

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

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и в Институте синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН)

**Научный консультант:**

**Пономаренко Сергей Анатольевич**  
чл.-корр РАН, профессор,  
Институт синтетических полимерных материалов  
имени Н.С. Ениколопова РАН, директор

**Официальные оппоненты:**

**Сергеев Владимир Глебович**  
доктор химических наук,  
МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический  
факультет, заведующий кафедрой коллоидной химии

**Годовский Дмитрий Юльевич**  
доктор физико-математических наук,  
Институт элементоорганических соединений имени  
А.Н. Несмеянова РАН,  
с.н.с. лаборатории физической химии полимеров

**Якиманский Александр Вадимович**  
доктор химических наук,  
Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
заместитель директора по научной работе,  
заведующий лабораторией полимерных  
наноматериалов и композиций для оптических сред

Защита диссертации состоится « 18 » декабря 2019 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.10 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, МГУ имени М.В.Ломоносова, дом 1, стр. 40, Химический факультет, Лабораторный корпус «А», кафедра высокомолекулярных соединений, аудитория 501.

E-mail: dolgova2003@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»:  
<https://istina.msu.ru/dissertations/241425502/>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » октября 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.02.10  
кандидат химических наук



Долгова Алла Анатольевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ\*

**Актуальность проблемы.** В последнее время активно развивается научное направление химии высокомолекулярных соединений, связанное с синтезом и изучением свойств функционализированных кремнийорганических олигомеров и полимеров различного строения. Интерес к данному классу соединений вызван большим набором синтетических возможностей, обеспечивающих широкую вариативность создаваемых химических структур, 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.

Отдельный интерес представляют тонкие (включая монослойные) пленки упомянутых карбосилан-силоксановых полимеров и олигомеров. Актуальность систематического исследования таких пленок связана с бурным развитием в последние годы другой междисциплинарной области науки – органической электроники, направленной на создание гибких, легких и недорогих органических полевых транзисторов (ОПТ) и интегральных схем на их основе, а также органических светодиодов и фотовольтаических ячеек, изготовленных растворными или печатными методами и призванными дополнить классические электронные устройства там, где их использование нецелесообразно в силу высокой стоимости, большого веса или жестко определенного форм-фактора. Одним из ключевых параметров ОПТ является подвижность носителей заряда в полупроводниковом слое, которая определяет электрические характеристики конечного устройства. Известно, что способность к транспорту зарядов сильно зависит от степени упорядочения в полупроводниковой пленке и может изменяться на несколько порядков при переходе от аморфной пленки к кристаллической. При этом транспорт зарядов на 90% происходит в монослое на границе между слоем полупроводника и диэлектрика [C. Tanase, et al, *Org. Electron.*, 2003, 4(1), 33], т.е. для высокоорганизованных монослоев достижимы электрические характеристики, сравнимые с таковыми для толстых пленок при существенной экономии полупроводникового материала. Кроме того, электрические свойства полупроводниковых монослоев сильно зависят от наличия примесей в составе среды, в которой они находятся, что позволяет использовать их в газовых и жидкостных сенсорах.

---

\* СПИСОК ЧАСТО ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ: ОПТ - органический полевой транзистор, ЖК – жидкокристаллический, ЛБ - Ленгмюра-Блоджетт, ЛШ - Ленгмюра-Шеффера, СМОПТ – самоорганизующийся монослойный ОПТ, МНР – малоугловое нейтронное рассеяние, ВТВТ- [1]бензотиено[3,2-В][1]бензотиофен, СЭМ - сканирующая электронная микроскопия, ОМПС - олиго-(3-меркаптопропил)(метокси)силоксан, ПЭН – полиэтиленнафталат, ПДМС – полидиметилсилоксан, ФЛ – фотолюминесценция.

Тонкие пленки карбосилан-силоксанов, функционализированных мезогенными,  $\pi$ -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.** К моменту 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 [Бойко Н.И. Дисс. д-ра хим.наук, М.: МГУ, 2008] и выявлены основные закономерности влияния дендритной матрицы и природы мезогенных групп на структуру и физико-химические свойства ЖК дендримеров **в блоке**. 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 самоорганизацию<sup>†</sup> 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 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), РНФ (15-12-30031, 19-73-30028), Президиумом РАН, ОХНМ РАН и Минобрнауки РФ (МК-

---

<sup>†</sup> **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 (солювофобных взаимодействий). [J.-M. Lehn, *Supramolecular chemistry, concepts and perspectives*, Weinheim, 1995].

4109.2008.3, МК-3144.2010.3 и МК-6878.2013.3), ), а также в рамках Госзадания ИСПМ РАН и ведущей научной школы НШ-5698.2018.3..

**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 содендримеров обусловлен их амфифильностью, позволяющей формировать самоорганизующиеся тонкие, в т.ч. монослойные Ленгмюровские, ЛБ и ЛШ пленки на поверхности воды и гидрофильных подложках.



фрагментов обусловлен их хорошими полупроводниковыми свойствами и высокой растворимостью, открывающими широкие перспективы использования в устройствах органической электроники а также присущей им амфифильностью, обуславливающей возможность их самоорганизации в монослои на поверхности воды без добавления в состав молекул разбавляющих гидрофильных групп, ухудшающих их полупроводниковые свойства.

- Линейные хлорсиланы, алкоксисиланы 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 содендримеров на границах раздела фаз и обнаружено, что соотношение мезогенных и гидрофильных групп оказывает критическое влияние на способность молекул содендримера формировать устойчивые Ленгмюровские слои; предложены модели упаковок амфифильных содендримеров 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 концевого 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, путем их самоорганизации на границе раздела фаз «вода-воздух» с последующим переносом на различные подложки.

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 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 данных 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 содендримеров 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 многоразового 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, при выполнении работ, в т.ч. под его руководством, 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 наук<sup>‡</sup>. 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

---

<sup>‡</sup> Сизов А.С. Самособирающиеся кремнийорганические функциональные слои для органической электроники. Москва, 2018.

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 рецензируемых 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 нанобъекты и полимерные нанокompозиты» (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 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 ECME-2013 и ECME-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).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 26 статей в российских и международных рецензируемых журналах, из них 24 статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по

специальности и индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus), а также получено 4 российских патента.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка используемых сокращений и списка цитируемой литературы из 328 наименований. Работа изложена на 271 странице машинописного текста, содержит 135 рисунков и 12 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение** содержит обоснование актуальности выбранной темы, степень ее разработанности и выбор объектов исследования. В нем сформулированы цели и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология диссертационного исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация полученных результатов. **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 содендримеров 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.

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

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

Необходимость 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. 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 [V.Shibaev, N.Boiko, *Liquid crystalline silicon-containing dendrimers, Chapter in Silicon-containing dendritic polymers, ed. by P.R.Dvornic, M.J.Oven, Springer, 2009*]. При этом сами дендримеры рассматривались как объекты со сверхрегулярной структурой и молекулярно-массовым распределением близким к единице. В то же время данные  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии свидетельствуют о неполноте замещения концевых групп карбосилановых дендритных матриц мезогенными группами, особенно для дендримеров больших генераций (до 15-20%), что практически не сказывается на оценке молекулярно-массового распределения методом ГПХ, но может оказывать 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.

#### 3.1.1. Синтез и характеристика ЖК дендримеров с мезогенными группами

Для изучения такого влияния были исследованы 4 ряда ранее синтезированных карбосилан-силоксановых дендримеров с первой по пятую генерации с концевыми метокси- [E.В.Агина и др. *Высокомолек.соед. Сер.А. 2001. т.43. № 10. с.1757*] и бутокси- [3] фенилбензоатными группами. При этом два ряда дендримеров были полностью протонированными (Рисунок 1, серии **Anis**, **But**), а два других содержали по 4 атома дейтерия в составе каждой фенилбензоатной группы

(Рисунок 1, серии **Anis-D4**, **But-D4**). Такой выбор объектов позволил исследовать структуру формируемых дендримерами ЖК фаз не только стандартными методами рентгеноструктурного анализа, но также методами малоуглового нейтронного рассеяния (МНР) и твердофазной  $^2\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Было показано, что фазовое поведение и термодинамические свойства (температуры и энтальпии фазовых переходов) для протонированных и соответствующих им дейтерированных дендримеров не различаются в пределах погрешности измерений, проведенных методами ДСК и поляризационно-оптической микроскопии. По данным МНР для разбавленных растворов дендримеров измеренные интенсивности рассеяния  $I(Q)$  при нулевом векторе рассеяния  $Q$  ( $I(0)$ ), хорошо совпадали с теоретически рассчитанными, что позволило исключить возможность кросс-сшивания синтезированных молекул, а также определить для них радиусы инерции в растворе [7].

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

Данные рентгеновского рассеяния свидетельствуют о формировании неупорядоченных смектических А и С фаз для дендримеров низких (1 – 4) генераций во всем интервале существования ЖК состояния. С ростом температуры и номера генерации наблюдается увеличение межслоевого расстояния в этих фазах, что коррелирует с увеличением размеров дендритного ядра молекулы. Дендримеры пятой генерации формируют колончатые фазы, с простой ортогональной ячейкой для **Anis**-серии и гранецентрированной ортогональной, вырождающейся с ростом температуры в гексагональную, ячейкой для **But**-серии [7]. Теоретические расчеты показали (Таблица 1), что дендримеры низких генераций могут принимать форму цилиндра, при этом мезогенные группы формируют разупорядоченные смектические слои (Рисунок 2а).

Таблица 1 – Расчетные геометрические параметры карбосилан-силоксановых дендримеров с бутоксифенилбензоатными мезогенными группами различных генераций [8].

$g$	$L_1, \text{Å}$	$R_{\text{core}}, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$(d/2 - L_{\text{meso}}), \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$(L_{\text{spacer}} + R_{\text{core}}), \text{Å}$
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,  $R_{\text{core}}$  - радиус ядра,  $d$  - межслоевое расстояние,  $L_{\text{meso}}$  - длина мезогенного фрагмента,  $L_{\text{spacer}}$  - длина алифатического спейсера,  $L_2$  - расстояние от центра молекулы до мезогенных групп на периферии цилиндра.

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 2б,в) [7].

