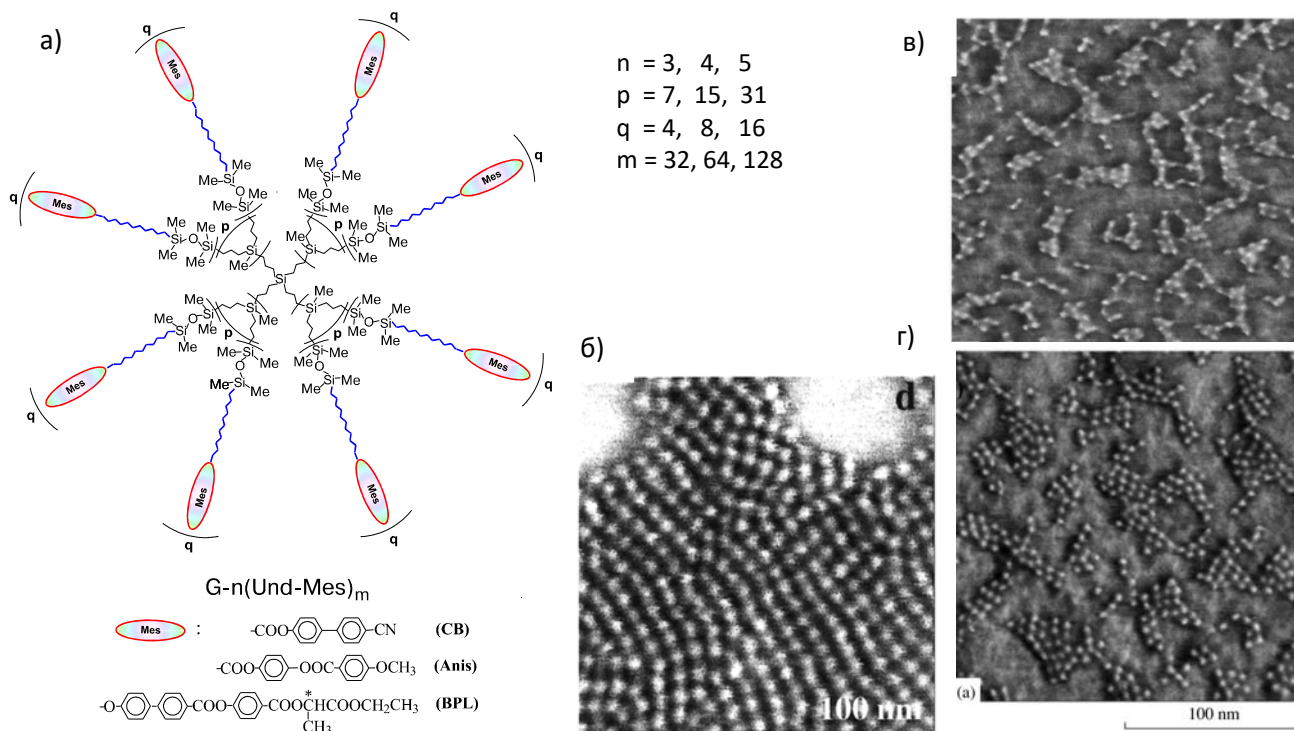


Рисунок 36 – Общая формула карбосилановых ЖК-дендримеров $G-n(\text{Und-Mes})_m$, где n – номер генерации дендримера, m – количество концевых мезогенных групп (Mes), указанных в скобках (а); изображения фазы образцов различных ЖК-дендримеров, снятые при одинаковых параметрах сканирования: $G-5(\text{Und CB})_{128}$ (б) [159] $G-5(\text{Und BPL})_{128}$ (в), $G-5(\text{Und Anis})_{128}$ (г) [160]

Показано, что молекулы таких дендримеров представляют собой монодисперсные частицы сферической формы с жестким карбосилановым дендритным ядром и мягкой оболочкой, состоящей из длинных алифатических спейсеров с мезогенными группами на конце. Обнаружено, что молекулярная упаковка ЖК-дендримеров в монослой зависела как от

типа подложки (наблюдались различные упаковки для слюды и кремния), так и от типа концевых мезогенных групп и номера генерации дендримеров. Хорошая визуализация отдельных молекул наблюдалась только для дендримеров пятой генерации, что свидетельствует о значительном увеличении «жесткости» (способности к деформации) карбосилановых ЖК-дендримеров при переходе от генерации 3 к генерации 5. Для дендримеров с концевыми цианобифенильными и фенилбензоатными группами наблюдалось образование компактных кластеров шириной 2-6 молекул с линейным упорядочением молекул внутри кластера (Рисунок 36б,г), тогда как для этил-L-лактатных групп ширина кластера была значительно меньше (1-2 молекулы), при увеличении тенденции к образованию колонок (Рисунок 36в). Наблюдение хорошо коррелировало с фазовым состоянием изученных дендримеров в блоке, где цианобифенильные и фенилбензоатные дендримеры при комнатной температуре образовывали смектическую (ламеллярную) мезофазу, а этил-L-лактатные дендримеры – ортогональную колончатую мезофазу.

В работе [161] было исследовано фотооптическое поведение карбосиланового ЖК дендримера первой генерации с азобензольными концевыми группами в тонких пленках, нанесенных методом вращающейся подложки, по сравнению с разбавленными растворами. Было обнаружено, что и в растворах, и в пленках под действием УФ-излучения наблюдается термически и фотохимически обратимая E/Z изомеризация азобензольных фрагментов. Облучение пленок линейно-поляризованным УФ-светом (365 нм) приводило к разрушению смектического порядка, характерного для данного дендримера, и образованию изотропного расплава, однако фотоориентация не наблюдалась. В то же время облучение линейно-поляризованным видимым светом (Ar⁺ лазер, 488 нм) вызывало также фотоориентацию азобензольных фрагментов, хотя фотоиндуцированная анизотропия оказалась достаточно мала. Авторы полагают, что такие системы потенциально перспективны для записи и хранения информации, в частности, для записи голографических данных.

В работах [162-164] описаны дизайн, синтез и свойства карбосилановых дендримеров нулевой, первой и третьей генераций с концевыми олиготиофенсодержащими группами (Рисунок 37а). Синтезированные дендримеры не только были способны формировать тонкие пленки с низкой шероховатостью на больших поверхностях (Рисунок 37б), имеющие слоевое упорядочение по типу смектического, но также демонстрировали большую склонность к формированию монослоев (Рисунок 37в) по сравнению со своим линейным прототипом: α, α' -дигексилкватротиофеном. Было обнаружено три различных типа самоорганизации указанного дендримера в пленках: нанопроволока, моно- и мультислой (Рисунок 37г) и предложена модель упаковки дендритных молекул в самоорганизованном монослое (Рисунок 37г), учитывающая хорошую корреляцию толщин изготовленных монослоев с расчетными

размерами дендритных молекул, а также проявление полупроводниковых свойств за счет π - π -стекинга олиготиофеновых фрагментов. Все изготовленные пленки проявили а) полупроводниковые свойства р-типа в органических полевых транзисторах (ОПТ), наилучшие измеренные характеристики были показаны дендримером нулевой генерации и составили $2 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{Вс}$ для подвижности носителей заряда, 10^6 для соотношения токов во включенном и выключенном состоянии и 0 В для порогового напряжения. Для дендримеров первой и третьей генераций подвижности носителей заряда упали на один и два порядка, соответственно, составив $1.3 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{Вс}$ и $4 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{Вс}$, что авторы объяснили снижением кристалличности и разупорядочением пленок за счет увеличивающегося вклада дендритного ядра. С учетом длительной работы изготовленных ОПТ в обычных условиях (атмосферный воздух) был сделан вывод о перспективности тиофенсодержащих карбосилановых дендримеров, особенно низких генераций, в качестве материалов для устройств органической электроники.

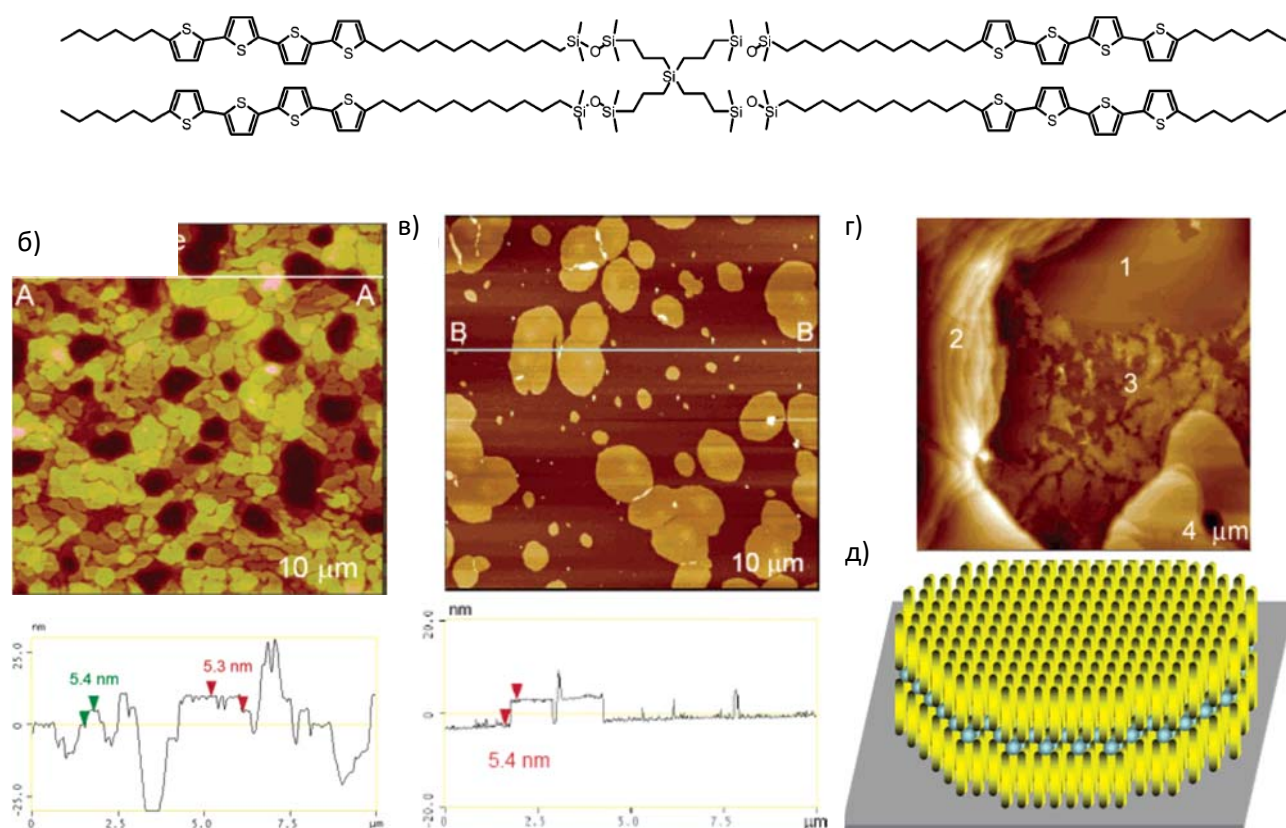


Рисунок 37 – Химическое строение карбосиланового дендримера нулевой генерации с концевыми олиготиофенсодержащими группами (а); АСМ микроизображения (топология и профиль) тонкой пленки на кремнии (б) и монослоя на слюде (в), полученных окунанием подложек в раствор дендримера в толуоле с концентрацией 1 мг/мл (б); пример типичной наблюдаемой морфологии слоя на кремнии: монослой (1), мультислой (2), нанопроволока (3) (г); предполагаемая схема упаковки молекул в монослой (д). [162]

В работе [165] корейские ученые предприняли попытку изготовления на основе карбосилан-силоксанового дендримера четвертой генерации с концевыми ферроценовыми группами сенсора на оксид углерода (II). К сожалению, в качестве активного сенсорного слоя авторы использовали не ЛБ монослой, а пленку, нанесенную методом вращающейся подложки, которая имела толщину 1200 Å, что должно соответствовать приблизительно 30-40 монослоям указанного дендримера. Полученный слой демонстрировал отклик на оксид углерода (II) в диапазоне концентраций от 10 до 40 объемных % (Рисунок 38), при этом время отклика составило 250 с, а время релаксации отклика при отключении детектируемого газа – 420 с. Следует отметить, что измеренная чувствительность такого сенсора значительно ниже требуемой, поскольку для оксида углерода (II) предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны составляет 17,5 миллионных долей (20 мг/м^3)³, а летальная концентрация при воздействии в течение одного часа составляет всего 0.1% (1 г/м^3) [166], при этом время отклика является важным фактором и должно составлять не более 1-2 минут. Имеющиеся литературные данные о сверхвысокой (до 10 миллиардных долей) чувствительности монослоев тиофенсодержащих кремнийорганических соединений к присутствию в воздухе токсичных газов, например, оксида азота [167], позволяют предположить, что характеристики описанного сенсора могли бы быть значительно улучшены при переходе от толстых к монослойным ЛБ пленкам, однако в доступной литературе нет сведений о том, что эти работы были продолжены.

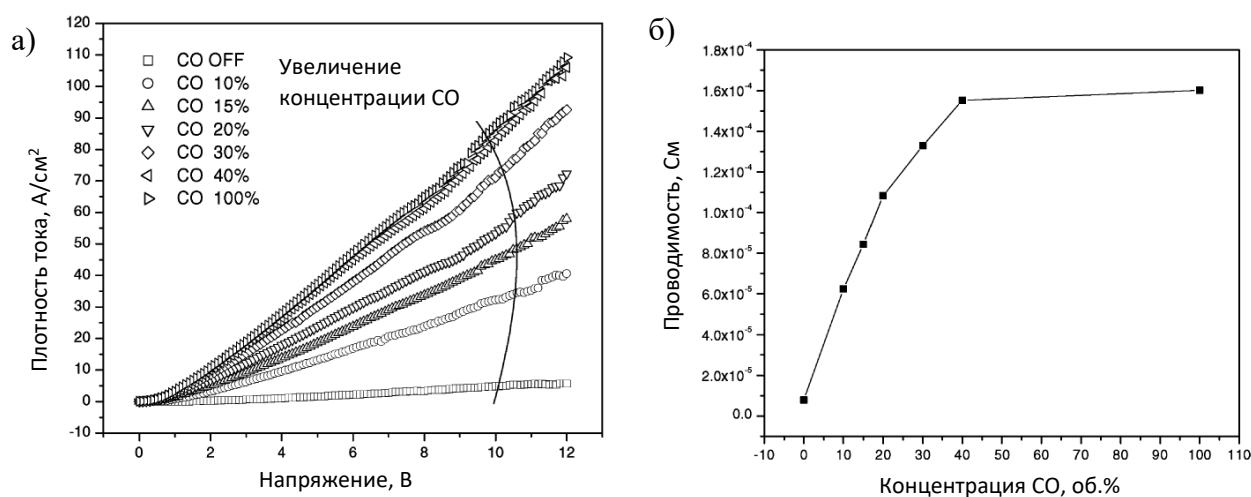


Рисунок 38 – Вольт-амперные характеристики сенсора при различных концентрациях оксида углерода (II) (а); зависимость проводимости от концентрации CO (б). [165]

³ Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1827-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» Дополнение № 1 к ГН 2.2.5.1313-03 (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 21 декабря 2003 г.)

Приведенные в главе 1.2 данные позволяют сделать вывод о том, что самоорганизация карбосилан-силоксановых дендримеров в тонких пленках, включая монослойные, вызывала значительный интерес большого числа исследователей в конце XX - начале XXI века как с точки зрения изучения ее фундаментальных аспектов, так и с целью определения наиболее перспективных областей практического применения. Следует отметить широкий спектр изучаемых потенциальных практических применений, начиная от фрикционных материалов и систем для записи данных и заканчивая переносом больших биомолекул в клетку, устройствами органической электроники и газовыми сенсорами. К сожалению, в последние несколько лет статьи по тонким пленкам дендримеров практически перестали появляться, что означает потерю интереса к таким системам, возможно, в связи со сложностью и трудоемкостью их синтеза, а также с поиском более простых систем, обладающих схожей функциональностью. В качестве таких систем могут быть рассмотрены линейные функционализированные карбосилан-силоксаны.

1.3. ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ЛИНЕЙНЫХ КАРБОСИЛАН-СИЛОКСАНОВ

1.3.1. Монослой Ленгмюра и Ленгмюра-Блоджетт

На момент написания литобзора в мировой литературе было опубликовано всего несколько работ, посвященных Ленгмюровским монослоям линейных карбосилан-силоксанов, применяемых, в основном, в качестве модифицирующих слоев. Так, в работах группы немецких исследователей [168, 169] описаны ЛБ монослой *n*-октадецил и *n*-гексадецил-трихлорсиланов (ОДХС и ГДХС), а также *n*-октадецилдиметилхлорсилана (ОДМХС), перенесенные с поверхности воды на металлические подложки железа, никеля и хрома для целей защиты реакционноспособной поверхности металлов от коррозии при воздействии на них воды, кислорода и диоксида серы. Модифицированные поверхности подложек были исследованы методами рентгеновской фотоэлектронной, Фурье ИК и Оже спектроскопии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. ЛБ-пленки всех исследованных соединений демонстрировали высокую стабильность на поверхности воды (достигали поверхностного давления более 39 мН/м) (Рисунок 39а), однако не формировали сплошных покрытий на металлических поверхностях (вставка в Рисунок 39а), что авторы связывают с низкой эластичностью сформированных монослоев, вероятнее всего, обусловленной самопроизвольной кристаллизацией Ленгмюровских монослоев на поверхности воды. По данным Оже-спектроскопии в ЛБ монослое алкильные цепи были ориентированы перпендикулярно поверхности металла, а хлорсилановые группы при взаимодействии с водой вступали в реакции гидролиза и димеризации, в результате чего в

составе монослоев были обнаружены -Si-O-Si- фрагменты. При помощи метода Кельвиновской микроскопии была определена топология работы выхода для модифицированных участков как в сухом, так и во влажном воздухе. В случае сухого воздуха топология работы выхода соответствует распределению дипольных потенциалов в монослое, что позволяет проанализировать дефекты самого ЛБ монослоя, тогда как в случае влажного воздуха работа выхода в основном определяется локальным потенциалом коррозии металлической подложки, что позволяет исследовать процессы деламинации, а также стабильность ЛБ монослоев. Было показано, что ЛБ монослой ОДХС образуют неоднородные пленки, тогда как ЛБ монослой ОДМХС являются однородными. Антикоррозионные свойства ЛБ монослоев были испытаны в агрессивной среде (влажный SO₂). Было обнаружено, что коррозия начинается с внутренних или искусственных дефектов ЛБ монослоя (Рисунок 39б,в), а процессы деламинации идут достаточно медленно за счет плотной упаковки внутри монослоя и химического связывания молекулы модификатора с подложками.

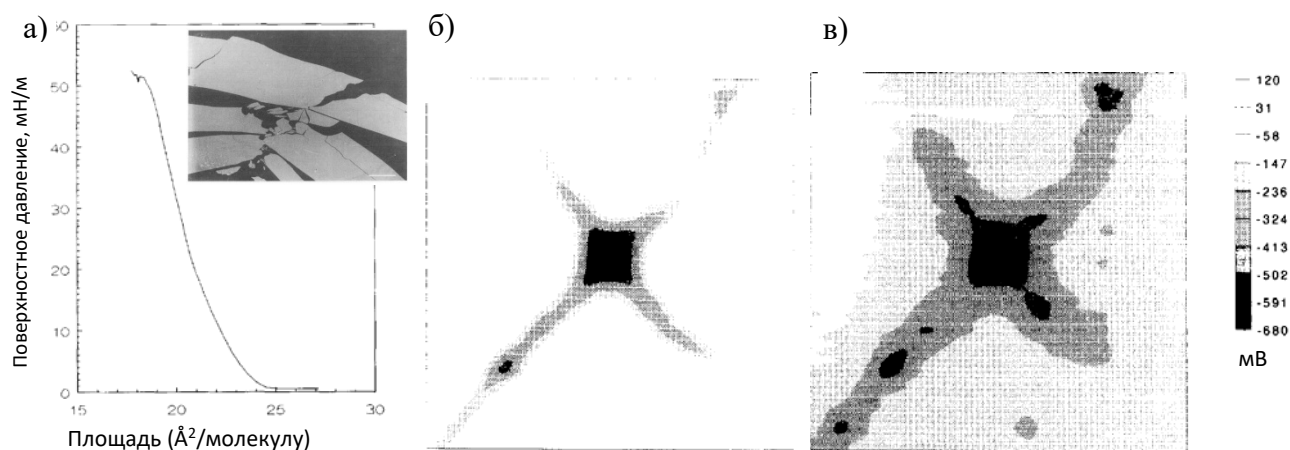


Рисунок 39 – Изотерма Ленгмюра ГДХС (а), микроизображение СЭМ ЛБ монослоя ГДХС на поверхности железа (вставка в а), распределение потенциала по данным Кельвиновской микроскопии для поверхности железа, модифицированной монослоем ОДМХС, после адсорбции 0,6 г SO₂/м² и экспозиции в насыщенном водой воздухе в течение 5 часов (площадь 5×5мм) (б) и после адсорбции 0,6 г SO₂/м² и экспозиции в насыщенном водой воздухе в течение 22 часов (площадь 5×5мм) (в). [169]

В работе группы проф. Zhenan Bao [170] описаны кристаллические монослои октадецилтрихлорсилана (ОДХС) и октадецилтриметоксисилана (ОДМС), перенесенные на кремниевые подложки при помощи метода Ленгмюра-Блоджетт с поверхности воды и позволяющие обеспечить преимущественно двумерный кристаллический рост органических полупроводников при их нанесении поверх монослоя ОДМС/ОДХС. Мотивом данной работы послужили наблюдаемые в более ранних исследованиях, посвященных влиянию химического строения материалов, поверхностной энергии диэлектрика и его шероховатости на

работоспособность ОПТ [171, 190], существенные расхождения в производительности исследованных ОПТ, даже имеющих одинаково обработанную поверхность. Выбор ОДХС и ОДМС в качестве модификаторов поверхности был обусловлен их способностью значительно увеличивать подвижность носителей заряда в ОПТ для многих полупроводников [172-174] за счет пассивации поверхности диоксида кремния, увеличения степени кристалличности полупроводника, уменьшения числа энергетических состояний, препятствующих транспорту заряда на поверхности и, в некоторых случаях, планаризации поверхности [175-177]. Монослои были перенесены на подложку методом Ленгмюра-Блоджетт с поверхности воды при различных поверхностных давлениях (20, 35 и 50 мН/м) (Рисунок 40а), что, по мнению авторов, позволило систематически изменять плотность и организацию перенесенных монослоев. В качестве образца сравнения использовали монослой, нанесенный из газовой фазы согласно методике, описанной в [178].

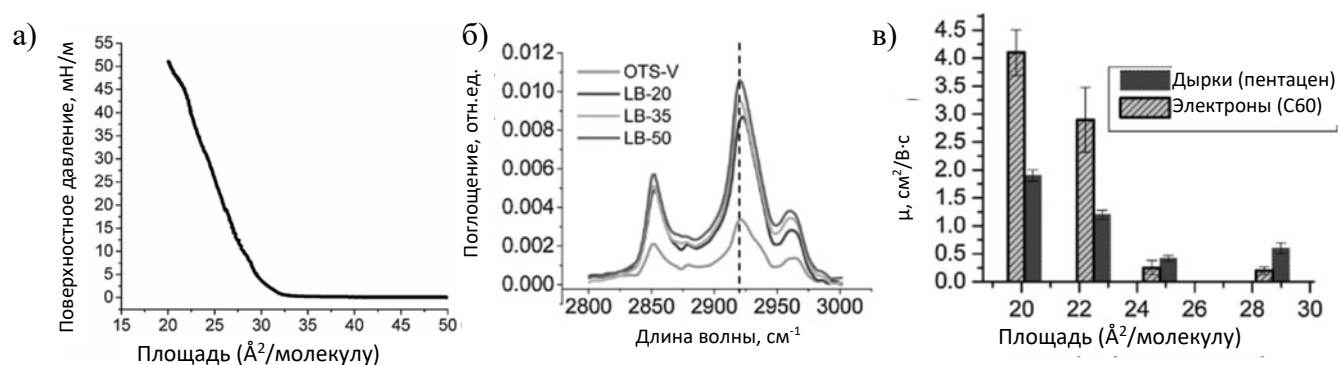


Рисунок 40 – Изотерма Ленгмюра ОДМС (а), GATR-FTIR спектры ЛБ монослоев ОДМС, полученных при различных поверхностных давлениях, и из газовой фазы (б), средние подвижности носителей заряда (как минимум по 50 ОПТ) для ОПТ с модифицирующими ЛБ слоями ОДМС, перенесенными при различных поверхностных давлениях (в пересчете на площадь, приходящуюся на одну молекулу) и активным слоем на основе пентацена (р-тип, измерено на воздухе) или фуллерена C60 (n-тип, измерено в атмосфере азота) (в). [170]

Характеризация ЛБ монослоев методами ИК-Фурье спектроскопии с уменьшенным угловым коэффициентом поглощения (GATR-FTIR) (Рисунок 40б), рентгеновской дифракции при скользящем угле падения (GIXD), а также эллипсометрии, краевого угла смачивания и атомно-силовой микроскопии позволила сделать вывод о том, что кристаллической структурой обладал только монослой, перенесенный при 50 мН/м, хотя все ЛБ монослои имели большую плотность (меньшую площадь, приходящуюся на одну молекулу в монослое) по сравнению со слоем, перенесенным из газовой фазы. Измерения подвижности носителей заряда в ОПТ на основе пентацена и фуллерена (C60) с подложкой, модифицированной ЛБ монослоями (Рисунок 40в), показали, что максимальные электрические характеристики наблюдаются для кристаллического ЛБ монослоя (давление переноса 50 мН/м), тогда как

электрические характеристики наиболее неупорядоченного слоя (давление переноса 20 мН/м) сопоставимы с электрическими характеристиками ОПТ на подложках, модифицированных ОДМС из газовой фазы. Авторы сделали вывод о том, что кристаллические монослои ОДМС/ОДХС являются универсальным модификатором подложки, позволяющим улучшить электрические характеристики ОПТ за счет изменений в нуклеации и преимущественно двумерного роста полупроводникового органического кристалла.

В работе [179] описаны ленгмюровские слои алкилзамещенных ди- и триэтоксисиланов, где алкильный заместитель имел различную длину: от *n*-гексильного до *n*-гексадецильного. Было обнаружено, что при длине алкильного заместителя больше или равной 8 атомам углерода исследованные алкоксисиланы были способны формировать устойчивые ленгмюровские слои (Рисунок 41а). Авторы подбирали условия (растворитель и количество наносимого на поверхность воды вещества) для получения наиболее плотных пленок. Анализ площади, приходящейся на молекулу в наиболее сжатом состоянии слоя, позволил предложить вероятную упаковку молекул на поверхности воды, согласно которой алкильные хвосты расположены вертикально по отношению к поверхности (Рисунок 41б).

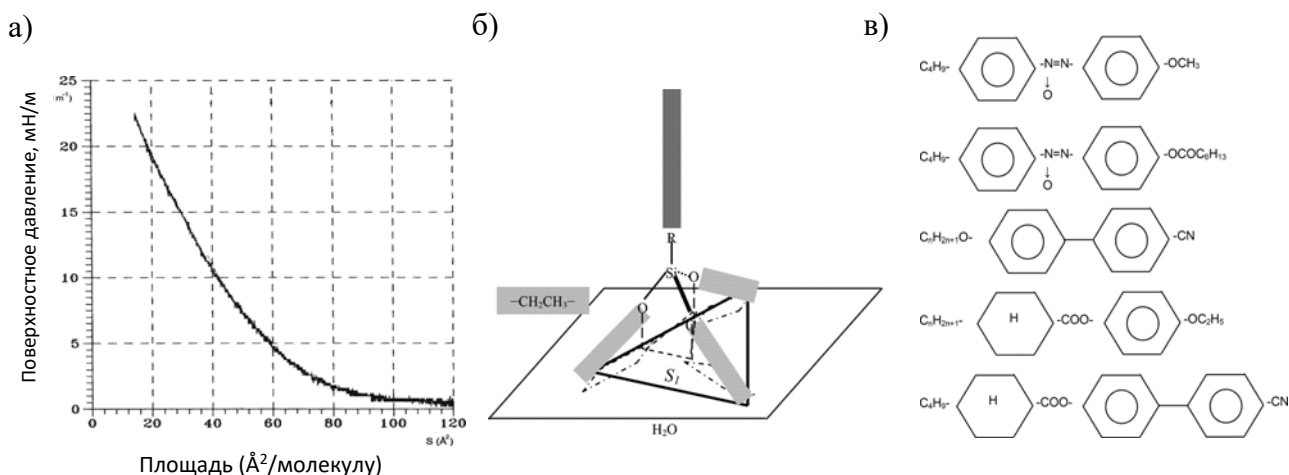


Рисунок 41 – Изотерма Ленгмюра (а) и предполагаемая модель расположения молекул в Ленгмюровском монослое (б) для децилтриэтоксисилана, структурные формулы ЖК материалов, использованных в эксперименте (в).

Было обнаружено, что многократные циклы сжатия-разжатия слоя не приводят к его коллапсу, а перенос ЛБ монослоя на субстрат происходит с большим коэффициентом переноса, если проводить его во втором цикле сжатия. Было показано, что нанесение ЛБ монослоя алкилалкоксисиланов на внутреннюю поверхность стеклянной ячейки позволяет достичь хорошей планарной ориентации для многих жидкокристаллических материалов (Рисунок 41в), помещенных в такую ячейку без предварительного натирания ее поверхности. Ранее было показано, что в случае создания монослоя алкилалкоксисилана методом

хемисорбции эффект ЖК упорядочения наблюдался только при предварительном натирании поверхности [180, 181]. Авторы сделали вывод о перспективности ЛБ метода для простого и технологичного придания ЖК материалам планарной ориентации при комнатной температуре.

В работе итальянских ученых [182] были исследованы гибридные бислои хиноксалин-кавитандов (QxCav), перенесенных методом Ленгмюра-Шеффера поверх самособирающихся монослоев октадецилтрихлорсилана (ОДХС) и N,N-диметил-N-октадецил-3-аминопропил-триметоксисилилхлорида (ДМОАП) на аморфных кремниевых подложках. Актуальность проведенного исследования связана с тем, что кавитанды – органические молекулы-хозяева с открытой полостью молекулярного размера – являются перспективным классом супрамолекулярных рецепторов для химического и биохимического распознавания разнообразных аналитов [183, 184], при этом гибридные бислои, в которых кавитанды нанесены поверх слоя линейных алкилсиланов, являются моделью биологических клеточных мембран и могут быть использованы для фундаментальных исследований в области биосовместимых поверхностей, биосенсоров и т.д. [185-187]. Морфология гибридных бислоев по данным АСМ приведена на Рисунке 42а, из которой видно, что ДМОАП и ОДХС формируют однородные модифицирующие слои с низкой шероховатостью, тогда как после переноса кавитандов шероховатость увеличивается до 1,2 – 2,0 нм. Монослой кавитандов имеет островную структуру с диаметром островков в десятки нм, причем на ДМОАП слой выглядит более однородным и плотным, нежели на ОДХС.

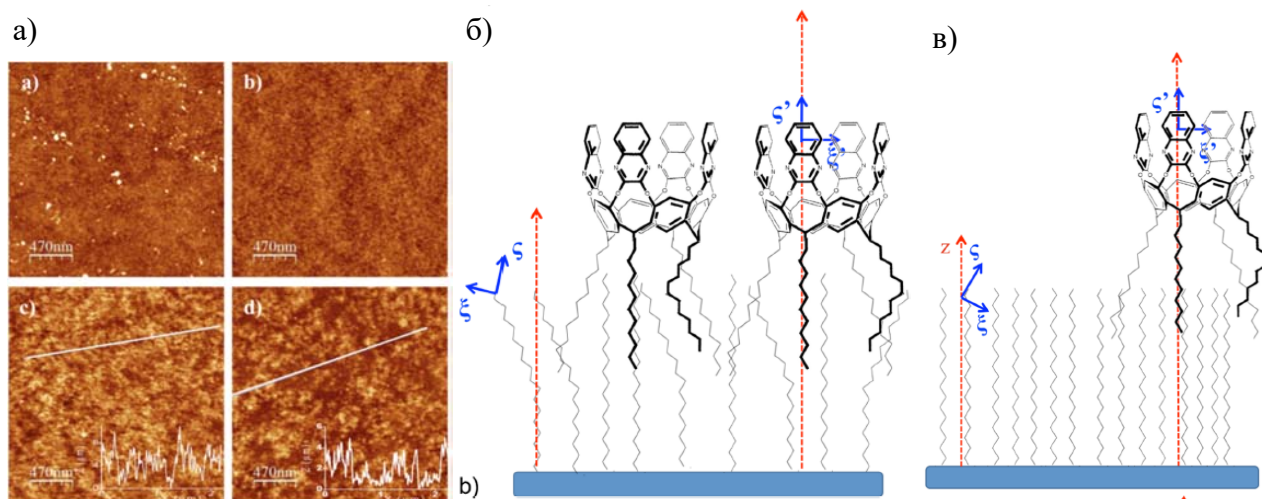


Рисунок 42 – Морфология монослоев ДМОАП (слева сверху), ОДХС (справа сверху), ДМОАП + QxCav (слева внизу), ОДХС + QxCav (справа внизу) (а); схематическое изображение гибридных бислоев хиноксалин-кавитандов (QxCav) поверх ДМОАП (б) и ОДХС (в) [182]

Авторы использовали метод вибрационной спектроскопии на суммарной частоте (sum-frequency vibrational spectroscopy) [188, 189] для описания молекулярной архитектуры и определения влияния плотности и упорядоченности модифицирующих монослоев ОДХС и ДМОАП на перенос кавитандного слоя методом Ленгмюра-Шеффера. Было обнаружено, что в обоих случаях хиноксалин-кавитанды переносились в конфигурации закрытой вазы с полостью, открытой наружу, и осью, ориентированной по нормали к подложке (Рисунок 42б,в). Показано, что свободно ориентированные алкильные цепи в монослое ДМОАП (Рисунок 42б) обеспечивают в 2.5 раза более эффективный перенос кавитандов по сравнению с кристаллическим монослоем ОДХС (Рисунок 42в), достигая коэффициента переноса 25%. Основываясь на полученных результатах, авторы предложили жизнеспособную стратегию для повышения поверхностной плотности кавитандов в гибридных бислоях на твердой подложке, что имеет первостепенное значение для потенциального применения таких структур в химических и биохимических сенсорных устройствах.

1.3.2. Самоорганизующиеся монослои различного назначения на твердых подложках

В последние годы большое количество работ посвящено самоорганизующимся монослоям линейных карбосилан-силоксанов, нашедших широкое применение в качестве активных слоев различного назначения, в частности, в устройствах органической электроники. Так, самоорганизующиеся монослои на основе хлорсиланов применяются в качестве интерфейсных слоев – модификаторов поверхности [190], а также различных функциональных слоев – диэлектриков [191] и полупроводников [192].

1.3.2.1. Интерфейсные слои

Химическую модификацию поверхностей самоорганизующимися моно- и мультислоями карбосилан-силоксанов обычно используют для создания ковалентных, ионных или водородных связей между активным слоем и субстратом и широко применяют в наноустройствах [193-196], сенсорах [197-199], диагностической [200, 201] и молекулярной электронике [202, 203]. Довольно широко самособирающиеся кремнийорганические монослои с концевыми фрагментами различной функциональности используются для исследований в области молекулярной биологии, а также в прототипах биологических сенсоров. Так, в работе [204] описан подход к формированию многофункциональных поверхностей, содержащих на одном структурированном субстрате различные активные группы, такие как амино-, тиольные, метильные, карбоксильные и фторсодержащие. Подход основан на последовательном выращивании на поверхности оксида кремния монослоя октадецилтрихлорсилана (ОТС), выжигании при помощи УФ-облучения с озонированием отдельных участков сформированного монослоя с использованием фоторезиста, нанесении на

выжженные участки самособирающихся монослоев других трихлорсиланов, таких как 11-бromo-ундецилтрихлорсилан, перфтордецилтрихлорсилан и поверхностной модификации бромсодержащих участков монослоя с формированием amino- и тиол-содержащих концевых фрагментов, либо электроокислительной литографии с формированием карбоксильных концевых групп (Рисунок 43). Модифицированные поверхности были охарактеризованы такими методами как измерение краевого угла смачивания, Фурье ИК-спектроскопия и атомно-силовая микроскопия. Кроме того, было проанализировано взаимодействие модифицированных участков субстрата с наночастицами кремния и золота, а также с гидроксил-функционализированными мицеллами. Показано, что предложенный метод модификации позволяет проводить локальную самоорганизацию различных наночастиц на заранее определенных участках модифицированного субстрата, что является перспективным подходом к созданию различных биосенсоров, а также при проведении биоанализа.

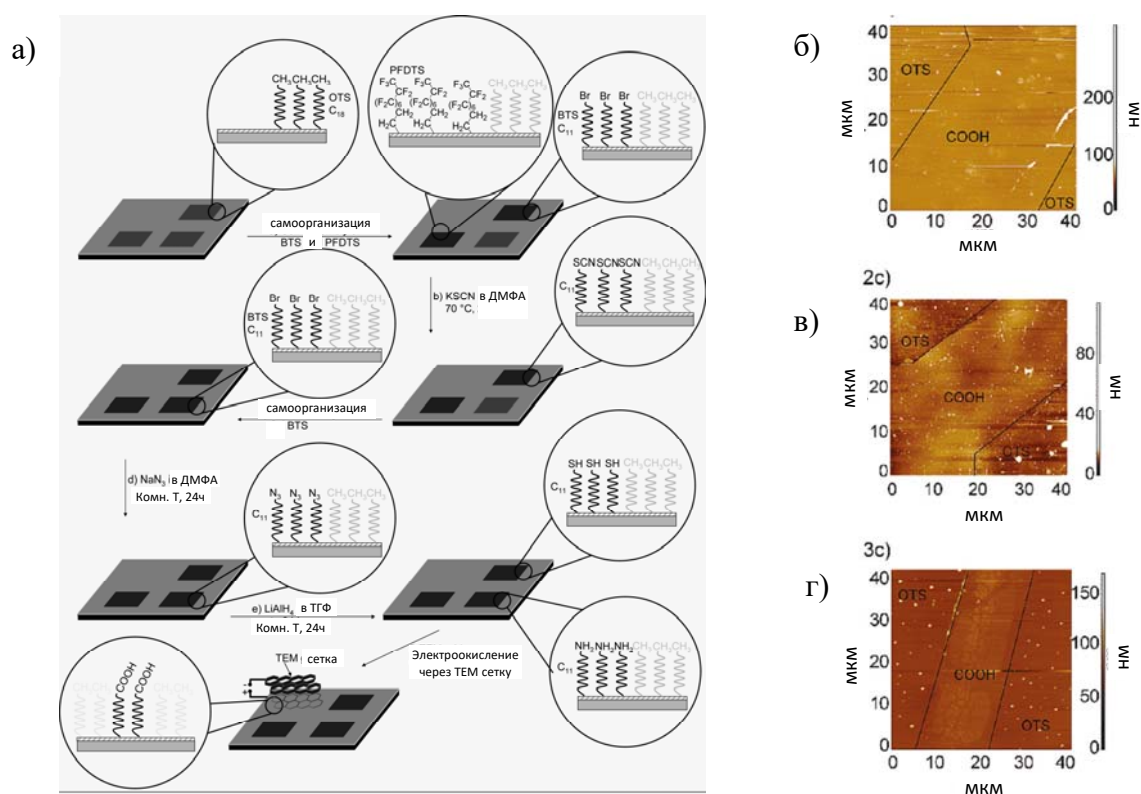


Рисунок 43 – Схема формирования многофункциональных поверхностей на выжженных участках монослоя октадецилтрихлорсилана (а), АСМ-микроизображения участков субстрата, модифицированных ОТС и карбоксильными группами после взаимодействия с наночастицами кремния (б), золота (в) и гидроксил-функционализированными мицеллами (г). [204]

В работе [205] описан прототип биосенсора, применяемый для определения взаимодействия биотин/авидин в буферном растворе в реальном времени без использования меток. Прототип является практическим внедрением ранее описанной сшивающей

трихлорсилановой поверхностной химии [206] в комбинации с акустической волновой технологией. Биологическая платформа представляла собой безэлектродные пьезоэлектрические кварцевые резонаторные диски, на которые на первом этапе были нанесены смешанные функционализированные кремнийорганические монослои, состоящие из специально синтезированного пентафторфенилового эфира, присоединенного через додецильный спейсер к трихлорсилановому фрагменту [207], в смеси с октилтрихлорсиланом, являющимся более короткой моnofункциональной молекулой-разбавителем (Рисунок 44). На втором этапе тиолированные или аминированные биотиновые зонды пришивали к кремнийорганическому монослою в один шаг без предварительной активации за счет их специфического связывания с пентафторфениловым эфирным фрагментом. Степень модификации поверхности определяли по данным РФЭС с угловым разрешением. Биосенсорные свойства оценивали на ультравысоких частотах ($> 0,74$ ГГц) при помощи высокочувствительного электромагнитного пьезоэлектрического акустического датчика с использованием микромолярных буферных растворов авидина, при этом для блокирования неспецифической адсорбции использовали бычий сывороточный альбумин (БСА) [208]. Разработанный прототип биосенсора продемонстрировал хорошую воспроизводимость, что является важным шагом для разработки реальных биосенсоров, способных работать с более сложными биологическими объектами.

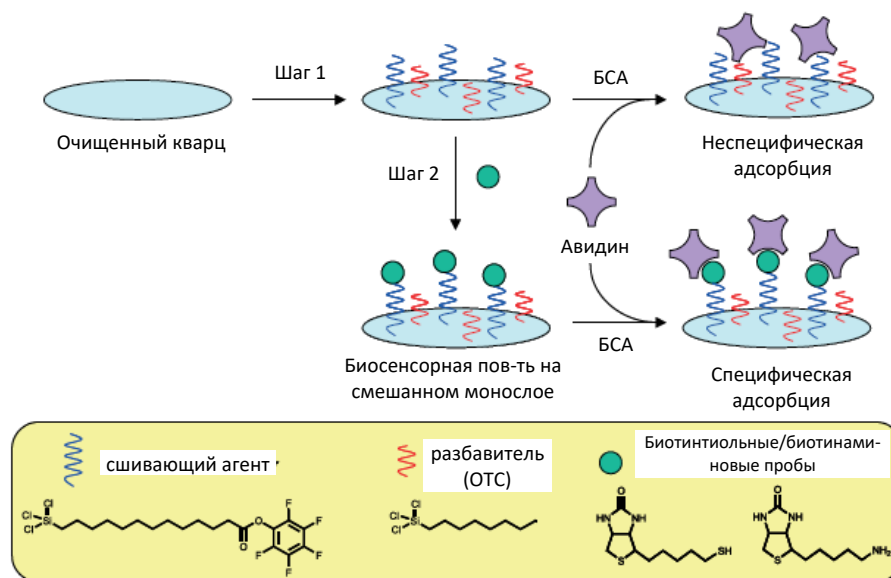


Рисунок 44 – Схема изготовления и принцип работы прототипа биосенсора для определения взаимодействия биотин-авидин на основе смешанного монослоя ОТС и трихлорсиланового производного пентафторфенилового эфира. [205]

Работа японских ученых [209] также развивает подход кремнийорганической поверхностной химии, однако в качестве модификатора выступает производное

триэтоксисилана, обладающее, в отличие от трихлорсилановых производных, большей устойчивостью в обычных атмосферных условиях. Описан синтез нового триэтоксисилана с концевым нуклеотидным фрагментом путем простого взаимодействия бром урацила с 3-(аминопропил)триэтоксисиланом в отсутствие растворителя. Синтезированный урацил-содержащий триэтоксисилан самоорганизовался в монослой на гидрофилизированном кремнии из 2 мМ раствора в безводном циклогексаноне (Рисунок 45а), однако в присутствии малого количества воды, адсорбированного на поверхности кремния, в соответствии с методикой, описанной в работе [210]. Полученная урацил-содержащая поверхность была охарактеризована методами РФЭС и эллипсометрии. В результате было обнаружено, что толщина монослоя составила 9 нм, а полное покрытие поверхности монослоем может быть достигнуто в течение 10 часов. Было показано, что аденин, комплементарный урацилу, способен эффективно адсорбироваться на полученной поверхности за счет формирования водородных связей (Рисунок 45б), занимая до 70% урацильных фрагментов, располагающихся на поверхности монослоя. Авторы сделали вывод о том, что метод, основанный на самосборке нуклеотид-содержащих карбосиланов, весьма перспективен для создания биоконъюгированных устройств для детектирования и разделения нуклеотидных оснований и нуклеиновых кислот.

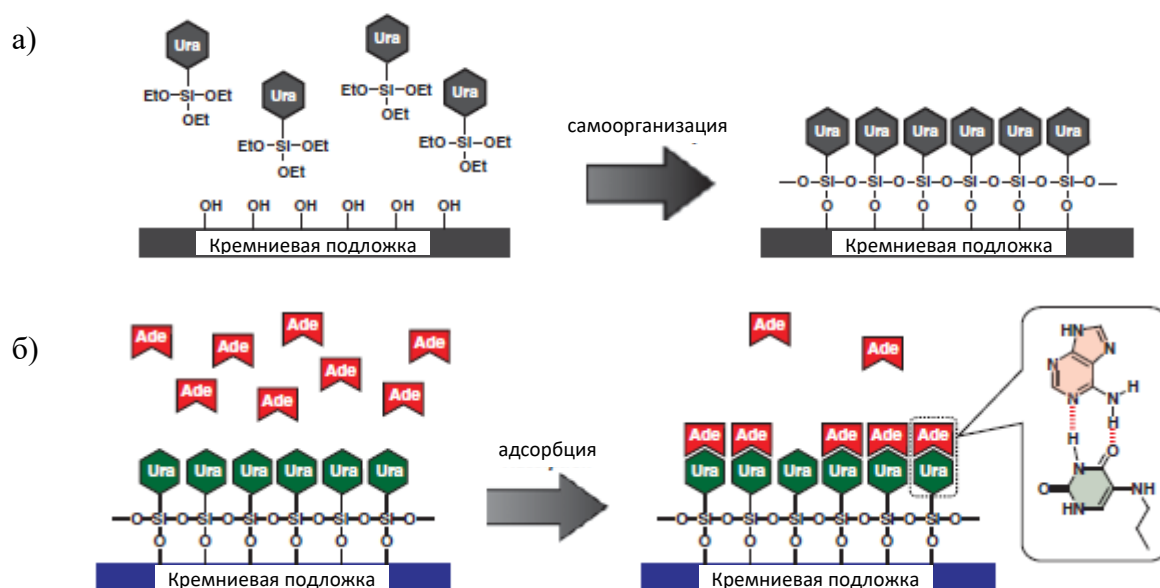


Рисунок 45 – Схема самоорганизации урацил-содержащего триэтоксисилана на гидрофилизированном кремнии (а), схема адсорбции аденина на урацил-функционализированную поверхность (б). [209]

В работе [211] интернациональный коллектив ученых из Израиля, Нидерландов, Индии и Китая на примере линейных карбосиланов провел сравнение самосборки монослоя из раствора и самосборки, управляемой за счет контроля смачиваемости (ССКС). Авторы

отмечают, что монослойная самосборка (МСС) была обнаружена благодаря гидрофобности самособирающихся монослоев (ССМ) с длинными алифатическими фрагментами, облегчающей прямую визуализацию процесса МСС без использования сложного аналитического оборудования [212]. Гидрофобность ССМ позволяет точно контролировать самосборку дискретных, четко определенных монослоев, а чередование гидрофобности и гидрофильности для систем бифункциональных карбосиланов позволило применить МСС к поэтапной самосборке многослойных материалов [213-215]. В работе показана возможность генерации шаблонов, обладающих гидрофобными и гидрофильными свойствами в четко ограниченных областях, на основе монослоев, что открывает путь к разработке молекулярных паттернов для нанесения материалов на поверхность как при помощи МСС, так и при помощи ССКС, подразумевающей селективное удерживание жидкости, отталкиваемой гидрофобными областями шаблона, на его гидрофильных участках [216]. Показано, что как высокоупорядоченные монослои на основе линейных карбосиланов, так и более толстые послойно собранные структуры идеально подходят для целей создания шаблонов. С использованием агарозы и эйкозана продемонстрированы возможности использования новых вариантов процессов МСС и ССКС, таких как самосборка путем ориентированного осаждения под контролем смачиваемости на гидрофобно-гидрофильные монослойные и бислойные шаблоны при повышенных температурах; из расплавов и растворов, затвердевающих при охлаждении до температуры окружающей среды; а также возможное расширение конструктивной нанолитографии на более толстые послойно собранные пленки, открывающие путь к созданию 3D шаблонов, выполненных только из монофункциональных *n*-алкилсиланов (Рисунок 46).

Отдельно показано, что ССКС может вносить вклад в МСС при создании наноразмерных шаблонов, а также то, что комбинированные режимы МСС и ССКС могут приводить к созданию композитных поверхностных архитектур, демонстрирующих новые совершенно неожиданные свойства. Авторы также критически оценивают сферы применения, преимущества и ограничения МСС и ССКС при создании поверхностных структур различных масштабов (от нано до макро) методом «снизу-вверх». Одним из существенных ограничений метода ССКС является то, что минимальная толщина слоев, получаемых методом ССКС, возрастает с увеличением латеральных размеров гидрофильных участков. При этом для наноразмерных участков достижима толщина слоя порядка нескольких нанометров, что сравнимо с толщинами слоев, получаемых методом МСС. При этом метод ССКС позволяет использовать более широкий круг материалов, обладающих необходимыми свойствами. Что касается метода МСС, то он более требователен к химическому строению используемых

материалов, в частности, к наличию реакционноспособных групп, взаимодействующих с подложкой, однако позволяет формировать однородные монослои с четко определенной толщиной на сколь угодно больших участках [217].

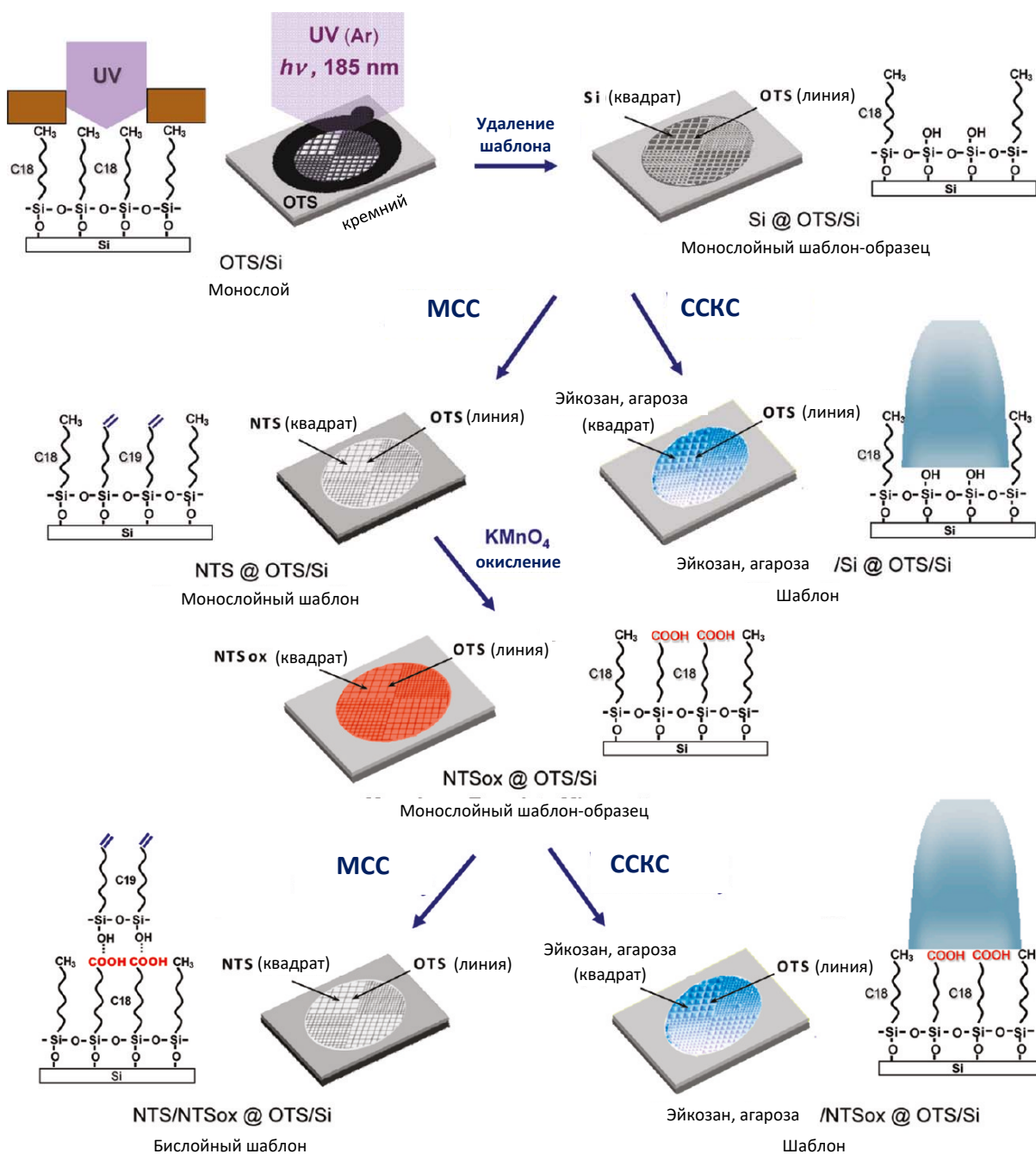


Рисунок 46 – Схематическое изображение возможных подходов к формированию молекулярных монослойных и бислойных шаблонов с использованием процессов MCC и CCKC на примере агарозы и эйкозана. [211]

В работе [218] описана химическая модификация поверхности оксида хрома линейными карбосилан-силоксанами. Алкилсилоксановые слои были получены путем химических реакций алкилтрихлорсиланов, алкилтриэтоксисиланов и моно-, ди- и

тригидридалкилсиланов с поверхностью оксида хрома, при этом модификацию проводили из газовой фазы или из раствора в толуоле при повышенной температуре (70°C). Полученные слои оценивали с точки зрения их гидрофобности и характеризовали методом контактного угла смачивания и РФЭС. Было обнаружено, что для слоев на основе тригидридалкилсиланов контактный угол, прямо коррелирующий с гидрофобностью поверхности, увеличивался с увеличением длины алкильного фрагмента при модификации из раствора и не зависел от длины алкильного фрагмента при модификации из газовой фазы. В случае моно- и ди-гидридалкилсиланов при обоих способах модификации формировались разупорядоченные и неполные слои. Трихлорсиланы формировали слои из раствора быстрее, чем тригидридалкилсиланы, что авторы связывают с более выраженной физисорбцией трихлорсиланов на поверхность оксида хрома и делают вывод о том, что относительная чистота реакций с гидридалкилсиланами не является основанием для исключения алкилхлорсиланов из списка подходящих для модификации оксида хрома реагентов.

В работе [219] описано применение самоорганизующихся монослоев хлорсиланов в качестве промоутеров адгезии. Структура самособирающихся карбосилановых пленок, полученных путем адсорбции трихлорсиланов, содержащих длинные алкильные цепи, из раствора на алюминиевые подложки была исследована методами измерения контактного угла, эллипсометрии, рентгеновской дифракции при скользящем угле падения, масс-спектропии вторичных ионов и РФЭС. Показано, что структура сформированных пленок зависела от длины алкильной цепи. При длине цепи, равной или превышающей 18 атомов углерода, алкильные фрагменты в монослое были плотно упакованы и ориентированы по направлению от подложки. При уменьшении длины цепи монослой становился все более разупорядоченным. При наличии в составе молекулы концевой винильной группы, полученные пленки могли быть активированы путем формирования на поверхности слоя гидроксильных групп [220], способных реагировать с полиуретановой смолой. Свойства монослоев на основе 10-ундеценилтрихлорсилана и 18-нонадеценилтрихлорсилана в качестве промоутеров адгезии были исследовали с использованием блистерного теста (при помощи тест-полосок) [221]. Для обоих силанов энергия адгезии составила 18 Дж/м² в сухом воздухе, что было сравнимо с энергией адгезии, полученной для слоя на основе 3-аминопропилтрихлорсилана [222]. Что касается влажного воздуха, то только слои на основе 18-нонадеценилтрихлорсилана проявили высокую устойчивость к воздействию влаги, за счет плотной упаковки алкильных цепей, препятствующих диффузии воды в интерфейс. В случае слоев на основе 10-ундеценилтрихлорсилана разупорядоченные алкильные цепи легко позволяли воде проникать на поверхность алюминия, в результате чего наблюдалось быстрое исчезновение адгезионных свойств слоя.

Что касается применения модифицирующих карбосилан-силоксановых монослоев для электроники, то оно также довольно обширно представлено в литературе. Так, в работе [223] описано использование самособирающегося монослоя 3-меркаптопропил-триметоксисилана (МПТС) в качестве промоутера адгезии и ингибитора диффузии меди, нанесенной на кремниевую подложку, в поверхностный слой оксида кремния. Авторы декларируют своей целью сохранение структурной и функциональной целостности интерфейсов, а также ингибирование вредных химических взаимодействий, что имеет решающее значение для успешной реализации устройств с активными слоями, имеющими толщину менее 50 нм, и наноразмерными объектами. Показано, что применение металлизированной структуры, содержащей самособирающийся монослой МПТС толщиной $\sim 0,7$ нм ($\text{Cu}/\text{SAM}/\text{SiO}_2/\text{Si}$) позволило в 3 раза увеличить энергию связывания меди с подложкой (усилие, необходимое для деламинации слоя меди) (Рисунок 47а), а также в 4 раза повысить время наработки на отказ по сравнению с аналогичной структурой без модифицирующего слоя ($\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$).

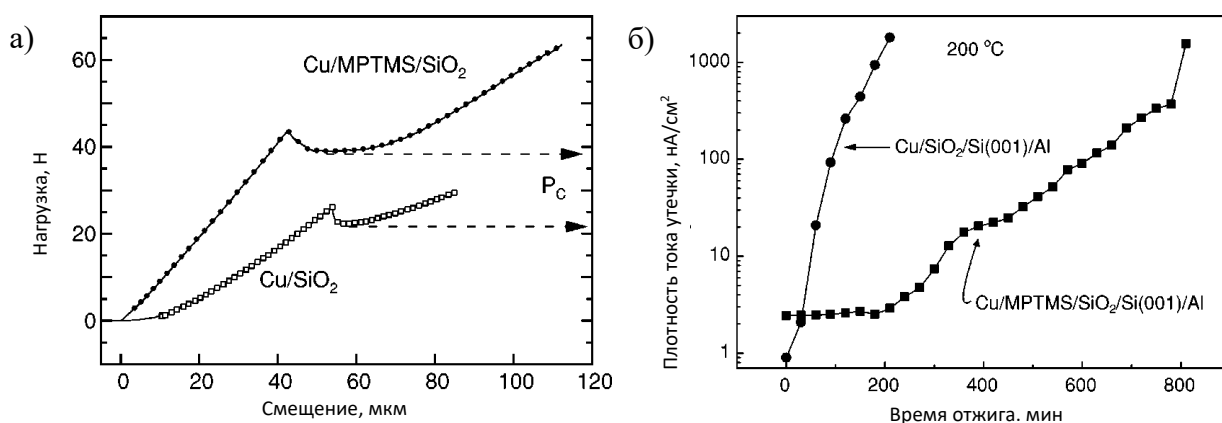


Рисунок 47 – Зависимость нагрузки от смещения для $\text{Cu}/\text{МПТС}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ и $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Стрелки указывают на значения критической нагрузки, при которой происходит расслоение (а); плотность тока утечки, построенная в зависимости от длительности термического отжига для МДП-структур с и без модифицирующего монослоя (б). [223]

Наблюдаемое улучшение свойств было обусловлено химическим связыванием меди с тиольными группами на поверхности модифицирующего монослоя, что не только повышало адгезию меди к подложке, но и фиксировало атомы меди, препятствуя их диффузии в слой оксида кремния, как было показано на примере МДП структур в тестах с термическим отжигом (Рисунок 47б). МДП структуры были изготовлены по стандартным методикам, описанным в работе [224]. В эксперименте регистрировали ток утечки, возникающий из-за диффузии атомов меди в диэлектрический слой [225], с 30 минутными интервалами после охлаждения образца до комнатной температуры для каждого измерения до момента пробоя диэлектрика. МДП структуры с модифицирующим монослоем показывали существенно меньшие токи утечки по сравнению с немодифицированными аналогами, что и обеспечивало

увеличение времени наработки на отказ. Дополнительным преимуществом МПТС авторы называют его способность формировать однородный монослой малой толщины, поскольку использование в качестве интерфейсного слоя нитридов тантала и титана, являющихся широко применяемым стандартным решением, не позволяет создать однородный слой тоньше 10 нм, а использование толстых интерфейсных слоев сводит на нет усилия по миниатюризации устройств [226].

Использование в органических полевых транзисторах интерфейсных слоев на основе карбосилановых производных, таких как октадецилтриметоксисилан (ОДМС) и октадецилтрихлорсилан (ОДХС), позволяет во многих случаях значительно улучшить электрические характеристики устройства. Так, в одной из работ проф. Zhenan Bao [227] описана модификация кремниевых подложек с диоксидом кремния на поверхности кристаллическими самоорганизующимися монослоями (СОМ) ОДМС и ОДХС, нанесенными методом вращающейся подложки. Было обнаружено, что диэлектрическая проницаемость растворителя имеет существенное значение для формирования однородных монослоев: так, качественные монослои могли быть выращены из растворов ОДМС и ОДХС в хлорбензоле ($\epsilon=5.62$) и трихлорэтилене ($\epsilon=3.42$), тогда как из растворов в гексане ($\epsilon=1.89$), толуоле ($\epsilon=2.38$) и дихлорметане ($\epsilon=8.9$) оказалось возможным сформировать только заподимеризовавшиеся полислоевые покрытия. Найденная зависимость хорошо коррелировала с ранее описанным в [228] механизмом формирования СОМ для алкильных производных фосфорной кислоты, заключавшемся в преимущественной растворимости гидрофобной части модификатора в неполярном растворителе и сильном взаимодействии гидрофильной (полярной) части с гидрофилизированной поверхностью подложки (Рисунок 48а). Авторы полагают, что при значении $\epsilon > 6$ полярный силанольный фрагмент преимущественно взаимодействует с растворителем, что препятствует самоорганизации, тогда как при $\epsilon < 3$ молекулы начинают формировать обратные мицеллы в неполярном растворителе, что также препятствует их самоорганизации на подложке. Таким образом, в качестве оптимального растворителя был выбран трихлорэтилен. Изготовленные СОМ были охарактеризованы методами эллипсометрии, краевого угла смачивания, атомно-силовой микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии с уменьшенным угловым коэффициентом поглощения (GATR-FTIR), а также рентгеновской дифракции при скользящем угле падения (GIXD). Было подтверждено, что ОДМС и ОДХС монослои формируют хорошо упакованную кристаллическую фазу с высокой степенью гладкости поверхности (шероховатость составила 0.1-0.2 нм) (Рисунок 48б), превышающей гладкость поверхности для аналогичных монослоев, выращенных из газовой фазы или самосборкой из раствора [229, 234].

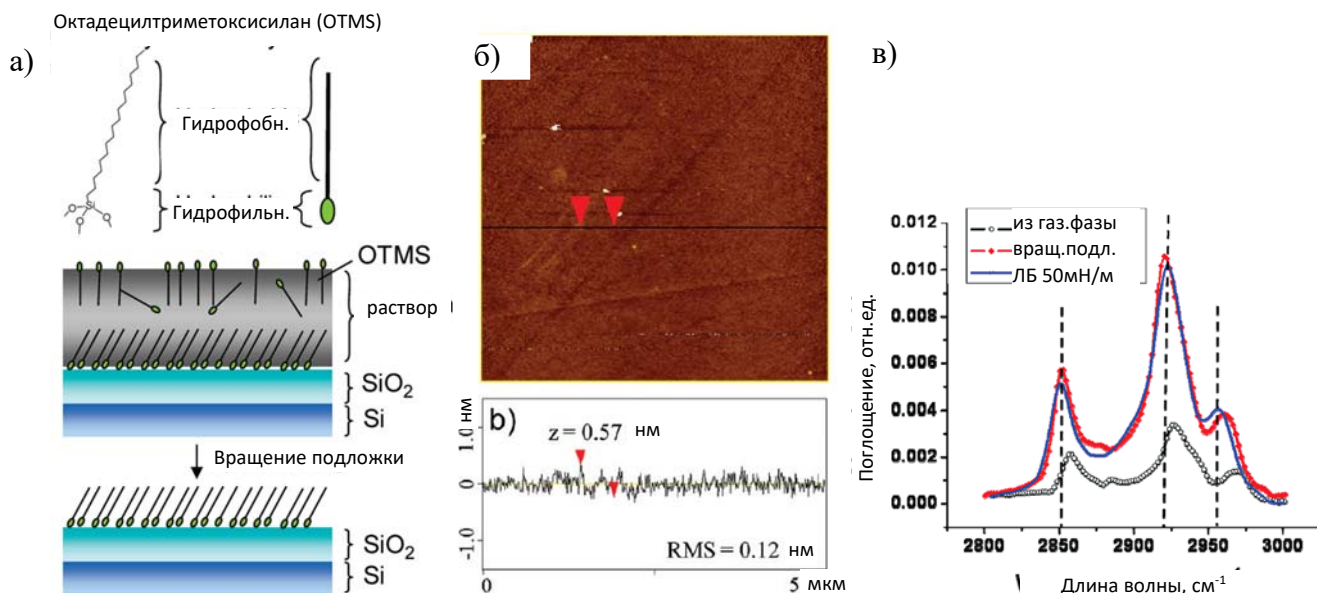


Рисунок 48 – Схема формирования монослоя ОДМС на кремниевой подложке (а), морфология монослоя, выращенного в оптимальных условиях (б), GATR-FTIR спектры монослоев ОДМС, полученных методами ЛБ, вращающейся подложки и из газовой фазы (в). [227]

Органические полупроводники, нанесенные на кристаллические СОМ методом вакуумного напыления, продемонстрировали преимущественно двумерный слойный рост, являющийся морфологически наиболее благоприятным с точки зрения эффективности транспорта заряда. Так, пентацен, нанесенный поверх СОМ ОДХС, при тестировании в ОПТ показал подвижность носителей заряда p -типа до $3.0 \text{ см}^2/\text{Вс}$, а фуллерен C_{60} , нанесенный аналогичным образом, – подвижность носителей заряда n -типа до $5.3 \text{ см}^2/\text{Вс}$, что в 5-20 раз превышало подвижности, достигнутые при использовании СОМ, нанесенных из газовой фазы [190, 230, 231]. Авторы иллюстрируют полученные результаты сравнением GATR-FTIR спектров монослоев ОДМС, полученных методами ЛБ, вращающейся подложки и из газовой фазы (Рисунок 48в), из которых видно, что молекулярная плотность монослоев, характеризуемая площадью под кривой пиков поглощения, оказалась очень близкой для монослоев, нанесенных методами вращающейся подложки и Ленгмюра-Блоджетт, тогда как для монослоя, выращенного из газовой фазы, она была значительно меньше, что свидетельствовало и о меньшей упорядоченности такого монослоя и, по мнению авторов, критически влияло на электрические характеристики нанесенного поверх ОДМС слоя полупроводника.

В более ранних работах было показано, что рост кристалла как в случае неорганических, так и в случае органических материалов очень чувствителен к химической природе, упаковке и дефектам нижележащего монослоя [232]. В работе Чу с соавт. [233] была изучена зависимость характеристик ОПТ на основе пентацена от степени упорядоченности ОДХС, и было показано, что улучшенные характеристики реализуются при нанесении монослоя ОДХС

при более низких температурах, что способствует его упорядочению. В еще одной своей работе [234] эта же группа авторов изучила зависимость характеристик аналогичных ОПТ на основе пентацена от длины алкильной цепи модифицирующих силанов и обнаружила, что диффузия пентацена была наибольшей, а плотность зародышеобразования была самой низкой на наиболее неупорядоченных короткоцепных алкилсиланах. С другой стороны, некоторые полупроводники демонстрируют только незначительное улучшение электрических характеристик на любой поверхности, обработанной ОДМС/ОДХС, по сравнению с поверхностью необработанного диоксида кремния SiO_2 , несмотря на большую разницу в поверхностной энергии [172], что, по мнению Маркова и других исследователей [235-237] является следствием уникальности сочетания различных полупроводников и субстратов. Наиболее важным фактором, влияющим на рост, и, следовательно, на подвижность носителей заряда, является специфическое энергетическое взаимодействие между полупроводником и поверхностью.

В ряде работ [238-241] было показано, что интерфейсные самособирающиеся слои на основе линейных карбосилан-силоксанов способны изменять пороговое напряжение открытия ОПТ. Так, в работе группы проф. Даго ди Лео [242] в качестве модификаторов поверхности были использованы различные производные триэтоксисилана, а именно децил-, перфтордецил- и 3-аминопропил-триэтоксисиланы, при этом самособирающиеся слои выращивали из газовой фазы при температурах 120-150°C. Изготовленные слои были охарактеризованы методами контактного угла, атомно-силовой микроскопии и рентгеновской рефлектометрии (Рисунок 49а), подтвердившими их высокую однородность и соответствие гидрофобных свойств литературным данным [243]. Что касается толщины, то сравнение экспериментально измеренных и расчетных величин подтвердило формирование монослойных покрытий в случае децил- и перфтордецил-содержащих триэтоксисиланов, но бислойных покрытий в случае аминоксодержащего триэтоксисилана. Исследование влияния химического строения интерфейсных слоев на электрические характеристики ОПТ проводили в конфигурации нижний кремниевый затвор – нижние золотые электроды, а в качестве полупроводникового материала использовали политриариламин, который наносили методом вращающейся подложки. Было показано, что наличие интерфейсного слоя практически не влияет на подвижность носителей заряда, однако существенно (на 15 - 20 В) сдвигает пороговое напряжение открытия (Рисунок 49б), причем в случае аминоксодержащего слоя наблюдается сдвиг в сторону положительных напряжений, а в случае фторсодержащего слоя – в сторону отрицательных. Проведенный анализ вместе с теоретическим моделированием показал, что наличие у интерфейсного слоя дипольного момента не может приводить к настолько большим значениям остаточного потенциала [244], а наиболее вероятным

объяснением наблюдаемых зависимостей является захват носителей заряда интерфейсным слоем. Полученный результат является важным с практической точки зрения, поскольку открывает еще один достаточно простой и экономичный способ влияния на электрические характеристики ОПТ.

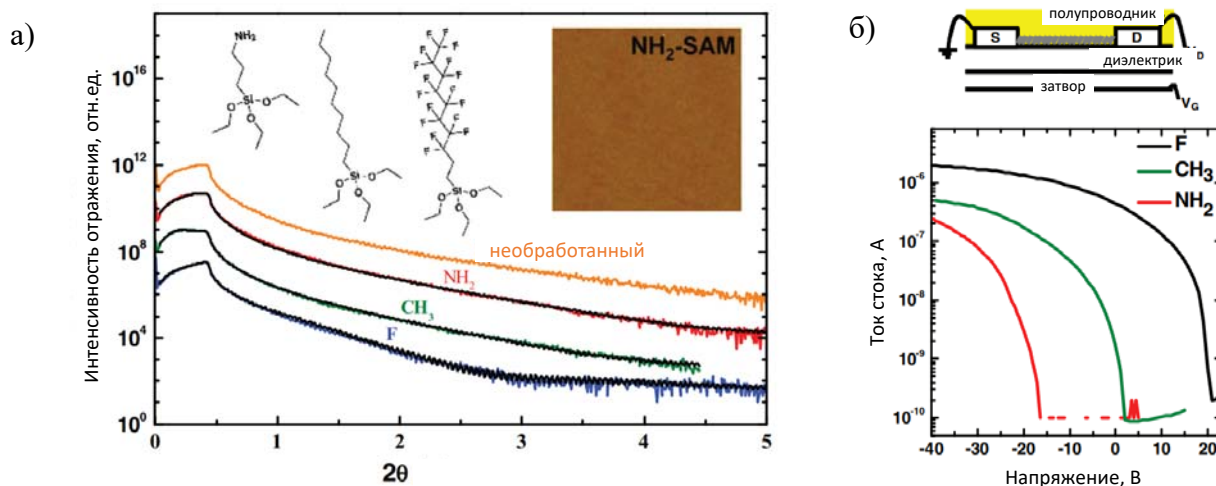


Рисунок 49 – Кривые рентгеновской рефлектометрии для самособирающихся слоев линейных триэтоксисиланов, химическое строение которых приведено на вкладке к Рисунку, микроизображение АСМ для слоя 3-аминопропилтриэтоксисилана 20×20 мкм (а), передаточные характеристики ОПТ с различными интерфейсными слоями (б). [242]

1.3.2.2. Диэлектрические слои

Одним из важных потенциальных применений линейных карбосилан-силоксанов в органической электронике является их использование в составе сверхтонких (включая монослойные) подзатворных диэлектриков [245]. Из литературы известно, что использование монослойного диэлектрика в ОПТ позволяет не только модифицировать свойства поверхности, достигая ее оптимальной шероховатости, что положительно сказывается на подвижности носителей заряда [246, 247], но и существенно снизить как рабочие напряжения ОПТ, так и пороговое напряжение открытия за счет уменьшения толщины диэлектрического слоя до нанометровых величин [248].

Так, в работе проф. Markus Halik с соавт. [249] продемонстрирована интегральная микросхема с очень низким потреблением энергии на основе самоорганизующихся монослойных подзатворных диэлектриков, в качестве которых были использованы октадецилтрихлорсилан и октадецилфосфорная кислота, и органических полупроводников, в качестве которых были использованы пентацен и фторированный фталоцианин меди. Монослойный диэлектрик выращивали методом самоорганизации из раствора при комнатной температуре на структурированном алюминиевом затворе, предварительно обработанном в плазме для увеличения толщины поверхностного оксида до 3.8 нм. Толщина органического

диэлектрика по данным рентгеновской рефлектометрии составила 2.1 нм, что свидетельствовало о формировании монослоя с наклоном алкильных цепей по отношению к нормали к поверхности на угол 24°. Было обнаружено, что органический диэлектрик позволяет обеспечить большую емкость затвора и существенно снизить токи утечки через затвор (Рисунок 50а). Следует отметить, что в случае производного фосфорной кислоты токи утечки оказались на 1-2 порядка ниже, чем в случае производного хлорсилана, по-видимому, за счет более плотной упаковки фосфор-содержащих молекул в монослой (4.6 мол./нм² против 1.9 мол./нм² для хлорсилана), как это было определено методом РФЭС. ОПТ, изготовленные методом вакуумного напыления органических полупроводников *p*- и *n*-типа, оказались работоспособны при очень низких рабочих напряжениях, а токи утечки в них составили не более 100 пА (Рисунок 50б).

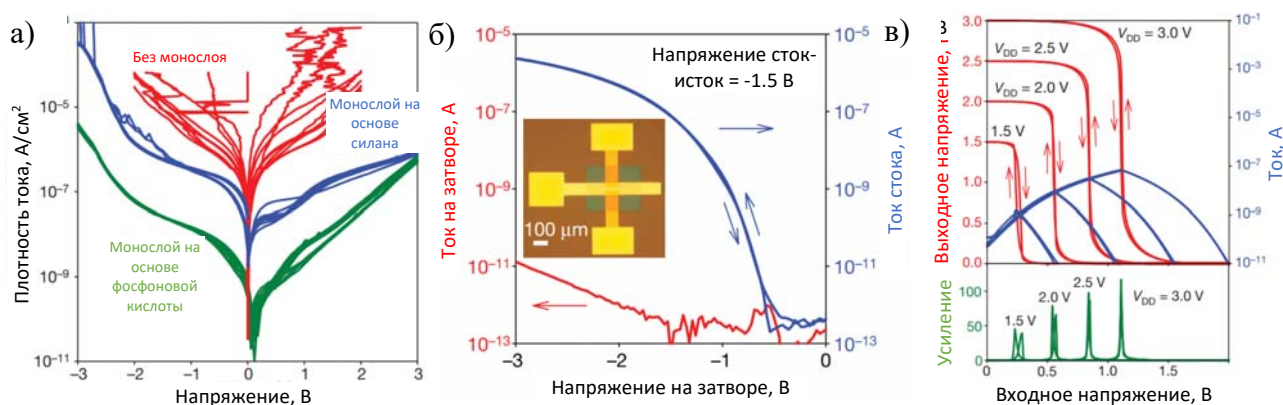


Рисунок 50 – Зависимость плотности тока утечки от приложенного напряжения (а); передаточные характеристики ОПТ с монослойным диэлектриком на основе пентацена (синяя кривая) и зависимость тока утечки через затвор от приложенного напряжения (красная кривая), подвижность носителей заряда составляет 0.6 см²/Вс (б); электрические характеристики инвертера на основе ОПТ *p*- и *n*-типа (в) [249]

Путем объединения ОПТ *p*- и *n*-типа в логическую микросхему были изготовлены инвертеры и кольцевые осцилляторы, работавшие с напряжением питания от 1,5 до 3 В и потребляемой мощностью менее 1 нВт на логический шлюз (Рисунок 50в). Такие интегральные микросхемы имеют хорошую перспективу использования в системах с питанием от батареек, например, таких как портативные дисплейные устройства [250], сенсорные сети с большой поверхностью [251], а также для меток радиочастотной идентификации с расширенным рабочим диапазоном [252].

В работе проф. Henning Sirringhaus с соавт. [253] описаны ОПТ с верхним затвором и нижними электродами с ультратонким (30-50 нм) полимерным диэлектриком на основе полиметилметакрилата или поливинилфенола, сшитых при помощи 1,6-бис(трихлорсилил)гексана (Рисунок 51а). Мотивация для использования сшитой системы

заклучалась в том, что ключевым требованием к диэлектрику в ОПТ является его способность формировать тонкую пленку с хорошими диэлектрическими свойствами [254], при этом использование несшитых полимеров, таких как ПММА или полистирол, не позволяет достичь толщины пленки меньшей, чем 100 нм, без появления в пленке дырок-дефектов, критически ухудшающих ее диэлектрические свойства. Использование сшитых полимеров позволяет решить эту проблему [255-257] (Рисунок 51б), а использование бис(трихлорсилил)алкана позволяет проводить сшивание полимера при комнатной температуре за счет взаимодействия с влагой, содержащейся в воздухе, что обеспечивает сохранение нижележащего слоя полупроводника неповрежденным. Изготовленные по описанной методике ОПТ продемонстрировали работоспособность при напряжениях затвора менее 8 В, относительно высокую прочность диэлектрика на пробой (> 3 МВ/см) и низкий ток утечки через затвор (10 – 100 нА/мм² при 2 МВ/см). Электрические характеристики диэлектрика коррелировали с шероховатостью нижележащего полупроводникового слоя. При использовании поли(2,5-бис(3-алкилтиофен-2-ил)тиено[3,2-*b*]тиофена) в качестве полупроводника удалось достичь высокой подвижности носителей заряда ($0,1$ – $0,2$ см²/Вс), с соотношением токов включения и выключения 10^4 (Рисунок 51в).

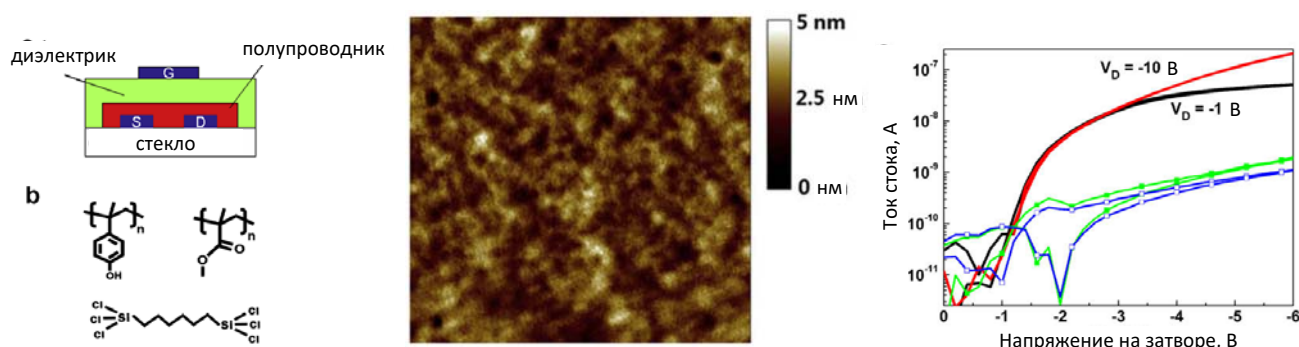


Рисунок 51 – Схематическое изображение ОПТ с верхним затвором и химическая структура полиметилметакрилата, поли-4-винилфенола и 1,6-бис(трихлорсилил)гексана, использованного в качестве сшивающего агента для полимерного диэлектрика (а); АСМ-микроизображение пленки сшитого ПММА (5х5 мкм) (б); передаточные характеристики ОПТ с верхним затвором (толщина сшитого ПММА диэлектрика ~30нм). Токи утечки измеряли одновременно при $V_D = -1$ В и -10 В (в). [253]

В дальнейшем схожий подход к формированию тонких полимерных диэлектриков с использованием алкилхлорсиланов в качестве сшивающих агентов был применен в работах [258, 259], и авторами был сделан вывод о том, что, несомненно, алкилтрихлорсиланы являются универсальными сшивающими агентами, позволяющими создавать сшитые полимеры как содержащие реакционноспособные группы, так и без них – такие как полистирол, ПММА, поливинилфенол и перфторированный сополимер этилен-фурана

(СУТОР). Существует также целый ряд работ [260-266], где алкилтрихлорсиланы используются в качестве модифицирующих монослоев для создания поверх них полимерных диэлектриков, обеспечивая снижение шероховатости и улучшение смачиваемости поверхности полимером, повышая стабильность электрических характеристик устройств, подвижность носителей заряда и соотношение токов включения-выключения. Отдельно следует упомянуть работы, в которых алкилалкоксисиланы были использованы для создания гибридных полимерно-неорганических диэлектриков [267, 268] где в качестве неорганического компонента были использованы наночастицы циркония и его оксида, а сшитый полимер на основе алкилалкоксисилана служил матрицей для равномерного распределения частиц (Рисунок 52а).

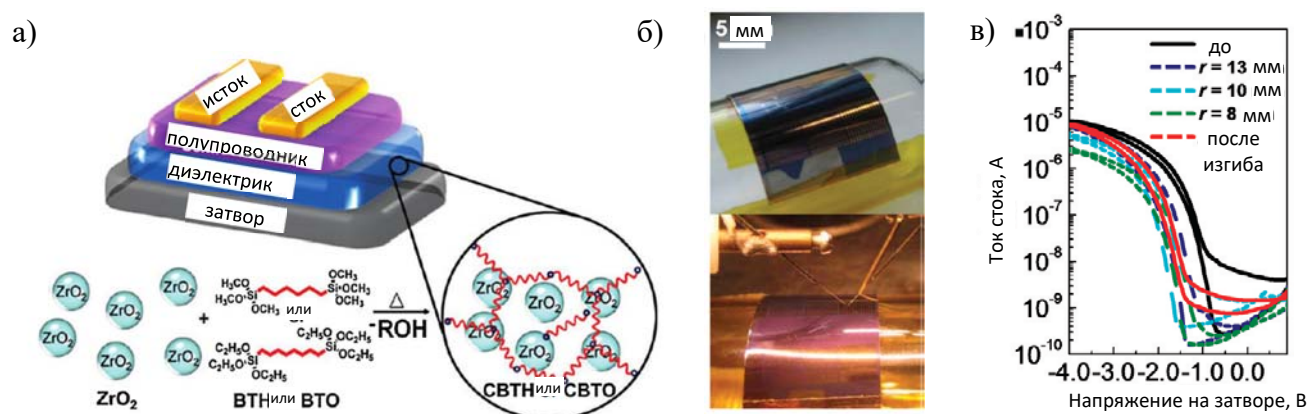


Рисунок 52 – Схематическое изображение ОПТ с нижним затвором и верхними электродами с диэлектрическим слоем на основе наночастиц оксида циркония (а), изображения изготовленных гибких ОПТ (б), передаточные характеристики гибких ОПТ в зависимости от радиуса изгиба (в). [268]

Тонкие пленки сшитого гибридного диэлектрика толщиной 20-43 нм изготавливали методом вращающейся подложки из смеси неорганического прекурсора (хлорида циркония) и α, ω -дисилилалканового сшивающего агента при нормальных условиях с последующим отверждением при относительно низких температурах ($\sim 150^\circ\text{C}$). Полученные очень гладкие диэлектрики обладали хорошими изолирующими свойствами (плотность тока утечки $\sim 10^{-7}$ А/см²), настраиваемой емкостью (95-365 нФ/см²) и высокими диэлектрическими постоянными (5.0-10.2). Изготовленные с их использованием гибкие ОПТ с полупроводниковым слоем на основе пентацена (Рисунок 52б) работали при низких напряжениях (< 4 В) и обладали отличными электрическими характеристиками ($\mu = 0.1 - 1.6$ см²/Вс, $I_{on/off} = 10^4 - 10^5$, $V_T = -0.7 - -1.8$ В), в т.ч. при изгибе с радиусами кривизны 8-13 мм и после него (Рисунок 52в).

Таким образом, линейные карбосилан-силоксаны являются перспективными материалами для создания на их основе сверхтонких диэлектрических слоев путем как

монослойной самосборки на поверхности, так и химического сшивания с полимерами или неорганическими наночастицами.