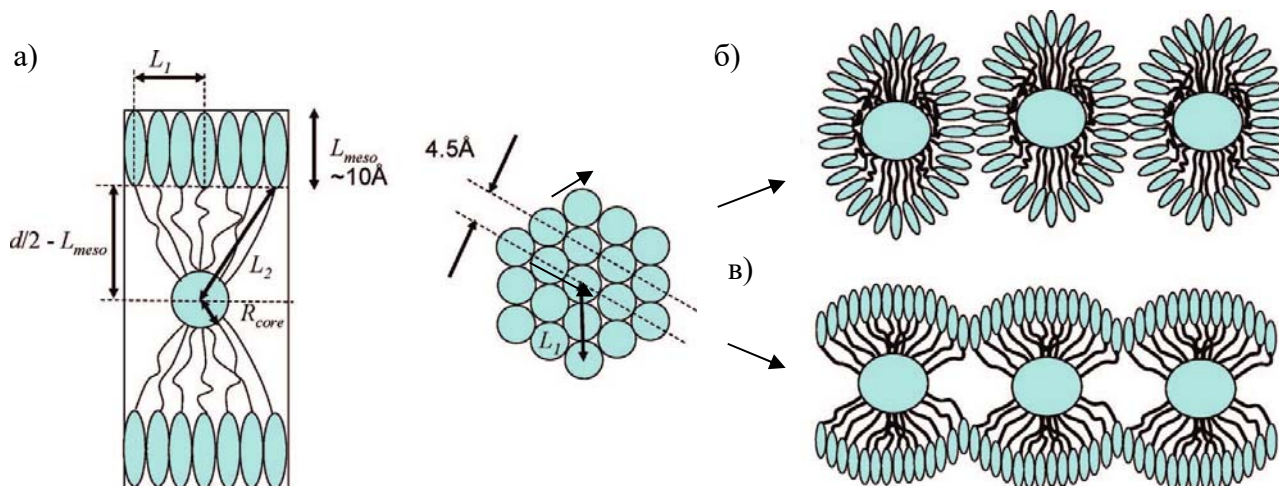


Рисунок 2 – Схематическое изображение молекулы дендримера низких генераций в сечении и вид сверху (а); изменение сечения молекулы с прямоугольного на эллиптическое для больших генераций (б, в) [7].

Для подтверждения представленной на рисунке 2 модели, а также для экспериментального определения формы молекул дендримеров высоких генераций в колончатых фазах (диск (Рисунок 2б) или деформированный цилиндр (Рисунок 2в)) методом малоуглового рентгеновского рассеяния была исследована структура дендримеров третьей и пятой генераций с **But**-группами в зависимости от температуры и приложенного к образцу давления [10]. Обнаружено, что характерный для дендримера третьей генерации переход из кристаллической в смектическую фазу с увеличением давления сохраняется, однако происходит при более высоких температурах, как это показано на фазовой диаграмме (Рисунок 3).

В то же время 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, т.е. в ортогональной колончатой фазе молекулы дендримеров имеют форму деформированного цилиндра, как это показано на рисунке 2в. В то же время, в гексагональной фазе, вырождающейся при высоких давлениях в ортогональную, молекулы имеют форму диска (см. Рисунок 2б) с равномерным распределением мезогенных групп вокруг дендритной 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 анизодиметричными 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), либо мезогенных групп с большим диаметром в поперечном сечении (например, бананоподобных или хиральных, как это наблюдалось в работе Zhu с соавт. [*Liq.Cryst.*, 2001, 28, 8, 1259]).

### 3.1.3. Влияние композиционной неоднородности ЖК дендримеров на фазовое поведение.

Данные, полученные методом МНР для ориентированных в магнитном поле дендримеров в блоке, показали, что для всех исследованных дейтерированных материалов на нейтронограммах наблюдается сильное анизотропное рассеяние в области низких  $Q$  ( $Q < 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ ) (Рисунок 4а), отсутствующее как на рентгенограммах любых других дендримеров, так и на нейтронограммах их протонированных аналогов (Рисунок 4б) [7]. Измеренная интенсивность наблюдаемого анизотропного рассеяния на 2-3 порядка превышает теоретически рассчитанную для данного типа материалов и является обратимой функцией от температуры: увеличивается с ее ростом и возвращается к первоначальным значениям при охлаждении образца (Рисунок 4в). 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 5).

В качестве причин формирования таких агрегатов могут выступать посторонние включения или пузырьки воздуха в исследуемых образцах (однако они должны были бы быть видны и на рентгенограммах); сегрегация протонированных и дейтерированных молекул (при

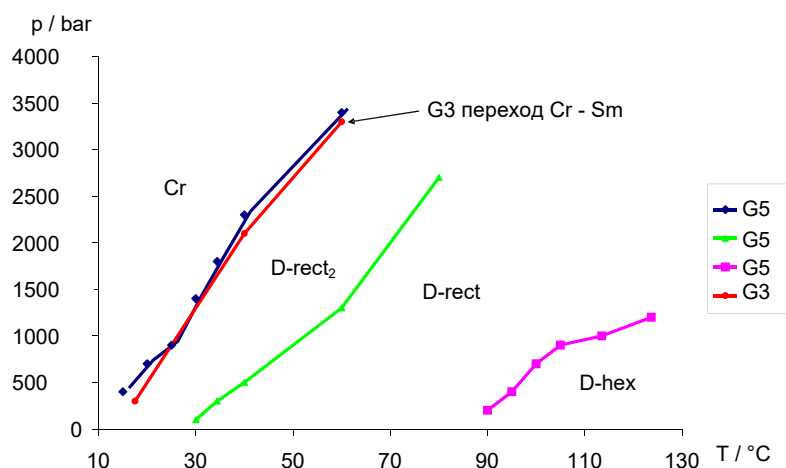


Рисунок 3 – Фазовая диаграмма «температура-давление» для ЖК дендримеров 3 и 5 генераций с концевыми **But**-группами. Межфазные переходы очень размыты и происходят в среднем в интервале порядка 300 бар. D-rect<sub>2</sub> – упорядоченная ортогональная колончатая фаза, D-rect – разупорядоченная ортогональная колончатая фаза, D-hex – гексагональная колончатая фаза, Cr – кристаллическая фаза, Sm – смектическая фаза [10]



этом агрегаты не должны были бы наблюдаться для содендримеров, содержащих в составе одновременно протонированные и дейтерированные мезогенные группы); химическая шивка молекул (агрегаты сохранялись бы в т.ч. в разбавленных растворах) 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 (от 24 до 32 групп на молекулу).

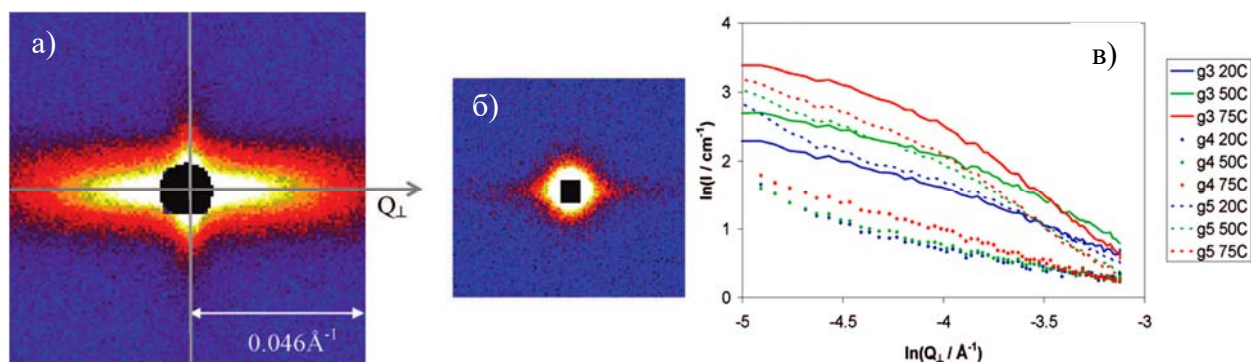


Рисунок 4 – Нейтронограммы дендримера третьей генерации с дейтерированными (а) и протонированными (б) **But**-группами при 20°C, изображения представлены в одинаковом масштабе для удобства сравнения; зависимость интенсивности рассеяния в перпендикулярном направлении для дендримеров третьей – пятой генераций с **But**-группами от температуры (в).[7]

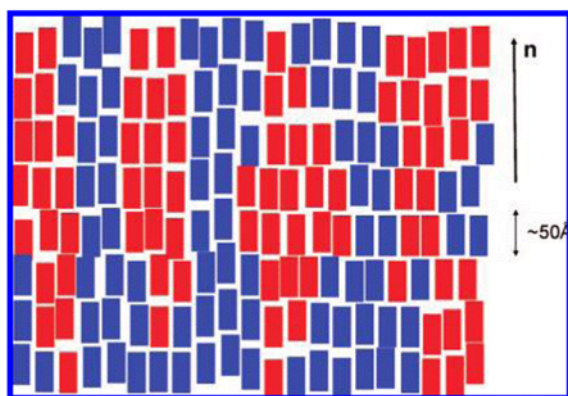


Рисунок 5 – Схематическое изображение микросегрегированной структуры смектической фазы дендримера третьей генерации с **But**-группами (вид сбоку), где разными цветами обозначены дендримеры с различным числом концевых групп ( $n=24$  и  $32$ ).[7]

Таблица 2 – Расчетные значения плотности длины рассеяния ( $\rho$ ) и интенсивности при  $Q=0$  ( $I(0)$ ) для нейтронного ( $\rho_D$ ,  $\rho_{HD}$ ) и рентгеновского ( $\rho_X$ ) рассеяния дендримера третьей генерации с различным числом ( $n_{meso}$ ) мезогенных **But**-групп

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

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. В качестве подтверждения выдвинутого предположения в таблице 2 приведен расчет ожидаемой плотности длины рассеяния нейтронов и электронов для молекул с различным числом концевых групп.

Дополнительное подтверждение влияния композиционной неоднородности на фазовое состояние получено при исследовании динамики дендримера третьей генерации с **But**-группами методом твердофазной ЯМР-спектроскопии на ядрах дейтерия, продемонстрировавшем наличие двухфазного региона в интервале температур 78-107°C, где наряду с упорядоченными смектическими слоями сосуществуют области беспорядка, необъяснимые с точки зрения медленной кинетики перехода [6].

Таким образом, было показано, что для карбосилан-силоксановых ЖК дендримеров с концевыми мезогенными группами даже небольшие отклонения от «идеального состава» (монодисперсности) способны вызвать микрофазовое разделение с формированием агрегатов размерами в сотни нанометров, что, однако, не оказывает существенного влияния на структуру образуемых ими ЖК фаз и присущий таким системам фазовый полиморфизм.

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

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

### **3.2.1. Синтез и характеристика амфифильных со-дендримеров**

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 (Рисунок 1, серии **ОН/But-X%**) [4]. Выбор таких содендримеров был обусловлен их амфифильностью, позволяющей формировать самоорганизующиеся тонкие, в т.ч. монослойные Ленгмюровские и ЛБ пленки на поверхности воды и гидрофильных субстратах. Синтез осуществляли на основе серии карбосилан-силоксановых дендримеров первой, третьей и пятой генераций с концевыми фенольными группами, замещая расчетное количество ОН-групп п-

бутоксibenзоатными группами. 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. Было показано, что экспериментально определенный состав (соотношение гидрофильных и гидрофобных групп) очень близок к расчетному (отклонение не более 3%).

### 3.2.2. Фазовое состояние амфифильных со-дендримеров в блоке

Диаграмма фазового состояния синтезированных со-дендримеров в сравнении с аналогичными карбосилан-силоксановыми системами, содержащими только бутоксифенилбензоатные группы (Рисунок 1, серия **But**) представлена на рисунке 6а [5]. Видно, что увеличение содержания немезогенной части (фенольных групп) в составе дендримера приводит к падению температуры изотропизации, 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.

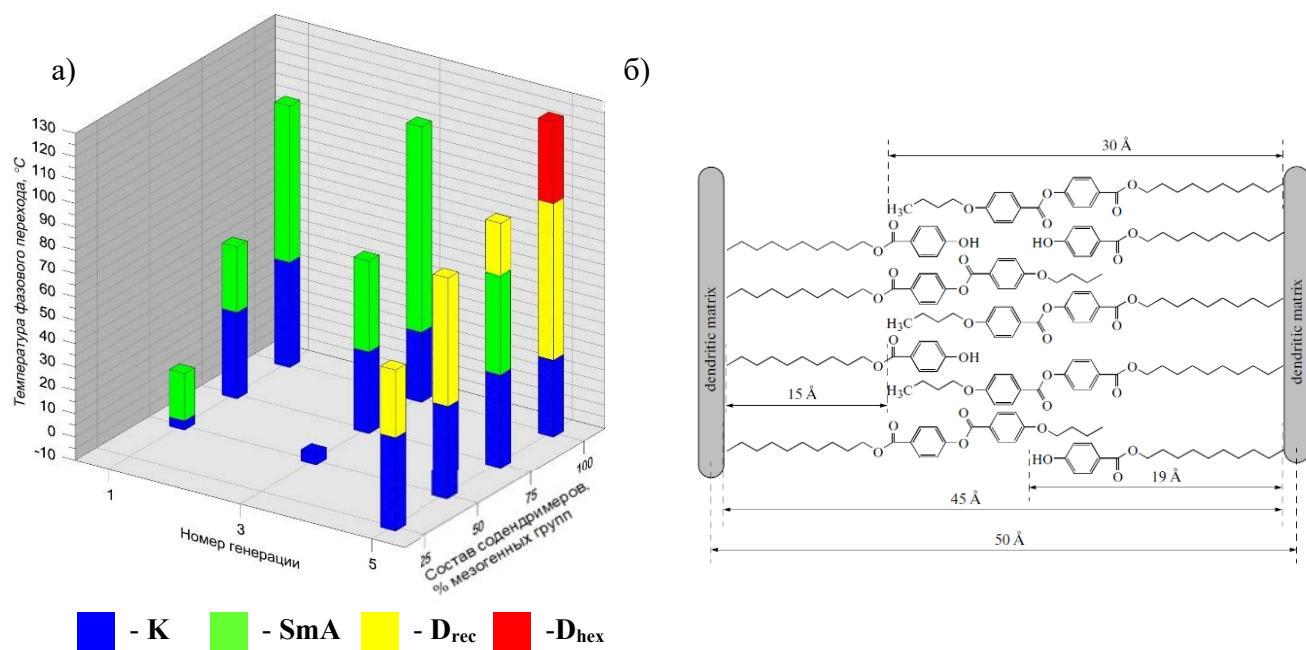


Рисунок 6 - Диаграмма фазового состояния серий карбосилан-силоксановых дендримеров (**But**) и со-дендримеров различного состава (**OH/But-X**) (а) и схема вероятной упаковки со-дендримеров (серии **OH/But-X%**) в смектической мезофазе (б) [9].

Следует отметить, что 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 1.1. Кроме того, с ростом номера генерации для всех серий наблюдается рост температуры изотропизации 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 1.1), что свидетельствует об отсутствии полного перекрывания **But**-групп в смектическом слое, как это наблюдалось для гомодендримеров [3], по-видимому, за счет встраивания в слой гидрофильных фрагментов (рисунок 6б) [9].

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

Подробное исследование процессов самоорганизации амфифильных карбосилан-силоксановых со-дендримеров на поверхности воды было проведено на примере содендримера третьей генерации **G-3(OH/But-75%)** с 75%-м содержанием мезогенных групп [5]. 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 7).

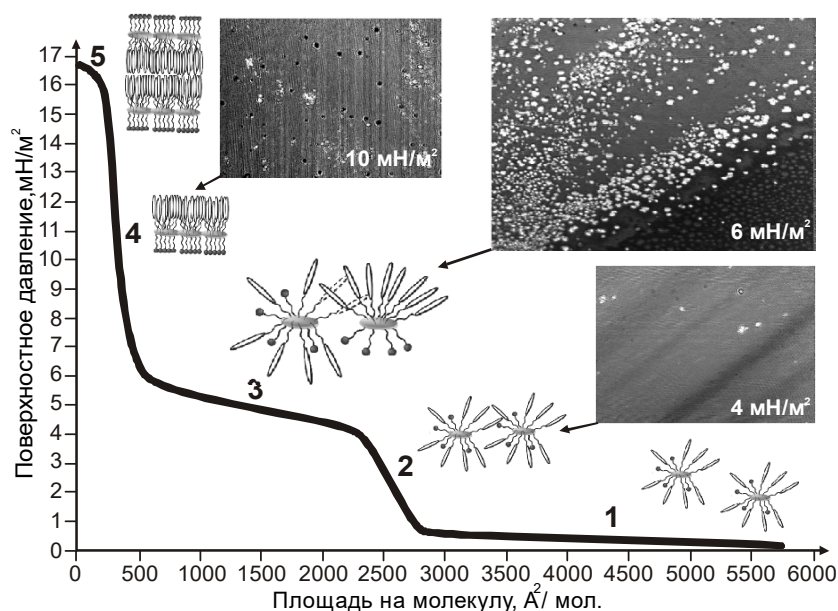


Рисунок 7 - Изотерма Ленгмюра («поверхностное давление – площадь») для содендримера G-3(OH/But-75%) при 25° С и микрофотографии Брюстера, снятые при различных поверхностных давлениях.

В области «фазового перехода» наблюдался кооперативный процесс, связанный с изменением конформации молекулы 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». Сделанные предположения подтверждаются данными микроскопии Брюстера (Рисунок 7), 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 7, 6 мН/м), которую молекулы занимают при дальнейшем сжатии слоя, что отражается на изотерме в виде плато.

Таким образом, синтезированные со-дендримеры действительно являются амфифильными и способны формировать устойчивые Ленгмюровские слои на границе раздела фаз «вода-воздух», при этом основным фактором, обеспечивающим устойчивость таких слоев, является соблюдение гидрофильно-гидрофобного баланса молекулы (см. главу 2.3).

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

Состав содендримера оказывает решающее влияние на процессы формирования Ленгмюровских пленок: подходящим гидрофильно-гидрофобным балансом обладали содендримеры, содержащие 50% и 75% мезогенных групп, тогда как гомодендримеры (100% мезогенных групп) были избыточно гидрофобны и собирались в капли на поверхности воды. В целом, способность формировать устойчивые пленки хорошо коррелирует со способностью содендримера формировать ЖК мезофазы в блоке: содендримеры 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 содендример пятой генерации аналогичного состава (25% мезогенных групп) в блоке образовывал колончатые фазы, а на воде – устойчивые Ленгмюровские пленки.

Для всех исследованных содендримеров уменьшение количества мезогенных групп в составе молекулы приводит к увеличению поверхностного давления, при котором начинается «фазовый переход», к уменьшению степени кооперативности «фазового перехода», что проявляется в меньшей выраженности области плато на изотерме Ленгмюра, а также к увеличению поверхностного давления, при котором наблюдается коллапс пленки (Рисунок 8) [4]. Обнаруженные зависимости объясняются ростом гидрофильности молекулы содендримера при увеличении количества концевых гидрофильных групп в ее составе, что обеспечивает лучшее взаимодействие сформированного Ленгмюровского слоя с поверхностью воды.

Обнаружено, что с уменьшением числа мезогенных групп в составе содендримера уменьшается также выраженность гистерезисных явлений в циклах сжатия-растяжения Ленгмюровского слоя (Рисунок 9). 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).

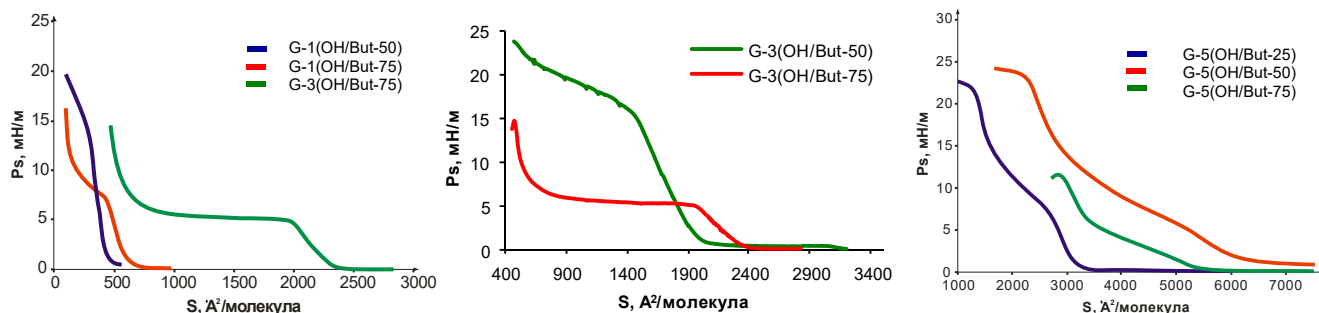


Рисунок 8 – Изотермы Ленгмюра (первое сжатие слоя) для карбосилан-силоксановых содендримеров различных генераций и составов [4]

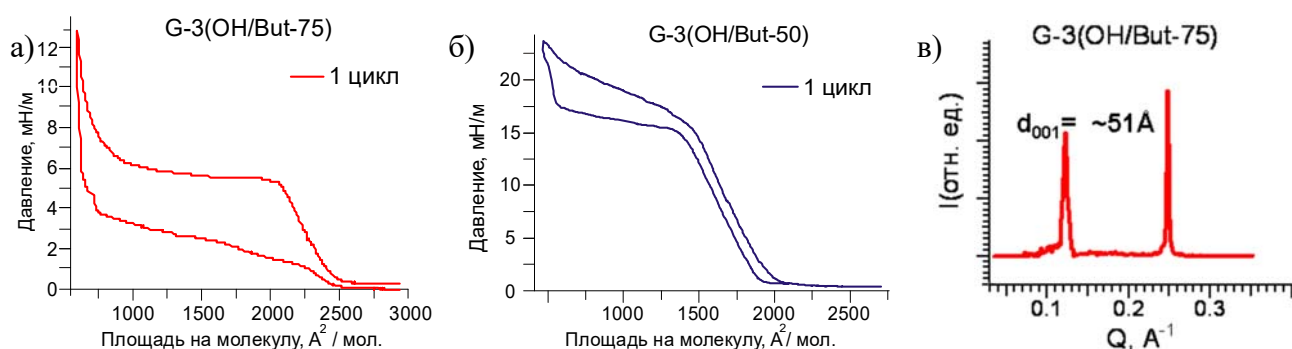


Рисунок 9 - Изотермы Ленгмюра (первый цикл сжатия/разрежения) для G-3(OH/But-75) (а) и G-3(OH/But-50) (б). Дифрактограмма ЛБ пленки содендримера G-3(OH/But-75) (в) [4].