1.3.2.3. Полупроводниковые слои

Что касается применения хлорсиланов в качестве полупроводниковых материалов, то впервые синтез и исследование свойств олиготиофенсодержащих самоорганизующихся хлорсиланов был предпринят коллективом российских, голландских и немецких ученых [269]. При помощи реакций кросс-сочетания Сузуки и Кумады с последующим гидросилилированием были синтезированы несимметричные диметилхлорсилильные производные α, α' -диалкил кватро-, квинке- и секси-тиофенов (Рисунок 53а). Показано, что синтезированные хлорсиланы были достаточно стабильны и реакционноспособны, чтобы даже в присутствии нефункциональных побочных продуктов реакции формировать полупроводниковые монослои на активированной диэлектрической поверхности диоксида кремния путем самоорганизации из раствора (Рисунок 53б). В процессе самоорганизации монослоя наиболее вероятны две химические реакции функциональной хлорсилильной группы: первая происходит с гидроксильными группами, сформированными в процессе активации подложки на поверхности диоксида кремния, вторая связана с гидролизом остаточной водой и приводит к образованию силанольной группы, которая также способна в дальнейшем реагировать с гидроксильными группами на поверхности подложки (Рисунок 53в). В результате формировался монослой, ковалентно связанный с кремниевым субстратом. Следует отметить, что важным движущим фактором самоорганизации в данном случае было не только химическое взаимодействие хлорсилильного фрагмента с гидроксильными группами поверхности, но и сильное латеральное π - π взаимодействие олиготиофеновых фрагментов, обеспечивающее двумерную кристаллизацию в монослой, которая была доказана авторами при помощи совокупности методов рентгеновских отражения и дифракции при скользящем угле падения, а также рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии и АСМ [270, 271]. Важную роль в процессе кристаллизации монослоя играла обратимость химической реакции между хлорсилильным фрагментом и гидроксильными группами поверхности, которая обеспечивала для сопряженной молекулы возможность отсоединиться от подложки, если присоединение произошло без кристаллизации олиготиофеновых фрагментов, и заново присоединиться к подложке в том месте, где такая кристаллизация возможна.

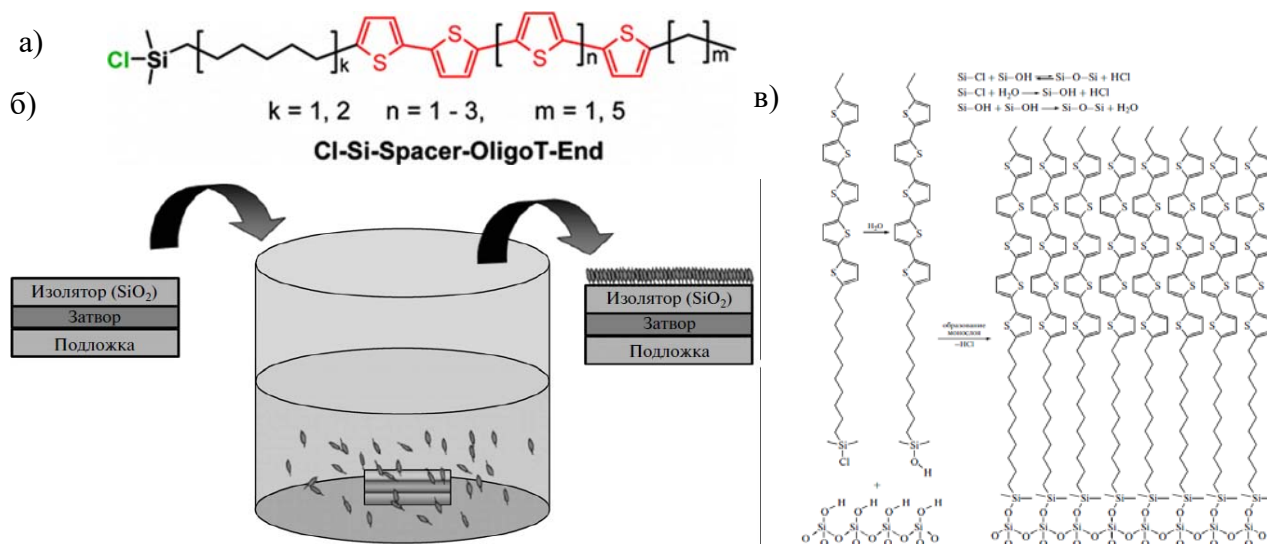


Рисунок 53 – Химическое строение серии олиготиофенсодержащих хлорсиланов (а), схема (б) и соответствующие химические реакции (в) формирования самособирающегося монослоя на активированной диэлектрической поверхности кремния из разбавленного раствора олиготиофенсодержащего хлорсилана. [269]

Изготовленные монослои были использованы в качестве полупроводниковых слоев в самоорганизующихся монослойных ОПТ (СМОПТ) *p*-типа, показавших стабильную работу в обычных атмосферных условиях и электрические характеристики, аналогичные полученным для блочных пленок указанных соединений [272, 273], а именно подвижности носителей заряда до 0,04 см²/Вс и соотношение токов включения-выключения до 10⁸ (Рисунок 54а). Следует отметить, что в отличие от ранее опубликованных данных о том, что подвижность носителей заряда резко уменьшалась с увеличением длины канала транзистора [274], для СМОПТ на основе олиготиофенсодержащих хлорсиланов наблюдалась обратная зависимость: при увеличении длины канала от 0,75 до 40 мкм подвижность носителей заряда возрастала в 4 раза – от 10⁻² до 4×10⁻² см²/Вс (вставка на Рисунке 54а). Детальное исследование обнаруженного факта [270] показало, что для монослоя, полностью покрывающего подложку, наблюдалось увеличение подвижности носителей заряда с увеличением длины канала, тогда как для монослоя, частично покрывающего подложку, подвижность уменьшалась с увеличением длины канала, что авторы объяснили как численно, так и аналитически, показав, что транспорт заряда не зависит от инжекции заряда, границ между проводящими доменами и их размеров, а определяется перколяцией заряда в двух направлениях.

Монослои изученных хлорсиланов продемонстрировали высокую воспроизводимость электрических характеристик, что позволило изготовить на их основе не только отдельный СМОПТ, но и ряд микросхем на его основе, а именно инвертор, осциллятор и 15-битный генератор кода с рабочей частотой 1 кбит/с при напряжении 40В, состоящий из более чем 300

единичных СМОПТ (Рисунок 54б) [275]. Полученные результаты позволили сделать вывод о большой перспективности данного направления для органической электроники.

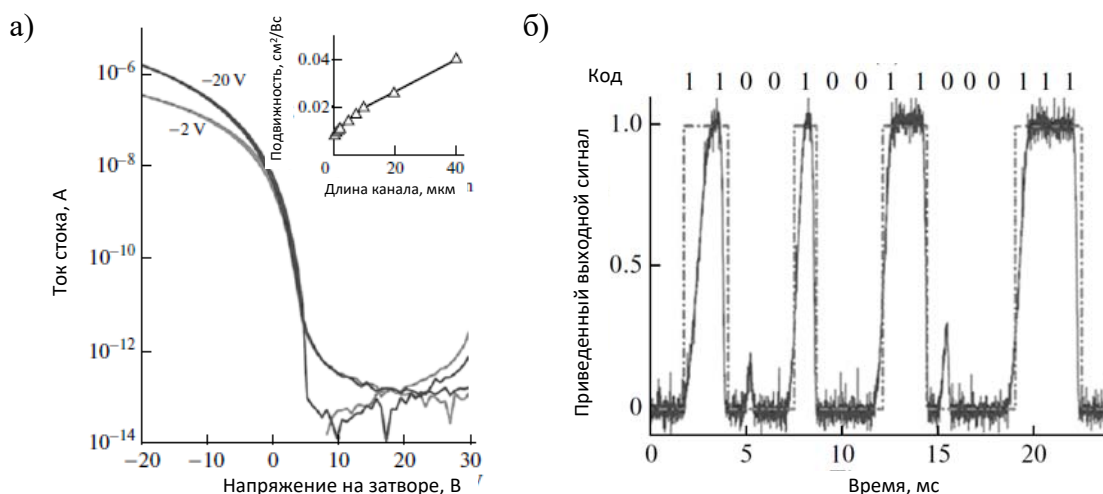


Рисунок 54 – Передаточные характеристики СМОПТ на основе квинкетиофенхлорсилана ($k=2$, $n=2$, $m=1$ на Рисунке 53а) и зависимость подвижности носителей заряда от длины канала транзистора (а) [270]; выходные характеристики 15-битного генератора кода, состоящего из 300 СМОПТ (б). [275]

Исследование зависимости между химическим строением олиготиофенсодержащих хлорсиланов и электрическими свойствами их самоорганизующихся монослоев [269] показало, что квинкетиофенсодержащие хлорсиланы ($n=2$) демонстрировали на порядок большую подвижность носителей заряда, по сравнению с их кватротиофеновыми аналогами ($n=1$), при этом для секситиофенового хлорсилана ($n=3$) не удалось сформировать полностью заполненный монослой из-за недостаточной растворимости материала. Что касается длины алифатического спейсера, соединяющего олиготиофеновый фрагмент с функциональной хлорсилильной группой, то для ундецильных спейсеров подвижности носителей заряда оказались в 2-3 раза выше по сравнению с гексильными спейсерами. Авторы объяснили это большей свободой олиготиофеновых групп относительно подложки, что облегчало кристаллизацию в монослой. Обнаруженный факт хорошо коррелировал с известным фактом, что подвижность носителей заряда значительно возрастает при увеличении упорядочения органического полупроводника в пленке [276].

В дальнейшем на основе вышеупомянутого квинкетиофенхлорсилана были получены эффективные СМОПТ на полимерной подложке [277], а также высокочувствительные газовые сенсоры на оксид азота (II) [167]. В качестве полимерного диэлектрика использовали фоторезист SU8 с боковыми эпокси-группами (Рисунок 55а), на основе которых на поверхности после обработки плазмой и водой были сформированы гидроксильные группы,

способные реагировать с квинкетиофенхлорсиланом с образованием самоорганизующегося полупроводникового монослоя. Подвижность носителей зарядов в изготовленном полимерном СМОПТ составила $2 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{Вс}$, а изготовленный на его основе 4-битный генератор кода состоял из более чем ста СМОПТ, что явилось несомненным подтверждением высокой воспроизводимости электрических характеристик полимерного СМОПТ и открывает новые пути к созданию полностью гибких СМОПТ.

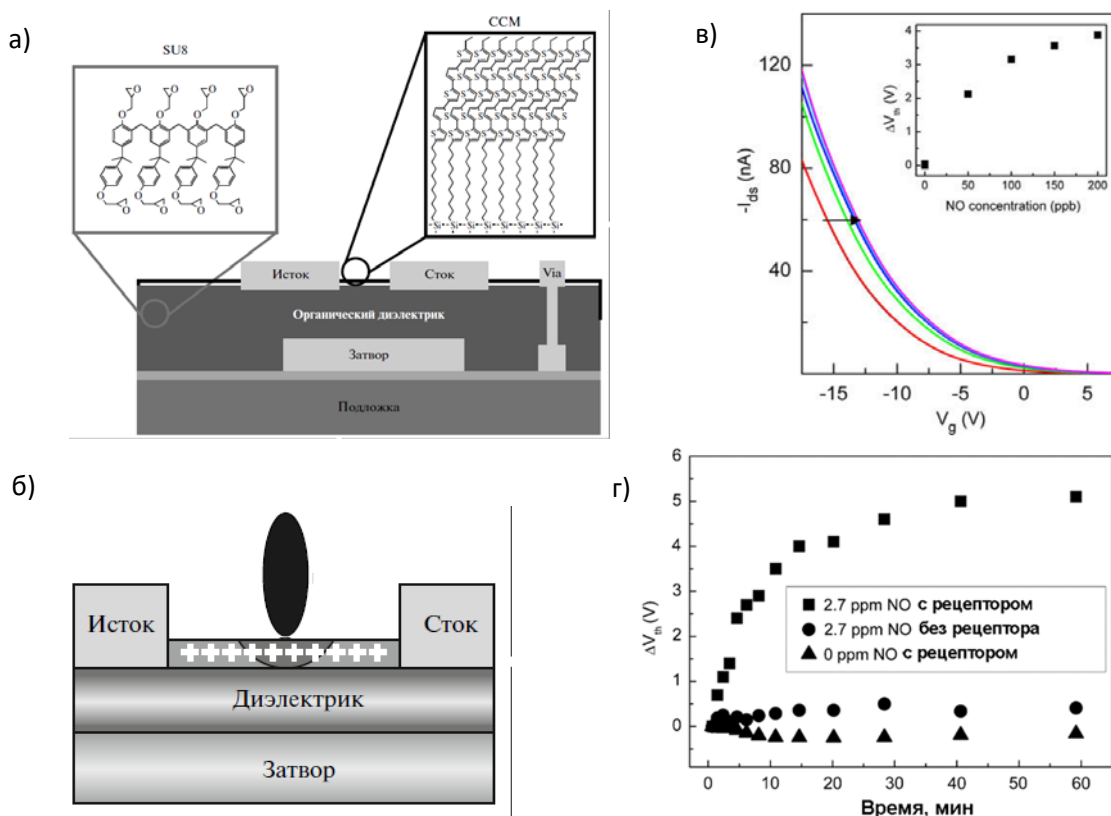


Рисунок 55 – Схематические изображения: СМОПТ на полимерном диэлектрике (а) [277] и хемосенсор на базе СМОПТ (б); передаточные характеристики СМОПТ с рецепторным слоем при различных концентрациях NO (в); сдвиг порогового напряжения в зависимости от времени (г) и от концентрации NO (на вкладке к Рисунку 55в). [167]

Что касается хемосенсора на основе СМОПТ, то основная идея его реализации заключалась в том, что электрические характеристики СМОПТ должны быть крайне чувствительны к присутствию в окружающей среде любого аналита, способного взаимодействовать с полупроводниковым (в случае монослоя – непосредственно с токонесущим) слоем за счет электроно-донорных или электроно-акцепторных свойств (Рисунок 55б). Для повышения селективности определения целевого аналита на поверхность СМОПТ методом вращающейся подложки наносили тетрафенилпорфирин железа, способный селективно взаимодействовать с оксидом азота (II). Было обнаружено, что в присутствии оксида азота происходит сдвиг порогового напряжения СМОПТ и величина этого сдвига

пропорциональна концентрации оксида азота (Рисунок 55в). Детальные исследования зависимости сдвига порогового напряжения от времени показали, что пороговое напряжение не зависело от времени при измерениях, проведенных в отсутствие оксида азота, и в случае СМОПТ, не содержащего рецепторного слоя, тогда как для СМОПТ с рецепторным слоем в присутствии оксида азота наблюдалась монотонная зависимость сдвига порогового напряжения от времени (Рисунок 55г), что подтвердило возможность использования описанного СМОПТ в качестве высокочувствительного сенсора на оксид азота с нижним пределом детектирования, достигающим 50 млрд. долей (ppb).

Следует отметить, что во всех вышеприведенных статьях, посвященных монослойным полупроводникам на основе карбосилан-силоксанов, процесс самосборки монослоя происходил из раствора соответствующего олиготиофенсодержащего хлорсилана в сухом толуоле, что требовало использования инертной атмосферы и для получения полностью заполненного монослоя занимало не менее 15 часов. Исследования сенсорных свойств описанных СМОПТ также проводили в атмосфере азота с добавлением заданных количеств оксида азота. Указанные обстоятельства делают описанные эксперименты в большой степени модельными и требуют значительной доработки для возможного переноса найденных закономерностей в поле практического применения.

Тем не менее, использование монослоев сопряженных карбосилан-силоксанов в качестве полупроводниковых и сенсорных, безусловно, имеет большую перспективу.

1.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ

Анализ рассмотренных процессов самоорганизации функционализированных карбосилан-силоксанов различной архитектуры в тонких, в т.ч. Ленгмюровских и монослойных пленках показал, что присутствие кремнийорганических, в частности силоксановых, фрагментов в составе полимеров, олигомеров и линейных молекул приводит к появлению у них не только амфифильных свойств за счет склонности к образованию водородных связей, но и к огромной вариативности процессов самоорганизации в тонких пленках на поверхности воды и твердых подложек за счет широкого набора конформационных состояний, обеспечиваемого беспрецедентной гибкостью силоксанового фрагмента. Введение в карбосилан-силоксановые системы функциональных групп различного назначения (реакционноспособных, жидкокристаллических, полупроводниковых, биологически активных и т.д.) позволяет получать высокоупорядоченные системы с заранее заданной архитектурой, степенью гидрофобности, реакционной способностью в разных средах, обладающие рядом специальных (оптических, электрических, биологических) свойств. Разнообразие формирующихся в процессе самоорганизации молекулярных и надмолекулярных структур обеспечивает широкий спектр применения тонких пленок функционализированных карбосилан-силоксанов в различных приложениях: начиная от стабилизирующих полимерные эмульсии ПАВ, модификаторов поверхности и фрикционных материалов и заканчивая активными слоями в устройствах органической электроники и биосенсорах.

Следует отметить, что по сравнению с достаточно подробно изученными процессами самоорганизации в полимерных органосилоксанах, аналогичные процессы в дендримерных системах, особенно содержащих функциональные концевые группы, исследованы гораздо менее подробно, практически отсутствуют систематические данные о влиянии строения таких систем на структуру и свойства их тонких пленок. Что касается линейных функционализированных карбосилан-силоксанов, то систематического исследования их ленгмюровских слоев практически не проводилось. Единичные работы посвящены самоорганизации алкилхлорсиланов на поверхности воды, хотя монослой таких карбосилан-силоксанов, самоорганизованные на твердых подложках, уже нашли широкое применение в различных областях науки и техники.

Рассмотренные в обзоре литературы публикации представляют собой состояние дел в данной области на момент завершения диссертационной работы. Ряд рассмотренных результатов получен одновременно или даже позже отдельных результатов диссертационной работы, описанных в разделе «Результаты и их обсуждение», а часть упомянутых в аналитическом обзоре статей ссылается на публикации, вышедшие в ходе подготовки данной

диссертации. При этом в момент постановки задачи диссертационной работы существовало значительное количество пробелов в знаниях, касающихся систематического анализа процессов самоорганизации в тонких пленках (включая слои Ленгмюра, Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера) функционализированных дендримерных и линейных карбосилан-силоксанов. Именно эти пробелы и была призвана заполнить данная работа.

Представленный аналитический обзор подтверждает актуальность работ в данном направлении как с точки зрения фундаментальной науки с целью выявления закономерностей и взаимосвязей «структура-свойства» дендримерных, олигомерных и линейных карбосилан-силоксанов, функционализированных жидкокристаллическими, полупроводниковыми и реакционноспособными группами в тонких, в т.ч. монослойных пленках, так и с прикладной точки зрения с целью разработки новых двумерных наноматериалов с уникальными электрическими, оптическими и сенсорными свойствами, имеющих большой потенциал практического применения в различных инновационных устройствах органической электроники и сенсорики.

Таким образом, *главной целью поставленной работы стало систематическое изучение процессов самоорганизации карбосилан-силоксанов линейного и регулярного сверхразветвленного (дендритного) строения, функционализированных мезогенными, сопряженными, а также реакционноспособными группами, в тонких (в т.ч. монослойных) пленках на поверхности воды и твердых подложках, а также поиск возможностей практического применения таких пленок в устройствах органической электроники.*

Для достижения поставленной цели предполагалось последовательное решение следующих задач:

1. определение влияния длины алифатического спейсера и композиционной неоднородности ЖК дендримеров с мезогенными группами на процессы их самоорганизации в блоке. Данный вопрос оставался неизученным к моменту постановки задачи и, по мнению автора данной работы, является принципиально важным для понимания процессов структурообразования функционализированных карбосилан-силоксановых систем в тонких пленках;
2. определение влияния номера генерации и состава амфифильных со-дендримеров с гидрофобными мезогенными и гидрофильными группами на процессы их самоорганизации и фазовое состояние в блоке и тонких пленках (в т.ч. Ленгмюровских);
3. определение влияния отдельных структурных элементов (номера генерации, длины алифатического спейсера, строения сопряженных и концевых фрагментов)

- дендримеров с сопряженными функциональными группами на процессы их самоорганизации и структуру тонких (включая Ленгмюровские, ЛБ и ЛШ) пленок;
4. разработка технологичного подхода к созданию тонких (в т.ч. монослойных) полупроводниковых пленок карбосилан-силоксанов с сопряженными группами, включая определение наиболее перспективных химических архитектур используемых материалов, методов и условий формирования пленки;
 5. разработка технологичного подхода к изготовлению самоорганизующихся монослойных органических полевых транзисторов (СМОПТ) на основе сопряженных карбосилан-силоксанов и определение влияния химического строения карбосилан-силоксана и метода формирования полупроводникового слоя на электрофизические свойства СМОПТ;
 6. разработка научных основ создания высокочувствительных газовых сенсоров на основе СМОПТ, включая определение алгоритмов анализа отклика сенсора в присутствии определяемого газа и механизмов, лежащих в основе детектирования токсичных газов;
 7. разработка технологичного подхода к модификации поверхности полимеров путем формирования на них самособирающихся слоев реакционноспособных олигоалкоксисилоксанов для обеспечения хорошей печатаемости металлических чернил на полимерах и высокой адгезии напечатанных проводящих структур к подложке.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ СИНТЕЗА.

2.1.1. Синтез ЖК карбосилан-силоксановых гомодендримеров с концевыми мезогенными группами

Карбосилан-силоксановые ЖК гомодендримеры с концевыми протонированными и дейтерированными метокси- и бутоксифенилбензоатными группами с первой по пятую генерации были синтезированы, очищены и полностью охарактеризованы автором как описано в [282, 278].

2.1.2. Синтез амфифильных карбосилан-силоксановых со-дендримеров с гидрофобными мезогенными и гидрофильными группами

Амфифильные карбосилан-силоксановые со-дендримеры с гидрофобными мезогенными и гидрофильными группами были синтезированы Лещинером И.Д. в рамках выполнения его дипломной работы под руководством и при непосредственном участии автора. Синтез и очистку дендримеров с концевыми фенольными группами первой, третьей и пятой генераций ($G-n(Und-PhOH)_m$) проводили согласно методикам, описанным в [279, 280]. Отнесение ЯМР 1H спектров для дендримеров всех генераций отличается только количеством протонов и может быть представлено следующим образом: ЯМР 1H ($CDCl_3$, 250 МГц, δ , м.д.) -0.08 (с, Si-CH₃ – дендритное ядро); 0.03 (с, Si-O-Si-CH₃); 0.4-0.7 (м, Si-CH₂); 1.67-1.77 (м, CH₂ – алифатический спейсер); 4.30 (м, OCH₂ - спейсер); 6.85 (д, CH – фенольное кольцо); 7.89 (д, CH - фенольное кольцо).

Замещение части концевых фенольных групп в составе дендримеров концевыми бутоксифенилбензоатными группами проводили по следующим методикам:

G-3(OH/But-75%): К раствору 300 мг (0.0178 ммоль) дендримера $G-3(Und-PhOH)_{32}$ (см. Рисунок 72) и 0.44 ммоль триэтиламина в 10 мл сухого ТГФ добавили 93 мг (0.44 ммоль) хлорангирида п-бутоксибензойной кислоты. Реакционную смесь перемешивали без охлаждения в течение 48 ч, затем отфильтровали от осадка, разбавили диэтиловым эфиром и трижды промыли водой. Органический слой упарили в вакууме досуха. Хроматографически чистый со-дендример выделяли при помощи ГПХ, выход составил 222 мг (58%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 250 МГц, δ м.д.): -0.08 (с, 84 H); 0.03 (с, 384 H); 0.4-0.7 (м, 304 H); 1.2-1.4 (м, 312 H); 1.67-1.77 (м, 64 H); 4.05 (т, 48 H); 4.30 (м, 64 H); 6.85 (д, 16 H); 6.95 (д, 48 H); 7.27 (д, 48 H); 7.89 (д, 16 H); 8.06 (д, 48 H); 8.11 (д, 48 H).

G-3(OH/But-50%): Синтез проводили по методике, аналогичной методике синтеза со-дендримера G-3(OH/But-75%): использовали 240 мг (0.0142 ммоль) дендримера G-3(Und-PhOH)₃₂, 18 мг (0.228 ммоль) пиридина и 48 мг (0.228 ммоль) хлорангидрида п-бутоксibenзойной кислоты. Полученный со-дендример очищали от примесей методом препаративной ГПХ. Выход хроматографически чистого со-дендримера составил 158 мг (56%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 250 МГц, δ м.д.): -0.08 (с, 84 Н); 0.03 (с, 384 Н); 0.4-0.7 (м, 304 Н); 1.2-1.4 (м, 568 Н); 1.67-1.77 (м, 64 Н); 4.05 (т, 32 Н); 4.30 (м, 64 Н); 6.85 (д, 32 Н); 6.95 (д, 32 Н); 7.27 (д, 32 Н); 7.89 (д, 32 Н); 8.06 (д, 32 Н); 8.11 (д, 32 Н).

G-1(OH/But-75%): Синтез проводили по методике, аналогичной методике синтеза со-дендримера G-3(OH/But-75%): использовали 263 мг (0.066 ммоль) дендримера G-1(Und-PhOH)₈, 31.2 мг (0.396 ммоль) пиридина и 84 мг (0.396 ммоль) хлорангидрида п-бутоксibenзойной кислоты. Полученный со-дендример очищали от примесей методом препаративной ГПХ. Выход хроматографически чистого со-дендримера составил 131 мг (39%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 250 МГц, δ м.д.): -0.09 (с, 12 Н); 0.012 (с, 96 Н); 0.55 (м, 64 Н); 1.2-1.4 (м, 136 Н); 1.73 (м, 16 Н); 4.05 (т, 12 Н); 4.27 (м, 16 Н); 6.85 (д, 4 Н); 6.95 (д, 12 Н); 7.27 (д, 12 Н); 7.89 (д, 4 Н); 8.06 (д, 12 Н); 8.11 (д, 12 Н).

G-1(OH/But-50%): Синтез проводили по методике, аналогичной методике синтеза со-дендримера G-3(OH/But-75%): использовали 100 мг (0.025 ммоль) дендримера G-1(Und-PhOH)₈, 8.1 мг (0.103 ммоль) пиридина и 22 мг (0.103 ммоль) хлорангидрида п-бутоксibenзойной кислоты. Полученный со-дендример очищали от примесей методом препаративной ГПХ. Выход хроматографически чистого со-дендримера составил 62 мг (52%). ЯМР ¹H (CDCl₃, 250 МГц, δ м.д.): -0.09 (с, 12 Н); 0.012 (с, 96 Н); 0.55 (м, 64 Н); 1.2-1.4 (м, 136 Н); 1.73 (м, 16 Н); 4.05 (т, 8 Н); 4.27 (м, 16 Н); 6.85 (д, 8 Н); 6.95 (д, 8 Н); 7.27 (д, 8 Н); 7.89 (д, 8 Н); 8.06 (д, 8 Н); 8.11 (д, 8 Н).

G-5(OH/But-25%): Синтез проводили по методике, аналогичной методике синтеза со-дендримера G-3(OH/But-75%): использовали 200 мг (0.00292 ммоль) дендримера G-5(Und-PhOH)₁₂₈, 24 мг (0.280 ммоль) пиридина и 63 мг (0.280 ммоль) хлорангидрида п-бутоксibenзойной кислоты. Полученный со-дендример очищали от примесей методом препаративной ГПХ. Выход хроматографически чистого со-дендримера составил 138 мг (64%). Спектр ЯМР ¹H (ТГФ-D8, 250 МГц, δ м.д.): -0.08 (с, 372 Н); 0.03 (с, 1536 Н); 0.4-0.7 (м, 1264 Н); 1.2-1.4 (м, 2296 Н); 1.67-1.77 (м, 256 Н); 4.05 (т, 64 Н); 4.30 (м, 256 Н); 6.85 (д, 192 Н); 6.95 (д, 64 Н); 7.27 (д, 64 Н); 7.89 (д, 192 Н); 8.06 (д, 64 Н); 8.11 (д, 64 Н).

G-5(OH/But-50%): Синтез проводили по методике, аналогичной методике синтеза со-дендримера G-3(OH/But-75%): использовали 130 мг (0.00190 ммоль) дендримера G-5(Und-PhOH)₁₂₈, 49.5 мг (0.490 ммоль) триэтиламина и 24 мг (0.490 ммоль) хлорангидрида п-бутоксibenзойной кислоты. Полученный со-дендример очищали от примесей методом препаративной ГПХ. Выход хроматографически чистого со-дендримера составил 111 мг (74%). Спектр ЯМР ¹H (ТГФ-D8, 250 МГц, δ м.д.): -0.08 (с, 372 Н); 0.03 (с, 1536 Н); 0.4-0.7 (м, 1264 Н); 1.2-1.4 (м, 2296 Н); 1.67-1.77 (м, 256 Н); 4.05 (т, 128 Н); 4.30 (м, 256 Н); 6.85 (д, 128 Н); 6.95 (д, 128 Н); 7.27 (д, 128 Н); 7.89 (д, 128 Н); 8.06 (д, 128 Н); 8.11 (д, 128 Н).

G-5(OH/But-75%): Реакционную смесь, состоящую из 100 мг (6.31×10^{-6} моль) дендритной карбосилановой матрицы с концевыми аллильными группами G-5(All)₁₂₈, 150 мг (0.30×10^{-3} моль) 10-тетраметилдисилоксидецил-4-метоксикарбонилоксибензоата и 580 мг (0.91×10^{-3} моль) 4-{[11-(1,1,3,3-тетраметилдисилаксанил)ундецил]окси}фенил-4-бутоксibenзоата, 10 мкл 3%-го раствора комплекса Pt с дивинилтетраметилдисилоксаном в ксилоле (РС-072) и 10 мл сухого толуола, перемешивали на магнитной мешалке на масляной бане в закрытом сосуде в атмосфере аргона при 35 °С в течение 72 ч. После завершения реакции реакцию смесь пропускали через силикагель для дезактивации катализатора, элюент ТГФ. Далее к раствору полученного со-дендримера в 10 мл смеси этанол-ТГФ (1:1) при охлаждении добавили по каплям 10 мл 25%-ного водного раствора аммиака. Реакционную смесь перемешивали без охлаждения в течение 2 ч, затем вылили в воду и добавили уксусную кислоту до достижения рН 8. Полученную суспензию трижды проэкстрагировали диэтиловым эфиром. Эфирную фракцию промыли трижды водой и высушили над безводным сульфатом натрия. Полученный раствор упарили досуха в вакууме. Полученный со-дендример очищали от высокомолекулярных примесей методом препаративной ГПХ. Выход хроматографически чистого со-дендримера составил 260 мг (73%). Спектр ЯМР ¹H (ТГФ-D8, 250 МГц, δ м.д.): -0.08 (с, 372 Н); 0.03 (с, 1536 Н); 0.4-0.7 (м, 1264 Н); 1.2-1.4 (м, 2296 Н); 1.67-1.77 (м, 256 Н); 4.05 (т, 192 Н); 4.30 (м, 256 Н); 6.85 (д, 64 Н); 6.95 (д, 192 Н); 7.27 (д, 192 Н); 7.89 (д, 64 Н); 8.06 (д, 192 Н); 8.11 (д, 192 Н).

2.1.3. Линейные и разветвленные карбосилан-силоксаны с сопряженными группами

Все карбосилан-силоксановые дендримеры с концевыми тиофенсодержащими группами, а также линейные карбосилан-силоксаны и хлорсиланы с концевыми сопряженными алкил-олиготиофеновыми и бензотиенобензотиофеновыми фрагментами, были синтезированы, очищены и полностью охарактеризованы Пономаренко С.А., Борщевым О.В., Лупоносовым Ю.Н., Полинской М.С. в Лаборатории Функциональных Материалов для Органической Электроники и Фотоники ИСПМ РАН по методикам, описанным в [281]:

2.1.4. Исходные вещества и материалы

В качестве исходных веществ для синтеза использовали *n*-бутоксibenзойную кислоту (производства “Merck”); хлористый тионил (производства “Merck”, >99%); триэтиламин (производства “Fluka”, >98%); пиридин (производства “Merck”); сульфат натрия (марки «ч»); хлористый кальций (марки «ч»), комплекс Pt с дивинилтетраметилдисилоксаном в ксилоле (PC-072) (производства «Aldrich»).

В качестве растворителей использовали толуол, этилацетат, тетрагидрофуран, хлороформ, этанол, изопропанол, которые сушили и очищали по стандартным методикам. Воду высокой степени очистки получали с использованием деионизатора Аквилон D-301 (Россия).

Для препаративной колоночной хроматографии использовали силикагель 40-60 mesh (“Merck”). Для тонкослойной хроматографии применяли пластинки Silufol.

Хлорангидрид *n*-бутоксibenзойной кислоты получали по стандартной методике: путем взаимодействия *n*-бутоксibenзойной кислоты с хлористым тионилем в присутствии диметилформамида. Хлорангидрид очищали вакуумной перегонкой.

В качестве твердых подложек использовали пластины высокочистотного кремния *p*-типа с термически выращенным на его поверхности оксидом кремния SiO₂. В качестве гибких полимерных подложек использовали пленки полиэтиленнафталата (ПЭН) и полидиметилсилоксана (ПДМС). Использовали ПЭН марки Teonex Q65FA, DuPont Teijin Films толщиной 125 мкм. Подложки ПДМС толщиной 1 мм изготавливали в лаборатории на основе набора Dow Corning Sylgard 184 в соответствии с инструкцией производителя.

В качестве исходных веществ для формирования самособирающихся интерфейсных слоев на поверхности полимерных подложек использовали коммерчески доступные (3-меркаптопропил)триметоксисилан (МПТС) («Aldrich») и (3-аминопропил) триметоксисилан (АПТС) («Acros Organics») без дополнительной очистки. (3-меркаптопропил)диметил(метокси)силан (моно-SH) и олиго-(3-меркаптопропил)триметоксисилан (ОМПТС) были синтезированы Борщевым О.В. в Лаборатории Функциональных Материалов для Органической Электроники и Фотоники ИСПМ РАН.

В качестве проводящих наночернил использовали серебряные чернила на водной (PSI-211, производства PChem) и на органической основе (CRSN2442, производства Sun Chemical) в соответствии с руководствами производителей.

2.2. МЕТОДИКИ НАНЕСЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ИЗГОТОВЛЕНИЯ УСТРОЙСТВ

2.2.1. Методика изготовления самособирающихся кристаллических монослоев карбосилан-силоксанов

Самособирающиеся кристаллические монослои карбосилан-силоксанов изготавливали при помощи методов Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера (см. п. 2.3.3.1). Исходное соединение (дендример, дисилоксановый димер или хлорсилановый мономер) растворяли в толуоле в концентрациях $0,33 \div 1$ г/л, при необходимости при нагревании, полученный раствор фильтровали через ПТФЭ-фильтр с размером пор 0.2 мкм. Раствор равномерно распыляли на поверхность деионизированной воды высокой степени очистки и оставляли на 5 минут для достижения равновесия после испарения растворителя. Сжатие слоя проводили при комнатной температуре при постоянной скорости движения барьеров, равной 50 - 100 мм/мин. Перенос монослоя на подложку осуществляли при постоянном поверхностном давлении, которое измеряли при помощи весов Вильгельми. Давление переноса выбирали согласно изотерме Ленгмюра в конденсированном состоянии слоя, не достигая точки коллапса. Монослой переносили горизонтальным (ЛШ) или вертикальным (ЛБ) переносом на гидрофилизированные в токе озона либо гидрофобизированные (модифицированные ОДХС) кремниевые подложки. Для вертикального переноса использовали держатель образца из стандартного комплекта, при горизонтальном - специально изготовленный в лаборатории держатель.

2.2.2. Методика изготовления ЛБ и ЛШ самособирающихся органических полевых транзисторов

Архитектура изготавливаемых СМОПТ соответствовала тонкопленочному полевому транзистору с нижним затвором и нижними золотыми электродами (см. Рисунок 107a). В качестве подложек использовали высокодопированный кремний р-типа, который выполнял роль затвора, с термически выращенным на его поверхности оксидом кремния SiO_2 , который выполнял роль подзатворного диэлектрика в изготавливаемых СМОПТ. Использовали подложки двух типов: готовые подложки с короткими каналами, производства Phillips (Голландия) и подложки с длинными каналами на основе пластин из каталога Ossila, изготовленные в лаборатории. Подложки производства Phillips с оксидом толщиной 200 нм, соответствующим емкости подзатворного диэлектрика 17 нФ/см^2 , содержали нанесенные методом фотолитографии золотые электроды с адгезионным подслоем титана с длинами канала от 1,5 мкм до 40 мкм, а также интегральные схемы на основе нескольких транзисторов

(«инвертор» и «осциллятор»). Второй тип подложек содержал оксид кремния толщиной 280 нм. Перед нанесением электродов подложки очищали от фоторезиста в соответствии с руководством изготовителя, золотые электроды Сток и Исток напыляли термически в вакууме через маску, содержащую 5 независимых друг от друга структур ОПТ с длиной канала 30 мкм и шириной канала 1000 мкм, не используя какие-либо адгезионные слои (Рисунок 56). Емкость подзатворного диэлектрика измеряли методом импедансометрии на установке, собранной в лаборатории, для подложек с толщиной оксида 280 нм она составила 13 нФ/см².

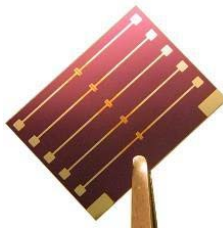


Рисунок 56 – Подложка с нанесенными золотыми электродами

Перед нанесением полупроводникового монослоя поверхность подложки с электродами очищали в изопропанол в ультразвуковой ванне при 50 С, промывали деионизированной водой и обрабатывали одним из двух способов: выдерживая в токе озона в течение 15 мин либо модифицируя поверхность оксида кремния слоем ОДХС. Очищенные подложки помещали в закрытую чашку Петри, куда добавляли 200 мкл ОДХС и выдерживали в течение 2 часов. Модифицированные подложки отмывали вначале в толуоле (для удаления излишков ОДХС), затем в этаноле и затем в проточной деионизированной воде. Слой полупроводника наносили методами ЛБ или ЛШ, как описано в п.2.2.1. После нанесения полупроводника изготовленные СМОПТ выдерживали для удаления остаточной воды в обычных условиях в течении 1 суток. При необходимости (если не удавалось достичь хороших электрических характеристик) проводили отжиг полупроводникового слоя в парах растворителя. Для этого образцы помещали в закрытую чашку Петри, добавляли 1 мл толуола и выдерживали в течение 2 часов. Изготовленные образцы хранили в обычных лабораторных условиях, избегая попадания на них прямых солнечных лучей.

2.2.3. Методика изготовления высокочувствительных газовых сенсоров.

Высокочувствительные газовые сенсоры изготавливали на основе СМОПТ на кремниевых подложках второго типа, модифицированных ОДХС (см. п.2.2.2). В качестве полупроводниковых материалов использовали силоксановые димеры бензотиенобензотиофена с различной длиной алифатического спейсера: **O(Si-Und-BTBT-Hex)₂** (1,3-бис[11-(7-гексил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиен-2-ил)ундецил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан), **O(Si-Hept-BTBT-Hex)₂** (1,3-бис[11-(7-гексил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиен-2-ил)гептил]-

1,1,3,3-тетраметилдисилоксан) и $O(Si-Hex-BTBT-Hex)_2$ (1,3-бис[11-(7-гексил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиен-2-ил)гексил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан).

Перенос полупроводникового слоя осуществляли методом Ленгмюра-Шеффера, электрические характеристики изготовленных сенсоров оценивали через 24 ч после переноса при хранении образцов в условиях низкой влажности, при необходимости проводили отжиг в парах толуола в течение 2 часов. В дальнейшем образцы сенсоров хранили в обычных лабораторных условиях, избегая попадания на них прямых солнечных лучей.

2.2.4. Методика модификации поверхности полимеров самособирающимися функциональными слоями карбосилан-силоксанов

2.2.4.1. Гидрофилизация поверхности полимера плазмой

Гидрофилизацию поверхности ПЭН и ПДМС проводили в Лаборатории Термостойких Термопластов ИСПМ РАН с использованием кислородной плазмы в разряде постоянного тока. В качестве рабочего газа использовали очищенный воздух. Образцы полимерных пленок помещали в вакуумную камеру на алюминиевый анод диаметром 18 см с расстоянием между электродами 5 см и подвергали воздействию разряда постоянного тока величиной 50 мА при давлении 10 Па в течение 60 сек. После обработки образцы промывали в деионизированной воде для удаления остаточного поверхностного заряда.

Самособирающиеся функциональные слои наносили немедленно после обработки полимера плазмой. двумя способами: из газовой фазы и жидкостным методом.

2.2.4.2. Нанесение самособирающихся слоев из газовой фазы

Для модификации поверхности полимера из газовой фазы использовали низкомолекулярные алкоксисиланы: 3-меркаптопропилтриметоксисилан (МПТС) или 3-аминопропилтриметоксисилан (АПТС). Образцы полимера помещали в закрытую чашку Петри, куда добавляли 100 мкл МПТС или АПТС и выдерживали при нормальных условиях в течение 2 – 72 ч. Модифицированные подложки с интерфейсными слоями промывали в деионизированной воде для удаления непрореагировавшего алкоксисилана, высушивали в токе азота, хранили при обычных условиях.

2.2.4.3. Нанесение самособирающихся слоев жидкостными методами

Для модификации поверхности полимера жидкостными методами использовали олиго(3-меркаптопропил)(метокси)силоксан (ОМПМС), который наносили при помощи метода вращающейся подложки (при необходимости полной модификации подложки) либо струйной печати (при необходимости локальной модификации по шаблону). ОМПМС наносили из растворов в метаноле или этаноле (6 и 30 вес%) на спин-коутере марки Laurell

WS-650Mz-8NPP (США), подложку вращали со скоростью 2000 об/мин. в течении 120 с. 6%-й раствор ОМПМС в этаноле также печатали на струйном принтере марки Dimatix DMP2831 (США), объем капли составлял 10 пл, температуру подложки поддерживали равной 60 °С.

2.2.5. Методика печати проводящих серебряных структур на модифицированных полимерах

Для печати проводящих структур использовали серебряные наночернила на водной (PSI-211 производства PChem) или органической (CRSN2442 производства Sun Chemical) основе. Проводящие серебряные структуры печатали поверх нанесенных самособирающихся слоев (3.2.4.2., 3.2.4.3) методом трафаретной печати (шелкографии), через трафарет из полиэфира с сеткой плотностью 120 нитей/см и диаметром отверстия 35 мкм. Чернила выдавливали при помощи ракеля с резиной (твердость по Шору 75А) на ручном столе для трафаретной печати, производства «Европринт» (Санкт-Петербург, Россия). Напечатанные чернила спекали при температуре 120°C в течение 10 мин. (PSI-211) либо при 150°C в течение 30 мин. (CRSN2442).

2.3. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.3.1. Исследование химической структуры, определение молекулярных масс.

3.3.1.1. ЯМР-¹H-спектроскопия.

Спектры ¹H ЯМР регистрировали на спектрометре “Bruker WP-250” (250 МГц). В качестве стандарта использовали сигналы CDCl₃ (δ=7.25), либо ТГФ-D₈ (δ=1.72, 3.57). Образцы готовили в виде растворов исследуемых соединений с концентрацией 3 вес.% в дейтерохлороформе или дейтерированном ТГФ. Снятые спектры обсчитывали при помощи специализированных программ “Nuts” и “ACD lab”.

2.3.1.2. MALDI-TOF спектроскопия.

Молярные массы прекурсоров и дендримеров определяли с помощью масс-спектрометрии матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации с времяпролетным масс-анализатором (MALDI-TOF MS), использовали прибор Micromass M@ldi (производства Waters) в линейном режиме или режиме отражения. В качестве матричных веществ использовали растворы в ТГФ (10 мг/мл) 2,5-дигидробензойной кислоты, 2-(4-гидроксифенилазо)бензойной кислоты и 3-индолакриловой кислоты.

2.3.1.3. Гель-проникающая хроматография (ГПХ).

Препаративную и аналитическую ГПХ проводили на хроматографе KNAUER с использованием колонок Waters и Phenomenex, наполненных ультрастирогелем (размер пор

1000 Å), в качестве элюента использовали ТГФ. Для аналитической ГПХ использовали колонку 8x300 мм, для препаративной ГПХ – 19x300 мм. В качестве детекторов использовали рефрактометр Waters R-410 и УФ-спектрофотометр KNAUER. Молекулярные массы и полидисперсность дендримеров рассчитывали с использованием полистирольных стандартов производства «Aldrich» при помощи программы «МультиХром 2.x»

2.3.2. Исследование фазового поведения и структуры в блоке

2.3.2.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

Температуры и теплоты фазовых переходов определяли при помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии на термосистеме “Mettler TA-4000”. Образцы изготавливали в виде таблеток массой 10-20 мг, скорость сканирования составляла 10 град/мин. Все тепловые процессы рассчитывали автоматически с использованием программы производителя, встроенной в процессор термосистемы.

2.3.2.2. Поляризационно-оптическая микроскопия (ПОМ).

Оптические исследования текстур блочных пленок ЖК и полупроводниковых материалов, а также определение температур фазовых переходов проводили при помощи оптического-поляризационного микроскопа Carl Zeiss Axioscop A40 Pol, оборудованного нагревательным столиком “Linkam” с автоматизированной регулировкой скорости нагревания и охлаждения, в скрещенных поляроидах в проходящем свете.

2.3.2.3. Рентгеновское рассеяние в больших и малых углах.

Структуру мезофаз в блоке определяли методом рентгеновского рассеяния в больших и малых углах на дифрактометре в HH Wills Physics Laboratory (Университет г. Бристоля, Великобритания) под руководством профессора Роберта Ричардсона. Использовали CuK_α - излучение, отфильтрованное через Ni, и двумерный матричный детектор с компьютеризованным анализом и сбором данных. Образцы, помещенные в кварцевые капилляры, охлаждали из изотропной фазы в магнитном поле напряженностью 9,4 Т, что обеспечивало их ориентацию. Полученные данные обрабатывали с использованием специализированной программы.

Исследования структуры дендримеров при повышенном давлении проводили на приборе IDL для малоуглового рентгеновского рассеяния на источнике Diamond Light (Дидкот, Оксфордшир, Великобритания). Давление и температуру прикладывали к образцу с помощью аппарата, специально изготовленного в Имперском колледже (Лондон, Великобритания) [282]. Окна ячеек были изготовлены из алмаза, что позволяло достигать гидравлического давления 4 КБ. Длина волны падающего излучения составляла 0,73 Å

(соответствует энергии = 17 кэВ), что позволило максимизировать пропускание через окна ячеек. Расстояние от образца до детектора составляло 1,2 м и было специально рассчитано для достижения вектора рассеяния в диапазоне, покрывающем ожидаемые Брэгговские пики. Образцы не были предварительно ориентированы, поэтому дифрактограммы выглядели на детекторе как кольца Дебая-Шеррера.

Расстояние между образцом и детектором устанавливали таким образом, чтобы вектор рассеяния Q мог быть определен для каждого пикселя. Затем данные перестраивали в одномерную зависимость интенсивности от вектора рассеяния Q следующим образом: из каждого набора данных вычитали фон от пустой ячейки при атмосферном давлении, а затем двумерные данные перегруппировывали в одномерные - $I(Q)$ путем взятия среднего по азимуту с использованием специализированного ПО, написанного для IDL.

Экспериментальные измерения проводили путем повышения давления с шагом 100 бар при фиксированной температуре. Для каждой температуры данные были представлены в виде двумерного графика зависимости интенсивности от Q и давления (см. Рисунки 68, 69). Некоторые дифрактограммы для ЖК дендримера пятой генерации были получены с использованием малоуглового дифрактометра в NH Wills Physics Laboratory. Для этого образец охлаждали из изотропной фазы в магнитном поле напряженностью 9,4 Т. Расчет компонентов Q , параллельных и перпендикулярных направлению ориентации, был выполнен с использованием процедур, написанных для IDL.

2.3.2.4. Малоугловое нейтронное рассеяние.

Исследования влияния композиционной неоднородности и формы молекул дендримеров в растворе проводили при помощи малоуглового нейтронного рассеяния на дифрактометре с фиксированной длиной волны (инструмент D11, длина волны 8 Å) в Институте Laue-Langevin (Гренобль, Франция) (Рисунок 57), источником нейтронов служил ILL-реактор. Использовали двумерный подвижный детектор D22, с изменяемым расстоянием от образца до детектора, которое составляло в эксперименте 1,4; 2 и 8 м. Образцы готовили в виде таблеток массой 250 мг из 50%-х смесей протонированных и дейтерированных дендримеров одинакового строения, упаривая смеси из разбавленного (2%-ного) раствора толуола. Образцы, помещенные в кварцевые кюветы, охлаждали из изотропной фазы со скоростью 1 град/мин в магнитном поле напряженностью 9,4 Т, что обеспечивало их ориентацию. Для исследования формы молекул в растворе использовали 2%-ные (вес.) растворы протонированных ЖК дендримеров в полностью дейтерированном толуоле.

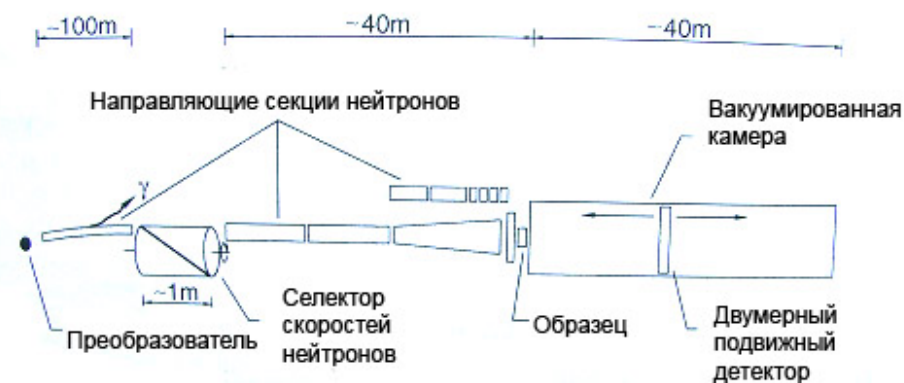


Рисунок 57 - Схема дифрактометра D11 с фиксированной длиной волны.

В реакторе в результате ядерного деления происходит непрерывная генерация нейтронов, имеющих скорости, близкие к световым. На выходе из реактора нейтроны попадают в преобразователь, где проходят через слой жидкого водорода, теряя избыточную кинетическую энергию и скорость. В дальнейшем используются только «медленные» (длинноволновые) нейтроны, из которых на селекторе скоростей нейтронов выделяются только нейтроны с определенной скоростью (длиной волны). Затем пучок нейтронов попадает на коллиматор из поглощающего материала, где приобретает необходимые размеры и форму, а затем на низкоэффективный детектор, измеряющий скорость падающих нейтронов и их количество, т.е. интенсивность падающего пучка. Рассеянные нейтроны регистрируют двумерными детекторами, в качестве которых используют камеры Гейгера-Мюллера, заполненные гелием или фторидом бора.

2.3.3. Исследования тонких пленок на поверхности воды и перенос на подложки

2.3.3.1. Методы Ленгмюра, ЛБ, ЛШ

Поведение тонких пленок на поверхности воды исследовали с использованием установки Nima 712BAM (Великобритания), состоящей из тefлоновой ванны и двух независимых барьеров и оборудованной микроскопом Брюстера MicroBAM2. Изотермы Ленгмюра снимали при скорости движения барьеров 50-100 мм/мин, после установления в слое равновесия: через 5 минут после нанесения раствора исследуемого материала на поверхность деионизированной воды. Исключением были хлорсилановые производные, для которых изотермы Ленгмюра снимали через 1 минуту после нанесения. Использовали растворы карбосилан-силоксанов в толуоле или хлороформе с концентрациями 0.33 – 1 мг/мл. Микрофотографии Брюстера делали без остановки хода барьеров. Перенос слоя на кремниевую подложку осуществляли при постоянных поверхностных давлениях в различных

точках изотермы вертикальным (ЛБ) или горизонтальным (ЛШ) способом (Рисунок 100а,б), скорость движения держателя подложки составляла 8 мм/мин для метода ЛБ и 12 мм/мин для метода ЛШ. Кремниевые подложки предварительно отмывали в изопропанолe и ацетоне в ультразвуковой ванне, споласкивали водой и обрабатывали в токе озона в течение 15 минут.

2.3.3.2. Метод вращающейся подложки (spin-coating)

Для переноса тонких, в т.ч. монослойных пленок на кремниевые подложки методом вращающейся подложки использовали спин-коутер марки Laurell WS-650Mz-8NPP (США). Пластины кремния очищали в изопропанолe ультразвуком в течение 5 минут, сушили в потоке воздуха и активировали в токе кислорода под УФ-излучением длиной 254 нм в течение 12 минут. Растворы исследуемых карбосилан-силоксанов готовили в сухом толуолe или хлороформе (в случае хлорсилановых производных – в инертной атмосфере, не содержащей следов воды) в концентрациях 0.2 – 5 мг/мл, затем фильтровали через 0,2 мкм ПТФЭ фильтр. 200 мкл раствора наносили на неподвижную подложку, которую затем раскручивали до скоростей 500-3000 об/мин и крутили в течение 2 минут. В случае карбосилан-силоксановых ЖК дендримеров и со-дендримеров для удаления остатков растворителя образцы нагревали до 130°C, после чего медленно охлаждали до комнатной температуры.

2.3.4. Исследования морфологии тонких пленок на твердых и гибких подложках

2.3.4.1. Поляризационно-оптическая микроскопия.

Морфологию самособирающихся тонких пленок, в т.ч. монослойных, исследовали при помощи поляризационного оптического микроскопа Carl Zeiss Axioscop A40Pol (Германия) в скрещенных поляроидах, в отраженном свете, а также методом дифференциальной интерференционно-контрастной (ДИК) микроскопии с использованием микроскопа Carl Zeiss Axio Imager 2 (Германия) в отраженном свете.

2.3.4.2. Оптическая интерференционная микроскопия.

Толщины самособирающихся тонких пленок, в т.ч. монослойных, определяли при помощи профилометра-интерферометра KLA-Tencor MicroXAM-100 с твердотельным источником белого света (США).

2.3.4.3. Атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Исследования тонких пленок ЖК дендримеров и амфифильных со-дендримеров проводили при помощи атомно-силовых микроскопов Dimension-3000 и Multimode («Digital Instruments Inc.», США) в полуконтактном режиме с использованием вытравленного кремниевого зонда (жесткость 40 Н/м, резонансная частота в диапазоне 150 - 200 кГц).

Поверхности монослоев исследовали в нескольких случайных точках, варьируя размер скана от 0.1 до 30 мкм.

Исследования олиготиофенсодержащих дендримеров и линейных карбосилан-силоксанов проводили при помощи атомно-силового микроскопа Solver NEXT (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме с использованием коммерчески доступных зондов Brücker FESPA (жесткость 2.8 Н/м, резонансная частота ~70 кГц). Для исследования серебряных проводящих структур использовали зонды Brücker NCHV-A (жесткость 40 Н/м, резонансная частота ~340 кГц).

2.3.5. Исследования структуры тонких пленок на твердых подложках

2.3.5.1. Рентгеноструктурный анализ

Структуру монослоев на кремниевых подложках исследовали методами рентгеновского рассеяния и рентгеновской дифракции при скользющем угле падения на линии Р08 источника синхротронного излучения PETRA III (Гамбург, Германия). Мощность падающего рентгеновского пучка составляла 15 кэВ, размер пучка 200 мкм x 50 мкм. Рассеянное излучение регистрировали при помощи двумерного CCD детектора. Для уменьшения радиационной деструкции монослоя эксперименты проводили в атмосфере гелия. Полученные данные анализировали при помощи специализированного ПО StochFit в Лаборатории Функциональных Полимерных Структур ИСПМ РАН.

2.3.5.2. Молекулярное моделирование

Геометрические параметры молекул ЖК дендримеров и со-дендримеров в монослоях рассчитывали с помощью специализированного ПО - Materials Studio 3.0, используя PCFF-приближение (polymer consistent force-field), для формирования молекулярных моделей использовали методы молекулярной динамики в предположении минимальной энергии.

Геометрические параметры полупроводниковых монослоев рассчитывали при помощи программного пакета Accelrys Materials Studio. При расчетах учитывали нековалентные взаимодействия тиофеновых фрагментов, используя два набора потенциалов: COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) и UFF (Universal Force Field).

2.3.5.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Испытания методом РФЭС проводили в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-7} Па) при комнатной температуре на фотоэлектронном спектрометре Escalab 250Xi (Thermo FisherScientific Inc.) с монохроматическим рентгеновским источником излучения Al K_{α} = 1486,6 эВ. Использовали систему компенсации заряда: парциальное давление аргона в

аналитической камере составляло 10^{-5} Па. Обзорные спектры и спектры основных уровней записывали при энергии пропускания анализатора электронов 100-160 эВ и 20-23,5 эВ, соответственно. При интерпретации полученных данных использовали библиотеки стандартных РФЭС-спектров [283, 284] и библиотеку производителя оборудования (Thermo Fisher Scientific Inc.), включающую атомные факторы чувствительности регистрации сигнала.

2.3.6. Исследования полупроводниковых свойств тонких пленок

Исследования полупроводниковых свойств тонких пленок проводили в ОПТ путем измерения выходных и передаточных характеристик при н.у. с дальнейшим расчетом подвижности носителей заряда. Выходные и передаточные кривые измеряли с помощью зондовой станции ProbeStation 100 (ООО «ПРИНТЭЛТЕХ», Россия) и источника-измерителя Keithley 2636A. Позиционирование зондов и электрические измерения осуществляли в автоматическом режиме при помощи специализированного ПО ProbeStation [285]. Перед измерением вольт-амперных характеристик устраняли утечки тока путем очищения подложки вокруг электродов от слоя полупроводника. Ключевые параметры ОПТ (подвижности носителей заряда, порогового напряжения) рассчитывали в модели МДП-транзистора [286] в линейном режиме ($V_{SD} < V_G - V_T$). Время измерения одной электрической характеристики (прямой и обратный ход) составляло ~ 20 сек.

2.3.7. Исследования фотооптических свойств тонких пленок

2.3.7.1. Измерение квантового выхода, спектров и кинетик фотолюминесценции

Квантовые выходы и спектры фотолюминесценции исследуемых материалов в виде разбавленных растворов в ТГФ в диапазоне концентраций $10^{-5} \div 10^{-6}$ М были измерены Н.М. Суриным в Лаборатории Термостойких Термопластов ИСПМ РАН на спектрометре ALS01M (Россия) [287]. Квантовый выход определяли как среднее значение по 5 измерениям. Квантовые выходы фотолюминесценции в моно- и полислоях были измерены А.А. Маннановым в Лаборатории Органической Электроники кафедры Общей Физики и Волновых Процессов Физического Факультета МГУ в интегрирующей сфере Newport 819C-SL-3.3 (США), совмещенной со спектрометром Renishaw InVia (Великобритания) [288]. Временно-разрешенные кинетики фотолюминесценции были измерены в Университете г. Гронинген, Нидерланды под руководством проф. М. Пшеничникова, при помощи стрик-камеры Hamamatsu C5680 (Япония).

2.3.8. Исследования сенсорных свойств тонких пленок

Исследования сенсорных свойств тонких пленок проводили с использованием оригинального стенда, специально сконструированного для проведения испытаний ОПТ в

контролируемой воздушной атмосфере, включая сверхнизкие (до десятков миллиардных долей) концентрации целевых газов (Рисунок 59в). Решение задачи высокоточного создания газовых смесей со сверхнизкими концентрациями целевых газов является нетривиальным, что потребовало специальной доработки коммерчески доступного оборудования. Принцип работы созданного стенда показан на рисунке 58. Несущий газ из Генератора чистого воздуха (1) (производства ООО «Химэлектроника», Москва) и/или баллона с высокочистым сухим воздухом (9) подавали на вход генератора газовых смесей (2) (производства ООО «Мониторинг», Санкт-Петербург), являющегося устройством для создания газовых смесей заданного состава, где смешивали его в заданной концентрации с определяемым газом, полученным из Источника Микропотока (ИМ) (производства ООО «Мониторинг», Санкт-Петербург или ФГУП «Аналитприбор», Смоленск). При необходимости проведения испытаний во влажной атмосфере с заданной относительной влажностью часть воздушного потока пропускали через Склянку Дрекслея (3), заполненную водой. Для работы с концентрациями порядка десятков и сотен миллиардных долей смесь дополнительно разбавляли с помощью регулятора расхода газа (8) в заданном соотношении.

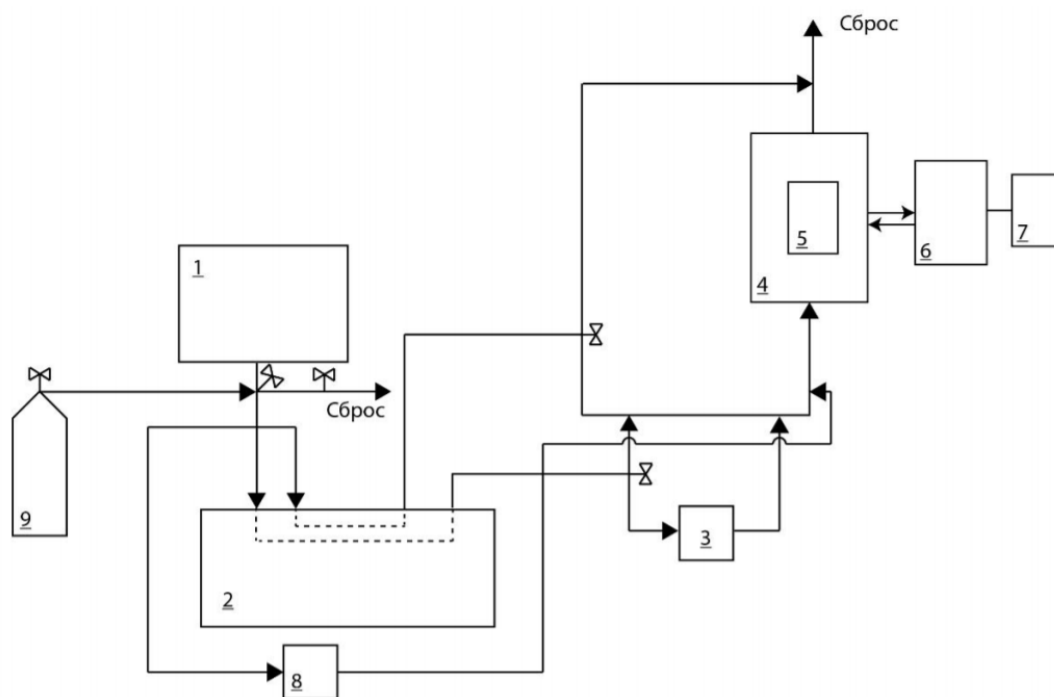


Рисунок 58 - Схема измерительного газового стенда для испытаний СМОПТ в контролируемой атмосфере.

Полученную таким образом газовую смесь подавали в Испытательную камеру (4), куда предварительно помещали Исследуемый образец сенсора (5). Испытательная камера оснащена несколькими электрическими выходами, что позволяет испытывать монослойные

ОПТ, расположенные на подложке сенсора, каждый по отдельности, подключая их по очереди к Источнику-измерителю (6). Электрический отклик ОПТ измеряли в зависимости от концентрации детектируемого газа и времени выдержки сенсора в атмосфере, содержащей определяемый газ. Зарегистрированный электрический отклик передавали на персональный компьютер (7) и анализировали с помощью специально разработанного ПО. Для достижения стабильной концентрации газа в испытательной камере все измерения начинали через 1 минуту после подачи потока определяемого газа.

Трехмерная модель герметичной испытательной камеры, в которой проводили измерения представлена на рисунке 135а. Камера изготовлена с использованием химически инертных материалов, что обеспечивает высокую воспроизводимость заданных концентраций целевых газов и паров воды. Держатель образца (Рисунок 59б) также изготовлен из химически инертного материала (ПТФЭ). На корпус камеры выведены электрические разъемы для подключения исследуемого образца к источнику-измерителю. Камера позволяет в рамках одного эксперимента проводить электрические испытания одной кремниевой пластины с пятью различными органическими полевыми транзисторами без разгерметизации.

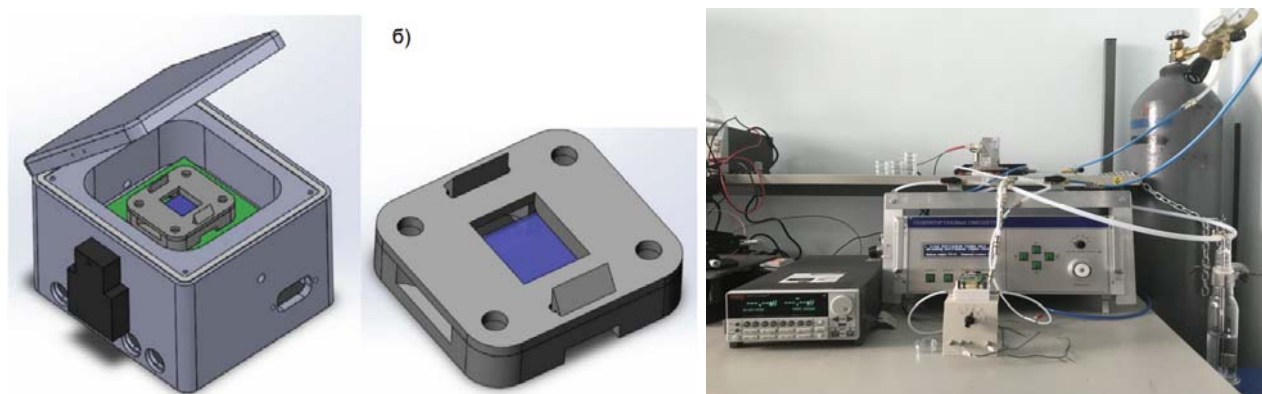


Рисунок 59 – Трехмерная модель герметичной испытательной камеры для измерения электрических характеристик транзисторов в контролируемой атмосфере (а), трехмерная модель держателя образца (б), фотография испытательного стенда для измерений электрических характеристик СМОПТ в контролируемой атмосфере (в).

2.3.9. Исследования адгезионных свойств тонких пленок

2.3.9.1. Измерение контактного угла смачивания и расчет поверхностной энергии

Контактный угол смачивания измеряли на установке EasyDrop (Kruss, Германия) с рядом тестовых жидкостей (вода, тетрадекан и глицерин) для капли объемом 2 мкл. Величину контактного угла определяли как среднее значение по 5 измерениям. Расчет свободной энергии поверхности проводили по методу Ву, [289] с учетом полярной и неполярной составляющей в общую свободную поверхностную энергию, используя ПО, входящее в

комплект оборудования. Погрешности измерения рассчитывали как стандартное отклонение от среднего значения.

2.3.9.2. Оценка адгезии серебряных проводящих структур к подложке

Оценку адгезии напечатанных проводящих структур к полимерным субстратам осуществляли методом стандартизированного скотч-теста (стандарт BS 3900/ASTM D-3359/DIN 53151/ISO 2409).

2.3.10. Исследования электромеханических свойств тонких пленок

Электромеханические свойства серебряных проводящих структур определяли при помощи установки Mесmesin MultiTest system (Великобритания), измеряя электрическое сопротивление в зависимости от величины относительного растяжения и от изгиба. Радиус кривизны изгиба варьировали от 120 до 10 мм.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. САМООРГАНИЗАЦИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОСИЛАН-СИЛОКСАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С КОНЦЕВЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В БЛОКЕ⁴

Жидкокристаллические (ЖК) дендримеры с концевыми мезогенными группами можно отнести к одной из эволюционных ветвей развития гребнеобразных ЖК полимеров, возникшей в 90-х годах XX века (Рисунок 60). Как и в случае своих предшественников, формирование ЖК мезофаз в дендримерах обеспечивается за счет сочетания жесткого мезогенного (анизотропного) фрагмента, отвечающего непосредственно за тип и характеристики формируемых ЖК мезофаз и гибкого алифатического спейсера,

⁴ Результаты, описанные в настоящем разделе, опубликованы в следующих работах:

1. *Liquid-crystalline dimers composed of bent-core mesogenic units [Text]* / B. Kosata, G.-M. Tamba, U. Baumeister, K. Pelz, S. Diele, G. Pelzl, G. Galli, S. Samaritani, E. V. Agina [et al.] // *Chem.Mater.* - 2006. - Vol.18. - P.691-701. **IF=10.159.**
2. *Структурный полиморфизм карбосилановых дендримеров с концевыми мезогенными группами [Текст]* / Н. И. Бойко, Е. В. Агина, С.А. Пономаренко [и др.] // *Жидкие кристаллы и их практическое применение. Иваново. Изд-во ИвГУ* - 2006. - Т. 4. № 18. - С.78-89.
3. *Синтез, структура и особенности фазового состояния карбосилановых ЖК дендримеров с концевыми бутоксифенилбензоатными мезогенными группами [Текст]* / Е. В. Агина, Н. И. Бойко, Р. М. Ричардсон [и др.] // *Высокомолек.соед. Сер.А.* - 2007. - Т.49. - №4. - С.639-653. **IF=0.984.**
4. *Order and Dynamics of a Liquid Crystalline Dendrimer by Means of ²H NMR Spectroscopy [Text]* / V. Domenici, M. Cifelli, C. A. Veracini, N. I. Boiko, E. V. Agina, V. P. Shibaev // *J.Phys.Chem.B.* - 2008. - Vol.112. № 47. - P.14718-14728. **IF=2.923.**
5. *Structural investigation of carbosilane liquid crystalline dendrimers [Text]* / R. M. Richardson, E. V. Agina, N. I. Boiko [et al.] // *J.Phys.Chem.B.* - 2008. - Vol. 112. № 51. - P.16346–16356. **IF=2.923.**
6. *Columnar phases in liquid crysral dendrimers: variable pressure X-ray diffraction [Text]* / R. M. Richardson, S. Hanna, N. J. Brooks, B. L. L. E. Gauthe, C. Pizzey, E. V. Agina [et al.] // *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* - 2011. - Vol.541. - P.177/[415]-187/[425]. **IF=0.559.**
7. *Особенности фазового поведения карбосилановых дендримеров с концевыми мезогенными группами [Текст]* / Н. И. Бойко, Е. В. Агина, С. А. Пономаренко [и др.] // *Вестник МГОУ. Физика.* - 2007. - №2. - С.59-70.

соединяющего мезогенную группу с дендритной матрицей (полимерной цепью в случае гребнеобразных полимеров) и обеспечивающего независимость поведения мезогенных групп от дендритной матрицы (полимерной цепи), что существенно облегчает их упорядочение [16].

Переход от полидисперсных линейных полимерных цепей к сверхразветвленным регулярным дендримерным структурам призван обеспечить низкую полидисперсность таких систем. Обычные значения полидисперсности для ЖК дендримеров составляют 1.02 – 1.04, что практически должно соответствовать индивидуальным соединениям, обеспечивая узкие температурные интервалы фазовых переходов, одновременно с преимуществами высокомолекулярных соединений, а именно хорошими механическими и пленкообразующими свойствами, высокой вязкостью и расширенным температурным интервалом существования ЖК фазы [290]. Архитектура дендримерных ЖК молекул существенно отличается от гребнеобразных ЖК полимеров, и это кардинально изменяет процессы самоорганизации дендримерных систем как в блоке, так и в тонких пленках по сравнению с их полимерными аналогами.

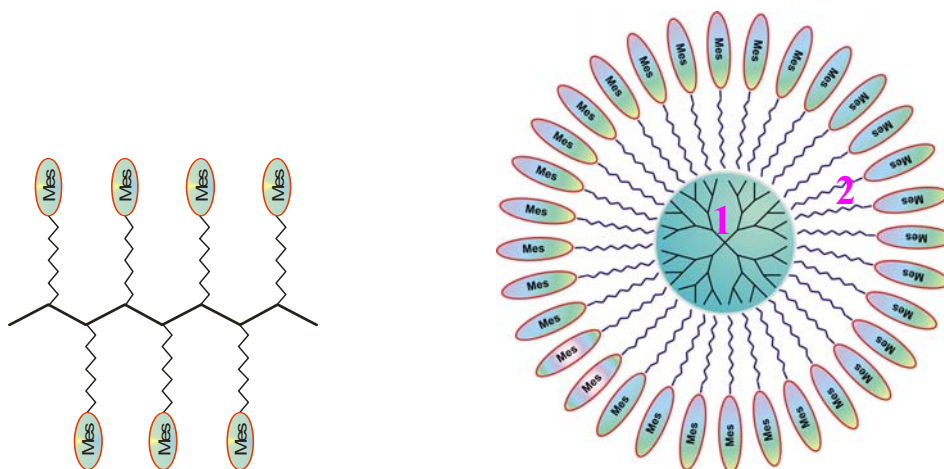


Рисунок 60 - Схематическое изображение молекул гребнеобразного ЖК полимера (слева) и ЖК дендримера (справа). 1 – гибкая полимерная цепь или дендритная матрица, 2 – алифатический спейсер, Mes – мезогенная группа.

Настоящий раздел диссертационной работы посвящен рассмотрению расчетной модели перехода от ламеллярных к колончатым фазам, характерному для ЖК дендримерных систем, а также влиянию композиционной неоднородности ЖК карбосилан-силоксановых дендримеров, возникающей в результате статистических процессов при синтезе таких систем, на процессы самоорганизации дендримеров в блоке.

Необходимость первичного рассмотрения вопросов, связанных со

структурообразованием в блоке, обусловлена тем, что изучаемые ЖК дендримеры состоят из трех основных структурных элементов: центрального дендритного ядра, концевых мезогенных групп, отвечающих за формирование ЖК фаз, и алифатических спейсеров, соединяющих мезогенные группы с ядром (Рисунок 60б). К моменту постановки данной работы было показано, что на формирование ЖК фаз в карбосилан-силоксановых дендримерах с мезогенными группами влияют в основном номер генерации и природа мезогенных групп, а роли алифатического спейсера должного внимания не уделялось [16]. Было показано, что с ростом номера генерации происходит переход от ламеллярных смектических фаз к супрамолекулярным колончатым фазам, при этом в качестве объяснения наблюдаемого явления выдвигалось предположение, что «увеличение номера генерации приводит, вероятно, к уменьшению деформируемости дендритной матрицы, которая уже выступает в качестве основной структурной единицы колончатой фазы» [15], однако никаких численных характеристик либо моделей данного перехода предложено не было. При этом сами дендримеры рассматривались как объекты со сверхрегулярной структурой и молекулярно-массовым распределением близким к единице. В соответствии с данными ГПХ полидисперсность карбосилановых ЖК дендримеров с концевыми мезогенными группами по полистирольным стандартам составляет 1.01 – 1.04 [291]. В то же время данные ^1H ЯМР спектроскопии свидетельствуют о неполноте замещения концевых групп карбосилановых дендритных матриц мезогенными группами, особенно для дендримеров больших генераций (до 15-20%). Неполное замещение не сказывается на оценке молекулярно-массового распределения методом ГПХ, поскольку молекула ЖК дендримера в растворе представляет собой глобулу [292], и отсутствие некоторого количества мезогенных групп незначительно влияет на ее гидродинамический радиус, однако может оказывать существенное влияние на процессы надмолекулярной самоорганизации. На наш взгляд, решение вопросов о влиянии композиционной неоднородности и роли алифатического спейсера в таких системах способно **принципиально улучшить** понимание процессов структурообразования не только в блоке, но и в тонких пленках.

Для выявления такого влияния были синтезированы 4 ряда карбосилан-силоксановых дендримеров с первой по пятую генерации с концевыми метокси- (**Anis**) и бутоксифенилбензоатными (**But**) группами (Рисунок 61). При этом два ряда дендримеров были полностью протонированными (серии **Anis** [293], **But**), а два других содержали по 4 атома дейтерия в составе каждой фенилбензоатной группы (серии **Anis-D₄**, **But-D₄**). Такой выбор объектов позволяет исследовать структуру формируемых дендримерами ЖК фаз не только стандартными методами рентгеноструктурного анализа, но также методами малоуглового нейтронного рассеяния (МНР) и твердофазной ^2H ЯМР-спектроскопии.

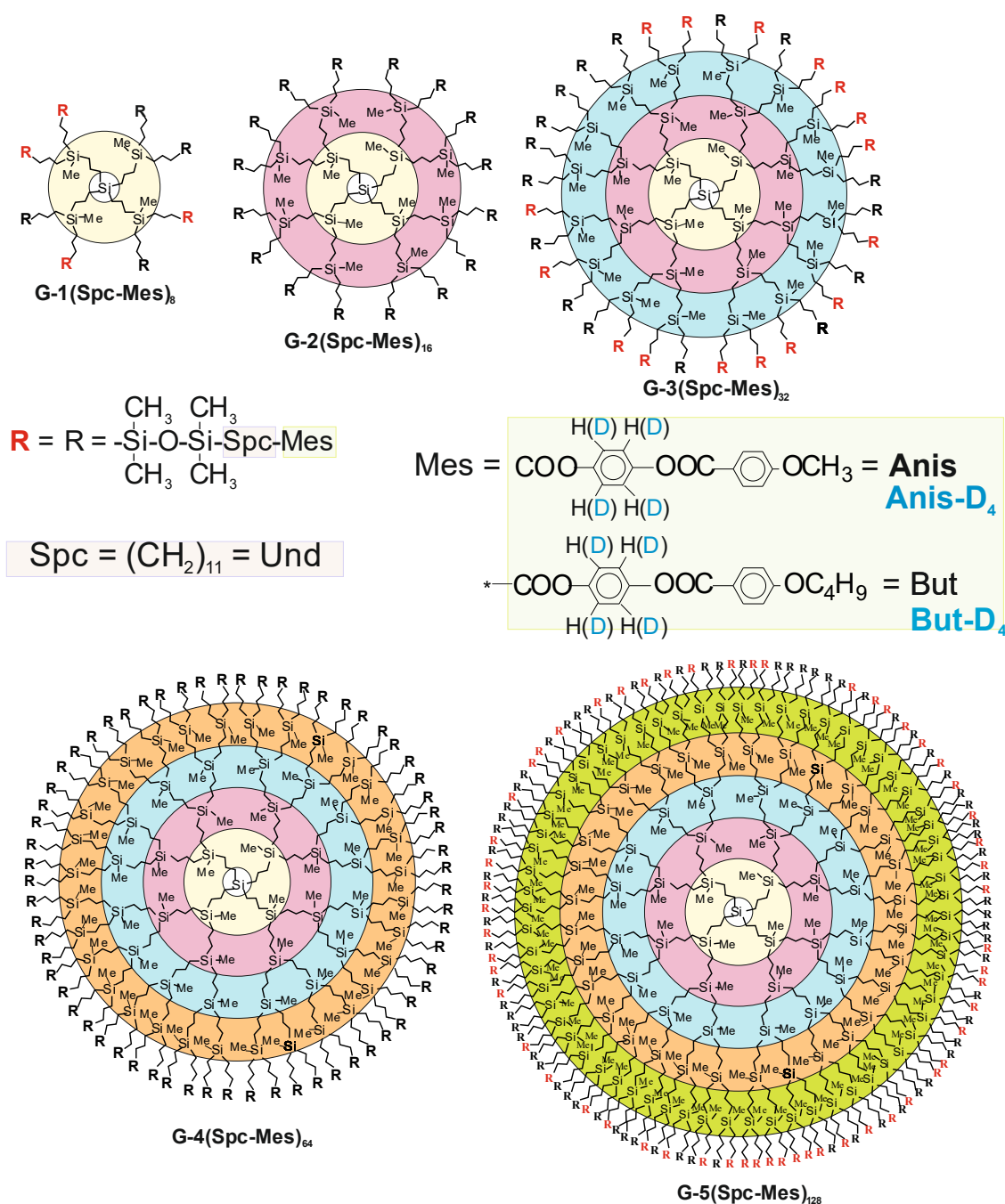


Рисунок 61 – Химическое строение ЖК карбосилан-силоксановых дендримеров с концевыми мезогенными группами с первой по пятую генерации

3.1.1. Синтез и характеристика ЖК дендримеров с мезогенными группами

Синтез проводили по стандартной методике, разработанной в лаборатории проф. Шибаева (кафедра ВМС, Химический ф-т МГУ им. М.В.Ломоносова) [294] и заключающейся в последовательном получении мезогенного алкоксифенилбензоатного фрагмента, присоединении к нему алифатического ундециленового спейсера, модификации полученного мономера концевой функциональной Si-H группой, вступающей на последнем этапе в реакцию с концевыми аллильными группами дендритных матриц, с образованием целевых

ЖК дендримеров различных генераций (Рисунок 62).

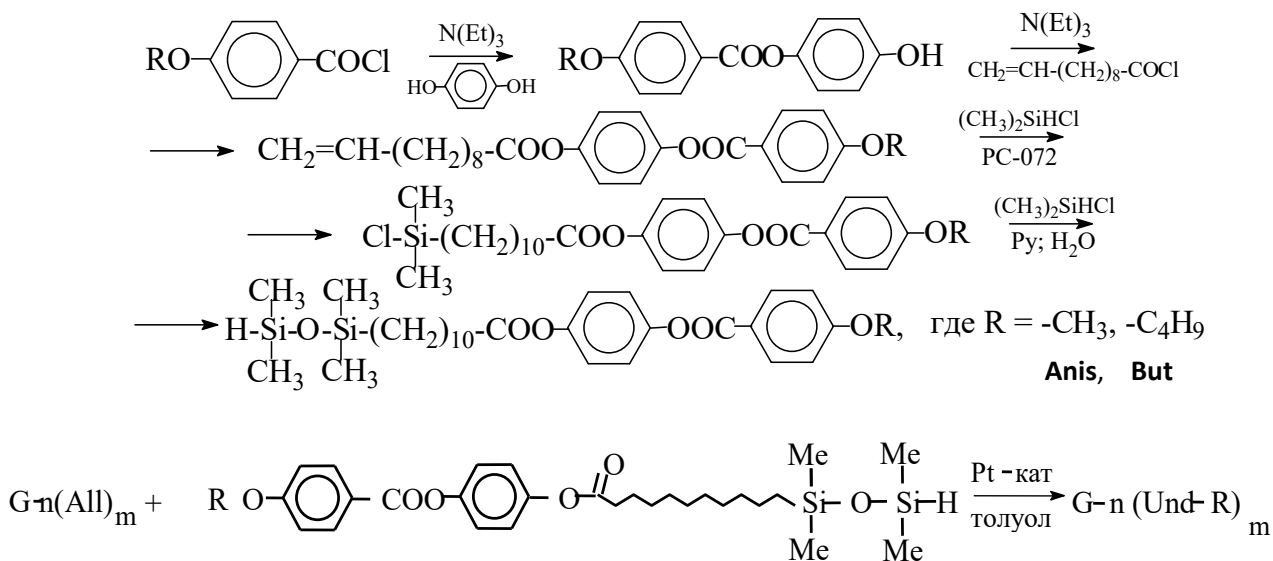


Рисунок 62 – Схема синтеза карбосилан-силоксановых ЖК дендримеров с концевыми фенилбензоатными мезогенными группами (n = 1, 2, 3, 4, 5 – номер генерации, m = 8, 16, 32, 64, 128 – число концевых групп).

Дейтерированные дендримеры были синтезированы по аналогичной методике с использованием полностью дейтерированного гидрохинона в качестве прекурсора. Все синтезированные дендримеры были очищены при помощи метода полупрепаративной ГПХ, и для предотвращения дальнейшего сшивания на последней стадии упарены из толуола.

Химическое строение, чистота, содержание дейтерия, а также молекулярно-массовые характеристики для всех полученных промежуточных соединений и конечных дендримеров были определены при помощи методов ЯМР-спектроскопии и ГПХ. Значения полидисперсности, определенные по данным ГПХ, колебались в интервале 1,02 - 1,04, что не противоречит ранее опубликованным данным и позволяет рассматривать полученные дендримеры скорее как индивидуальные соединения, нежели как полидисперсные системы. Что касается дейтерированных дендримеров, то отсутствие обратного дейтеро-обмена в процессе синтеза целевых материалов было доказано методом ^1H ЯМР спектроскопии по количественному соотношению сигналов, относящихся к протонам фенольного и бутоксибензольного колец. Содержание дейтерия в фенольных кольцах мезогенных групп синтезированных дендримеров составило 97%.

Фазовое поведение и термодинамические свойства синтезированных ЖК дендримеров были исследованы методами поляризационной оптической микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа. Было обнаружено, что температуры и энтальпии фазовых переходов для протонированных и соответствующих им

дейтерированных дендримеров не различаются в пределах погрешности измерений (Таблица 1).

Таблица 1 - Температуры и энтальпии фазовых переходов по данным поляризационно-оптической микроскопии, ДСК и рентгеноструктурного анализа.