Для проверки данного предположения сформированные на поверхности воды Ленгмюровские слои были перенесены на кремниевые подложки; полученные пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) были исследованы методом рентгеновской дифракции при скользящем угле падения (GIXD). Показано, что полислоевые (состоящие из 8-14 слоев) ЛБ пленки содендримера 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 содендримеров с 50% мезогенных групп аморфны.

Таким образом, высокое содержание мезогенных групп в составе содендримеров 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 слоях Ленгмюра

При переходе от содендримеров низких (первой – третьей) генераций к содендримерам высоких (пятой) генераций их самоорганизация в Ленгмюровских слоях кардинально меняется подобно тому, как это происходит в блоке (Раздел 3.1). С увеличением номера генерации наблюдается рост площади, занимаемой одной молекулой в максимально плотно сжатом слое,



однако данная зависимость нелинейно коррелирует с количеством мезогенных групп в составе молекулы [4]. Для содендримеров низких генераций площадь, приходящаяся на одну молекулу, совпадает с рассчитанной площадью, занимаемой одной мезогенной группой ( $\sim 20 \text{ \AA}^2$ ), умноженной на количество мезогенных групп в молекуле, 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%)**, подтверждая максимально плотную (близкую к кристаллической) упаковку мезогенных групп в слое, тогда как для со-дендримеров пятой генерации эта площадь значительно отклоняется от рассчитанной и составляет 2000, 3600 и 3900  $\text{ \AA}^2$ /молекулу для содендримеров с 25, 50 и 75% мезогенных групп, соответственно. Такие значения площадей, приходящихся на одну молекулу, свидетельствуют о неплотной упаковке мезогенных групп в Ленгмюровском слое для содендримеров пятой генерации.

Значительные изменения наблюдаются для содендримеров пятой генерации и на микрофотографиях Брюстера (Рисунок 10), из которых видно, что молекулы формируют однородный слой на поверхности воды, причем его толщина меняется постепенно в процессе сжатия без каких-либо резких переходов. На дифрактограммах полислойных ЛБ пленок содендримера **G-5(OH/But-75%)** видны рефлексы, которые могут быть проиндексированы как (002), (100), (101), что соответствует межплоскостным расстояниям 60 (002), 67 (100) и 58 (101)  $\text{ \AA}$ , и может свидетельствовать об образовании ортогональной колончатой фазы  $D_{\text{rec}}$  с гранецентрированной элементарной ячейкой с параметрами  $a = 67 \text{ \AA}$  и  $c = 120 \text{ \AA}$ , подобно тому, как это наблюдается для гомо- и содендримеров пятой генерации в блоке (Рисунок 26). Совокупность полученных данных хорошо описывается структурной моделью, в соответствии с которой полная сегрегация гидрофильных и гидрофобных групп недостижима для содендримеров пятой генераций, поэтому при сжатии монослоя происходит его постепенное уплотнение и деформация молекул до эллиптической формы (Рисунок 10г).

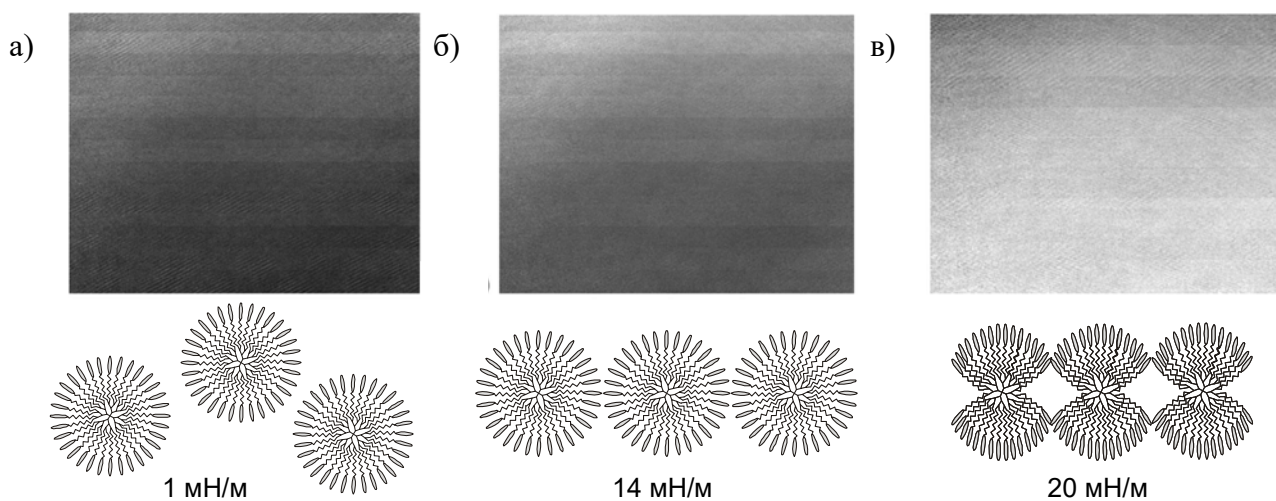


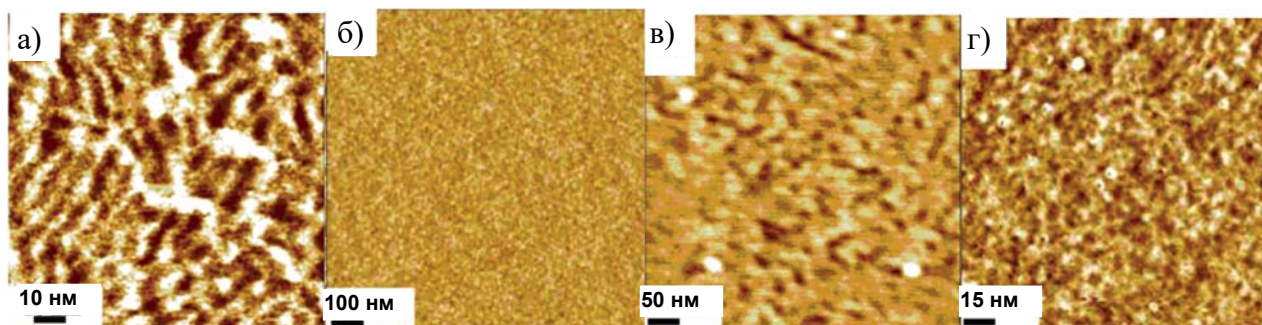
Рисунок 10 - Микрофотографии Брюстера для Ленгмюровских слоев **G-5(OH/But-25%)** снятые при 10 (а), 14 (б) и 20 (в) мН/м; схема упаковки молекул содендримеров пятой генераций в монослое при увеличении поверхностного давления (г) [4].

Таким образом, показано, что процессы самоорганизации карбосилан-силоксановых амфифильных содендримеров в Ленгмюровских и ЛБ пленках принципиально схожи с процессами их самоорганизации в блоке и для формирования высокоупорядоченных 2D наноматериалов необходимо использовать дендримеры 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 содендримеров в мономолекулярных пленках на гидрофильных и гидрофобных подложках было детально исследовано методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Рисунок 11 а-г) [1]. Показано, что в случае гидрофильных подложек толщина монослоя сильно зависит от условий его нанесения, но в любом случае значительно (в 2-6 раз) меньше расчетного диаметра исследуемых молекул (Рисунок 11д,е), что может свидетельствовать о сплюсненной конформации молекул дендримеров на поверхности подложки. Монослой гомодендримера пятой генерации **G-5-(Und-But)<sub>128</sub>** имеет колончатую структуру, где колонки упорядочены параллельно друг другу, а расстояние между ними составляет 5,4 – 5,9 нм (Рисунок 11а), что лишь незначительно превышает значения межплоскостного расстояния, рассчитанные по данным рентгеновского рассеяния в блоке (5,2 нм, см. Раздел 1.1). При переходе к содендримеру третьей генерации **G-3(ОН/But-75%)** толщина монослоя остается практически неизменной (2,5 – 5,5 нм в зависимости от условий нанесения), тогда как морфология монослоя выглядит гораздо более размытой и сохраняет лишь отдельные участки с признаками ламеллярной структуры (Рисунок 11в).

Что касается гидрофобных подложек, то для них толщина монослоя составляла порядка 0.2 – 0.4 нм, что должно соответствовать максимально расплюсненной конформации молекулы. При этом для дендримера пятой генерации была характерна крайне однородная поверхность слоя без каких-либо признаков сегрегации (Рисунок 11б), а для содендримера наблюдалась мелкозернистая структура, состоящая из сферических гранулярных объектов с размерами порядка 7 нм (Рисунок 11г), что должно соответствовать отдельным молекулам.





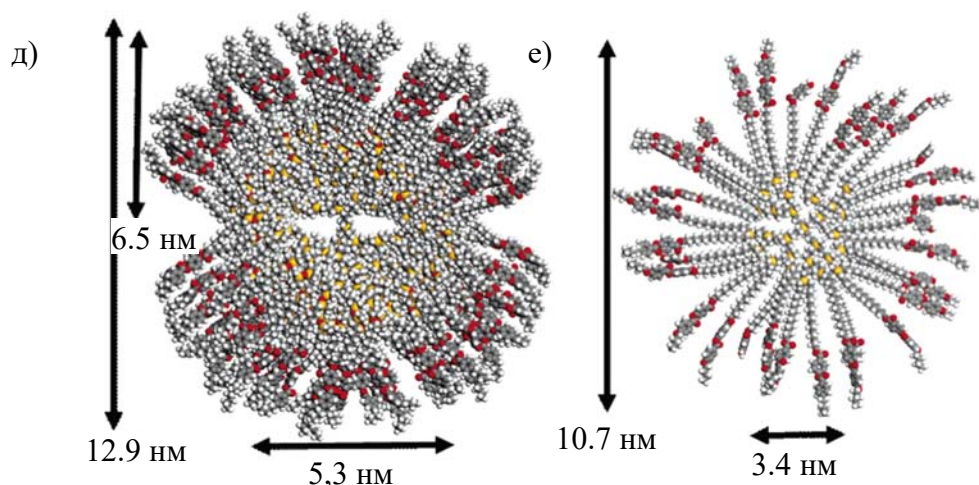


Рисунок 11 – АСМ изображения монослоев на гидрофильной (а, в) и гидрофобной (б,г) подложках и молекулярные модели (д,е) гидрофобного дендримера **G-5(Und-But)<sub>128</sub>** (а,б,д) и амфифильного содендримера **G-3(OH/But-75%)** (в,г,е) [1].

Таким образом, показано, что строение монослоя карбосилан-силоксановых дендримеров на твердых подложках определяется гидрофильно-гидрофобным балансом молекулы и поверхности субстрата. Гидрофобные молекулы гомо-дендримеров полностью «растекаются» на гидрофобных подложках, тогда как на гидрофильных подложках склонны к микросегрегации и образованию ламеллярных структур подобно тому, как это наблюдается в блоке. Амфифильные содендримеры со смещением в сторону гидрофобности (за счет большего содержания гидрофобных мезогенных групп) 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 11д,е) 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 ГРУППАМИ

Данный раздел посвящен влиянию химического строения карбосилан-силоксановых дендримеров низких генераций, а также линейных карбосилан-силоксанов с концевыми алкилолиготиофеновыми фрагментами различного строения (Рисунок 1, серии **4Т**, **5Т**, **6Т**) на процессы самоорганизации в тонких (Ленгмюровских, ЛБ и ЛШ) пленках. Упомянутые карбосилан-силоксаны являются перспективными материалами для использования в устройствах органической электроники за счет своих хороших полупроводниковых свойств, высокой растворимости и способности к пленкообразованию. 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 гомодендримеров 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 монослоях на поверхности воды без добавления в состав молекул разбавляющих гидрофильных групп. Все объекты были синтезированы и полностью охарактеризованы в Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН под руководством член-корр. РАН С.А.Пономаренко [*С.А.Пономаренко. Дисс. д-ра хим.наук. Москва, ИСПМ РАН, 2010*].

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

Обнаружено, что в случае сопряженных 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 их химическое строение, но и условия формирования Ленгмюровского слоя. Определенные в работе оптимальные условия заключаются в использовании толуола в качестве растворителя, нанесении вещества на поверхность воды методом «одной капли», расположении субстрата перпендикулярно барьерам, сжимающим Ленгмюровский слой и переносе вещества при первом сжатии слоя в области двумерного твердого тела, не достигая точки коллапса пленки. Что касается химического строения изучаемых материалов, то принципиально необходимым является наличие силоксановых или хлорсилильных функциональных групп, отделенных от сопряженных олиготиофеновых фрагментов гибким алифатическим спейсером, что, с одной стороны, обеспечивает олиготиофеновым фрагментам достаточную степень свободы для формирования протяженных высокоорганизованных монослоев, а с другой стороны, препятствует их спонтанной кристаллизации на поверхности воды в виде вертикальных стеков, как это наблюдается для нефункциональных диалкилолиготиофенов, за счет формирования у молекулы дополнительного (силоксанового) гидрофильного центра [11, 13].

### **3.3.2. Поведение дендримеров с сопряженными группами в слоях Ленгмюра**

Подробное исследование фазового поведения дендримера первой генерации с концевыми кватротиофеновыми фрагментами (**G-1-(Und-4T-Hex)<sub>8</sub>**) на поверхности воды показало, что в отличие от карбосилан-силоксановых дендримеров с концевыми фенилбензоатными группами (см. раздел 2), дендримеры с концевыми олиготиофеновыми фрагментами в достаточной степени амфифильны, чтобы формировать устойчивые Ленгмюровские пленки. По-видимому, на начальном участке изотермы Ленгмюра в области «двумерного газа» олиготиофеновые фрагменты таких дендримеров «лежат» на воде за счет образования водородных связей с

атомами серы в тиофеновых кольцах, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и АСМ (Рисунок 12а).

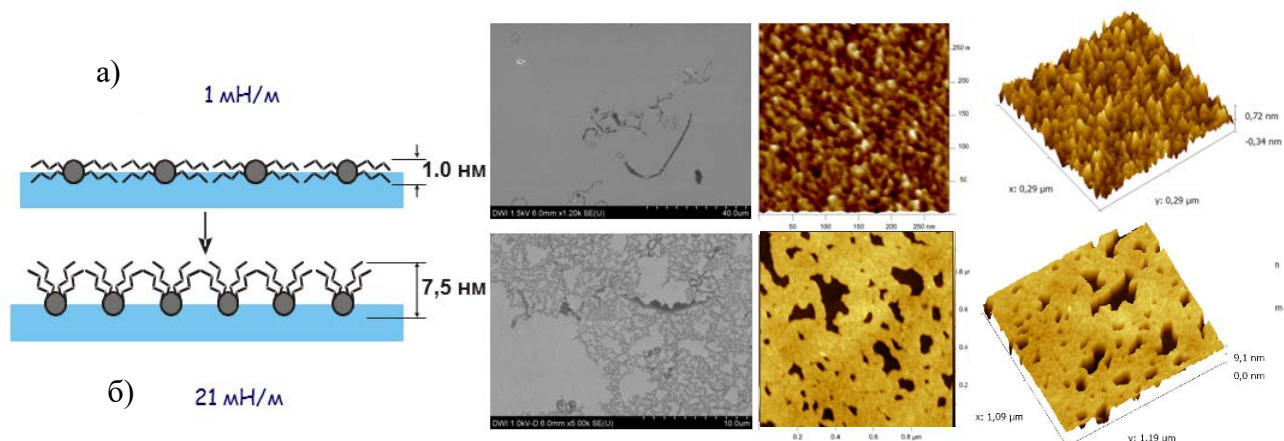


Рисунок 12 – Схематическое изображение Ленгмюровских пленок, СЭМ и АСМ изображения ЛБ пленок дендримера **G-1-(Und-4T-Hex)<sub>8</sub>**, перенесенных на подложку при поверхностных давлениях: а) 1 мН/м, б) 21 мН/м. Концентрация раствора дендримера составляла 0,33 мг/мл.

При 21 мН/м экспериментально определенная толщина слоя соответствует монослою и совпадает с теоретически рассчитанным размером молекулы дендримера.

В процессе сжатия пленки наблюдается двумерный «фазовый переход», при котором олиготиофеновые фрагменты 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 12б). Показано, что «плотность» формирующейся «паутины» пропорциональна концентрации раствора дендримера, наносимого на поверхность воды, и при концентрации порядка 1 мг/мл может быть достигнуто практически полное заполнение слоя [2, *Тезисы докладов*].

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

Было выявлено влияние отдельных структурных элементов объектов исследования, таких как номер генерации дендримера, длина алифатического спейсера, соединяющего дендритную матрицу с олиготиофеновым фрагментом, длина олиготиофенового фрагмента и степень разветвленности концевых алифатических групп, на микро- и нано-структуру, а также морфологию формирующихся слоев [3, *Тезисы докладов*]. Обнаружено, что с увеличением **номера генерации** уменьшается растворимость исследуемых дендримеров в органических растворителях, а кристаллизация олиготиофеновых фрагментов под влиянием сжимающих слоев барьеров становится все более затрудненной за счет увеличения объема дендритного ядра. Это отражается на форме изотерм Ленгмюра: исчезает гистерезис на изотермах прямого и обратного хода барьеров, изотермы в первом и втором циклах сжатия начинают полностью

воспроизводиться (Рисунок 13а). Также это отчетливо видно на микрофотографиях Брюстера: при обратном ходе барьеров кристаллический слой ломается «льдинами», а аморфный «растекается» (Рисунок 13б). Таким образом, увеличение номера генерации препятствует формированию кристаллического Ленгмюровского слоя, поэтому наиболее перспективными с точки зрения получения высокоорганизованных монослоев являются дендримеры нулевой генерации (тетрамеры) или силоксановые димеры олиготиофенов.

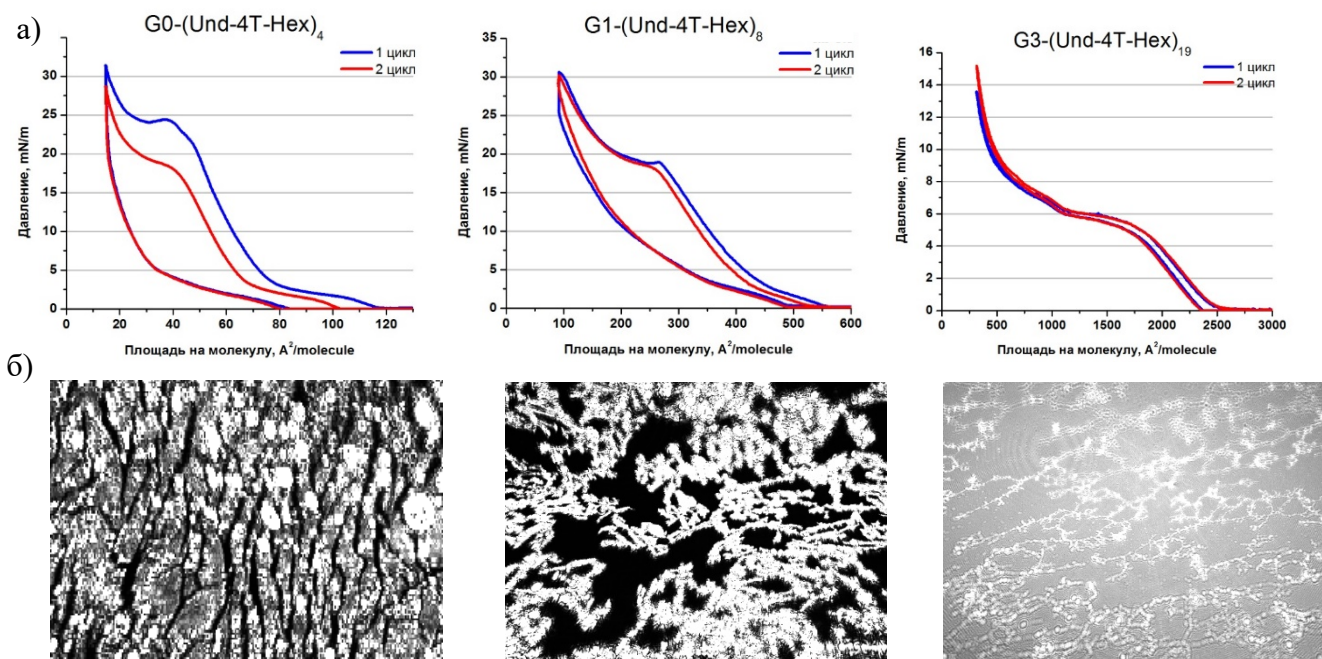


Рисунок 13 – Изотермы Ленгмюра серии дендримеров  $G-n(\text{Und-4T-Hex})_m$  (а) микрофотографии Брюстера, полученные при разжатии слоя в первом цикле при поверхностном давлении 10 мН/м (б).

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.