Соединение	Температуры °С и энтальпии (Дж/г, в скобках) фазовых переходов	
	протонированные мезогенные группы	дейтерированные мезогенные группы
H-Si-Und-But	K 29.7 (19.6) SmA 64 N 69.0 (9,4) I	K ₁ 27.7 (19.1) SmA 64 N 67.6 (9,2) I
G-1(Und-But) ₈	K 35.3 (16.5) SmA 101.6 (11.3) I	K ₁ 34.1 (15.9) SmA 102.9 (11.1) I
G-2(Und-But) ₁₆	K 19.3 (8.2) SmA 103.5 (9.6) I	K 21.0 (8.0) SmA 102.5 (9.5) I
G-3(Und-But) ₃₂	K 20.0 (8.2) SmA 108.3 (7.7) I	K 21.1 (8.5) SmA 108.6 (7.8) I
G-4(Und-But) ₆₄	K 22.6(6.7) SmA 117,0 (6.6) I	K 21.2(6.0) SmA 118,4 (6.4) I
G-5(Und-But) ₁₂₈	K 22.7 (5.8) D _{rec} 90 D _{hex} 140 (6.3) I	K 24.4 (5.5) D _{rec} 90 D _{hex} 141 (6.2) I
H-Si-Und-Anis	K ₁ 36(8.8) K ₂ 48.6 (37.0) SmA 59.0 (9.1) I	K ₁ 34(8.2) K ₂ 47(38.0) SmA 58.4 (9.0) I
G-1(Und-Anis) ₈	g 10 K ₁ 22(0.8) K ₂ 30 (13.1) SmC 52 SmA 58 (6.1) I	g 10 K ₁ 24(0.9) K ₂ 29(12) SmC 52 SmA 59 (6.7) I
G-2(Und-Anis) ₁₆	g 8 K 25 (9.3) SmC 64 SmA 70(5.3) I	g 10 K 27(8.7) SmC 63.5 SmA 70.8(4.9) I
G-3(Und-Anis) ₃₂	g -13 K 10(5.4) SmC 65 SmA 79.5(5.0) I	g -11 K 8(4.7) SmC 65.5 SmA 79.8(5.0) I
G-4(Und-Anis) ₆₄	K 8(5.1) SmC 69(2.0) SmA 77.5(2.2) I	K 9.5(5.8) SmC 67.9(2.0) SmA 78.1(2.2) I
G-5(Und-Anis) ₁₂₈	g -18 K 0(2.4) SmC 50 D _{rec} 95(3.6) I	g -15 K 2(2.7) SmC 50 D _{rec} 96.2(3.7) I

Примечание. g – стеклообразное состояние, K - кристаллическое состояние, SmC – смектическая C мезофаза, SmA – смектическая A мезофаза, D_{rec} – ортогональная колончатая мезофаза, D_{hex} – гексагональная колончатая мезофаза, I – изотропный расплав.

Для подтверждения молекулярных масс синтезированных дендримеров и исключения возможности их ковалентного кросс-сшивания методом малоуглового нейтронного рассеяния (МНР) были проведены исследования растворов эквимольных смесей протонированных и соответствующих им дейтерированных молекул в дейтеротолуоле. Для разбавленных

растворов интенсивность рассеяния при $Q=0$ - $I(0)$ не зависит от конформации растворенных молекул и может быть использована для определения молекулярной массы. $I(0)$ зависит только от контраста между растворенными молекулами и растворителем, объема растворенной молекулы и концентрации раствора и может быть рассчитана по формуле:

$$I(0) = \Delta\rho^2 V_p \phi, \quad (1)$$

где ϕ – объемная доля растворенного вещества, V_p – объем одной растворенной молекулы, $\Delta\rho$ – контраст плотности длины рассеяния между растворенным веществом и растворителем.

Очевидно, что $I(0)$ очень чувствительна к наличию в растворе сшившихся молекул, и в случае гипотетического n -мера, имеющего объем, в n раз превышающий объем единичной молекулы, $I(0)$ будет линейно зависеть от n . Для раствора несшитых (присутствующих в растворе в виде единичных молекул) ЖК дендримеров в толуоле $I(0)$ может быть рассчитана теоретически с использованием имеющихся данных по формулам:

$$\phi = \frac{w / D_{\text{дендримера}}}{w / D_{\text{дендримера}} + (1 - w) / D_{\text{толуола}}} \quad (2)$$

$$V_p = V_m = \frac{M_{\text{дендримера}}}{N_A D_{\text{дендримера}}} \quad (3)$$

$$\Delta\rho = N_A \left(\frac{B_{\text{дендримера}} D_{\text{дендримера}}}{M_{\text{дендримера}}} - \frac{B_{\text{толуола}} D_{\text{толуола}}}{M_{\text{толуола}}} \right) \quad (4),$$

где w – массовая доля растворенного вещества, M – молярная масса, D – плотность чистого материала, B – общая длина рассеяния дендритной молекулы или молекулы толуола, N_A – число Авогадро. Молярные массы молекул дендримеров и длины рассеяния для них приведены в Таблице 2.

Поскольку как протонированные, так и помеченные дейтерием молекулы дендримеров содержат в своем составе преимущественно протий, наблюдается сильный контраст между дейтеротолуолом и растворенным в нем веществом. На Рисунке 63 приведены данные МНР для 2%-х (масс.) растворов ЖК дендримеров в дейтеротолуоле, отнормированные к абсолютным значениям с учетом пропускания образца и за вычетом фона растворителя [295].

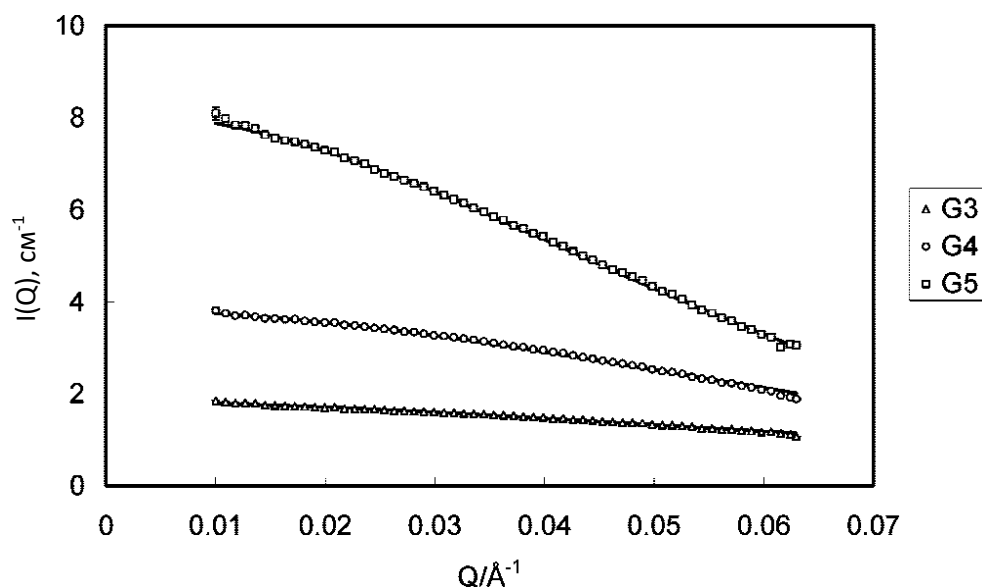


Рисунок 63 – МНР для растворов ЖК дендримеров с бутоксифенилбензоатными группами.

Полученные данные были аппроксимированы с использованием уравнения Дебая для Гауссовой полимерной цепи:

$$I(Q) = I(0) \frac{2(\exp(-x) + x - 1)}{x^2} \quad (5),$$

где $x = Q^2 R_g^2$. Предложенная аппроксимация хорошо совпала с экспериментальными кривыми, что позволило определить $I(0)$ путем экстраполяции, а также оценить радиус инерции ЖК дендримеров в растворе.

Таблица 2 – Измеренные и рассчитанные характеристики ЖК дендримеров в растворе дейтеротолуола по данным МНР

Дендример	M, г/моль	В протонир., 10 ⁻¹² м	В дейтерир., 10 ⁻¹² м	I(0) _{измер.} , см ⁻¹	I(0) _{рассчит.} , см ⁻¹	R _g , Å
G-3(Und-But) ₃₂	23019	3231	4563	1.8	1.5	19
G-4(Und-But) ₆₄	46350	6446	9111	3.8	3.0	22
G-5(Und-But) ₁₂₈	93013	12876	18206	8.2	6.1	29

Из табл. 2 видно, что измеренные интенсивности рассеяния $I(0)$ хорошо совпадают с теоретически рассчитанными (незначительные отклонения связаны с ошибкой при взвешивании сверхмалых количеств материала), что позволяет исключить кросс-сшивание синтезированных молекул. Рассчитанные значения радиусов инерции дендритных молекул в растворе также подтверждают данное заключение.

3.1.2. Влияние алифатического спейсера на переход от ламеллярных к колончатым фазам для ЖК дендримеров.

3.1.2.1. Структура ЖК дендримеров с концевыми мезогенными группами

Структура ЖК фаз, образуемых синтезированными дендримерами, была определена при помощи метода малоуглового рентгеновского рассеяния. Образцы предварительно ориентировали, охлаждая их из изотропной фазы в магнитном поле напряженностью 9,4 Т. Полученные данные рентгеновского рассеяния для обеих серий дендримеров свидетельствуют о формировании разупорядоченных смектических А и С фаз для дендримеров низких (с первой по четвертую) генераций во всем интервале существования ЖК состояния. Зависимости межслоевого расстояния от температуры и типичные для обеих серий малоугловые рентгенограммы приведены на Рисунке 64. В случае метоксифенилбензоатных групп на рентгенограммах в малых углах виден слоевой рефлекс первого порядка, расщепленный на четыре дуги, нормаль к которым отклонена на 37° по отношению к ориентирующему магнитному полю (Рисунок 64а), что свидетельствует о формировании наклонной смектической С мезофазы, в которой мезогенные группы сориентированы вдоль поля, а ламеллярные слои наклонены по отношению к его нормали. В случае бутоксифенилбензоатных групп на рентгенограммах в малых углах отчетливо видны слоевые рефлекссы, расщепляющиеся на две дуги и соответствующие порядкам отражения от смектических слоев, сориентированных перпендикулярно магнитному полю (Рисунок 64б). На рентгенограммах в больших углах наблюдался диффузный пик, соответствующий расстоянию порядка $4,5 \text{ \AA}$ и свидетельствующий о беспорядочной упаковке мезогенных групп внутри слоя, как это обычно наблюдается для низкомолекулярных смектиков А и С. Межслоевое расстояние в смектических фазах монотонно увеличивалось с ростом температуры и номера генерации (по 2-3 $\text{\AA}$ на каждую генерацию), хорошо согласуясь с увеличением дендритного ядра молекулы. При этом межслоевые расстояния для **Anis**-серии (Рисунок 64в) оказались несколько больше по сравнению с **But**-серией (Рисунок 64г), хотя длина мезогенных групп больше в случае бутоксифенилбензоатных заместителей, что может свидетельствовать о более сильном перекрывании мезогенных **But**-фрагментов в смектической фазе.

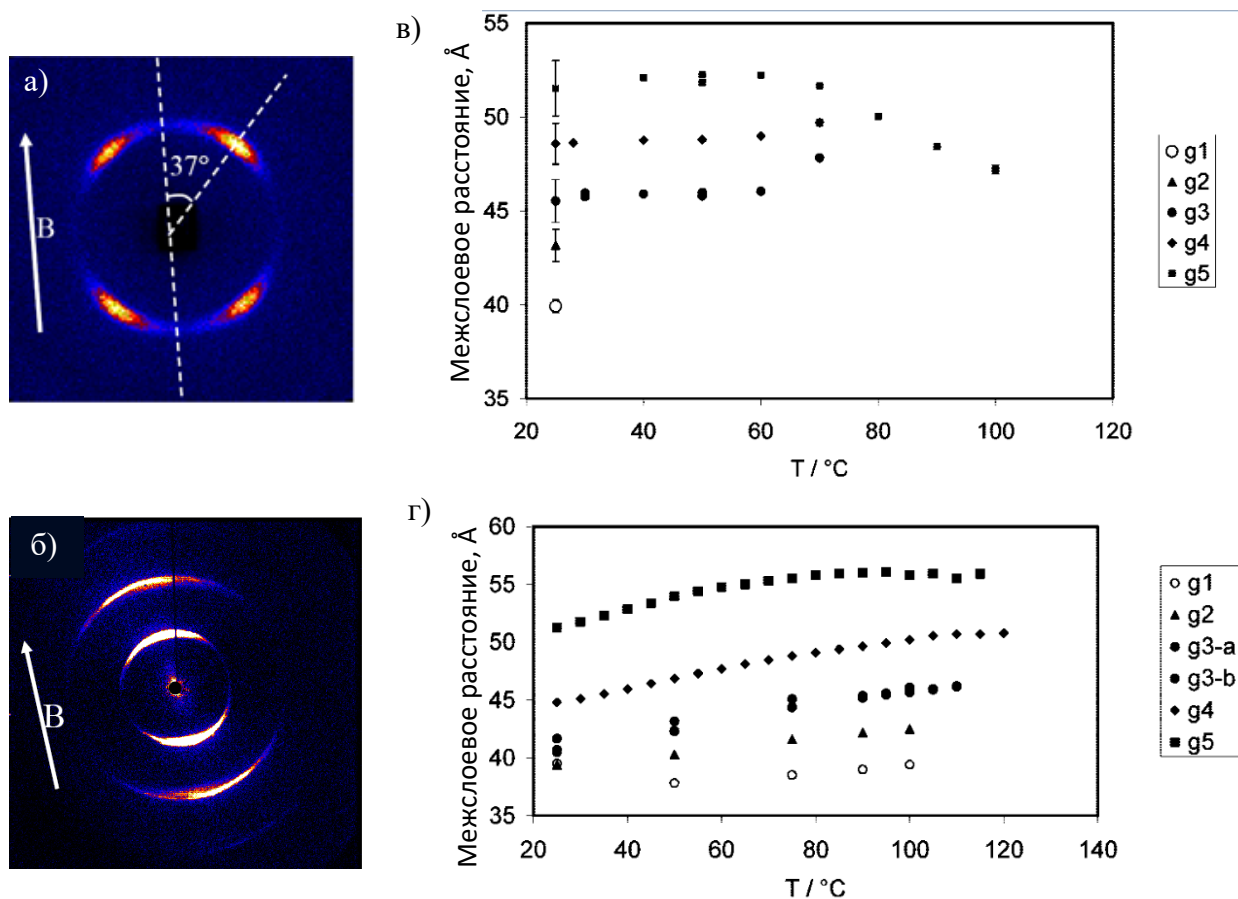


Рисунок 64 - Малоугловые рентгенограммы ЖК дендримеров **G-1(Und-Anis)₈** (а) и **G-3(Und-But)₃₂** (б), снятые при 25°C, и зависимости межслоевого расстояния от температуры для **Anis** (в) и **But** (г) серий.

Для дендримеров пятой генерации характерны рентгенограммы другого типа, на которых помимо дугообразных слоевых рефлексов вдоль меридиана появляются дополнительные Брэгговские пики, свидетельствующие о формировании колончатых фаз (Рисунок 65).

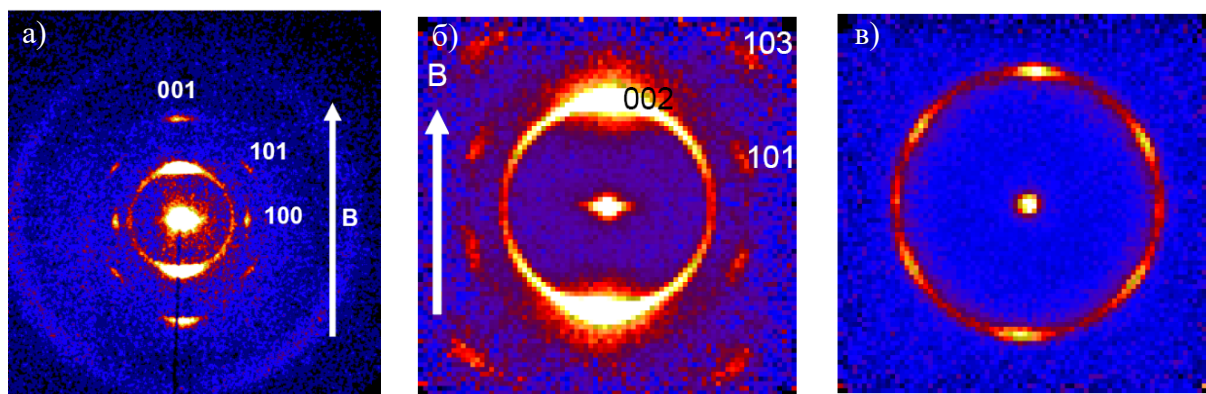


Рисунок 65 - Малоугловые рентгенограммы ЖК дендримеров **G-5(Und-Anis)₁₂₈** (а) и **G-5(Und-But)₁₂₈** (б,в), снятые при 80, 100 и 140°C, соответственно.

В случае **Anis**-серии реализуется простая двумерная ортогональная ячейка с параметрами решетки $a \sim 40 \text{ \AA}$ и $c \sim 52 \text{ \AA}$ (Рисунок 66а), а в случае **But**-серии – двумерная гранецентрированная ортогональная ячейка с параметрами решетки $a \sim 45 \text{ \AA}$ и $c \sim 110 \text{ \AA}$ (Рисунок 66б), вырождающаяся с ростом температуры в гексагональную с параметрами решетки $c = 3a = 88 \text{ \AA}$. Отсутствие периодичности в направлении третьей кристаллографической оси (отсутствие рефлексов hkl с $k > 0$) позволяет определить формирующиеся структуры как колончатые фазы.

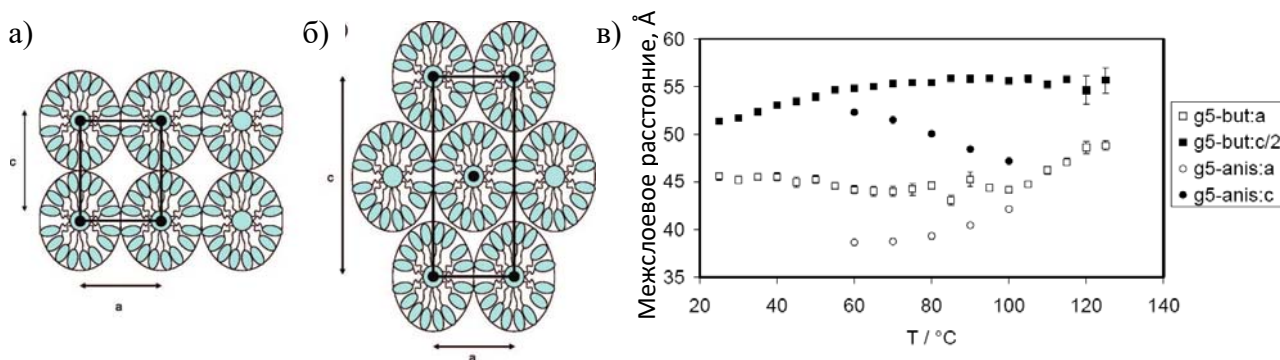


Рисунок 66 – Схематическое изображение простой ортогональной (а) и гранецентрированной ортогональной (б) ячеек, а также зависимость межслоевого расстояния от температуры (в), характерные для ЖК дендримеров пятой генерации **Anis** (а) и **But** (б) серий.

Анализ температурной зависимости параметров решетки показывает, что с ростом температуры для обеих серий дендримеров параметр **a** увеличивается, а параметр **c** уменьшается (Рисунок 66в), что свидетельствует об изменении формы дендритных молекул, которые становятся менее вытянутыми, стремясь в сечении из эллипса к окружности. Можно предположить, что в случае дендримера с концевыми **Anis**-группами ортогональная колончатая фаза также выродилась бы в гексагональную колончатую фазу, если бы не более низкая в сравнении с **But**-дендримером температура изотропизации.

3.1.2.2. Модель перехода ЖК карбосилан-силоксановых гомодендримеров с концевыми мезогенными группами от ламеллярных к колончатым фазам

Данные рентгеноструктурного анализа, полученные для **Anis**- и **But**-серий ЖК дендримеров, позволяют предположить, что дендримеры низких генераций могут принимать форму, близкую к цилиндрической, при этом мезогенные группы формируют разупорядоченные смектические слои (Рисунок 67а). С ростом номера генерации количество мезогенных групп в молекуле дендримера, а, следовательно, и диаметр цилиндра увеличиваются. При достижении некоторого критического значения диаметра цилиндра дальнейшее увеличение площади его основания становится невозможным, т.к. необходимая

для этого длина алифатического спейсера (L_2) оказывается больше, чем максимально достижимая для его полностью вытянутой конформации, поэтому мезогенные группы на периферии цилиндра уже не могут занять место в смектическом слое. Это вызывает «выпадение» части мезогенных групп из ламеллярного слоя, изменение сечения молекулы с прямоугольного на эллиптическое и переход от ламеллярных к колончатым фазам (Рисунок 67б,в)

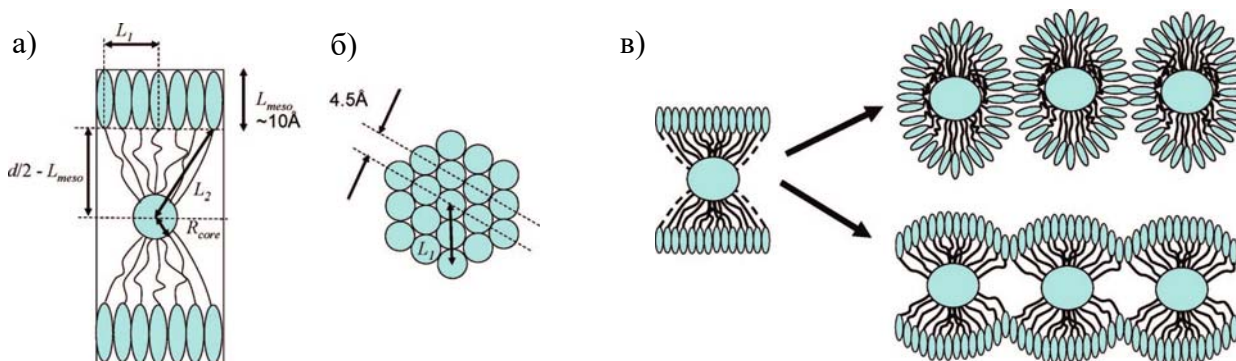


Рисунок 67 – Схематическое изображение сечения (а) и вида сверху (б) молекулы ЖК дендримера низких генераций (в); изменение сечения молекулы с прямоугольного на эллиптическое для больших генераций (в).

Для определения «критического» номера генерации были проведены расчеты параметров ЖК дендримера, результаты которых представлены в Таблице 3, в графическом виде рассчитываемые параметры представлены на Рисунке 67а,б. В расчетах использовались следующие приближения: дендритное ядро принимали сферическим, считая, что все искажения не влияют на его средний радиус (R_{core}); расстояние от молекулярной оси до периферии цилиндра (L_1) также является усредненной величиной, поскольку локальная упаковка мезогенных групп в неупорядоченном смектическом слое имеет гексагональную симметрию (Рисунок 67б), использованную в приводимых расчетах, только в очень ограниченных пределах; диаметр поперечного сечения единичной мезогенной группы был оценен из диффузного пика в больших углах при $Q \sim 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_{110} \sim 4,5 \text{ \AA}$), который, как считается, соответствует периодичности между близлежащими мезогенными фрагментами. Поскольку только определенные количества мезогенных групп (1, 7, 19, 37 и т.д.) могут формировать правильные шестиугольники, то среднее значение параметра L_1 для реальных количеств мезогенных фрагментов в составе молекулы (4, 8, 16, 32 и 64) было определено путем интерполяции расчетных значений. Радиус дендритного ядра определяли из его объема ($R_{core} = (3V_{core}/4\pi)^{1/3}$), который, в свою очередь, оценивали из общего объема дендритной молекулы V_m , поделенного на отношение общей молярной массы дендримера к молярной массе дендритного ядра. Общий объем дендритной молекулы рассчитывали из его плотности,

измеренной методом флотации и составившей для дендримера пятой генерации 1,01 г/см³.

$$V_m = M/(N_A \rho_{\text{изм.}}), \quad (6)$$

где M – молярная масса ЖК дендримера, N_A – число авогадро, $\rho_{\text{изм.}}$ – измеренная плотность.

Таблица 3 – Расчетные геометрические параметры карбосилан-силоксановых ЖК дендримеров с концевыми мезогенными группами различных генераций.

g	$L_1, \text{\AA}$	$R_{\text{core}}, \text{\AA}$	$d, \text{\AA}$	$(d/2 - L_{\text{meso}}), \text{\AA}$	$L_2, \text{\AA}$	$(L_{\text{spacer}} + R_{\text{core}}), \text{\AA}$
1	1.6	6	37	9	9	24
2	8.5	8	40	10.5	13	26
3	14.5	10	42	11.5	18	28
4	22.1	13	47	14	26	31
5	32.3	16	51	16.5	36	34

где g – номер генерации, L_1 – радиус молекулы (расстояние от молекулярной оси до мезогенных групп на периферии цилиндра), R_{core} – радиус дендритного ядра, d – межслоевое расстояние, L_{meso} – длина мезогенного фрагмента, L_{spacer} – длина алифатического спейсера, L_2 – расстояние от центра молекулы до мезогенных групп на периферии цилиндра.

Поскольку межслоевое расстояние для смектических фаз известно из данных рентгеновского рассеяния, то это позволяет рассчитать расстояние от центра молекулы до края мезогенной группы, расположенной на периферии цилиндра ($L_2 = ((d/2 - L_{\text{meso}})^2 + (L_1)^2)^{1/2}$), приняв длину мезогенной группы (L_{meso}) равной 10 Å по данным моделирования в программе HyperChem. Что касается длины алифатического спейсера (L_{spacer}), то она была принята равной 18 Å для ундециленового спейсера, исходя из длины С-С связи и валентных углов.

Сравнение рассчитанных значений L_2 с суммой максимальной длины алифатического спейсера и радиуса дендритного ядра ($L_{\text{spacer}} + R_{\text{core}}$) позволило показать, что для ЖК дендримеров с первой по четвертую генерации $L_{\text{spacer}} + R_{\text{core}} > L_2$, т.е. для этих молекул допустима цилиндрическая конформация, приводящая к формированию ламеллярных структур, тогда как для дендримера пятой (или более высоких) генераций $L_{\text{spacer}} + R_{\text{core}} < L_2$, т.е. цилиндрическая конформация становится недостижимой, поскольку мезогенные группы на периферии цилиндра не могут занять место в смектическом слое, т.к. необходимая для этого длина алифатического спейсера (L_2) оказывается больше, чем реально возможная для максимально вытянутой конформации ($L_{\text{spacer}} + R_{\text{core}}$). В этом случае молекула ЖК дендримера принимает вид деформированного цилиндра с сечением, близким к эллиптическому, возможные варианты которого показаны на Рисунке 67в, что и вызывает переход от ламеллярных к колончатым фазам, наблюдаемый для всех карбосилан-силоксановых ЖК дендримеров с ундециленовым спейсером и концевыми мезогенными группами (в т.ч.

описанных в литературе [16, 296, 297, 298]) вне зависимости от химической природы концевых мезогенных групп.

3.1.2.3. Определение формы молекул ЖК карбосилан-силоксановых гомодендримеров с концевыми мезогенными группами в колончатых фазах

На рисунке 67в представлены два варианта изменения формы молекулы ЖК дендримера при переходе от ламеллярных к колончатым фазам: дискообразная (вверху) или форма искаженного цилиндра (внизу). В работах, опубликованных к моменту постановки данной задачи, преимущественно считалось, что для карбосилановых ЖК дендримеров высоких генераций реализуется дискообразная форма молекулы, поскольку движущей силой перехода к колончатым фазам «является уменьшение деформируемости дендритной матрицы» [15], однако в случае принятия предложенной в п. 3.1.2.2 модели, связывающей этот переход с длиной алифатического спейсера, форма молекулы, скорее, должна представлять собой искаженный цилиндр.

Для решения данного вопроса, а именно для определения формы молекул ЖК дендримеров высоких генераций с концевыми мезогенными группами в образуемых ими мезофазах структура дендримеров третьей и пятой генераций с **But**-группами была исследована методом малоуглового рентгеновского рассеяния в зависимости от температуры и приложенного к образцу давления. Предполагалось, что из-за различий в свободном объеме молекул в смектических и колончатых фазах приложение внешнего давления индуцирует переход от дискообразных молекул, формирующих колончатые фазы, к цилиндрическим молекулам, формирующим ламеллярные структуры.

Экспериментальные измерения проводились при фиксированной температуре и пошаговом изменении приложенного давления на 100 бар в интервале от 0 (соответствует атмосферному давлению) до 4 килобар и записывались в виде двумерного графика зависимости интенсивности рассеяния от Q и приложенного давления (Рисунки 68а, 69).

Для дендримера третьей генерации **G-3(Und-But)₃₂** такие зависимости были построены при 18, 40 и 60°C. На Рисунке 68а приведена зависимость интенсивности рассеяния от Q и приложенного давления при 60°C и пошаговом изменении давления от 0 до 4 килобар и обратно. Из представленных данных видно, что при всех приложенных давлениях на рентгенограммах присутствуют два пика, соответствующие первому и второму порядкам отражения от ламеллярной структуры, которые могут быть проиндексированы как 001 и 002. В области низких давлений положение пиков увеличивается, что соответствует уменьшению межслоевого расстояния, поскольку $d = 2\pi/Q_{001} = 4\pi/Q_{002}$. При нулевом приложенном давлении межслоевое расстояние составило 44Å, что полностью совпадает с ранее полученными в

обычных условиях (при атмосферном давлении) данными.

При давлении 3,2 кбар наблюдается резкое уменьшение значений Q наблюдаемых Брэгговских рефлексов, которые далее остаются неизменными вплоть до давления 4 кбар. Такое уменьшение соответствует переходу в фазу с несколько более толстыми, но несжимаемыми слоями. Обратный переход при уменьшении приложенного давления происходит при 2,8 кбар. Наблюдаемый фазовый переход был отнесен к переходу из смектической в кристаллическую фазу и на Рисунке 68б приведены значения давлений данного перехода при каждой исследованной температуре. Учитывая наблюдаемый гистерезис, экстраполяция на нулевое приложенное давление предполагает фазовый переход из кристалла в смектик приблизительно при 20°C, что совпадает с ранее определенной в обычных условиях по данным ДСК температурой перехода. Таким образом, характерный для дендримера третьей генерации переход из кристаллической в смектическую фазу с увеличением давления сохраняется, однако происходит при более высоких температурах.

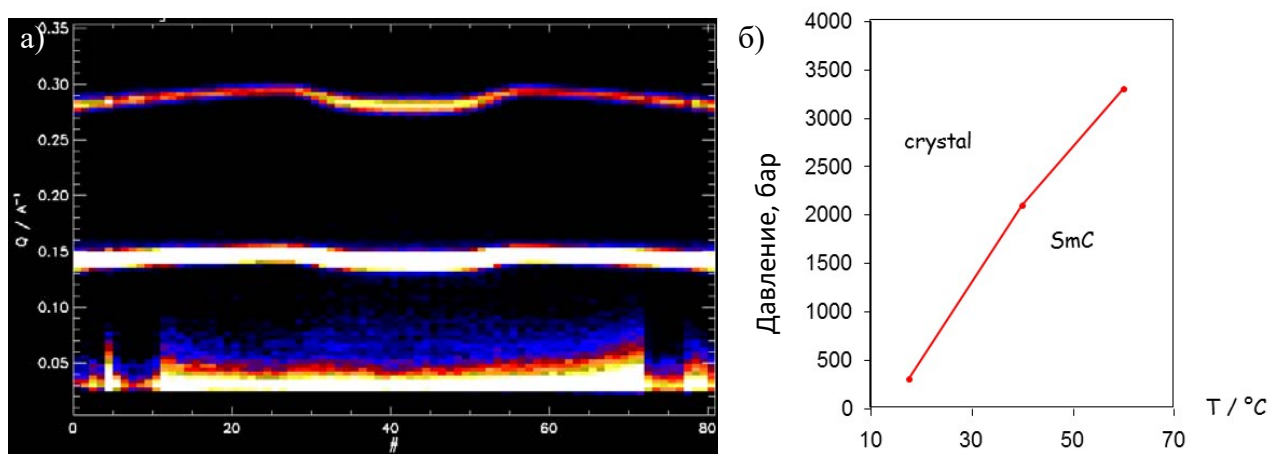


Рисунок 68 - Зависимость интенсивности рассеяния от вектора рассеяния Q и приложенного давления при 60°C (а); фазовая диаграмма в координатах «температура – давление» для дендримера третьей генерации **G-3(Und-But)₃₂** (б).

Что касается дендримера пятой генерации **G-5(Und-But)₁₂₈**, то для него зависимости интенсивности рассеяния от Q и приложенного давления были получены для температур 15, 20, 25, 30, 35, 40, 60, 80, 90, 95, 100, 105, 113 и 124 $^\circ\text{C}$. Для данного дендримера были получены четыре различных типа рентгенограмм, и переходы между ними можно наблюдать на полученных диаграммах «вектор-давление». На Рисунке 69а приведена зависимость интенсивности рассеяния от Q и приложенного давления при 105°C. Из представленных данных видно, что при давлении меньше 0.5 кбар на рентгенограмме присутствует единственный пик при $Q = 0.135 \text{ \AA}^{-1}$, который при повышении давления постепенно исчезает и замещается двумя рефлексами при $0.115 \text{ \AA}^{-1}$ и $0.23 \text{ \AA}^{-1}$, а также менее выраженным рефлексом

при $0.15 \text{ \AA}^{-1}$, положение которых зависит от давления. Зависимость давления, при котором происходит данный переход, от температуры отражена на фазовой диаграмме (Рисунок 70а). Для интерпретации полученных данных было проведено их сравнение с диффрактограммами, полученными для сорентированных в магнитном поле образцов при атмосферном давлении и температуре 130 и 90 °С (Рисунок 69 г,д). Обнаружено, что рефлекс при $Q = 0.135 \text{ \AA}^{-1}$, хорошо совпадает с рефлексом, наблюдаемым для гексагональной упаковки молекул, а три рефлекса, возникающих при повышении давления, могут быть проиндексированы как 002, 004 и 101, что соответствует ортогональной гранецентрированной элементарной ячейке с периодичностью в направлении $c = 109 \text{ \AA}$ и $a = 44 \text{ \AA}$ и находится в полном соответствии с рассчитанными параметрами такой ячейки при обычных условиях.

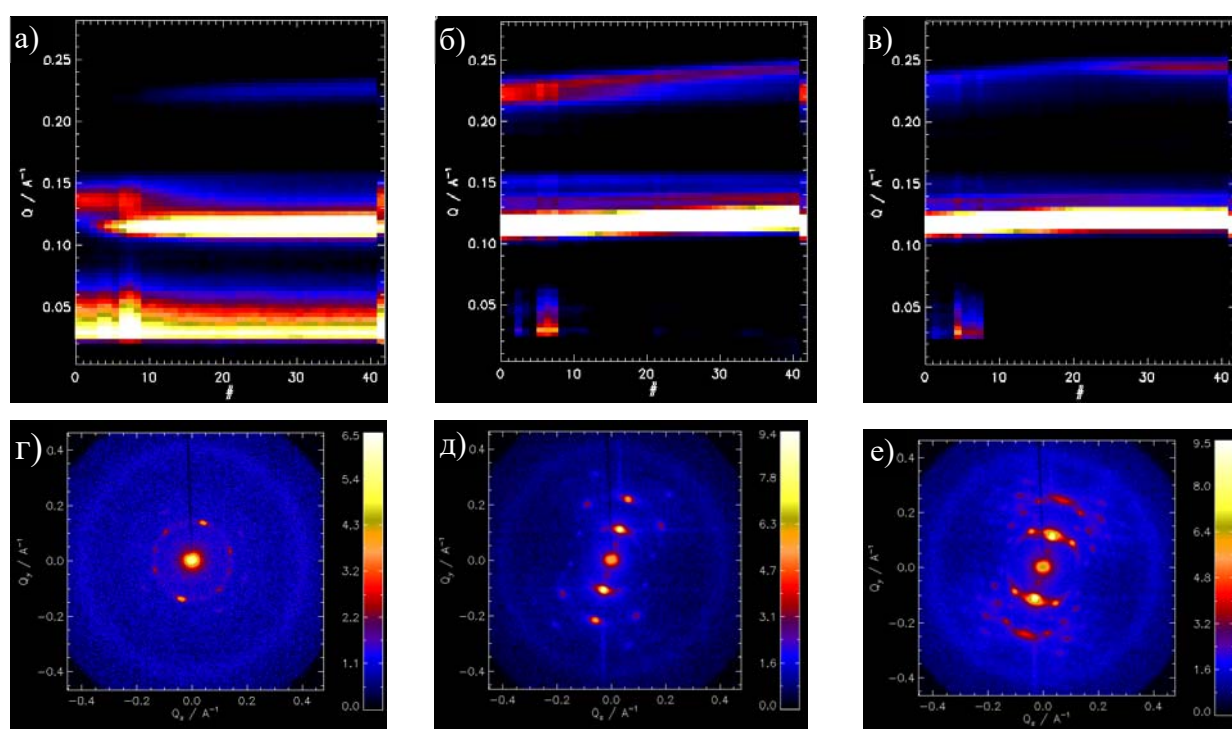


Рисунок 69 - Зависимость интенсивности рассеяния от вектора рассеяния Q и приложенного давления при 105 (а), 60 (б) и 45°С (в); малоугловые рентгенограммы сорентированного в магнитном поле дендримера **G-5(Und-But)₁₂₈**, снятые при атмосферном давлении и температурах 130 (г), 90 (д) и 30°С (е).

Зависимость интенсивности рассеяния от Q и приложенного давления при 60°С (Рисунок 69б) свидетельствует о том, что с ростом давления рефлекс при $Q = 0.23 \text{ \AA}^{-1}$, постепенно уменьшается, но не исчезает полностью, при этом появляется рефлекс при $Q = 0.135 \text{ \AA}^{-1}$. Зависимость температуры данного фазового перехода от давления также отражена на фазовой диаграмме (Рисунок 70а). Наблюдаемые рефлексы были интерпретированы как 002 и 004 ортогональной гранецентрированной элементарной ячейки с периодичностью в направлении

$c = 111 \text{ \AA}$ и $a = 42 \text{ \AA}$ ⁵ при помощи малоуглового рассеяния от ориентированного образца, снятого при 30°C и атмосферном давлении (Рисунок 69е).

Что касается зависимости интенсивности рассеяния от Q и приложенного давления при 35°C (Рисунок 69в), то на ней видны рефлексy при $Q = 0.23 \text{ \AA}^{-1}$ и $0.135 \text{ \AA}^{-1}$, положение которых при 3,0 кбар становится неизменным, что свидетельствует о формировании практически несжимаемой (вероятно, кристаллической) фазы. Экстраполяция данного перехода на нулевое приложенное давление дает значение температуры перехода «кристалл-колончатая фаза» около 20°C, что хорошо совпадает с данными ДСК, снятыми при атмосферном давлении.

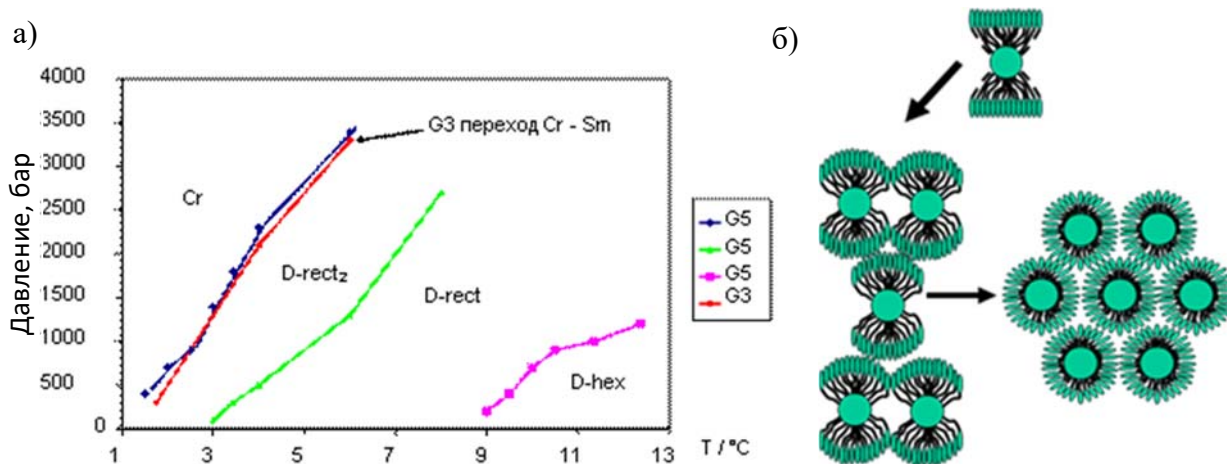


Рисунок 70 – Фазовая диаграмма «температура-давление» для ЖК дендримеров 3 и 5 генераций с концевыми **But**-группами. Межфазные переходы очень размыты и происходят в среднем в интервале порядка 300 бар. D-rect₂ – упорядоченная ортогональная колончатая фаза, D-rect – разупорядоченная ортогональная колончатая фаза, D-hex – гексагональная колончатая фаза, Cr – кристаллическая фаза, Sm – смектическая фаза (а), формы молекул и схема их упаковки в ламеллярной (вверху) и колончатых ортогональной (слева) и гексагональной (справа) фазах (б).

Полученные результаты позволяют заключить, что приложение избыточного давления к дендримеру пятой генерации, в обычных условиях формирующему две ортогональные и одну гексагональную колончатые фазы, не приводит к индуцированию смектических фаз. В соответствии с уравнением Клаузиуса ($dp/dT = \Delta S / \Delta V$), это свидетельствует о том, что свободный объем в смектической фазе незначительно меньше, чем в ортогональной колончатой фазе. Таким образом, ортогональная колончатая фаза является, по сути, слабой модификацией смектической фазы, и молекулы дендримеров в ней имеют форму деформированного цилиндра, как это показано на Рисунке 70б. В то же время в гексагональной фазе, вырождающейся при высоких давлениях в ортогональную, молекулы

⁵ Автор благодарит проф. Р.М.Ричардсона (Университет Бристоля, Великобритания) за помощь в интерпретации полученных результатов.

имеют форму диска (см. Рисунок 70б) с равномерным распределением мезогенных групп вокруг матрицы и большим свободным объемом по сравнению с ортогональными фазами.

Проведенные расчеты в совокупности с полученными экспериментальными данными позволили сделать вывод о том, что для карбосилан-силоксановых дендримеров, функционализированных концевыми анизодиаметричными группами, алифатический спейсер играет ключевую роль в переходе от ламеллярных к колончатым фазам, наблюдаемом для больших генераций. Исходя из предложенной модели, можно предположить, что такой переход будет возможен для более низких генераций дендримеров при наличии либо более короткого спейсера (например, гексильного, как это описано в работе С.Пономаренко [290]), либо мезогенных групп с большим диаметром в поперечном сечении (например, бананоподобных или хиральных, как это наблюдалось в работе Zhu с соавт. [299]).

3.1.3. Влияние композиционной неоднородности ЖК дендримеров на фазовое поведение

Для проведения исследований методом МНР эквимольные смеси протонированных и дейтерированных ЖК дендримеров генераций 1 – 5 с алкоксифенилбензоатными концевыми группами были изготовлены путем упаривания из общего растворителя для достижения полного смешения. Исследуемые и контрольные (протонированные дендримеры и со-дендримеры со статистическим распределением протонированных и дейтерированных мезогенных групп в составе одной молекулы) образцы были сориентированы при охлаждении из изотропного расплава в магнитном поле напряженностью 9.4 Т. Полученные данные МНР при различных расстояниях «образец-детектор» были приведены к абсолютной интенсивности с использованием стандартных методов [300].

На Рисунке 71а приведена малоугловая нейтронограмма для смеси протонированных и дейтерированных дендримеров третьей генерации **G-3(Und-But)₃₂** и **G-3(Und-But-D₄)₃₂** при расстоянии образец-детектор, равном 2м. Из представленных данных видно, что образец хорошо сориентирован - четко видны слоевые рефлексы в виде дуг, а кроме того, наблюдается анизотропное рассеяние при низких Q, отсутствующее на рентгенограммах, снятых в аналогичных условиях (Рисунок 71б). Детальное изучение обнаруженного феномена было проведено при расстоянии образец-детектор, равном 8 м, когда область низких Q наблюдается хорошо, результаты приведены на Рисунке 71в, а на Рисунке 71г для сравнения представлена нейтронограмма протонированного образца, полученная и обработанная в полностью аналогичных условиях.

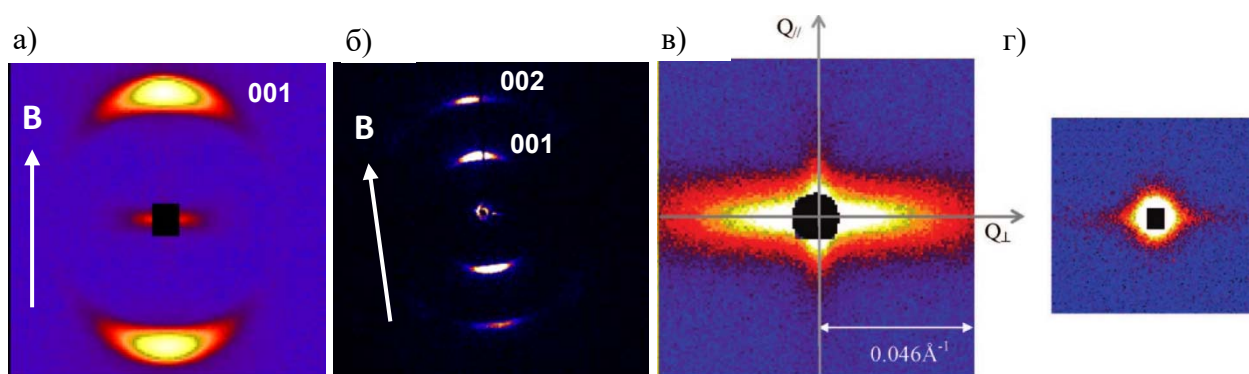


Рисунок 71 – Нейтронограммы (а, в, г) и рентгенограмма (б), полученные для смеси протонированных и дейтерированных (а-в) и полностью протонированного (г) дендримеров третьей генерации с **But**-группами при 75°C (а, б) и 20°C (в, г); нейтронограммы в-г представлены в одинаковом масштабе для удобства сравнения.

Следует отметить, что наблюдаемый анизотропный рефлекс состоит из двух компонент: изотропной, видимой на нейтронограммах как смесей, так и протонированных дендримеров и не зависящей от температуры, и анизотропной, сильно возрастающей с увеличением температуры и наблюдаемой только на нейтронограммах смесей дендримеров и для со-дендримера, содержащего протонированные и дейтерированные группы в одной молекуле. Упомянутая анизотропная компонента в области сверхмалых углов ($0,03 < Q < 0,05 \text{ \AA}^{-1}$) не наблюдалась на рентгенограммах любых исследованных образцов. Аналогичные результаты были получены для серии дендримеров с концевыми **Anis**-группами.

На Рисунке 72 приведены зависимости интенсивности рассеяния в перпендикулярном направлении ($Q_{\perp}$) для дендримеров третьей – пятой генераций с **But**-группами (Рисунок 72а) и для со-дендримера третьей генерации со статистическим распределением протонированных и дейтерированных **But**-групп (Рисунок 72б, г3с) от температуры. Следует отметить, что аналогичного вида зависимости были получены как для всех дендримеров, так и для со-дендримера третьей генерации с **Anis**-группами. Из представленных данных видно, что измеренная интенсивность анизотропного рассеяния для смесей дендримеров является обратимой функцией от температуры: увеличивается с ее ростом и возвращается к первоначальным значениям при охлаждении образца (Рисунок 72б). При этом интенсивность рассеяния для со-дендримера оказалась незначительно меньше по сравнению со смесями дендримеров, тогда как в случае протонированного дендримера (Рисунок 72б, г3h) наблюдаемое рассеяние было значительно слабее. Что касается рассеяния для дендримеров различных генераций, то явной зависимости между номером генерации и интенсивностью рассеяния обнаружено не было (Рисунок 72а).

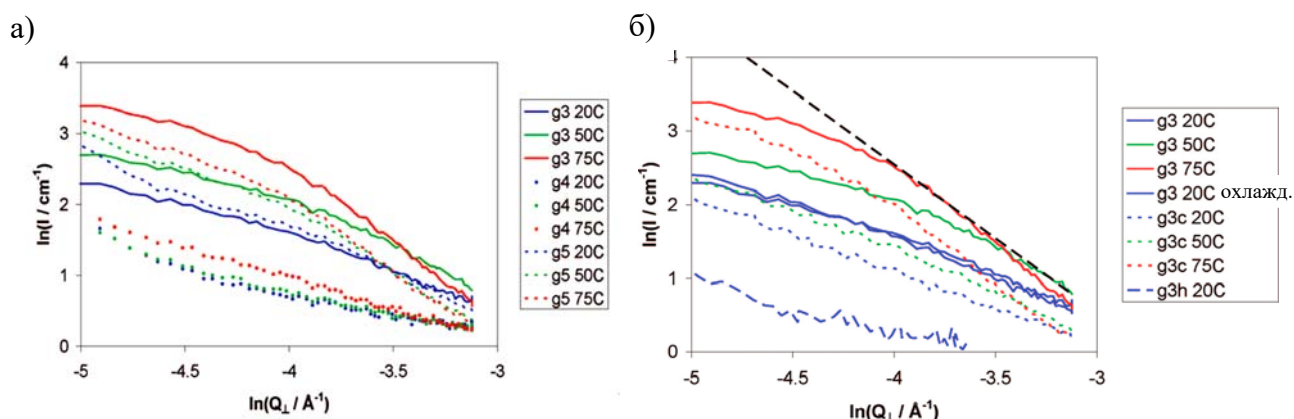


Рисунок 72 – Зависимости интенсивности рассеяния в перпендикулярном направлении для дендримеров третьей – пятой генераций с **But**-группами от температуры.

В Таблице 4 для со-дендримера и смеси дендримеров третьей генерации с **But**-группами приведены рассчитанные значения радиусов инерции обнаруженных агрегатов в проекциях параллельных ($R_{//}$) и перпендикулярных ($R_{\perp}$) магнитному полю, а также значения $I(0)$, определенные путем экстраполяции с использованием приближения Дебая и анализом двумерного массива данных по формулам:

$$I(Q) = I(0) \frac{2(\exp(-x) + x - 1)}{x^2}, \quad x = Q^2 \{R_{//}^2 \cos^2 \beta + R_{\perp}^2 \sin^2 \beta\} \quad (7),$$

где β - угол между вектором рассеяния и направлением магнитного поля.

Таблица 4 – Рассчитанные значения проекций радиуса инерции в параллельном ($R_{//}$) и перпендикулярном ($R_{\perp}$) направлении, а также интенсивности рассеяния $I(0)$ для со-дендримера и смеси дендримеров третьей генерации с **But**-группами при различных температурах.

Материал	T, °C	$I(0)$, cm^{-1}	$R_{\perp}$, Å	$R_{//}$, Å
G-3(Und-But) ₃₂				
смесь	20	12 ± 2	130	490 ± 100
смесь	50	19 ± 4	110	600 ± 120
смесь	75	61 ± 12	180	1200 ± 240
смесь	20	17 ± 3	160	590 ± 120
со-дендример	20	12 ± 2	170	790 ± 160
со-дендример	50	16 ± 3	160	910 ± 180
со-дендример	75	86 ± 17	300	1900 ± 400
со-дендример	20	10 ± 2	160	770 ± 150

Ошибка порядка 20% при определении $R_{//}$ и $I(0)$ связана с частичной потерей данных, находящихся за ловушкой пучка.

Рассмотрим причины возникновения обнаруженного анизотропного рассеяния, которое должно быть явно связано с варьированием плотности длины рассеяния в материале. Возможны несколько вариантов:

1) Рассчитанное ожидаемое значение $I(0)$ для эквимольной смеси протонированных и дейтерированных молекул дендримера третьей генерации составляет порядка 0.07см^{-1} , в соответствии с формулой:

$$I(0) = \frac{N}{V} \phi (1 - \phi) \Delta B^2 \quad (8),$$

где N/V - число молекул на единицу объема (числовая плотность молекулы), ϕ - объемная доля дейтерированных молекул, ΔB рассчитана по формуле $\Delta B = z\Delta b$, где z – число атомов дейтерия на одну молекулу, Δb - разность длин рассеяния для протия и дейтерия.

Из данных, представленных в Таблице 4 видно, что измеренные значения интенсивности рассеяния на 2-3 порядка выше рассчитанных, а кроме того, зависят от температуры, т.е. не соответствуют рассеянию от единичной молекулы. Рассчитанные значения проекций радиусов инерции также во много раз превышают ожидаемые значения, которые должны быть довольно близки к значениям, полученным для радиусов инерции дендримеров в растворе ($19 \text{ \AA}$ для дендримера третьей генерации, см. Таблицу 3). Вероятное объяснение наблюдаемого феномена может заключаться в формировании в образце гигантских анизотропных агрегатов, вытянутых вдоль ориентирующего магнитного поля с размерами порядка $1000 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$.

2) Изменения в плотности длины рассеяния нейтронов в материале могут быть связаны с присутствием загрязнений, а именно посторонних частиц или пузырьков воздуха. Однако такое загрязнение должно быть заметно не только в случае рассеяния нейтронов, но и в случае рассеяния рентгеновских лучей, чего не наблюдается. Кроме того, маловероятной для посторонних включений является сильная зависимость рассеяния на них от температуры.

3) Изменения в плотности длины рассеяния нейтронов могут быть также связаны с сегрегацией протонированных и дейтерированных молекул в виде отдельных кластеров. Такая сегрегация наблюдалась в случае полимеров с высокой молекулярной массой [301]. Однако в данном случае эту вероятность следует исключить, поскольку схожее по характеристикам анизотропное рассеяние наблюдалось и в случае со-дендримера, содержащего протонированные и дейтерированные фрагменты (Таблица 4). Сегрегация групп, содержащихся в составе одной молекулы, никаким образом не может приводить к формированию агрегатов таких размеров.

4) Изменения в плотности длины рассеяния нейтронов могут наблюдаться при изменении массовой плотности материала. Варьирование числа молекул в единице объема будет приводить к появлению сигнала при низких Q . Приблизительные размеры областей с

различной плотностью приведены в Таблице 4 и могут быть использованы для оценки варьирования массовой плотности, которая могла бы приводить к появлению сигнала наблюдаемой интенсивности $I(0)$ с использованием уравнения:

$$I(0) = \phi (1 - \phi) V_{\text{рег}} \rho^2 \left(\frac{\Delta D}{D} \right)^2 \quad (9)$$

где ϕ - объемная доля областей с пониженной плотностью, $\Delta D/D$ – относительное уменьшение массовой плотности, $V_{\text{рег}}$ – средний объем участка с пониженной плотностью, ρ - плотность длины рассеяния материала. Расчеты, проведенные в предположении $\phi = 0.5$ и $\Delta D/D = 0.08$ дают значения $I(0) = 79 \text{ см}^{-1}$ для смесей и сополимеров, а также $I(0) = 43 \text{ см}^{-1}$ для протонированных молекул, что более-менее разумно коррелирует с наблюдаемыми значениями, однако данная модель не объясняет отсутствие сигнала при низких Q на рентгенограммах, который должен был бы появляться в случае различий в массовой плотности. Поэтому данная вероятность также была отброшена.

5) Изменения в плотности длины рассеяния нейтронов могут наблюдаться за счет композиционной неоднородности материала, которая в случае изучаемых дендримеров заключается в разном количестве мезогенных групп в составе одной молекулы. Плотность длины рассеяния для такой молекулы будет определяться по формуле:

$$\rho = \frac{N_A D B_{\text{мол}}}{M_{\text{мол}}} = \frac{N_A D (B_{\text{ядра}} + n_{\text{мез}} B_{\text{мез}})}{(M_{\text{ядра}} + n_{\text{мез}} M_{\text{мез}})} \quad (10),$$

где $B_{\text{ядра}}$ и $B_{\text{мез}}$ – суммарные длины рассеяния дендритного ядра и одной мезогенной группы, включая спейсер, соответственно, $M_{\text{ядра}}$ и $M_{\text{мез}}$ – молярные массы дендритного ядра и одной мезогенной группы, $n_{\text{мез}}$ – число мезогенных групп. Для дендримера третьей генерации расчетное число мезогенных групп в составе одной молекулы составляет 32. При этом композиционная неоднородность данного дендримера на основе данных ГПХ и ЯМР была оценена приблизительно в 8 мезогенных групп (от 24 до 32 групп на молекулу). В таблице 5 приведен расчет ожидаемой плотности длины рассеяния нейтронов и электронов для молекул с различным числом концевых групп на основании формулы:

$$I(0) = \phi (1 - \phi) V_{\text{рег}} \Delta \rho^2 \quad (11),$$

где $\Delta \rho$ – разница в плотностях длин рассеяния для участков, содержащих молекулы с различным числом мезогенных групп. Рассчитанные данные хорошо совпадают с экспериментальными данными как для смесей и со-дендримеров (МНР), так и для протонированных молекул (МУРР). Объяснение наблюдаемой закономерности состоит в том, что поскольку для нейтронов длина рассеяния на протоне отрицательна, а на дейтерии и большинстве остальных атомов – положительна, то мезогенные группы дейтерированных

систем, будучи обеднены протонами, вносят наибольший вклад в плотность длины рассеяния молекулы по сравнению с дендритной матрицей, а также с их протонированными аналогами. В случае же рентгеновского рассеяния длина рассеяния электронов пропорциональна атомному номеру, поэтому содержание протия перестает играть роль и вклад мезогенных групп в общую плотность рассеяния сравним со вкладом дендритной матрицы, что объясняет наблюдаемые результаты.

Таблица 5 – Расчетные значения плотности длины рассеяния и интенсивности при $Q=0$ для нейтронного и рентгеновского рассеяния дендримера третьей генерации с различным числом (n_{meso}) мезогенных **But**-групп

	$10^7 \rho_n, \text{\AA}^{-2}$	$10^7 \rho_{\text{HD}}, \text{\AA}^{-2}$	$10^7 \rho_x, \text{\AA}^{-2}$
$n_{\text{meso}} = 32$	5,02	6,78	94,61
$n_{\text{meso}} = 28$	4,87	6,58	94,66
$n_{\text{meso}} = 24$	4,47	6,34	94,72
$I(0)_{\text{расч.}}, \text{см}^{-1}$	33	50	2

На рисунке 73а представлено схематическое изображение микросегрегированной структуры, основанное на модели композиционной неоднородности материала, связанной с различным числом мезогенных групп, присоединенных к дендритной матрице. Значительная анизотропия формы сегрегированных участков может свидетельствовать о том, что межмолекулярные взаимодействия вдоль направления директора сильнее зависят от композиционной неоднородности, тогда как взаимодействия в перпендикулярном направлении – в меньшей степени. Предложенная модель позволяет также объяснить зависимость размеров образующихся агрегатов от температуры: молекулы с различным числом мезогенных групп имеют тенденцию к расслоению с ростом температуры, что приводит к увеличению размеров образующихся агрегатов. Поскольку диффузия больших молекул происходит очень медленно, то сегрегация ограничена и обратима с температурой. Подобные зависимости были ранее описаны для смесей линейных полимеров: микрофазовое разделение, наблюдаемое в процессе спиноподобного расслоения для таких смесей характеризуется исходным синусоидальным изменением состава с последующим укрупнением структуры [302]. Синусоидальное изменение состава на нейтронограммах выражается присутствием пика при $Q=2\pi/\text{длина волны}$, и подобный пик при $Q=0.012\text{\AA}^{-1}$ ($\lambda=500 \text{\AA}$) наблюдался для со-дендримера пятой генерации (Рисунок 73б), что еще раз подтверждает гипотезу микрофазового разделения, вызванного композиционной неоднородностью.

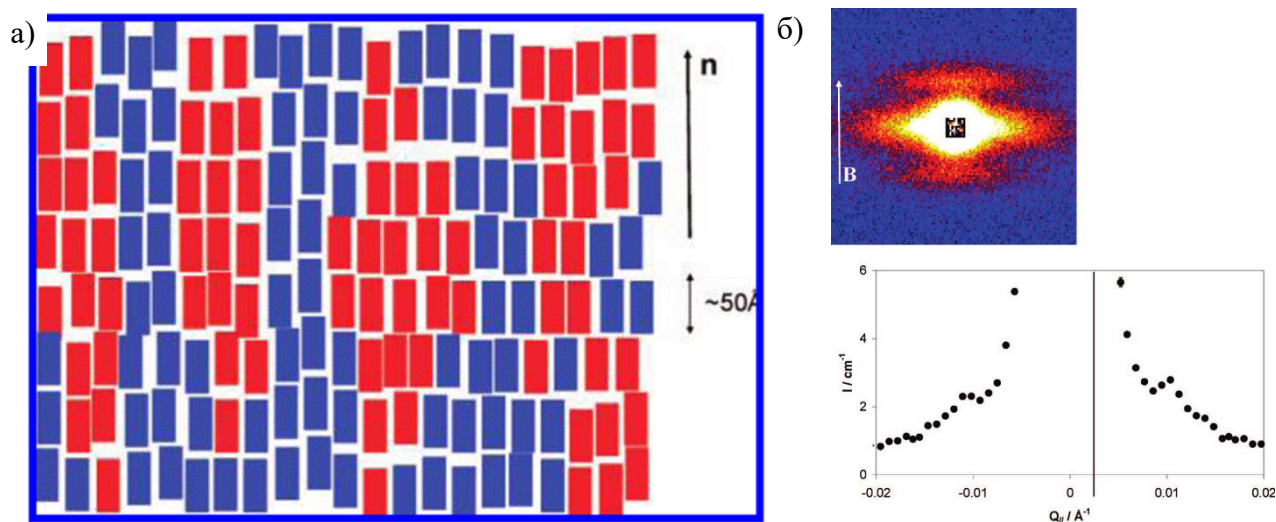


Рисунок 73 – Схематическое изображение микросегрегированной структуры смектической фазы дендримера третьей генерации с **But**-группами (вид сбоку), где разными цветами обозначены дендримеры с различным числом концевых групп ($n=24$ и 32) (а); нейтронограмма и ее вертикальное сечение для со-дендримера пятой генерации с **But**-группами при 25°C (б).

Дополнительные подтверждения влияния композиционной неоднородности на фазовое состояние были получены при исследовании динамики дендримера третьей генерации с **But**-группами методом твердофазной ЯМР-спектроскопии на ядрах дейтерия. На Рисунке 74 представлена серия ^2H ЯМР спектров данного дендримера в интервале температур $24^{\circ} - 113^{\circ}\text{C}$, снятых с интервалом $1^{\circ}\text{C} - 2^{\circ}\text{C}$ при скорости охлаждения $0.1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Обнаружено, что в интервале температур $108-107^{\circ}\text{C}$ происходит фазовый переход из изотропного состояния в ориентированную фазу (смектик А), что в точности совпадает с данными ДСК (Таблица 1). При этом в интервале температур $107-78^{\circ}\text{C}$ присутствует двухфазный регион, где наряду с упорядоченными смектическими слоями сосуществуют области беспорядка. Это выражается в наличии на спектре ЯМР одиночного острого пика при 0 kHz , соответствующего изотропному состоянию, и квадрупольного дублета при $\pm 7\text{ kHz}$, соответствующего ориентированной фазе. Интервал существования двухфазного региона хорошо воспроизводился и не зависел от скорости охлаждения/нагрева (от 0.04 до 0.1°C), что позволило исключить из вероятных причин наблюдаемого явления как инструментальные явления, так и градиент температур внутри образца. Чистота образца была подтверждена путем дополнительных исследований методами ^1H ЯМР и аналитической ГПХ, позволившими исключить присутствие в образце сторонних примесей. Теоретически, существование бифазного региона в случае высокомолекулярных соединений может быть объяснено медленной кинетикой перехода, однако дендример третьей генерации имеет расчетную

молярную массу всего 23019 г/моль, низкую вязкость, а силоксановые фрагменты обладают очень высокой гибкостью, поэтому версия медленной кинетики перехода не может быть принята в качестве определяющей. Потенциальным объяснением наблюдаемого эффекта может быть композиционная неоднородность образца, связанная с различным количеством мезогенных групп, присоединенных к дендритной матрице, влияющая на динамику мезогенных групп в смектическом слое, и, как следствие, на температуру перехода из изотропного состояния в ориентированную фазу.

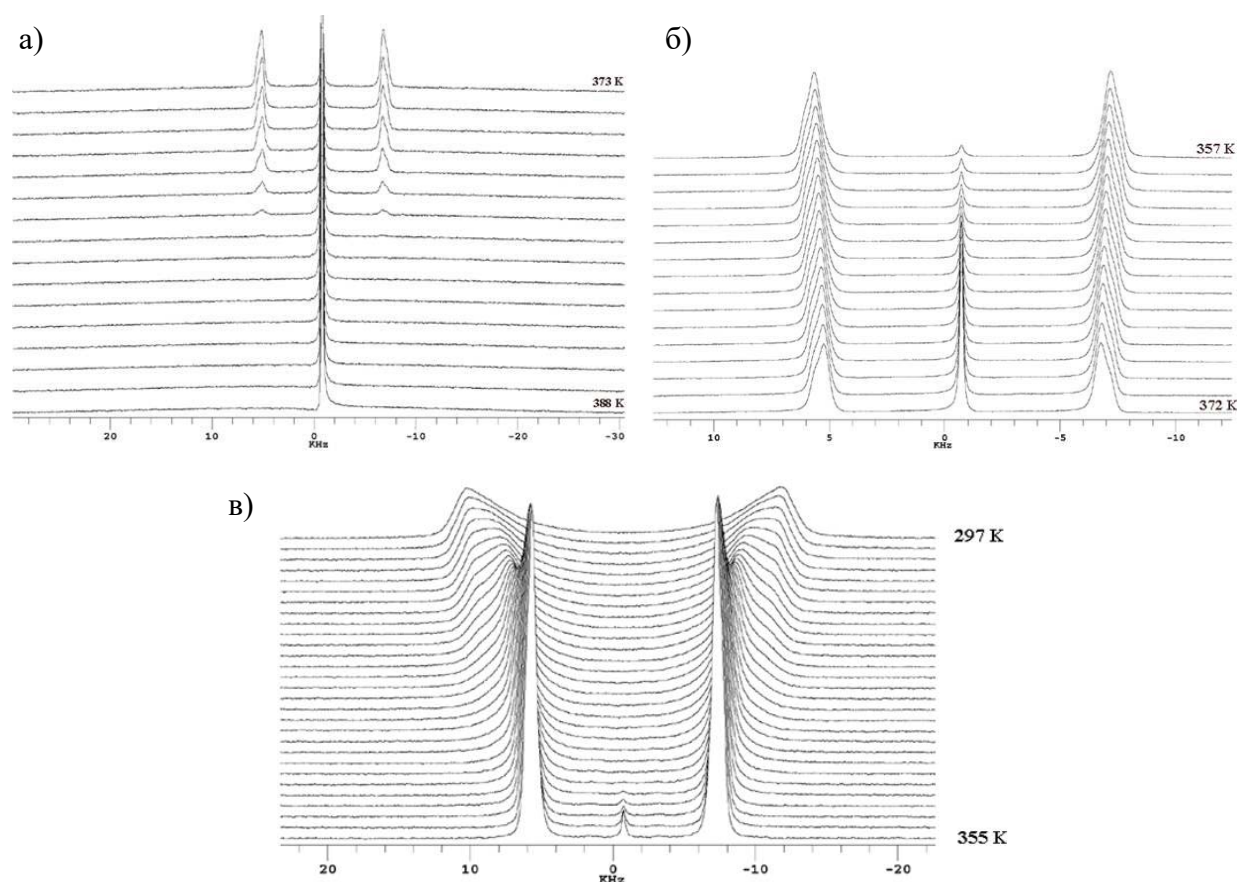


Рисунок 74 – Серия ^2H ЯМР спектров дендримера третьей генерации с **But**-группами в интервале температур $24^\circ - 113^\circ\text{C}$, снятых с интервалом 1°C (а, б) и 2°C (в) при скорости охлаждения $0.1^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Частичный беспорядок, сохраняющийся в системе наряду с ориентированным состоянием, влияет и на быструю динамику, что было показано при анализе продольных времен релаксации T_{1Z} и T_{1Q} . В этом случае измеренные спектральные плотности хорошо моделируются вращательной динамикой дейтерированных бензольных колец, с энергией активации, лежащей в интервале 35 ± 10 кДж/моль. При этом разброс энергии активации может быть также объяснен композиционной неоднородностью исследуемого материала.

Таким образом, было показано, что для карбосилан-силоксановых ЖК дендримеров с концевыми мезогенными группами даже незначительная композиционная неоднородность,

связанная с неполнотой замещения концевых мезогенных групп, способна вызывать микрофазовое разделение с формированием агрегатов размерами в сотни нанометров, при этом не оказывая существенного влияния на структуру образуемых дендримерами ЖК фаз и присущий таким системам фазовый полиморфизм.

3.2. САМООРГАНИЗАЦИЯ АМФИФИЛЬНЫХ КАРБОСИЛАН-СИЛОКСАНОВЫХ СО-ДЕНДРИМЕРОВ С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В БЛОКЕ И ТОНКИХ ПЛЕНКАХ⁶

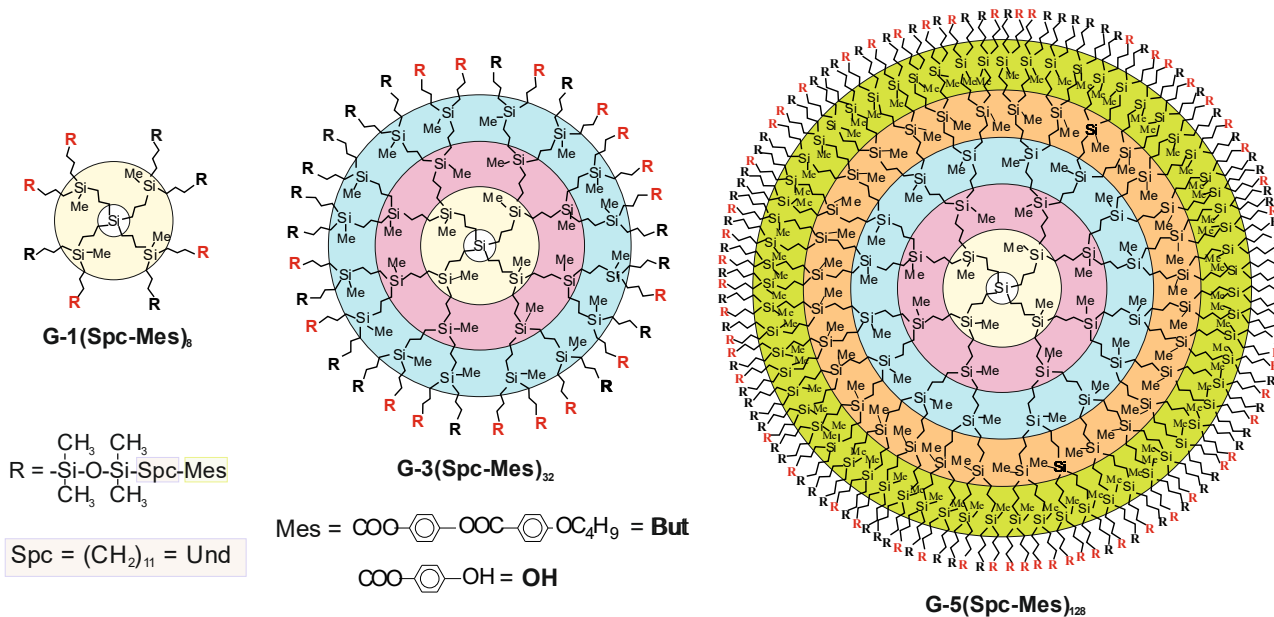
Данный раздел посвящен рассмотрению влияния химического строения (номера генерации и состава) карбосилан-силоксановых со-дендримеров с гидрофобными мезогенными (бутоксифенилбензоатными) и гидрофильными фенольными концевыми группами на процессы их самоорганизации в блоке и тонких (включая Ленгмюровские и Ленгмюра-Блоджетт) пленках.

Описанные в предыдущем разделе закономерности позволяют предположить, что при целенаправленном статистическом введении в состав дендримера концевых групп другой функциональности можно получить материалы, сохраняющие способность к формированию ЖК фаз при появлении у них дополнительных свойств. Для подтверждения этой гипотезы было специально синтезировано 3 новых ряда карбосилансилоксановых со-дендримеров первой, третьей и пятой генераций со статистическим распределением (1:3, 1:1 и 3:1) бутоксифенилбензоатных (гидрофобных) и фенольных (гидрофильных) концевых групп

⁶ Результаты, описанные в настоящем разделе, опубликованы в следующих работах:

1. *Organized monolayers of carbosilane dendrimers with mesogenic terminal groups [Text] / K. L. Genson, J. Holzmueller, I. D. Leshchiner, E. V. Agina [et al.] // Macromolecules. - 2005. - Vol. 38. - №. 19. - P.8028-8035. IF=5.997.*
2. *Liquid Crystal Codendrimers with a Statistical Distribution of Phenolic and Mesogenic Groups: Behavior as Langmuir and Langmuir–Blodgett Films [Text] / I. D. Leshchiner, E. V. Agina, N. I. Boiko [et al.] // Langmuir. - 2008. - Vol.24. - №19. - P.11082-11088. IF=3.683*
3. *Структура карбосилановых амфифильных жидкокристаллических со-дендримеров в блоке и тонких (Ленгмюровских) пленках [Текст] / И. Д. Лецинер, Е. В. Агина, Н. И. Бойко [и др.] // Известия РАН. Сер.Химическая. - 2008. - № 10. - С. 2063-2072. IF=1.014.*
4. *Самоорганизация амфифильных жидкокристаллических дендримеров в объеме и на границе раздела фаз [Текст] / Н. И. Бойко, И. Д. Лецинер, Е. В. Агина [и др.] // Высокомолек.Соед. Сер.А. - 2011. - Т. 53. - № 8. - С. 1326-1336. IF=0.984.*

(Рисунок 75). Выбор таких со-дендримеров был обусловлен их потенциальной амфифильностью, позволяющей формировать самоорганизующиеся тонкие, в т.ч. монослойные Ленгмюровские и Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) пленки на поверхности воды и твердых подложках. Актуальность исследования тонких пленок функционализированных карбосилан-силоксанов связана с перспективностью их использования в качестве активных слоев различного назначения в устройствах органической электроники.



$$\text{Spc-Mes} = \text{Und-But}, \text{Und-OH} = (\text{OH/But} - x), \quad X = \frac{R_{\text{But}}}{R_{\text{But}} + R_{\text{OH}}} * 100 = 25, 50, 75$$

Рисунок 75 – Химическое строение карбосилан-силоксановых со-дендримеров с гидрофобными мезогенными и гидрофильными группами.

3.2.2. Синтез и характеристика амфифильных со-дендримеров

Синтез со-дендримеров различного состава осуществляли на основе серии карбосилан-силоксановых дендримеров первой, третьей и пятой генераций. Предложенный метод состоял из трех этапов, на первом из которых был получен реакционноспособный фрагмент, содержащий активную Si-H группу, присоединенную к защищенному сложному эфиру пара-гидроксibenзойной кислоты через ундециленовый алифатический спейсер (Рисунок 76, **H-Si-Und-PhOCOOCH₃**). На втором этапе этот реакционно-способный фрагмент присоединяли к карбосилан-силоксановым дендритным матрицам первой, третьей и пятой генераций (**G-n(All)_m**) с концевыми аллильными группами по реакции гидросилилирования с последующим снятием метоксикарбонильной защиты с концевыми фенольными группами, получая, таким образом, серию карбосилан-силоксановых дендримеров различных генераций с концевыми

фенольными группами ($G-n(Und-PhOH)_m$). На третьем этапе замещали расчетное количество ОН-групп п-бутоксibenзоатными группами с образованием целевых со-дендримеров различных генераций и различных составов со статистическим распределением гидрофильных фенольных и гидрофобных мезогенных концевых групп (Рисунок 76, $G-n(OH/But-x\%)$).

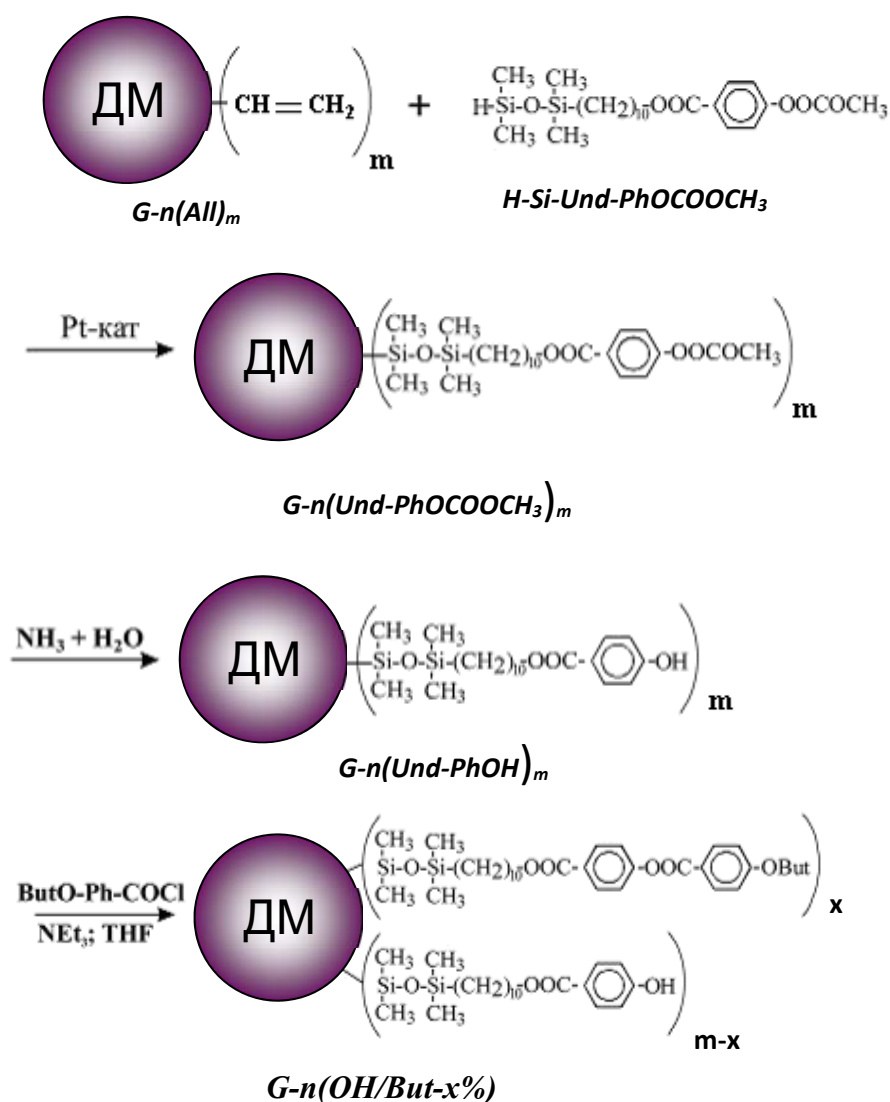


Рисунок 76 – Схема синтеза карбосилан-силоксановых со-дендримеров с гидрофобными мезогенными и гидрофильными фенольными группами (ДМ – дендритная матрица).

Химическое строение, чистота, состав, а также молекулярно-массовые характеристики для всех полученных промежуточных соединений и конечных дендримеров были определены при помощи методов ЯМР и, в некоторых случаях, MALDI-TOF спектроскопии, а также ГПХ. На Рисунке 77 приведен 1H ЯМР-спектр высокого разрешения для дендримера третьей генерации $G-3(OH/But-50\%)$ в области ароматических протонов. Соотношение интегральных

интенсивностей сигналов протонов, соответствующих незамещенным фенольным группам (5 и 6), а также замещенным бутоксифенилбензоатным группам (1 – 4) на данном спектре соответствует расчетному составу со-дендримера. В таблице 6 приведены расчетные и экспериментально определенные составы полученных со-дендримеров, определенные по данным ^1H ЯМР спектроскопии.

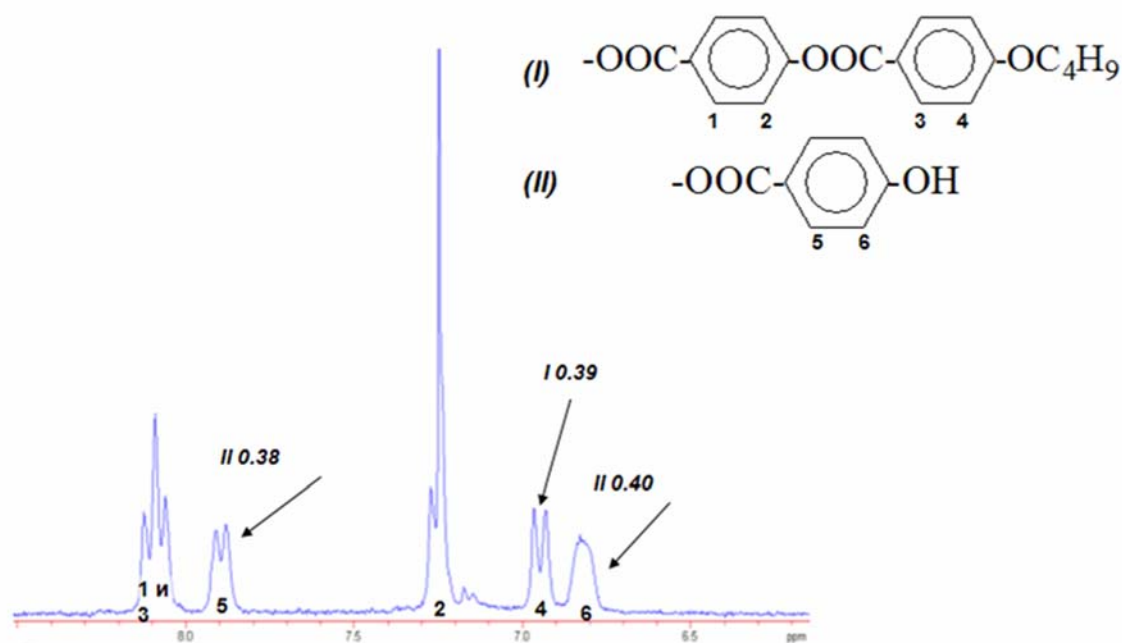


Рисунок 77 – ^1H ЯМР-спектр высокого разрешения для **G-3(OH/But-50%)** в области протонов ароматического ядра.

Таблица 6 - Расчетные и экспериментальные составы полученных со-дендримеров, определенные по данным ^1H ЯМР-спектроскопии.

Со-дендример	Полидисперсность	Замещение %	
		расчетное	экспериментальное
G-1(OH/But-50%)	1.02	50	47
G-1(OH/But-75%)	1.01	75	78,5
G-3(OH/But-50%)	1.02	50	47
G-3(OH/But-75%)	1.02	75	75
G-5(OH/But-25%)	1.02	25	24,5
G-5(OH/But-50%)	1.01	50	50,5
G-5(OH/But-75%)	1.02	75	75

Полученные данные свидетельствуют о том, что экспериментально определенный состав (соотношение гидрофильных и гидрофобных групп в составе со-дендримера) очень близок к расчетному (отклонение составило не более 3%).

3.2.2. Фазовое состояние амфифильных со-дендримеров в блоке

Фазовое поведение синтезированных амфифильных со-дендримеров было изучено комплексом методов, включающих ДСК, поляризационно-оптическую микроскопию и рентгеноструктурный анализ. Типичные примеры кривых ДСК и диффрактограмм малоуглового рентгеновского рассеяния для синтезированных со-дендримеров приведены на Рисунке 78.

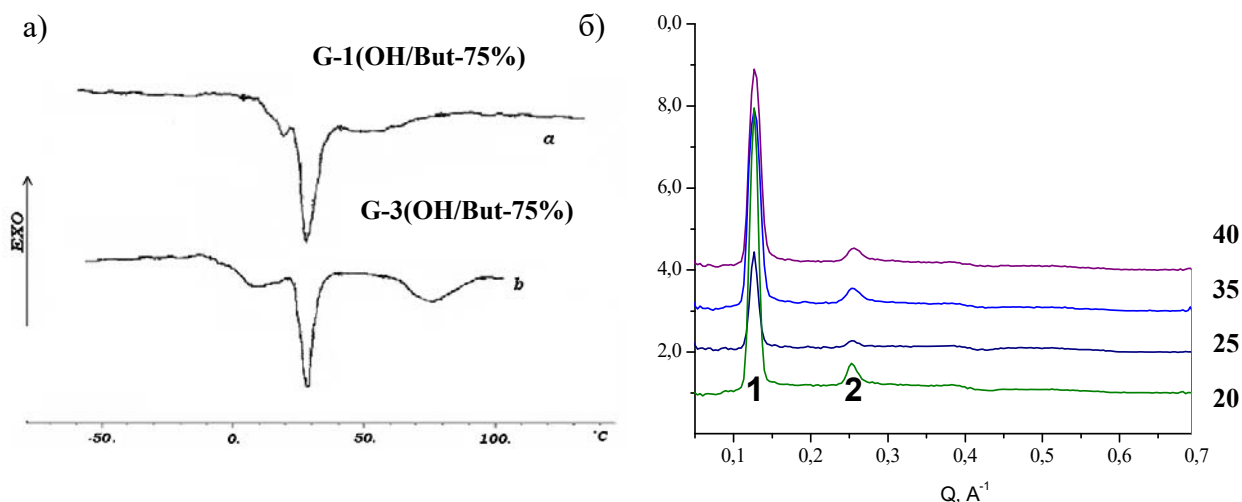


Рисунок 78 - Кривые ДСК со-дендримеров **G-1(OH/But-50%)** и **G-3(OH/But-75%)** (а); диффрактограммы малоуглового рентгеновского рассеяния со-дендримера **G-3(OH/But-75%)** при 20, 25, 35 и 40°C (б).

На ДСК-кривых со-дендримеров **G-1(OH/But-50%)** и **G-3(OH/But-75%)** (Рисунок 78а) видны три эндотермических перехода, соответствующие последовательному плавлению двух низкотемпературных кристаллических фаз в интервале температур от 0 до 25°C и плавлению жидкокристаллической фазы в интервале 50-70°C. Сравнение полученных данных с фазовым поведением гомодендримеров с бутокси-группами (см. раздел 3.1, таблица 1), позволяет сделать вывод о соответствии второго перехода (в районе 25°C) плавлению бутокси-групп ввиду схожих температур и теплот переходов для гомо- и со-дендримеров (см. таблицы 1, 7). С учетом того, что первый переход (в районе 10°C) отсутствует на кривых ДСК гомодендримеров, а различие гомо- и со-дендримеров заключается только в присутствии в составе со-дендримеров фенольных концевых групп, этот переход можно отнести к плавлению фенольных групп. Показано, что при температурах выше 25°C со-дендримеры образуют смектическую А фазу (SmA), характеризующуюся веерной текстурой по данным поляризационно-оптической микроскопии. При этом интервал существования ЖК фазы для первой генерации уже, чем для третьей, как это наблюдалось и для соответствующих

гомодендримеров (см. таблицу 1). Формирование SmA фазы было подтверждено данными малоуглового рентгеновского рассеяния (Рисунок 78б): на малоугловых дифрактограммах неориентированного со-дендримера **G-3(OH/But-75%)** присутствуют пики, соответствующие первому и второму порядкам отражения от смектических слоев при $Q_1 = 0.127 \text{ \AA}^{-1}$ (пик 1) и $Q_2 = 0.253 \text{ \AA}^{-1}$ (пик 2), что соответствует межплоскостному расстоянию $50 \text{ \AA}$. С учетом рассчитанных длин боковых групп (бутоксигруппы - $29 \text{ \AA}$, фенольные группы - $19 \text{ \AA}$), была предложена схема упаковки молекул со-дендримера в SmA-фазе (Рисунок 80б). Схожая картина наблюдалась на дифрактограммах со-дендримера первой генерации, где присутствовали два рефлекса: при $Q_1 = 0.140 \text{ \AA}^{-1}$ и $Q_2 = 0.280 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует межплоскостному расстоянию $45 \text{ \AA}$ и хорошо коррелирует с увеличением межплоскостных расстояний с ростом номера генерации, наблюдавшимся для гомодендримеров.

В случае со-дендримеров пятой генерации фазовое поведение существенно изменяется. По данным ДСК и поляризационной микроскопии все со-дендримеры пятой генерации, вероятно, образуют колончатые мезофазы, что было подтверждено методами рентгеноструктурного анализа. Различия в структуре образуемых фаз были связаны с составом со-дендримеров. Так, для со-дендримера, содержащего 75% мезогенных групп, при низких температурах формировалась смектическая мезофаза, что проявлялось в виде двух рефлексов на дифрактограммах малоуглового рентгеновского рассеяния, представляющих собой порядки отражения от смектических слоев с периодичностью $50 \text{ \AA}$ (Рисунок 79а). В области высоких температур в интервале $70^\circ - 95^\circ \text{ C}$ на малоугловых дифрактограммах наблюдались дополнительные рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям 32 и $41 \text{ \AA}$, которые могут быть проиндексированы как (101) и (100) (Рисунок 79б), соответственно. Указанные рефлексы с большой вероятностью могут относиться к молекулярной упаковке в двумерную ортогональную ячейку с параметрами $a = 41 \text{ \AA}$ и $c = 50 \text{ \AA}$. При переходе к со-дендримерам с 50 и 25% мезогенных групп, смектическая фаза уже не формировалась, в интервале существования ЖК фазы наблюдалась только ортогональная колончатая фаза с параметрами двумерной элементарной ячейки $a = 29 \text{ \AA}$ и $c = 41 \text{ \AA}$. Уменьшение параметров ячейки при переходе от гомодендримера с бутокси-группами к со-дендримерам с 75, 50 и 25% бутокси-групп можно объяснить уменьшением количества мезогенных групп в составе молекулы, что приводит к уменьшению общего объема молекулы, а также к невозможности сформировать смектическую фазу за счет сильного «разбавляющего» влияния дендритной матрицы и фенольных групп.

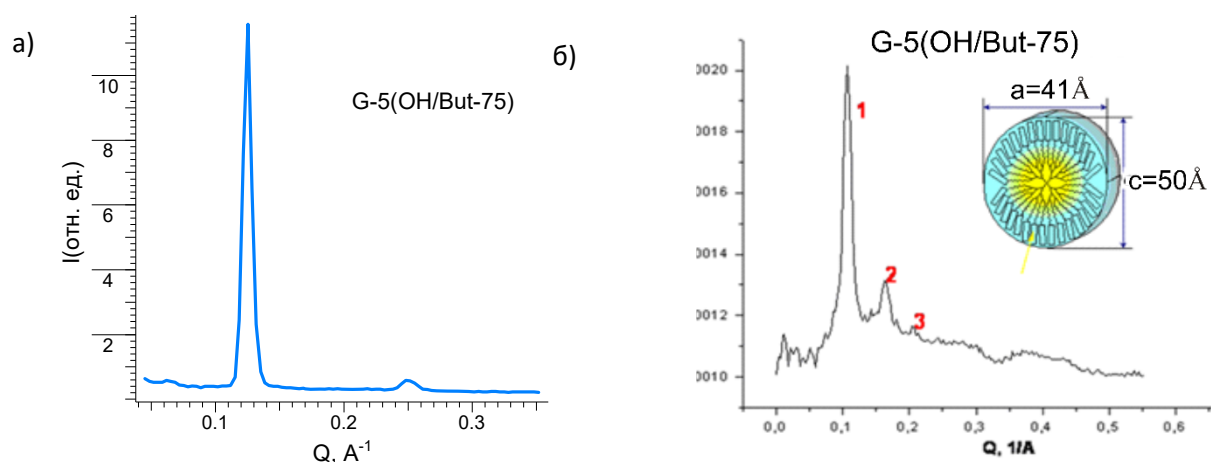


Рисунок 79 - Дифрактограммы малоуглового рентгеновского рассеяния со-дендримера G-5(OH/But-75%) при 40°C (а) и 80°C (б).

Полученные данные суммированы в табл. 7. Диаграмма фазового состояния синтезированных со-дендримеров в сравнении с аналогичными карбосилан-силоксановыми системами, содержащими только бутоксифенилбензоатные группы (Рисунок 61, серия **But**) представлена на Рисунке 80а.

Таблица 7 - Фазовые переходы синтезированных со-дендримеров, определенные по данным ДСК, поляризационно-оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Со-дендример	Фазовые переходы при нагревании, °C (в скобках энтальпии переходов, Дж/г)
G-1(OH/But-50%)	K -6 (0.8) SmA 14.2 (0.9) I
G-1(OH/But-75%)	K ₁ 24.0 (2.8) K ₂ 27.6 (11.2) SmA 55.0 (5.2) I
G-3(OH/But-50%)	K -5 (0.8) I
G-3(OH/But-75%)	K ₁ 10.1 (4.7) K ₂ 25.7 (8.9) SmA 64.1 (4.9) I
G-5(OH/But-25%)	K 30 Drec 59 I
G-5(OH/But-50%)	K 30 Drec 85 I
G-5(OH/But-75%)	K 30 SmA 70 Drec 95 I

Примечание. К – кристаллическая фаза, SmA – смектическая А мезофаза, Drec – ортогональная колончатая мезофаза, I – изотропный расплав. В скобках – энтальпия перехода, Дж/г.

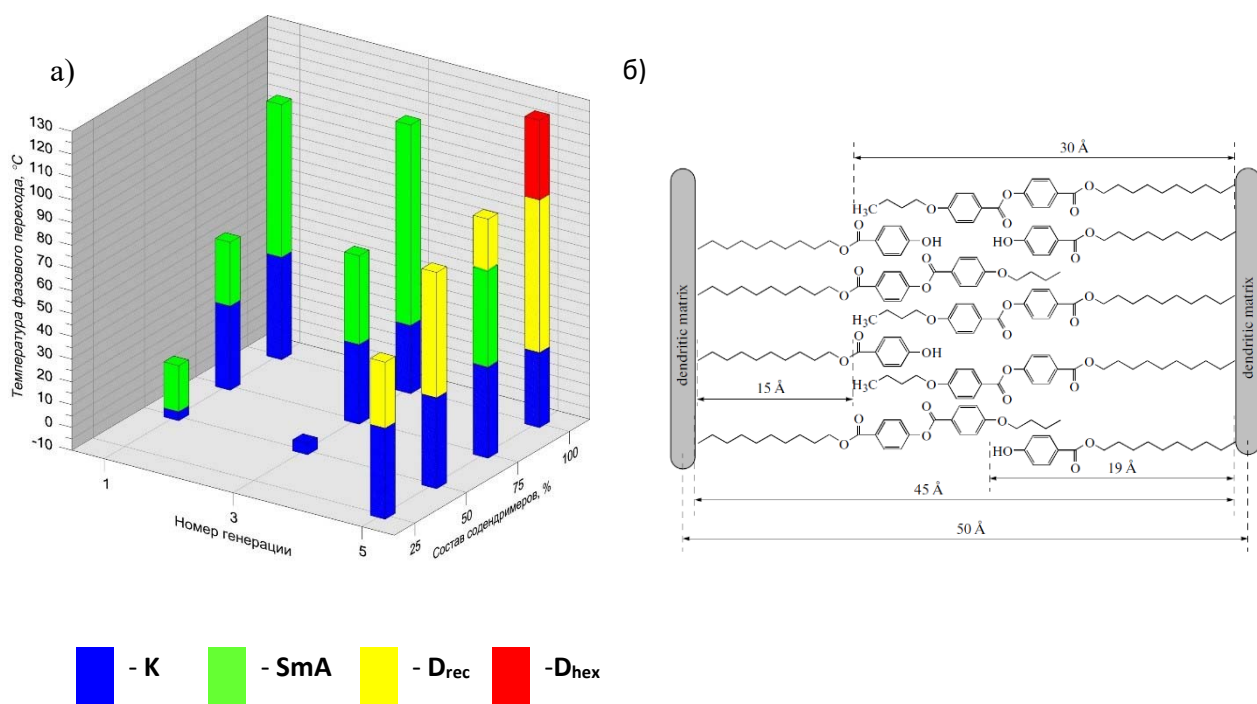


Рисунок 80 - Диаграмма фазового состояния серий карбосилан-силоксановых дендримеров (**But**) и со-дендримеров различного состава (**OH/But-X**) (а) и схема вероятной упаковки со-дендримеров (серии **OH/But-X%**) в смектической мезофазе (б).

Видно, что увеличение содержания немезогенной части (фенольных групп) в составе дендримера приводит к падению температуры просветления, уменьшению энтальпий фазовых переходов, и сужению диапазона существования ЖК-фазы. В тоже время «разбавление» мезогенной части в целом не приводит к изменению фазового полиморфизма, выражающегося в переходе от ламеллярных фаз, характерных для дендримеров низких генераций к колончатым структурам для дендримеров пятой генерации, однако в случае дендримера пятой генерации уменьшение количества мезогенных групп в составе молекулы приводит к вырождению формирующихся фаз, когда колончатые гексагональные и ортогональные фазы трансформируются, соответственно, в колончатые ортогональные и смектические, что хорошо согласуется с выводами, сделанными в Разделе 3.1.2. Кроме того, с ростом номера генерации для всех серий наблюдается рост температуры просветления и снижение температуры кристаллизации, что приводит к расширению интервала существования ЖК фазы. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют об увеличении межслоевого расстояния для ламеллярных структур со-дендримеров по сравнению с аналогичными гомо-дендримерами (см. раздел 3.1.2), что свидетельствует об отсутствии полного перекрытия **But**-групп в смектическом слое, как это наблюдалось для гомодендримеров, по-видимому, за счет встраивания в слой гидрофильных фрагментов (Рисунок 80б).

Таким образом, «разбавление» мезогенных групп в составе карбосилан-силоксановых

дендримеров до 50% позволяет сохранить присущий этим системам полиморфизм, при потенциальном появлении у материала дополнительных, в частности, амфифильных свойств, описание которых представлено в следующей главе.

3.2.3. Поведение амфифильных со-дендримеров в Ленгмюровских пленках

Структура и фазовое поведение тонких пленок со-дендримеров на границе раздела фаз «вода-воздух» ожидаемо должны зависеть от ряда факторов, а именно от соотношения гидрофильных и гидрофобных групп в составе молекулы и тенденции данных двух типов групп к сегрегации за счет латеральных взаимодействий между мезогенными группами, т.е. фактически от состава со-дендримера и его номера генерации. Исследованию влияния данных факторов на фазовое состояние и устойчивость Ленгмюровских пленок на поверхности воды посвящены главы 3.2.3 – 3.2.5.

Подробное исследование процессов самоорганизации амфифильных карбосилан-силоксановых со-дендримеров на поверхности воды было проведено на примере со-дендримера третьей генерации **G-3(OH/But-75%)** с 75%-м содержанием мезогенных групп. На изотерме Ленгмюра данного дендримера отчетливо различимы пять областей: «двумерный газ», «двумерная жидкость», «двумерный фазовый переход» «двумерное твердое тело», коллапс пленки (области 1 – 5, соответственно, Рисунок 81). В области 1, соответствующей разупорядоченному состоянию («двумерному газу»), взаимодействие между молекулами со-дендримера, лежащими на поверхности воды, отсутствует, поэтому сжатие барьеров не вызывает увеличения поверхностного давления. В точке перегиба молекулы начинают взаимодействовать друг с другом, формируется монослой, который по-прежнему остается разупорядоченным, поэтому область 2 соответствует «двумерной жидкости», сжатие которой приводит к медленному увеличению поверхностного давления. В области 3 происходит двумерный «фазовый переход», строение монослоя меняется: наблюдается кооперативный процесс, связанный с изменением конформации молекулы со-дендримера, в ходе которого происходит сегрегация гидрофильных и гидрофобных групп: гидрофильные группы уходят в воду, тогда как гидрофобные размещаются над водой. Молекула при этом переходит из «горизонтального» положения в «вертикальное», в результате чего площадь, занимаемая одной молекулой, уменьшается, поэтому в области фазового перехода сжатие слоя не сопровождается ростом поверхностного давления. Сделанные предположения подтверждаются данными микроскопии Брюстера (Рисунок 81), из которых видно, что в области 2 пленка является однородной, а в области 3 монослой спонтанно и лавинообразно перестраивается, в результате чего возникает хаотично распределенная свободная

поверхность воды (темные участки, Рисунок 81, 6 мН/м), которую молекулы занимают при дальнейшем сжатии слоя, что отражается на изотерме в виде плато. Далее, в области 4 наблюдается сжатие конденсированного монослоя, для которого характерен быстрый рост поверхностного давления при незначительном изменении площади, приходящейся на одну молекулу. В области 5 пленка достигает своего максимально сжатого состояния, поэтому дальнейшее уменьшение площади поверхности приводит к коллапсу монослоя. Экстраполяция изотермы в области конденсированного состояния (область 4) на нулевое поверхностное давление позволяет приблизительно оценить площадь, занимаемую одной молекулой в Ленгмюровском монослое. Для со-дендримера **G-3(OH/But-75%)** эта площадь составляет $480 \text{ \AA}^2$ на одну молекулу, что хорошо коррелирует с теоретическими расчетами: данный со-дендример содержит в своем составе 24 мезогенные фенилбензоатные группы, каждая из которых по данным моделирования имеет сечение $20 \text{ \AA}^2$. Высокая воспроизводимость изотерм Ленгмюра в нескольких циклах сжатия-разжатия слоя также свидетельствует в пользу формирования монослойных пленок на поверхности воды.

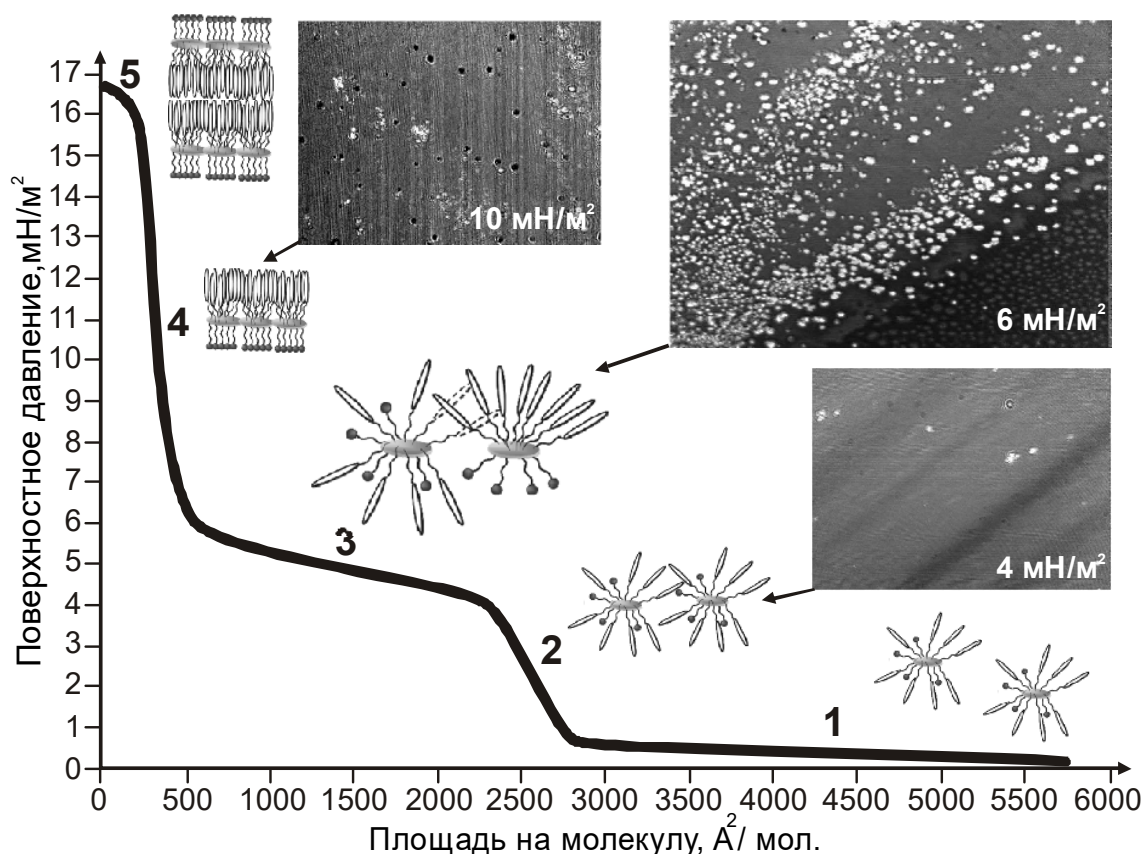


Рисунок 81 - Изотерма Ленгмюра («поверхностное давление – площадь») для со-дендримера G-3(OH/But-75%) при 25° С и микрофотографии Брюстера, снятые при различных поверхностных давлениях.

3.2.4. Влияние состава со-дендримеров на процессы самоорганизации в слоях Ленгмюра

Состав со-дендримера оказывает решающее влияние на процессы формирования Ленгмюровских пленок. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что подходящим гидрофильно-гидрофобным балансом обладали со-дендримеры, содержащие в своем составе 50% и 75% мезогенных групп и способные формировать на поверхности воды устойчивые хорошо сжимаемые монослои Ленгмюра. Что касается гомодендримеров, содержащих только мезогенные группы, то они оказались избыточно гидрофобны, Ленгмюровских слоев не образовывали, а собирались в капли на поверхности воды. В целом, способность формировать устойчивые пленки Ленгмюра хорошо коррелирует со способностью со-дендримера формировать ЖК мезофазы в блоке: со-дендримеры первой – третьей генераций с 25% мезогенных групп в блоке демонстрировали аморфное поведение, а при нанесении на поверхность воды оказались избыточно гидрофильны и растворялись в ней, тогда как со-дендример пятой генерации аналогичного состава (25% мезогенных групп) в блоке образовывал колончатые фазы, а на воде формировал устойчивые Ленгмюровские слои.

На рисунке 82 приведены изотермы Ленгмюра, соответствующие первому сжатию слоя для карбосилан-силоксановых со-дендримеров различных генераций и составов. Из представленных данных видно, что для всех генераций исследованных со-дендримеров уменьшение количества мезогенных групп в составе молекулы вызывает увеличение поверхностного давления «фазового перехода», поверхностного давления коллапса пленки, а также уменьшение степени кооперативности «фазового перехода». Уменьшение степени кооперативности «фазового перехода» проявляется в меньшей выраженности области плато на изотерме Ленгмюра. Обнаруженные зависимости объясняются ростом гидрофильности молекулы со-дендримера при увеличении количества концевых гидрофильных групп в ее составе, что обеспечивает лучшее взаимодействие образованной Ленгмюровской пленки с поверхностью воды. Одновременное уменьшение количества мезогенных групп в составе молекулы приводит к ослаблению латеральных взаимодействий между мезогенными группами, что снижает их тенденцию к кооперативному взаимодействию в процессе «фазового перехода».

Исключение представляет дендример пятой генерации, содержащий 75% мезогенных групп, который, по-видимому, оказался избыточно гидрофобным, поэтому сформированный на его основе Ленгмюровский слой оказался плохо сжимаемым и сколлапсировал при меньшем поверхностном давлении (давление коллапса составило 12 мН/м) по сравнению с со-дендримерами пятой генерации, содержащими 25 и 50% мезогенных групп, для которых давление коллапса равнялось 22-25 мН/м. Весьма вероятно, что причиной такого поведения

является затрудненная сегрегация гидрофильных и гидрофобных групп в составе одной молекулы из-за стерических затруднений.

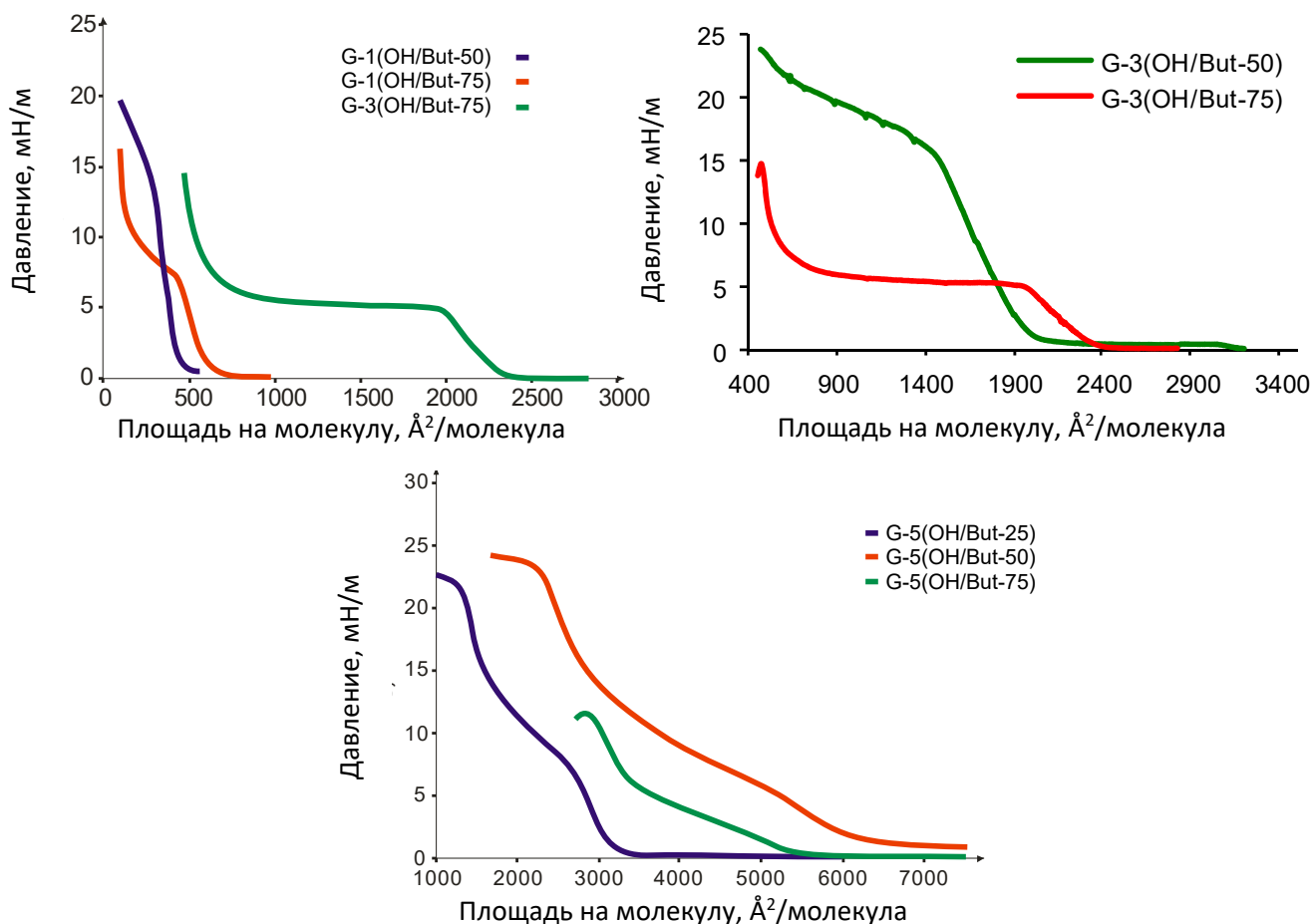


Рисунок 82 – Изотермы Ленгмюра (первое сжатие слоя) для карбосилан-силоксановых со-дендримеров различных генераций и составов.

Обнаружено, что с уменьшением числа мезогенных групп в составе со-дендримера уменьшается также выраженность гистерезисных явлений в циклах сжатия-растяжения Ленгмюровского слоя (Рисунок 83а,б). Значительный гистерезис изотерм свидетельствует о том, что Ленгмюровский слой долго сохраняет свою целостность при растяжении пленки, что возможно только при высокой упорядоченности полученного слоя (формировании кристаллической или жидкокристаллической 2D структуры). Для проверки данного предположения сформированные на поверхности воды Ленгмюровские монослои были перенесены на твердые кремниевые субстраты методом последовательного вертикального переноса (Ленгмюра-Блоджетт, ЛБ) при постоянном поверхностном давлении в области непосредственно перед коллапсом пленки. Полученные полислоистые ЛБ пленки, состоящие из 8-14 монослоев, были исследованы методом рентгеновской дифракции при скользящем угле падения (GIXD) (Рисунок 83в-е). На Рисунке 83г приведена дифрактограмма 14-слойной ЛБ пленки со-дендримера **G-3(OH/But-75)**, на которой отчетливо видны два слоевых рефлекса

при 0.123 и $0.248 \text{ \AA}^{-1}$, которые могут быть отнесены, соответственно, к первому и второму порядкам отражения от ламеллярной структуры с межслоевым расстоянием, составляющим $\sim 51 \text{ \AA}$. При этом на дифрактограмме 14-слойной ЛБ пленки со-дендримера **G-3(OH/But-50)** какие-либо слоевые рефлексы полностью отсутствовали (Рисунок 83е).

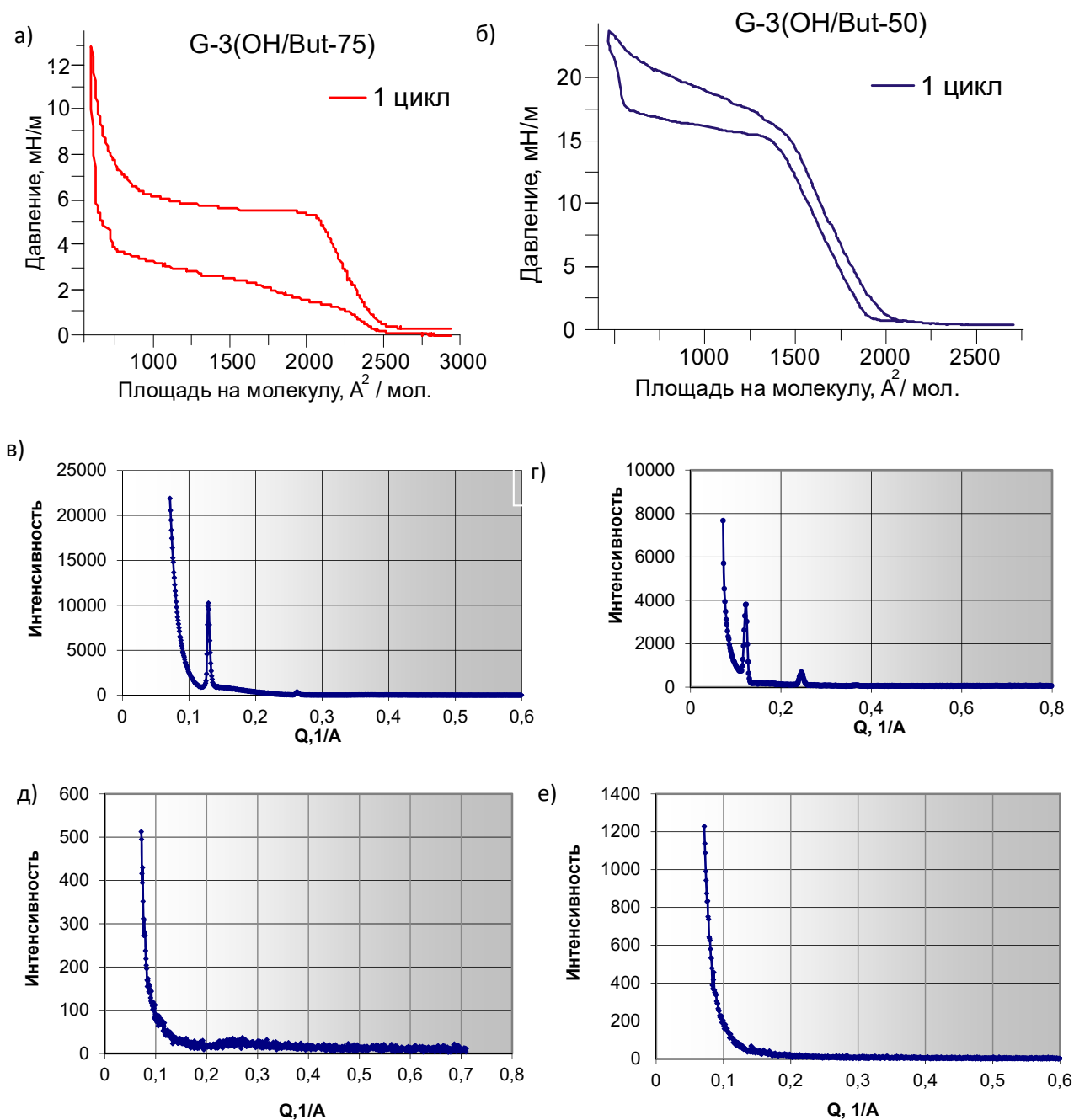


Рисунок 83 - Изотермы Ленгмюра (первый цикл сжатия/разрежения) для **G-3(OH/But-75)** (а) и **G-3(OH/But-50)** (б). Дифрактограммы полислоев Ленгмюра-Блоджетт со-дендримеров **G-1(OH/But-75)** (в) **G-3(OH/But-75)** (г) **G-1(OH/But-50)** (д) и **G-3(OH/But-50)** (е).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что полислойные ЛБ пленки со-дендримера третьей генерации с 75% мезогенных групп имеют ламеллярную структуру с межслоевым расстоянием $\sim 51 \text{ \AA}$, что очень хорошо коррелирует с межслоевым расстоянием,

рассчитанным для SmA мезофазы со-дендримера **G-3(OH/But-75)** в блоке (50 Å). В то же время аналогичные ЛБ пленки со-дендримера с 50% мезогенных групп являются аморфными, что хорошо соотносится с фазовым поведением, наблюдаемым для этих со-дендримеров в блоке: со-дендример **G-3(OH/But-75)** формирует ЖК фазу в достаточно широком температурном интервале (25 – 64°C), тогда как со-дендример **G-3(OH/But-50)** при комнатных температурах изотропен, ЖК фаз не образует и кристаллизуется только при температурах ниже -5°C. Аналогичные зависимости наблюдались и для ЛБ пленок со-дендримеров первой генерации с содержанием мезогенных групп 75 и 50% (Рисунок 83в,д, соответственно). Обнаруженная взаимосвязь между фазовым состоянием карбосилан-силоксановых ЖК дендримеров с концевыми анизодиаметричными группами в блоке и структурой формируемых ими ЛБ пленок, на наш взгляд, является важной закономерностью, позволяющей предсказывать поведение подобных систем в тонких пленках без проведения сложных в аппаратном оформлении рентгеновских исследований, и может быть использована в практических целях, что будет в дальнейшем показано в разделах 3.3 и 3.4.

Таким образом, проведенные исследования позволили сделать вывод о том, что синтезированные со-дендримеры действительно являются амфифильными и способны формировать устойчивые Ленгмюровские монослои на границе раздела фаз «вода-воздух», при этом основным фактором, обеспечивающим устойчивость таких слоев, является соблюдение гидрофильно-гидрофобного баланса молекулы. Следует отметить, что высокое содержание мезогенных групп в составе со-дендримеров способствует формированию высокоупорядоченных 2D наноматериалов на их основе и может быть использовано в практических целях (см. Раздел 3.4).

3.2.5. Влияние номера генерации со-дендримеров на процессы самоорганизации в Ленгмюровских пленках

При переходе от со-дендримеров низких (первой – третьей) генераций к со-дендримерам высокой (пятой) генерации процессы их самоорганизации в Ленгмюровских слоях претерпевают кардинальные изменения подобно тому, как это происходит с фазовым состоянием таких систем в блоке (см. Раздел 3.1).

Значительные изменения наблюдаются для со-дендримеров пятой генерации на микрофотографиях Брюстера, снятых в процессе сжатия монослоя (Рисунок 84). Все микрофотографии отражают формирование на поверхности воды однородного слоя со-дендримера, причем его толщина монотонно возрастает в процессе сжатия, без каких-либо

спонтанных переходов: чем толще слой материала на поверхности воды, тем более светлым он выглядит на микрофотографии Брюстера (Рисунок 84а-в).

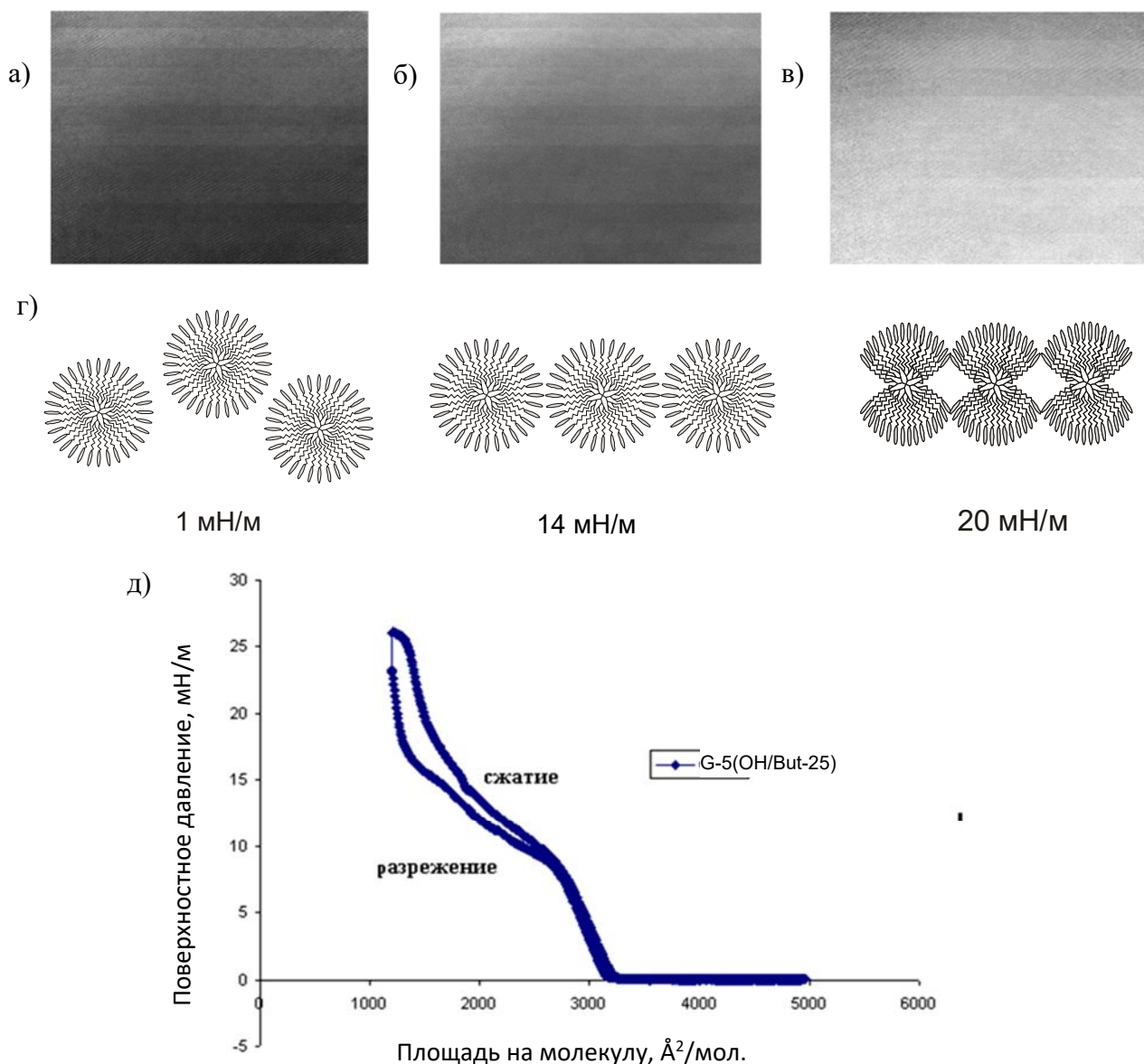


Рисунок 84 - Микрофотографии Брюстера для Ленгмюровских слоев **G-5(OH/But-25%)** снятые при 1 (а), 14 (б) и 20 (в) мН/м; схема упаковки молекул со-дендримеров пятой генераций в монослое при увеличении поверхностного давления (г), изотерма Ленгмюра (первый цикл сжатия/разрежения) для G-5(OH/But-25) (д).

На дифрактограммах полислойных ЛБ пленок со-дендримера **G-5(OH/But-75%)**, снятых при скользящем угле падения, наблюдаются рефлексы, которые могут быть проиндексированы как (002), (100), (101) с межплоскостными расстояниями 60 (002), 67 (100) и 58 (101) Å, что, вероятно, говорит о формировании ортогональной колончатой фазы $D_{\text{гес}}$ с гранецентрированной элементарной ячейкой с параметрами $a = 67\text{Å}$ и $c = 120\text{Å}$, подобно тому, как это наблюдается для гомо- и со-дендримеров пятой генерации в блоке (Рисунок 66б).

Совокупность полученных данных может быть хорошо описана структурной моделью, в соответствии с которой полная сегрегация гидрофильных и гидрофобных групп недостижима для со-дендримеров пятой генерации вследствие большого объема молекулы и возникающих стерических затруднений, поэтому молекулы таких со-дендримеров ведут себя на поверхности воды как молекулы-частицы, а при сжатии монослоя происходит его постепенное уплотнение и деформация молекул до эллиптической формы (Рисунок 84г). Еще одним подтверждением представленной структурной модели является очень незначительный гистерезис, наблюдаемый для изотерм Ленгмюра в циклах сжатия-расжатия слоя (Рисунок 84д) и свидетельствующий только о слабом взаимодействии молекул со-дендримера между собой в ленгмюровском слое.

С увеличением номера генерации наблюдается рост площади, занимаемой одной молекулой в максимально сжатом слое, однако данная зависимость нелинейно коррелирует с количеством мезогенных групп в составе молекулы. В таблице 8 приведены экспериментальные и теоретически рассчитанные площади со-дендримеров в пересчете на одну молекулу, определенные из изотерм Ленгмюра. Под минимальной площадью в максимально упакованном слое подразумевается площадь в пересчете на одну молекулу в точке максимально сжатого слоя, непосредственно перед его коллапсом. Под площадью в недеформированном состоянии подразумевается площадь в пересчете на одну молекулу при аппроксимации участка изотермы, соответствующего максимально упакованному слою, на нулевое поверхностное давление. Под теоретически рассчитанной минимальной площадью подразумевается площадь, рассчитанная в предположении, что происходит полная сегрегация гидрофильных и гидрофобных групп; молекула при этом принимает форму, близкую к цилиндрической, а площадь основания цилиндра равна произведению количества мезогенных групп в составе со-дендримера и площади, занимаемой одной мезогенной группой в кристаллической решетке ($\sim 20 \text{ \AA}^2$). Для со-дендримера G-5(OH/But-25%) теоретически рассчитанная площадь равна произведению количества гидрофильных фенольных групп (96) на площадь одной такой группы ($\sim 20 \text{ \AA}^2$). Площадь недеформированной дендритной матрицы определяли по радиусу дендритной матрицы, рассчитанному в Разделе 3.1.2.2 (см. таблицу 3).

Из представленных данных видно, что для со-дендримеров низких генераций площадь, приходящаяся на одну молекулу в сжатом слое с аппроксимацией на недеформированное состояние, практически совпадает с теоретически рассчитанной минимальной площадью и составляет $\sim 490 \text{ \AA}^2$ для **G-3(OH/But-75%)** и $\sim 130 \text{ \AA}^2$ для **G-1(OH/But-75%)**, при этом количество мезогенных групп в указанных молекулах составляет 24 и 6, соответственно, т.е. теоретическая площадь, занимаемая молекулой при плотной упаковке, должна составлять 480

$\text{\AA}^2$ и $120 \text{\AA}^2$ соответственно. Следует отметить, что минимальная площадь на молекулу непосредственно перед коллапсом слоя составляет $110 \text{\AA}^2$ для **G-3(OH/But-75%)** и $460 \text{\AA}^2$ для **G-1(OH/But-75%)**, что также незначительно отклоняется от расчетных значений и, таким образом, подтверждает максимально плотную (близкую к кристаллической) упаковку мезогенных групп в слое.

Таблица 8 - Экспериментальные и теоретически рассчитанные площади со-дендримеров в пересчете на одну молекулу, определенные из изотерм Ленгмюра.

Со-дендример	Минимальная площадь в максимально упакованном слое, $\text{\AA}^2$	Площадь в недеформированном состоянии, $\text{\AA}^2$	Теоретически рассчитанная минимальная площадь, $\text{\AA}^2$	Площадь недеформированной дендритной матрицы, $\text{\AA}^2$ (в скобках - радиус дендритной матрицы, $\text{\AA}$)
G-1(OH/But-50%)	110	-	80	113 (6)
G-1(OH/But-75%)	110	130	120	
G-3(OH/But-50%)	460	-	320	314 (10)
G-3(OH/But-75%)	470	490	480	
G-5(OH/But-25%)	1360	2010	1920	803 (16)
G-5(OH/But-50%)	2380	3620	1280	
G-5(OH/But-75%)	2950	3870	1920	

В то же время для со-дендримеров пятой генерации экспериментально определенная площадь значительно отклоняется от рассчитанной и составляет 2000, 3600 и 3900 $\text{\AA}^2$ /молекулу для со-дендримеров с 25, 50 и 75% мезогенных групп, соответственно. Так, для со-дендримера G-5(OH/But-25%) площадь, приходящаяся на молекулу в недеформированном состоянии, составляет $\sim 2010 \text{\AA}^2$, что достаточно близко к расчетному значению ($1920 \text{\AA}^2$), однако минимальная площадь на молекулу составляет всего $1360 \text{\AA}^2$, что существенно ниже расчетного значения и однозначно свидетельствует об отличной от кристаллической упаковке молекул в составе монослоя, поскольку кристаллический монослой подобно трехмерному кристаллу является практически несжимаемым материалом, как это наблюдается для со-дендримеров низких генераций. Что касается со-дендримеров G-5(OH/But-50%) и G-5(OH/But-75%), то для них экспериментально определенные площади на молекулу (как в

недеформированном состоянии, так и перед коллапсом слоя) значительно превышают теоретически рассчитанную величину. Такие значения площадей, приходящихся на одну молекулу, свидетельствуют о неплотной упаковке мезогенных групп в Ленгмюровском слое для со-дендримеров пятой генерации.

Таким образом, совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что процессы самоорганизации карбосилан-силоксановых амфифильных со-дендримеров в Ленгмюровских и ЛБ пленках принципиально схожи с процессами их самоорганизации в блоке и для формирования высокоупорядоченных (кристаллических) 2D наноматериалов необходимо использовать дендримеры преимущественно низких генераций.

3.2.6. Самоорганизация карбосилан-силоксановых гомо- и со-дендримеров с мезогенными группами на твердых подложках

Структурное упорядочение карбосилан-силоксановых гомо-дендримеров с мезогенными группами и амфифильных со-дендримеров в мономолекулярных пленках на гидрофильных и гидрофобных подложках было детально исследовано методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). В качестве гидрофильных подложек использовали кремний, в качестве гидрофобных – кремний, обработанный октадецилтрихлорсиланом (ОДТС), пленки наносили методом вращающейся подложки (спин-коутинга). В Таблице 9 приведены толщины сформированных монослоев и соответствующие им межплоскостные расстояния для наблюдаемых структур (ламеллярных и колончатых).

Таблица 9 - Толщины и межплоскостные расстояния для монослоев карбосилан-силоксановых ЖК гомо- и со-дендримеров.

Дендример	Номер образца	Подложка	Толщина монослоя, Å	Межплоскостное расстояние, Å
G-5(Und-But) ₁₂₈	1	Si	22 ± 2	57 ± 4
	2	Si	35 ± 1	54 ± 1
	3	Si	61 ± 2	59 ± 4
	4	ОДТС-модифиц.	3 ± 2	-
G-3(OH/But-75%)	1	Si	25 ± 2	62 ± 4
	2	Si	38 ± 1	52 ± 5
	3	Si	55 ± 4	-
	4	ОДТС-модифиц.	4 ± 1	-

Из представленных данных видно, что в случае гидрофильных подложек толщина монослоя как для гомо-, так и для со-дендримера сильно зависит от условий его нанесения (концентрации раствора и скорости вращения подложки), но в любом случае значительно (в 2-6 раз) меньше расчетного диаметра исследуемых молекул в невозмущенной симметричной вытянутой конформации (Рисунок 85), равного 129 Å для гомо-дендримера пятой генерации и 107 Å для со-дендримера третьей генерации. Полученные данные свидетельствуют о том, что реальная конформация молекул дендримеров на гидрофильной поверхности подложек является гораздо более компактной по сравнению с простой вытянутой конформацией, при этом как гомо-, так и со-дендримеры в монослоях имеют сплюсненную («pancake») форму.

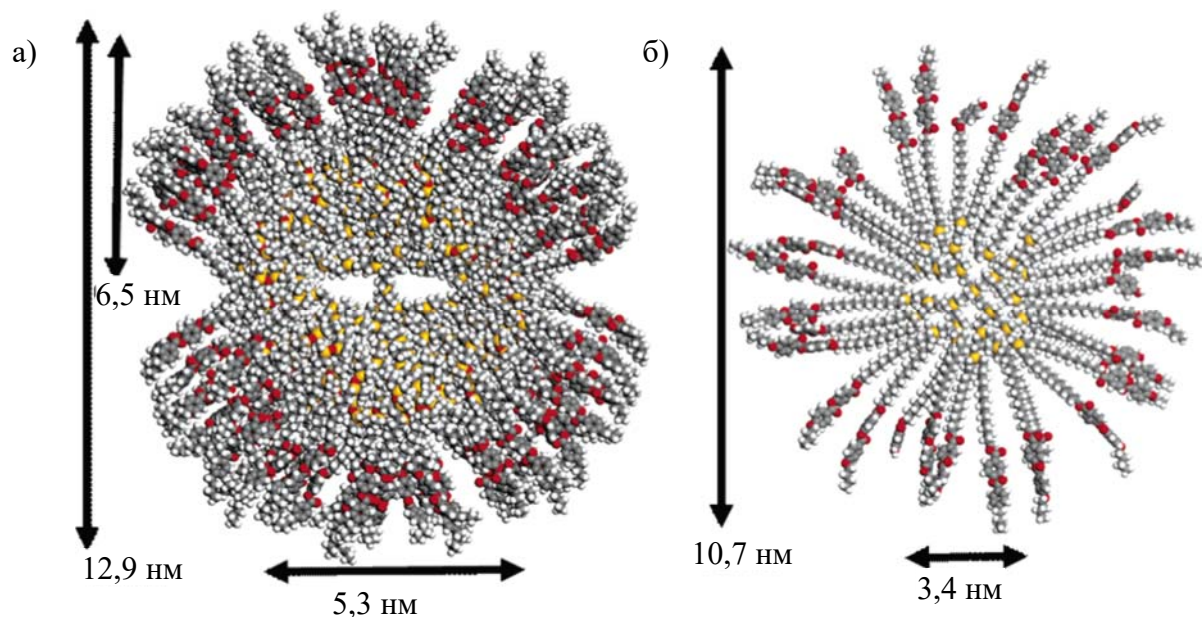


Рисунок 85 – Молекулярные модели гидрофобного гомо-дендримера **G-5(Und-But)₁₂₈** (а) и амфифильного со-дендримера **G-3(OH/But-75%)** (б).

На рисунке 85 представлены АСМ-изображения монослоя гомодендримера пятой генерации **G-5-(Und-But)₁₂₈** на гидрофильной подложке, снятые с различным разрешением. На изображениях отчетливо видна выраженная текстура монослоя с регулярно расположенными круглыми доменами диаметром порядка 350 нм, занимающими порядка 17% площади слоя и возвышающимися над его поверхностью на высоту порядка 3 Å (Рисунок 86а,б). 2D-Фурье преобразование позволило выявить только слабый ближний порядок в расположении указанных доменов. Учитывая крайне незначительную разницу (не более 5-15%) в толщине слоя между обнаруженными доменами и остальным монослоем, можно предположить, что домены соответствуют участкам с более плотной упаковкой молекул в слое. Детальное рассмотрение монослоя как в границах указанных доменов, так и вне их при помощи АСМ высокого разрешения позволило обнаружить, что для всех изученных образцов

вне зависимости от своей толщины слой имеет четко выраженную колончатую структуру, где колонки объединены в домены размерами порядка 30-50 нм, внутри которых упорядочены параллельно друг другу, а расстояние между колонками составляет 5,4 – 5,9 нм (Рисунок 86в,г), что лишь незначительно превышает значения межплоскостного расстояния, рассчитанные по данным рентгеновского рассеяния в блоке (5,2 нм, см. Раздел 3.1.2).

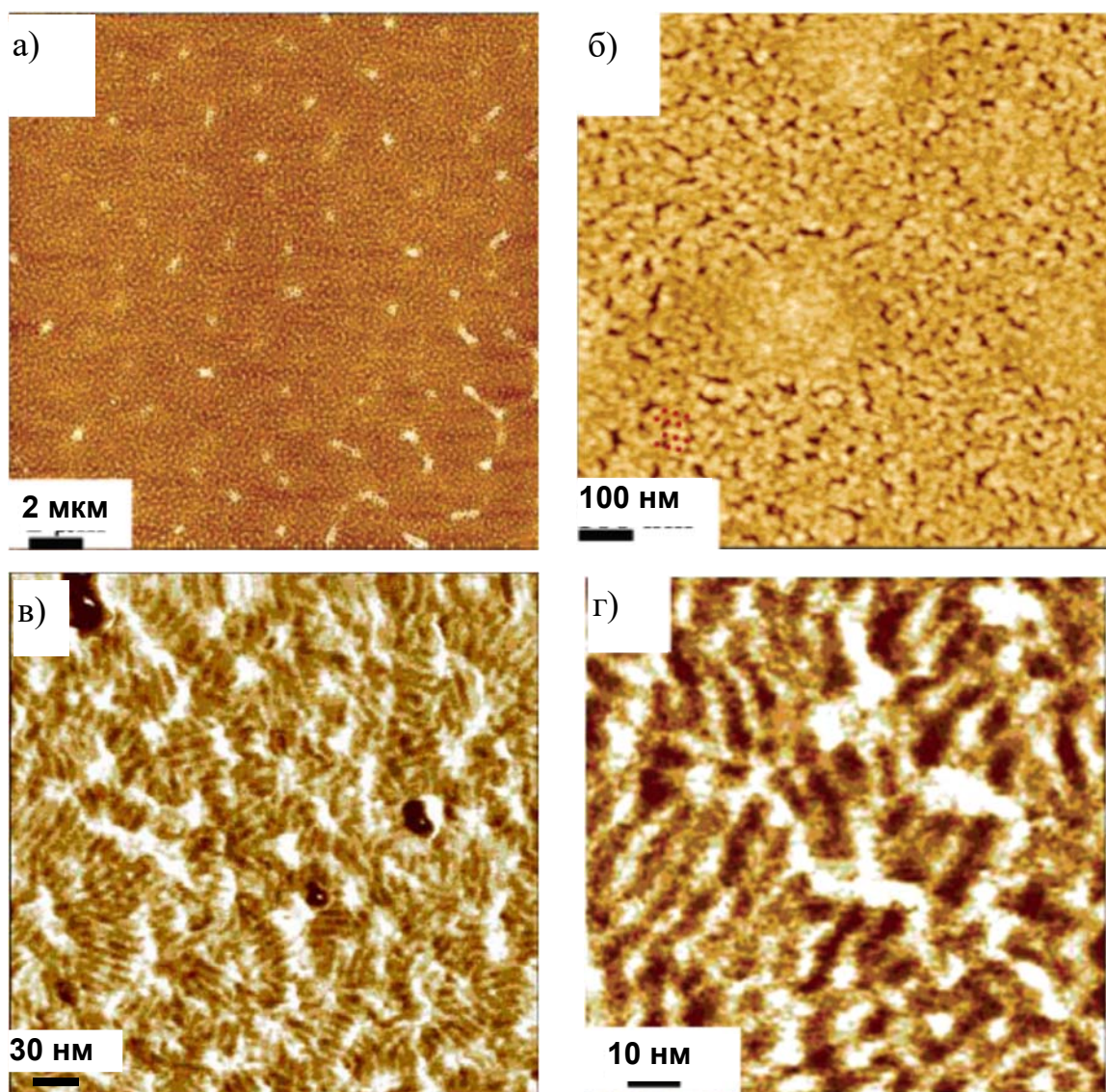


Рисунок 86 - АСМ-изображения монослоя гомодендримера пятой генерации **G-5-(Und-But)₁₂₈** на гидрофильной подложке, снятые с различным разрешением.

При переходе к со-дендримеру третьей генерации **G-3(OH/But-75%)** толщина слоя, формирующегося на гидрофильных подложках, практически не изменяется по сравнению с гомодендримером пятой генерации и составляет 25 – 55 Å в зависимости от условий нанесения. Морфология монослоя со-дендримера на микроуровне незначительно отличается от морфологии монослоя гомо-дендримера большим количеством доменов с более плотной упаковкой молекул (возвышающихся над поверхностью основного слоя) (Рисунок 87а), тогда

как морфология слоя на АСМ-изображениях, снятых с высоким разрешением, выглядит гораздо более размытой и сохраняет лишь отдельные участки с признаками ламеллярной структуры (Рисунок 87б), при этом расстояние между соседними ламелями составляет приблизительно 5,2-6,4 нм, что существенно превышает значения межплоскостного расстояния, рассчитанные по данным рентгеновского рассеяния в блоке (4,2 нм, см. Раздел 3.1.2), однако не может быть использовано для интерпретации из-за большой погрешности определения указанных расстояний.

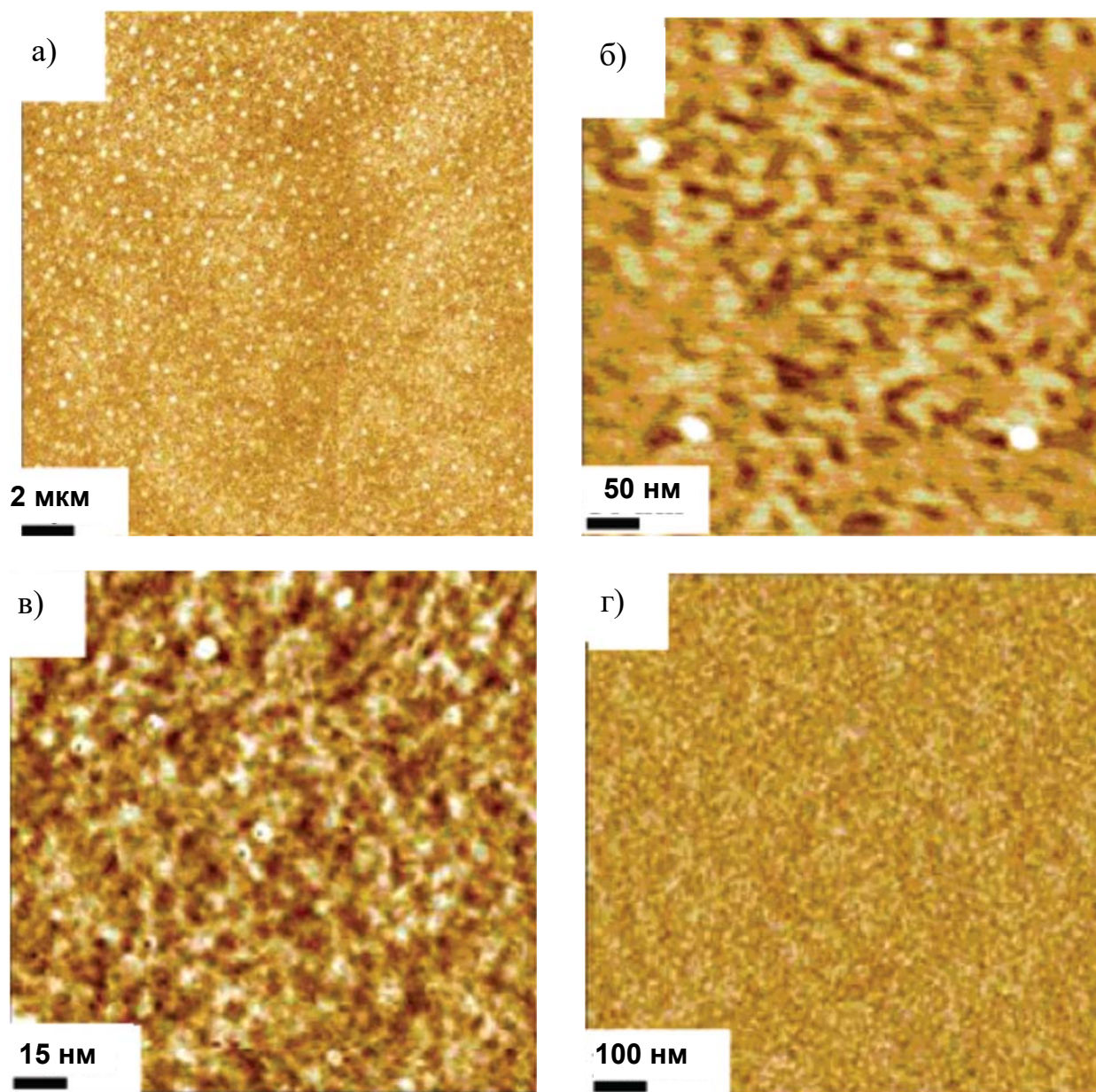


Рисунок 87 - АСМ-изображения монослоев со-дендримера третьей генерации **G-3(OH/But-75%)** (а-в) и гомодендримера пятой генерации **G-5-(Und-But)₁₂₈** (г) на гидрофильной (а,б) и гидрофобной (в,г) подложках, снятые с различным разрешением.

При переходе к гидрофобным подложкам наблюдались значительные изменения морфологии монослоев как для гомо-, так и для со-дендримеров. Для обеих изученных молекул толщина монослоя составляла порядка 2 – 4 Å, что должно соответствовать максимально расплющенной конформации молекулы. При этом для дендримера пятой генерации была характерна крайне однородная поверхность слоя без каких-либо признаков сегрегации (Рисунок 87г), тогда как для со-дендримера наблюдалась мелкозернистая структура, состоящая из сферических гранулярных объектов с размерами порядка 70 Å (Рисунок 87в), что должно соответствовать отдельным молекулам.

Сравнение молекулярных моделей (см. Рисунок 85) с толщиной формирующихся монослоев и межслоевым расстоянием между колонками или ламелями свидетельствует о том, что простая сферическая модель дендримера с симметричным распределением ветвей не соответствует полученным экспериментальным данным, для описания которых явно необходимо использование сплюснутой модели. Наблюдаемая в плоскости слоя ламеллярная структура с межплоскостным расстоянием, близким к половине расчетного диаметра дендримера, может формироваться при условии, что сжатые в латеральном направлении молекулы зигзагообразно смещены относительно друг друга и располагаются чередующимися слоями, как это представлено на Рисунке 88.

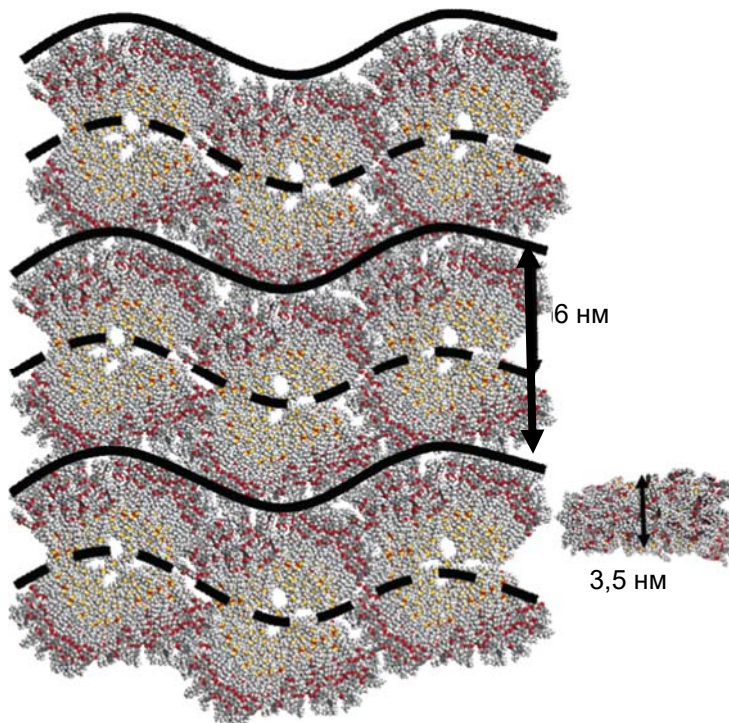


Рисунок 88 – Молекулярная модель упаковки сплюснутых молекул гомо-дендримера **G-5(Und-But)₁₂₈** чередующимися слоями, вид сверху (слева) и вид сбоку (справа).

Предложенный вариант молекулярного упорядочения обеспечивается за счет

микросегрегации концевых мезогенных групп и дендритного ядра молекулы, в результате которого происходит формирование зигзагообразных гребней, состоящих из плотно упакованных концевых мезогенных групп, при этом вдоль гребней наблюдается модуляция с периодичностью порядка 10 нм. Дендритная часть молекулы является менее плотной по сравнению с концевыми группами и на АСМ-изображениях выглядит желобком, а расстояние между соседними желобками составляет порядка 6 нм. Слойная структура с такими размерами предполагает сильно сжатое дендритное ядро и слойную упаковку концевых групп, находящихся в тесном контакте с подложкой, что обуславливает наблюдаемую разницу в толщинах формирующихся монослоев в зависимости от гидрофильности подложки. В случае гидрофильных подложек взаимодействие гидрофобных мезогенных групп с подложкой относительно невелико, поэтому дендритное ядро стремится принять более симметричную сферическую форму, обеспечивая формирование слоя толщиной 3-6 нм. В случае же гидрофобных подложек взаимодействие с ними гидрофобных мезогенных групп значительно усиливается, мезогенные группы стремятся «растечься» по поверхности подложки, деформируя дендритное ядро и формируя сверхтонкие (0.3 – 0.4 нм) однородные слои. При переходе от гидрофобного гомодендримера к амфифильному со-дендримеру взаимодействие концевых групп с гидрофильной подложкой увеличивается, что приводит к наблюдаемому на АСМ-изображениях размытию ламеллярной структуры (Рисунок 87б) и, наоборот, к частичной сегрегации на гидрофобной подложке, наблюдаемой как зернистость на АСМ-изображении (Рисунок 87в). Именно взаимодействие молекул дендримеров с подложкой может объяснить существенные различия, наблюдаемые для молекулярных упаковок в блоке и монослое.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что строение монослоя карбосилан-силоксановых дендримеров на твердых подложках определяется гидрофильно-гидрофобным балансом молекулы и субстрата. Гидрофобные молекулы гомо-дендримеров полностью «растекаются» на гидрофобных субстратах, тогда как на гидрофильных подложках склонны к микросегрегации и образованию ламеллярных структур подобно тому, как это наблюдается в блоке. Амфифильные со-дендримеры со смещением в сторону гидрофобности (за счет большего содержания гидрофобных мезогенных групп) в целом склонны к сегрегации на любых подложках, однако на гидрофильных субстратах строение монослоя более приближено к строению в блоке. Значительное снижение наблюдаемых размеров молекул относительно теоретически рассчитанных в предположении полностью выпрямленной конформации (Рисунок 85) свидетельствует о существовании гораздо более компактных реальных упаковок молекул как в блоке, так и в монослоях.

3.3. ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ЛИНЕЙНЫХ И РАЗВЕТВЛЕННЫХ КАРБОСИЛАН-СИЛОКСАНОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ ГРУППАМИ⁷

Данный раздел посвящен влиянию химического строения карбосилан-силоксановых дендримеров низких генераций, а также линейных карбосилан-силоксанов с концевыми сопряженными алкил-олиготиофеновыми фрагментами различного строения (Рисунок 89) на процессы самоорганизации в тонких (Ленгмюровских, ЛБ и ЛШ) пленках. Выбор объектов исследования был обусловлен целым рядом факторов. Упомянутые карбосилан-силоксаны являются перспективными материалами для использования в устройствах органической электроники за счет присутствия в их составе сопряженных олиготиофеновых групп, обладающих хорошими полупроводниковыми свойствами, высокой термической и термоокислительной стабильностью, а также достаточной для переработки растворными методами растворимостью в органических растворителях. Как следует из обзора литературы, кристаллические пленки производных олиготиофенов демонстрируют значительно лучшие полупроводниковые характеристики по сравнению с их аморфными аналогами [303, 304]. Сформулированный в предыдущем разделе вывод о том, что для формирования высокоупорядоченных 2D наноматериалов необходимы дендримеры низких генераций с высоким содержанием мезогенных групп позволяет предположить, что использование дендримеров низких генераций, а также их линейных прекурсоров, функционализированных сопряженными олиготиофеновыми группами, позволит получить при помощи Ленгмюровских методов кристаллические полупроводящие слои на их основе, которые будут обладать хорошими электрическими характеристиками. При этом амфифильность олиготиофеновых фрагментов, потенциально способных формировать водородные связи с молекулами воды за счет взаимодействия с атомами серы в составе тиофеновых колец должна обеспечить самоорганизацию монослоев на поверхности воды без добавления в состав исследуемых молекул разбавляющих гидрофильных групп, что также должно способствовать

⁷ Результаты, описанные в настоящем разделе, опубликованы в следующих работах:

1. *Formation of Self-Assembled Organosilicon-Functionalized Quinquethiophene Monolayers by Fast Processing Techniques [Text]* / E. V. Agina, I. A. Usov, O. V. Borshchev, [et al.] // *Langmuir*. - 2012. - Vol.28 - №46. - P.16186–16195. **IF=3.683**
2. *Self-assembled semiconducting monolayers in organic electronics [Text]* / A. S. Sizov, E. V. Agina, S. A. Ponomarenko // *Russ.Chem.Rev.* - 2018. - Vol. 87. - No. 12. - P. 1226–1264. **IF=4.058**

проявлению максимально хороших электрических характеристик таких слоев. Все выбранные объекты исследования были синтезированы и полностью охарактеризованы при помощи современных физико-химических методов в Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН под руководством член-корр. РАН С.А.Пономаренко [305, 306, 307, 308, 309].

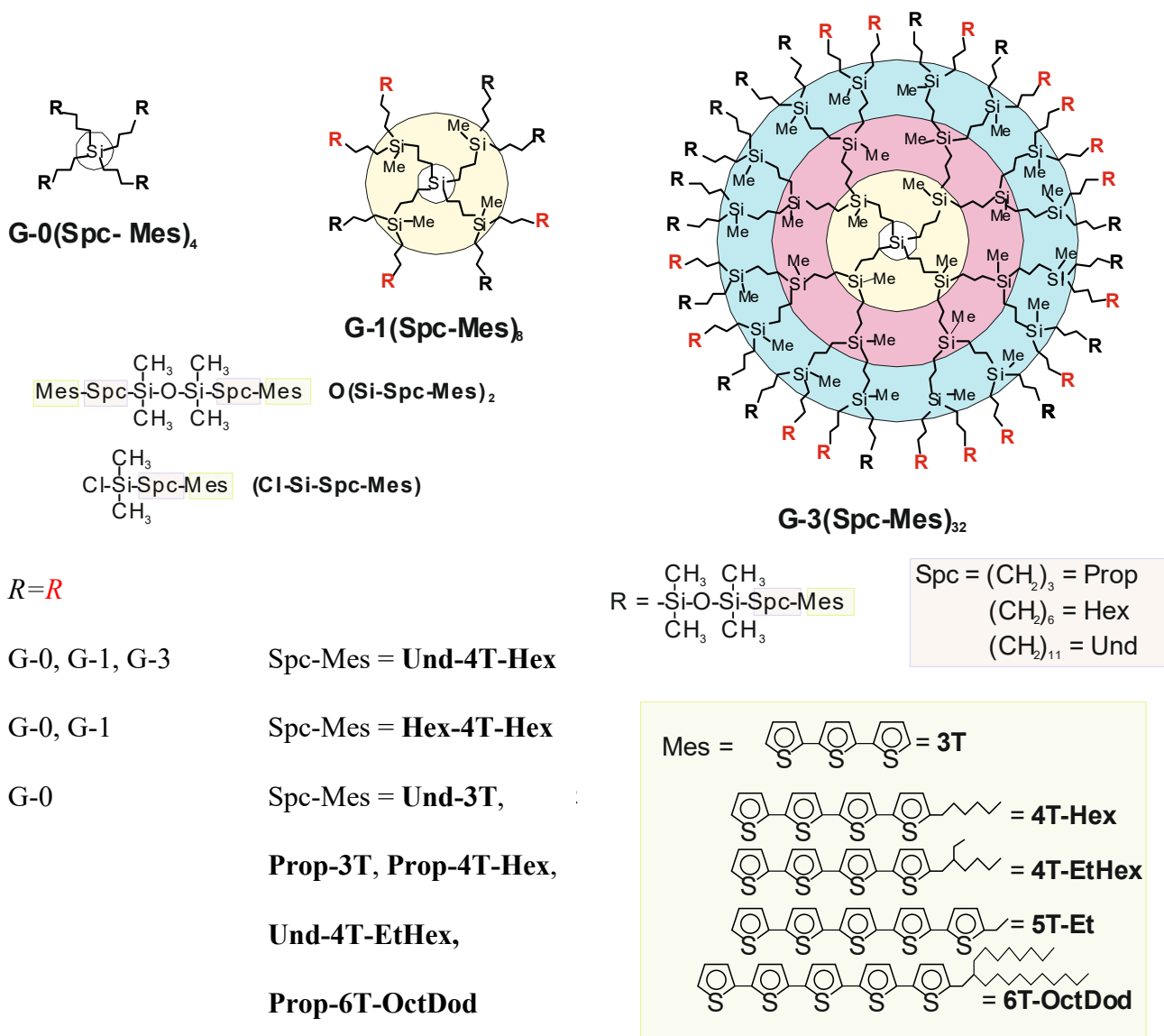


Рисунок 89 – Химическое строение карбосилан-силоксановых дендримеров и линейных карбосилан-силоксанов с концевыми алкилолгодиофеновыми фрагментами.

3.3.1. Условия формирования линейными и разветвленными карбосилан-силоксанами с сопряженными группами устойчивых слоев Ленгмюра

Карбосилан-силоксаны с сопряженными олиготиофеновыми концевыми фрагментами могут считаться амфифильными весьма условно, поскольку олиготиофеновые фрагменты хотя и способны образовывать водородные связи с молекулами воды, но сами в воде не

растворяются даже в минимальных концентрациях. Именно поэтому принципиальным являлся вопрос определения оптимального химического строения таких карбосилан-силоксанов, позволяющего формировать на поверхности воды устойчивые однородные высокоорганизованные Ленгмюровские монослои.

Для решения данного вопроса был исследован ряд производных кватротиофена (Рисунок 90): линейный кватротиофен с концевыми дигексильными группами (**Hex-4T-Hex**, **1**), линейный кватротиофен с концевыми дигексильными группами, модифицированный с одной стороны гидрофильной метоксисилильной группой (**Hex-4T-Hex-Si-OCH₃**, **2**), а также димер ((**EtHex-4T-Und-Si**)₂O, **3**) и дендример нулевой генерации (**G-0(Und-4T-EtHex)**₄, **4**), состоящие, соответственно, из двух и четырех кватротиофеновых фрагментов с концевыми этилгексильными группами, присоединенными через ундециленовый спейсер к гибкому карбосилановому ядру.

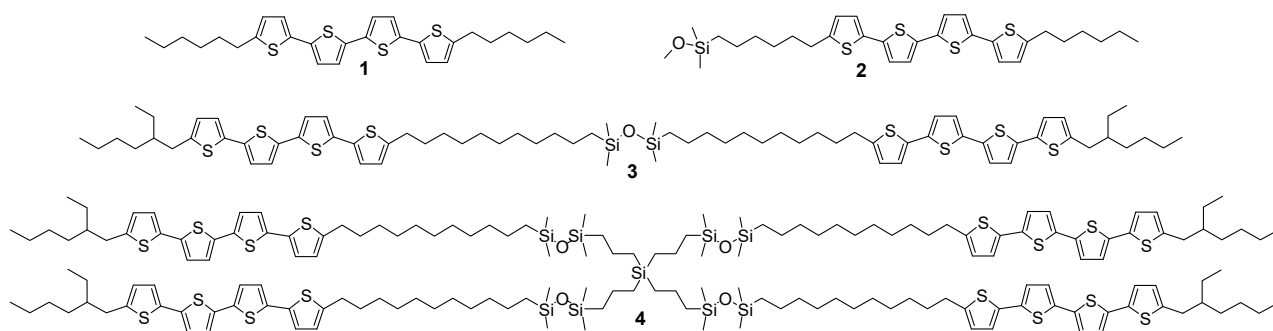


Рисунок 90 - Химическое строение исследованных производных кватротиофенов

Было показано, что при нанесении индивидуального низкомолекулярного кватротиофена **Hex-4T-Hex** на поверхность воды наблюдается самопроизвольная агрегация горизонтально ориентированных (лежащих на воде) тиофеновых фрагментов с формированием многослойных структур - «стеков» и их последующей кристаллизацией. Закристаллизовавшиеся полислои являются стабильными, не распадаются при исчезновении упорядочивающей силы (при раскрытии барьеров ванны Ленгмюра) и хорошо переносятся на гидрофильный кремний при помощи метода Ленгмюра-Блоджетт. Структура сформированных ЛБ пленок была изучена методом малоуглового рентгеновского рассеяния при скользящем угле падения (GI-SAXS), позволившем определить параметры кристаллической решетки для полученных структур (Рисунок 91). Рассчитанные параметры составили: $a = 5.87 \text{ \AA}$, $b = 7.82 \text{ \AA}$, $c = 30.3 \text{ \AA}$, что очень близко совпадает с параметрами кристаллической ячейки указанной молекулы в блоке: $a = 6.049 \text{ \AA}$, $b = 7.814 \text{ \AA}$, $c = 28.532 \text{ \AA}$, известными из литературы [310].

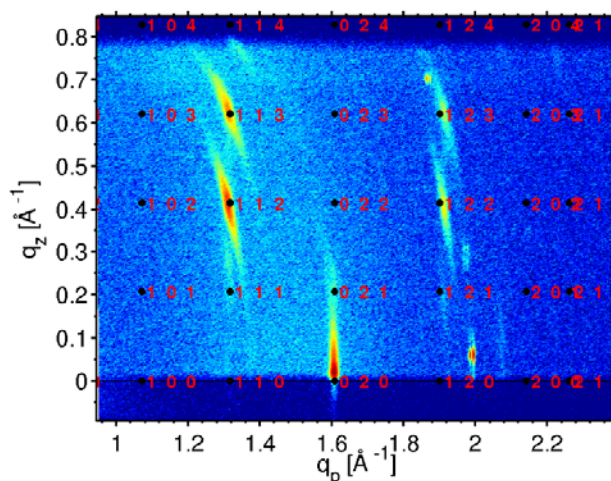


Рисунок 91 – Малоугловая рентгенограмма полислоистой ЛБ пленки низкомолекулярного дигексил-кватротиофена **Hex-4T-Hex**.

Дальнейшие исследования показали, что добавление в состав молекулы кремнийорганической (метоксисилильной) группы позволяет сформировать в молекуле явно выраженный гидрофильный концевой фрагмент, отделенный от гидрофобного (алкилкватротиофенового) фрагмента гибким алифатическим спейсером (**Hex-4T-Hex-Si-OCH₃**). Такое строение молекулы препятствует кристаллизации кватротиофеновых групп в стеки на поверхности воды, как это наблюдается для соединения **Hex-4T-Hex**, и приводит к формированию слоев с вертикальной ориентацией кватротиофеновых фрагментов по отношению к поверхности воды.

Следует отметить, что метоксисилильная концевая группа при взаимодействии с водой подвержена гидролизу с образованием вначале силанольной, а затем дисилоксановой группы и соответствующего димера кватротиофена. Дисилоксановая группа, в свою очередь, является менее гидрофильной по сравнению с метоксисилильной, и тем более, силанольной группой, водородные связи с водой образует хуже, вследствие чего легче отрывается от поверхности воды, стремясь сформировать бислои вместо монослоев, как это схематично показано на Рисунке 92б. Протекающий на поверхности воды гидролиз с последующим постепенным формированием бислоя приводит к тому, что изотермы Ленгмюра, снятые через разное время после нанесения изучаемого соединения на поверхность воды, не воспроизводятся (Рисунок 92а). Было показано, что процесс гидролиза и формирования бислоя практически полностью проходит в течение 6 часов, приводя к уменьшению площади, приходящейся на одну молекулу, примерно в 2 раза – с 19,5 до 11 Å²/молекулу (Рисунок 92а).

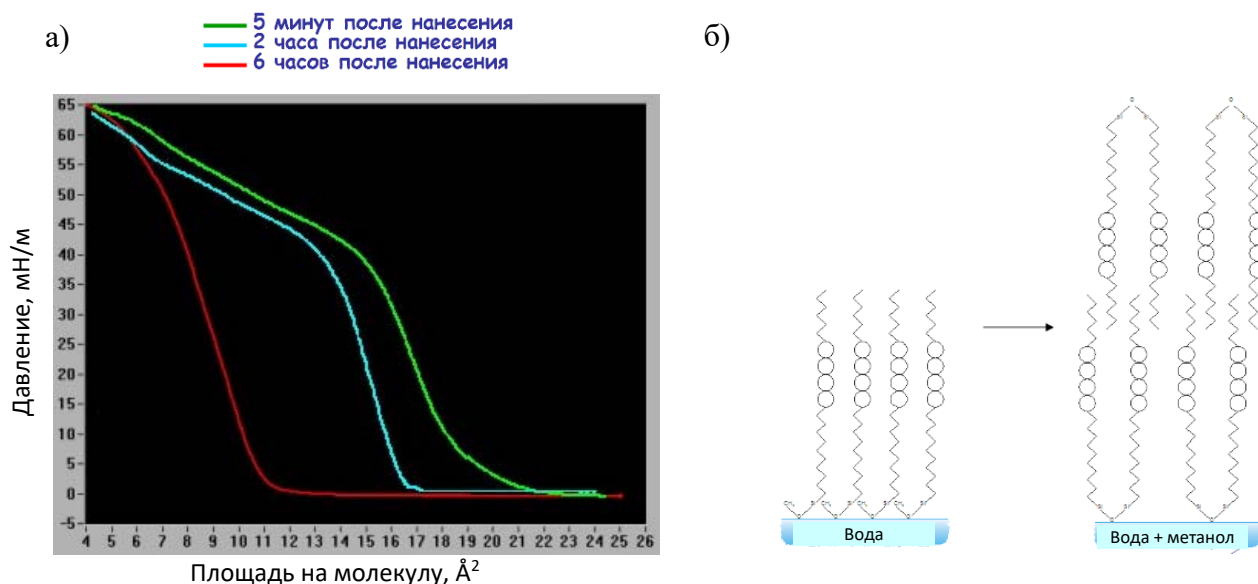


Рисунок 92 - Изотермы Ленгмюра (а) и предполагаемое строение ЛБ слоя (б) для Hex-4T-Hex-Si-OH.

Замена метоксисилильных групп (Si-OCH_3) на дисилоксановые группы (Si-O-Si) в составе кватротиофенсодержащей молекулы (соединения **(EtHex-4T-Und-Si)₂O** и **G-0(Und-4T-EtHex)₄**) делает их неподверженными гидролизу, наблюдавшемуся для **Hex-4T-Hex-Si-OCH₃**. Что касается дендритной структуры соединения **G-0(Und-4T-EtHex)₄**, то ее наличие препятствует спонтанному переходу от монослоев к би- и тетра-слоям, как это наблюдается для силоксанового димера **(EtHex-4T-Und-Si)₂O**, а также способствует быстрому установлению термодинамически равновесного состояния пленки. На рисунке 93 приведены поляризационно-оптические и АСМ изображения ЛБ пленок карбосилан-силоксанового гомодендримера нулевой генерации **G-0(Und-4T-EtHex)₄**, полученных переносом с поверхности воды на гидрофильные кремниевые подложки при различных поверхностных давлениях. Из представленных данных видно, что в максимально сжатом состоянии Ленгмюровского слоя (при 48 мН/м) исследуемый дендример формирует однородную аморфную пленку с коэффициентом переноса на кремниевую подложку близким к 100% и толщиной порядка 9 нм, что должно соответствовать моно- или бислою дендримера нулевой генерации в зависимости от конформации дендритной молекулы в ЛБ пленке.

Таким образом было показано, что для формирования производными олиготиофенов устойчивых моно- или бислоевых ленгмюровских пленок на поверхности воды принципиально необходимым является присутствие в составе молекулы кремнийсодержащих (силоксановых или алкоксисилильных) функциональных фрагментов, отделенных от олиготиофеновых фрагментов гибким алифатическим спейсером. С одной стороны, алифатический спейсер обеспечивает олиготиофеновым фрагментам достаточную степень

свободы для формирования протяженных монослоев, а с другой стороны, дополнительный (силоксановый) гидрофильный центр препятствует их спонтанной кристаллизации на поверхности воды в виде вертикально ориентированных стеков, как это наблюдалось для нефункциональных диалкилолиготиофенов. Нерешенным оставался вопрос, возможно ли формирование высокоорганизованных (кристаллических) ЛБ пленок на основе олиготиофенсодержащих карбосилан-силоксанов.

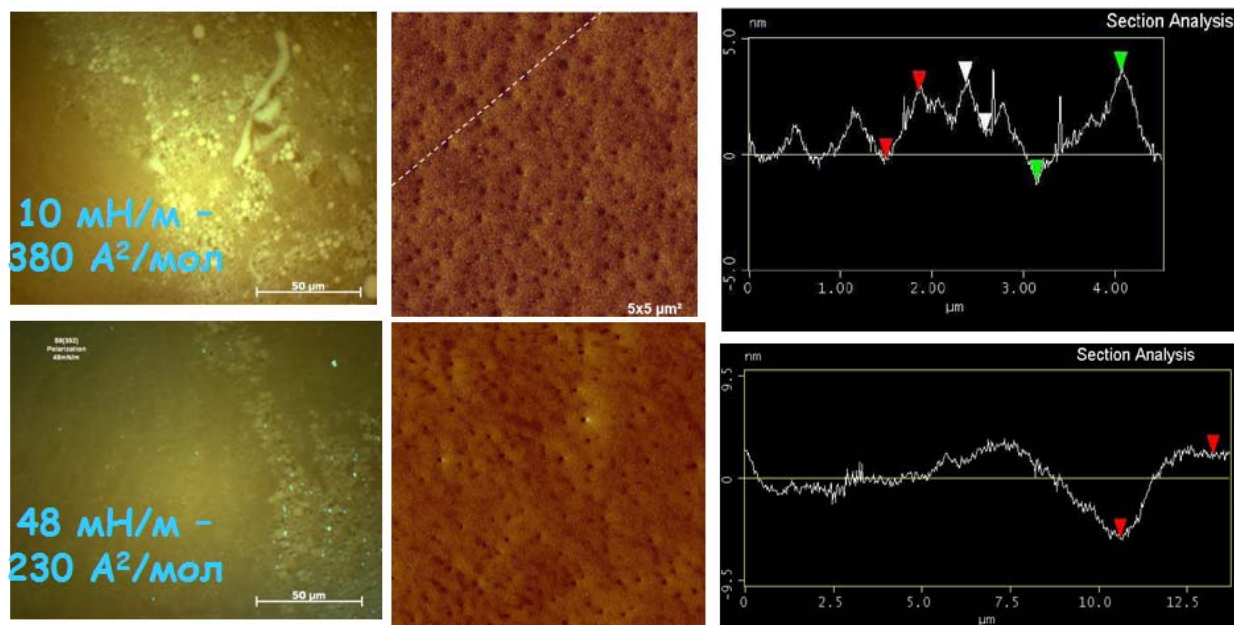


Рисунок 93 – Морфология ЛБ пленок, формируемых кватротиофенсодержащим дендримером нулевой генерации **G-0(Und-4T-EtHex)₄** при различных поверхностных давлениях (поляризационно-оптическая микрофотография слева, АСМ изображение в центре, профиль пленки по данным АСМ – справа).

Дальнейшие исследования позволили обнаружить, что в случае олиготиофенсодержащих карбосилан-силоксанов на образование ими устойчивых однородных высокоупорядоченных (2D кристаллических или мезоморфных) монослоев на границах раздела фаз «воздух-вода» и «воздух-твердое тело» критически влияет не только химическое строение исследуемых материалов, но и условия формирования Ленгмюровского слоя. Для определения оптимальных условий получения монослоев методом Ленгмюра-Блоджетт было исследовано влияние ряда параметров, а именно: положения подложки, на которую происходит перенос слоя, относительно барьеров, сжимающих Ленгмюровский слой, способа нанесения вещества на поверхность воды, качества органического растворителя, а также поверхностного давления в точке переноса на морфологию формирующихся ЛБ пленок. Было показано, что для получения монослоев с наилучшей морфологией (однородных, протяженных, с минимальным количеством полислоевых включений) в качестве растворителя

наносимого карбосилан-силоксана необходимо использовать толуол, при нанесении материала на поверхность воды использовать метод «одной капли», подложку располагать перпендикулярно барьерам, сжимающим Ленгмюровский монослой, а перенос слоя на подложку осуществлять только при первом сжатии слоя, в области двумерного твердого тела, но не достигая области коллапса пленки.