Влияние **длины олиготиофенового фрагмента** на фазовое состояние монослоев двойственно. С одной стороны, чем короче данный фрагмент, тем лучше растворимость изучаемого соединения, его способность формировать однородные упорядоченные пленки на поверхности воды, но и хуже его полупроводниковые свойства. С другой стороны, в случае длинных (в частности, секситиофеновых, **6T**) фрагментов, обладающих в блоке высокими полупроводниковыми характеристиками, проявляется эффект кооперативности при образовании водородных связей между атомом серы в тиофеновом кольце и молекулой 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. Подробные исследования данного эффекта были проведены на примере секситиофеновых производных линейных и разветвленных карбосилан-силоксанов (Рисунок 1, **6T**-серия), кристаллизующихся в блоке, по данным ДСК, с энтальпией порядка 50 Дж/г, однако на поверхности воды формирующих аморфные пленки, с

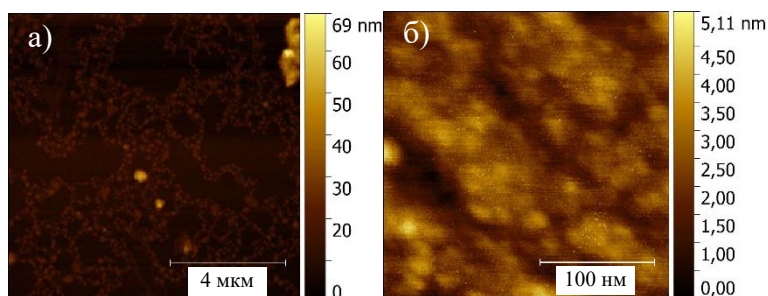


Рисунок 14 - АСМ изображения ЛБ пленки дендримера **G-0(Prop-6T-OctDoDec)<sub>4</sub>**, перенесенной при поверхностном давлении 21 мН/м

воспроизводимыми в последовательных циклах сжатия безгистерезисными изотермами Ленгмюра. 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 14а). 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)<sub>4</sub>** методом АСМ были визуализированы отдельные молекулы с горизонтально ориентированными на поверхности подложки концевыми группами (Рисунок 14б). Линейные размеры наблюдаемых на рисунке 14б гранулярных образований составили порядка 10 нм с высотой порядка 2,5 нм, что, вероятно, должно соответствовать индивидуальным молекулам дендримера.

Влияние степени разветвленности концевых алифатических заместителей у олиготиофеновых фрагментов заключается в том, 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, 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.

### 3.4. САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СЛОИ КАРБОСИЛАН-СИЛОКСАНОВ В УСТРОЙСТВАХ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

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.

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

В литературе описан метод самоорганизации квинкетиофенхлорсилана из раствора, позволяющий получить кристаллический монослой органического полупроводника на диоксиде кремния и СМОПТ на его основе с подвижностью носителей заряда  $0.04 \text{ см}^2/\text{Вс}$  [E. C. P. Smits, et al // *Nature*, 2008, 455, 956]. Ключевой недостаток данного метода заключается в том, что для формирования монослоя, полностью заполняющего субстрат, необходимо от 15 до 48 часов, что существенно затрудняет его практическое применение. Поэтому в работе была поставлена задача разработать новый подход к получению высокоорганизованных (кристаллических) двумерных наноматериалов на основе линейных олиготиофенсодержащих карбосилан-силоксанов, обладающих полупроводниковыми свойствами. Было рассмотрено несколько путей получения таких материалов на поверхности диоксида кремния, а именно методы вертикального погружения (Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ)), вращающейся подложки (spin-coating) и осаждения из раствора (deep-coating) [11]. Все перечисленные способы позволяют получать сверхтонкие пленки с большой площадью покрытия за относительно короткое время (несколько минут). В качестве первоначального объекта исследования был выбран линейный квинкетиофенхлорсилан (Рисунок 1, **Cl-Si-Und-5T-Et**), как соединение, заведомо способное формировать кристаллический монослой на поверхности кремниевой подложки. Во всех случаях была проведена оптимизация условий формирования пленки путем подбора таких параметров, как концентрация раствора осаждаемого вещества и скорость осаждения (вращения, поднимания подложки). На Рисунке 15 представлены изображения полученных пленок (с наилучшей морфологией) по данным атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

Методами рентгеновского рассеяния при скользящем угле падения (GIXD) и рентгеновского отражения (X-ray reflectivity) была детально исследована структура полученных пленок. Обнаружено, что для ЛБ монослоя при поверхностном давлении  $40 \text{ мН/м}$  формируется однородная по толщине пленка доменного строения (Рисунок 16а). 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 ( $e = 0.342 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ), расположенному непосредственно возле кремниевой подложки ( $e = 0.67 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ), а вторая – расположенному выше олигодиофеновому слою с большим значением электронной плотности ( $e = 0.566 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) [11]. Следует отметить, что экспериментальные значения электронной плотности хорошо коррелирует с теоретически рассчитанными. Плотная упаковка олигодиофеновых фрагментов позволяет ожидать от сформированного ЛБ монослоя высоких полупроводниковых характеристик. Сравнение ЛБ монослоев, перенесенных при различных поверхностных давлениях, с учетом геометрических параметров молекул, рассчитанных методом молекулярного моделирования (контурная длина квинкетиофенового фрагмента составляет  $19.8 \text{ \AA}$ , а длина ундецильных спейсеров -  $13.3 \text{ \AA}$ ), показало, что увеличение поверхностного давления переноса ЛБ монослоя приводит к росту толщины олигодиофеновой части монослоя вследствие уменьшения угла наклона олигодиофеновых фрагментов относительно плоскости подложки с  $22^\circ$  до  $13^\circ$ , тогда как алифатическая часть слоя остается неизменной.

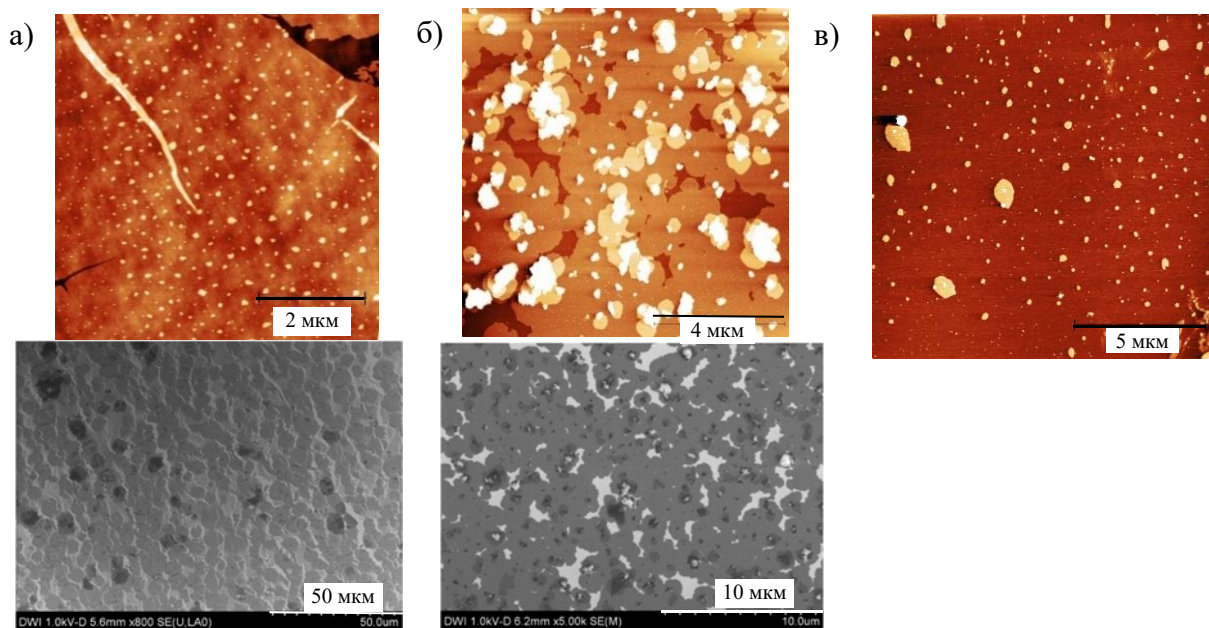


Рисунок 15 – Микрофотографии тонких пленок квинкетиофенхлорсилана, полученных методами Ленгмюра-Блоджетт (а), вращающейся подложки(б), осаждения из раствора (в) [11].

Предлагаемая модель упаковки молекул в монослое представлена на Рисунке 16б. Следует отметить, что аналогичный угол наклона ( $13^\circ$ ) наблюдался для монослоя квинкетиофенхлорсилана, полученного методом самосборки из раствора после отжига при повышенной температуре [*Flesch H.-G. et all, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 22925*]. Что касается структуры пленок, сформированных методом вращающейся подложки, то на дифрактограммах, полученных при скользящем угле падения, видны три Брэгговских пика, соответствующих межплоскостным расстояниям  $4.505$ ,  $3.893$ , и  $3.142 \text{ \AA}$ , характерным для плотной упаковки

политиофена в структуру «рыбьего скелета» (herringbone), а на кривой рентгеновского отражения – хорошо выраженный Брэгговский пик без осцилляций, что свидетельствует о формировании на подложке островков пирамидальной формы, каждый из которых состоит из нескольких монослоев, лежащих один поверх другого, толщиной 40.5 Å, что хорошо коррелирует с данными, рассчитанными для ЛБ монослоя.

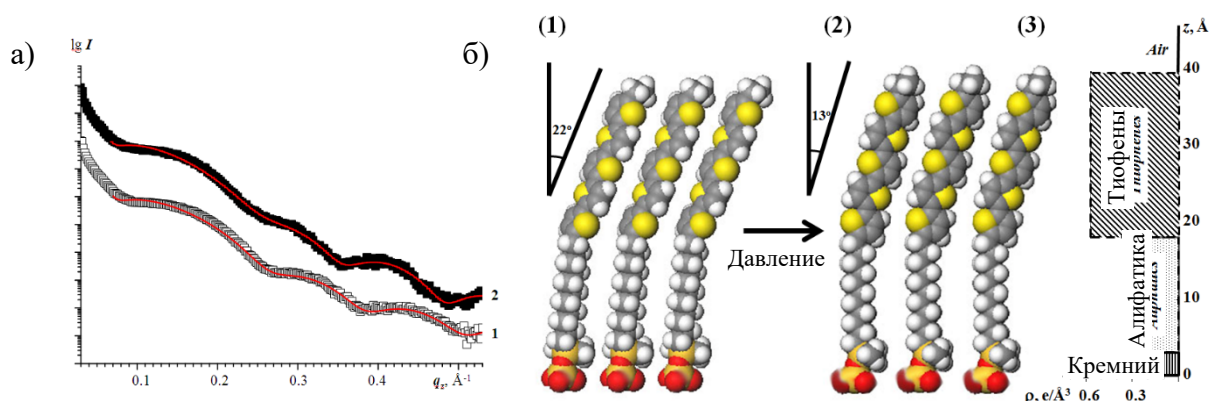


Рисунок 16 – Кривые рентгеновского отражения (а) и модель молекулярной упаковки (б) ЛБ монослоя **CI-Si-Und-5T-Et**, перенесенного при поверхностных давлениях 30 мН/м (1) и 40 мН/м (2); распределение электронной плотности вдоль оси, перпендикулярной поверхности подложки (3) [11].