Таким образом, были сформулированы критерии образования олиготиофенсодержащими карбосилан-силоксанами линейного и разветвленного строения устойчивых высокоорганизованных Ленгмюровских и ЛБ пленок (на гидрофильном кремнии). В качестве примера на рисунке 94 приведено атомно-силовое изображение ЛБ монослоя дендримера первой генерации с концевыми кватротиофеновыми группами **G-1(Und-4T-Hex)₈**, полученного в оптимальных условиях на поверхности кремния. Экспериментально определенная толщина слоя составила 45 Å, что хорошо совпадает с половиной теоретически рассчитанного размера молекулы данного дендримера (86 Å) и должно соответствовать монослою, в котором дендритная матрица и силоксановые группы лежат на поверхности подложки, а концевые олиготиофенсодержащие группы ориентированы перпендикулярно подложке.

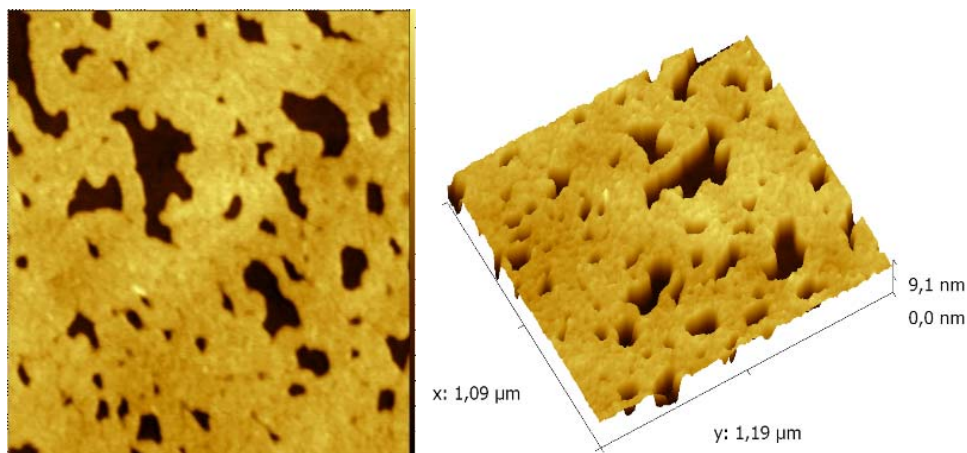


Рисунок 94 - Атомно-силовое изображение монослоя дендримера (G-1-(Und-4T-Hex)₈), полученного в оптимальных условиях на поверхности кремния по методике ЛБ.

3.3.2. Поведение дендримеров с сопряженными группами в слоях Ленгмюра

Подробное исследование фазового поведения дендримера первой генерации с концевыми гексил-кватротиофеновыми группами, присоединенными к дендритной матрице через ундециленовый алифатический спейсер, (**G-1-(Und-4T-Hex)₈**) на поверхности воды показало, что гомо-дендримеры с концевыми олиготиофеновыми группами имеют достаточную степень амфифильности, чтобы формировать устойчивые Ленгмюровские слои

без добавления в состав молекулы отдельных гидрофильных групп, как это было необходимо в случае карбосилан-силоксановых гомо-дендримеров с концевыми фенилбензоатными группами (см. раздел 3.2). На рисунке 95а представлены изотермы Ленгмюра для дендримера **G-1-(Und-4T-Hex)₈** в первом и втором циклах сжатия-разжатия Ленгмюровского слоя барьерами. Видно, что в обоих циклах изотермы практически полностью совпадают, т.е. площадь, приходящаяся на одну молекулу, остается одинаковой при одном и том же поверхностном давлении. Такие данные должны свидетельствовать о том, что в процессе сжатия слоя не происходит ухода молекул с поверхности воды и перестроения монослоя в бислой или полислой, т.е. сформированный монослой является устойчивым. В то же время под воздействием сжимающих слой барьеров происходит вынужденная кристаллизация молекул дендримера на поверхности воды, формируется высокоорганизованный монослой, который медленно возвращается к первоначальному неупорядоченному состоянию при исчезновении упорядочивающего фактора (раскрытии барьеров), что выражается в виде значительного гистерезиса изотерм сжатия и разжатия. По-видимому, на начальном участке изотермы Ленгмюра концевые группы молекул дендримера «лежат» на воде за счет образования водородных связей с атомами серы в тиофеновых кольцах, что подтверждается данными сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), полученными для ЛБ монослоев, перенесенных на гидрофильный кремний при поверхностном давлении 1 мН/м (Рисунок 95в). На АСМ-изображениях отчетливо виден аморфный слой толщиной порядка 1 нм с гранулярной морфологией и размером гранул порядка 8-9 нм, что должно соответствовать отдельным молекулам дендримера, неупорядоченно лежащим на поверхности воды. На микроизображениях СЭМ видно, что такой ЛБ монослой практически полностью покрывает кремниевую подложку с незначительным включением участков большей толщины.

В процессе дальнейшего сжатия слоя при поверхностном давлении 18 мН/м наблюдается двумерный «фазовый переход», отражающийся на изотерме в виде плато, при котором олиготиофеновые группы меняют ориентацию, переходя из горизонтального положения в вертикальное с последующей кристаллизацией, что также подтверждается данными СЭМ и АСМ (Рисунок 95г). Перейдя в вертикальное положение, тиофеновые фрагменты очень быстро кристаллизуются, препятствуя образованию однородного монослоя на поверхности воды: формируется «паутина», в дальнейшем ведущая себя как двумерное твердое тело. На микроизображениях СЭМ видна сформированная «паутина» ЛБ монослоя, имеющая, по данным АСМ, толщину порядка 45 Å, что хорошо совпадает с половиной теоретически рассчитанного размера молекулы данного дендримера (86 Å).

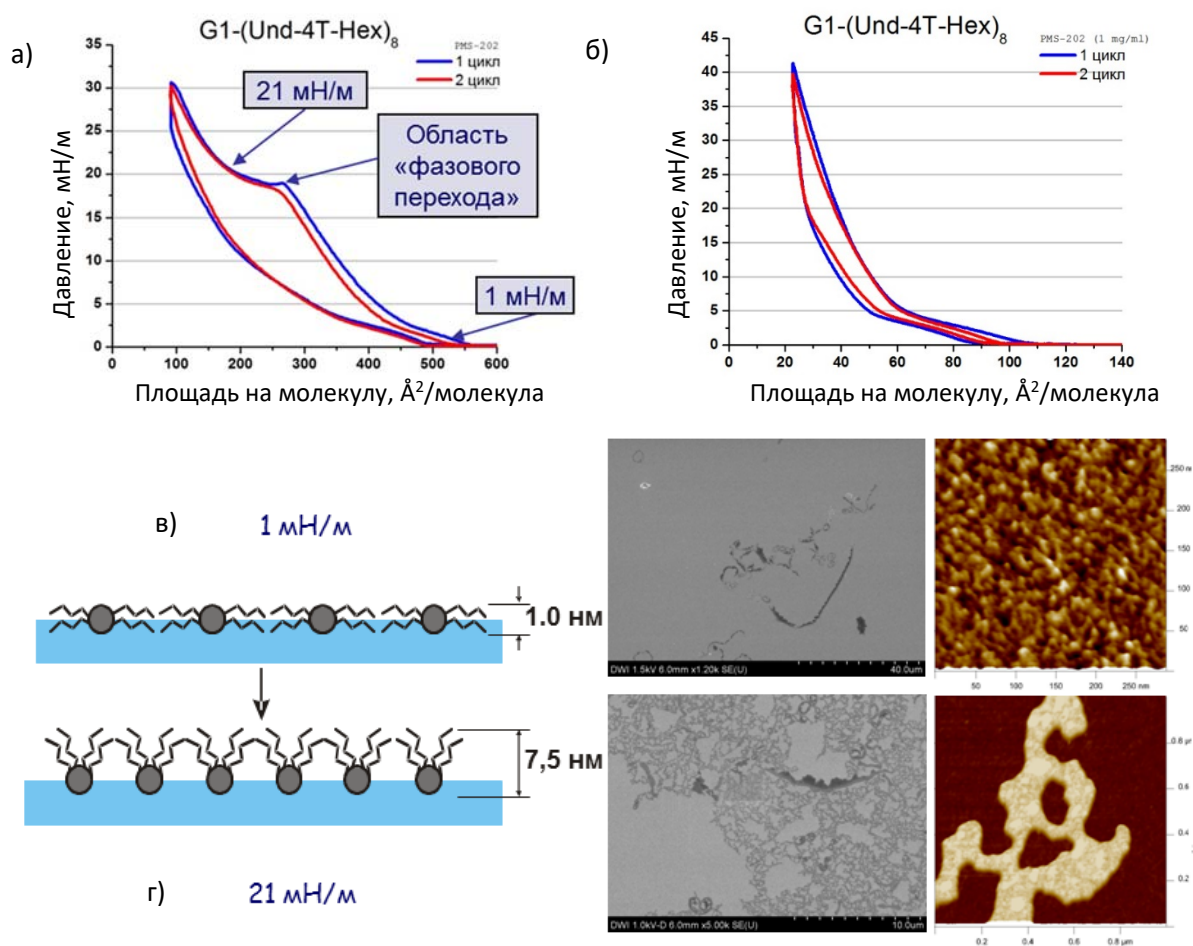


Рисунок 95 – Изотермы Ленгмюра олиготиофенсодержащего дендримера **G-1-(Und-4T-Hex)₈** в первом и втором циклах сжатия, концентрация растворов 0.1 мг/мл (а) и 1 мг/мл (б); схематическое изображение Ленгмюровских монослоев, СЭМ и АСМ изображения ЛБ пленок дендримера **G-1-(Und-4T-Hex)₈**, на гидрофильном кремнии, перенесенных при поверхностных давлениях: 1 мН/м (в) и 21 мН/м (г).

Было обнаружено, что процессы самоорганизации и формирования Ленгмюровских слоев олиготиофенсодержащих дендримеров зависят от концентрации наносимого на поверхность воды раствора дендримера. Для определения влияния концентрации раствора на «плотность» формирующейся «паутины» были исследованы растворы дендримера **G1-(Und-4T-Hex)₈** в интервале концентраций от 0.1 до 1 мг/мл. Сравнение изотерм Ленгмюровских слоев, сформированных из растворов 0.1 и 1 мг/мл, в первом и втором циклах сжатия слоя представлено на рисунке 95а,б. Видно, что с увеличением концентрации раствора вид изотерм претерпевает значительные изменения: рост поверхностного давления начинается при меньших значениях площади на одну молекулу (105 вместо 550 Å²/мол), уменьшается гистерезис, а область «фазового перехода» смещается в сторону более низких поверхностных

давлений (3 мН/м вместо 18 мН/м). Наблюдаемые изменения, вероятно, свидетельствуют о том, что при высокой концентрации наносимого раствора количество вещества на поверхности воды уже в начальный момент времени достаточно велико, чтобы не всем молекулам хватило места занять на воде горизонтальное положение, часть молекул вынуждена занять вертикальное положение, играя, по сути, роль зародышей кристаллизации, что в результате приводит к самопроизвольной кристаллизации материала на поверхности воды еще до начала сжатия Ленгмюровского слоя барьерами. Закристаллизовавшиеся участки монослоя располагаются на воде в виде отдельных островков, видимых на микрофотографиях Брюстера (Рисунок 96). При сжатии такого слоя молекулы, изначально все-таки лежавшие на поверхности также выстраиваются вертикально, кристаллизуясь на границах островков. Именно поэтому плато на изотерме, соответствующее переходу из горизонтального в вертикальное состояние, наблюдается при меньших поверхностных давлениях, а точка начала роста поверхностного давления смещается в сторону низких площадей, приходящихся на молекулу. Было обнаружено, что при концентрации раствора порядка 1 мг/мл «паутина» почти полностью исчезает и может быть достигнуто 80-90%-е заполнение подложки монослоем (Рисунок 94).

Таким образом, было показано, что в определенных условиях карбосилан-силоксановые гомо-дендримеры с концевыми сопряженными олиготиофеновыми группами могут формировать устойчивые, протяженные высокоорганизованные (кристаллические) монослои Ленгмюра, хорошо переносимые на кремниевые подложки при помощи методики Ленгмюра-Блоджетт и потенциально способные проявлять полупроводниковые свойства.

3.3.3. Влияние отдельных структурных элементов тиофенсодержащих дендримеров на процессы самоорганизации в слоях Ленгмюра

Определение влияния отдельных структурных элементов объектов исследования, таких как номер генерации дендримера, длина алифатического спейсера, соединяющего дендритную матрицу с тиофеновым фрагментом, длина тиофенового фрагмента, наличие и степень разветвленности концевых алифатических групп, на микро- и нано-структуру, а также морфологию формирующихся Ленгмюровских слоев является важным вопросом как с фундаментальной точки зрения, так и для перехода к практическому применению сопряженных олиготиофенсодержащих карбосилансилоксанов в устройствах органической электроники.

Влияние **номера генерации** было проанализировано на примере серии дендримеров нулевой, первой и третьей генераций с гексил-кватротиофеновыми концевыми группами, присоединенными к дендритному ядру через ундециленовый спейсер ($G-n-(Und-4T-Hex)_m$). Ленгмюровские изотермы для данной серии дендримеров в первом и втором циклах сжатия, а также соответствующие микрофотографии Брюстера, полученные для сформированных на воде пленок, представлены на Рисунке 96. Следует отметить, что растворимость исследуемых дендримеров в органических растворителях с ростом номера генерации значительно уменьшается, что необходимо учитывать при оценке перспектив их переработки растворными методами.

Обнаружено, что с увеличением номера генерации уменьшается гистерезис, наблюдаемый в циклах сжатия-разжатия слоя (прямого и обратного хода барьеров), а также улучшается воспроизводимость изотерм Ленгмюра, сами изотермы при этом смещаются вправо по оси X: рост поверхностного давления начинается при больших значениях площади, приходящейся на молекулу. Изменения наблюдаются и на микрофотографиях Брюстера, полученных при обратном ходе барьеров: так, для дендримеров нулевой и первой генераций слой ломается «льдинами», которые в случае дендримера нулевой генерации после разлома практически не изменяются, а в случае первой генерации - постепенно «тают» с краев. Такой разлом слоя приводит к резкому падению поверхностного давления и выраженному гистерезису. В случае дендримера третьей генерации слой не ломается, а постепенно «расплывается», сохраняя однородность, при этом гистерезис отсутствует, а изотермы сжатия и разжатия практически полностью совпадают.

Полученные данные могут быть интерпретированы следующим образом: с ростом номера генерации кристаллизация олиготиофеновых фрагментов становится все более затрудненной за счет увеличения дендритного ядра, ограничивающего свободу концевых групп. В целом для дендримера нулевой генерации характерна спонтанная (самопроизвольная) кристаллизация на поверхности воды, начинающаяся еще до сжатия слоя барьерами, что отражается на микрофотографиях Брюстера. При давлении 1 мН/м в процессе сжатия слоя на микрофотографии отчетливо видны яркие участки, представляющие слой с вертикальной ориентацией тиофеновых фрагментов, серые участки, представляющие слой с горизонтальной ориентацией тиофеновых фрагментов, и темные участки чистой воды. Для дендримера первой генерации кристаллизация олиготиофеновых фрагментов начинается вынужденно, при появлении упорядочивающего фактора (сжатии слоя барьерами), а при его исчезновении происходит постепенный возврат слоя к первоначальному аморфному состоянию («таяние льдин»).

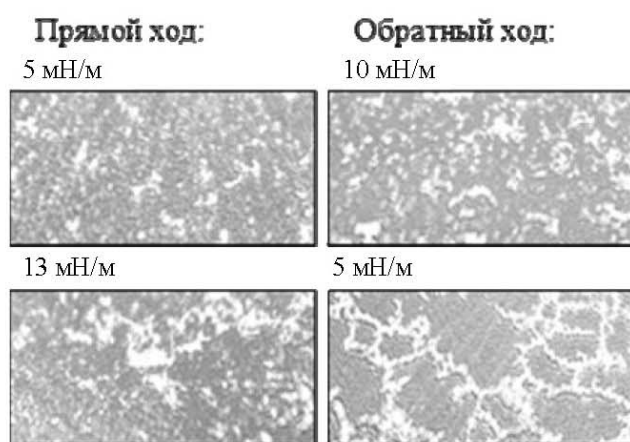
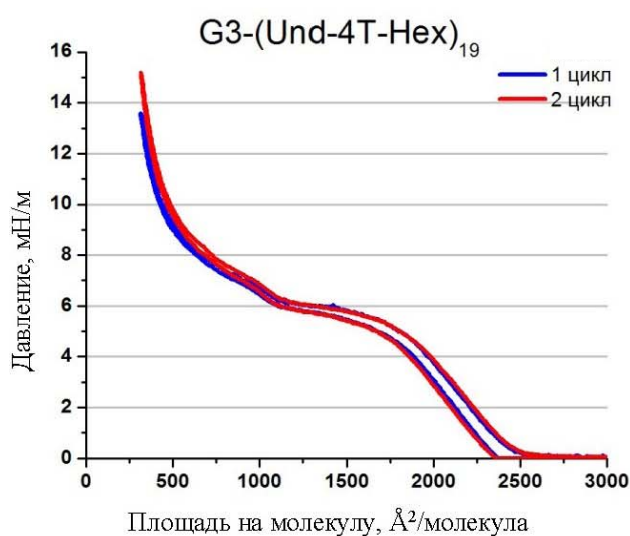
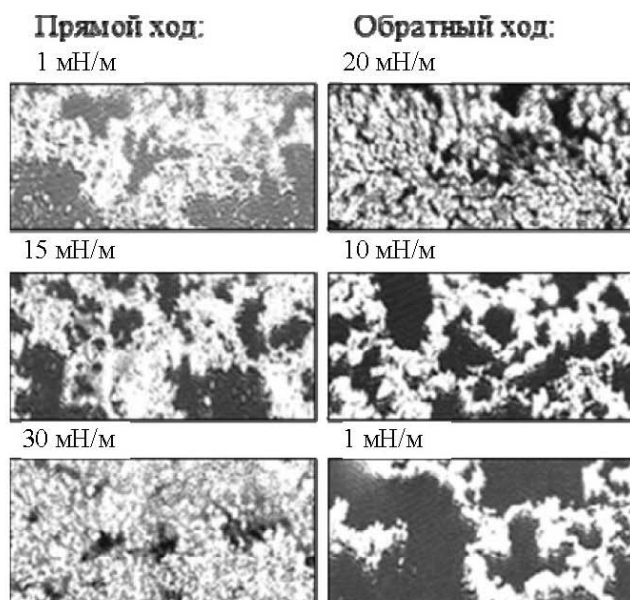
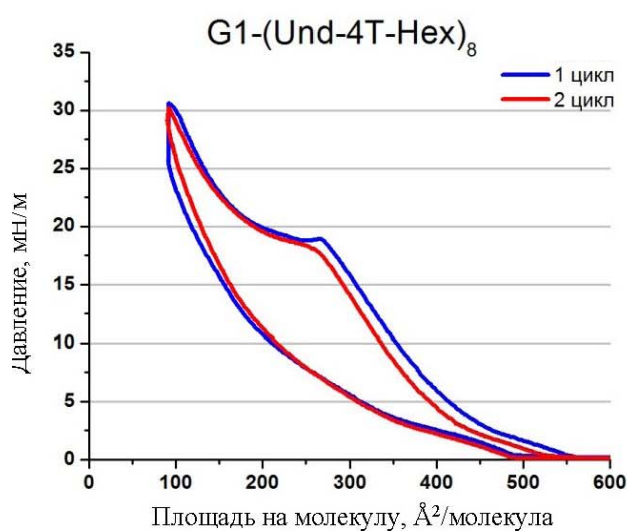
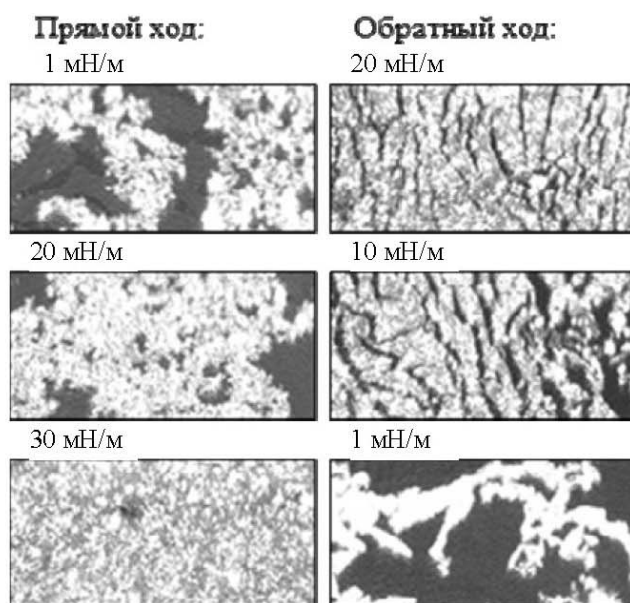
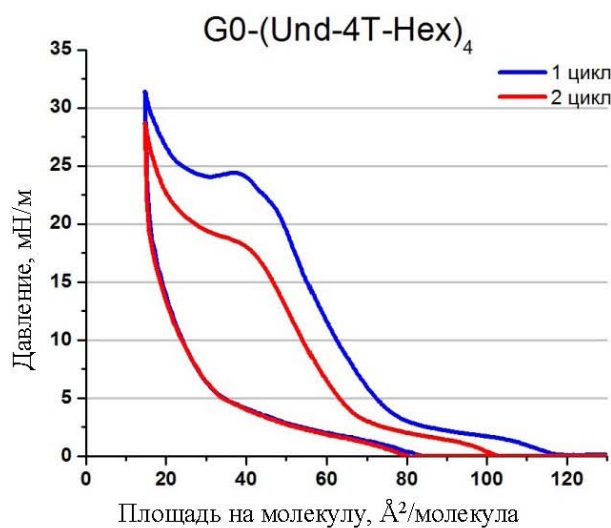


Рисунок 96 - Изотермы Ленгмюра и соответствующие им микрофотографии Брюстера для серии карбосилан-силоксановых гомо-дендримеров ($G-n-(Und-4T-Hex)_m$).

Дендример третьей генерации не способен кристаллизоваться на воде даже под действием барьеров, и его монослой остается аморфным на протяжении всей изотермы. Следует отметить, что для всех изученных дендримеров на изотермах наблюдалась область «фазового перехода», связанного с изменением ориентации олиготиофеновых фрагментов с горизонтальной на вертикальную, а площадь, приходящаяся на одну молекулу в области двумерного твердого тела, хорошо коррелировала с теоретически рассчитанными значениями, исходя из площади одного фрагмента $\sim 20 \text{ \AA}^2/\text{мол}$ и числа концевых фрагментов в молекуле, определенных методами ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF.

Таким образом было показано, что увеличение номера генерации препятствует формированию кристаллического Ленгмюровского монослоя, поэтому наиболее интересными с точки зрения получения высокоорганизованных полупроводниковых монослоев являются дендримеры нулевой генерации или даже силоксановые димеры олиготиофенов.

Влияние **длины алифатического спейсера**, соединяющего дендритную матрицу с тиофеновым фрагментом, было проанализировано на примере серии дендримеров нулевой генерации (**G-0-(Spacer-4T-Hex)₄**) с гексил-кватротиофеновыми концевыми группами, присоединенными к дендритному ядру через алифатический спейсер различной длины: пропильный (**Prop**), гексильный (**Hex**) и ундецильный (**Und**). Ленгмюровские изотермы для данной серии дендримеров в первом и втором циклах сжатия, а также соответствующие микрофотографии Брюстера представлены на Рисунке 97.

Обнаружено, что с увеличением длины алифатического спейсера увеличивается гистерезис, наблюдаемый при прямом и обратном ходе барьеров, ухудшается воспроизводимость изотерм Ленгмюра, а также происходит смещение изотерм влево по оси X: рост поверхностного давления начинается при меньших значениях площади, приходящейся на молекулу. На микрофотографиях Брюстера, полученных при обратном ходе барьеров, для всех дендримеров наблюдается разламывание слоя на отдельные «льдины», дальнейшее «таяние» которых наблюдается только в случае дендримера с самым коротким (пропильным) спейсером.

Полученные данные могут быть интерпретированы следующим образом: с увеличением длины алифатического спейсера независимость олиготиофенового фрагмента от ядра дендримера также увеличивается, что приводит к облегчению кристаллизации в Ленгмюровском монослое и обеспечивает переход от вынужденной кристаллизации, характерной для дендримера с коротким спейсером к самопроизвольной кристаллизации, характерной для дендримеров со спейсером средней или большой длины.

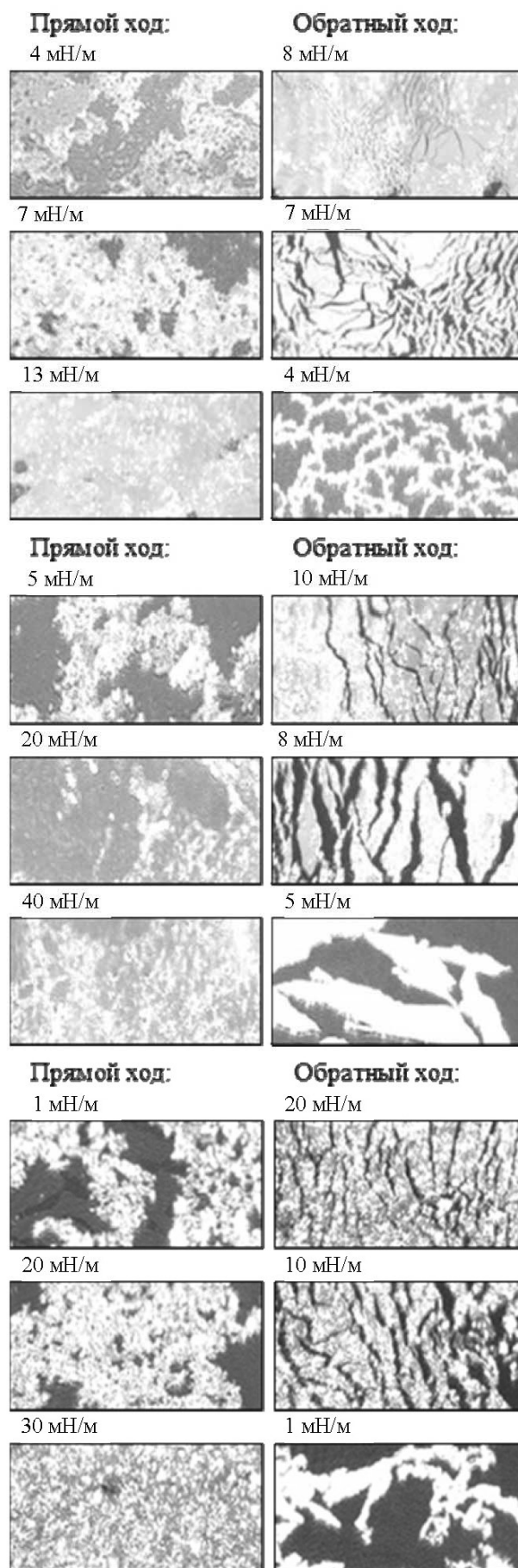
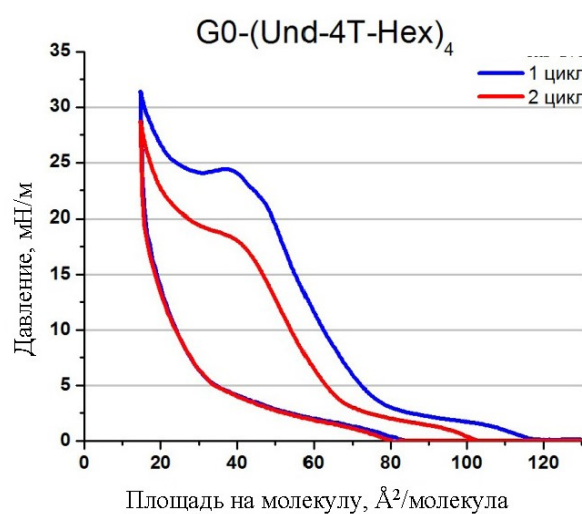
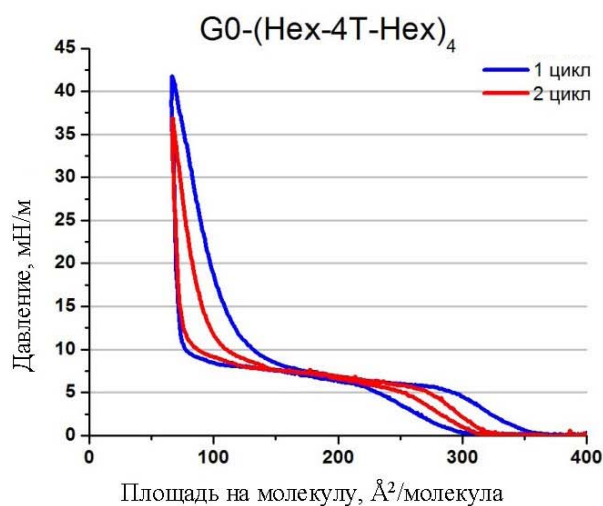
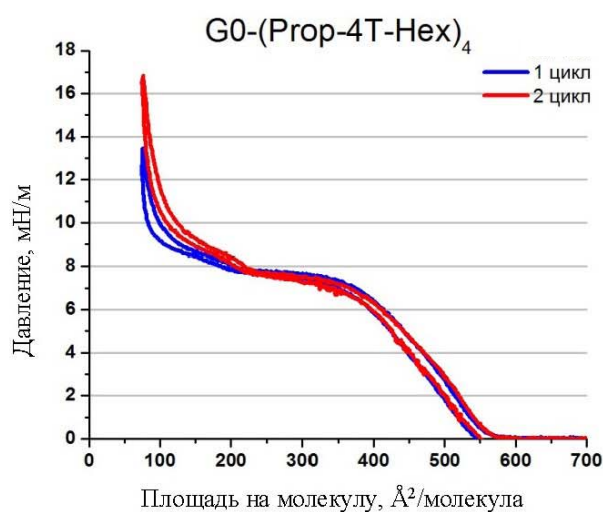


Рисунок 97 - Изотермы Ленгмюра и соответствующие им микрофотографии Брюстера для серии карбосилансилоксановых гомо-дендримеров (G-0-(Spacer-4T-Hex)₄).

Таким образом было показано, что для придания олиготиофеновым фрагментам достаточной независимости, позволяющей формировать высокоупорядоченные монослои, необходим, как минимум, гексильный, а лучше ундецильный спейсер.

Длина олиготиофенового фрагмента оказывает двойственное влияние на фазовое состояние Ленгмюровских монослоев. С одной стороны, чем короче сопряженный фрагмент, тем лучше растворимость изучаемого соединения в органических растворителях, и, следовательно, лучше перспектива его переработки растворными методами и выше способность к кристаллизации на поверхности воды. С другой стороны, укорочение сопряженного фрагмента приводит к ухудшению его полупроводниковых свойств.

В то же время длинные (в частности, секситиофеновые, **6T**, см. Рисунок 89) сопряженные фрагменты, обладающие в блоке высокими полупроводниковыми характеристиками, демонстрируют кардинальные отличия в процессах самоорганизации на поверхности воды по сравнению с аналогичными по строению карбосилан-силоксановыми кватротиофенами. Было обнаружено, что для всех секситиофеновых производных, начиная от низкомолекулярного секситиофена (**Prop-6T-OctDoDec**) и заканчивая дендримером нулевой генерации **G-0(Prop-6T-OctDoDec)₄**, изотермы Ленгмюра не имели гистерезиса, в точности воспроизводясь в нескольких последовательных циклах сжатия-разжатия слоя. С учетом данных микроскопии Брюстера (Рисунок 98а) такие изотермы соответствуют аморфным слоям, для которых нехарактерна ни спонтанная, ни вынужденная кристаллизация на поверхности воды, как это наблюдается для большинства карбосилан-силоксановых кватро- и квинке-тиофенов. Поскольку в блоке все изученные карбосилан-силоксановые производные секситиофена кристаллизуются с энтальпией порядка 50 Дж/г по данным ДСК, формирование аморфных монослоев на поверхности воды может быть объяснено следующим образом. За счет большего числа тиофеновых колец в функциональной группе секситиофенового фрагмента реализуется эффект кооперативности при образовании водородных связей между атомами серы в тиофеновых кольцах и молекулами воды, что приводит к изменению ориентации олиготиофеновых фрагментов в слое Ленгмюра: вместо наблюдаемого для более коротких фрагментов вертикального выстраивания в процессе сжатия слоя, секситиофеновые фрагменты не меняют положение, оставаясь лежать на воде, и это препятствует формированию полупроводникового слоя.

Изучение морфологии ЛБ монослоев данной серии дендримеров показало, что перенос такого монослоя на кремниевую подложку сопровождается частичным изменением ориентации секситиофеновых фрагментов с горизонтальной на вертикальную, в результате чего формируется слой с переменной толщиной (Рисунок 98б). В «тонкой» части слоя

толщина его составляет 2 – 2,5 нм, тогда как в «толстой» – порядка 10 нм, что хорошо совпадает с теоретически рассчитанными размерами молекул исследуемых дендримеров, расположенных горизонтально и вертикально, соответственно. В случае дендримера **G-0(Prop-6T-OctDoDec)₄** методом АСМ были визуализированы отдельные молекулы с горизонтально ориентированными на поверхности подложки концевыми группами (Рисунок 98в). Линейные размеры наблюдаемых на рисунке 98в гранулярных образований составили порядка 10 нм с высотой порядка 2,5 нм, что, вероятно, должно соответствовать индивидуальным молекулам дендримера.

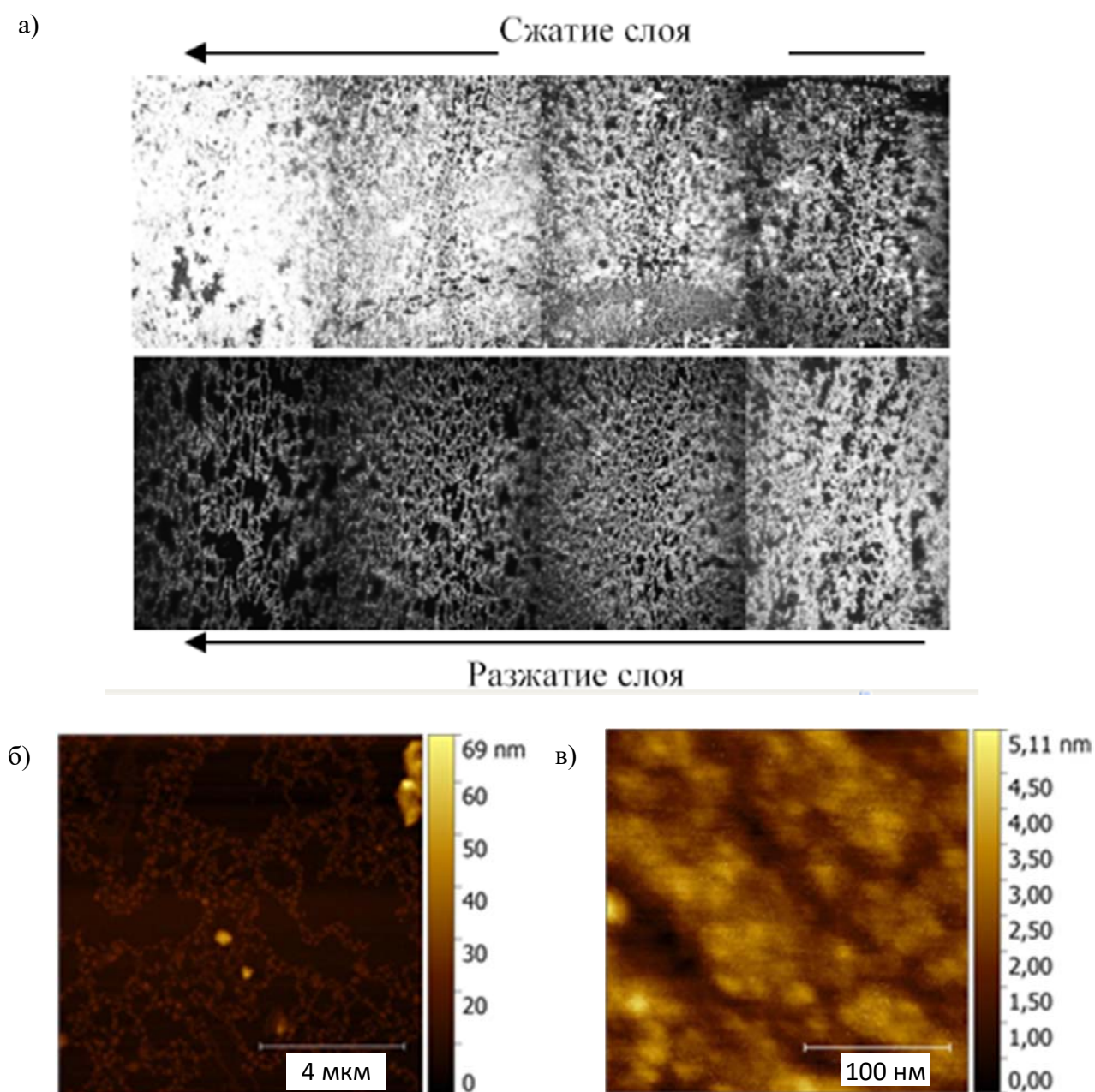


Рисунок 98 – Микрофотографии Брюстера Ленгмюровского слоя на воде (а) и АСМ изображения ЛБ пленки, перенесенной при поверхностном давлении 21 мН/м (б) для дендримера **G-0(Prop-6T-OctDoDec)₄**.

Влияние степени разветвленности концевых алифатических заместителей у олиготиофеновых фрагментов заключается в том, что разветвленные концевые группы с одной стороны, являются сольбилизирующими и улучшают растворимость олиготиофеносодержащих карбосилан-силоксанов в органических растворителях, а с другой стороны, в силу стерических ограничений препятствуют кристаллизации олиготиофеновых групп на поверхности воды и затрудняют формирование высокоупорядоченного слоя, что негативно сказывается на его полупроводниковых свойствах. Детальное исследование силоксановых димеров кватро- и квинкетиофенов с этилгексильными концевыми группами ((EtHex-nT-Und-Si)₂O, где n=4,5) показало, что толщина их ЛБ монослоев, перенесенных на кремний, составляет порядка 3,5 нм, что ниже половины расчетной длины молекулы (4,8 нм) и может свидетельствовать о наклонной упаковке молекул в монослое. Такая упаковка с большой вероятностью ухудшает электрические свойства (транспорт зарядов) из-за увеличения контактных сопротивлений и появления дополнительного сопротивления на границах кристаллических доменов.

Таким образом, наиболее интересными с точки зрения получения высокоорганизованных полупроводящих монослоев являются кватро- и квинке-тиофеновые производные линейных карбосилан-силоксанов, где олиготиофеновый фрагмент содержит концевой линейный алкильный заместитель и при этом соединен с кремнийорганическим фрагментом через длинный алифатический спейсер. Для оценки потенциала практического применения подобных карбосилан-силоксанов в устройствах органической электроники в дальнейшем были использованы именно такие соединения (см. раздел 3.4).

3.4. САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СЛОИ КАРБОСИЛАН-СИЛОКСАНОВ В УСТРОЙСТВАХ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ⁸

⁸ Результаты, описанные в настоящем разделе, опубликованы в следующих работах:

3. *Macromolecular systems with the p-type conductivity [Text] / E. V. Agina, S. A. Ponomarenko, A. M. Muzafarov // Russ.Chem.Bull. - 2010. – V.59, №6. - С.1080-1098. IF=1.014.*
4. *Formation of Self-Assembled Organosilicon-Functionalized Quinquethiophene Monolayers by Fast Processing Techniques [Text] / E. V. Agina, I. A. Usov, O. V. Borshchev, [et al.] // Langmuir. - 2012. - Vol.28 - №46. - P.16186–16195. IF=3.683.*

-
5. *Oligothiophene-based monolayer field-effect transistors prepared by Langmuir-Blodgett technique [Text] / A.S. Sizov, E. V. Agina, F. Gholamrezaie [et al.] // Applied Physics Letters. – 2013. – №103. – P. 043310. IF=3.521.*
 6. *Easily processable highly ordered Langmuir-Blodgett films of quaterthiophene disiloxane dimer for monolayer organic field-effect transistors [Text] / A. S. Sizov, D. S. Anisimov, E. V. Agina [et al.] // Langmuir. – 2014. – Vol. 30. – №50. – P. 15327–15334. IF=3.683.*
 7. *Thiophene-based monolayer OFETs prepared by Langmuir techniques [Text] / E. V. Agina, A. S. Sizov, D. S. Anisimov [et al.] // Proc. of SPIE. – 2015. – № 9568. – P. 95680Z-1.*
 8. *Polymer surface engineering for efficient printing of highly conductive metal nanoparticle inks [Text] / E. V. Agina, A. S. Sizov, M. Y. Yablokov [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – №22. – P. 11755-11764. IF= 8.097.*
 9. *Direct-write printing of reactive oligomeric alkoxysilanes as an affordable and highly efficient route for promoting local adhesion of silver inks on polymer substrates [Text] / M. N. Kirikova, E. V. Agina, A. A. Bessonov, A. S. Sizov [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2016. – Vol. 4. – №11. – P. 2211-2218. IF = 5.976.*
 10. *Monolayer Organic Field-Effect Phototransistors: Photophysical Characterization and Modeling [Text] / V. A. Trukhanov, D. S. Anisimov, V. V. Bruevich, E. V. Agina, [et al.] // Proc. of SPIE. – 2016. – № 9942. – P. 994210.*
 11. *Synthesis of organosilicon derivatives of [1]Benzothieno[3,2-b][1]-Benzothiophene for efficient monolayer Langmuir-Blodgett organic field effect transistors [Text] / O. V. Borshchev, A. S. Sizov, E. V. Agina [et al.] // Chem. Comm. – 2017. – Vol. 53. – № 5. – P. 885-888. IF = 6,290.*
 12. *Luminescent Organic Semiconducting Langmuir Monolayers [Text] / E. V. Agina, A. A. Mannanov, A. S. Sizov [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – Vol. 9. – №21. IF= 8.097.*
 13. *Organosilicon derivatives of BTBT for monolayer organic field effect transistors [Text] / E. V. Agina, M. S. Polinskaya, A. A. Trul [et al.] // Proc. of SPIE. - 2017. - Vol. 10365. - P.103650O.*
 14. *Атомный состав и стабильность монослоев Ленгмюра–Блоджетт на основе силоксанового димера кватертиофена на поверхности поликристаллического золота [Текст] / А. С. Комолов, Э. Ф. Лазнева, Ю. М. Жуков, С. А. Пишеничнюк, Е. В. Агина [и др.] // Физика твердого тела. - 2017. - Т.59. - № 12. - С.2462-2467. IF= 0.950.*
 15. *Organosilicon dimer of BTBT as a perspective semiconductor material for toxic gas detection with monolayer organic field-effect transistor [Text] / A. A. Trul, A. S. Sizov, V. P. Chekusova, O. V. Borshchev, E. V. Agina [et al.] // J.Mater.Chem.C. - 2018. - Vol. 6. - P. 9649-9659. IF = 5.976.*

Данный раздел посвящен разработке новых концепций создания самоорганизующихся слоев (в т.ч. монослоев) функциональных карбосилан-силоксанов для использования их в устройствах органической электроники, в частности, в качестве активных полупроводящих слоев в СМОПТ и в качестве модифицирующих слоев для печати на полимерных субстратах высокопроводящих структур.

В качестве объектов исследования для получения полупроводниковых монослоев были выбраны линейные карбосилан-силоксаны (хлорсиланы и дисилоксаны) с концевыми группами на основе алкил-олиготиофенов, присоединенными к функциональному кремнийсодержащему фрагменту через длинный алифатический (ундецильный) спейсер (Рисунок 99). Такой выбор объектов связан с выводами, сделанными в разделе 3.3, по поводу наиболее перспективной химической структуры карбосилан-силоксана с т.з. формирования кристаллических монослоев. Выбор в качестве сопряженных фрагментов помимо олиготиофенов производных бензотиенобензотиофена (ВТВТ) и тиофенфенилена (РТТР) обусловлен высокой растворимостью упомянутых фрагментов в органических растворителях, высокой термической и термоокислительной стабильностью, а также их уникальными полупроводниковыми (ВТВТ) и оптическими (РТТР) свойствами.

Актуальность разработки методов формирования самоорганизующихся полупроводниковых монослоев обусловлена тем, что согласно литературным данным транспорт заряда в полупроводниковых пленках происходит в 1-2 молекулярных слоях, прилегающих к диэлектрику [16, 311], поэтому для монослойных устройств достижимы электрические характеристики, очень близкие к характеристикам, достигнутым для блочных пленок. В тоже время использование монослойных устройств, во-первых, позволяет

-
16. *Highly Sensitive Air-Stable Easily Processable Gas Sensors Based on Langmuir–Schaefer Monolayer Organic Field-Effect Transistors for Multiparametric H₂S and NH₃ Real-Time Detection [Text] / A. S. Sizov, A. A. Trul, V. P. Chekusova, O. V. Borshchev, A. A. Vasiliev, E. V. Agina, S. A. Ponomarenko // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2018. – Vol.10. - № 50. - P.43831–43841. IF= 8.097.*
17. *Self-assembled semiconducting monolayers in organic electronics [Text] / A. S. Sizov, E. V. Agina, S. A. Ponomarenko // Russ.Chem.Rev. - 2018. - Vol. 87. - No. 12. - P. 1226–1264. IF=4.058.*
18. *H₂S and NH₃ Detection with Langmuir-Schaefer Monolayer Organic Field-Effect Transistors [Text] / A. S. Sizov, A. A. Trul, V. P. Chekusova, O. V. Borshchev, A. A. Vasiliev, E. V. Agina, S. A. Ponomarenko // MDPI Proceedings. – 2018. - V. 2. – P. 935-938.*

вторых, монослои обладают очень высокой чувствительностью к изменению свойств окружающей среды, что делает перспективной разработку на их основе высокочувствительных сенсорных устройств различного назначения [167].

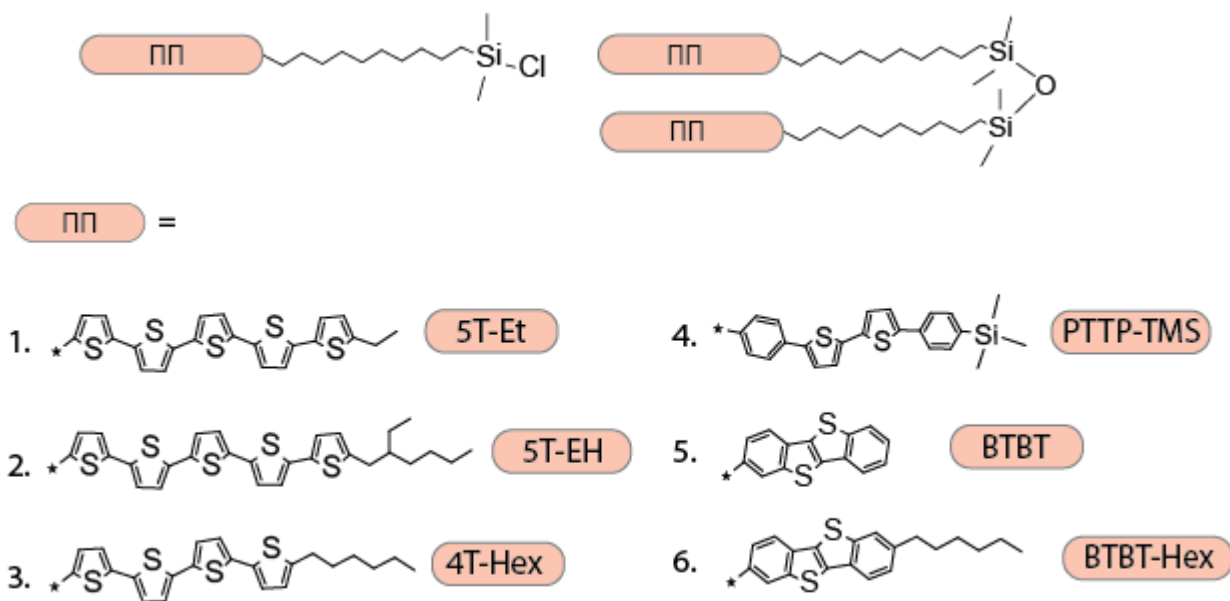


Рисунок 99 – Химическое строение сопряженных линейных карбосилан-силоксанов для создания самоорганизующихся полупроводниковых монослоев.

3.4.1. Двумерные высокоорганизованные наноматериалы на основе линейных олиготиофенсодержащих карбосилан-силоксанов.

В литературе описан метод самоорганизации из раствора, позволяющий получить полупроводящий кристаллический монослой квинкетиофенхлорсилана на диоксиде кремния с подвижностью носителей заряда $0.04 \text{ см}^2/\text{Вс}$ [275], а также СМОПТ и интегральную микросхему на его основе. Ключевой недостаток данного метода заключается в том, что для проявления хороших полупроводниковых характеристик требуется сформировать монослой, полностью заполняющий субстрат, на что необходимо от 15 до 48 часов, и что существенно затрудняет практическую реализацию описанного метода. Задачей данного раздела явилась разработка новых технологичных подходов, не требующих столь больших временных затрат, к получению высокоорганизованных (кристаллических) двумерных наноматериалов на основе линейных олиготиофенсодержащих карбосилан-силоксанов, обладающих полупроводниковыми свойствами.

В качестве объекта исследования был выбран линейный квинкетиофенхлорсилан (Рисунок 99, **Cl-Si-Und-5T-Et**), как соединение, описанное в [275] и заведомо способное формировать кристаллический монослой на поверхности кремниевой подложки, а также подходящее под критерии, определенные в Разделе 3.3., о требованиях к наиболее перспективной химической структуре для формирования кристаллических монослоев Ленгмюровскими методами. В качестве потенциально перспективных подходов было рассмотрено несколько путей получения полупроводниковых монослоев на поверхности диоксида кремния, а именно методы вертикального переноса (Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ)), горизонтального переноса (Ленгмюра-Шеффера (ЛШ)), вращающейся подложки (spin-coating) и осаждения из раствора (dip-coating) (Рисунок 100). Все перечисленные способы являются технологичными, масштабируемыми и позволяют получать сверхтонкие пленки с большой площадью покрытия за относительно короткое (минуты) время.

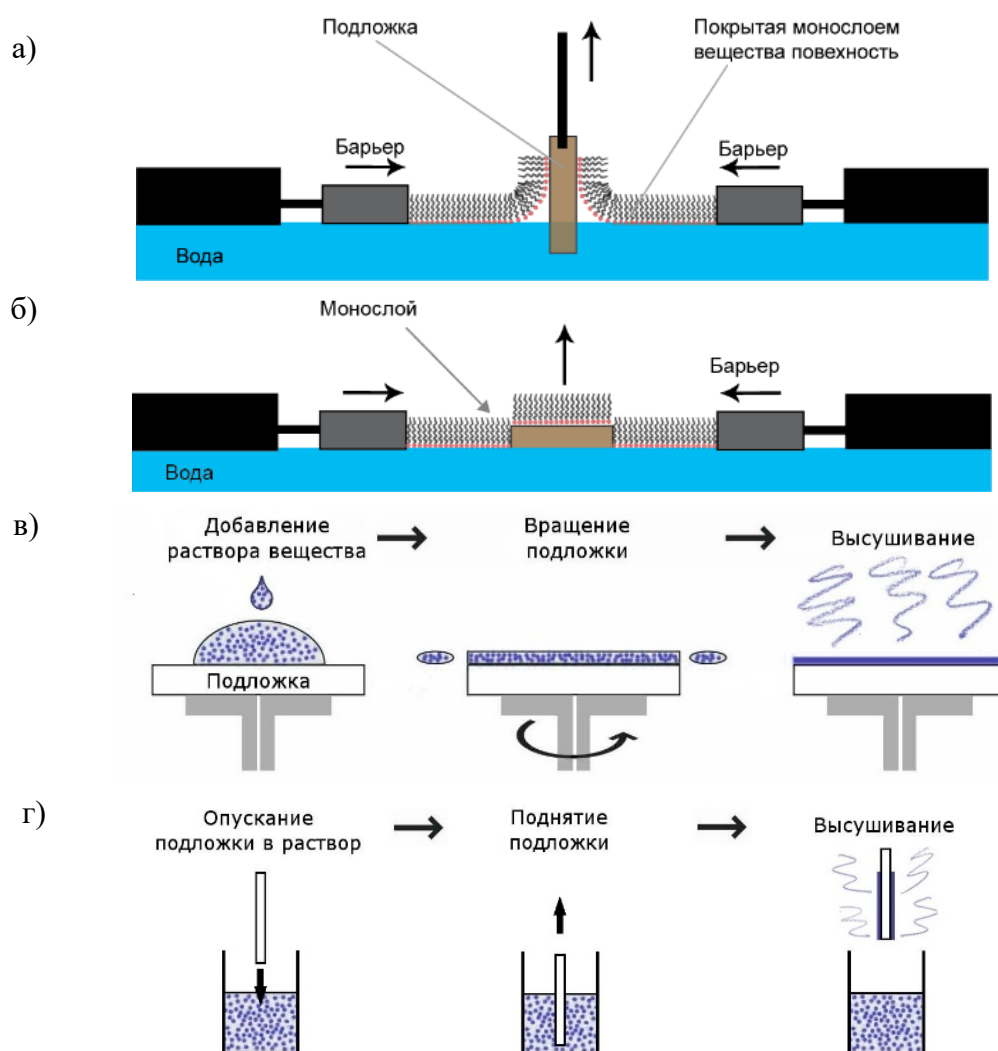


Рисунок 100 – Схематическое изображение методов формирования тонких (монослойных) пленок методами Ленгмюра-Блоджетт (а), Ленгмюра-Шеффера (б), вращающейся подложки (spin-coating) (в) и осаждения из раствора (dip-coating) (г).

Исследование самоорганизации квинкетиофенхлорсилана на границе раздела фаз «вода-воздух» показало, что изотермы Ленгмюра, характерные для данного соединения, не воспроизводятся в первом и втором циклах сжатия монослоя, и для них наблюдается значительный гистерезис при раскрытии барьеров Ленгмюровской ванны (Рисунок 101).

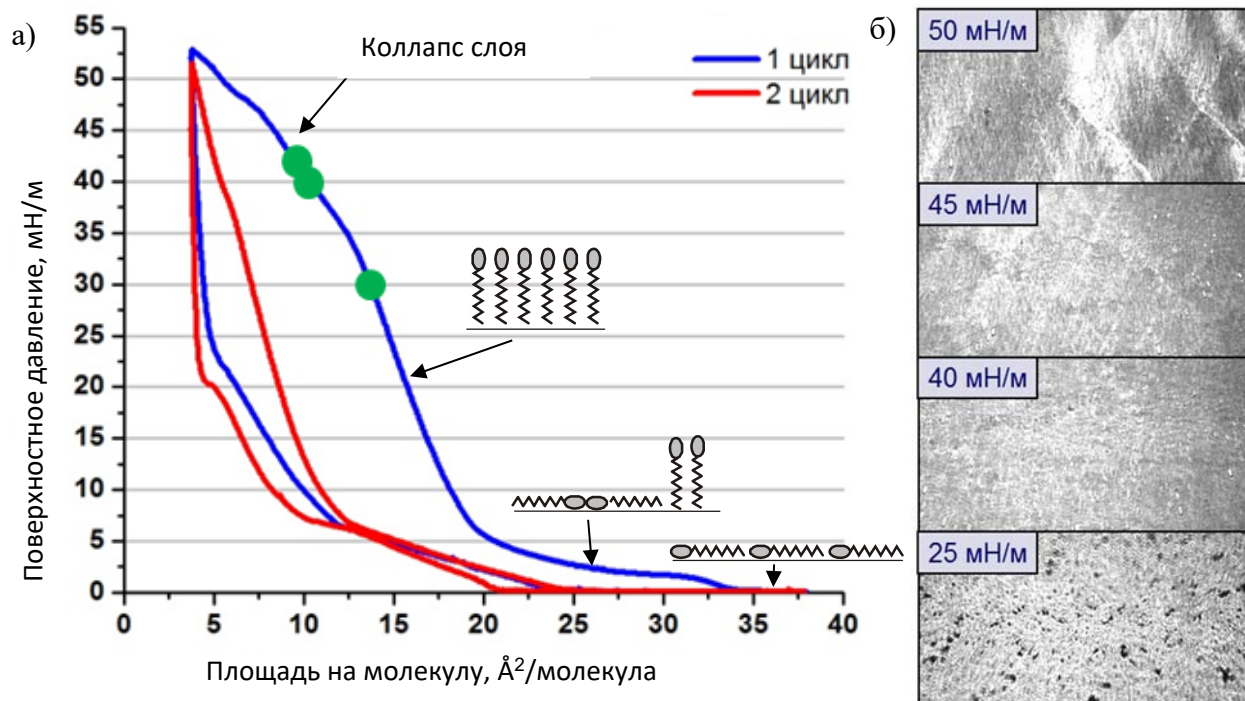


Рисунок 101 – Изотерма Ленгмюра в первом-втором циклах сжатия и соответствующие ей микрофотографии Брюстера для квинкетиофенхлорсилана Cl-Si-Und-5T-Et.

Такое поведение может быть объяснено спонтанной кристаллизацией олиготиофеновых фрагментов на поверхности воды или, что более вероятно, процессом гидролиза хлорсилильных групп при взаимодействии их с водой, в результате которого формируется вначале силанол, а затем силоксановый димер (Рисунок 102). Необходимо отметить, что увеличение поверхностного давления способствует формированию силоксанового димера за счет конденсации силанольных групп. Анализ данных позволяет предположить, что во время первого цикла сжатия мы имеем дело с монослоем, который преимущественно состоит из силанол-содержащих молекул (поскольку реакция гидролиза хлорсилильных групп протекает быстро и не зависит от сжатия слоя), тогда как во время второго цикла сжатия слой преимущественно состоит уже из силоксанового димера. Поскольку энергия водородной связи с водой для силоксанового фрагмента существенно ниже, чем для силанольного фрагмента, происходит отрыв части молекул от поверхности воды с формированием бислоя, являющегося в данном случае более энергетически выгодным вариантом по сравнению с монослоем. Данное предположение подтверждается уменьшением

площади, приходящейся на одну молекулу в конденсированном состоянии в два раза в первом и втором циклах сжатия и составляющей 21 и 11 Å/мол., соответственно.

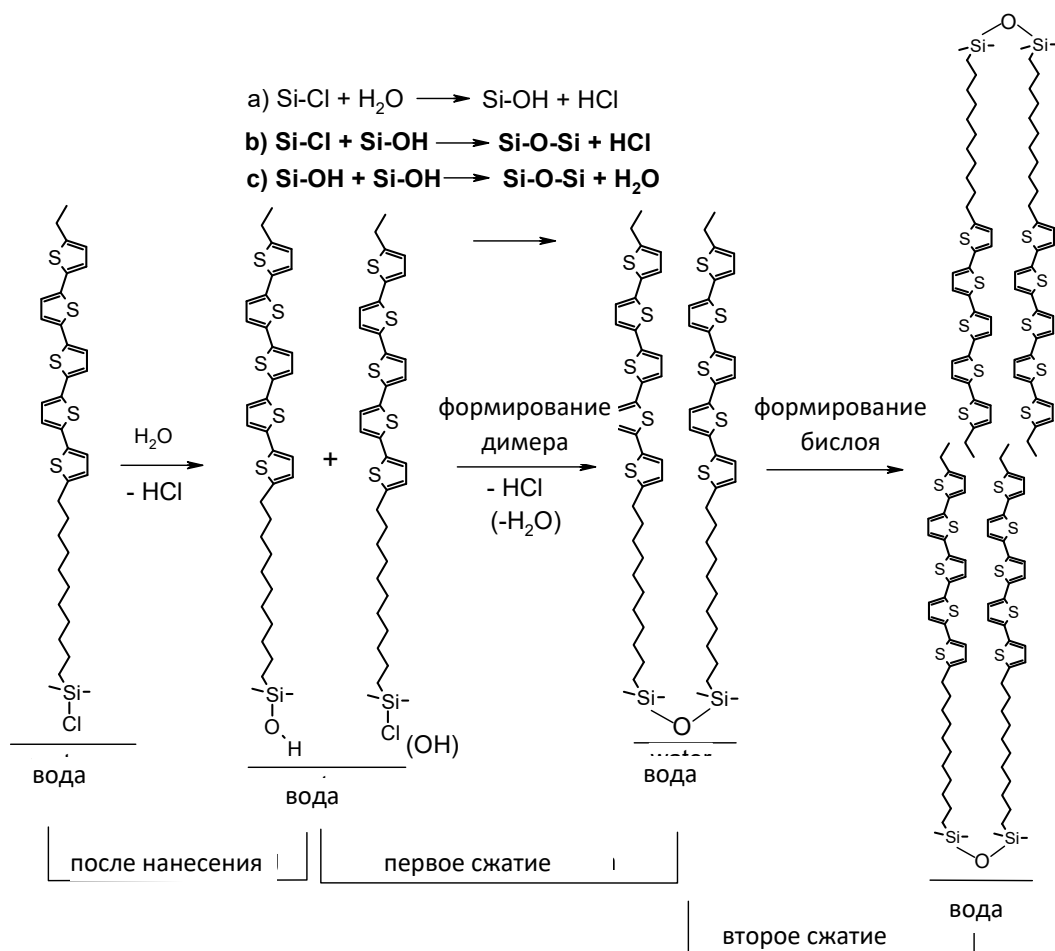


Рисунок 102 – Схема химических и структурных превращений квинкетиофенхлорсилана в монослой на поверхности воды при его сжатии.

Во время первого цикла сжатия (Рисунок 101а, синяя кривая) рост поверхностного давления начинается при достаточно высоких значениях площади на молекулу (~ 33 Å/мол.), и наиболее вероятной моделью, описывающей изотерму, является изменение положения молекулярных осей квинкетиофеновых фрагментов в процессе сжатия слоя (см. Раздел 3.3.2). После нанесения слоя молекулы располагаются на поверхности воды горизонтально, формируя водородные связи с водой как за счет силанольных групп, так и за счет серы в тиофеновых кольцах. Образовавшийся слой удастся сжать только до невысоких поверхностных давлений (2 мН/м), после чего молекулы начинают отрываться от воды и занимать вертикальное положение, что отражается на изотерме в виде плато. Процесс завершается при поверхностном давлении ~ 5 мН/м и площади на молекулу ~ 21 Å/мол.), далее происходит сжатие слоя, состоящего уже из вертикально ориентированных молекул. Данные микроскопии Брюстера (Рисунок 101б) показывают, что коллапс слоя начинается при

поверхностном давлении 45 мН/м, поэтому для дальнейших исследований монослой переносили на кремниевый субстрат методом ЛБ при поверхностных давлениях 30, 40 и 42 мН/м.

Следует отметить, что площадь, приходящаяся на молекулу в конденсированном состоянии, определенная путем аппроксимации участка изотермы, соответствующего «двумерному твердому телу», на нулевое поверхностное давление, (21 Å) хорошо коррелирует с половиной площади ортогональной центрированной элементарной ячейки с параметрами 5.6 и 7.2 Å (площадь 40.3 Å²), состоящей из двух молекул и рассчитанной ранее для молекулы квинкетиофенхлорсилана в монослое, полученном методом самосборки из раствора. [271]. Указанный факт позволяет предположить, что в конденсированном состоянии Ленгмюровский монослой представляет собой двумерный кристалл, в котором длинные молекулярные оси сориентированы практически перпендикулярно подложке.

Структура и морфология ЛБ монослоев на кремниевой подложке были изучены методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, а также методом рентгеновского отражения. На Рисунке 103 приведены СЭМ и АСМ изображения ЛБ монослоев, перенесенных на кремний при поверхностных давлениях 30, 40 и 42 мН/м. На СЭМ изображениях отчетливо видно, что ЛБ монослой состоит из однородных округлых доменов размерами порядка 5-10 мкм. Полное покрытие субстрата монослоем достигается при давлении переноса 40 мН/м, тогда как при 30 мН/м порядка 20% субстрата остается незаполненным, а при 42 мН/м домены коллапсируют по своим границам. Данные АСМ свидетельствуют о том, что наблюдаемые домены имеют толщину порядка 3.5 нм, что должно соответствовать монослою, с отдельными включениями толщиной порядка 7 нм, соответствующими би-слою. Измеренная толщина слоя хорошо коррелирует с теоретически рассчитанной длиной молекулы квинкетиофенхлорсилана (36 Å), подтверждая вертикальную ориентацию молекул в монослое, а наличие точечных включений би-слоя подтверждает модель гидролиза хлорсилана с образованием силоксанового димера.

Методами рентгеновского рассеяния при скользящем угле падения (GIXD) и рентгеновской рефлектометрии (X-ray reflectivity) была детально исследована структура полученных ЛБ пленок. Обнаружено, что для ЛБ монослоев при поверхностном давлении 30 и 40 мН/м формируется однородная по толщине пленка доменного строения (Рисунок 104а). Данные о распределении электронной плотности в перпендикулярном относительно плоскости подложки направлении позволяют предположить, что ЛБ монослой неравномерен по плотности и состоит из двух областей. Одна из них соответствует алифатическому слою низкой электронной плотности ($\rho = 0.342 \text{ e}/\text{\AA}^3$), расположенному непосредственно возле

кремниевой подложки ($\epsilon = 0.67 \text{ е/Å}^3$), а вторая – расположенному выше олиготиофеновому слою с большим значением электронной плотности ($\epsilon = 0.566 \text{ е/Å}^3$), что хорошо коррелирует с теоретически рассчитанными значениями электронной плотности. Столь плотная упаковка олиготиофеновых фрагментов позволяет полученному ЛБ монослою проявлять хорошие электронные свойства.

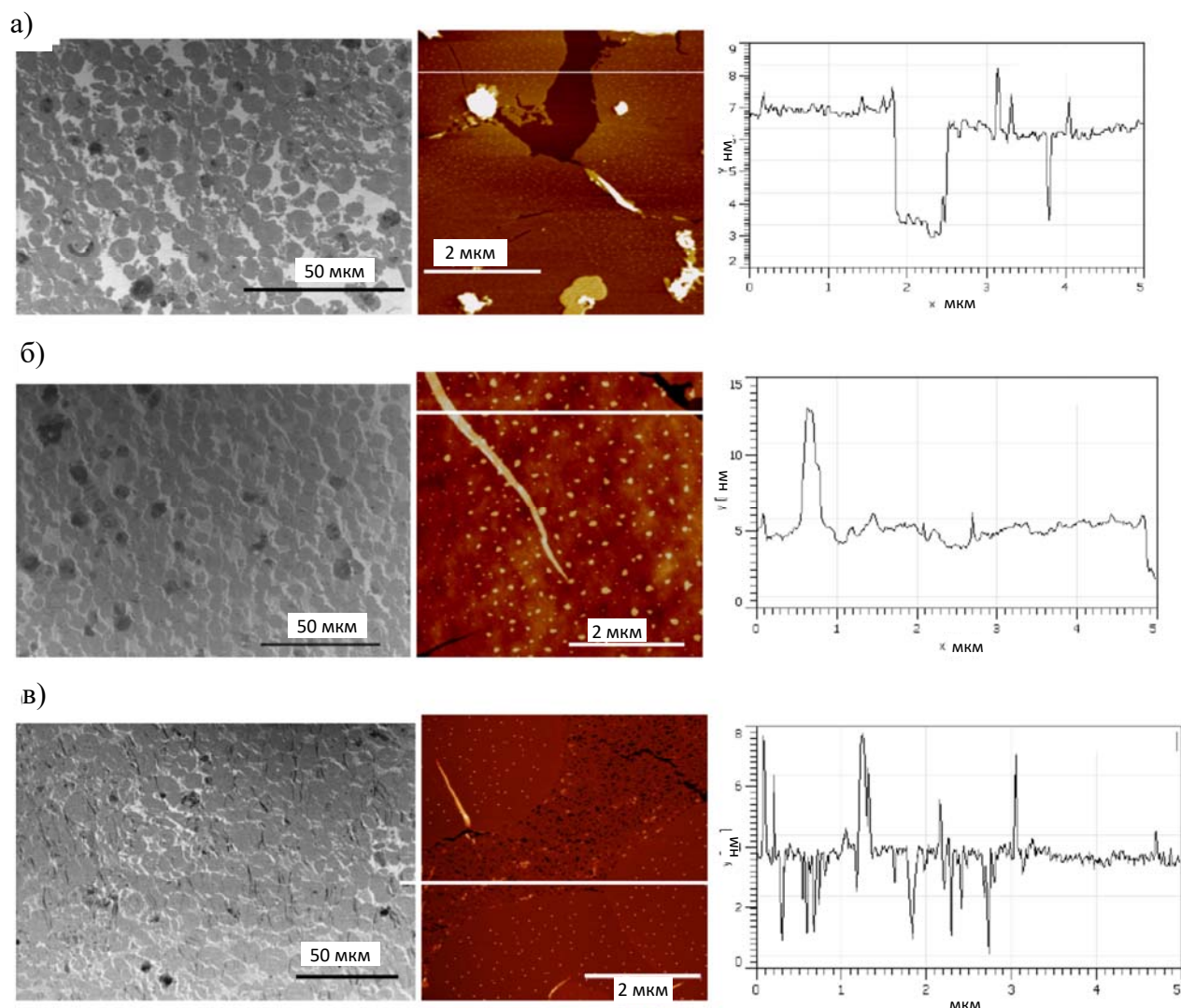


Рисунок 103 – СЭМ и АСМ изображения ЛБ монослоев, перенесенных на гидрофильный кремниевый субстрат при поверхностных давлениях 30 (а), 40 (б) и 42 (в) мН/м.

Сравнение структурных параметров монослоев, полученных при различных поверхностных давлениях (Таблица 10), с учетом геометрических параметров молекул, рассчитанных методом молекулярного моделирования (контурная длина квинкетиофенового фрагмента составляет 19.8 Å , а длина ундецильных спейсеров - 13.3 Å), показало, что увеличение поверхностного давления приводит к росту толщины олиготиофеновой части монослоя вследствие уменьшения угла наклона олиготиофеновых фрагментов относительно

плоскости подложки с 22° до 13° , тогда как алифатическая часть слоя остается неизменной. Предлагаемая модель упаковки молекул в монослой представлена на рисунке 104б. Следует отметить, что аналогичный угол наклона (13°) наблюдался для монослоя квинкетиофенхлорсилана, полученного методом самосборки из раствора после отжига при повышенной температуре [271].

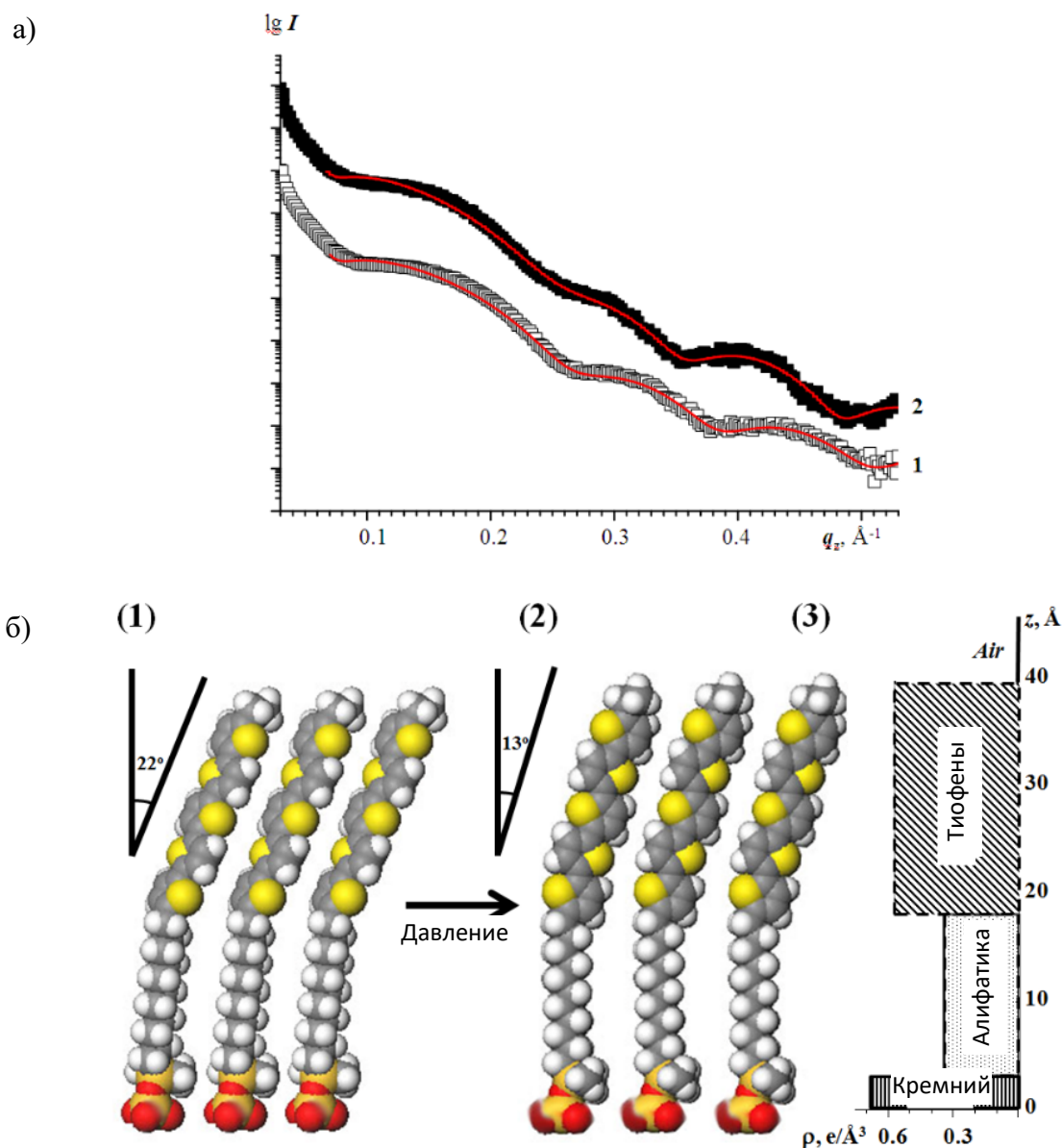


Рисунок 104 – Кривые рентгеновского отражения (а) и модель молекулярной упаковки (б)

ЛБ монослоя **Cl-Si-Und-5T-Et** при поверхностных давлениях 30 мН/м (1) и 40 мН/м(2).

График (3) показывает распределение электронной плотности вдоль оси z , перпендикулярно поверхности подложки.

Суммируя все полученные данные о самоорганизации линейных олиготиофенсиланов с использованием ЛБ методики, можно сделать вывод о том, что повышение давления

переноса ленгмюровского монослоя с воды на субстрат приводит как к увеличению степени покрытия субстрата монослоем, так и к изменению внутренней структуры монослоя, выражающемуся в уменьшении угла наклона олиготиофеновых фрагментов, поэтому перенос необходимо осуществлять как можно ближе к точке коллапса слоя, но не достигая ее.

Таблица 10 - Структурные параметры ЛБ монослоев, перенесенных при различных поверхностных давлениях и концентрации раствора 0.33 мг/мл

π , мН/м	L , Å	d_1 , Å (Thio)	R_1	d_2 , Å (Alk)	R_2
40	39.6	21.5	6.4	18.1	5.3
30	38.1	20.3	5.1	17.8	4.8

π - поверхностное давление переноса, L – толщина монослоя, d_1 и d_2 – толщины квинкетиофенового и алкильного фрагментов, соответственно, R_1 и R_2 – шероховатость квинкетиофенового и алкильного фрагментов, соответственно.

При переходе к методу вращающейся подложки оптимизацию условий получения монослоев проводили в два этапа: на первом этапе целенаправленно изменяли скорость вращения подложки от 400 до 2500 об/мин при постоянной концентрации наносимого раствора (0.9 мг/мл) с целью добиться максимальной степени покрытия подложки монослоем. Было показано, что увеличение скорости вращения подложки более чем до 1500 об/сек приводит к существенному уменьшению ее степени покрытия, а уменьшение скорости вращения подложки менее, чем 600 об/сек приводит к тому, что поверхностное натяжение раствора становится больше центробежной силы и препятствует однородному растеканию капли по поверхности. В результате, оптимальная скорость вращения подложки оказалась равной 700 об/сек, и в дальнейшем эксперимент проводили при указанной скорости.

На втором этапе варьировали концентрацию наносимого раствора (от 0.2 до 0.9 мг/мл), раскручивая его при постоянной скорости 700 об/сек. На Рисунке 105а-д представлены АСМ изображения слоев, полученных в данном эксперименте. Видно, что во всех случаях подложка покрыта, как минимум, монослоем, а степень покрытия увеличивается с ростом концентрации раствора (Рисунок 105е). Полное покрытие достигается при концентрации 0.6 мг/мл или более, подтверждением служат минимальные оставшиеся незаполненными участки (Рисунок 105г). Дальнейшее увеличение концентрации (до 0.9 мг/мл) ведет к формированию полислоевых доменов (Рисунок 105д).

Округлая форма доменов, формирующихся при низких концентрациях раствора (Рисунок 105а-в) позволяет заключить, что рост доменов происходит от центров кристаллизации к периферии аналогично тому, как это наблюдается при формировании

Ленгмюровских монослоев и монослоев, самособирающихся из раствора. Что касается толщины формирующегося слоя, то она хорошо коррелирует с расчетной длиной молекулы и, как и в случае ЛБ слоя, свидетельствует о близкой к вертикальной ориентации олиготиофеновых фрагментов относительно подложки.

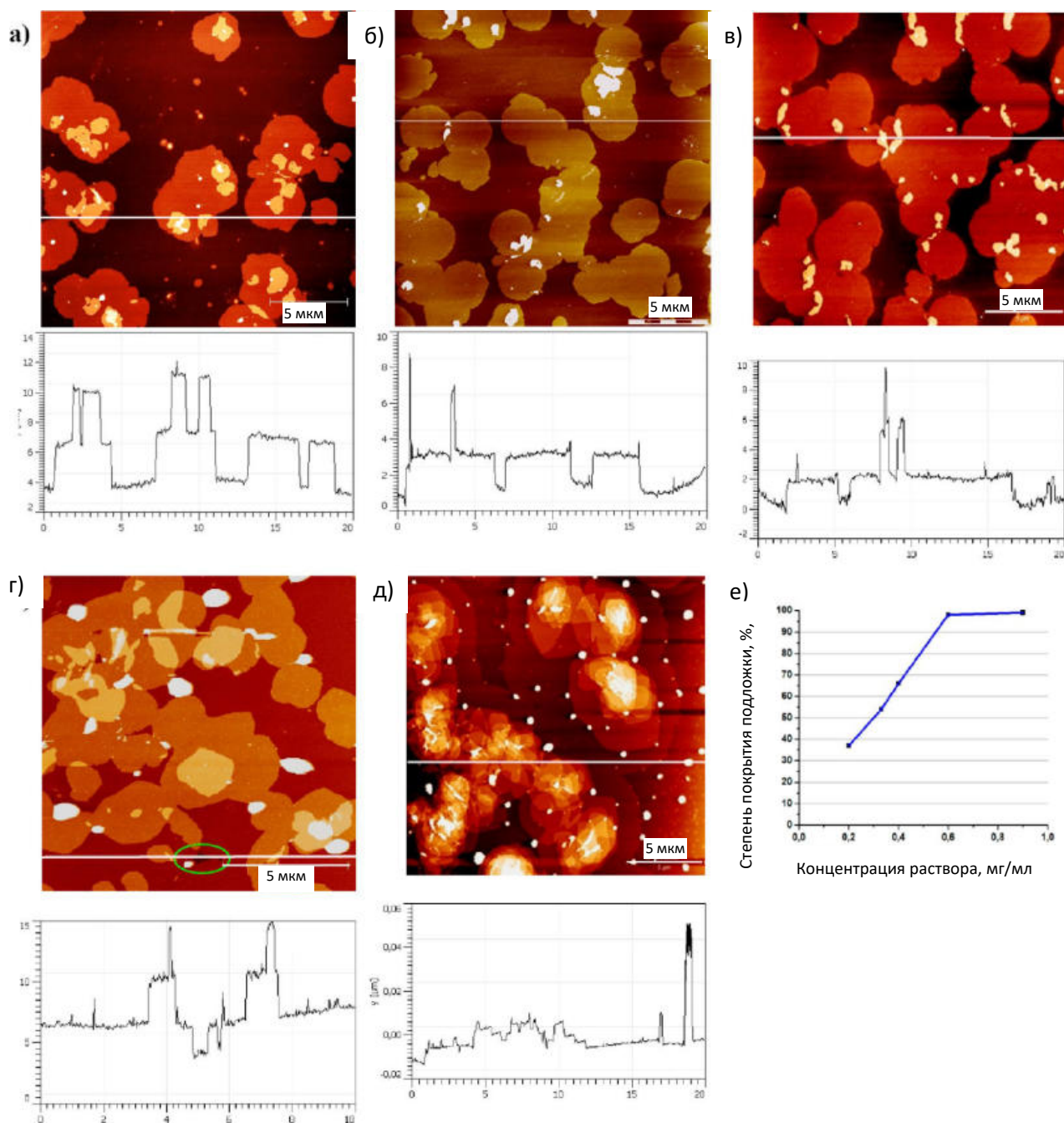


Рисунок 105 – АСМ изображения тонких пленок квинкетиофенхлорсилана, нанесенных на гидрофильный кремний методом вращающейся подложки из раствора с концентрацией 0.2 (а), 0.33 (б), 0.4 (в), 0.6 (г), 0.9 (д) мг/мл. Зависимость степени покрытия подложки слоем в зависимости от концентрации наносимого раствора (е).

Молекула квинкетиофенхлорсилана содержит реакционноспособную хлорсилильную группу, которая может как напрямую реагировать с Si-OH группами на поверхности подложки, так и гидролизироваться при взаимодействии с парами воды, содержащимися в воздухе. Поскольку нанесение слоя происходит при обычных условиях, а не в инертной атмосфере, можно ожидать, что, хотя бы часть молекул квинкетиофенхлорсилана окажется ковалентно связанной с подложкой. Для оценки количества молекул, ковалентно связанных с подложкой, субстрат с нанесенным монослоем отмывали в горячем толуоле (60°C) в течение 6 минут. Такая обработка позволяет удалить с подложки весь материал, не связанный с ней химически. С разных точек отмытой подложки были сняты АСМ изображения, и обнаружено, что порядка 95% слоя удалось растворить, т.е. сформированный слой практически не был связан с подложкой.

Что касается структуры пленок, сформированных методом вращающейся подложки, то она была изучена методами рентгеновских отражения и дифракции при скользящем угле падения. Было обнаружено, что самые совершенные кристаллы формируются из раствора с концентрацией 0.6 мг/мл. На дифрактограммах, полученных при скользящем угле падения, видны три Брэгговских пика, соответствующих межплоскостным расстояниям 4.505, 3.893, и 3.142 Å, характерным для плотной упаковки политиофена в структуру «рыбьего скелета» (herringbone). Узкий и слабый пик при $d=4.134$ Å вызван отражением от незаполненных монослоем участков поверхности кремния. На кривой рентгеновского отражения виден хорошо выраженный Брэгговский пик без осцилляций (Рисунок 106в), наличие которого свидетельствует о формировании на подложке больших островов пирамидальной формы, каждый из которых состоит из нескольких монослоев, лежащих один поверх другого. Рассчитанная из положения Брэгговского пика толщина изучаемых монослоев составила 40.5 Å, что близко совпадает с толщиной, определенной для ЛБ монослоя.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что хотя ковалентные связи между функциональным слоем и подложкой практически полностью отсутствуют, метод вращающейся подложки, примененный в оптимальных условиях, позволяет сформировать на поверхности кремния полислойную пленку олиготиофенхлорсилана с полностью заполненным нижним слоем и вертикальной ориентацией олиготиофеновых фрагментов. Следует, однако, отметить, что такой слой может содержать некоторое количество негидролизовавшихся хлорсилановых или непрореагировавших силанольных групп, которые могут негативно влиять на его электрические свойства.

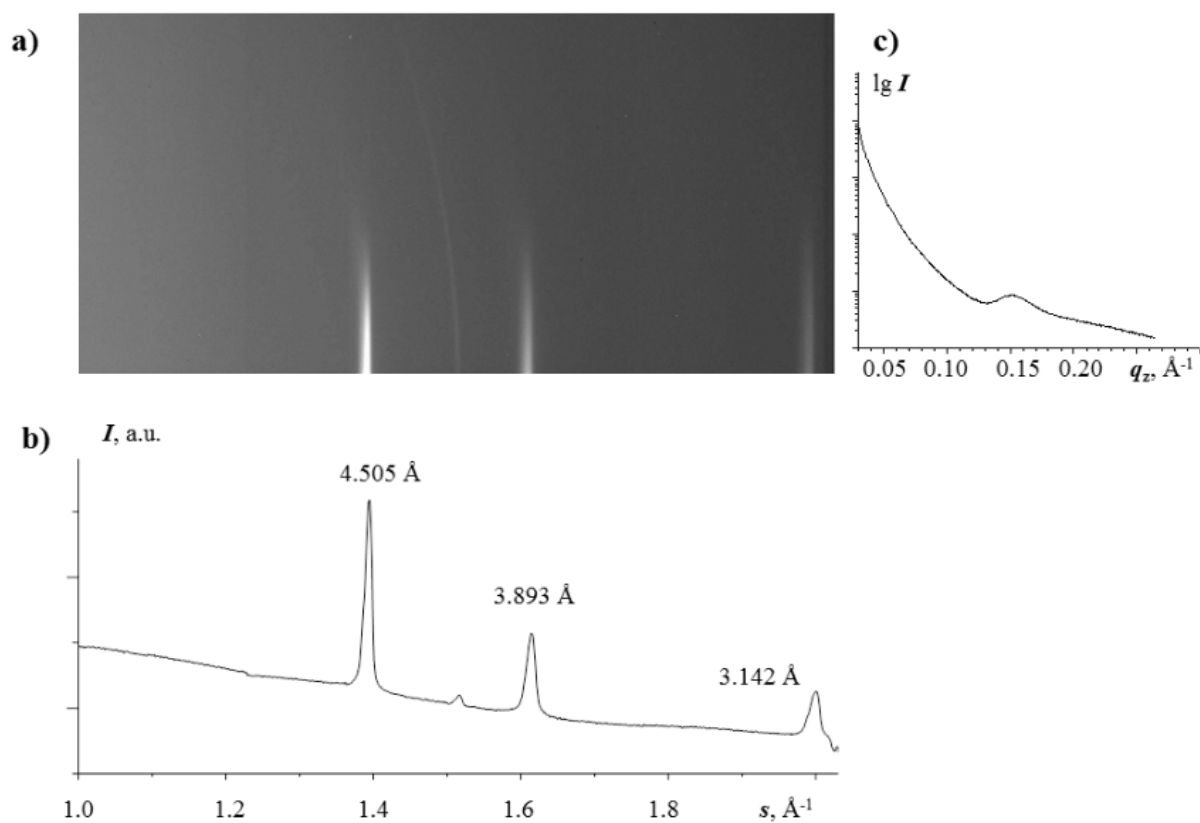


Рисунок 106 – Двумерная дифрактограмма, полученная при скользящем угле падения (а), ее радиальный скан (б) и кривая рентгеновского отражения (в) для монослоев квинкетиофенхлорсилана, нанесенных на кремний методом вращающейся подложки из раствора с концентрацией 0.6 мг/мл.

Для проверки возможности формирования слоя олиготиофенхлорсилана методом осаждения из раствора был проведен соответствующий эксперимент, в котором варьировали концентрацию наносимого раствора, а также скорость погружения подложки в раствор. Было обнаружено, что ни в одном из случаев не удалось достичь более, чем 10%-й степени покрытия подложки слоем, поэтому метод был признан неперспективным, и его дальнейшее исследование не проводилось.

Основным недостатком олиготиофенхлорсиланов является высокая реакционная способность хлорсилильного фрагмента, взаимодействующего даже со следовыми количествами воды, а потому требующего хранения и переработки в условиях защищенной атмосферы. Более перспективными с точки зрения технологичности процессов производства являются олиготиофенсодержащие дисилоксаны, которые химически инертны, термически стабильны и не требуют специальных условий хранения. Для проверки возможности использования таких дисилоксанов в качестве полупроводниковых материалов был выбран силоксановый димер кватротиофена ($\text{O}(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$). Переход от квинкетиофенового к

кватротиофеновому сопряженному фрагменту, имеющему потенциально более плохие полупроводниковые свойства, был вызван проблемой растворимости: квинкетиофеновый силоксановый димер очень плохо растворим в органических растворителях и не может быть переработан растворными методами.

Анализ изотерм Ленгмюра и микрофотографий Брюстера (Рисунок 107а) показал, что, невзирая на отсутствие в составе молекулы функциональных групп, способных химически реагировать с водой или диоксидом кремния, такой кватротиофеновый дисилоксан образует устойчивые высокоорганизованные пленки на поверхности воды. На изотерме Ленгмюра исследованного дисилоксана можно отчетливо выделить четыре участка. Первый соответствует области «двумерного газа», когда поверхностное давление равно нулю и не изменяется с уменьшением площади на молекулу.

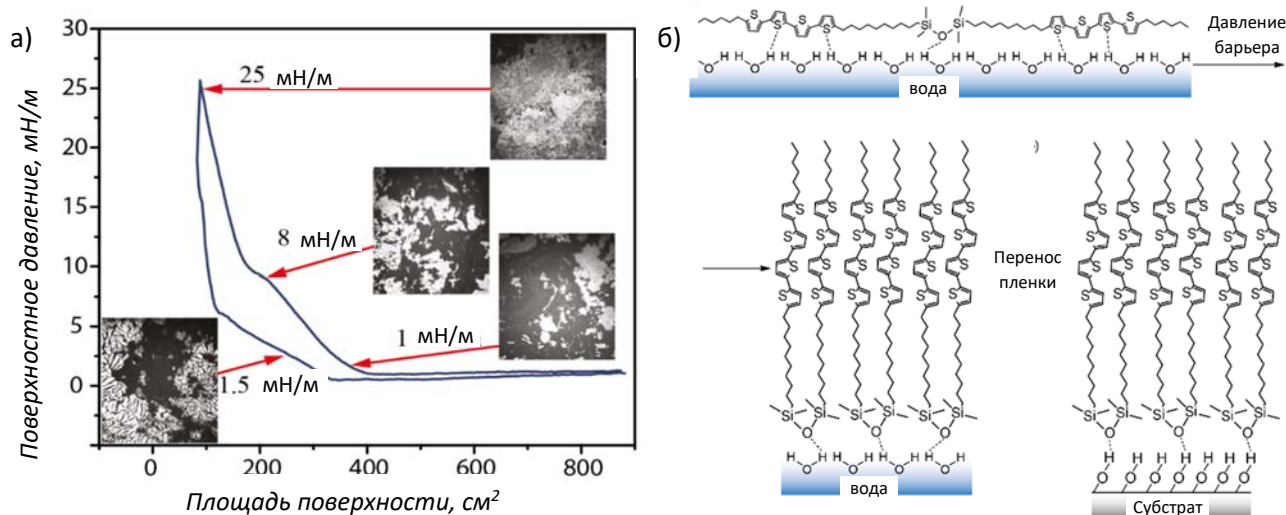


Рисунок 107 -Изотермы Ленгмюра (первый цикл сжатия/разрежения) и микрофотографии Брюстера для различных поверхностных давлений (а); схема самоорганизации на поверхности воды и кремниевом субстрате (б) для силоксанового димера $O(Si-Und-4T-Hex)_2$.

Второй – области «двумерной жидкости», когда происходит сжатие неупорядоченного слоя, состоящего частично из вертикально ориентированных, а частично из лежащих на воде олиготиофеновых фрагментов, что отчетливо видно на микрофотографии Брюстера, полученной при поверхностном давлении 1 мН/м. Третий соответствует фазовому переходу, при котором лежащие на воде олиготиофеновые фрагменты переориентируются вертикально, а четвертый – сжатию упорядоченного слоя с вертикально ориентированными олиготиофеновыми фрагментами, который на последнем этапе может быть перенесен на кремниевую подложку методами ЛБ или ЛШ. Схема самоорганизации данного дисилоксана на поверхности воды и кремниевом субстрате приведена на рисунке

1076. Следует отметить, что, как и в случае квинкетиофенхлорсилана, при раскрытии барьеров Ленгмюровской ванны наблюдается значительный гистерезис изотермы, свидетельствующий о формировании высокоупорядоченного монослоя.

Данные рентгеновского отражения подтверждают, что при ЛБ переносе Ленгмюровских слоев силоксанового димера *O(Si-Und-4T-Hex)₂* на кремниевых субстратах формируются монослои с толщиной порядка 45.5 Å, где олиготиофеновые сегменты одной молекулы наклонены относительно нормали к субстрату на 14°. На дифрактограммах ЛБ монослоев, перенесенных на кремний при 25 мН/м, снятых при скользящем угле падения, отчетливо видны рефлексы, соответствующие периодам повторения 4,63 (110), 3.99 (200) и 3,27 (210) Å (Рисунок 108 а,б). Предложенная индексация соответствует элементарной кристаллической ячейке с параметрами $a = 7.98$ Å и $b = 5.65$ Å, которая всего на 5% является менее плотной по сравнению с кристаллами политиофена, что должно обеспечить высокую подвижность носителей заряда в данных пленках. Движущей силой самоорганизации молекул кватротиофена в данном случае является формирование протяженного кристаллического монослоя за счет π - π -стекинга олиготиофеновых фрагментов. Поскольку полная длина молекулы исследованного димера составляет 86 Å, а длина в «сложенном» состоянии - 43.2 Å, то можно предположить, что изучаемые монослои формируются за счет самоорганизации силоксановых групп димерных молекул на воде и на кремниевом субстрате в «сложенном» состоянии (Рисунок 108в). Тем не менее, исследованные слои отличаются значительной неоднородностью, по-видимому, вызванной перекрыванием монослоевых доменов, отчетливо видимым по данным атомно-силовой микроскопии (Рисунок 109б, г).

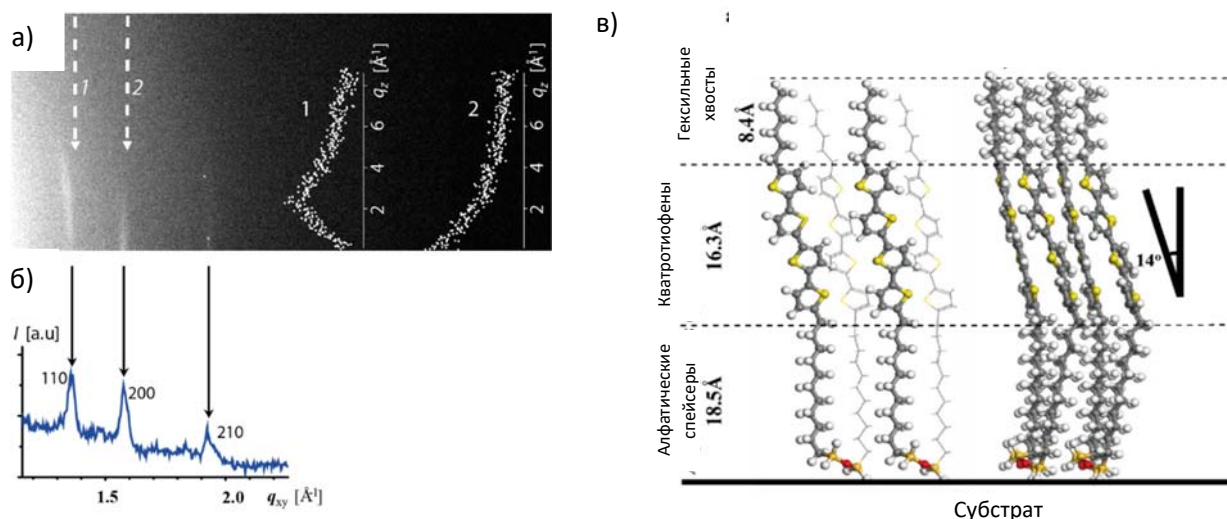


Рисунок 108 – Рентгеновские дифрактограммы, полученные при скользящем угле падения, для ЛБ монослоев *O(Si-Und-4T-Hex)₂*, перенесенных на кремний при поверхностном давлении 25мН/м (а,б); модель молекулярной упаковки *O(Si-Und-4T-Hex)₂* в ЛБ монослое по данным рентгеноструктурного анализа и компьютерного моделирования (б).

На примере силоксанового димера кватротиофена ($\text{O}(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$) было проведено сравнение методов горизонтального и вертикального погружения (Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) и Ленгмюра-Блоджетт). Морфология ЛБ и ЛШ монослоев была изучена методами атомно-силовой, поляризационно-оптической и дифференциальной интерференционно-контрастной (С-DIC, ДИК) микроскопии. Показано, что структура и морфология монослоев, полученных методами ЛБ и ЛШ, практически не зависит от способа переноса пленки на субстрат (Рисунок 109). На микроуровне (Рисунок 109а,в) ЛБ и ЛШ монослои представляют собой отдельные округлые домены с большим количеством «складок» внутри доменов, различия в цвете которых, по-видимому, определяются различной ориентацией молекулярных осей относительно плоскости поляризации света, с высокой степенью заполнения субстрата, незначительно лучшей и более однородной в случае ЛШ пленки. На наноуровне (Рисунок 109б,г) ЛБ монослой состоит из однородных округлых доменов размером 3 – 5 мкм, слегка перекрывающихся по границам и практически полностью закрывающих поверхность подложки. Для ЛШ монослоя наблюдается полное заполнение субстрата с незначительным равномерным включением тонких ярких линий (участков большей толщины), которые, по-видимому, видны в форме «складок» на микрофотографиях полученных методом дифференциальной интерференционно-контрастной микроскопии (Рисунок 109а,в). Толщины ЛБ и ЛШ пленок, определенные по данным АСМ, оказались одинаковыми и составили порядка 40 Å, что хорошо коррелирует как с расчетными данными, так и с данными рентгеновского отражения и подтверждает формирование ЛБ и ЛШ монослоев с близкой к вертикальной ориентацией олиготиофеновых фрагментов. Что касается ярких линий на АСМ-изображениях ЛШ пленок и областей перекрывания доменов на АСМ изображениях ЛБ пленок, то их толщина составляла в обоих случаях порядка 85-90 Å, что соответствует сформированному бислою.

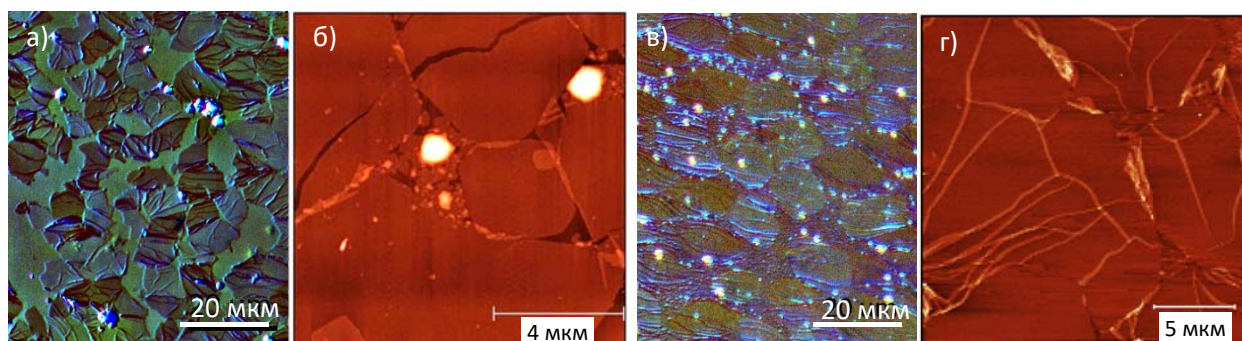


Рисунок 109 - ДИК (а,в) и АСМ (б,г) микрофотографии ЛБ (а,б) и ЛШ (в,г) слоев $\text{O}(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ на кремнии. Перенос пленок осуществляли при поверхностном давлении 25 мН/м.

Атомный состав ЛБ монослоев на основе силоксанового димера кватротиофена (**O(Si-Und-4T-Hex)₂**) на поверхности диоксида кремния, частично покрытой пленкой золота (термически напыленные электроды) был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) путем регистрации РФЭС спектров C_{1s}, O_{1s}, S_{2p} и Au_{4f} основных уровней. Обзорный РФЭС спектр исследуемой поверхности, состоящей из последовательных слоев Si/SiO₂/Au/LB-(O(Si-Und-4T-Hex)₂) представлен на Рисунке 110.

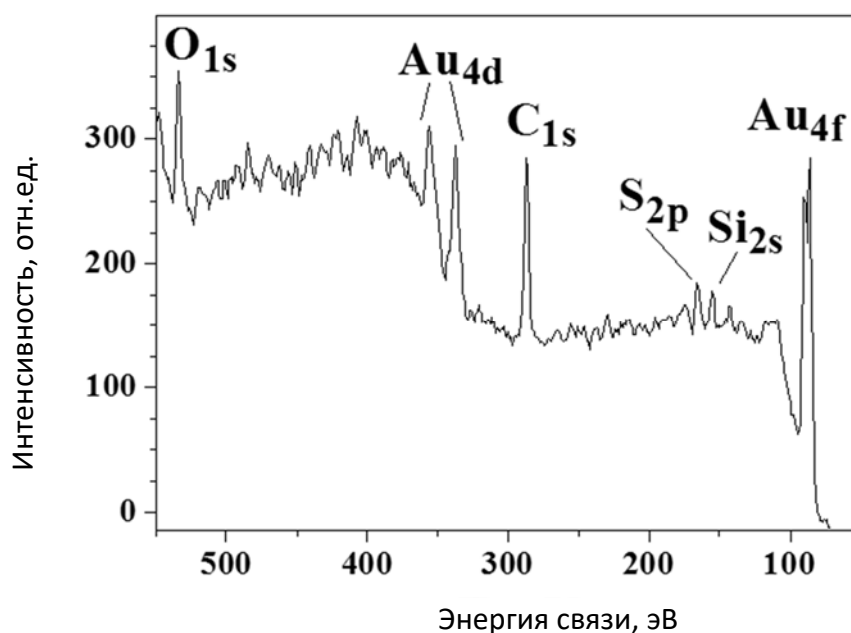


Рисунок 110 - Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр (РФЭС) ЛБ монослоя на основе силоксанового димера кватротиофена (**O(Si-Und-4T-Hex)₂**) на поверхности диоксида кремния, частично покрытой пленкой золота без предварительной обработки. Подписаны максимумы основных атомных компонент.

На спектре явно видны максимумы атомных компонент C_{1s} (при 284 эВ), O_{1s} (при 532 эВ), S_{2p} (при 163 эВ), Au_{4f} (при 83 эВ) и Si_{2s} (при 154 эВ). Учитывая относительные интенсивности этих РФЭС максимумов и факторы чувствительности их регистрации [312] относительные концентрации указанных пяти атомных компонент составили приблизительно 66%, 18%, 5%, 10% и 15%, соответственно. Измеренные значения относительных концентраций атомов золота и кремния, являющихся, по сути, материалами подложки, позволяют оценить степень заполнения подложки перенесенным ЛБ монослоем как не меньшую, чем 75% от исследованной поверхности. С учетом табличных значений чувствительности регистрации РФЭС сигнала [312] приблизительное соотношение концентраций атомов углерода и серы на поверхности образца составило 10 : 1. Согласно имеющимся литературным данным [313], принято считать, что в случае *ex situ*

приготовленных органических пленок приблизительно 10-20% измеряемой интенсивности максимума углерода C_{1s} обеспечивается поверхностно-адсорбированными примесями. Учет влияния поверхностно-адсорбированных атомов углерода позволяет оценить измеренное соотношение атомных концентраций атомов углерода и серы в составе ЛБ монослоя как 8:1, что хорошо коррелирует с химической формулой молекулы силоксанового димера кватротиофена.

Таким образом, было показано, что метод осаждения из раствора не позволяет получать однородные монослои кремнийорганических производных олиготиофенов: площадь заполнения подложки олиготиофенсианом не превышает 10%. В то же время методы ЛБ, ЛШ и вращающейся подложки являются перспективными подходами для получения двумерных кристаллических наноматериалов на основе олиготиофенсианов и силоксанов с вертикальной ориентацией тиофеновых фрагментов в слое и высокой степенью заполнения слоем подложки.

3.4.2. Самоорганизующиеся монослойные органические полевые транзисторы (СМОПТ)

На основании сформулированных в разделе 3.4.1 закономерностей в работе была впервые разработана методика изготовления самоорганизующихся монослойных органических полевых транзисторов (СМОПТ) (Рисунок 111а) с полупроводниковым слоем на основе кремнийсодержащих (в т.ч. бесхлорных) производных олиготиофенов, нанесенным на структурированный субстрат при помощи методов Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера. Суть метода заключается в перенесении кристаллического монослоя олиготиофенового производного хлорсилана или дисилоксана с поверхности воды на структурированный кремниевый субстрат методом вертикального или горизонтального погружения субстрата при постоянном поверхностном давлении, что позволяет сохранить кристаллическую структуру слоя неизменной.

В качестве структурированного субстрата был использован высоколегированный кремний n-типа (электрод затвора) с термически выращенным на его поверхности диоксидом кремния толщиной 200 нм (диэлектрик) и термически напыленными золотыми электродами (электроды стока и истока), что в результате позволило сформировать СМОПТ с нижним затвором и нижними электродами. Для формирования полупроводникового слоя на основе олиготиофенсианов была проведена оптимизация условий его изготовления с учетом наличия на субстрате выступающих над поверхностью золотых электродов (толщина

электродов составляла 50 нм, что на порядок больше толщины полупроводникового монослоя), включающая в себя подбор концентрации раствора, наносимого на поверхность воды, скорости переноса монослоя на субстрат, а также способа предварительной подготовки (гидрофобизации) субстрата. Морфология полученного монослоя квинкетиофенхлорсилана представлена на Рисунке 111б,в). Анализ большого числа микроизображений показал, что слоем покрыто около 90% поверхности субстрата, монослой имеет доменную морфологию с характерным размером домена порядка 10-15 мкм и толщиной порядка 3.5 нм, что очень близко к расчетной длине молекулы квинкетиофенхлорсилана. В составе монослоя присутствует небольшое количество участков удвоенной толщины, соответствующих бислою, процесс формирования которого детально описан в разделе 3.4.1.

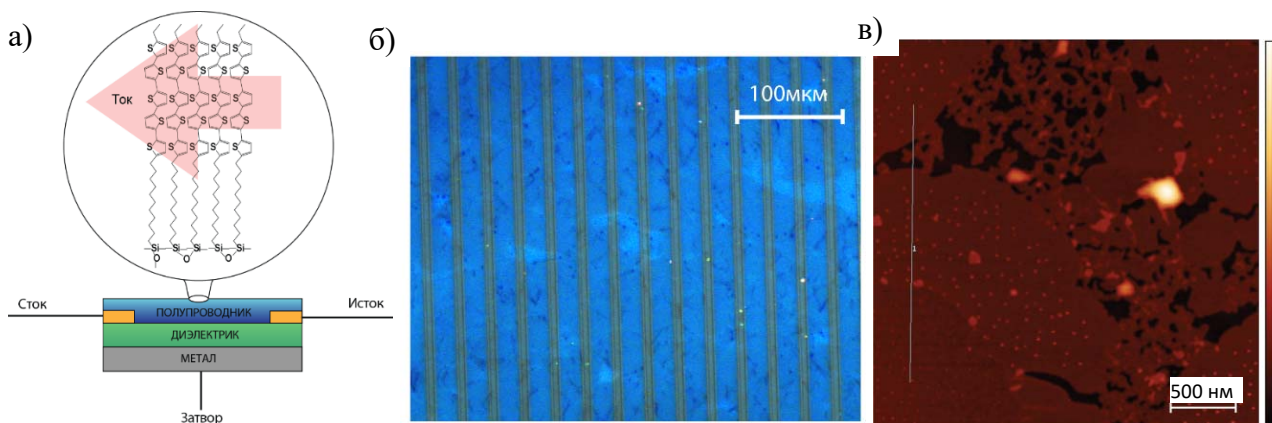


Рисунок 111 – Схематическое изображение структуры монослойного ОПТ (а), морфология полупроводникового ЛБ монослоя **Cl-Si-Und-5T-Et**, по данным поляризационно-оптической (б) и атомно-силовой (в) микроскопии.

С использованием в качестве активного слоя полученных в оптимальных условиях ЛБ пленок были изготовлены СМОПТ с нижним затвором, нижними электродами и длиной проводящего канала 40 мкм, показавшие электрические характеристики, типичные для ОПТ р-типа. На Рисунке 112 приведены выходные (а) и передаточные (б) характеристики изготовленного СМОПТ, из которых были рассчитаны подвижности носителей заряда, составившие в режиме насыщения ($\mu_{\text{нас.}}$) до $1,1 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{Вс}$, и соотношение максимального тока к току в выключенном состоянии ($I_{\text{вкл/выкл.}}$), составившее до 10^6 . Пороговое напряжение открытия СМОПТ составило порядка -3 В, варьируясь для различных транзисторов на одном субстрате в диапазоне $\pm 10 \text{ В}$. Следует отметить, что полученные электрические характеристики ЛБ СМОПТ оказались очень близки к характеристикам СМОПТ с активным полупроводниковым слоем, выращенным из раствора [275], для которого $\mu_{\text{нас.}} = 4 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{Вс}$, $I_{\text{вкл/выкл.}} = 10^6$, а пороговое напряжение близко к 0 В, что с учетом быстроты и технологичности

Ленгмюровских методов свидетельствует о высокой практической перспективности предложенного в работе подхода к изготовлению СМОПТ.

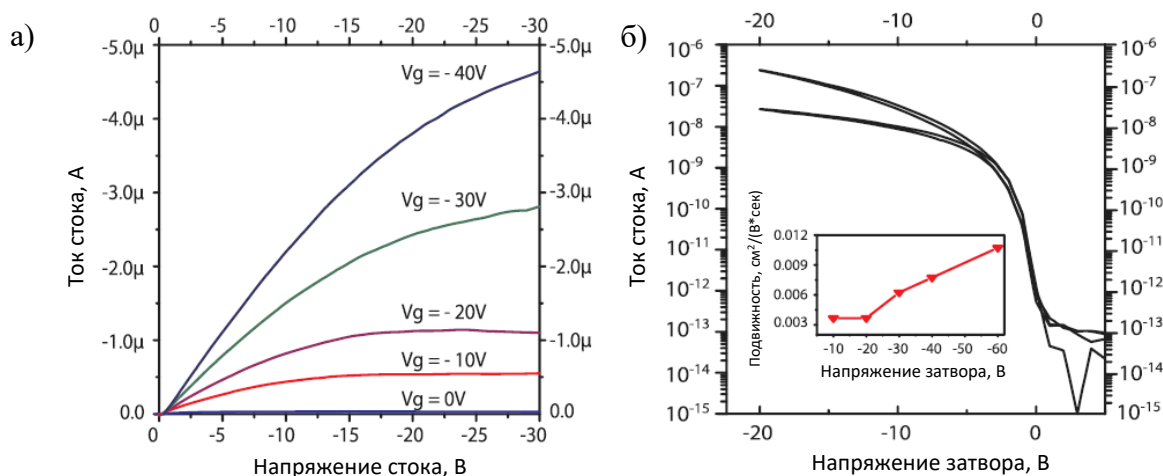


Рисунок 112 – Выходные (а) и передаточные (б) характеристики монослойного ОПТ с активным слоем на основе **Cl-Si-Und-5T-Et**, полученного методом ЛБ.

Было показано, что подвижность носителей заряда для изготовленных СМОПТ как в линейном режиме, так и в режиме насыщения практически не зависит от ширины проводящего канала, что свидетельствует о высокой степени покрытия диэлектрической подложки проводящим слоем. Что касается зависимости подвижности носителей заряда от длины проводящего канала, то для транзисторов с короткими (до 3 мкм) каналами подвижность возрастала с ростом длины канала, для транзисторов со средней длиной канала (3-15 мкм) – не зависела от длины канала, а для транзисторов с длинными каналами (более 15 мкм) – уменьшалась с ростом длины канала. Вероятное объяснение наблюдаемой зависимости заключается в том, что для транзисторов с короткими каналами фактором, ограничивающим подвижность носителей заряда, является контактное сопротивление, вклад которого, очевидно, уменьшается с ростом длины канала. Для транзисторов с длинными каналами фактором, ограничивающим подвижность, является сопротивление на доменных границах, возникающее, если длина канала больше характерного размера домена в полупроводниковом слое (10-15 мкм для квинкетиофенхлорсилана). Вклад сопротивления доменных границ возрастает с ростом длины канала. Для транзисторов со средней длиной канала вклады контактных сопротивлений и сопротивлений доменных границ уравниваются друг друга, и подвижность практически перестает зависеть от длины канала.

Высокая однородность формирующихся ЛБ монослоев обеспечивает высокую воспроизводимость электрических свойств СМОПТ на их основе, что позволило изготовить при помощи ЛБ метода функциональные электронные устройства, состоящие из нескольких

транзисторов: инвертер и осциллятор (Рисунок 113). На Рисунке 113а показана серия выходных характеристик инвертера, состоящего из двух ЛБ СМОПТ, для которого входное напряжение варьировалось в диапазоне -10...-50 В, а выходное напряжение имело типичный для инвертера вид, что, в совокупности с незначительным наблюдаемым гистерезисом кривых, свидетельствует о хороших характеристиках полученного устройства. На Рисунке 113б показана выходная кривая осциллятора, состоящего из семи инвертеров на основе ЛБ СМОПТ.

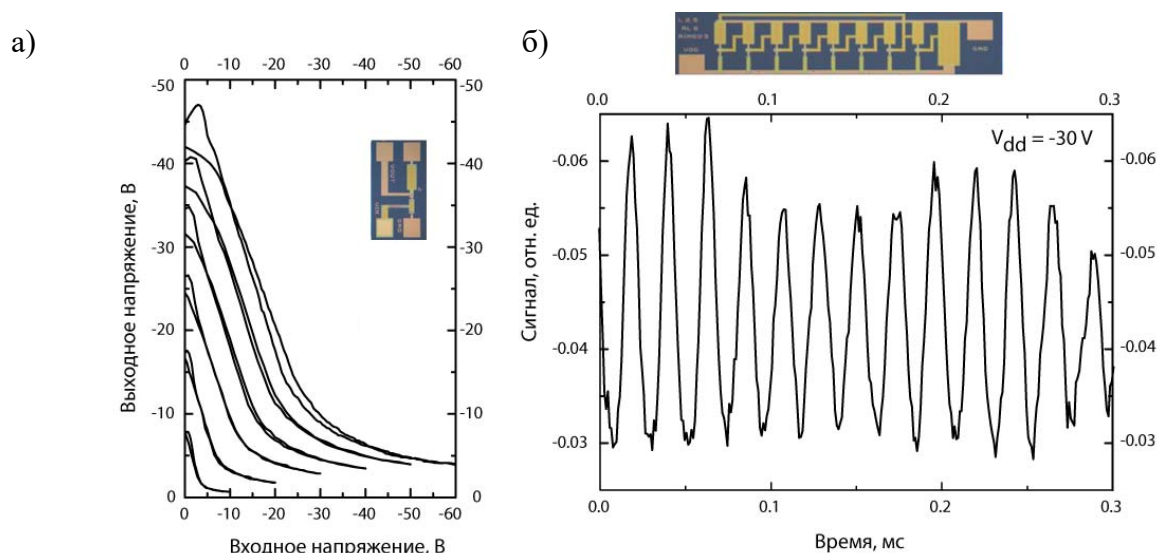


Рисунок 113 – Электрические характеристики и микрофотографии инвертера (а) и осциллятора (б) на основе ЛБ СМОПТ

Отдельно следует отметить, что для формирования полупроводящего монослоя на диэлектрическом субстрате не требуется наличие ковалентных связей между карбосилан-силоксаном и диоксидом кремния, что открывает широкие перспективы практического применения, т.к. позволяет работать с химически стабильными в обычных условиях материалами (дисилоксаны вместо хлорсиланов, требующих хранения и нанесения в условиях инертной атмосферы).

Для проверки данного утверждения были исследованы электрические свойства СМОПТ на основе ЛБ и ЛШ монослоев кватротиофенсодержащего дисилоксана *O(Si-Und-4T-Hex)₂*. На Рисунке 114 приведены передаточные характеристики ЛБ и ЛШ СМОПТ, демонстрирующие типичное для ОПТ р-типа поведение. Измеренная подвижность носителей заряда как для ЛБ, так и для ЛШ СМОПТ составила $3 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{Вс}$, соотношения токов включения-выключения – $10^3 - 10^5$, а незначительный гистерезис кривых наблюдался только в области напряжений, близких к пороговым, что свидетельствует об очень хорошей работе изготовленных устройств. Было также обнаружено, что изготовленные СМОПТ являются

очень стабильными при хранении в обычных условиях, а падение полупроводниковых характеристик через 6 месяцев после их изготовления составляет не более 4%, что входит в предел погрешности измерений (Рисунок 114а, красные кривые).

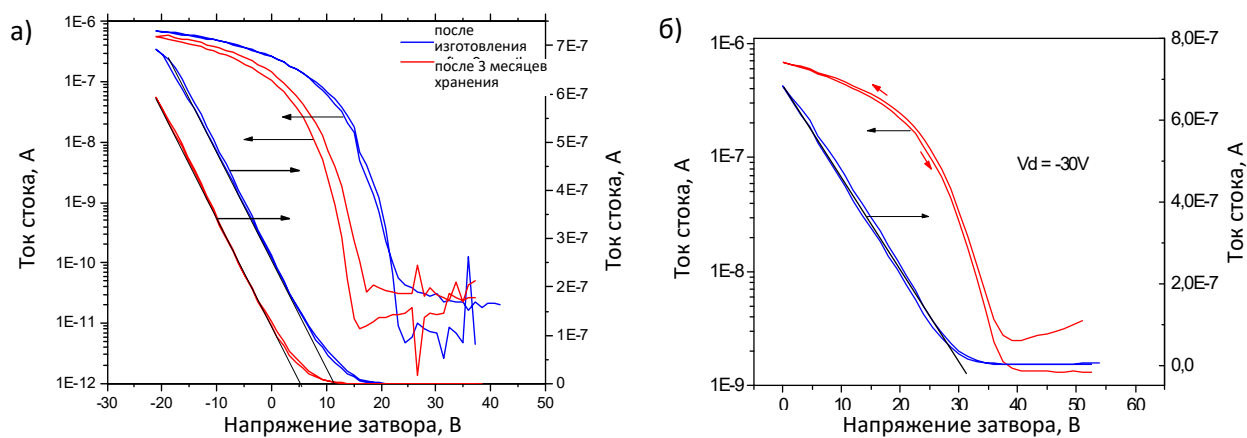


Рисунок 114 – Передаточные характеристики ЛБ (а) и ЛШ (б) СМОПТ на основе **O(Si-Und-4T-Hex)₂** непосредственно после изготовления (а, синие кривые, б) и через 3 месяца хранения в обычных условиях (а, красные кривые).

Отдельного внимания заслуживает факт, что Ленгмюровские монослои на основе сопряженных (олиготиофенфениленовых) карбосилан-силоксанов способны проявлять не только полупроводниковые, но и люминесцентные свойства. Так, монослои Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера на основе карбосилан-силоксанового димера бисфенилбитиофена с концевой триметилсильной группой **O(Si-Und-PTTP-TMS)₂** показали невысокие электрические характеристики в СМОПТ (подвижности носителей заряда $2 \cdot 10^{-5}$ см²/Вс, пороговое напряжение -25В, отношение токов во включенном и выключенном состоянии 10^3 , см. Рисунок 115а), сочетающиеся с многообещающей фотолюминесценцией, значительно более эффективной по сравнению с фотолюминесценцией поликристаллической блочной пленки указанного соединения (Рисунок 115в). Было обнаружено, что двумерное упорядочение сопряженных олиготиофенфениленовых фрагментов не препятствует высокоэффективной люминесценции, по-видимому, за счет малой выраженности явления самотушения в монослое.

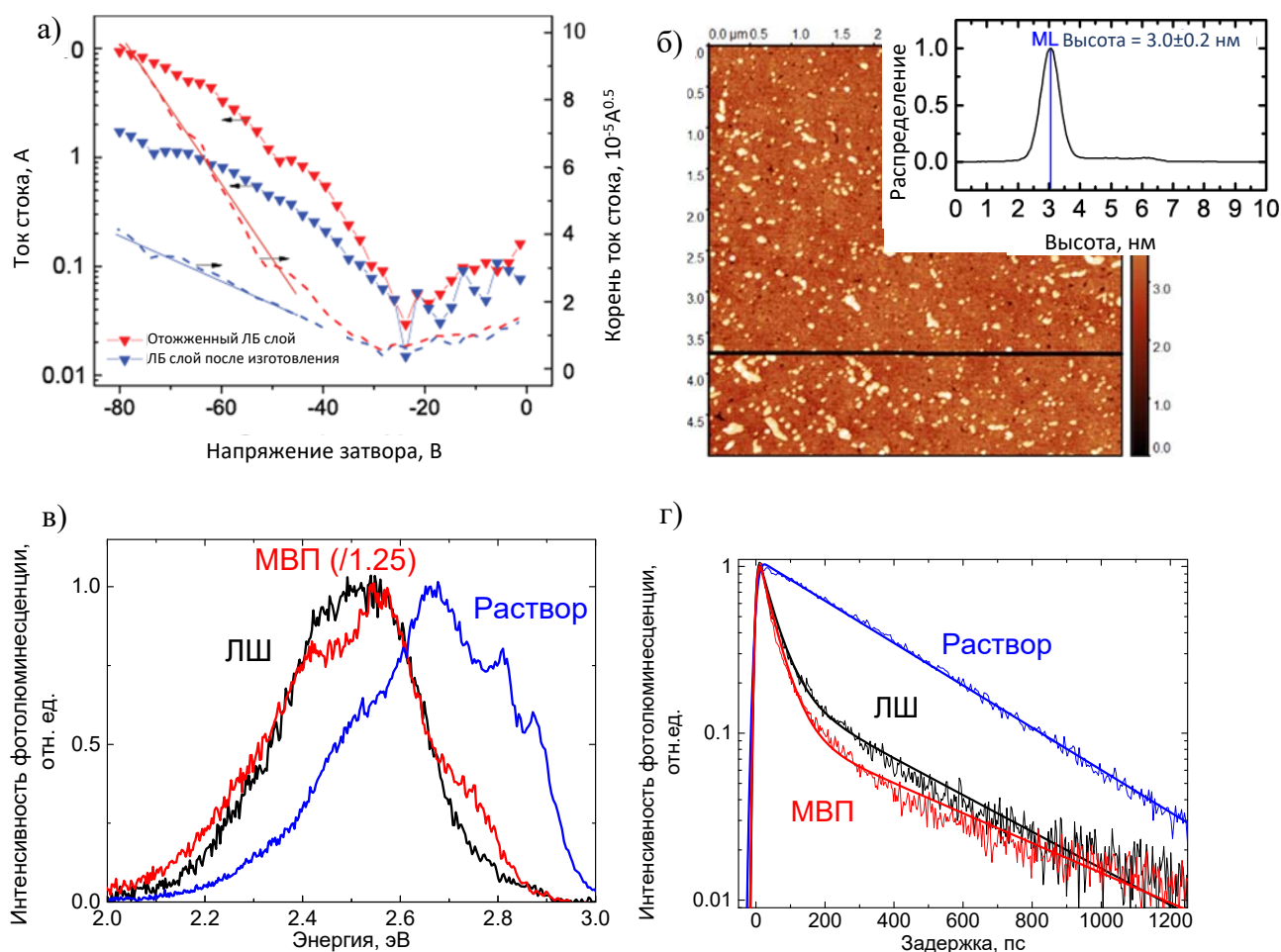


Рисунок 115 – Передаточные характеристики ЛШ СМОПТ на основе O(Si-Und-PTTP-TMS)₂ сразу после нанесения (синий график) и после отжига в парах растворителя (оранжевый график), штриховая кривая – ток утечки через затвор (а), АСМ изображение (топология) ЛШ монослоя на кремнии и распределение по высоте (б), спектры ФЛ (в) и время-разрешенная кинетика (г) ЛШ монослоя (черные графики), блочной пленки, нанесенной методом вращающейся подложки (МВП, красные графики) и разбавленного раствора (синие графики).

На рисунке 115а приведены передаточные характеристики ЛШ СМОПТ на основе O(Si-Und-PTTP-TMS)₂, перенесенного на модифицированную октилдиметилхлорсиланом подложку сразу после нанесения и после отжига в парах растворителя. Следует отметить, что ни ЛШ, ни ЛБ СМОПТ на немодифицированной подложке электрических свойств не проявляли. Видно, что сразу после нанесения слоя подвижность носителей заряда также очень незначительна ($\sim 10^{-6}$ см²/Вс), однако возрастает на порядок при отжиге в парах толуола. Исследования структуры и морфологии (Рисунок 115б) ЛБ и ЛШ слоев свидетельствуют о формировании в обоих случаях однородных монослоев с крайне незначительным включением бислоя, имеющих толщину порядка 3 нм, однако кристаллическое упорядочение

тиофенфениленовых фрагментов по данным рентгеноструктурного анализа наблюдалось только в случае ЛШ монослоя. По-видимому, это связано с влиянием объемной концевой триметилсилильной группы, препятствующей самопроизвольной кристаллизации сопряженных фрагментов на поверхности воды. Кристаллизация в таком случае происходит вынужденно, под воздействием сжимающих слоев барьеров, сформированная кристаллическая структура сохраняется при горизонтальном переносе ЛШ монослоя, но разрушается при вертикальном ЛБ переносе. Поэтому в дальнейшем изучали только ЛШ монослои.

Исследование фотолюминесцентных свойств ЛШ монослоя в сравнении с толстой пленкой, нанесенной методом вращающейся подложки, показало, что спектры фотолюминесценции (ФЛ) для обоих изученных образцов схожи (Рисунок 115в), но спектр толстой пленки несколько уширен, по-видимому, за счет гетерогенной поликристаллической упаковки молекул в объеме по сравнению с 2D упорядочением в монослое, при этом квантовый выход ФЛ ЛШ монослоя составил $7 \pm 2\%$ в сравнении с $\sim 1,5\%$, рассчитанными для толстой пленки, и $21 \pm 3\%$ для разбавленного раствора. Смещение спектра ФЛ ЛШ монослоя на ~ 0.15 эВ в красную сторону относительно спектра ФЛ разбавленного раствора свидетельствует о значительном межмолекулярном взаимодействии, наблюдаемом в ЛШ монослое, сравнимом с межмолекулярным взаимодействием, наблюдаемым в толстой пленке. Затухание ФЛ происходит биэкспоненциально с характеристическими временами 50 и 420 пс (Рисунок 115г). Первое из них связано с погашением ФЛ за счет плотной упаковки молекул в слое, второе близко к характеристическому времени затухания ФЛ в разбавленном растворе и связано с временем жизни возбужденного состояния. Интенсивность ФЛ для ЛШ монослоя и для толстой пленки оказалась практически одинаковой, хотя толщина ЛШ монослоя примерно в 50 раз меньше толщины блочной пленки, что хорошо коррелирует с большим квантовым выходом ФЛ для ЛШ монослоя.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что высокоупорядоченная 2D молекулярная упаковка более выгодна с т.з. ФЛ нежели гетерогенная поликристаллическая упаковка, реализующаяся в толстой пленке. Обнаруженные закономерности открывают путь к созданию монослойных светоизлучающих транзисторов и других оптоэлектронных устройств.

3.4.2.1. Влияние химического строения сопряженного карбосилан-силоксана и метода формирования полупроводникового слоя на электрические характеристики СМОПТ

Для определения влияния химического строения олиготиофенсодержащих карбосилан-силоксанов, а именно типа функциональной кремниевой группы, химического строения тиофенсодержащего фрагмента, длины алифатического спейсера и наличия концевых

алифатических групп, а также метода формирования полупроводникового монослоя, и числа нанесенных полупроводниковых слоев на электрические характеристики изготовленных ОПТ было проведено масштабное исследование широкого ряда олиготиофенсодержащих карбосилан-силоксанов, результаты которого суммированы в Таблице 11.

Таблица 11 - Электрические характеристики ОПТ на основе ЛБ и ЛШ моно- и полислоев.

N	Материал	Метод	Число слоев	$\mu_{\text{нас.}}, \text{см}^2/\text{Вс}$	Пороговое напряжение, В	$I_{\text{вкл.}}/I_{\text{выкл.}}$
1	Cl-Si-Und-5T-Et	ЛБ	1	1.1×10^{-2}	0	10^6
8	O(Si-Hex-4T-Hex) ₂	ЛШ	1	1.1×10^{-3}	15	10^4
2	O(Si-Und-4T-Hex) ₂	ЛБ	1	4.0×10^{-3}	20	10^5
3	O(Si-Und-4T-Hex) ₂	ЛБ	2	1.4×10^{-3}	-10	10^5
4	O(Si-Und-4T-Hex) ₂	ЛБ	3	2.2×10^{-3}	-30	10^4
5	O(Si-Und-4T-Hex) ₂	ЛБ	5	7.1×10^{-4}	-40	10^4
6	O(Si-Und-4T-Hex) ₂	ЛШ	1	3.1×10^{-3}	25	10^4
7	Cl-Si-Und-BTBT	ЛБ	1	-	-	-
8	Cl-Si-Und-BTBT-Hex	ЛБ	1	1.4×10^{-2}	-40	10^4
9	Cl-Si-Und-BTBT-Hex	ЛБ	2	6.5×10^{-4}	-40	10^4
10	Cl-Si-Und-BTBT-Hex	ЛБ	4	8.1×10^{-4}	-40	10^4
11	O(Si-Und-BTBT) ₂	ЛБ	1	4.5×10^{-6}	-30	10^2
12	O(Si-Und-BTBT-Hex) ₂	ЛБ	1	2.0×10^{-3}	-5	10^4
13	O(Si-Und-BTBT-Hex) ₂	ЛБ	2	1.0×10^{-5}	-30	10^2
14	O(Si-Und-BTBT-Hex) ₂	ЛШ	1	7.0×10^{-2}	0	10^5
15	O(Si-Hex-BTBT-Hex) ₂	ЛБ	1	8.0×10^{-4}	-3	10^5
16	O(Si-Hex-BTBT-Hex) ₂	ЛШ	1	2.0×10^{-3}	0	10^5

17	O(Si-Hept-BTBT-Hex)₂	ЛБ	1	5.0×10^{-3}	5	10^5
18	O(Si-Hept-BTBT-Hex)₂	ЛШ	1	2.0×10^{-2}	0	10^5
19	O(Si-Und-PTTP-TMS)₂	ЛБ	1	-	-	-
20	O(Si-Und-PTTP-TMS)₂	ЛШ	1	2.0×10^{-5}	-25	10^3

Анализ представленных данных позволил сделать ряд выводов. Показано, что электрические характеристики ОПТ в случае хлорсилановых и дисилоксановых производных не различаются значимо в пользу той или иной якорной группы, при этом дисилоксаны химически инертны и могут храниться и перерабатываться в обычных атмосферных условиях, что делает их гораздо более перспективными с точки зрения практического применения.

Что касается строения тиофенсодержащего фрагмента, то оно оказывает определяющее влияние как на подвижности носителей заряда, так и на пороговые напряжения, поскольку именно сопряженный фрагмент формирует токонесущий слой в СМОПТ и отвечает как за инжекцию заряда, так и за его транспорт. Наилучшие электрические характеристики были достигнуты для бензотиенобензотиофенового (**BTBT**) и квинкетиофенового (**5T**) фрагментов, что хорошо коррелирует с данными, известными из литературы для блочных пленок указанных соединений. Следует отметить, что кремнийорганические производные бензотиенобензотиофена очень хорошо растворяются в типичных органических растворителях (растворимость составляет как минимум 10 мг/мл в толуоле при комнатной температуре), что делает их перспективными для переработки при помощи растворных технологий в противовес квинкетиофеновым производным, имеющим крайне ограниченную растворимость (не более 0.3 мг/мл в толуоле при нагревании).

Сравнение СМОПТ на основе бензотиенобензотиофенов с концевыми алифатическими заместителями (**BTBT-Hex**) и без них (**BTBT**) позволило сделать вывод о том, что присутствие концевых алкильных заместителей, является необходимым условием для проявления хороших электрических характеристик СМОПТ. Так, кремнийорганические производные бензотиенобензотиофенов без концевых алифатических групп либо не показывали полупроводниковых свойств, либо демонстрировали подвижности носителей заряда порядка $10^{-6} - 10^{-7}$ см²/Вс, тогда как кремнийорганические производные бензотиенобензотиофенов с концевыми алифатическими группами воспроизводимо показывали подвижности носителей

заряда порядка $10^{-3} - 10^{-2} \text{ см}^2/\text{Вс}$. Наиболее вероятным объяснением наблюдаемого поведения является то, что концевые алифатические группы способствуют дополнительному упорядочению полупроводникового слоя. Косвенным подтверждением данного объяснения служит фазовое поведение исследованных производных бензотиенобензотиофенов, в частности, формирование жидкокристаллических фаз дисилоксаном **O(Si-Und-BTBT-Hex)₂** с гексильными группами, приводящим к более высокой температуре изотропизации по сравнению с дисилоксаном без алифатических групп. Для сравнения:

O(Si-Und-BTBT)₂: Cr 112 I

O(Si-Und-BTBT-Hex)₂: Cr 90 Sm 145 N 149 I, где

Cr - кристаллическая, Sm - смектическая, N- нематическая фазы, I – изотроп.

Что касается влияния длины алифатического спейсера, соединяющего сопряженный фрагмент с кремнийорганической якорной группой, то оно было исследовано на примере производных бензотиенобензотиофенов, с гексильным (**Hex-BTBT-Hex**), гептильным (**Hept-BTBT-Hex**) и ундецильным (**Und-BTBT-Hex**) алифатическим спейсером, а также производных кватротиофена с гексильным (**Hex-4T-Hex**) и ундецильным (**Und-4T-Hex**) алифатическим спейсером. Было обнаружено, что длина спейсера не влияет на пороговые напряжения и соотношение токов в открытом и закрытом состоянии, однако оказывает существенное влияние на подвижность носителей заряда. Исследования электрических характеристик СМОПТ, подтвердили их типичное поведение как транзисторов р-типа с достаточно высокими значениями подвижности носителей заряда, как минимум, на порядок большими в случае BTBT производных по сравнению с 4Т-производными. Рассчитанные из выходных характеристик максимальные наблюдаемые значения подвижности носителей заряда составили для **O(Si-Und-BTBT-Hex)₂** - $7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{Вс}$, а для **O(Si-Hex-4T-Hex)₂** - $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{Вс}$. Кроме того, для BTBT-производных пороговые напряжения были близки к 0, тогда как пороговые напряжения для олиготиофенов лежали в интервале от +15 до +25В. Было показано, что как максимальные, так и средние значения подвижностей носителей зарядов увеличиваются с увеличением длины алифатического спейсера (Рисунок 116), что можно объяснить увеличением независимости сопряженного фрагмента, способствующего его кристаллизации в монослое.

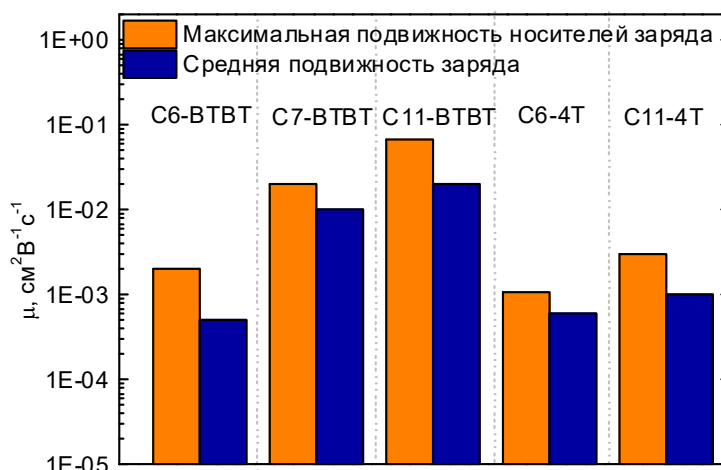


Рисунок 116 – Значения подвижностей носителей зарядов (максимальные и средние) в ЛШ СМОПТ на основе различных тиофенсодержащих карбосилан-силоксанов.

Для определения влияния метода формирования полупроводникового монослоя на его электрические характеристики было проведено сравнение СМОПТ с активным слоем, полученным при помощи методов ЛБ и ЛШ. Для ЛШ СМОПТ измеренные подвижности носителей заряда оказались в 2-10 раз выше, чем для ЛБ СМОПТ аналогичного строения, а соотношение токов включения/выключения, наоборот, было в среднем ниже на 1-2 порядка, при этом токи в открытом состоянии сохранялись на одном уровне, а ток в закрытом состоянии для ЛШ устройств был на 1-2 порядка выше, по-видимому, за счет появления дополнительных примесных уровней на месте «складок» кристаллических доменов, характерных для ЛШ монослоев (см. Рисунок 109), как это было описано Горовицем с соавт. [314]. Пороговые напряжения открытия оказались смещены в сторону положительных значений для ЛШ-устройств по сравнению с ЛБ-устройствами. Наиболее вероятное объяснение наблюдаемых закономерностей заключается в том, что при горизонтальном (ЛШ) переносе полупроводникового слоя с поверхности воды на субстрат не изменяется геометрия слоя, и не нарушается кристаллическая структура, сформированная на поверхности воды, тогда как при вертикальном (ЛБ) переносе при изменении геометрии слоя происходит формирование креков, на подложке остаются незаполненные области и т.д., что влияет как на подвижность носителей заряда, так и на пороговое напряжение открытия.

Еще одна наблюдаемая общая тенденция заключается в том, что значения подвижности носителей заряда, а также пороговые напряжения уменьшаются с ростом числа полупроводниковых слоев, и наилучшие характеристики проявляют монослойные устройства. Данный факт противоречит ранее опубликованным данным для транзисторов с проводимостью n-типа [315], где монослойные устройства в обычных условиях

демонстрировали пренебрежимо малые значения подвижностей, которые увеличивались с ростом числа нанесенных слоев, а насыщение подвижности достигалось для 7-слойных структур. Возможное объяснение заключается в том, что для ОПТ с проводимостью n-типа сорбированные на полупроводниковый слой молекулы воды и кислорода играют роль «электронных ловушек», ухудшающих электрические характеристики устройства, поэтому для успешных измерений таких ОПТ требуется инертная атмосфера, не содержащая воды и кислорода. При измерении ОПТ в нормальных (обычных) условиях дополнительные (верхние) слои полупроводника не проводят ток, а только играют роль ламинирующих слоев, т.е. фактически диффузионного барьера, препятствующего попаданию воды и кислорода на нижний полупроводящий слой, в котором преимущественно течет ток. В случае же транзисторов p-типа, исследованных в данной работе, наличие «электронных ловушек» роли не играет и на проводимости не сказывается, поскольку носителями зарядов являются дырки. В то же время дополнительные слои привносят в систему новые доменные границы, на которых происходит рассеяние носителей заряда.

Дополнительными факторами, влияющими на электрические характеристики получаемых СМОПТ, являются предварительная обработка подложки гидрофобизирующим агентом (октилдиметилхлорсиланом, ОДХС), а также отжиг сформированных полупроводниковых слоев термически или в парах растворителя. Было обнаружено, что гидрофобизация подложки предварительно выращенным на них слоем октилдиметилхлорсилана приводит к росту подвижности носителей заряда примерно на порядок в случае ЛШ СМОПТ. Указанный метод неприменим в случае ЛБ СМОПТ, поскольку ЛБ перенос монослоя на гидрофобную подложку сильно затруднен и степень заполнения подложки при таком переносе не превышает 50%. Что касается отжига полученных пленок, то обнаружено, что отжиг в парах растворителя приводил к увеличению подвижностей носителей заряда, тогда как термический отжиг – к их падению. Наиболее вероятное объяснение связано с тем, что отжиг в парах растворителя позволяет «залечивать» дефекты монослоя возникшие при его формировании на поверхности воды или в процессе переноса на подложку, улучшая таким образом электрические характеристики СМОПТ, тогда как термический отжиг приводит к переходу молекул из кристаллического в мезоморфное состояние и вызывает деветтинг (собираение слоя в каплю) пленки, приводя к потере электрических свойств.

Итак, впервые был разработан универсальный подход к получению СМОПТ с полупроводящим слоем на основе карбосилан-силоксановых производных сопряженных тиофенсодержащих олигомеров методами ЛБ и ЛШ, обладающий такими преимуществами

как высокая скорость (для получения СМОПТ требуется несколько минут, а не десятки часов, как в случае самосборки), экологичность (пленки получают переносом с поверхности воды), технологичность (методы ЛБ и ЛШ применимы в промышленном масштабе, в т.ч. в виде высокопроизводительных рулонных технологий печати, осуществимы в обычных атмосферных условиях), высокая воспроизводимость, а также стабильность изготовленных СМОПТ в условиях нормальной атмосферы в течение минимум нескольких месяцев без ухудшения электрических характеристик, что делает их перспективными в качестве основы для химических сенсоров.

3.4.2.2. Самоорганизующиеся монослойные органические полевые транзисторы Ленгмюра-Шеффера как перспективные устройства для детектирования токсичных газов

Одним из перспективных приложений самособирающихся полупроводниковых карбосилан-силоксановых монослоев являются газовые сенсоры. В то время как газовые сенсоры на основе ОПТ известны давно [316, 317, 318], сокращение толщины слоя органического полупроводника до 3-5 нм позволяет снизить как порог детектирования сенсора (минимальную определяемую концентрацию вещества), так и время его отклика. В рамках диссертационной работы ЛШ СМОПТ на основе олиготиофенсодержащих карбосилан-силоксанов были использованы в качестве сенсорных элементов, позволяющих определять присутствие в атмосферном воздухе следовых количеств токсичных газов, в частности, аммиака и сероводорода. В качестве полупроводниковых материалов были использованы силоксановые димеры ВТВТ с различной длиной алифатического спейсера, продемонстрировавшие наилучшие электрические свойства в ЛШ СМОПТ (см. Таблицу 11). Изготовленные ЛШ СМОПТ отличались высокой воспроизводимостью электрических характеристик (Рисунок 117а), и сохраняли свои свойства в течение, как минимум, полугода при хранении в обычных условиях, что является немаловажным условием для возможности их практического применения в качестве газовых сенсоров.

ЛШ СМОПТ на основе монослоев силоксанового димера ВТВТ - $\text{O}(\text{Si-Und-BTBT-Hex})_2$ показали возможность детектирования малых концентраций аммиака в сухом воздухе. Для демонстрации отклика устройства на токсичный газ (аммиак) была исследована зависимость тока ЛШ СМОПТ в открытом состоянии от времени при непрерывной работе транзистора в сухом воздухе, а также при добавлении в испытательную камеру с транзистором следовых количеств аммиака в диапазоне концентраций 400 ppb – 1 ppm. Было установлено, что при подаче на электроды СМОПТ постоянного напряжения ток стока падает со временем

ввиду т.н. эффекта bias-stress [319]. Однако при добавлении в камеру аммиака скорость падения тока существенно увеличивалась, что свидетельствовало о возможности применения таких СМОПТ в сенсорных приложениях (Рисунок 117б). Изготовленный сенсор оказался пригоден для многоразового использования, так как его электрические характеристики возвращались к своим первоначальным значениям в течение не более чем 60 минут после замены воздуха, содержащего аммиак, на чистый воздух (Рисунок 118).

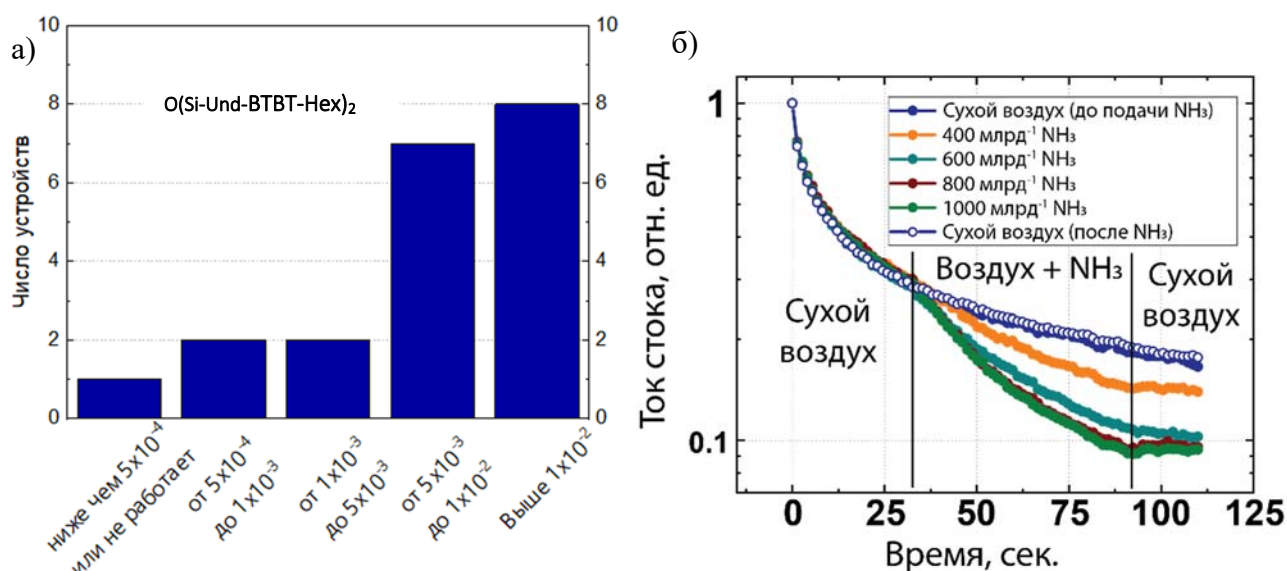


Рисунок 117 – Распределение подвижностей носителей зарядов в ЛШ СМОПТ на основе $O(\text{Si-Und-BTBT-Hex})_2$ (а); зависимость тока ЛШ СМОПТ от времени при постоянных величинах напряжений на электродах в сухом воздухе и при добавлении в камеру следовых количеств аммиака (б).

Из литературы известно, что параметры органического транзистора, а именно, пороговое напряжение [167], подвижность носителей заряда [320], ток стока в открытом и закрытом состоянии [321, 322], а также предпороговый наклон [323] могут меняться с течением времени при взаимодействии транзистора с определяемым газом. Поскольку указанные параметры устройства могут меняться независимо друг от друга, то одновременное измерение всех параметров ОПТ может позволить создать алгоритм селективного определения концентрации целевых газов при помощи одного устройства.

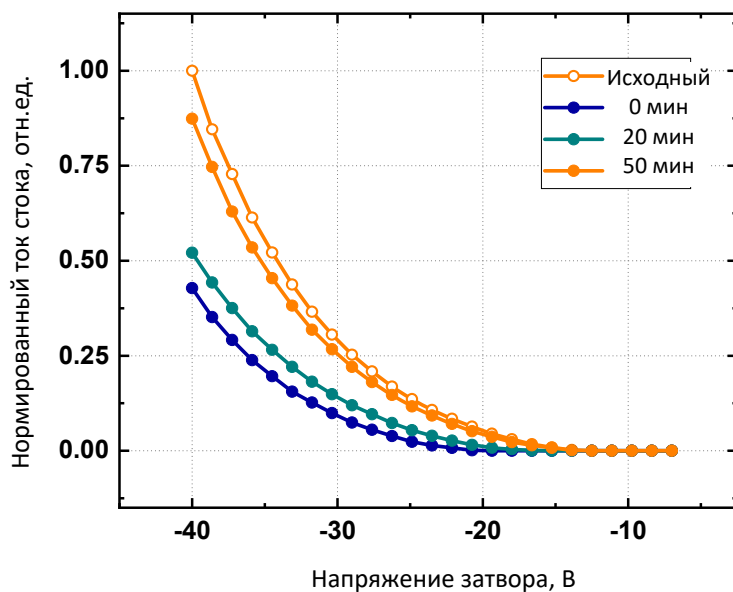


Рисунок 114 – Восстановление ЛШ СМОПТ в сухом воздухе после измерения аммиака в концентрации 5 ppm: сдвиг передаточных кривых к первоначальной, измеренной до добавления в систему аммиака.

Исследования показали, что подвижность носителей заряда и пороговое напряжение в ЛШ СМОПТ на основе **O(Si-Und-BTBT-Hex)₂**, являются теми параметрами, изменение которых существенно зависит от состава воздушной атмосферы и присутствия в ней малых концентраций тех или иных газов. В качестве примера на рисунке 119 приведены зависимости подвижности носителей заряда от времени в сухом воздухе, содержащем 100 ppb таких газов, как аммиак, сероводород и оксид азота.

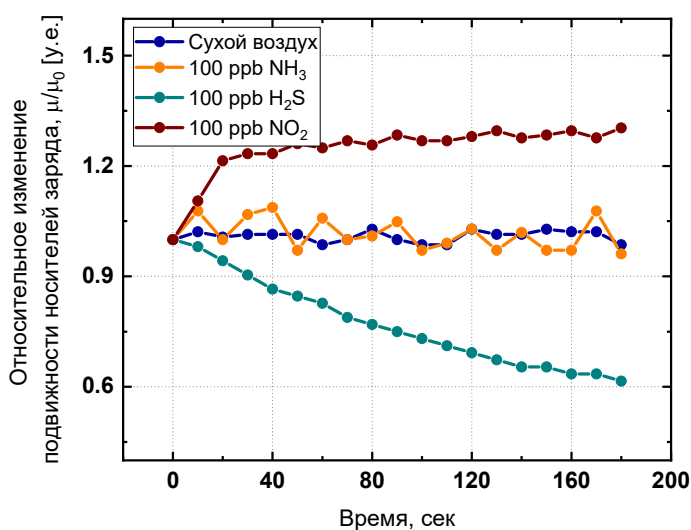


Рисунок 119 - Изменение подвижности носителей заряда от времени в атмосфере, содержащей 100 ppb аммиака, сероводорода или диоксида азота. В качестве контрольного измерения приведено измерение в воздушной атмосфере, не содержащей целевых газов.

Следует отметить, что остальные параметры транзистора, а именно ток стока в закрытом состоянии и предпороговый наклон не изменяются при взаимодействии целевых газов с ЛШ СМОПТ. На рисунке 120 приведены изменения порогового напряжения и подвижности носителей заряда ЛШ СМОПТ от времени при добавлении в испытательную камеру аммиака и сероводорода.

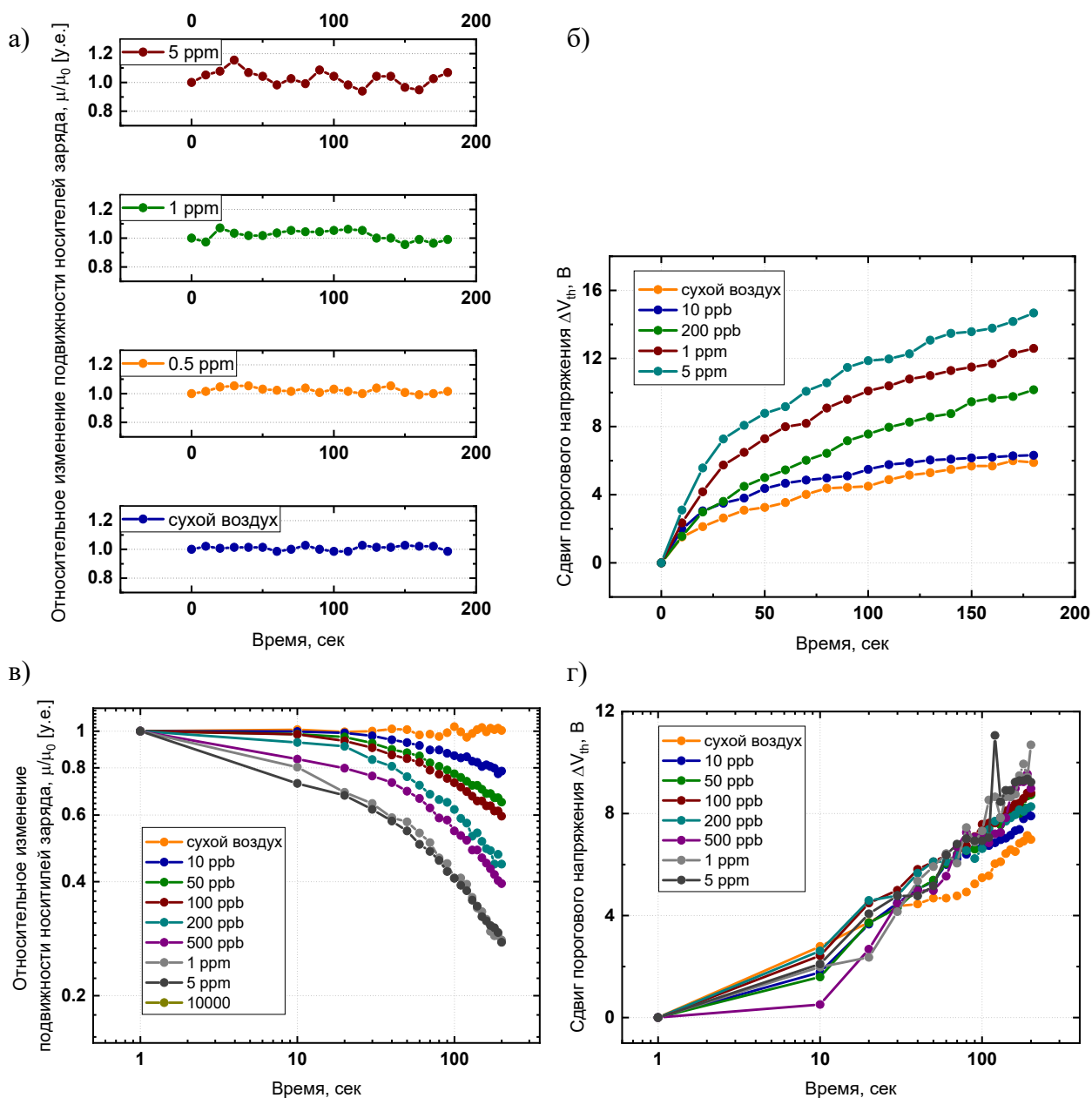


Рисунок 120 - Зависимости подвижности носителей заряда (а, в) и сдвига порогового напряжения (б, г) от времени при измерении в воздушной атмосфере, содержащей малые концентрации аммиака (а,б), сероводорода (в,г).

Было обнаружено, что ключевым параметром, который можно использовать для обеспечения селективности сенсора, является подвижность носителей заряда, которая не

меняется при измерениях в атмосфере, содержащей следовые количества аммиака (Рисунок 120а), однако уменьшается в атмосфере, содержащей следовые количества сероводорода (Рисунок 120в), причем уменьшение пропорционально концентрации H_2S . В случае же аммиака пропорционально концентрации газа смещается пороговое напряжение (Рисунок 120в). Таким образом, для каждого целевого газа удалось подобрать параметр, изменяющийся пропорционально изменению его концентрации: для аммиака это сдвиг порогового напряжения, для сероводорода - подвижность носителей заряда. Указанный параметр позволяет устанавливать не только наличие целевого газа в воздушной атмосфере, но и определять его концентрацию, исходя из концентрационной зависимости, как это показано на рисунке 121.

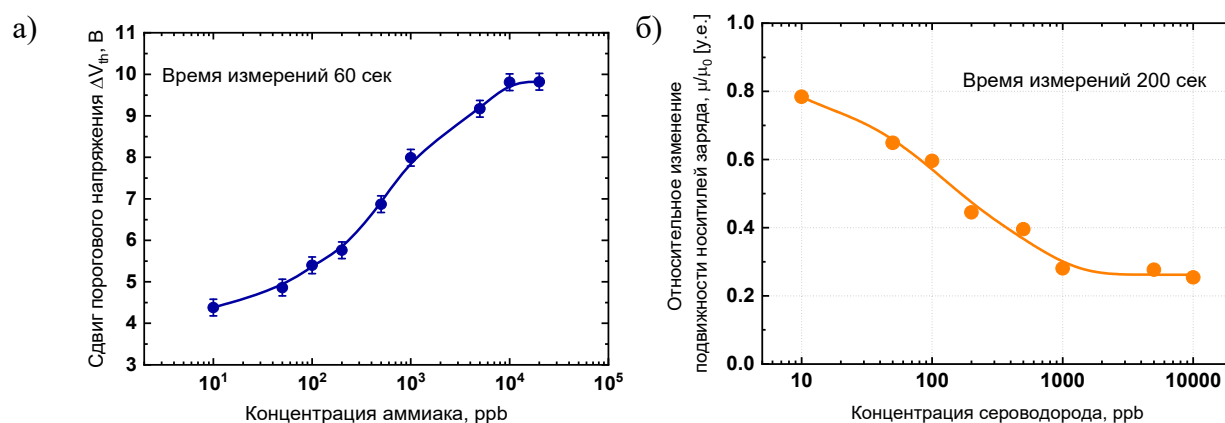


Рисунок 121 - Зависимость сдвига порогового напряжения от концентрации аммиака (а) и относительное изменение подвижности носителей заряда от концентрации сероводорода (б) после 60 и 200 секунд измерений в аммиаке и сероводороде, соответственно.

Наблюдаемые различия в динамике ключевых параметров ЛШ СМОПТ четко указывают на различие в механизмах, ответственных за обнаружение аммиака и сероводорода. Подвижность носителей заряда остается постоянной в присутствии аммиака, в то время как пороговое напряжение смещается. Это позволяет предположить, что при взаимодействии с аммиаком сенсорные свойства ЛШ СМОПТ обусловлены захватом носителей заряда ловушками, возникающими при появлении напряжения на затворе. Захват носителя заряда возможен только при приложенном на затвор напряжении, в то время как при заземлении электродов стока и затвора, наблюдается восстановление электрических свойств ЛШ СМОПТ. Наиболее вероятным объяснением этого факта является то, что взаимодействия между полупроводниковым монослоем и аммиаком представляют собой электростатические заряд-дипольные взаимодействия, где зарядами являются дырки в полупроводниковом монослое, а

диполями - молекулы полярного аммиака (Рисунок 122а). Другими словами, при приложенном на затвор напряжении, молекулы аммиака адсорбируются на поверхности органического полупроводника и становятся ловушками для инжектированных в полупроводниковый слой дырок. Локализованные дырки не оказывают влияния на ток стока, однако экранируют затвор, смещая пороговое напряжение. Когда напряжение на затворе отсутствует, эти ловушки исчезают за счет термической релаксации и десорбции молекул аммиака. В результате такие ЛШ СМОПТ способны реагировать на воздействие аммиака даже в очень низких концентрациях, лежащих в ppb-диапазоне.

Детектирование сероводорода при помощи ЛШ СМОПТ, наоборот, сопровождается уменьшением подвижности носителей заряда, в то время как сдвиг порогового напряжения слабо зависит от концентрации H_2S . Механизм обнаружения сероводорода остается неясным и требует дополнительного анализа. На основании экспериментальных данных можно предположить влияние сопротивления доменных границ полупроводникового монослоя в качестве основного механизма обнаружения H_2S с помощью ЛШ СМОПТ. Известно, что в поликристаллических сенсорных материалах электрическая проводимость обеспечивается за счет прохождения заряда через междоменные границы и, следовательно, зависит от величины барьера Шоттки на соседних доменах. [324] При этом высота барьера определяется процессом сорбции молекул сероводорода на границах доменов в полупроводниковом монослое во время работы ЛШ СМОПТ. В качестве примера, газы-восстановители приводят к увеличению проводимости для полупроводниковых материалов p-типа, тогда как эффект газ-окислителей противоположен. В случае сероводорода адсорбированные молекулы газа действуют как доноры электронов, создавая поверхностные потенциальные барьеры на границах доменов и уменьшая как проводимость ЛШ слоя, так и подвижность носителей заряда, что и наблюдалось в проведенных экспериментах (Рисунок 122б).

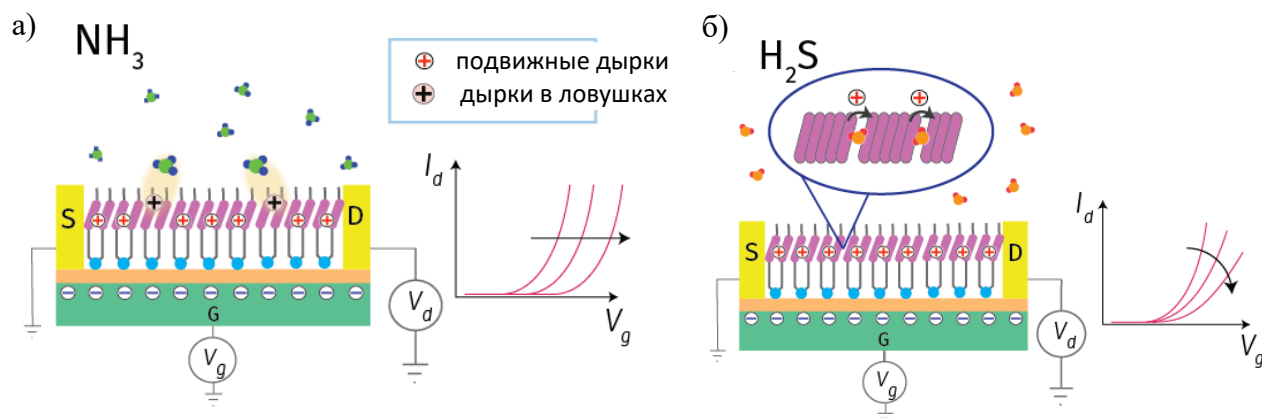


Рисунок 122 - Предлагаемые механизмы обнаружения аммиака (а) и сероводорода (б) с помощью ЛШ СМОПТ.

Крайне важными вопросами, возникающими при практическом применении химических сенсоров на основе ОПТ, являются проблема смещения базовой линии, возможность восстановления сенсора к первоначальным характеристикам при комнатной температуре, а также возможность его многократного использования. В разработанном нами подходе смещение порогового напряжения и падение подвижности носителей заряда, используемые для оценки показаний сенсора на основе ЛШ СМОПТ являются высоко воспроизводимыми, и в проведенных экспериментах не было обнаружено значимых отклонений этих параметров. Кроме того, несмотря на то что ключевые параметры СМОПТ ухудшаются как во время измерений, так и при воздействии определяемого газа, они полностью восстанавливаются до начальных значений при нормальных условиях без приложенного на затвор напряжения в течение 40-120 минут. Это означает, что как аммиак, так и сероводород десорбируются из полупроводникового слоя, а разработанные ЛШ СМОПТ сенсоры полностью пригодны для повторного использования и могут применены в приложениях для анализа состава атмосферы в режиме реального времени (Рисунок 123).

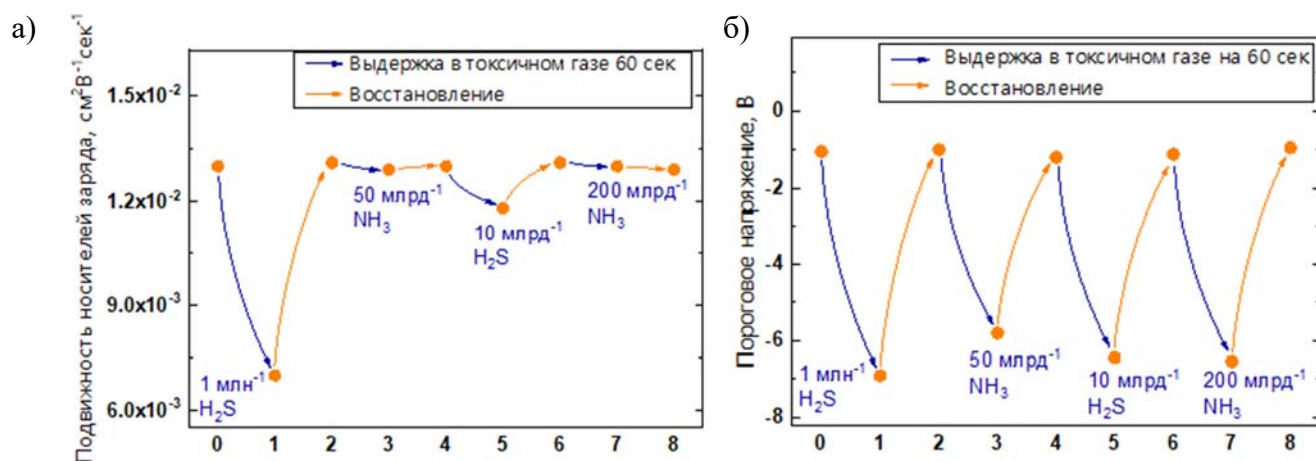


Рисунок 123 - Изменение подвижности носителей заряда (а) и порогового напряжения (б) одного и того же ЛШ СМОПТ сенсора после последовательного воздействия 1 ч / млн H_2S , 50 ч / млрд NH_3 , 10 ч / млрд H_2S и 200 ч / млрд NH_3 , демонстрирующие возможность многократного использования устройства.

Таким образом, в результате проделанной работы было показано, что мгновенный отклик ЛШ СМОПТ в присутствии целевого газа можно разделить на изменения двух параметров такого СМОПТ, а именно, подвижности носителей заряда и порогового напряжения, происходящих в результате различных механизмов взаимодействия полупроводникового монослоя с различными определяемыми газами. Реакция на аммиак происходит по механизму захвата заряда ловушками на затворе, а чувствительность к

сероводороду основана на изменении сопротивления доменных границ в ЛШ монослое. Полученные данные позволяют говорить о новом подходе к детектированию опасных газов, основанному на мультипараметрическом методе анализа отклика ЛШ СМОПТ, позволяющем различать, как минимум, два химически различных газа (H_2S и NH_3) с помощью одного сенсорного устройства. Предварительные испытания чувствительности ЛШ СМОПТ к оксиду азота и этилмеркаптану также показали различное поведение параметров транзистора в присутствии этих газов в концентрациях ниже 1 ppm. Ожидается, что предложенный подход может быть далее распространен на другие типы газов, что позволит разработать комплексную систему анализа воздуха, основанную на одном датчике. Полученные результаты открывают путь для основанной на СМОПТ технологии создания электронного носа, способного работать в реальном времени.

3.4.3. Модификация поверхности полимеров самособирающимися реакционноспособными слоями карбосилан-силоксанов для создания гибких электронных устройств

Печать металлических наночернил на полимерных подложках является одной из актуальных проблем органической электроники в силу потребности в создании гибких и/или растяжимых электронных устройств. Гидрофобная и инертная поверхность большинства широко используемых в органической электронике полимеров, таких как полиэтиленнафталат (ПЭН) или полидиметилсилоксан (ПДМС), препятствует нанесению (печати) на них электропроводящих структур, в частности, металлических проводящих дорожек и электродов, а также не обеспечивает достаточной адгезии между проводящим слоем и полимерной подложкой.

В данной работе предложен подход к модификации поверхности полимеров путем формирования на них самособирающихся слоев функциональных (меркапто- и амино-) алкоксисиланов и олигоалкоксисилоксанов, позволяющий улучшить печатаемость металлических наночернил на полимерных подложках и повысить адгезию между проводящим слоем и гибким полимерным субстратом без потери проводимости. Разработанный подход состоит из четырех основных стадий: 1) обработка полимерной подложки в плазме; 2) модификация обработанной подложки функциональными амино- или меркапто-алкоксисиланами или олигоалкоксисилоксанами; 3) печать проводящих чернил; 4) спекание напечатанных структур (Рисунок 124).

В качестве полимерных подложек использовали полиэтиленнафталат (ПЭН) и полидиметилсилоксан (ПДМС), как наиболее распространенные субстраты для органической

электроники, а в качестве модифицирующих агентов для проверки гипотезы – коммерчески доступные реагенты 3-аминопропилтриметоксисилан (АПТС) и 3-меркаптопропилтриметоксисилан (МПТС).

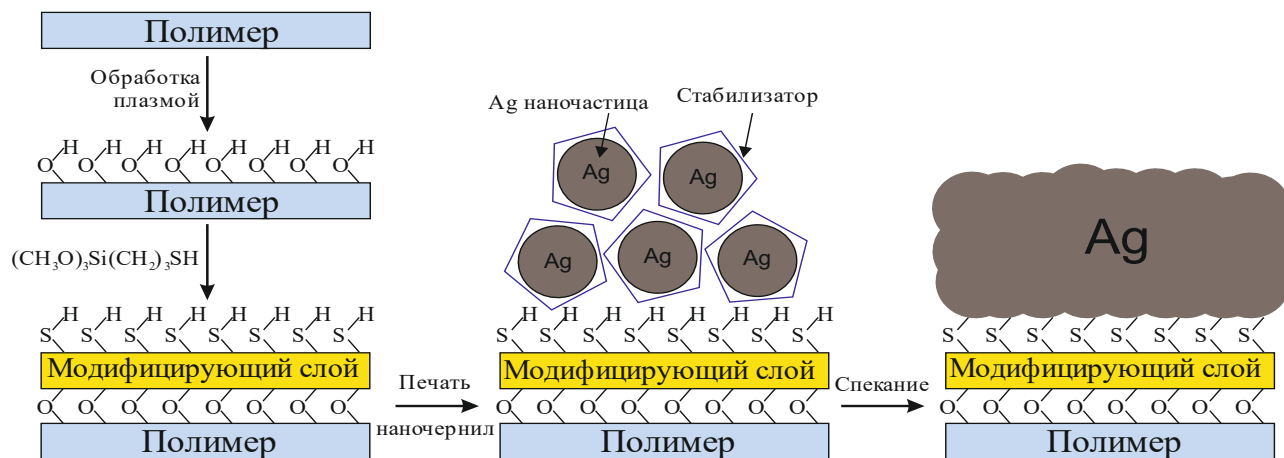


Рисунок 124 – Схема модификации поверхности полимера самоорганизующимся слоем 3-меркаптопропил-3-метоксисилана с последующей печатью проводящих серебряных наночернил.

На первой стадии модификации полимерную подложку обрабатывали в кислородной плазме при специально подобранных для каждого типа полимера условиях с целью создания на поверхности полимера гидроксильных групп. После этого проводили процесс модификации подложки путем нанесения функциональных амино- или меркапто-алкоксисиланов из газовой фазы при нормальных условиях. Следует отметить, что в процессе адсорбции из газовой фазы функциональные алкоксисиланы реагируют одновременно с гидроксильными группами на поверхности полимера и между собой, формируя трехмерные самособирающиеся полислои (Рисунок 125).

Кроме того, при использовании МПТС в качестве модифицирующего агента происходит частичное окисление меркапто-групп кислородом воздуха, приводящее к образованию дисульфидов, т.е. к частичной сшивке SH-групп и формированию более плотного модифицирующего полислоя. Сформированные полислои содержат меркапто- и амино-группы на поверхности, которые способны ковалентно или координационно связываться с напечатанными поверх модифицирующего слоя серебряными чернилами, обеспечивая адгезию проводящего слоя к полимерному субстрату.