На примере силоксанового димера кватротиофена (**O(Si-Und-4T-Hex)<sub>2</sub>**) было проведено сравнение методов горизонтального и вертикального погружения (Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) и ЛБ). Анализ изотерм Ленгмюра и микрофотографий Брюстера (Рисунок 17а) показал, что, невзирая на отсутствие в составе молекулы функциональных групп, способных химически реагировать с водой или диоксидом кремния, такой кватротиофенсодержащий дисилоксан образует устойчивые высокоорганизованные пленки на поверхности воды, которые могут быть перенесены на кремниевый субстрат методами ЛБ или ЛШ (Рисунок 17б).

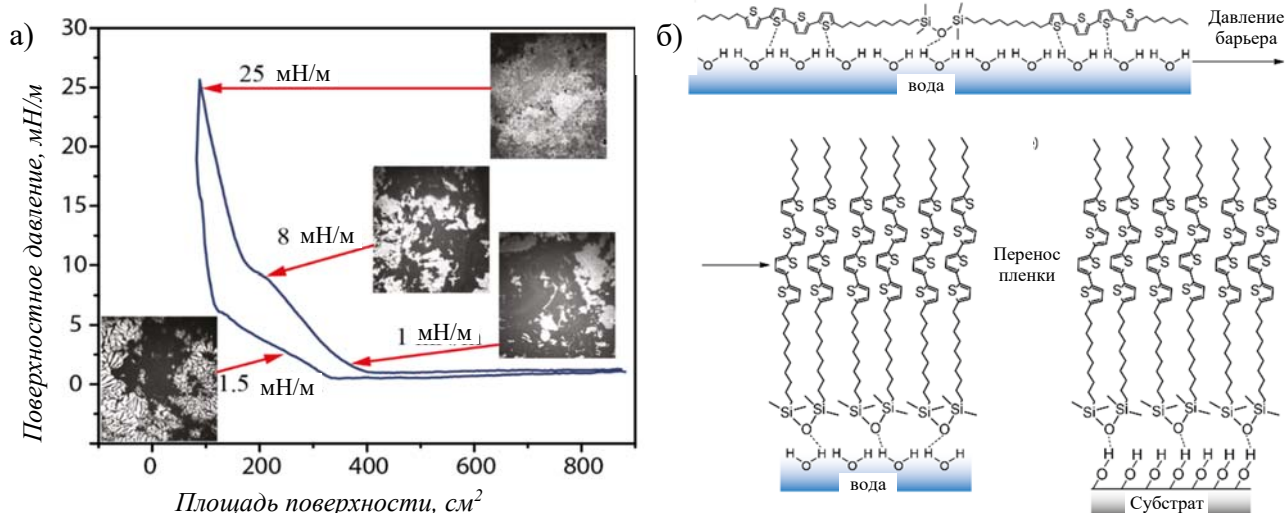


Рисунок 17 -Изотермы Ленгмюра (первый цикл) и микрофотографии Брюстера для различных поверхностных давлений (а); схема самоорганизации на поверхности воды и кремниевом субстрате (б) для силоксанового димера **O(Si-Und-4T-Hex)<sub>2</sub>** [13].



Показано, что структура и морфология монослоев, полученных методами ЛБ и ЛШ, практически не зависит от способа переноса пленки на субстрат (Рисунок 18). На микроуровне (Рисунок 18а,в) ЛБ и ЛШ монослои представляют собой отдельные округлые домены с большим количеством «складок», различия в цвете которых, по-видимому, определяются различной ориентацией молекулярных осей относительно плоскости поляризации света, с высокой степенью заполнения субстрата, несколько лучшей в случае ЛШ пленки. На наноуровне (Рисунок 18б,г) 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 микрофотографиях полученных методом дифференциальной интерференционно-контрастной (ДИК) микроскопии (Рисунок 18а,в).

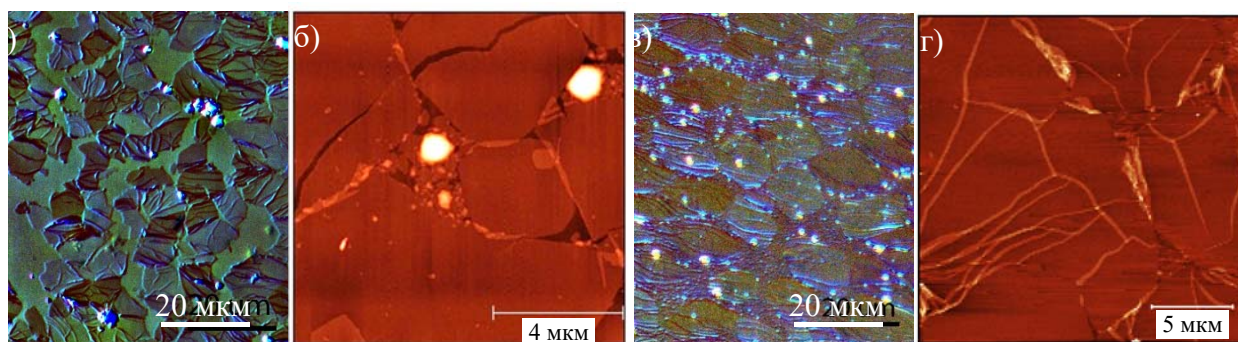


Рисунок 18 - ДИК (а,в) и АСМ (б,г) микрофотографии ЛБ (а,б) и ЛШ (в,г) слоев  $O(Si-Und-4T-Hex)_2$  на кремнии. Перенос пленок осуществляли при поверхностном давлении 25 мН/м [14].

Данные рентгеновского отражения и рентгеновской дифракции подтверждают, что при ЛБ переносе Ленгмюровских слоев силоксанового димера  $O(Si-Und-4T-Hex)_2$  на кремниевых субстратах формируются монослои с толщиной порядка  $45.5 \text{ \AA}$ , где олиготиофеновые сегменты одной молекулы наклонены относительно нормали к субстрату на  $14^\circ$  [13]. Показано, что исследованные ЛБ пленки имеют кристаллическую субструктуру, которая всего на 5% является менее плотной по сравнению с кристаллами политиофена, что объясняет наблюдаемую высокую подвижность носителей заряда в данных пленках. Поскольку полная длина молекулы исследованного димера составляет  $86 \text{ \AA}$ , а длина в «сложенном» состоянии -  $43.2 \text{ \AA}$ , то можно предположить, что изучаемые монослои формируются за счет самоорганизации силоксановых групп димерных молекул на воде и на кремниевом субстрате в «сложенном» состоянии (Рисунок 17б). Тем не менее, исследованные слои отличаются значительной неоднородностью, по-видимому, вызванной перекрыванием монослоевых доменов, отчетливо видимым по данным атомно-силовой микроскопии (Рисунок 18б, г).

Таким образом, было показано, что метод осаждения из раствора не позволяет получить однородный монослой: площадь заполнения подложки олиготиофенсиланом не превышает 10%.

В то же время методы ЛБ, ЛШ и вращающейся подложки являются перспективными способами получения двумерных кристаллических наноматериалов на основе олиготиофенсиланов и силоксанов с вертикальной ориентацией тиофеновых фрагментов в слое. 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 сухого воздуха).

### 3.4.2. Самоорганизующиеся монослойные органические полевые транзисторы (СМОПТ)

На основании сформулированных в главе 4.1 закономерностей была впервые разработана методика изготовления СМОПТ (Рисунок 19а) на основе кремнийсодержащих (в т.ч. бесхлорных) производных олиготиофенов при помощи методов Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера. Суть метода заключается в переносе монослоя олиготиофенового производного монохлорсилана или дисилоксана с поверхности воды на структурированную кремниевую подложку методом ее вертикального или горизонтального погружения при постоянном поверхностном давлении, что позволяет сохранить структуру монослоя неизменной. Проведена оптимизация условий изготовления СМОПТ на основе олиготиофенсиланов, включающая в себя подбор концентрации раствора, наносимого на поверхность воды, скорости переноса слоя на кремниевую подложку, а также способа подготовки (гидрофобизации) подложки.

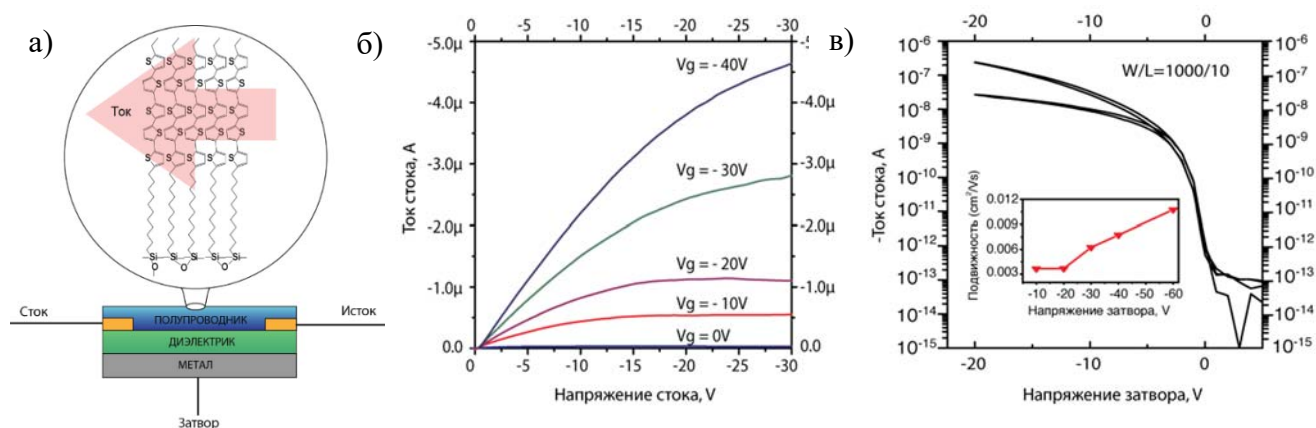


Рисунок 19 – Схематическое изображение структуры монослойного ОПТ (а), выходные (б) и передаточные (в) характеристики монослойного ОПТ с активным слоем на основе **Cl-Si-Und-5T-Et**, полученного методом ЛБ [12].