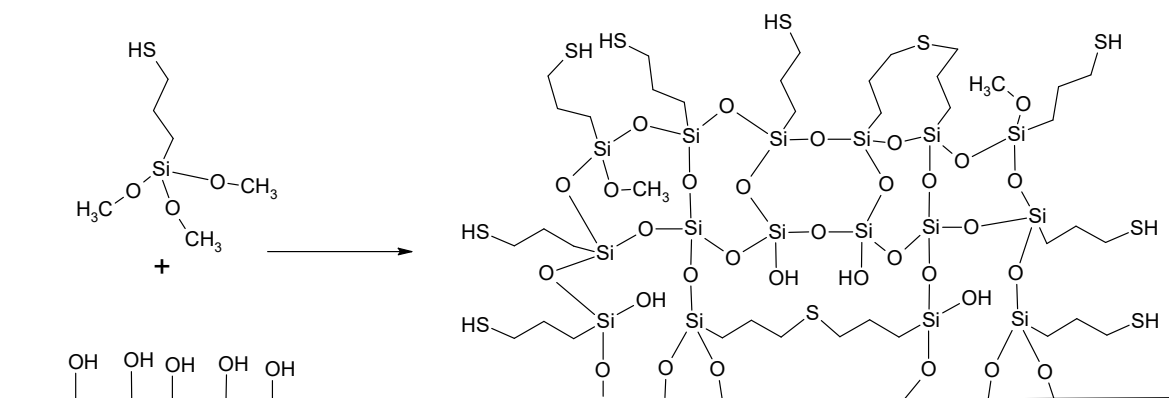


Рисунок 125 – Схема формирования самособирающегося слоя 3-меркаптопропил-триметоксисилана на поверхности полимера, обработанной в кислородной плазме.

Для проверки гипотезы о том, что монослой аналогичного строения может выступать промоутером адгезии, был синтезирован (3-меркаптопропил)диметил(метокси)силан, который может быть использован при модификации подложки в вышеописанных условиях из газовой фазы с формированием исключительно монослоя на поверхности полимера (Рисунок 126).

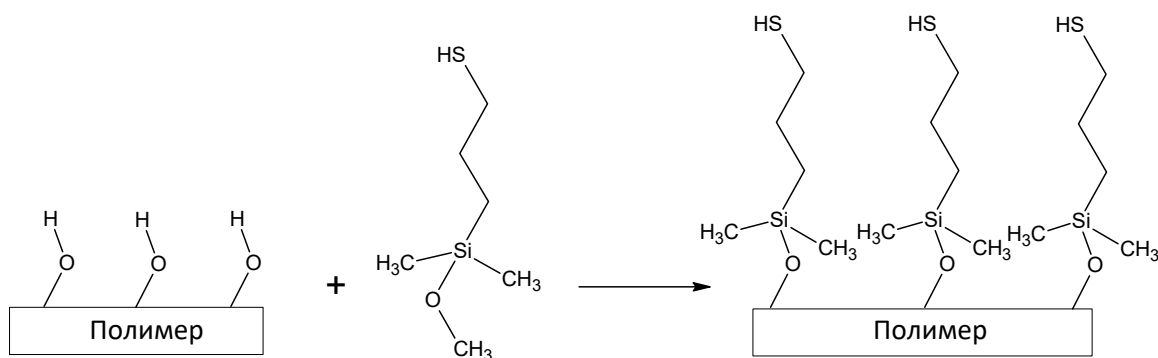


Рисунок 126 – Схема формирования самособирающегося монослоя (3-меркаптопропил)диметил(метокси)силана на поверхности полимера.

Следует отметить, что силанизация поверхности ПДМС различными алкоксисиланами довольно широко применяется для различных биологических приложений, в частности, для микрожидкостных исследований [325] или для повышения адгезии клеток [326]. Однако во всех описанных случаях модификацию проводят из раствора модифицирующего агента в органическом растворителе, что обязательно приводит к набуханию ПДМС, которое не принципиально для биологических приложений, но является критичным для микроэлектронных устройств. В нашей работе для предотвращения набухания полимерной

подложки была выбрана модификация из газовой фазы, при этом время модификации варьировалось от 2 до 72 часов.

Сформированные на полимерных подложках модифицирующие слои были детально охарактеризованы методами измерения краевого угла, атомно-силовой микроскопии и рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии высокого разрешения. В таблице 12 приведены данные об изменении краевых углов исходных и модифицированных подложек, из которых видно, что первоначально подложки имеют различную степень смачиваемости: ПДМС является сильно гидрофобным материалом (краевой угол составляет 118°), тогда как ПЭН является относительно гидрофильным (краевой угол составляет 54°). После обработки в плазме обе подложки становятся супергидрофильными: измеренные краевые углы близки к 0° , а после модификации алкоксисиланами краевые углы вновь возрастают, их значения зависят от времени модификации, а полученные после модификации результаты лежат в интервале между исходными значениями краевых углов для ПЭН и ПДМС ($79-99^\circ$).

Таблица 12 - Краевые углы исходных и модифицированных полимерных подложек.

Подложка Метод модификации	PDMS		PEN	
	Время модификации, ч	Краевой угол, град.	Время модификации, ч	Краевой угол, град.
Исходный	-	118 ± 5	-	54 ± 3
Обработ. в плазме	-	0	-	0
АПТС (-NH ₂)	2	116 ± 3	2	63 ± 3
	15	110 ± 3	15	63 ± 3
	72	110 ± 3	72	63 ± 3
МПТС (-SH)	2	107 ± 3	2	66 ± 3
	15	104 ± 3	15	69 ± 3
	72	99 ± 3	72	79 ± 3
Монослой	72	110 ± 3	72	63 ± 3

Данные атомно-силовой микроскопии свидетельствуют о том, что во всех случаях модификация подложек проходит успешно: изменяется морфология поверхности, толщина сформированного слоя составляет как минимум 8-10 нм, шероховатость его крайне незначительна и не превышает 1-2 нм. Исключением является монослой, который не удалось обнаружить методом АСМ из-за его малой толщины (~ 0.5 нм). В случае ПДМС было обнаружено, что модификация поверхности полимера приводит к значительному сглаживанию шероховатостей, присущих немодифицированным подложкам (Рисунок 127). Перепады высот на исходном ПДМС составляют до 1 мкм, тогда как на модифицированном

ПДМС не превышают 100 нм, а в среднем составляют 20-50 нм. Наблюдаемый побочный эффект модификации должен оказывать положительное влияние как на печатаемость, так и на величину адгезии проводящих чернил к полимеру.

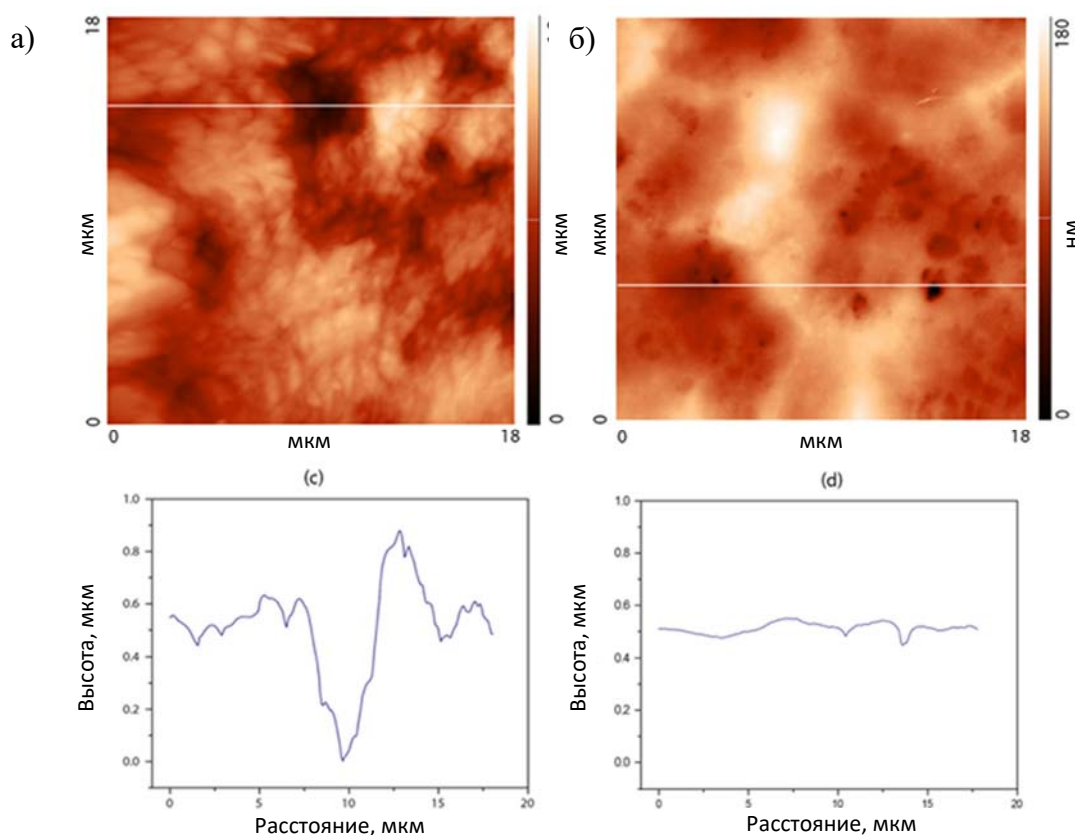


Рисунок 127 – АСМ-микроизображения (топология и профиль) ПДМС подложки: исходной (а) и обработанной МПТС (б).

Для доказательства формирования на подложках модифицирующих слоев с подложек были сняты рентгеновские фотоэмиссионные спектры высокого разрешения до и после процесса модификации (Рисунок 128). Из представленных данных видно, что на РФЭС спектрах исходных подложек отсутствуют сигналы, соответствующие атомам серы или азота, тогда как на РФЭС спектрах модифицированных подложек отчетливо видны пики N 1s (в случае модификации АПТС) и S 2p (в случае модификации МПТС). Пик N 1s (Рисунок 128а) представляет собой двухкомпонентный пик с максимумом интенсивности при 400 эВ, относящимся к ковалентной связи C-N и небольшим плечом при 401.7 эВ, относящимся к иону C-N⁺. S 2p пик расщеплен на два пика, наглядно демонстрируя, что атомы серы в модифицирующем слое находятся в разных химических состояниях. Основной пик при 163.6 эВ соответствует ковалентной связи C-SH, и дополнительный, слабо выраженный пик при 168.1 эВ соответствует C-S-S связи, что подтверждает образование дисульфидных мостиков при окислении меркапто-группы кислородом воздуха. Совокупность полученных данных

позволяет сделать вывод об успешной модификации полимерных подложек функциональными алкоксисиланами.

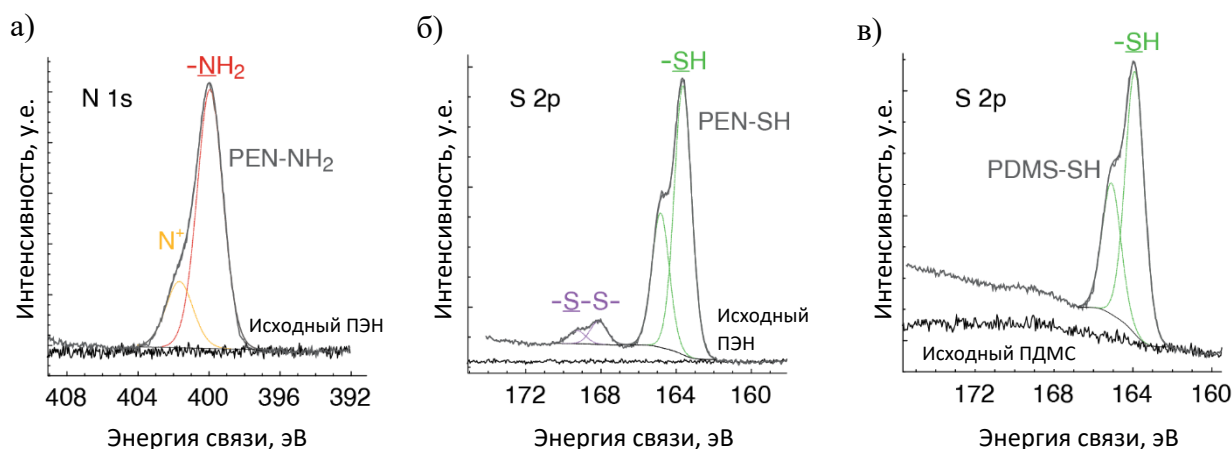


Рисунок 128 – РФЭС-спектры высокого разрешения ПЭН (а,б) и ПДМС (в) подложек: исходных и обработанных АПТС (а) и МПТС (б, в).

Для демонстрации применимости предложенного подхода были изучены печатаемость, адгезия, механические и электрические свойства серебряных чернил на водной и органической основе, напечатанных на модифицированных АПТС и МПТС ПЭН и ПДМС. На рисунке 129 приведены поляризационно-оптические микроизображения напечатанных серебряными наночернилами на водной (а, б) и органической (в) основе проводящих структур на немодифицированных (а) и модифицированных МПТС (б, в) ПДМС-подложках. Для нанесения использовали трафаретную печать, как метод, позволяющий воспроизводимо формировать проводящие дорожки с расстоянием между линиями порядка 100-200 мкм. Из представленных микроизображений видно, что на необработанную поверхность ПДМС напечатать чернила не удастся, поскольку раствор собирается в капли, а растекания по подложке практически не происходит из-за ее гидрофобной поверхности (Рисунок 129а). Также не получалось напечатать чернила на подложках, обработанных в плазме и не подвергнутых модификации: капли чернил, наоборот, сильно растекались по супергидрофильной поверхности, не позволяя выдерживать заданное расстояние между проводящими дорожками. После модификации на ПДМС подложке удалось напечатать оба типа чернил, как на водной (Рисунок 129б), так и на органической (Рисунок 129в) основе, т.е. гидрофобность модифицированных подложек, характеризуемая краевым углом смачивания, оказалась лежащей в оптимальном интервале, форма напечатанных структур соответствовала заданной. Следует отметить, что для трафаретной печати используют высоковязкие чернила, с большим содержанием серебряных наночастиц (до 80-90%), поэтому в данном случае

наблюдается практически прямое взаимодействие серебра с функциональными группами модифицирующего слоя, с минимальным влиянием растворителя. В случае меркаптогрупп происходит образование ковалентной связи Ag-S, а в случае аминогрупп – координационной Ag-N⁺, что обеспечивает связь проводящих дорожек с поверхностью полимера. После нанесения проводящие структуры спекали при температурах 100-150°C для удаления стабилизатора наночастиц и формирования единого проводящего серебряного слоя. На Рисунке 129б,в приведены микрофотографии дорожек после спекания, форма напечатанных структур не изменилась и соответствует заданной.

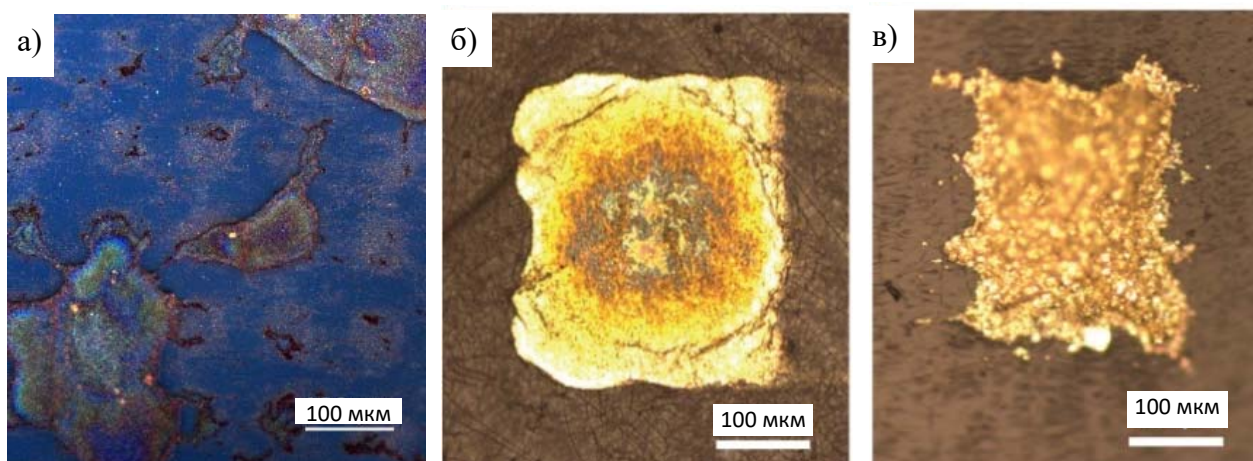


Рисунок 129 – Поляризационно-оптические микроизображения напечатанных серебряными наночернилами на водной (а, б) и органической (в) основе проводящих структур на немодифицированных (а) и модифицированных МПТС (б, в) ПДМС-подложках.

Механические свойства напечатанных проводников, включая их адгезию к подложке, важны для достижения оптимальных характеристик и надежности изготавливаемых устройств. В основном адгезия двух материалов по отношению друг к другу определяется морфологическими и химическими свойствами их поверхностей. Однако в случае инертных поверхностей полимерных подложек ПЭН и ПДМС определяющий вклад в адгезию вносит химическое взаимодействие между слоем серебряных чернил и модифицирующим слоем. Таким образом, создание модифицирующего слоя приводит к увеличению адгезии за счет изменения химической природы полимерной подложки, позволяющей ей связываться с серебряным слоем. Полученная непосредственно после печати структура состоит из серебряных наночастиц, стабилизированных при помощи органических ПАВов для предотвращения агрегации и седиментации. Из-за присутствия органического окружения способность наночастиц серебра взаимодействовать между собой и с полимерной подложкой сильно ограничена, однако реакционноспособные группы SH- и NH₂-, присутствующие на поверхности модифицирующего слоя, способны частично замещать стабилизатор и

связываться с серебром. Тем не менее, можно предположить, что основное взаимодействие модифицирующего слоя с наночастицами серебра происходит в процессе спекания напечатанных структур, при котором происходит плавление и слияние частиц, при сопутствующей деградации органического стабилизатора и испарении растворителя. В тоже время сам модифицирующий слой термически устойчив при температуре спекания за счет своей кремнийорганической природы и ковалентных связей с подложкой.

Оценку адгезии серебряных наночернил на водной и органической основе к модифицированным подложкам проводили методом стандартизованного скотч-теста (стандарт ASTM D 3359). Было обнаружено, что модифицирующий слой оказывает определяющее влияние на адгезию серебра как к ПЭН, так и к ПДМС подложкам (Рисунок 130а,б). Предложенный подход позволяет достичь 85-95%-й адгезии чернил к модифицированному ПДМС по сравнению с 0%-й адгезией для необработанного субстрата, а также 100%-й адгезии в случае модифицированного ПЭН по сравнению с 50%-й адгезией, достижимой для необработанного образца. Обнаружено, что МПТС вносит больший вклад в увеличение адгезии по сравнению с АПТС, что хорошо коррелирует с тем фактом, что SH-группы ковалентно связываются с серебром, а NH₂-группы образуют только существенно более низкоэнергетические координационные связи. Также было показано, что формирование модифицирующих полислоев является необходимым условием, поскольку формирование на поверхности субстрата функционального монослоя соответствующего алкоксисилана не обеспечивает требуемых адгезионных характеристик, по-видимому, вследствие значительной шершавости исходных подложек или неполноты заполнения их поверхности модифицирующим монослоем.

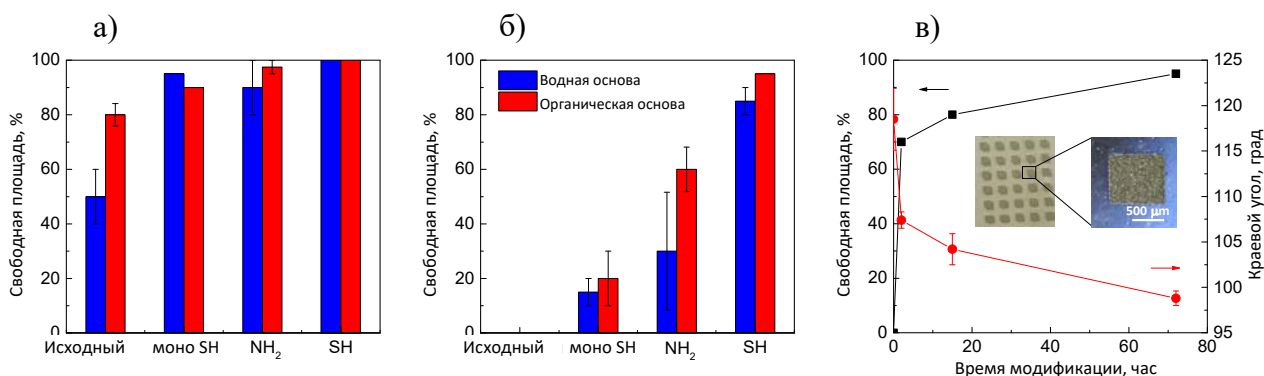


Рисунок 130 – Результаты оценки адгезии серебряных наночернил на водной (синие столбцы) и на органической (красные столбцы) основе на исходных и модифицированных подложках ПЭН (а) и ПДМС (б) при времени модификации 72 ч; зависимость краевого угла и адгезии чернил к подложке ПДМС от времени модификации МПТС (в).

Следует отметить, что достижение высокой адгезии проводящих чернил к полиэтиленфталату является более простой задачей, и принципиально возможно за счет изменения состава чернил [327], тогда как проблема адгезии проводящих слоев к полидиметилсилоксану ранее решена не была, что, по-видимому, связано с экстремально низкой поверхностной энергией ПДМС, составляющей не более 20 мН/м [328].

Процесс формирования модифицирующего слоя из газовой фазы является достаточно медленным, хотя уже через 2 часа отмечается значимое (до 70%) увеличение адгезии серебряных чернил к ПДМС, обработанному МПТС (Рисунок 130в), которое в течение последующих 70 часов постепенно достигает практически 100%. Скорость процесса лимитируется скоростью химических реакций формирования модифицирующего слоя, который вначале образует островки на подложке, и только с течением времени полное покрытие, подобно тому, как это наблюдается для процесса самосборки полупроводникового монослоя из раствора [275]. В целом увеличение адгезии хорошо коррелирует с уменьшением краевого угла смачивания подложки, характеризующего увеличение ее поверхностной энергии. В случае ПЭН оказалось достаточно 15 часов для достижения практически 100% адгезии к подложке.

Таким образом, основным недостатком метода модификации из газовой фазы является длительность процесса модификации (до 72 ч), а также невозможность прямой печати модифицирующего слоя на полимерную подложку. Для устранения указанных проблем был специально синтезирован олиго-(3-меркаптопропил)(метокси)силоксан (ОМПМС) с молекулярной массой порядка 1000 (Рисунок 131). Модификация полимерных подложек данным олигосилоксаном проходила по схеме, аналогичной вышеописанной, с тем отличием, что модифицирующий слой наносили методом вращающейся подложки или струйной печати из растворов в этаноле или метаноле с массовой концентрацией 6 – 30%, высушивали при температуре 100-120°C для достижения полноты полимеризации алкоксисилановых групп ОМПМС и формирования сшитого кремнийорганического слоя с тиольными группами в толще слоя и на его поверхности, а затем использовали для печати чернил без дальнейшей обработки. Схема взаимодействия ОМПМС с полимерной подложкой не отличается от схемы формирования слоя низкомолекулярным МПТС: алкоксисилановые группы реагируют с гидроксильными группами, образовавшимися на подложке в ходе ее обработки плазмой, а также между собой, образуя плотно сшитый полислой. Дополнительным сшивающим агентом выступают тиольные группы, образующие дисульфидные мостики в результате частичного окисления кислородом воздуха.

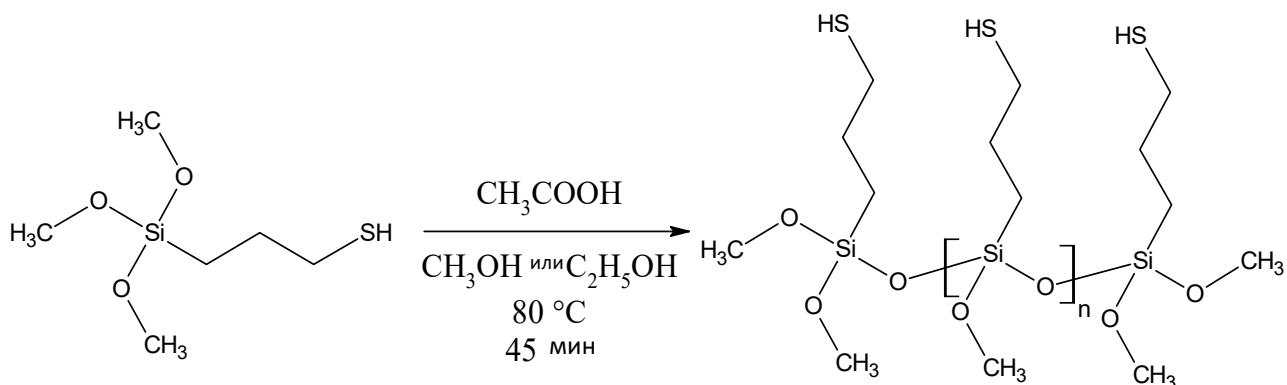


Рисунок 131 – Схема синтеза олиго-(3-меркаптопропил)(метокси)силоксана.

Исследования морфологии модифицирующих слоев, нанесенных из раствора методом вращающейся подложки, показали, что на ПЭН подложке, исходно имеющей шершавость порядка 2-5 нм (Рисунок 132а), формируется однородный достаточно гладкий слой с низкой шершавостью (1-2 нм) без видимых дырок или других дефектов толщиной как минимум 15 нм (Рисунок 132б). Что касается ПДМС подложки, то модификация ОМПС, как и модификация низкомолекулярным МПТС позволяет существенно сгладить дефекты поверхности: от исходных перепадов высот величиной 0.8-1 мкм (Рисунок 132в) до перепадов высот, не превышающих 0.2 нм, и шершавости порядка 35 нм (Рисунок 132г). Тем не менее, в силу присущей ПДМС эластичности модифицирующий слой образует поверхностные «микроморщины», хорошо видимые на Рисунке 132г, которые не образуются в случае ПЭН.

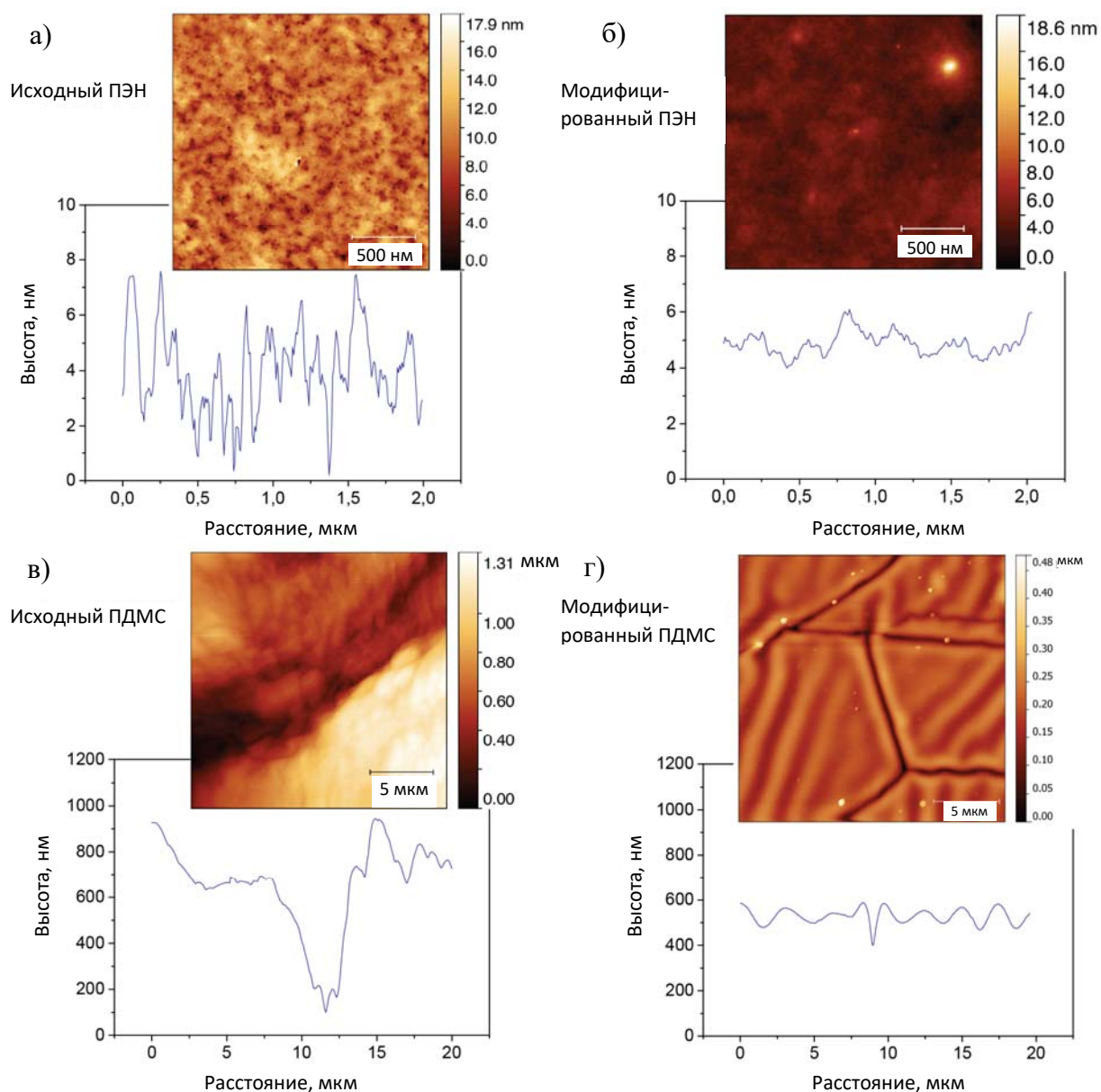


Рисунок 132 – АСМ-микроизображения (топология и профиль) исходных (а,в) и обработанных ОМПМС (б,г) ПЭН (а,б) и ПДМС (в,г) подложек. Нанесение модифицирующего слоя проводили методом вращающейся подложки из 6%-го раствора ОМПМС в этаноле.

Адгезионные тесты показали, что разработанная методика позволяет подобрать такие условия нанесения модифицирующего слоя, чтобы достичь 100%-й адгезии серебряных наночернил как на водной, так и на органической основе для ПЭН и ПДМС подложек (Рисунок 133). В качестве иллюстрации полученного результата на рисунке 134 приведены оптические микрофотографии модифицирующего слоя, напечатанного на ПДМС, а также серебряных чернил, напечатанных поверх этого слоя до и после скотч-теста, наглядно свидетельствующие об увеличении адгезии чернил к ПДМС только на обработанных олигосилоксаном участках.

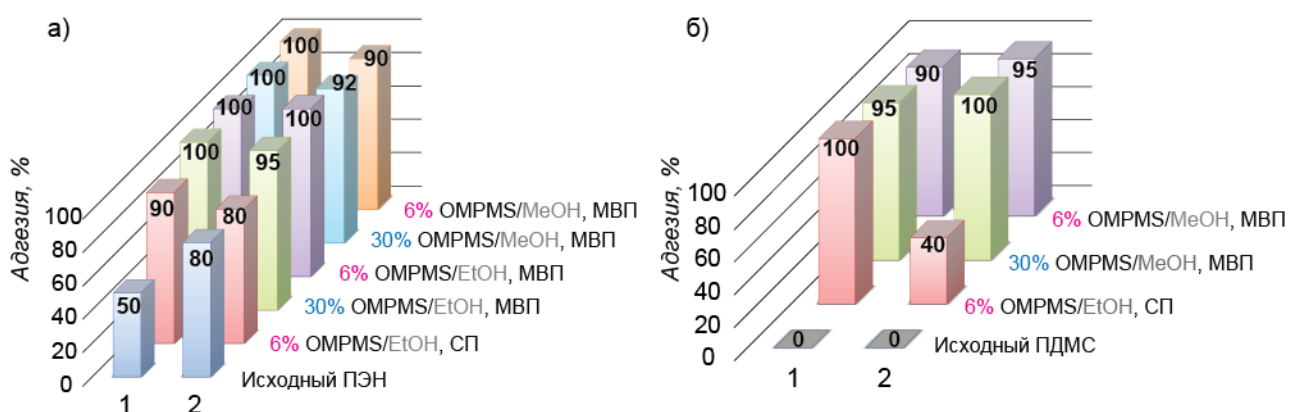


Рисунок 133 – Оценка адгезии серебряных наночернил на водной (1) и органической (2) основе, нанесенных методами вращающейся подложки (МВП) и струйной печати (СП) на ПЭН (а) и ПДМС (б), модифицированные самоорганизованными слоями OMPMS методом скотч-теста (0% - адгезия отсутствует, 100% - полная адгезия).

Обнаружено, что напечатанные на модифицированных гибких подложках проводящие слои имеют относительно низкое сопротивление, составляющее 0.08–0.14 Ом/□ для ПЭН и 0.15–0.19 Ом/□ для ПДМС. Измеренная при помощи интерферометрии белого света толщина напечатанных чернил составила 1-2 мкм для чернил на водной основе и 10-15 мкм для чернил на органической основе. При этом сопротивление данных чернил на необработанном ПЭН составляет 0.10 ± 0.02 Ом/□ для чернил на водной основе и 0.05 ± 0.02 Ом/□ для чернил на органической основе. Незначительное повышение удельного сопротивления чернил на модифицированном субстрате может быть связано с частичной диффузией оставшихся несвязанными молекул АПТС и МПТС с поверхности слоя в свежананесенные чернила, что препятствует в дальнейшем образованию единого проводящего слоя при спекании.



Рисунок 134 - Оптические микрофотографии напечатанного модифицирующего слоя (6%-й раствор OMPMS в этаноле) на ПДМС (толщина модифицирующего слоя составляет 250 ± 50 нм) (а); серебряных чернил, напечатанных поверх модифицирующего слоя, до (б) и после (в) скотч-теста (участки, покрытые модифицирующим слоем, очерчены красным). Общая толщина напечатанных слоев составляет 1.3 ± 0.1 мкм.

Использование напечатанных проводящих слоев в системах типа «пластиковой фольги» требует от них способности сохранять проводимость при изгибах и механических деформациях. В случае гибкого, но нерастяжимого ПЭН наиболее важной характеристикой является зависимость удельного сопротивления от радиуса изгиба подложки, тогда как в случае растяжимого ПДМС актуальным является определение зависимости сопротивления от линейного растяжения, поскольку при нелинейном растяжении для силиконовых резин сложно разделить эффекты изгиба и растяжения. Было показано, что напечатанные проводящие структуры на базе чернил как на водной, так и на органической основе на модифицированном ПЭН выдерживают многократное изгибание с радиусом кривизны до 10 мм и относительным изменением сопротивления не более 2%, тогда как аналогичные структуры, напечатанные на исходном ПЭН, при таком изгибе демонстрируют увеличение сопротивления на 15% (Рисунок 135а). Напечатанные проводящие структуры как на модифицированных МПТС, так и на модифицированных ОМПМС ПДМС выдерживают многократное (более 1000 циклов) растяжение без отслоения проводящих дорожек и с сохранением проводимости (Рисунок 135б). При этом растяжение на, как минимум, 6% не приводит к изменению сопротивления, а при растяжении до 50% образцы сохраняют способность проводить ток на относительно высоком уровне (Рисунок 135б). Исследование морфологии проводящего слоя после его растяжения продемонстрировало появление значительного количества крэков (Рисунок 135в), явно препятствующих проводимости, уменьшающейся при растяжении до 50% в 30 раз, по сравнению с нерастянутой подложкой. Следует отметить, что изменение сопротивления напечатанного проводящего слоя на ПДМС при растяжении подложки и ее возвращении в исходное состояние оказалось полностью обратимым в течение большого числа циклов (Рисунок 135г), что свидетельствует о возможности применения таких проводящих слоев в реальных устройствах.

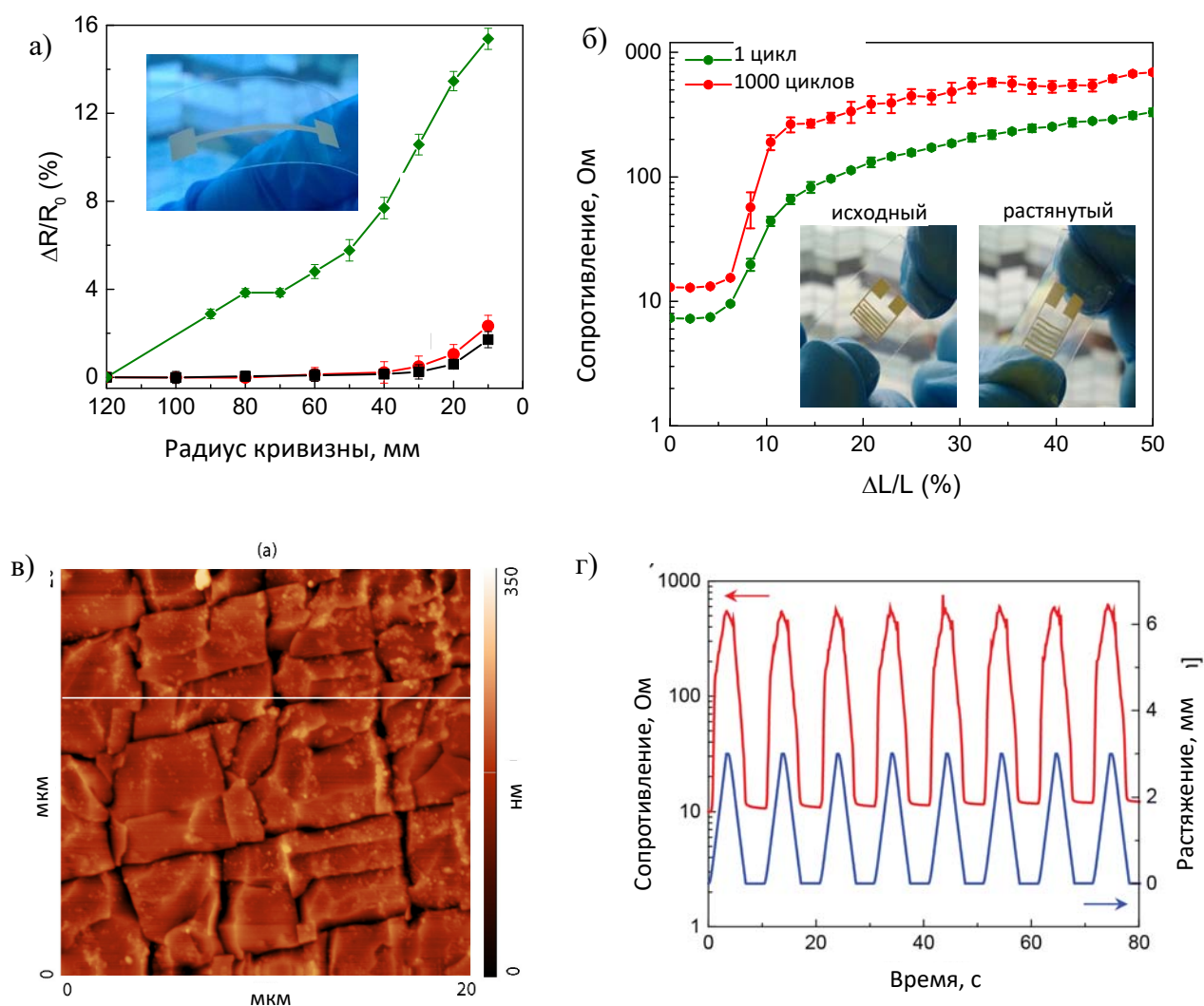


Рисунок 135 – Относительное изменение сопротивления проводящих структур при изгибе исходного ПЭН (зеленая кривая для органических серебряных чернил) и модифицированного ПЭН (красная и черная кривые для водных и органических серебряных чернил, соответственно) (а); сопротивление органических серебряных чернил, напечатанных на модифицированном ОМПС ПДМС после 1 и 1000 циклов растяжения на 30% (б) при повторяющейся механической деформации (растяжении) на 30% (г); АСМ-микроизображение (топология) ПДМС, модифицированного МПТС с напечатанными чернилами на органической основе после цикла растяжения (в) .

Таким образом, впервые разработан технологичный подход. к модификации поверхности полимеров самоорганизующимися слоями функциональных алкоксисиланов и олигоалкоксисилоксанов, позволяющий создавать методами трафаретной и струйной печати как высокопроводящие структуры определенных, заранее заданных форм, так и однородные высокопроводящие покрытия на больших площадях на гибких (ПЭН) и растяжимых (ПДМС) подложках, и обеспечивающий 100%-ю адгезию металлических чернил к полимеру без потери проводимости при многократном изгибании или растяжении подложек.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ ИТОГИ ВЫПОЛНЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель представленной диссертационной работы заключалась в систематическом исследовании влияния химической структуры карбосилан-силоксанов линейного и сверхразветвленного дендритного строения, функционализированных мезогенными, сопряженными или реакционноспособными группами на процессы их самоорганизации в тонких (включая монослойные) пленках на поверхности воды и твердых подложек, морфологию, структуру, электрофизические, сенсорные и другие свойства таких пленок, а также в поиске возможностей практического применения данных пленок в устройствах органической электроники.

Актуальность использования функционализированных карбосилан-силоксанов в качестве материалов для изготовления тонких пленок обусловлена тем, что присутствие силоксановых фрагментов в составе исследуемых молекул приводит к появлению у них амфифильных свойств за счет склонности последних к образованию водородных связей с молекулами воды, а также к огромной вариативности процессов самоорганизации в тонких пленках на поверхности воды и твердых подложек за счет широкого набора конформационных состояний, обеспечиваемого чрезвычайно высокой гибкостью силоксанового фрагмента. Модификация карбосилан-силоксанов различными функциональными группами (мезогенными, полупроводниковыми, реакционноспособными и т.д.) позволяет получать системы, способные к самосборке и обладающие за счет этого рядом специальных (оптических, электрических, биологических) свойств. Разнообразие формирующихся молекулярных и надмолекулярных структур обеспечивает широкий спектр применения таких тонких пленок: начиная от стабилизирующих полимерные эмульсии ПАВ [107, 110], модификаторов поверхности [170, 179] и фрикционных материалов [155] и заканчивая активными слоями, обладающими сверхвысокой чувствительностью к изменениям окружающей среды, в устройствах органической электроники [167] и биосенсорах [205].

К моменту постановки данной работы на кафедре высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, а также в Институте синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН был синтезирован и охарактеризован обширный набор карбосилан-силоксановых дендримеров различных генераций, а также линейных карбосилан-силоксанов, функционализированных мезогенными [16] или сопряженными [281] группами. Были выявлены основные закономерности влияния номера генерации дендримера и химического строения функциональных групп на структуру и физико-химические свойства таких дендримеров в блоке [15]. При этом по сравнению с

достаточно подробно изученными процессами самоорганизации полимерных органосилоксанов в слоях Ленгмюра и Ленгмюра-Блоджетт, аналогичные процессы для дендримеров и линейных карбосилан-силоксанов, содержащих функциональные концевые группы, были практически не исследованы, отсутствовали систематические данные о влиянии строения таких систем на структуру и свойства их **тонких, в т.ч. монослойных пленок**.

Данный пробел и была призвана заполнить представленная диссертационная работа.

Работа структурно состояла из четырех частей: первая посвящена самоорганизации ЖК дендримеров с мезогенными группами, вторая - амфифильным со-дендримерам с гидрофобными мезогенными и гидрофильными группами, третья - дендримерам и линейным карбосилан-силоксанам с концевыми сопряженными группами. Совокупность результатов, полученных в первых трех частях работы, позволила сделать выводы о влиянии молекулярной архитектуры объектов исследования на процессы самоорганизации, структуру и морфологию их тонких, в т.ч. монослойных пленок и определить оптимальную архитектуру карбосилан-силоксанов для целей практического применения. Четвертая часть работы посвящена применению накопленных знаний в прикладных целях и поиску возможных путей практического использования функционализированных карбосилан-силоксанов в различных устройствах органической электроники.

В качестве объектов исследования были выбраны гомологические ряды линейных и дендримерных карбосилан-силоксанов, функционализированных мезогенными, сопряженными и реакционноспособными группами различного строения (Рисунок 1).

Первая часть диссертации посвящена самоорганизации карбосилан-силоксановых ЖК дендримеров с мезогенными группами. К моменту постановки данной работы недостаточно изученными оставались роль алифатического спейсера и влияние композиционной неоднородности на фазовое состояние ЖК дендримеров. На наш взгляд, решение указанных вопросов способно **принципиально улучшить** понимание процессов структурообразования не только в блоке, но и в тонких пленках. Поэтому были синтезированы 4 серии карбосилан-силоксановых ЖК дендримеров различных генераций с протонированными и дейтерированными алкоксифенилбензоатными мезогенными группами (Рисунок 61), позволяющими провести исследования методом МНР.

Теоретические расчеты показали, что дендримеры низких генераций могут принимать форму цилиндра, при этом мезогенные группы формируют разупорядоченные смектические слои. С ростом номера генерации количество мезогенных групп в молекуле дендримера увеличивается, поэтому диаметр цилиндра ($2L_1$) также растет. При достижении некоторого критического значения диаметра цилиндра дальнейшее увеличение площади его основания становится невозможным, т.к. необходимая для этого длина алифатического спейсера (L_2)

оказывается больше, чем максимально достижимая для его полностью вытянутой конформации, поэтому мезогенные группы на периферии цилиндра уже не могут занять место в смектическом слое. Это вызывает «выпадение» части мезогенных групп из ламеллярного слоя, изменение сечения молекулы с прямоугольного на эллиптическое и переход от ламеллярных к колончатым фазам (Рисунок 67).

Для подтверждения расчетной модели, а также для экспериментального определения формы молекул дендримеров высоких генераций в колончатых фазах (диск или деформированный цилиндр) методом MPP была исследована структура дендримеров в зависимости от температуры и приложенного к образцу давления. В результате было обнаружено, что характерный для дендримера третьей генерации переход из кристаллической в смектическую фазу с увеличением давления сохраняется, однако происходит при более высоких температурах (Рисунок 70). В то же время приложение избыточного давления к дендримеру пятой генерации, в обычных условиях формирующему ортогональные и гексагональную колончатые фазы, не приводит к индуцированию смектических фаз. В соответствии с уравнением Клаузиуса ($dp/dT = \Delta S / \Delta V$), это свидетельствует о том, что свободный объем в смектической и в ортогональной колончатой фазах сопоставим, т.е. в ортогональной колончатой фазе молекулы дендримеров имеют форму деформированного цилиндра, что подтверждает предложенную расчетную модель. В то же время в гексагональной фазе, вырождающейся при высоких давлениях в ортогональную, молекулы имеют форму диска с равномерным распределением мезогенных групп вокруг дендритной матрицы и большим свободным объемом по сравнению с ортогональными фазами.

Совокупность теоретических расчетов и экспериментальных данных позволила предложить **расчетную модель перехода от ламеллярных к колончатым фазам, учитывающую влияние алифатического спейсера на форму молекул дендримеров больших генераций**. Исходя из предложенной модели, можно предположить, что такой переход будет возможен для более низких генераций дендримеров при наличии либо более короткого спейсера, либо мезогенных групп с большим диаметром в поперечном сечении.

Перейдем теперь к влиянию композиционной неоднородности дендримеров на процессы их самоорганизации. На малоугловых нейтронограммах всех изученных дейтерированных материалов помимо слоевых рефлексов, показывающих, что образцы хорошо сориентированы, наблюдалось сильное анизотропное рассеяние в области низких Q , отсутствующее как на рентгенограммах любых дендримеров, так и на нейтронограммах их протонированных аналогов (Рисунок 71). Вероятное объяснение наблюдаемого феномена заключается в формировании в образце гигантских анизотропных агрегатов, вытянутых вдоль ориентирующего магнитного поля с размерами порядка $1000 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$ (Рисунок 73).

Измеренная интенсивность вышеупомянутого анизотропного рассеяния на 2-3 порядка превышает теоретически рассчитанную для данного типа материалов, а кроме того является обратимой функцией от температуры: увеличивается с ее ростом и возвращается к первоначальным значениям при охлаждении образца. Схожие зависимости наблюдались для всех генераций обеих серий изученных ЖК дендримеров. В качестве причин формирования таких агрегатов могут выступать посторонние включения или пузырьки воздуха в исследуемых образцах, сегрегация протонированных и дейтерированных молекул; химическая сшивка молекул или композиционная неоднородность образцов.

Тщательный анализ возможностей реализации вышеперечисленных причин микрофазовой сегрегации позволил предположить, что наиболее вероятной из них является композиционная неоднородность исследуемых дендримеров, которая на основе данных ЯМР была оценена приблизительно в 8 мезогенных групп для дендримера третьей генерации. Поскольку для нейтронов длина рассеяния на протии отрицательна, а на дейтерии и большинстве остальных атомов – положительна, то мезогенные группы дейтерированных систем, обедненные протонами, вносят наибольший вклад в плотность длины рассеяния молекулы по сравнению с дендритной матрицей, а также с их протонированными аналогами. В случае же рентгеновского рассеяния длина рассеяния электронов пропорциональна атомному номеру, поэтому содержание протия перестает играть роль и вклад мезогенных групп в общую плотность рассеяния сравним со вкладом дендритной матрицы, что объясняет наблюдаемые результаты. В качестве подтверждения выдвинутого предположения в табл. 2 приведен расчет ожидаемой плотности длины рассеяния нейтронов и электронов для молекул с различным числом концевых групп. На основании полученных данных сделан вывод о том, что **композиционная неоднородность**, присущая дендритным молекулам больших генераций, способна приводить к микрофазовому разделению в таких системах и формированию агрегатов с размерами порядка 100 нм в широком интервале температур что, однако, **не оказывает существенного влияния на структуру образуемых ЖК фаз и присущий таким системам фазовый полиморфизм**

Описанные в первой части работы закономерности позволили предположить, что при целенаправленном статистическом введении в состав дендримера концевых групп другой функциональности можно получить материалы, сохраняющие способность к формированию ЖК фаз при появлении у них дополнительных свойств. Для подтверждения этой гипотезы было синтезировано 3 новых ряда карбосилан-силоксановых со-дендримеров со статистическим распределением гидрофобных и гидрофильных концевых групп (Рисунок 75). Выбор таких со-дендримеров был обусловлен их потенциальной амфифильностью, позволяющей формировать самоорганизующиеся тонкие, в т.ч. монослойные Ленгмюровские

и ЛБ пленки на поверхности воды и гидрофильных субстратах. Перед нами стояла задача определить влияние состава и номера генерации со-дендримеров на фазовое состояние в блоке и тонких (Ленгмюровских и Ленгмюра-Блоджетт) пленках.

Фазовая диаграмма синтезированных со-дендримеров в сравнении с аналогичными гомодендримерами, содержащими только мезогенные группы, представлена на рисунке 80. Видно, что увеличение содержания гидрофильных групп в составе дендримера приводит к падению температуры просветления и сужению диапазона существования ЖК-фазы. В целом «разбавление» мезогенной части не приводит к качественному изменению фазового полиморфизма, выражающегося в переходе от ламеллярных к колончатым структурам для дендримеров пятой генерации. В то же время для дендримера пятой генерации уменьшение количества мезогенных групп в составе молекулы приводит к постепенному вырождению формирующихся фаз, когда колончатые гексагональные и ортогональные фазы трансформируются, соответственно, в колончатые ортогональные и смектические, что хорошо согласуется с моделью, представленной в предыдущем разделе. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют об увеличении межслоевого расстояния для ламеллярных структур со-дендримеров по сравнению с аналогичными гомо-дендримерами, что свидетельствует об отсутствии полного перекрывания **But**-групп в смектическом слое, по-видимому, за счет встраивания в слой гидрофильных фрагментов. Таким образом, «разбавление» мезогенных групп в составе карбосилан-силоксановых дендримеров до 50% позволяет сохранить присущий этим системам полиморфизм, при потенциальном появлении у материала дополнительных, в частности, амфифильных свойств.

Подробное исследование процессов самоорганизации амфифильных со-дендримеров на поверхности воды было проведено на примере со-дендримера третьей генерации с 75%-м содержанием мезогенных групп. На изотерме Ленгмюра данного дендримера отчетливо различимы пять областей: «двумерный газ», «двумерная жидкость», «двумерный фазовый переход» «двумерное твердое тело», коллапс пленки (Рисунок 81). В области «фазового перехода» наблюдается кооперативный процесс, в ходе которого происходит сегрегация гидрофильных и гидрофобных групп: гидрофильные группы уходят в воду, тогда как гидрофобные размещаются над водой. Молекула при этом переходит из «горизонтального» положения в «вертикальное». Сделанные предположения подтверждаются данными микроскопии Брюстера, из которых видно, что в области 2 пленка является однородной, а в области 3 монослой спонтанно и лавинообразно перестраивается, в результате чего возникает хаотично распределенная свободная поверхность воды, которую молекулы занимают при дальнейшем сжатии слоя, что отражается на изотерме в виде плато.

Таким образом, исследованные со-дендримеры действительно являются амфифильными и способны формировать устойчивые Ленгмюровские слои на границе раздела фаз «вода-воздух», при этом **способность формировать устойчивые пленки хорошо коррелирует со способностью со-дендримера формировать ЖК мезофазы в блоке.**

Обнаружено, что с уменьшением числа мезогенных групп в составе со-дендримера уменьшается выраженность гистерезиса в циклах сжатия-растяжения Ленгмюровского слоя. Гистерезис изотерм свидетельствует о том, что Ленгмюровский слой долго сохраняет свою целостность при растяжении пленки, т.е. о формировании кристаллической или жидкокристаллической 2D структуры. Это предположение было подтверждено методом рентгеновской дифракции при скользящем угле падения (GIXD). Показано, что полислоевые ЛБ пленки со-дендримера третьей генерации с 75% мезогенных групп имеют ламеллярную структуру с межслоевым расстоянием (51 Å), близким к полученному для SmA мезофазы в блоке, тогда как ЛБ пленки со-дендримеров с 50% мезогенных групп аморфны. Таким образом, высокое содержание мезогенных групп в составе со-дендримеров способствует формированию высокоупорядоченных 2D наноматериалов на их основе и может быть использовано в практических целях

При переходе к со-дендримерам пятой генерации наблюдаются значительные изменения: изотерма Ленгмюра становится практически безгистерезисной, резко увеличивается площадь, приходящаяся на одну молекулу, а на микрофотографиях Брюстера видно, что молекулы формируют однородный слой на поверхности воды, причем его толщина меняется постепенно в процессе сжатия без каких-либо резких переходов (Рисунок 84). Полученные данные хорошо описывается моделью, при которой для со-дендримеров пятой генерации полная сегрегация гидрофильных и гидрофобных групп недостижима, поэтому при сжатии монослоя происходит его постепенное уплотнение и деформация молекул до эллиптической формы, что подтверждено также данными рентгеновской дифракции при скользящем угле падения. Таким образом, показано, что процессы самоорганизации карбосилан-силоксановых амфифильных со-дендримеров в Ленгмюровских и ЛБ пленках принципиально схожи с процессами их самоорганизации в блоке и для **формирования высокоупорядоченных 2D наноматериалов необходимо использовать дендримеры низких генераций с высоким содержанием мезогенных групп.**

Следующий раздел посвящен карбосилан-силоксанам с сопряженными группами. Такие карбосилан-силоксаны являются перспективными материалами для использования в устройствах органической электроники за счет своих хороших полупроводниковых свойств и высокой растворимости. Сделанный в предыдущем разделе вывод о том, что для формирования высокоупорядоченных 2D наноматериалов необходимы дендримеры низких

генераций с высоким содержанием мезогенных групп позволяет предположить, что использование гомо-дендимеров низких генераций и их линейных прекурсоров, функционализированных сопряженными группами, позволит получить кристаллические полупроводящие слои, обладающие хорошими электрическими характеристиками, в т.ч. за счет амфифильности используемых материалов, обеспечивающей самоорганизацию в монослой на поверхности воды без добавления в состав молекул разбавляющих гидрофильных групп. Все объекты исследования данного раздела были синтезированы и полностью охарактеризованы в Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН (Рисунок 89).

В работе было показано, что для сопряженных карбосилан-силоксанов образование ими устойчивых высокоорганизованных монослоев критически зависит не только от их химического строения, но и от условий формирования Ленгмюровского слоя. Подробное исследование фазового поведения дендимера первой генерации с концевыми кватротиофеновыми группами показало, что такие дендимеры в достаточной степени амфифильны, чтобы формировать устойчивые Ленгмюровские пленки. На начальном участке изотермы Ленгмюра в области «двумерного газа» олиготиофеновые группы дендимеров «лежат» на воде за счет образования водородных связей с атомами серы в тиофеновых кольцах, что подтверждается данными сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). В процессе сжатия пленки наблюдается двумерный «фазовый переход», при котором олиготиофеновые группы меняют ориентацию, переходя из горизонтального положения в вертикальное, что также подтверждается данными СЭМ и АСМ. Перейдя в вертикальное положение, тиофеновые фрагменты кристаллизуются, препятствуя формированию однородного монослоя на поверхности воды: формируется «паутина», в дальнейшем ведущая себя как двумерное твердое тело (Рисунок 95).

Анализ влияния отдельных структурных фрагментов олиготиофенсодержащих дендимеров на их поведение в Ленгмюровских слоях и на морфологию формируемых ЛБ слоев показал, что с увеличением номера генерации уменьшается растворимость исследуемых дендимеров, исчезает гистерезис на изотермах, увеличивается их воспроизводимость, т.е. увеличение номера генерации препятствует формированию кристаллического Ленгмюровского слоя, что подтверждается данными микроскопии Брюстера, полученными при разжатию слоя: видно, что с ростом номера генерации слой уже не ломается «льдинками» как это происходит для нулевой генерации, а равномерно растекается, что свидетельствует о его аморфности (Рисунок 96).

Что касается длины алифатического спейсера, соединяющего дендритную матрицу с тиофеновым фрагментом, то на основании анализа изотерм Ленгмюра и микрофотографий

Брюстера было показано, что для придания олиготиофеновым фрагментам достаточной независимости, позволяющей формировать высокоупорядоченные монослои, необходим, как минимум, гексильный, а лучше еще более длинный ундецильный спейсер, что хорошо коррелирует с предложенной в разделе 1 моделью, описывающей влияние алифатического спейсера.

Исследование влияния длины сопряжения олиготиофенового фрагмента показало, что для длинных секситиофеновых фрагментов, обладающих высокими полупроводниковыми характеристиками в блоке, наблюдается эффект кооперативности при образовании водородных связей между атомами серы в тиофеновых кольцах и молекулами воды, приводящий к изменению ориентации олиготиофеновых фрагментов на поверхности воды: они остаются лежащими на воде, что препятствует формированию проводящего слоя. Кроме того, было показано, что разветвленные концевые группы препятствуют кристаллизации олиготиофеновых групп на поверхности воды и затрудняют формирование высокоупорядоченного слоя, что негативно сказывается на его полупроводниковых свойствах.

Таким образом, проведенные эксперименты позволили заключить, что **наиболее интересными с точки зрения получения высокоорганизованных полупроводящих монослоев являются кватро- и квинке-тиофеновые производные линейных карбосилан-силоксанов, в которых олиготиофеновый фрагмент содержит концевой линейный алкильный заместитель и при этом соединен с кремнийорганическим фрагментом через длинный алифатический спейсер.**

Именно такие соединения были выбраны для оценки потенциала их практического использования в устройствах органической электроники при решении задачи разработки новой концепции создания самоорганизующихся слоев (в т.ч. монослоев) функционализированных карбосилан-силоксанов для применения их в качестве активных полупроводящих слоев в СМОПТ и в сверхчувствительных газовых сенсорах на их основе и в качестве модифицирующих слоев для печати на полимерных субстратах высокопроводящих структур (Рисунок 99).

На примере квинкетиофенхлорсилана **Cl-Si-Und-5T-Et** было проведено сравнение «быстрых», т.е. потенциально технологичных методов формирования монослоя, а именно методов ЛБ, вращающейся подложки и осаждения из раствора. Анализ морфологии полученных пленок методами АСМ и СЭМ показал, что только метод ЛБ позволяет получать однородные протяженные монослои с высокой степенью заполнения подложки слоем, а потому является перспективным подходом для получения двумерных наноматериалов на основе олиготиофенсиланов и силоксанов (Рисунки 103, 105).

Структура сформированного ЛБ слоя была изучена методом рентгеновской рефлектометрии, в результате чего было обнаружено, что он представляет собой однородную по толщине монослойную пленку доменного строения, в которой алифатический слой аморфен и располагается ближе к подложке, тогда как олиготиофеновый слой, лежащий выше, имеет электронную плотность, близкую к плотности кристаллического политиофена, что должно обеспечивать хорошие полупроводниковые свойства для такого слоя (Рисунок 104). При этом увеличение давления переноса слоя приводит к уменьшению угла наклона олиготиофеновых фрагментов по отношению к поверхности субстрата с 22 до 13 градусов.

С учетом полученных данных была разработана методика изготовления самоорганизующихся монослойных органических полевых транзисторов с нижним затвором и нижними электродами, в которых роль полупроводящего слоя играл ЛБ монослой квинкетиофенхлорсилана. Измерение передаточных и выходных характеристик изготовленного СМОПТ показало, что для него достижима подвижность носителей заряда до $10^{-2} \text{ см}^2/\text{Вс}$ при пороговом напряжении, близком к нулю и соотношении максимального тока к току в выключенном состоянии до $I_{\text{вкл/выкл}} = 10^6$. Были также изготовлены инвертор и осциллятор на основе полученных СМОПТ, что свидетельствует о высокой воспроизводимости полученных результатов.

На примере силоксанового димера кватротиофена **O(Si-Und-4T-Hex)₂** было показано, что разработанная методика позволяет формировать на поверхности воды и кремниевых субстратов кристаллические монослои химически инертных силоксанов, и что **для формирования полупроводящего монослоя на диэлектрическом субстрате не требуется наличие ковалентных связей между карбосилан-силоксаном и диоксидом кремния**. Это открывает широкие перспективы практического применения сопряженных карбосилан-силоксанов, поскольку в отличие от хлорсиланов они не требуют каких-либо специальных условий для хранения материала или изготовления ЛБ пленок.

Сравнение морфологии монослоев, полученных методами ЛБ и ЛШ, т.е. методами вертикального и горизонтального переноса показало, что на микроуровне ЛБ и ЛШ монослои представляют собой отдельные округлые домены с большим количеством «складок», различия в цвете которых на микрофотографиях, полученных методом дифференциальной интерференционно-контрастной (ДИК) микроскопии (Рисунок 109), по-видимому, определяются различной ориентацией молекулярных осей относительно плоскости поляризации света, с высокой степенью заполнения субстрата, незначительно лучшей в случае ЛШ пленки. На наноуровне ЛБ монослой состоит из доменов размером 3 – 5 мкм, слегка перекрывающихся по границам, тогда как для ЛШ монослоя наблюдается полное заполнение

субстрата с незначительным включением тонких линий бислоевых участков, которые, по-видимому, видны в форме «складок» на ДИК микрофотографиях.

Что касается электрических характеристик ОПТ на основе ЛБ и ЛШ монослоев, то для них, в целом, наблюдаются схожие значения подвижностей носителей зарядов, однако пороговое напряжение сдвигается в сторону положительных значений для ЛШ-устройств, тогда как соотношение токов включения/выключения, наоборот, падает за счет увеличения тока в закрытом состоянии для ЛШ устройств в связи с появлением дополнительных примесных уровней на месте «складок» кристаллических доменов. Таким образом, **был разработан универсальный подход к изготовлению стабильных в обычных условиях в течение длительного времени ЛБ и ЛШ СМОПТ на основе хлорсилановых и дисилоксановых производных олиготиофенов, обладающая такими преимуществами как высокая скорость, высокая воспроизводимость, экологичность и технологичность.**

Изготовленные ЛШ СМОПТ были использованы в качестве высокочувствительных газовых сенсоров, позволяющих определять присутствие следовых количеств аммиака и сероводорода в атмосферном воздухе. Эффективность использования СМОПТ в качестве газовых сенсоров обусловлена двумя факторами: непосредственным контактом определяемого газа с токопроводящим слоем, что обеспечивает чувствительность сенсора к сверхнизким (десятки млрд. долей) концентрациям газа, а также мультипараметрическим откликом СМОПТ, при котором различные электрические параметры транзистора изменяются независимо при взаимодействии с различными газами.

Было показано, что для ЛШ СМОПТ скорость падения тока от времени, обусловленная эффектом приложенного напряжения, резко и высоко воспроизводимо увеличивается в присутствии следовых количеств аммиака пропорционально его концентрации (Рисунок 117б). После возвращения на чистый воздух скорость падения тока возвращалась к первоначальной, а после снятия напряжения с электродов электрические характеристики СМОПТ восстанавливались до исходного состояния в течение не более 60 минут, что свидетельствовало о полной десорбции аммиака и сероводорода из полупроводникового слоя и возможности применения таких СМОПТ в качестве многоцветных газовых сенсоров.

Было обнаружено, что ключевым параметром СМОПТ, который можно использовать для обеспечения селективности сенсора, является подвижность носителей заряда. Следовые количества аммиака не влияют на данный параметр, в то время как в присутствии следовых количеств сероводорода подвижность носителей заряда снижается пропорционально его концентрации. В то же время присутствие в атмосфере аммиака смещает пороговое напряжение СМОПТ пропорционально его концентрации. Таким образом, удалось подобрать

параметр, изменяющийся пропорционально изменению концентрации каждого целевого газа, что позволяет устанавливать не только наличие данного газа в атмосфере, но и определять его концентрацию, исходя из концентрационной зависимости (Рисунок 120).

Наблюдаемые различия в динамике ключевых параметров ЛШ СМОПТ указывают на различие в механизмах, ответственных за обнаружение аммиака и сероводорода. В случае аммиака сенсорные свойства ЛШ СМОПТ обусловлены сорбцией полярных молекул на поверхность органического полупроводника за счет заряд-дипольных взаимодействий при появлении напряжения на затворе. Сорбированные молекулы становятся ловушками для инжектированных в полупроводниковый слой дырок, которые в итоге экранируют затвор, смещая пороговое напряжение. Для сероводорода в качестве основного механизма можно предположить, что сорбция газа идет не только на поверхность слоя, но и по доменным границам, изменяя их сопротивление. Сорбированные молекулы газа действуют как доноры электронов, создавая поверхностные потенциальные барьеры на границах доменов и уменьшая как проводимость ЛШ слоя, так и подвижность носителей заряда, что наблюдалось в проведенных экспериментах (Рисунок 122).

Таким образом, был разработан **новый подход к детектированию токсичных газов в низких и сверхнизких концентрациях**, основанный на мультипараметрическом методе анализа отклика ЛШ СМОПТ и **позволяющий различать, как минимум, два химически различных газа (H_2S и NH_3) с помощью одного сенсорного устройства**. Полученные результаты открывают путь для основанной на СМОПТ технологии создания электронного носа, способного работать в реальном времени.

Еще одним реализованным примером практического применения функционализированных карбосилан-силоксанов является модификация поверхности полимеров самособирающимися функциональными слоями карбосилан-силоксанов для печати проводящих структур на гибких субстратах с целью улучшить печатаемость металлических наночернил на полимерных подложках и повысить адгезию между проводящим слоем и гибким полимерным субстратом без потери проводимости. Методика состояла в модификации предварительно обработанной в плазме полимерной подложки амино- или меркапто-алкоксисиланами из газовой фазы или олигоалкоксисилоксанами (ОМПС) на их основе жидкофазными методами с образованием функциональных самособирающихся слоев с последующей печатью на них серебряных наночернил и их спеканием (Рисунок 124).

В процессе модификации на полимерном субстрате за счет реакции алкоксигрупп с поверхностными гидроксильными группами образуется самособирающийся карбосилансилоксановый слой, содержащий функциональные меркапто- или амино-группы

на поверхности, которые, в свою очередь, образуют ковалентные или координационные связи с наночастицами серебряных чернил, обеспечивая высокую адгезию проводящего слоя серебра к полимерному субстрату (Рисунок 125). Было обнаружено, что такая модификация поверхности полимера приводит к значительному сглаживанию шероховатостей, присущих немодифицированным подложкам, а также к снижению краевого угла смачивания подложек, что значительно улучшает печатаемость на них серебряных наночернил.

Методом стандартизованного скотч-теста была оценена адгезия серебряных наночернил на водной и органической основе к модифицированным полимерным субстратам и показано, что предложенный подход позволяет достичь 85-95%-й адгезии чернил к модифицированному ПДМС по сравнению с 0%-й адгезией для необработанного субстрата (Рисунок 133). Напечатанные проводящие структуры на модифицированном ПДМС выдерживают многократное (более 1000 циклов) растяжение без отслоения проводящих дорожек. При этом растяжение на 6% не приводит к изменению сопротивления, а при растяжении до 50% образцы сохраняют способность проводить ток на относительно высоком уровне (Рисунок 135).

Таким образом, был **разработан новый высокотехнологичный подход к модификации поверхности полимеров самособирающимися слоями функционализированных алкоксисиланов и олигоалкоксисилоксанов для трафаретной и струйной печати высокопроводящих структур на деформируемых полимерных подложках со 100%-й адгезией металлических чернил к полимеру, не теряющих проводимости при многократном изгибании и растяжении подложек.**

В целом, в результате выполнения представленной диссертационной работы, впервые для функционализированных мезогенными, сопряженными и реакционноспособными группами линейных и разветвленных карбосилан-силоксанов разработаны научные основы получения самоорганизующихся и самособирающихся тонких (в т.ч. монослойных Ленгмюровских, ЛБ и ЛШ) пленок, обладающих заданной структурой, морфологией и электрофизическими свойствами, и предложены способы их применения в качестве активных слоев в устройствах органической электроники.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде всего следует отметить, что тонкие пленки на основе функционализированных карбосилан-силоксанов имеют большой потенциал использования в устройствах органической электроники благодаря присущей им термодинамической и кинетической стабильности, возможности хорошо воспроизводимого формирования пленок различного

назначения при помощи недорогих растворных технологий, включая трафаретную и струйную печать, а также уникальным полупроводниковым, оптическим и сенсорным свойствам.

Основным результатом диссертационной работы является фундаментальное понимание закономерностей самоорганизации функционализированных карбосилан-силоксанов различного строения в тонких (включая монослойные) пленках Ленгмюра, Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера, позволяющее создавать на основе таких карбосилан-силоксанов двумерные высокоорганизованные наноматериалы, обладающие заранее заданными структурой, морфологией, физико-химическими и электрофизическими свойствами.

Такие двумерные материалы могут быть использованы, в частности, в качестве активных полупроводниковых слоев в органических полевых транзисторах. Следует отметить, что самособирающиеся полупроводниковые монослои на основе функционализированных сопряженными группами карбосилан-силоксанов представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Такие объекты являются удобной системой для различных *in-situ* экспериментов, имеющих целью изучение механизмов транспорта заряда в органических полупроводниках. Это обусловлено тем, что в органическом полупроводниковом монослое токопроводящий слой напрямую контактирует с окружающей средой и легко может быть подвержен внешнему воздействию. С практической точки зрения полученные высокие величины подвижности носителей заряда в таких монослоях позволяют создавать на их основе различные микроэлектронные устройства, такие как цифровые микросхемы, RFID-метки и высокочувствительные газовые сенсоры. Газовые сенсоры на основе СМОПТ имеют ряд конкурентных преимуществ по сравнению с другими типами химических датчиков, а именно сверхвысокие чувствительности, быстрый отклик, низкое энергопотребление, дешевизну, что позволяет ожидать в ближайшие годы появления коммерческих образцов сенсоров на основе органических монослоев.

Еще одним перспективным вариантом практического использования самособирающихся слоев на основе функционализированных карбосилан-силоксанов являются интерфейсные слои. Основным назначением интерфейсных слоев является изменение поверхностных свойств модифицируемого материала, что играет важную роль при создании многослойных устройств органической электроники, в частности, современных органических полевых транзисторов, органических солнечных батарей и органических светоизлучающих диодов. Перечень возможных применений самособирающихся интерфейсных слоев включает создание на их основе монослойных и гибридных диэлектриков, формирование наноструктурированных поверхностей различного назначения, включая поверхности, обладающие сенсорными свойствами по отношению к определенным

биомолекулам, модификацию работы выхода проводника (электрода), смещение порогового напряжения в ОПТ при модификации границы раздела фаз «полупроводник-диэлектрик», допирование органического полупроводника при модификации его поверхности, снижение свободной энергии поверхности, увеличение адгезии проводящих структур к подложке, диэлектрическому или полупроводниковому слоям.

ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШЕЙ РАЗРАБОТКИ ТЕМЫ

Можно выделить следующие направления развития темы диссертационного исследования, логически вытекающие из изложенных в диссертации результатов:

- детальное исследование процессов молекулярного и надмолекулярного структурообразования в Ленгмюровских пленках карбосилан-силоксановых дендримеров с мезогенными и сопряженными концевыми группами с использованием методов рентгеновской рефлектометрии и нейтронного отражения;
- изучение влияния методов и условий формирования полупроводникового монослоя, а также его структуры и морфологии на сенсорные свойства, такие как чувствительность, селективность, порог детектирования;
- поиск механизмов взаимодействия низкомолекулярных и летучих органических газов с полупроводниковыми монослоями сопряженных карбосилан-силоксанов: определение роли собственных зарядовых ловушек в слое и взаимодействий, лежащих в основе селективности отклика;
- повышение селективности и чувствительности газовых сенсоров на основе СМОПТ за счет модификации полупроводникового слоя рецепторными слоями различного строения;
- разработка технологичного подхода к созданию электронного носа на основе массива СМОПТ с полупроводниковым слоем из сопряженных карбосилан-силоксанов различного строения;
- разработка технологии нанесения олигомерных/полимерных слоев различного назначения на одну подложку с использованием шаблонов, заданных интерфейсными слоями;
- разработка технологичных подходов к созданию полностью печатных полимерных СМОПТ и газовых сенсоров на их основе;
- разработка подходов к созданию органических полевых транзисторов с электролитным затвором (ОПТЭЗ) на основе тонких пленок полупроводниковых карбосилан-силоксанов и биологических сенсоров на базе ОПТЭЗ.

- создание прототипа устройства класса «лаборатория-на-чипе» на основе ОПТЭЗ, способного с высокой селективностью определять сверхнизкие концентрации маркеров различных заболеваний в биологических жидкостях

ВЫВОДЫ

1. Впервые для функционализированных мезогенными, сопряженными и реакционноспособными группами линейных и разветвленных карбосилан-силоксанов разработаны научные основы получения самоорганизующихся и самособирающихся тонких (в т.ч. монослойных Ленгмюровских, ЛБ и ЛШ) пленок, обладающих заданными структурой, морфологией и электрофизическими свойствами, и предложены способы их применения в качестве активных слоев в устройствах органической электроники.
2. Предложена расчетная модель перехода от ламеллярных к колончатым фазам, учитывающая влияние алифатического спейсера на форму молекул дендримеров больших генераций. Построена фазовая диаграмма в координатах «температура – давление». Показано, что в ортогональной колончатой фазе молекулы дендримера представляют собой деформированные цилиндры, а гексагональная колончатая фаза формируется только при полной конверсии цилиндрических молекул в дискообразные. Впервые показано, что композиционная неоднородность, присущая дендритным молекулам больших генераций, способна приводить к микрофазовому разделению в таких системах и формированию агрегатов с размерами порядка 100 нм в широком интервале температур.
3. На примере синтезированных карбосилан-силоксановых со-дендримеров показано, что «разбавление» мезогенных групп до 50% гидрофильными группами позволяет сохранить присущий этим системам полиморфизм при появлении у материала амфифильных свойств. Впервые обнаружено, что для тонких пленок со-дендримеров низких генераций характерна ламеллярная структура с сегрегацией гидрофильных и мезогенных групп, а для пленок дендримеров пятой генерации характерны структуры, в которых единицей упорядочения является молекула дендримера, а не отдельные концевые группы.
4. Впервые для олиготиофенсодержащих олигомерных и дендритных систем обнаружено, что на процессы самоорганизации в Ленгмюровских и ЛБ монослоях критически влияет не только молекулярная архитектура, но и условия формирования слоя. Показано, что увеличение номера генерации, уменьшение длины спейсера и наличие разветвленных концевых групп затрудняет кристаллизацию олиготиофеновых фрагментов в монослой и препятствует формированию высокоорганизованных пленок. Предложены модели упаковок исследованных материалов в Ленгмюровских и ЛБ пленках.
5. Впервые показано, что кватро-, квинке- и бензотиенобензо-тиофеновые производные линейных карбосилан-силоксанов с линейными алкильными заместителями у олиготиофена, присоединенного к кремнийорганическому фрагменту через длинный

алифатический спейсер наиболее перспективны для получения полупроводящих ЛБ монослоев. Разработан новый подход к получению самоорганизующихся кристаллических монослоев из олиготиофен-содержащих хлорсиланов и дисилоксанов при помощи «быстрых» методов (ЛБ, ЛШ).

6. Впервые разработаны научные основы и методики создания ЛБ и ЛШ СМОПТ на основе кремнийорганических производных олиготиофенов, а также высокочувствительных газовых сенсоров на базе ЛШ СМОПТ. Изготовлены ЛБ СМОПТ с подвижностью носителей заряда до 7×10^{-2} см²/Вс, пороговым напряжением, близким к 0 В и соотношением токов до $I_{on/off} = 10^6$, а также инвертор, осциллятор и газовый сенсор для селективного определения содержания сероводорода и аммиака в низких (ppm) и сверхнизких (ppb) концентрациях. Разработан алгоритм снятия мультипараметрического отклика с ОПТ, позволяющий определить тип токсичного газа, а также рассчитать его концентрацию. Предложен механизм, лежащий в основе детектирования аммиака и сероводорода. Полученные результаты открывают путь для развития технологии создания электронного носа, способного работать в условиях реального времени.
7. Разработан новый высокотехнологичный подход к модификации поверхности полимеров путем формирования на них самособирающихся полислоев функциональных алкоксисиланов и олигоалкоксисилоксанов, позволяющий создавать методами трафаретной и струйной печати высокопроводящие структуры на деформируемых полимерных подложках со 100%-й адгезией металлических чернил к полимеру, не теряющие проводимости при многократном изгибании и растяжении подложек.

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключении автор хотел бы поблагодарить многих ученых, без помощи которых выполнение данной работы в полном объеме было бы невозможно.

Прежде всего автор хотел бы от всей души поблагодарить своих научных руководителей и консультантов: Пономаренко Сергея Анатольевича, Бойко Наталью Ивановну и Шibaева Валерия Петровича за постоянное внимание, помощь в формировании концепции данной работы, а также за неоценимую консультационную и ресурсную поддержку на всех этапах работы.

Автор выражает искреннюю благодарность академику Азизу Мансуровичу Музафарову за предоставленную возможность выполнить большую часть данной работы на базе ИСПМ РАН и за неизменную поддержку всех начинаний и планов.

Автор благодарит профессора Роберта Ричардсона (Университет г. Бристоль, Великобритания) за предоставленную возможность выполнить в его лаборатории эксперименты по исследованию структуры дендримеров в блоке и тонких пленках и помощь в обсуждении полученных результатов.

Автор искренне признателен своим бывшим и настоящим студентам и аспирантам (Игнату Лещинеру, Иде Павличенко, Ивану Усову, Алексею Сизову, Аскольду Трулю, Даниилу Анисимову и Виктории Чекусовой) за их активное участие в научных исследованиях по тематике данной работы, неизменно аккуратное отношение к проведению экспериментов и анализу полученных данных, творческий энтузиазм и стремление двигаться вперед, а также за поддержание теплых и дружеских отношений в нашем коллективе.

Автор благодарит Юрия Георгиевича Черкаева (ИСПМ РАН) за съемку и помощь в интерпретации ЯМР-спектров; Татьяну Евгеньевну Гроховскую (кафедра ВМС, Химический факультет МГУ) за измерение и обсчет кривых ДСК; Олега Валентиновича Борщева (ИСПМ РАН), Юрия Николаевича Лупоносова (ИСПМ РАН), Марину Сергеевну Полинскую (ИСПМ РАН) за синтез и предоставление для исследований образцов линейных и дендримерных карбосилан-силоксанов с сопряженными и реакционноспособными группами; Сергея Николаевича Чвалуна, Максима Анатольевича Щербину и Артема Вадимовича Бакирова (ИСПМ РАН) за получение и анализ данных рентгеновского отражения и дифракции для ЛБ монослоев олиготиофенов; Марину Николаевну Кирикову (ИСПМ РАН) за измерение электромеханических характеристик напечатанных проводящих серебряных структур; Николая Михайловича Сурина (ИСПМ РАН) и Артура Амировича Маннанова (Университет г. Гронинген, Нидерланды) за измерения квантового выхода люминесценции растворов и ЛБ монослоев бисфенилбитиофенов.

Автор с огромной любовью благодарит свою семью: своих родителей, Людмилу Яковлевну и Валерия Николаевича, и сыновей, Станислава и Кирилла, за постоянную помощь, мотивацию и создание благоприятных условий для выполнения данной работы, а также своего мужа, Мельникова Андрея Владимировича за непрерывное многолетнее участие во всех этапах этой работы, безусловную любовь и поддержку, а также обеспечение достаточных финансовых условий для научной работы.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АПТС - 3-аминопропилтриметоксисилан
ВТВТ- [1]бензотиено[3,2-В][1]бензотиофен,
ЖК – жидкокристаллический,
ЛБ - Ленгмюра-Блоджетт,
ЛШ - Ленгмюра-Шеффера,
МНР – малоугловое нейтронное рассеяние,
МПТС - 3-меркаптопропилтриметоксисилан
ОМПМС - олиго-(3-меркаптопропил)(метокси)силоксан,
ОПТ - органический полевой транзистор,
ОПТЭЗ - органический полевой транзистор с электролитным затвором
ПДМС – полидиметилсилоксан,
ПЭН – полиэтиленнафталат,
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СМОПТ – самоорганизующийся монослойный ОПТ,
СЭМ - сканирующая электронная микроскопия,
ФЛ – фотолюминесценция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Silicon-containing dendritic polymers. Ed. by Dvornic, P.R., Oven, M.J. // *Advances in Silicon Science*. – V.2. – Springer, 2009;
- 2 Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances. Ed.by Marciniak, B. // *Advances in Silicon Science*. – V.1. – Springer. 2009;
- 3 Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. Ed.by Hartmann-Thompson, C. // *Advances in Silicon Science*. – V.3. – Springer, 2011;
- 4 Silicone Surface Science. Ed. by Dvornic, P.R., Oven, M.J. // *Advances in Silicon Science*. – V.4. – Springer, 2012;
- 5 Bio-Inspired Silicon-Based Materials. Ed.by Zelisko, P. // *Advances in Silicon Science*. – V.5. – Springer, 2014;
- 6 Petty, M.C. *Organic and Molecular Electronics: from Principles to Practice*. Second Edition. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2019;
- 7 *Organic Electronics II. More Materials and Applications*. Ed.by Klauk, H. Wiley-VCH, Weinheim, 2012;
- 8 *Molecular and Organic Electronic Devices*. Ed. By Aswal, D.K., Yakhmi, J.V. Nova Science Publishers, Inc. New York, 2010;
- 9 *Organic Thin Film Transistor Integration: A Hybrid Approach*. Ed. by Li, F.M., Nathan, A., Wu, Y., Ong, B.S. Wiley-VCH, Weinheim, 2011;
- 10 Balzani, V., Ceroni, P., Juris, A. *Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Application*. Wiley-VCH, Weinheim, 2014;
- 11 Lanzani, G. *The Photophysics behind Photovoltaics and Photonics*. Wiley-VCH, Weinheim, 2012;
- 12 Facchetti, A. Semiconductors for organic transistors // *Materials Today*. – 2007. – V. 10. – P. 28-37;
- 13 Dimitrakopoulos, C.D., Brown, A.R., Pomp, A. Molecular beam deposited thin films of pentacene for organic field effect transistor applications // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V.80. – P. 2501-2508;
- 14 Tanase, C., Meijer, E.J., Blom, P., de Leeuw, D. Local charge carrier mobility in disordered organic field-effect transistors // *Org. Electron.* – 2003. – V.4. – P.33-37;
- 15 Бойко, Н.И. Формирование жидкокристаллических фаз в мезогенсодержащих полимерах различной архитектуры на примере гребнеобразных и дендритных структур / Дисс. д-ра хим.наук. М.: МГУ, 2008 – 254 с.
- 16 Shibaev, V.P., Boiko, N.I. Liquid crystalline silicon-containing dendrimers, in book „Silicon-containing dendritic polymer“ Ed. by Dvornic, P.R., Oven, M.J. // *Advances in Silicon Science*. – V.2. – Springer, 2009. – P.237-283;

-
- 17 Jones, R.A.L., Richards, R.W. Polymers at Surfaces and Interfaces. Cambridge University Press, 1999. – 377 с.
- 18 Арсланов, В.В. Полимерные монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт. Влияние химической структуры полимера и внешних условий на формирование и свойства организованных планарных ансамблей // Успехи химии. – 1994. – Т.63. – С.3-42;
- 19 Mark, J.E., Schaefer, D.W., Lin, G. The Polysiloxanes. Oxford University Press, 2015. - 277 с.
- 20 Science and technology of silicones and silicone-modified materials. Ed. by Clarson, S.J. et al. ACS Symposium Series, 2007. – V.964. – 384 с.
- 21 Fox, H.W.; Taylor, P.W.; Zisman, W.A. Polyorganosiloxanes.... Surface active properties. // Ind.Eng.Chem. – 1947. – V.39. – P.1401–1409;
- 22 Garret, W.D.; Zisman, W.A. Damping of capillary waves on water by monomolecular films of linear polyorganosiloxanes // J. Phys. Chem. – 1970. – V.74. – P.1796–1805;
- 23 Fox, H.W., Solomon, E.M., Zisman, W.A. The Reaction of Polyorganosiloxane Monolayers with Aqueous Substrates // J. Phys. Colloid Chem. – 1950. – V.54. – P.723-731;
- 24 Ellison, A.H., Zisman, W.A. Surface Activity at the Organic Liquid/Air Interface // J. Phys. Chem. – 1956. – V.60. – P.416-421;
- 25 Noll, W. Spreading behaviour and acidolysis of the siloxane linkage as varying with the donor-acceptor properties of the organic-substituents // Pure Appl. Chem. – 1966. – V.13. – P.101–110;
- 26 Noll, W., Steinbach, H., Sucker, C. Monolayers of polyorganosiloxanes on water // J.Polym.Sci.C. – 1971. – V.34. – P.123-139;
- 27 Mehta, S.C., Somasundaran, P., Maldarelli, C., Kulkarni, R. Effects of Functional Groups on Surface Pressure–Area Isotherms of Hydrophilic Silicone Polymers // Langmuir. – 2006. – V.22. – P.9566-9571;
- 28 Von Damaschun G. Rontgenographische untersuchung der Struktur von silikongummi // Kolloid-Z. Z. Polymere. – 1962. – V.180. – P.65-67;
- 29 Steinbach, H., Sucker, C. Structure of association in surface films // Adv. Colloid Interface Sci. – 1980. – V.14. – P.43-65;
- 30 Banks W.H. Surface Films of Poly-di-methyl Siloxanes on Organic Liquid Substrates // Nature. – 1954. – V.174. – P.365-366;
- 31 Kakihara, Y., Himmelbalu, D.M., Schechter R.S. Polydimethylsiloxane monolayers at an air-water interface // J. Colloid Interface Sci. – 1969. – V.30. – P.200-210;
- 32 Esker, A.R., Hyuk, Y. Langmuir Monolayers of Siloxanes and Silsesquioxanes // Silicone Surface Science. Advances in Silicon Science 4 под ред. Owen, M.J., Dvornic, P.R. Springer Science–Business Media, 2012. – Гл. 7. – С. 195-228;

-
- 33 Hahn, T.D., Hsu, S.L., Stidham, H.D. Reflectance infrared spectroscopic analysis of polymers at the air-water interface. 4. Microstructure of poly(dimethylsiloxane) // *Macromolecules*. – 1997. – V.30. – P.87-92;
- 34 Kim, C., Gurau, M.C., Cremer, P.S., Hyuk, Y. Chain Conformation of Poly(dimethyl siloxane) at the Air/Water Interface by Sum Frequency Generation // *Langmuir*. – 2008. – V. 24. – P. 10155-10160;
- 35 Арсланов В.В., Огарев В.А. Свойства пленок полидиметилсилоксана на поверхности воды // Докл. АН СССР. – 1971. – Т.196. – С.1105-1107;
- 36 Огарев В.А., Арсланов В.В. Термодинамическая устойчивость пленок полиметилсилоксана на жидкой поверхности. В сб.: Структура и свойства поверхностно-активных слоев полимеров. Киев, 1972. – с.55-59;
- 37 Огарев В.А., Арсланов В.В., Трапезников А.А. Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах. Л.: ЛГУ, 1972. – 188 с.;
- 38 Огарев В.А., Арсланов В.В., Трапезников А.А. Переход монослоя полидиметилсилоксана в толстые пленки на границе фаз вода-воздух // Коллоидн. Журн. – 1972. – Т.34. – С.372-378;
- 39 Mann, E.K., Langevin, D. Poly(dimethylsiloxane) molecular layers at the surface of water and of aqueous surfactant solutions // *Langmuir*. – 1991. – V.7. – P.1112–1117;
- 40 Lee, L.T., Mann, E.K., Langevin, D., Farnoux, B. Neutron reflectivity and ellipsometry studies of a polymer molecular layer spread on the water surface // *Langmuir*. – 1991. – V.7. – P.3076–3080;
- 41 Lee, L.T., Mann, E.K., Langevin, D., Farnoux, B. Neutron reflectivity at liquid interfaces // *Physica B*. – 1994. – V. 198. – P. 83-88;
- 42 Арсланов В.В. Диссертация канд.хим.наук. М.: ИФХ АН СССР, 1973. – 154 с.
- 43 Рудой В.М., Арсланов В.В., Огарев В.А. Ориентация макромолекул полидиметилсилоксана на границе раздела фаз // Коллоидн. журн. - 1974. - Т.36, № 2. - С.415-416;
- 44 Bernardini, C., Stoyanov, S.D., Cohen Stuart, M.A., Arnaudov, L.N., Leermakers, F.A.M. Polymers at the Water/Air Interface, Surface Pressure Isotherms, and Molecularly Detailed Modeling // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – P. 11850-11861;
- 45 Bernardini, C., Stoyanov, S.D., Cohen Stuart, M.A., Arnaudov, L.N., Leermakers, F.A.M. PMMA Highlights the Layering Transition of PDMS in Langmuir Films // *Langmuir*. – 2011. – V. 27. – P. 2501-2508;
- 46 Mann, E.K., Henon, S., Langevin, D., Meunier, J. Molecular layers of a polymer at the free water surface: microscopy at the Brewster angle // *J. Phys. II. France*. – 1992. – V.2. – P.1683-1704;;
- 47 Mann, E.K., Langevin, D., Henon, S., Meunier, J., Lee, L.T. Mixed polymer-surfactant layers at the air-water interface // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. Phys.* – 1994. – V.98. – P.519 – 520;

-
- 48 Granick, S. Surface Pressure of Linear and cyclic Polydimethylsiloxanes in the Transition Region // *Macromolecules*. – 1985. – V.18. – P.1597-1602;
- 49 Granick, S., Clarson, S.J., Formoy, T.R., Semlyen, J.A. Studies of Cyclic and Linear Poly(dimethylsiloxanes): 18. Surface Pressures of the Monolayers in the Plateau Region // *Polymer*. – 1985. – V.26. – P.925 – 929;
- 50 Lenk, T.J., Lee, D.H.T., Koberstein, J.T. End Group Effects on Monolayers of Functionally-Terminated Poly(dimethylsiloxanes) at the Air-Water Interface // *Langmuir*. – 1994. – V.10. – P.1857-1864;
- 51 Бuzин, А.И., Василенко, Н.Г., Черникова, Е.А., Mourran, A., Moeller, M., Музафаров, А.М. Синтез и организация монослоев диметилсилоксановых полимакромономеров // *Высокомолекулярное соединение*. Сер. А. – 2004. – Т. 46, № 9. – С.1461-1470;
- 52 Litvinov V. M. Poly(dimethylsiloxane) Chains at a Silica Surface // *Organosilicon Chemistry II: From Molecules to Materials*. под ред. Auner N., Weis J. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 2008. – Гл.92. – С.779-814;
- 53 Kalachev A. A., Litvinov V. M., Wegner G. Polysiloxanes at the air/water interface and after transfer onto substrates // *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* – 1991. – V.46. – P.365-370;
- 54 Zhang C., Chen Z. Probing Molecular Structures of Poly(dimethylsiloxane) at Buried Interfaces in Situ // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – V. 117. – P. 3903-3914;
- 55 Ungar, G. Thermotropic hexagonal phases in polymers: common features and classification // *Polymer*. – 1993. – V.34. – P.2050-2059;
- 56 Moeller, M., Siffrin, S., Koegler, G., Oelfin, D. Mesomorphic phases in poly(di-n-alkylsiloxane)s // *Macromol.Chem. Macromol. Symp.* – 1990. – V.34. – P.171-194;
- 57 Shulgin A. I., Godovsky Yu.K., Makarova N. N. Influence of high pressure on the phase transitions in linear polysiloxanes as studied by high pressure DTA // *Thermochimica Acta*. – 1994. – V. 238. – P. 337-349.
- 58 Gearba R. I., Anokhin D. V., Bondar A. I., Godovsky, Yu.K., Papkov, V.S., Makarova, N.N., Magonov, S.N., Bras, W., Koch, M.H.J., Masin, F., Goderis, B., Ivanov, D.A. Mesomorphism, Polymorphism, and Semicrystalline Morphology of Poly(Di-n-propylsiloxane) // *Macromolecules*. – 2006. – V. 39. – P. 988-999;
- 59 Godovsky, Yu.K., Makarova, N.N. Self-order in flexible non-mesogenic macromolecules // *Phil.Trans.Roy.Soc.London A*. – 1994. – V.348. – P.45-57;
- 60 Kalachev, A.A., Litvinov, V.N., Wegner, G. Polysiloxanes at the air/water interface and after transfer onto substrates // *Macromol.Chem.Macromol.Symp.* – 1991. – V.46. – P.365-370;
- 61 Noll, W.; Steinbach, H.; Sucker, C. Monolayers of polyorganosiloxanes on water // *J. Polym. Sci. C*. – 1971. – V.34. – P.123–139;

-
- 62 Noll, W. Molekülorientierungen bei der Spreitung von Organopolysiloxanen auf Wasser // Kolloid-Z.u.Z.Polymere. – 1966. – V.211. – P.98;
- 63 Noll, W., Steinbach, H., Sucker, C. Beiträge zur Grenzflächenchemie der Organopolysiloxane. II // Kolloid-Z.u.Z.Polymere. – 1965. – V.204. – P.94-101;
- 64 Noll, W., Steinbach, H., Sucker, C. Beiträge zur Grenzflächenchemie der Polyorganosiloxane. III // Kolloid-Z.u.Z.Polymere. – 1970. – V.236. – P.1-19;
- 65 Noll, W., Steinbach, H., Sucker, C. Beiträge zur Grenzflächenchemie der Polyorganosiloxane // Kolloid-Z.u.Z.Polymere. – 1971. – V.243. – P.110-119;
- 66 Noll, W., Steinbac, H., Sucker, C., Beiträge zur Grenzflächenchemie der Organopolysiloxane I. Das Verhalten der Siloxankette bei der Spreitung von α - ω -Trimethylsiloxy-Dimethylpolysiloxanen. // Ber.Bunsenges.Phys.Chem. – 1963. – V.67. – P.407-415;
- 67 Белоусов, С.И., Sautter, E., Годовский, Ю.К., Макарова, Н.Н., Pechhold, W. Пленки Ленгмюра из полисилоксанов. Линейные полисилоксаны // Высокомолек.Соед.Сер.А. – 1996. – Т.38. – С.1532-1538;
- 68 Белоусов, С.И., Бузин, А.И., Годовский, Ю.К. Самоорганизация полисилоксанов в моно- и полислоевые структуры на границе раздела фаз // Высокомолек.Соед.Сер.Б. – 1999. – Т.41. – С.1687-1711;
- 69 Малахова, Ю.Н., Бузин, А.И., Чвалун, С. Н. Линейные и циклолинейные полисилоксаны в объеме и в тонких пленках на поверхности жидкости и твердых подложек // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – № 4. – С. 51–62;
- 70 Godovsky, Yu.K., Papkov, V. S., Magonov, S. N. Atomic Force Microscopy Visualization of Morphology Changes Resulting from the Phase Transitions in Poly(di-n-alkylsiloxane)s: Poly(diethylsiloxane) // Macromolecules. – 2001. – V. 34. – P. 976-990;
- 71 Белоусов, С. И., Годовский, Ю. К. Организация коллапса монослоев ПДМС, блок- и статистических сополимеров, смесей из ПДМС и ПДЭС на границе раздела вода–воздух // Высокомолек.Соед. Сер.А. – 2000. – Т.42. – С.27-35;
- 72 Макарова, Н.Н., Годовский, Ю.К., Лаврухин, Б.Д. Синтез и структура циклолинейных полиорганосилоксанов // Высокомолек.Соед.Сер.А. – 1995. – Т.37. – С.375-393;
- 73 Петрова, И.М., Макарова, Н.Н., Казначеев, А.В., Власова, Т.В., Меньшов, В.М. Синтез циклолинейных полиметилсилоксанов с двумя реакционноспособными группами и жидкокристаллические полимеры на их основе // Изв.АН. Сер.Хим. – 2009. – Т.3. – С.590-596;
- 74 Макарова, Н.Н., Петрова, И.М., Власова, Т.В., Петровский, П.В. Синтез метилциклотетра(гекса)силоксанов с разными реакционноспособными группами при одном атоме кремния // Изв.АН. Сер.Хим. – 2006. – Т.6. – С.932-936;

-
- 75 Godovsky, Y.K., Makarova, N.N., Matukhina, E.V. Mesophase Behavior and Structure of Mesophases in Cyclolinear Polyorganosiloxanes, в книге ACS Symposium Series: Silicons and Silicone modified materials под ред. Clarson, S. J. и др., 2000. – V.729. – P.98-114;
- 76 Anokhin, D.V., Gearba, R.I., Godovsky, Y.K., Magonov, S.N., Makarova, N.N., Ivanov, R.I., Wim, B., Ivanov, D.A. Structure and phase behavior of a disk-necklace polymer: Cyclolinear polymethylsiloxane // Polymer. – 2007. – V.48. – P.4837-4848;
- 77 Makarova, N.N., Godovsky, Y.K. Liquid-crystalline cyclochain organosilicon compounds // Prog.Polym.Sci. – 1997. – V.22. – P.1001-1051;
- 78 Белоусов, С.И., Sautter, E., Годовский, Ю.К., Макарова, Н.Н., Pechhold, W., Самоорганизация дискретных мультислоев из гексациклолинейных полисилоксанов с метильными боковыми заместителями // Высокомолек.Соед.Сер.А. – 1996. – Т.38. – С.1538-1544;
- 79 Makarova N. N., Astapova T. V., Buzin A. I., Polishchuk, A.P., Chizhova, N.V., Petrova, I.M. Self-Organizing Cyclolinear Organosilicon Polymers in Bulk and on the Surface of Water // Int. J. Mol. Sci. – 2013. – V. 14. – P. 18215-18238;
- 80 Fang, J., Dennin, M., Knobler, C.M., Godovsky, Yu.K., Makarova, N.N., Yokoyama, H. Structures of Collapsed Polysiloxane Monolayers Investigated by Scanning Force Microscopy // J.Phys.Chem.B. – 1997. – V.101. – P.3147-3154;
- 81 Buzin, A. I., Godovsky, Yu.K., Makarova, N. N., Fang, J., Wang, X., Knobler, C. M. Stepwise Collapse of Monolayers of Cyclolinear Poly(organosiloxane)s at the Air/Water Interface: A Brewster-Angle Microscopy and Scanning Force Microscopy Study// J. Phys. Chem. B. – 1999. – V. 103. – P. 11372-11381;
- 82 Белоусов, С.И., Sautter, E., Годовский, Ю.К., Макарова, Н.Н., Pechhold, W. Влияние размера цикла и природы боковых групп в циклолинейных полисилоксанах на их способность к образованию пленок Ленгмюра // Высокомолек.Соед.Сер.А. – 1996. – Т.38. – С.1722-1728;
- 83 Buzin, A.I., Sautter, E., Godovsky, Y.K., Makarova, N.N., Pechhold, W. Influence of molecular weight on stepwise collapse of Langmuir monolayers of cyclolinear polyorganosiloxanes // Coll.Polym.Sci. – 1998. – V.276. – P.1078-1087;
- 84 Godovsky, Yu.K., Brezesinski, G., Ruiz-Garcia, J., Möhwald, H., Jensen, T. R., Kjaer, K., Makarova, N. N. Stepwise Collapse of Cyclolinear Polysiloxane Langmuir Monolayers Studied by Brewster Angle Microscopy and Grazing Incidence X-ray Diffraction // Macromolecules. – 2004. – V. 37. – P. 4872-4881;
- 85 Бузин А.И., Sautter, E., Годовский, Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold, W. Влияние молекулярной массы на формирование дискретных ленгмюровских мультислоев

-
- циклолинейных полиорганосилоксанов // Высокомолек.Соед.Сер.А. – 1998. – Т.40. – С.782-787;
- 86 Зауттер, Э., Белоусов, С.И., Пеххольд, В., Макарова, Н.Н., Годовский, Ю.К. Пленки Ленгмюра-Блодже на основе новых мезофазных полисилоксанов // Высокомолек.Соед.Сер.А. – 1996. – Т.38. – С.49-55;
- 87 Белоусов, С.И., Бузин, А.И., Годовский, Ю.К. Организованные ленгмюровские пленки и полислои мезомерных циклолинейных полисилоксанов // Рос.хим.журн. – 1998. – Т.42. – С.59-69;
- 88 Jensen, T.R., Kjaer, K., Brezesinski, G., Ruiz-Garcia, J., Möhwald, H., Makarova, N. N., Godovsky, Yu.K. Successive Multilayer Formation of Cyclolinear Polyorganosiloxanes Floating at the Air–Water Interface. A Synchrotron X-ray Reflectivity Investigation // Macromolecules. – 2003. – V. 36. – P. 7236-7243;
- 89 Novikova, N.N., Zheludeva, S.I., Konovalov, O.V., Kovalchuk, M.V., Stepina, N.D., Myagkov, I.V., Godovsky, Yu.K., Makarova, N.N., Tereschenko, E.Yu., Yanusova, L.G. Total reflection X-ray fluorescence study of Langmuir monolayers on water surface// J. Appl. Crystallogr. – 2003. – V. 36, № 3. – P. 727-731;
- 90 Sautter, E. Die Phasenumwandlungen in mesophasenpolymeren und ihre Deutung. Ulm: Habilitationsschrift, 1997. – 213 с.;
- 91 Петрова, И.М., Петровский, П.В., Макарова, Н.Н. Синтез и свойства циклолинейных метилциклотетрасилоксановых полимеров с винильными группами // Высокомолек.Соед. Сер.Б. – 2009. – Т.51. – С. 328-336;
- 92 Макарова, Н. Н., Казначеев, А. В., Петровский, П. В., Петрова, И. М. Синтез и свойства жидкокристаллических метилциклогексасилоксановых полимеров с боковыми мезогенными цианобифенильными группами // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. – №3. – С.12-22;
- 93 Петрова, И. М., Казначеев, А. В., Петровский, П. В., Макарова, Н. Н. Синтез и свойства жидкокристаллических метилциклотетрасилоксановых полимеров с боковыми мезогенными цианобифенильными группами // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2008. – №4. – С.15-25;
- 94 Тальдрик, А. В., Чижова, Н. В., Макарова, Н. Н. Влияние стереорегулярности в гребнеобразных циклолинейных метилсилоксановых сополимерах на формирование ЖК состояния // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2009. – №4. – С.75-83;
- 95 Chen, X., Xue, Q.-B., Yang, K.-Z., Zhang, Q.-Z. Behavior of a chiral liquid crystalline polysiloxane at the air/water interface // Macromolecules. – 1996. – V.29. – P.5658-5663;

-
- 96 Geer, R.E., Shashidhar, R., Thibodeaux, A.F., Duran, R.S. X-Ray diffuse scattering study of static undulations in multilayer films of a liquid-crystalline polymer // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V.71. – P.1391-1394;
- 97 Adams, J., Buske, A., Duran, R.S. Viscoelastic properties and collapse behavior of a smectic liquid crystalline polymer at the air/ water interface // *Macromolecules.* – 1993. – V.26. – P.2871-2877;
- 98 Tribodeaux, A.F., Radler, U., Shashidhar, R., Duran, R.S. Blends in two dimensions: mixtures of a ferroelectric liquid crystalline copolymer with its side-chain monomer at the air-water interface // *Macromolecules.* – 1994. – V.27. – P.784-793;
- 99 Макарова, Н.Н., Зубавичус, Я.В., Петровский, П.В., Бузин, А.И., Казначеев, А.В., Власова, Т.В. Самоорганизующиеся циклолинейные метилциклогексасилоксановые полимеры с реакционноспособными винильными группами // *Высокомолек.Соед.Сер.А.* – 2007. – Т.49. – С.1915-1926;
- 100 Buzin, A.I., Makarova, N.N., Taldrik, A.V., Malakhova, Yu.N., Bushmarinov, I.S., Antipin, M.Yu. Comb-shaped liquid crystalline stereoregular cycloliner methylosiloxane copolymers: synthesis, behaviour in bulk and behaviour in monolayers // *Liq.Cryst.* – 2012. – V.39. – P.133–147;
- 101 Малахова, Ю.Н., Тальдрик, А.В., Макарова, Н.Н., Бузин, А.И. Поведение гребнеобразных жидкокристаллических стереорегулярных циклолинейных метилсилоксановых сополимеров с хиральными мезогенными группами на границе раздела фаз вода-воздух // *Бутлеровские сообщения.* – 2013. – Т.35, №8. – С. 88-93;
- 102 de Mul, M.N.G., Mann, J.A.Jr. Multilayer formation in thin films of thermotropic liquid crystals at the air-water interface // *Langmuir.* – 1994. – V.10. – P.2311-2316;
- 103 Rettig, W., Naciri, J., Shashidhar, R., Duran, R.S. The behavior of ferroelectric liquid crystalline compounds at the air-water interface // *Thin Solid Films.* – 1992. – V.210/211. – P.114-117;
- 104 Adams, J., Rettig, W., Duran, R.S., Naciri, J., Shashidhar, R. Langmuir Films of liquid crystalline materials: the influence of molecular architecture on morphology and properties // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V.97. – P.2021-2026;
- 105 Злыднева, Л.А. Гетерофазная полимеризация виниловых мономеров в присутствии кремнийорганических ПАВ различной природы. Диссертация канд.хим.наук. М.: МИТХТ, 2013. – 170 с.
- 106 Грицкова, И.А., Шрагин, Д.И., Левачев, С.М., Ежова, А.А., Милушкова, Е.В., Копылов, В.М., Гусев, С.А., Прокопов, Н.И., Лобанова, Н.А. Функциональные кремнийорганические вещества – стабилизаторы полимерных суспензий // *Тонкие химические технологии.* – 2016. – Т.11, № 2. – С. 5-16;

-
- 107 Ежова, А.А. Формирование межфазных адсорбционных слоев на поверхности полимерно-мономерных частиц при гетерофазной полимеризации в присутствии нерастворимых в воде кремнийорганических ПАВ. Диссертация канд.хим.наук. М.: МИРЭА, 2018. – 178 с.
- 108 Грицкова, И.А., Жданов, А.А., Чирикова, О.В., Щеголихина, О.И. Необычный эффект стабилизации полимерных суспензий в присутствии карбоксилсодержащих поливинилсилоксанов // Докл. Акад. наук. – 1994. – Т. 334, № 1. – С. 57-59;
- 109 Прокопов, Н.И., Грицкова, И.А., Черкасов, В.Р., Чалых А.Е. Синтез монодисперсных функциональных полимерных микросфер для иммунодиагностических исследований // Russ. Chem. Rev. – 1996. – V. 65, № 2. – P. 178-192;
- 110 Грицкова, И.А., Папков, В.С., Крашенинникова, И.Г., Евтушенко, А.М. Гетерофазная полимеризация стирола в присутствии кремнийорганических соединений различной природы // Высокомолек.соед.Сер.А. – 2007. – Т.49, №3. – С.389-396;
- 111 Грицкова, И.А., Левшенко, Е.Н., Мансурова, Е.Р., Хачатурян, И.В., Прокопов, Н.И., Симакова, Г.А., Копылов, В.М. Полимеризация стирола в присутствии кремнийорганических ПАВ различной природы // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 5. – С. 111-114;
- 112 Marchenko, S.B., Gritskova, I.A., Zaitsev, S.Yu. Comparative study of the polydimethylsiloxane monolayer with styrene and polystyrene // Macromol.Symp. – 1999. – V.146. – P.179-185;
- 113 Marchenko, S.B., Gritskova, I.A., Zaitsev, S.Yu. Polymer-surfactant interfacial layer of polystyrene particles modelling by monolayer technique // Colloids Surf. A. – 2002. – V. 198–200. – P. 501-508;
- 114 Shragin, D. I., Gritskova, I.A., Kopylov, V.M., Milushkova, E.V., Zlydneva, L.A., Levachev, S.M. Novel Approach to Synthesis of Monodisperse Polymeric Microspheres: Heterophase Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate in Presence of Water-Insoluble Functional PDMSs // Silicon. – 2015. – V.7, №2. – P 217-227;
- 115 Грицкова, И.А., Малахова, Ю.Н., Копылов, В.М., Шрагин, Д.И., Милушкова, Е.В., Бузин, А.И., Ежова, А.А., Лукашевич, А.Д., Левачев, С.М., Прокопов, Н.И. Влияние строения кремнийорганических поверхностно-активных веществ на кинетические закономерности гетерофазной полимеризации метилметакрилата и поведение в лэнгмюровских пленках на поверхности воды // Высокомол. соединения. Сер. Б. – 2015. – Т. 57, № 6. – С. 396-403;
- 116 Грицкова, И.А., Адиканова, Д.Б., Елигбаева, Г.Ж., Прокопов, Н.И., Левачев, С.М., Лобанова, Н.А., Милушкова, Е.В., Гусев, С.А., Войнова, Е.В. Синтез полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам и диаметрами 0,2-0,4 мкм для биотехнологии // Пластические массы. – 2015. – №7-8. – С. 23-29;

-
- 117 Грицкова, И.А., Лахтин, В.Г., Шрагин, Д.И., Ежова, А.А., Сокольская, И.Б., Крижановский, И.Н., Стороженко, П.А., Музафаров, А.М. Синтез олигосилоксанов с 3-аминопропильными группами и испытание их в качестве ПАВ при получении полимерных микросфер // Изв.АН. Сер.химич. – 2018. – №10. – С.1908-1914;
- 118 Solodukhina, N.M., Zlydneva, L.A., Levshenko, E.N., Myagkova, M.A., Gritskova, I.A. Polystyrene microspheres as bioligand carriers in the determination of Δ -9-tetrahydrocannabinol in human urine // Appl. Biochem. Microbiol. – 2012. – V.48, № 9. – P.740-745;
- 119 Левшенко, Е.Н., Грицкова, И.А., Гусев, С.А., Гусев, А.А., Волкова, Е.В. Полимерные микросферы в качестве носителей флуоресцентной метки при построении трехмерной модели сосудистого русла экспериментальных животных // Биотехнология. – 2013. – Т.29, № 6. – С. 65-70;
- 120 Грицкова, И.А., Прокопов, Н.И., Быков, В.А. Полимерные микросферы в диагностике. // Москва, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2004. – 137 с.
- 121 Волкова, Е.В., Лукашевич, А.Д., Левачева, И.С., Левачев, С.М., Гусев, С.А., Грицкова, И.А. Выбор полимерных микросфер для проведения реакции латексной агглютинации в плащечном формате // Вестник МИТХТ. – 2013. – Т. 8, №6. – С. 68-72;
- 122 Грицкова, И.А., Амеличев, А.А., Сацкевич, О.А., Школьников, А.В., Ежова, А.А., Симакова, Г.А., Васнёв, В.А., Лобанова, Н.А., Измайлов, Б.А. Коллоидно-химические свойства кремнийорганических пав, применяемых в синтезе полистирольных латексов // Тонкие химические технологии. – 2016. – Т.11, № 4. – С.56-62;
- 123 Грицкова, И.А., Ежова, А.А., Чалых, А.Е., Левачев, С.М., Чвалун, С.Н. Влияние состава и строения карбофункциональных олигодиметилсилоксанов на их коллоидно-химические свойства // Изв. АН. Сер.химич. – 2019. – № 1. – С. 132-136;
- 124 Sheiko, S.S., Buzin, A.I., Muzafarov, A.M., Rebrov, E.A., Getmanova, E.V. Spreading of Carbosilane Dendrimers at the Air/Water Interface // Langmuir. – 1998. – V.14. – P.7468-7474;
- 125 Sheiko, S.S., Möller, M.; Yögtle, F. (Ed.). Dendrimers III Design, Dimension, Function. Topics in Current Chemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001. – V. 212. – P.137-174.
- 126 Гетманова, Е.В., Терещенко, А.С., Игнатьева, Г.М., Татарина, Е.А., Мякушев, В.Д., Музафаров, А.М. Дифильные карбосиловые дендримеры с различной плотностью гидрофильного слоя // Изв.АН. Сер.Хим. – 2004. – Т.1. – С.134-139;
- 127 Терещенко, А.С., Гетманова, Е.В., Бuzин, А.И., Игнатьева, Г.М., Татарина, Е.А., Быстрова, А.В., Мякушев, В.Д., Музафаров, А.М. Триметилсилильные эфиры дифильных карбосиловых дендримеров третьей—пятой генераций. Особенности гидролиза на поверхности раздела вода—воздух // Известия АН. Сер. Хим. – 2007. – Т.11. – С.2125-2133;

-
- 128 Новожилова, Н.А., Малахова, Ю.Н., Бузин, М.И., Бузин, А.И., Татарина, Е.А., Василенко, Н.Г., Музафаров, А.М. Синтез и исследование свойств карбосилановых дендримеров третьей и шестой генераций с этиленоксидным поверхностным слоем в блоке и в монослоях на границе раздела фаз // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2013. – № 11. – С.2514-2526.
- 129 de Gennes, P.-G. Scalling concepts in polymer physics. Cornell University Press: Ithaca, NY, 1979.
- 130 Sheremetyeva, N.A., Voronina, N.V., Bystrova, A.V., Myakushev, V.D., Buzin, M.I., Muzafarov, A.M. Fluorine-Containing Organosilicon Polymers of Different Architectures. Synthesis and Properties Study, в книге ACS Symposium Series: Advances in Silicones and Silicone-Modified Materials под ред. Clarson, S.J. и др., 2010. – V.1051. – P.111-134;
- 131 Novozhilov, O.V., Pavlichenko, I.V., Demchenko, N.V., Buzin, A.I., Vasilenko, N.G., Muzafarov, A.M. Multiarm star-like polydimethylsiloxanes based on dendrimers of the sixth generation // Russ.Chem.Bull. – 2010. – V.59. – P.1909–1917;
- 132 Leshchiner, I.D., Boiko, N.I., Kumar, J., Richardson, R.M., Muzafarov, A.M., Shibaev, V.P. Synthesis and physical behavior of amphiphilic dendrimers with layered organization of hydrophilic and hydrophobic blocks // Colloid Polym.Sci. – 2013. – V.291, №. 4. – P.927–936;
- 133 Ponomarenko, S.A., Boiko, N.I., Shibaev, V.P., Richardson, R.M., Whitehouse, I.J., Rebrov, E.A., Muzafarov, A.M. Carbosilane liquid crystalline dendrimers: from molecular architecture to supramolecular nanostructures // Macromolecules. – 2000. – V.33. – P.5549–5558;
- 134 Лещинер, И.Д. Амфифильные карбосилановые дендримеры с мезогенными группами – синтез, фазовое поведение и самоорганизация в тонких пленках. Диссертация канд.хим.наук. М.: МГУ, 2009. – 154 с.
- 135 Shin, H.-K., Kim, J.-M., Kwon, Y.-S., Park, E., Kim, C. Optical behavior and surface morphology of the azobenzene functionalized dendrimer in Langmuir and Langmuir–Blodgett monolayers // Optical Materials. – 2002. – V.21. – P.389–394;
- 136 Jung, S.-B., Yoo, S.-Y., Kwon, Y.-S., Park, E., Kim, C. Electrical Properties and Fabrication of Dendrimer LB Films Containing 48 Pyridinealdoxime Functional End Groups // J.Kor.Phys.Soc. – 2002. – V.40. – P.132-135;
- 137 Jung, S.-B., Yoo S.-Y., Park E., Kim C., Kwon Y.-S. Effect of Complex on Electrical Properties of Dendrimer Langmuir–Blodgett Films Containing 48 Pyridinealdoxime // Jpn.J.Appl.Phys. – 2002. – V.41. – P.3065–3068;
- 138 Jung, S.-B., Kim, C., Kwon, Y.-S. Fabrication and electrical properties of dendritic macromolecule thin films based on metal complexes // Thin Solid Films. – 2003. – V.438 –439. – P.27–32;

-
- 139 Lee, J.-Y., Sung, G.-C., Yang, C.-H., Shin, D.-S., Kim, J.-M., Kwon, Y.-S. Investigation of the monolayer LB film properties of a silsesquioxane hybrid containing phenyl groups using SPM // *Thin Solid Films*. – 2009. – V.518. – P.829–834;
- 140 Kim, J.M., Shin, H.K., Park, E.C., Kim, K., Kwon, Y.-S. The Study on the Optical Characteristics of G4-48 Azo Dendrimer by Langmuir-Blodgett Method // *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* – 2002. – V.377. – P.197-200;
- 141 Jung, S.-B., Yang, K.-S., Yoo, S.-Y., Kwon, Y.-S. Electrical properties of dendritic macromolecule containing azo-groups // *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* – 2004. – V.425. – P.249-255;
- 142 Shin, H.-K., Park, E., Kim, C., Kwon, Y.-S. Optical Behavior and Surface Morphology of the Azobenzene Functionalized Dendrimer in Organic Thin Monolayers // *Jpn.J.Appl.Phys.* – 2002. – V.41. – P.2759;
- 143 Yoon, H.C., Shin, H.K., Kim, C., Kwon, Y.S. Fabrication of Azobenzene-terminated Dendrimers and Application to Photoswitching Devices // *Synthetic Metals*. – 2003. – V.137. – P.1427–1428;
- 144 Jung, K.H., Jung, S.B., Shin, H.K., Kim, C., Kwon, Y.S. Observation and Electrical Properties of Functionalized Dendrimer Monolayers by Using SPMs // *Synthetic Metals*. – 2005. – V.152. – P.285–288;
- 145 Gunawidjaja, R., Luponosov, Y.N., Huang, F., Ponomarenko, S.A., Muzafarov, A.M., Tsukruk, V.V. Structure and properties of functionalized bithiophenesilane monodendrons // *Langmuir*. – 2009. – V.25. – P.9270-9284;
- 146 Borshchev, O. V., Ponomarenko, S. A., Surin, N. M., Kaptyug, M. M., Buzin, M. I., Pleshkova, A. P., Demchenko, N. V., Myakushev, V. D., Muzafarov, A. M. Bithiophenesilane Dendrimers: Synthesis and Thermal and Optical Properties // *Organometallics*. – 2007. – V.26. – P.5165-5173;
- 147 Ponomarenko, S.A., Borshchev, O.V., Luponosov, Y.N., Surin, N.M., Muzafarov, A.M. Dendritic Oligoarilsilanes as Effective Nanostructured Luminophores for Spectral Shifters and Plastic Scintillators // *NSTI-Nanotech*. – 2013. – V.1. – P.756-759;
- 148 Surin, N.M., Borshchev, O.V., Luponosov, Yu.N., Ponomarenko, S.A., Muzafarov, A.M. Luminescence spectral properties of dendritic oligothiophenesilane macromolecules // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – T.84, №11. – C.1979-1985;
- 149 Polinskaya, M.S., Borshchev, O.V., Luponosov, Yu.N., Surin, N.M., Muzafarov, A.M., Ponomarenko, S.A. Synthesis and properties of a new luminescent oligoarylsilane dendrimer // *Mendeleev Comm*. – 2011. – V.2, No.21. – P.89-91;
- 150 Ionov, M., Garaiova, Z., Wróbel, D., Waczulikova, I., Gomez-Ramirez, R., de la Mata, J., Klajnert, B., Bryszewska, M., Hianik, T. The carbosilane dendrimers affect the size and zeta

-
- potential of large unilamellar vesicles // *Acta Phys. Univ. Comenianae.* – 2011. – V.52. – P.33–39;
- 151 Wrobel, D., Kłys, A., Ionov, M., Vitovic, P., Waczulikowa, I., Hianik, T., Gomez-Ramirez, R., de la Mata, D., Klajnert, B., Bryszewska, M. Cationic carbosilane dendrimers–lipid membrane interactions // *Chemistry and Physics of Lipids.* – 2012. – V.165. – P.401–407;
- 152 Ionov, M., Ciepluch, K., Garaiova, Z., Melikishvili, S., Michlewska, S., Balcerzak, L., Glińska, S., Miłowska, K., Gomez-Ramirez, R., de la Mata, F.G., Shcharbin, D., Waczulikowa, I., Bryszewska, M., Hianik, T. Dendrimers complexed with HIV-1 peptides interact with liposomes and lipid monolayers // *Biochimica et Biophysica Acta.* – 2015. – V.1848. – P.907–915;
- 153 Sheiko, S.S., Eckert, G., Ignat'eva, G., Muzafarov, A.M., Spiekermann, J., Räder, H.J., Möller, M. Solid-like states of a dendrimer liquid displayed by scanning force microscopy // *Macromolecular Rapid Communications.* – 1996. – V.17. – P.283–297;
- 154 Sheiko, S.S., Muzafarov, A.M., Winkler, R.G., Getmanova, E.V., Eckert, G., Reineker, P. Contact Angle Microscopy on a Carbosilane Dendrimer with Hydroxyl End Groups: Method for Mesoscopic Characterization of the Surface Structure // *Langmuir.* – 1997. – V.13. – P.4172–4181;
- 155 Zhang, X., Klein, J., Sheiko, S.S., Muzafarov, A.M. Modification of Surface Interactions and Friction by Adsorbed Dendrimers: 2. High-Surface-Energy —OH-Terminated Carbosilane Dendrimers // *Langmuir.* – 2000. – V.16. – P.3893–3901;
- 156 Xiao, Z., Cai, C., Mayeux, A., Milenkovic, A. The First Organosiloxane Thin Films Derived from SiCl₃-Terminated Dendrons. Thickness-Dependent Nano and Mesoscopic Structures of the Films Deposited on Mica by Spin-Coating // *Langmuir.* – 2002. – V.18. – P.7728–7739;
- 157 Yam, C.M., Mayeux, A., Milenkovic, A., Cai, C. Wettabilities of Organosiloxane Thin Films Derived from SiCl₃-Terminated Carbosilane Dendrons on Mica // *Langmuir.* – 2002. – V.18. – P.10274–10278;
- 158 Coen, M.C., Lorenz, K., Kressler, J., Frey, H., Mulhaupt, R. Mono- and Multilayers of Mesogen-Substituted Carbosilane Dendrimers on Mica // *Macromolecules.* – 1996. – V.29. – P.8069–8076;
- 159 Ponomarenko, S.A., Boiko, N.I., Shibaev, V.P., Magonov, S.N. Atomic Force Microscopy Study of Structural Organization of Carbosilane Liquid Crystalline Dendrimer // *Langmuir.* – 2000. – V.16. – P.5487–5493;
- 160 Пономаренко, С.А., Бойко, Н.И., Zhu, X.-M., Агина, Е.В., Шибает, В.П., Магонов С.Н. Изучение индивидуальных молекул и наноструктуры моно- и полислоев карбосилановых жидкокристаллических дендримеров методом атомно-силовой микроскопии // *Высокомолек.соед. Сер.А.* – 2001. – Т.43, № 3. – С.419–433.

-
- 161 Bobrovsky, A.Yu., Pakhomov, A.A., Zhu, X.-M., Boiko, N.I., Shibaev, V.P., Stumpe, J. Photochemical and Photoorientational Behavior of Liquid Crystalline Carbosilane Dendrimer with Azobenzene Terminal Groups // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V.106. – P.540-546;
- 162 Ponomarenko, S.A., Tatarinova, E.A., Muzafarov, A.M., Kirchmeyer, S., Brassat, L., Mourran, A., Moeller, M., Setayesh, S., de Leeuw, D. Star-Shaped Oligothiophenes for Solution-Processible Organic Electronics: Flexible Aliphatic Spacers Approach // *Chem. Mater.* – 2006. – V.18. – P.4101-4108;
- 163 Ponomarenko, S.A., Tatarinova, E.A., Meyer-Friedrichsen, T., Kirchmeyer, S., Setayesh, S., de Leeuw, D. Magonov, S.N., Muzafarov, A.M. Solution Processible Quaterthiophene Containing Carbosilane Dendrimers // *Polymeric Materials: Science and Engineering.* – 2007. – V.96. – P.298-299;
- 164 Kirchmeyer, S., Meyer-Friedrichsen, T., Elschner, A., Gaiser, D., Lövenich, W., Jonas, F. Materials for organic electronics – conductors and semiconductors designed for wet processing // *Proceedings of SPIE.* – 2008. – V. 7054. – P.705402-2;
- 165 Kim, C., Park, E., Song, C.K., Koo, B.W. Ferrocene end-capped dendrimer: synthesis and application to CO gas sensor // *Synth.Metals.* – 2001. – V.123. – P.493-496;
- 166 Рапопорт, Ф.М., Ильинская, А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963. – 420 с.;
- 167 Andringa, A.M., Spijkman, M.J., Smits, E.C.P., Mathijssen, S.G.J., van Hal, P.A., Setayesh, S., Willard, N.P., Borshchev, O.V., Ponomarenko, S.A., Blom, P.W.M., de Leeuw, D.M. Gas sensing with self-assembled monolayer field-effect transistors // *Org. Electron.* – 2010. – V.11, – P.895-898;
- 168 Wolpers, M., Viehhaus, H., Stratmann, M. Surface analytical investigations of metal surfaces modified by Langmuir-Blodgett films of silanes // *Applied Surface Science.* – 1991. – V.47. – P.49-62;
- 169 Wolpers, M., Stratmann, M., Viehhaus, H., Streckel, H. The structure and stability of metal surfaces modified by silane Langmuir- Blodgett films // *Thin Solid Films.* – 1992. – V.210/211. – P.592-596;
- 170 Virkar, A.; Mannsfeld, S.; Oh, J.H.; Toney, M. F.; Tan, Y. H.; Liu, G. Y.; Scott, J. C.; Miller, R.; Bao, Z. The Role of OTS Density on Pentacene and C60 Nucleation, Thin Film Growth, and Transistor Performance // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – V.19. – P.1962-1970.
- 171 Wo, S.T., Wang, B.R., Zhou, H., Wang Y.P., Bessette, J., Headrick, R.L., Mayer A.C., Malliaras, G.G., Kazimirov, A. Structure of a pentacene monolayer deposited on SiO₂: Role of trapped interfacial water // *J.Appl.Phys.* – 2006. – V.100. – P.093504;

-
- 172 Kobayashi, S., Nishikawa, T., Takenobu, T., Mori, S., Shimoda, T., Mitani, T., Shimotani, H., Yoshimoto, N., Ogawa, S., Iwasa, I. Control of carrier density by self-assembled monolayers in organic field-effect transistors // *Nat.Mater.* – 2004. – V.3. – P.317-322;
- 173 Tang, M.L., Okamoto, T., Bao, Z.N. High-Performance Organic Semiconductors: Asymmetric Linear Acenes Containing Sulphur // *J.Am.Chem.Soc.* – 2006. – V.128. – P.16002-16003;
- 174 Ong, B.S., Wu, Y.L., Liu, P., Gardner, S. High-Performance Semiconducting Polythiophenes for Organic Thin-Film Transistors // *J.Am.Chem.Soc.* – 2004. – V.126. – P.3378-3379;
- 175 Ruiz, R., Papadimitratos, A., Mayer, A.C., Malliaras, G.G. Thickness Dependence of Mobility in Pentacene Thin-Film Transistors // *Adv.Mater.* – 2005. – V.17. – P.1795;
- 176 Hulea, I.N., Fratini, S., Xi, H., Mulder, C. L., Iossad, N.N., Rastelli, G., Ciuchi, S., Morpurgo, A.F. // Tunable Fröhlich polarons in organic single-crystal transistors // *Nat.Mater.* – 2006. – V.5. – P.982-986;
- 177 Yuan, Q., Mannsfeld, S.C.B., Tang, M.L., Toney, M.F., Luning, J., Bao, Z. Thin Film Structure of Tetraceno[2,3-b]thiophene Characterized by Grazing Incidence X-ray Scattering and Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Analysis // *J.Am.Chem.Soc.* – 2008. – V.130. – P.3502-3508;
- 178 Ling, M.M., Erk, P., Gomez, M., Koenemann, M., Locklin, J., Bao, Z. Air-Stable n-Channel Organic Semiconductors Based on Perylene Diimide Derivatives without Strong Electron Withdrawing Groups // *Adv.Mater.* – 2007. – V.19. – P.1123-1127;
- 179 Belyaev, V.V., Mazaeva, V.G., Sobolevskii, M.V., Kokaulina, I. G., Solomatin, A. S. Liquid Crystal Alignment on Langmuir-Blodgett Organosilicon Films // *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* – 2011. – V.546. – P.17[1487]–25[1495];
- 180 Mazaeva, V.G., Belyaev, V.V., Sobolevskii, M.V. Properties of thin films of organosilicone compounds for LC alignment // *J.Soc.Inf.Display.* – 2005. – V.13. – P.373-380;
- 181 Sobolevsky, M.V., Mazaeva, V.G., Kovalenko, V., Belyaev, V.V., Kalashnikov, A.A. Manufacture and Physical Properties of Silicon-Organic Films for LC Alignment // *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* – 1999. – V.329. – P.293-304;
- 182 Aprile, A., Pagliusi, P., Ciuchi, F., De Santo, M.P., Pinalli, R., Dalcanale, E. Probing Cavitand–Organosilane Hybrid Bilayers via Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy // *Langmuir.* – 2014. – V.30. – P.12843–12849;
- 183 Cram, D. J. Cavitands: Organic Hosts with Enforced Cavities // *Science.* – 1983. – V.219. – P.1177–1183;
- 184 Pirondini, L.; Dalcanale, E. Molecular Recognition at the Gas–Solid Interface: A Powerful Tool for Chemical Sensing // *Chem.Soc.Rev.* – 2007. – V.36. – P.695–706;

-
- 185 Castellana, E. T.; Cremer, P. S. Solid Supported Lipid Bilayers: From Biophysical Studies to Sensor Design // *Surf.Sci.Rep.* – 2006. – V.61. – P.429–444;
- 186 Nielsen, C. Biomimetic Membranes for Sensor and Separation Applications // *Anal.Bioanal.Chem.* – 2009. – V.395. – P.697–718
- 187 Sergeyeva, T.; Slinchenko, O.; Gorbach, L.; Matyushov, V.; Brovko, O.; Piletsky, S. A.; Sergeeva, L.; Elska, G. Catalytic Molecularly Imprinted Polymer Membranes: Development of the Biomimetic Sensor for Phenols Detection // *Anal.Chim.Acta.* – 2010. – V.659. – P.274–279;
- 188 Shen, Y. R. Surface Properties Probed by Second-Harmonic and Sum-Frequency Generation // *Nature.* – 1989. – V.337. – P.519–525;
- 189 Zhuang, X.; Miranda, P.; Kim, D.; Shen, Y. Mapping Molecular Orientation and Conformation at Interfaces by Surface Nonlinear Optics // *Phys.Rev.B.* – 1999. – V.59. – P.12632–12640;
- 190 Bao, Z.; Locklin, J. Organic Field Transistors. CRC Press Taylor and Francis Group: Boca Raton, FL, 2007. – 150 с.;
- 191 Aswal, D.K., Lenfant, S., Guerin, D., Yakhmi, J.V., Vuillaume, D. Self-assembled monolayers on silicon for molecular electronics // *Anal. Chim. Acta.* – 2006. – V. 568. – P. 84-108;
- 192 Борщѐв, О.В., Пономаренко, С. А. Самоорганизующиеся органические полупроводники для монослойных полевых транзисторов // *Высокомол.соед. Сер.С.* – 2014. – Т. 56, № 1. – С. 33–48;
- 193 Berson, J., Zeira, A., Maoz, R., Sagiv, J. Parallel- and serial-contact electrochemical metallization of monolayer nanopatterns: A versatile synthetic tool en route to bottom-up assembly of electric nanocircuits // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2012. – V.3. – P.134–143;
- 194 Zeira, A., Chowdhury, D., Maoz, R., Sagiv, J. Contact Electrochemical Replication of Hydrophilic–Hydrophobic Monolayer Patterns // *ACS Nano.* – 2008. – V.2. – P.2554-2568;
- 195 De la Rica, R.; Baldi, A.; Mendoza, E.; Paulo, A. S.; Llobera, A.; Fernandez- Sanchez, C. Silane nanopatterns via gas-phase soft lithography // *Small.* – 2008. – V.4. – P.1076-1079;
- 196 Lin, Y.-C.; Yu, B.-Y.; Lin, W.-C.; Chen, Y.-Y.; Shyue, J.-J. Site-Selective Deposition of Gold on Photo-Patterned Self-Assembled Monolayers // *Chem. Mater.* – 2008. – V.20. – P.6606-6610;
- 197 Lin, M.C., Chu, C.J., Tsai, L.C., Lin, H.Y., Wu, C.S., Wu, Y.P., Wu, Y.N., Shieh, D.B., Su, Y.W., Chen, C.D. Control and Detection of Organosilane Polarization on Nanowire Field-Effect Transistors // *Nano Lett.* – 2007. – V.7. – P.3656-3661;
- 198 Chiu, C.-S.; Lee, H.-M.; Gwo, S. Site-Selective Biofunctionalization of Aluminum Nitride Surfaces Using Patterned Organosilane Self-Assembled Monolayers // *Langmuir.* – 2010. – V.26. – P.2969-2974;

-
- 199 Gambinossi, F.; Lorenzelli, L.; Baglioni, P.; Caminati, G. Silicon oxide surface functionalization by self-assembled nanolayers for microcantilever transducers // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2008. – V.321. – P.87–93;
- 200 Mehta, M., Hanumanthaiah, C.S., Betala, P.A., Zhang, H., Roh, S.-W., Buttner, W., Penrose, W.R., Stetter, J.R., Perez-Luna V.H. Detection of proteins and bacteria using an array of feedback capacitance sensors // *Biosensors and Bioelectronics.* – 2007. – V.23. – P.728–734;
- 201 Frascella, F.; Ricciardi, C. Functionalization Protocols of Silicon Micro/Nano-mechanical Biosensors, in book “Nanomaterial interfaces in biology: methods and protocols” Ed. By Bergese, P.; HamadSchifferli, K. // *Methods in Molecular Biology.* – V.1025. – Humana Press, Springer, 2013. – P.109-115;
- 202 Krishnan, V., Sakakibara, K., Mori, T., Hill, J.P., Ariga, K. Manipulation of thin film assemblies: recent progress and novel concepts // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V.16. – P.459–469;
- 203 Naciri, J., Fang, J.Y., Moore, M., Shenoy, D., Dulcey, C.S., Shashidhar, R. Photosensitive triethoxysilane derivatives for alignment of liquid crystals // *Chem. Mater.* – 2000. – V.12. – P.3288–3295;
- 204 Herzer, N., Haensch, C., Hoeppener, S., Schubert, U.S. Orthogonal Functionalization of Silicon Substrates Using Self-Assembled Monolayers // *Langmuir.* – 2010. – V.26. – P.8358–8365;
- 205 Sheikh, S., Blaszykowski, C., Thompson, M. Sacrificial BSA to block non-specific adsorption on organosilane adlayers in ultra-high frequency acoustic wave sensing // *Surf. Interface Anal.* – 2013. – V.45. – P.1781–1784;
- 206 Haensch, C., Hoeppener, S., Schubert, U.S. Chemical modification of self-assembled silane based monolayers by surface reactions // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V.39. – P.2323-2334;
- 207 Sheikh, S., Sheng, J. C.-C., Blaszykowski, C., Thompson, M. New oligoethylene glycol linkers for the surface modification of an ultra-high frequency acoustic wave biosensor // *Chem. Sci.* – 2010. – V.1. – P.271-275;
- 208 Ogi, H., Fukunishi, Y., Nagai, H., Okamoto, K., Hirao, M., Nishiyama, M. Nonspecific-adsorption behavior of polyethyleneglycol and bovine serum albumin studied by 55-MHz wireless-electrodeless quartz crystal microbalance // *Biosens. Bioelectron.* – 2009. – V.24. – P.3148-3152;
- 209 Miyata, T., Kawamura, A., Meotoiwa, T., Matsumoto, M., Urugami T. Synthesis of novel nucleobase-terminated organosilane and its self-assembly on a substrate // *Polymer Journal.* – 2012. – V.44. – P.625–631;

-
- 210 Pasternack, R. M., Amy, S. R., Chabal, Y. J. Attachment of 3-(aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: dependence on solution temperature // *Langmuir*. – 2008. – V.24. – P.12963–12971;
- 211 Zeira, A., Chowdhury, D., Hoeppener, S., Liu, S., Berson, J., Cohen, S.R., Maoz, R., Sagiv, J. Patterned Organosilane Monolayers as Lyophobic-Lyophilic Guiding Templates in Surface Self-Assembly: Monolayer Self-Assembly versus Wetting-Driven Self-Assembly // *Langmuir*. – 2009. – V.25. – P.13984–14001;
- 212 Bigelow, W.C.; Pickett, D.L.; Zisman, W.A. Oleophobic monolayers I: Films adsorbed from solution in non-polar liquids // *J.Colloid Sci.* – 1946. – V.1. – P.513–538;
- 213 Netzer, L.; Sagiv, J. A new approach to construction of artificial monolayer assemblies // *J.Am.Chem.Soc.* – 1983. – V.105. – P.674–676;
- 214 Netzer, L.; Iscovici, R.; Sagiv, J. Adsorbed monolayers versus Langmuir-Blodgett monolayers—why and how? II: Characterization of built-up films constructed by stepwise adsorption of individual monolayers // *Thin Solid Films*. – 1983. – V.100. – P.67–76;
- 215 Jones, F.N., Nichols, M.E., Pappas S.P. *Organic Coatings: Science and Technology*. John Wiley & Sons, 2017. – 512 c.
- 216 Chowdhury, D.; Maoz, R.; Sagiv, J. Wetting Driven Self-Assembly as a New Approach to Template-Guided Fabrication of Metal Nanopatterns // *Nano Lett.* – 2007. – V.7. – P.1770–1778;
- 217 Wen, K.; Maoz, R.; Cohen, H.; Sagiv, J.; Gibaud, A.; Desert, A.; Ocko, B.M. Postassembly Chemical Modification of a Highly Ordered Organosilane Multilayer: New Insights into the Structure, Bonding, and Dynamics of Self-Assembling Silane Monolayers // *ACS Nano*. – 2008. – V.2. – P.579–599;
- 218 Anac, I., McCarthy, T.J. Chemical modification of chromium oxide surfaces using organosilanes // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2009. – V.331. – P.138–142;
- 219 Cave, N.G., Kinloch, A.J. Self-assembling monolayer silane films as adhesion promoters // *Polymer*. – 1992. – V.33. – P.1162–1170;
- 220 Netzer, L., Iscovici, R., Sagiv, J. Adsorbed monolayers versus Langmuir-Blodgett monolayers—Why and how? I: From monolayer to multilayer, by adsorption // *Thin Solid Films*. – 1983. – V.99. – P.235–241;
- 221 Fernando, M., Kinloch, A. J. Use of the ‘inverted-blister’ test to study the adhesion of photopolymers // *Int.J.Adhesion&Adhesives*. – 1990. – V.10. – P.69–76;
- 222 Cave, N. G., Kinloch, A. J. The Effect of the Silane Deposition Conditions on the Durability of Aluminium Joints Pretreated using 3-Aminopropyltrimethoxysilane // *J.Adhesion*. – 1991. – V.34. – P.175–187;

-
- 223 Ramanath, G., Cui, G., Ganesan, P.G., Guo, X., Ellis, A.V., Stukowski, M., Vijayamohan, K., Doppelt, P., Lane, M. Self-assembled subnanolayers as interfacial adhesion enhancers and diffusion barriers for integrated circuits // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V.83. – P.383-385;
- 224 Krishnamoorthy, A., Chanda, K., Murarka, S.P., Ryan, J.G., Ramanath, G. Self-assembled near-zero-thickness molecular layers as diffusion barriers for Cu metallization // *Appl.Phys.Lett.* – 2001. – V.78. – P.2467-2469;
- 225 McBrayer, J.D., Swanson, R.M., Signmon, T.W. Diffusion of Metals in Silicon Dioxide // *J.Electrochem.Soc.* – 1986. – V.133. – P.1242-1246;
- 226 Murarka, S.P. Materials aspects of copper interconnection technology for semiconductor applications // *Mater.Sci.Technol.* – 2001. – V.17. – P.749-758;
- 227 Ito, Y., Virkar, A.A., Mannsfeld, S., Oh, J.H., Toney, M., Locklin, J., Bao Z. Crystalline Ultrasoother Self-Assembled Monolayers of Alkylsilanes for Organic Field-Effect Transistors // *J.Am.Chem.Soc.* – 2009. – V.131. – P.9396-9404;
- 228 Nie, H. Y.; Walzak, M. J.; McIntyre, N.S. Delivering octadecylphosphonic acid self-assembled monolayers on a Si wafer and other oxide surfaces // *J.Phys.Chem.B.* – 2006. – V.110. – P.21101-21108;
- 229 Wang, Y.; Lieberman, M. Growth of Ultra-smooth Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Monolayers on SiO₂ // *Langmuir*. – 2003. – V.19. – P.1159-1167;
- 230 Oh, J. H.; Liu, S.; Bao, Z.; Schmidt, R.; Wurthner, F. Air-stable n-channel organic thin-film transistors with high field-effect mobility based on N,N'-N,N'-bis(heptafluorobutyl)-3,4:9,10-perylene diimide // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V.91. – P.212107;
- 231 Schmidt, R.; Ling, M. M.; Oh, J. H.; Winkler, M.; Konemann, M.; Bao, Z.; Wurthner, F. Core-Fluorinated Perylene Bisimide Dyes: Air Stable n-Channel Organic Semiconductors for Thin Film Transistors with Exceptionally High On-to-Off Current Ratios // *Adv.Mater.* – 2007. – V.19. – P.3692-3695;
- 232 Aizenberg, J., Black, A.J., Whitesides, G.M. Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers // *Nature*. – 1999. – V.398. – P.495-498;
- 233 Lee, H.S., Kim, D.H., Cho, J.H., Hwang, M., Jang, Y., Cho, K.W. Effect of the Phase States of Self-Assembled Monolayers on Pentacene Growth and Thin-Film Transistor Characteristics // *J.Am.Chem.Soc.* – 2008. – V.130. – P.10556-10564;
- 234 Kim, D. H.; Lee, H. S.; Yang, H.; Yang, L.; Cho, K. Tunable Crystal Nanostructures of Pentacene Thin Films on Gate Dielectrics Possessing Surface-Order Control // *Adv.Funct.Mater.* – 2008. – V.18. – P.1363-1370;
- 235 Markov, I. *Crystal Growth For Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy*. 2nd ed. World Scientific, New Jersey, 2003. – 564 c.;

-
- 236 Gupta, V.K., Abbott, N.L. Using Droplets of Nematic Liquid Crystals to Probe the Microscopic and Mesoscopic Structure of Organic Surfaces // *Langmuir*. – 1999. – V.15. – P.7213-7223;
- 237 Verlaak, S., Steudel, S., Heremans, P., Janssen, D., Deleuze, M.S. Nucleation of organic semiconductors on inert substrates // *Phys.Rev.B*. – 2003. – V.68. – P.195409;
- 238 Pernstich, K.P., Haas, S., Oberhoff, D., Goldmann, C., Gundlach, D.J., Batlogg, B., Rashid, A.N., Schitter, G. Threshold voltage shift in organic field effect transistors by dipole monolayers on the gate insulator // *J.Appl.Phys.* – 2004. – V.96. – P.6431;
- 239 Jang, Y., Cho, J.H., Kim, D.H., Park, Y.D., Hwang, M., Cho, K. Effects of the permanent dipoles of self-assembled monolayer-treated insulator surfaces on the field-effect mobility of a pentacene thin-film transistor // *Appl.Phys.Lett.* – 2007. – V.90. – P.132104;
- 240 Takeya, J., Nishikawa, T., Takenobu, T., Kobayashi, S., Iwasa, Y., Minani, T., Goldmann, C., Krellner, C., Batlogg, B. Effects of polarized organosilane self-assembled monolayers on organic single-crystal field-effect transistors // *Appl.Phys.Lett.* – 2004. – V.85. – P.5078;
- 241 Chung, Y., Verploegen, E., Vailionis, A., Sun, Y., Nishi, Y., Murmann, B., Bao, Z. Controlling Electric Dipoles in Nanodielectrics and Its Applications for Enabling Air-Stable n-Channel Organic Transistors // *Nano Lett.* – 2011. – V.11. – P.1161-1165;
- 242 Gholamrezaie F., Andringa A.M., Roelofs W.S.C., Neuhold A., Kemerink M., Blom P.W.M., de Leeuw D.M. Charge Trapping by Self-Assembled Monolayers as the Origin of the Threshold Voltage Shift in Organic Field-Effect Transistors // *Small*. – 2012. – V.8. – P.241-245;
- 243 Mathijssen, S.G.J., Kemerink, M., Sharma, A., Cölle, M., Bobbert, P.A., Janssen, R.A.J., de Leeuw, D.M. Charge Trapping at the Dielectric of Organic Transistors Visualized in Real Time and Space // *Adv.Mater.* – 2008. – V.20. – P.975-979;
- 244 Possanner, S.K., Zojer, K., Pacher, P., Zojer, E., Schürer, F. Threshold Voltage Shifts in Organic Thin-Film Transistors Due to Self-Assembled Monolayers at the Dielectric Surface // *Adv.Funct.Mater.* – 2009. – V.19. – P.958-967;
- 245 Li, J., Tang, W., Wang, Q., Sun, W., Zhang, Q., Guo, X., Wang, X., Yan, F. Solution-processable organic and hybrid gate dielectrics for printed electronics // *Materials Science and Engineering R*. – 2018. – V.127. – P.1–36;
- 246 de Pauli M., Zschieschang U., Barcelos I. D., Klauk H., Malachias A. Tailoring the Dielectric Layer Structure for Enhanced Carrier Mobility in Organic Transistors: The Use of Hybrid Inorganic/Organic Multilayer Dielectrics // *Adv.Electr.Mater.* – 2016. – V. 2, № 5. – P. 1500402;
- 247 Amin A. Y., Khassanov A., Reuter K., Meyer-Friedrichsen T., Halik M. Low-Voltage Organic Field Effect Transistors with a 2-Tridecyl[1]Benzothieno[3,2-B][1]Benzothiophene Semiconductor Layer // *Journal of Am.Chem.Soc.* – 2012. – V.134, № 40. – P.16548-16550;

-
- 248 Schiebl S. P., Gannott F., Etschel S. H., Schweiger M., Grünler S., Halik M., Zaumseil J. Self-Assembled Monolayer Dielectrics for Low-Voltage Carbon Nanotube Transistors with Controlled Network Density // *Adv.Mater.Interfaces.* – 2016. – V. 3, № 18. – P. 1600215;
- 249 Klauk H., Zschieschang U., Pflaum J., Halik M. Ultralow-Power Organic Complementary Circuits // *Nature.* – 2007. – V.445. – P.745-748;
- 250 Gelinck, G., Edzer, H.H., Huitema, A., van Veenendaal, E., Cantatore, E., Schrijnemakers, L., van der Putten, J.B.P.H., Geuns, T.C.T., Beenhakkers, M., Giesbers, J.B., Huisman, B.-H., Meijer, E.J., Benito, E.M., Touwslager, F.J., Marsman, A.W., van Rens B.J.E., de Leeuw D.M. Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors // *Nature Mater.* – 2004. – V.3. – P.106–110;
- 251 Someya, T., Kato, Y., Sekitani, T., Iba, S., Noguchi, Y., Murase, Y., Kawaguchi, H., Sakurai T. Conformable, flexible, large-area networks of pressure and thermal sensors with organic transistor active matrixes // *Proc.Nat.Acad.Sci. USA.* – 2005. – V.102. – P.12321–12325;
- 252 Baude, P., Ender, D.A., Haase, M.A., Kelley, T.W., Muyres, D.V., Theiss, S.D. Pentacene-based radio-frequency identification circuitry // *Appl.Phys.Lett.* – 2003. – V.82. – P.3964–3966;
- 253 Noh, Y.-Y., Sirringhaus, H. Ultra-thin polymer gate dielectrics for top-gate polymer field-effect transistors // *Organic Electronics.* – 2009. – V.10. – P.174–180;
- 254 Chua, L.L., Ho, P.K.H., Sirringhaus, H., Friend, R.H. High-stability ultrathin spin-on benzocyclobutene gate dielectric for polymer field-effect transistors // *Appl.Phys.Lett.* – 2004. – V.84. – P.3400;
- 255 Yoon, M.H., Yan, H., Facchetti, A., Marks, T.J. Low-voltage organic field-effect transistors and inverters enabled by ultrathin cross-linked polymers as gate dielectrics // *J.Am.Chem.Soc.* – 2005. – V.127 – P.10388-10395;
- 256 Yang, S.Y., Kim, S.H., Shin, K., Jeon, H., Park, C.E. Low-voltage pentacene field-effect transistors with ultrathin polymer gate dielectrics // *Appl.Phys.Lett.* – 2006. – V.88. – P.173507;
- 257 Jang, Y., Kim, D.H., Park, Y.D., Cho, J.H., Hwang, M., Cho, K.W. Low-voltage and high-field-effect mobility organic transistors with a polymer insulator // *Appl.Phys.Lett.* – 2006. – V.88. – P.072101;
- 258 Jung, S., Albariqi, M., Gruntz, G., Al-Hathal, T., Peinado, A., Garcia-Caurel, E., Nicolas, Y., Toupance, T., Bonnassieux, Y., Horowitz, G. A TIPS-TPDO-tetraCN-Based n-Type Organic Field-Effect Transistor with a Cross-linked PMMA Polymer Gate Dielectric // *ACS Appl.Mater.Inter.* – 2016. – V.8. – P.14701–14708;
- 259 Cheng, X., Caironi, M., Noh, Y.-Y., Wang, J., Newman, C., Yan, H., Facchetti, A., Sirringhaus, H. Air Stable Cross-Linked Cytol Ultrathin Gate Dielectric for High Yield Low-Voltage Top-Gate Organic Field-Effect Transistors // *Chem.Mater.* – 2010. – V.22. – P.1559–1566;

-
- 260 Yang, F.-Y., Chang, K.-J., Hsu, M.-Y., Liu, C.-C. High-performance poly(3-hexylthiophene) transistors with thermally cured and photo-cured PVP gate dielectrics // *J.Mater.Chem.* – 2008. – V.18. – P.5927– 5932;
- 261 Roberts, M.E., Mannsfeld, S.C., Queralto, N., Reese, C., Locklin, J., Knoll, W., Bao, Z. Water-stable organic transistors and their application in chemical and biological sensors // *Proc.Nat.Acad.Sci. U.S.A.* – 2008. – V.105. – P.12134–12139;
- 262 Minari, T., Kano, M., Miyadera, T., Wang, S.-D., Aoyagi, Y., Tsukagoshi, K. Surface selective deposition of molecular semiconductors for solution-based integration of organic field-effect transistors // *Appl.Phys.Lett.* – 2009. – V.94. – P.093307;
- 263 Kano, M., Minari, T., Tsukagoshi, K. All-solution-processed selective assembly of flexible organic field-effect transistor arrays // *Appl.Phys.Express.* – 2010. – V.3. – P.051601;
- 264 Li, J., Zhao, Y., Tan, H.S., Guo, Y., Di, C.-A., Yu, G., Liu, Y., Lin, M., Lim, S.H., Zhou, Y., Su, H., Ong, B.S. A stable solution-processed polymer semiconductor with record high-mobility for printed transistors // *Sci. Rep.* – 2012. – V.2. – P.754;
- 265 Liu, X., Guo, Y., Ma, Y., Chen, H., Mao, Z., Wang, H., Yu, G., Liu, Y. Flexible, Low-Voltage and High-Performance Polymer Thin-Film Transistors and Their Application in Photo/Thermal Detectors // *Adv.Mater.* – 2014. – V.26. – P.3631–3636;
- 266 Yan, Y., Huang, L.-B., Zhou, Y., Han, S.-T., Zhou, L., Sun, Q., Zhuang, J., Peng, H., Yan, H., Roy, V.A.L. Surface Decoration on Polymeric Gate Dielectrics for Flexible Organic Field-Effect Transistors via Hydroxylation and Subsequent Monolayer Self-Assembly // *ACS Appl.Mater.Inter.* – 2015. – V.7. – P. 23464–23471;
- 267 Wang, Y., Wang, D., Qing, X., Kim, H. Synthesis and characterization of hysteresis-free zirconium oligosiloxane hybrid materials for organic thin film transistors // *Synth. Met.* – 2017. – V.223. – P.226–233.
- 268 Ha, Y.-g., Jeong, S., Wu, J., Kim, M.-G., Dravid, V.P., Facchetti, A., Marks, T.J. Flexible Low-Voltage Organic Thin-Film Transistors Enabled by Low-Temperature, Ambient Solution-Processable Inorganic/Organic Hybrid Gate Dielectrics // *J.Am.Chem.Soc.* – 2010. – V.132. – P.17426–17434;
- 269 Ponomarenko, S.A., Borshchev, O.V., Meyer-Friedrichsen, T., Pleshkova, A.P., Setayesh, S., Smits, E.C.P., Mathijssen, S.G.J., de Leeuw, D.M., Kirchmeyer, S., Muzafarov, A.M. Synthesis of Monochlorosilyl Derivatives of Dialkyloligothiophenes for Self-Assembling Monolayer Field-Effect Transistors // *Organometallics.* – 2010. – V. 29, № 19. – P. 4213-4226;
- 270 Mathijssen, S.G.J., Smits, E.C.P., van Hal, P.A., Wondergem, H.J., Ponomarenko, S.A., Moser, A., Resel, R., Bobbert, P.A., Kemerink, M., Janssen, R.A.J., de Leeuw, D.M. Monolayer

-
- coverage and channel length set the mobility in self-assembled monolayer field-effect transistors // *Nature Nanotechn.* – 2009. – V.4. – P.674-680;
- 271 Flesch, H.G., Mathijssen, S.G.J., Gholamrezaie, F., Moser, A., Neuhold, A., Novak, J., Ponomarenko, S.A., Shen, Q., Teichert, C., Hlawacek, G., Puschnig, P., Ambrosch-Draxl, C., Resel, R., de Leeuw, D.M. Microstructure and Phase Behavior of a Quinquethiophene-Based Self-Assembled Monolayer as a Function of Temperature // *J.Phys.Chem.C.* – 2011. – V.115. – P.22925-22930;
- 272 Halik M., Klauk H., Zschieschang U., Schmid G., Ponomarenko S., Kirchmeyer S., Weber W. Relationship between molecular structure and electrical performance of oligothiophene organic thin film transistors // *Adv.Mater.* – 2003. – V.15. – P.917-922;
- 273 Melucci, M., Gazzano, M., Barbarella, G., Cavallini, M., Biscarini, F., Maccagnani, P., Ostoja, P. Multiscale self-organization of the organic semiconductor alpha-quinquethiophene // *J.Am.Chem.Soc.* – 2003. – V.125. – P.10266-10274;
- 274 Tulevski, G.S., Miao, Q., Fukuto, M., Abram, R., Ocko, B., Pindak, R., Steigerwald, M.L., Kagan, C.R., Nuckolls, C. Attaching organic semiconductors to gate oxides: in situ assembly of monolayer field effect transistors // *J.Am.Chem.Soc.* – 2004. – V.126. – P.15048-15050;
- 275 Smits, E.C.P., Mathijssen, S.G.J., van Hal, P.A., Setayesh, S., Geuns, T.C. T., Mutsaers, K.A.H.A., Cantatore, E., Wondergem, H.J., Werzer, O., Resel, R., Kemerink, M., Kirchmeyer, S., Muzafarov, A.M., Ponomarenko, S.A., de Boer, B., Blom, P.W.M., de Leeuw, D.M. Bottom-up organic integrated circuits // *Nature.* – 2008. – V.455. – P. 956-959;
- 276 Dimitrakopoulos, C.D., Malenfant, P.R.L. Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics // *Adv. Mater.* – 2002. – V.14. – P.99-117;
- 277 Gholamrezaie, F., Mathijssen, S.G.J., Smits, E.C.P., Geuns, T.C.T., van Hall, P.A., Ponomarenko, S.A., Flesch, H.G., Resel, R., Cantatore, E., Blom, P.W.N., de Leeuw, D.M. Ordered Semiconducting Self-Assembled Monolayers on Polymeric Surfaces Utilized in Organic Integrated Circuits // *Nano Lett.* – 2010. – V.10. – P.1998-2002;
- 278 Агина, Е.В., Синтез, структура и особенности фазового состояния карбосилановых ЖК дендримеров с концевыми фенилбензоатными мезогенными группами. Диссертация канд.хим.наук. М.: МГУ, 2005. – 131 с.
- 279 Boiko, N., Zhu, X., Bobrovsky, A., Shibaev, V. First Photosensitive Liquid Crystalline Dendrimer: Synthesis, Phase Behavior, and Photochemical Properties // *Chem. Mater.* – 2001. – V.13. – P.1447-1452;
- 280 Лещинер, И.Д., Агина, Е.В., Бойко, Н.И., Шibaев, В.П., Richardson R.M. Структура карбосиланового жидкокристаллического со-дендримера в тонких (Ленгмюровских)

-
- пленках // Жидкие кристаллы и их практическое применение. Иваново, Изд-во ИвГУ, 2004. – Т. 3-4. – С. 74-82;
- 281 Пономаренко, С.А. Тиофенсодержащие кремнийорганические макромолекулярные системы для органической оптоэлектроники. Диссертация д-ра хим.наук. М.: ИСПИМ РАН, 2010. – 350 с.
- 282 Brooks, N. J.; Gauthe, B. L. L. E.; Nick J. Terrill, N. J.; Rogers, S. E.; Templer, R., H.; Ces, O.; Seddon, J. M. Automated high-pressure cell for pressure jump x-ray diffraction // *Rev. Sci. Inst.* – 2010. – V. 81. – P. 064103;
- 283 Beamson, G.; Briggs, D. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta Esca300 Database // *Journal of Chemical Education.* – 1993. – V. 70, № 1. – P. A25.
- 284 Seguin, C., McLachlan, J. M., Norton, P. R., Lagugne-Labarthet, F. Surface Modification of Poly(Dimethylsiloxane) for Microfluidic Assay Applications // *Applied Surface Science.* – 2010. – V. 256, № 8. – P. 2524-2531.
- 285 Программа для ЭВМ «ProbeStation» // А. С. Сизов / Свид. № 2016610108, дата регистрации 11 января 2016 г.
- 286 Horowitz, G. Organic Field-Effect Transistors // *Advanced Materials.* – 1998. – V. 10, № 5. – P. 365-377.
- 287 Shumilkina, E. A., Borshchev, O. V., Ponomarenko, S. A., Surin, N. M., Pleshkova, A. P., Muzaфаров, А. М. Synthesis and Optical Properties of Linear and Branched Bithienylsilanes // *Mendeleev Communications.* 2007. – V. 17, № 1. – P. 34-36.
- 288 Kazantsev, M. S., Frantseva, E. S., Kudriashova, L. G., Konstantinov, V. G., Mannanov, A. A., Rybalova, T. V., Karpova, E. V., Shundrina, I. K., Kamaev, G. N., Pshenichnikov, M. S., Mostovich, E. A., Paraschuk, D. Y. Highly-Emissive Solution-Grown Furan/Phenylene Co-Oligomer Single Crystals // *RSC Advances.* – 2016. – V. 6, № 95. – P. 92325-92329
- 289 Wu, S. Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion // *The Journal of Adhesion.* – 1973. – V. 5, № 1. – P. 39-55.
- 290 Пономаренко, С.А. Жидкокристаллические карбосилановые дендримеры: синтез, структура и свойства. Диссертация канд.хим.наук. М.: МГУ, 1999. – 138 с.
- 291 Пономаренко, С.А., Ребров, Е.А., Бойко, Н.И., Музафаров, А.М., Шибает, В.П. Синтез жидкокристаллических карбосилановых дендримеров первой – пятой генераций, содержащих концевые цианобифенильные группы // *Высокомолек.соед. Сер.А.* – 1998. – Т. 40, № 8. – С. 1253-1265;
- 292 Лезов, А.В., Мельников, А.Б., Полушина, Г.Е., Пономаренко, С.А., Бойко, Н.И., Коссмел, Э., Рюмцев, Е.И., Шибает, В.П. Дуализм в гидродинамическом поведении

-
- жидкокристаллических карбосилановых дендримеров в разбавленных растворах // Доклады АН. – 1998. – Т. 362, № 5. – С. 638-642;
- 293 Агина, Е.В., Пономаренко, С.А., Бойко, Н.И., Ребров, Е.А., Музафаров, А.М., Шибает, В.П. Синтез и фазовое поведение карбосилановых ЖК дендримеров с концевыми мезогенными группами на основе производных анисовой кислоты // Высокомолек.соед. Сер.А. – 2001. – Т. 43, № 10. – С. 1757-1765;
- 294 Пономаренко, С.А., Ребров, Е.А., Бойко, Н.И., Василенко, Н.Г., Музафаров, А.М., Фрейдзон, Я.С., Шибает, В.П. Синтез холестеринсодержащих полиорганосилоксановых дендримеров // Высокомолек.соед. Сер.А. – 1994. – Т. 36, № 7. – С.1086-1092;
- 295 Jacrot, B., Zaccari, G. Determination of molecular weight by neutron scattering // Biopolymers. – 1981. – V.20, No.11. – P.2413-2426;
- 296 Richardson, R.M., Ponomarenko, S.A., Boiko, N.I., Shibaev, V.P. Liquid crystalline dendrimer of the fifth generation: from lamellar to columnar structure in thermotropic mesophases // Liquid Crystals. – 1999. – V.26, No.1. – P.101-108;
- 297 Ponomarenko, S.A., Boiko, N.I., Rebrov, E.A., Muzafarov, A.M., Richardson, R.M., Whitehouse, I.J., Shibaev, V.P. Carbosilane liquid crystalline dendrimers: from molecular architecture to supramolecular nanostructures // Macromolecules. – 2000. – V. 33, No. 15. – P. 5549-5558;
- 298 Ponomarenko, S.A., Agina, E.V., Boiko, N.I., Rebrov, E.A., Muzafarov, A.M., Richardson, R.M. Shibaev, V.P. Liquid crystalline carbosilane dendrimers with terminal phenyl benzoate mesogenic groups: influence of generation number on phase behaviour // Mol.Cryst.Liq.Cryst. – 2001. – V. 364. – P. 93-101;
- 299 Zhu, S., Boiko, N.I., Rebrov, E.A., Muzafarov, A.M., Kozlovsky, M.V., Richardson, R.M. Shibaev, V.P. Carbosilane liquid crystalline Dendrimers with terminal chiral mesogenic groups: structure and properties // Liq.Cryst. – 2001. – V.28, No.8. – P.1259-1268;
- 300 Polymers and Neutron Scattering. Ed.by Higgins, J.S., Benoit, H.C. Clarendon Press: Oxford, 1994. – V.8.
- 301 Bates, F.S.; Wignall, G.D.; Koehler, W.C. Critical behavior of binary liquid mixtures of deuterated and protonated polymers // Phys.Rev.Lett. – 1985. – V.55, No.22. – P.2425–2428;
- 302 Bates, F. S.; Wiltzius, P. Spinodal decomposition of a symmetric critical mixture of deuterated and protonated polymer // J. Chem. Phys. – 1989. – V.91, No.5. – P.3258–3274;
- 303 Jiang, X., Patil, R., Harima, Y., Ohshita, J., Kunai, A. Influences of Self-Assembled Structure on Mobilities of Charge Carriers in π -Conjugated Polymers // J. Phys.Chem. B. – 2005. – V.109, No.1. – P. 221-229;

-
- 304 Babel, A., Jenekhe, S.A. Alkyl chain length dependence of the field-effect carrier mobility in regioregular poly(3-alkylthiophene)s // *Synth. Met.* – 2005. – V.148, No.2. – P.169-173;
- 305 Пономаренко, С.А., Музафаров, А.М., Борщев, О.В., Водопьянов, Е.А., Демченко, Н.В., Мякушев, В.Д. Синтез битиофенсиланового дендримера первой генерации // *Изв.АН, Сер.Химич.* – 2005. – № 3. – С. 673-679;
- 306 Ponomarenko, S.A., Tatarinova, E.A., Muzafarov, A.M., Kirchmeyer, S., Brassat, L., Mourran, A., Moeller, M., Setayesh, S., de Leeuw, D.M. Star-shaped oligothiophenes for solution-processible organic electronics: flexible aliphatic spacers approach // *Chem.Mater.* – 2006. – V. 18, № 17. – P. 4101-4108;
- 307 Borshchev, O.V., Ponomarenko, S.A., Surin, N.M., Kaptyug, M.M., Buzin, M.I., Pleshkova, A.P., Demchenko, N.V., Myakushev, V.D., Muzafarov, A.M. Bithiophenesilane dendrimers: synthesis and thermal and optical properties // *Organometallics.* – 2007. – V. 26, No. 21. – P. 5165-5173;
- 308 Luponosov, Yu.N., Ponomarenko, S.A., Surin, N.M., Muzafarov, A.M. Facile synthesis and optical properties of bithiophenesilane monodendrons and dendrimers // *Org.Lett.* – 2008. – V. 10, No. 13. – P. 2753-2756;
- 309 Polinskaya, M.S., Borshchev, O.V., Luponosov, Y.N., Surin, N.M., Muzafarov, A.M., Ponomarenko, S.A. Synthesis and properties of a new luminescent oligoarylsilane dendrimer // *Mendeleev Comm.* – 2011. – V. 21, No. 2. – P. 89-91;
- 310 Moet, M., Campione, M., Borghesi, A., Miozzo, L., Sassella, A., Trabattoni, S., Lotz, B., Thierry, A., Structural characterisation of single crystals and thin films of a,v-dihexylquaterthiophene // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V.15. – P.2444–2449;
- 311 Dinelli, F., Murgia, M., Levy, P., Cavallini, M., Biscarini, F., de Leeuw, D. M. Spatially Correlated Charge Transport in Organic Thin Film Transistors // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V.92. – P.116802;
- 312 Komolov, A.S., Zhukov, Y.M., Lazneva, E.F., Aleshin, A.N., Pshenichnuk, S.A., Gerasimova, N.B. Panina, Yu.A., Zashikhin, G.D., Baramygin, A.V. Thermally induced modification of the graphene oxide film on the tantalum surface // *Mater. Des.* – 2017. – V.113. – P.319-325;
- 313 Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. 2nd ed. Ed. by Chastain, J. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation (Physical Electronics), 1992;
- 314 Horowitz, G., Hajlaoui, R., Bouchriha, H., Bourguiga, R., Hajlaoui, M. The Concept of “Threshold Voltage” in Organic Field-Effect Transistors // *Adv. Mater.* – 1998. – V.10, No.12. – P.923-927;

-
- 315 Liu, H.Y., Wu, Y., Wang, Z., Fu, H. High performance Langmuir–Schaeffer film transistors based on air stable n-type diperylene bisimide // *Org. Electron.* – 2013. – V.14, No.10. – P.2610-2616;
- 316 Torsi, L., Magliulo, M., Manoli, K., Palazzo, G. Organic Field-Effect Transistor Sensors: A Tutorial Review // *Chem.Soc.Rev.* – 2013. – V. 42, № 22. – P. 8612-8628;
- 317 Zhang, C., Chen, P., Hu, W. Organic Field-Effect Transistor-Based Gas Sensors // *Chem.Soc.Rev.* – 2015. – V. 44, № 8. – P. 2087-2107;
- 318 Lv, A., Pan, Y., Chi, L. Gas Sensors Based on Polymer Field-Effect Transistors // *Sensors (Basel).* – 2017. – V. 17, № 1. – P.213;
- 319 Bobbert, P.A., Sharma, A., Mathijssen, S.G.J., Kemerink, M., de Leeuw, D.M. Operational Stability of Organic Field-Effect Transistors // *Adv.Mater.* – 2012. – V. 24, № 9. – P. 1146-1158;
- 320 Mirza, M., Wang, J., Wang, L., He, J., Jiang, C. Response Enhancement Mechanism of NO₂ Gas Sensing in Ultrathin Pentacene Field-Effect Transistors // *Organic Electronics.* – 2015. – V. 24. – P. 96-100;
- 321 Zang, Y., Zhang, F., Huang, D., Di, C.-A., Meng, Q., Gao, X., Zhu, D. Specific and Reproducible Gas Sensors Utilizing Gas-Phase Chemical Reaction on Organic Transistors // *Adv Mater.* – 2014. – V. 26, № 18. – P. 2862-2867;
- 322 Yang, G., Di, C.-A., Zhang, G., Zhang, J., Xiang, J., Zhang, D., Zhu, D. Highly Sensitive Chemical-Vapor Sensor Based on Thin-Film Organic Field-Effect Transistors with Benzothiadiazole-Fused-Tetrathiafulvalene // *Adv.Funct.Mater.* – 2013. – V. 23, № 13. – P. 1671-1676;
- 323 Yu, X., Zhou, N., Han, S., Lin, H., Buchholz, D.B., Yu, J., Chang, R.P.H., Marks, T.J., Facchetti, A. Flexible Spray-Coated Tips-Pentacene Organic Thin-Film Transistors as Ammonia Gas Sensors // *J.Mater.Chem.C.* – 2013. – V. 1, № 40. – P. 6532-6535;
- 324 Franke, M.E., Koplin, T.J., Simon, U. Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: does the nanoscale matter? // *Small.* – 2006. – V.2. – P.36-50;
- 325 Seguin, C., McLachlan, J. M., Norton, P. R., Lagugne-Labarthe, F. Surface Modification of Poly(Dimethylsiloxane) for Microfluidic Assay Applications // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – V. 256. – P.2524-2531;
- 326 Wu, C.C., Yuan, C.Y., Ding, S.J. Effect of Polydimethylsiloxane Surfaces Silanized with Different Nitrogen-Containing Groups on the Adhesion Progress of Epithelial Cells // *Surf.Coat.Technol.* – 2011. – V.205. – P.3182-3189;
- 327 Lee, Y.I., Choa, Y.H. Adhesion Enhancement of Ink-Jet Printed Conductive Copper Patterns on a Flexible Substrate // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V.22. – P.12517-12522;

328 Chaudhury, M.K., Whitesides, G.M. Direct Measurement of Interfacial Interactions between Semispherical Lenses and Flat Sheets of Poly(Dimethylsiloxane) and Their Chemical Derivatives // *Langmuir*. – 1991. – V.7. – P.1013-1025.