С использованием в качестве активного слоя полученных в оптимальных условиях ЛБ и ЛШ пленок изготовлены СМОПТ с нижним затвором и нижними электродами с подвижностью носителей заряда р-типа в режиме насыщения ( $\mu_{\text{нас.}}$ ) до  $10^{-2}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  и соотношением максимального тока во включенном состоянии к току в выключенному состоянию до  $I_{\text{вкл/выкл.}} = 10^6$  (Рисунок 19б,в), а также инвертор и осциллятор на их основе [12]. Обнаружена высокая

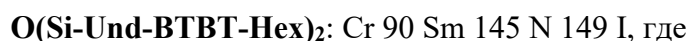
воспроизводимость полученных результатов. Показано, что подвижность носителей заряда для изготовленных СМОПТ как в линейном режиме, так и в режиме насыщения практически не зависит от длины проводящего канала, что свидетельствует о высокой степени покрытия диэлектрической подложки проводящим слоем. Обнаружено, 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 не превышает предела погрешности измерений [13].

Ленгмюровские монослои на основе сопряженных (олиготиофенфениленовых) карбосилан-силоксанов способны проявлять одновременно полупроводниковые и люминесцентные свойства [19]. Так, на примере карбосилан-силоксанового димера дифенилбитиофена с концевой триметилсильной группой  $O(Si-Und-PTTP-TMS)_2$  было показано, что спектры фотолюминесценции (ФЛ) ЛШ монослоя и тонкой поликристаллической пленки имеют схожую форму и близкие интенсивности, хотя толщина ЛШ монослоя примерно в 50 раз меньше толщины тонкой пленки. При этом квантовый выход ФЛ ЛШ монослоя составил  $7\pm 2\%$  в сравнении с  $\sim 1,5\%$ , рассчитанными для тонкой пленки, и  $21\pm 3\%$  для разбавленного раствора. Исследование процессов затухания ФЛ позволило заключить, что двумерное упорядочение сопряженных олиготиофенфениленовых фрагментов не препятствует высокоэффективной люминесценции, по-видимому, за счет малой выраженности явления самотушения в монослое, что открывает 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 слоя.***

Влияние функциональной кремниевой группы, химического строения тиофенсодержащего фрагмента, длины алифатического спейсера, наличия концевых алифатических групп, а также метода получения слоя и числа нанесенных полупроводниковых слоев на электрические характеристики изготовленных ОПТ приведены в Таблице 3 [14, 19, 20]. Показано, что подвижности носителей заряда в случае хлорсилановых и дисилоксановых производных не различаются существенно в пользу той или иной якорной группы, при этом дисилоксаны химически инертны, что дает им большие преимущества в плане их практического применения. С точки зрения химического строения сопряженного фрагмента наиболее перспективными оказались производные бензотиенобензотиофена (ВТВТ), поскольку помимо хороших электрических характеристик монослоев на их основе изученные соединения обладают высокой растворимостью в органических растворителях, что позволяет перерабатывать их при помощи недорогих растворных технологий, в отличие от плохо растворимых производных квинкетиофена (5Т). Сравнение СМОПТ на основе бензотиенобензотиофенов с концевыми

алифатическими заместителями (**ВТВТ-Нex**) и без них (**ВТВТ**) позволило сделать вывод о том, что присутствие концевых алкильных заместителей, способствующих дополнительному упорядочению полупроводникового слоя, является необходимым условием для проявления хороших электрических характеристик СМОПТ. Косвенным подтверждением данного объяснения служит формирование жидкокристаллических фаз дисилоксаном **O(Si-Und-ВТВТ-Нex)<sub>2</sub>** с гексильными группами, что приводит к более высокой температуре изотропизации по сравнению с дисилоксаном без алифатических групп. Для сравнения:



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

Что касается длины алифатического спейсера, то наилучшие характеристики показали производные **ВТВТ** с гептильным (**Hept**) и ундецильным (**Und**) спейсерами, по-видимому, за счет увеличения независимости **ВТВТ**-фрагмента, способствующего его кристаллизации в монослое.

Таблица 3 - Электрические характеристики ОПТ на основе ЛБ и ЛШ моно- и полислоев [14, 19, 20]

N	Материал	Метод	Число слоев	$\mu_{нас.}, \text{см}^2/\text{Вс}$	Пороговое напряжение, В	$I_{вкл.}/I_{выкл.}$
1	Cl-Si-Und-5T-Et	ЛБ	1	$1.1 \times 10^{-2}$	0	$10^6$
2	O(Si-Und-4T-Нex) <sub>2</sub>	ЛБ	1	$4.0 \times 10^{-3}$	20	$10^5$
3	O(Si-Und-4T-Нex) <sub>2</sub>	ЛБ	2	$1.4 \times 10^{-3}$	-10	$10^5$
4	O(Si-Und-4T-Нex) <sub>2</sub>	ЛБ	3	$2.2 \times 10^{-3}$	-30	$10^4$
5	O(Si-Und-4T-Нex) <sub>2</sub>	ЛБ	5	$7.1 \times 10^{-4}$	-40	$10^4$
6	O(Si-Und-4T-Нex) <sub>2</sub>	ЛШ	1	$3.1 \times 10^{-3}$	35	$10^3$
7	Cl-Si-Und-ВТВТ	ЛБ	1	-	-	-
8	Cl-Si-Und-ВТВТ-Нex	ЛБ	1	$1.4 \times 10^{-2}$	-40	$10^4$
9	Cl-Si-Und-ВТВТ-Нex	ЛБ	2	$6.5 \times 10^{-4}$	-40	$10^4$
10	Cl-Si-Und-ВТВТ-Нex	ЛБ	4	$8.1 \times 10^{-4}$	-40	$10^4$
11	O(Si-Und-ВТВТ) <sub>2</sub>	ЛБ	1	$4.5 \times 10^{-6}$	-30	$10^2$
12	O(Si-Und-ВТВТ-Нex) <sub>2</sub>	ЛБ	1	$2.0 \times 10^{-3}$	-5	$10^4$
13	O(Si-Und-ВТВТ-Нex) <sub>2</sub>	ЛБ	2	$1.0 \times 10^{-5}$	-30	$10^2$
14	O(Si-Und-ВТВТ-Нex) <sub>2</sub>	ЛШ	1	$7.0 \times 10^{-2}$	0	$10^5$
15	O(Si-Нex-ВТВТ-Нex) <sub>2</sub>	ЛБ	1	$8.0 \times 10^{-4}$	-3	$10^5$
16	O(Si-Нex-ВТВТ-Нex) <sub>2</sub>	ЛШ	1	$2.0 \times 10^{-3}$	0	$10^5$
17	O(Si-Hept-ВТВТ-Нex) <sub>2</sub>	ЛБ	1	$5.0 \times 10^{-3}$	5	$10^5$
18	O(Si-Hept-ВТВТ-Нex) <sub>2</sub>	ЛШ	1	$2.0 \times 10^{-2}$	0	$10^5$
19	O(Si-Und-PTTP-TMS) <sub>2</sub>	ЛБ	1	-	-	-
20	O(Si-Und-PTTP-TMS) <sub>2</sub>	ЛШ	1	$2.0 \times 10^{-5}$	-25	$10^3$

Сравнение ЛБ и ЛШ СМОПТ показало, что для ЛШ СМОПТ измеренные подвижности носителей заряда в 2-100 раз выше, чем для ЛБ СМОПТ, полученных из материалов аналогичного строения, а соотношение токов включения/выключения, наоборот, 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, как это было описано Горовицем с соавт. [*Horowitz, G., et all, Adv. Mater., 1998, 10(12), 923*]. Пороговые напряжения открытия были смещены в сторону положительных значений для ЛШ СМОПТ, по-видимому, за счет того, что при горизонтальном (ЛШ) переносе полупроводникового слоя с поверхности воды не нарушается его кристаллическая структура, а при вертикальном (ЛБ) переносе слоя происходит формирование трещин и появление незаполненных областей, ухудшающих электрические характеристики СМОПТ.

Еще одна наблюдаемая общая тенденция заключается в том, что значения подвижности носителей заряда и 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 [*Liu, H.Y., et all, Org. Electron. 2013, 14(10), 2610*], где монослойные устройства в обычных условиях демонстрировали пренебрежимо малые значения подвижностей, тогда как насыщение достигалось для 7-слойных структур. Возможное объяснение данного факта заключается в том, что для ОПТ n-типа сорбированные молекулы воды и кислорода играют роль «электронных ловушек», поэтому для успешных измерений требуется инертная атмосфера, а в случае нормальных условий дополнительные слои играют роль диффузионного барьера и препятствуют попаданию на нижний слой воды и кислорода. В случае же транзисторов р-типа присутствие кислорода и следов воды роли не играет, тогда как 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, а также отжиг сформированных полупроводниковых слоев. Показано, что в случае ЛШ устройств рост подвижности носителей заряда примерно на порядок наблюдается для гидрофобизованных подложек, предварительно модифицированных октилдиметилхлорсиланом, тогда как в случае ЛБ устройств наблюдается обратная зависимость, что, очевидно, связано с особенностями переноса изучаемых материалов на гидрофобные субстраты ЛБ и ЛШ методами. Что касается отжига полученных пленок, то обнаружено, что отжиг в парах растворителя приводит к увеличению подвижностей носителей заряда, тогда как термический отжиг – к их падению.

Таким образом, 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 из раствора), экологичность (пленки получают переносом с поверхности

воды), технологичность (метод Ленгмюра-Шеффера применим в промышленном масштабе, в т.ч. в виде высокопроизводительных рулонных технологий печати, осуществим в обычных атмосферных условиях), высокая воспроизводимость, а также стабильность изготовленных СМОПТ в условиях нормальной атмосферы в течение как минимум нескольких месяцев без ухудшения электрических характеристик, что делает их перспективными в том числе в качестве основы для химических сенсоров.

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

ЛШ СМОПТ на основе силоксановых димеров ВТВТ были использованы в качестве высокочувствительных сенсорных элементов, позволяющих определять присутствие в атмосферном воздухе следовых количеств токсичных газов, в частности, аммиака и сероводорода. Эффективность использования изготовленных СМОПТ в качестве газовых сенсоров обусловлена двумя факторами: непосредственным контактом определяемого газа с токопроводящим слоем СМОПТ, что обеспечивает чувствительность сенсора к низким (млн. доли, ppm) и сверхнизким (млрд.доли, ppb) 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 (bias-stress effect), резко увеличивается при добавлении в атмосферу следовых количеств аммиака в диапазоне концентраций 400 ppb – 1 ppm, при этом увеличение скорости падения тока пропорционально концентрации аммиака (Рисунок 20а). После замены воздуха, содержащего аммиак, на чистый воздух скорость падения тока возвращалась к первоначальной, а после снятия напряжения с электродов электрические характеристики СМОПТ восстанавливались до исходного состояния в течение, как максимум, 60 минут, что свидетельствовало о возможности применения таких СМОПТ в качестве многоазовых газовых сенсоров [22]. Следует отметить, что скорость падения тока в ЛШ СМОПТ является высоко воспроизводимой величиной на основании большого числа экспериментов, а снятие напряжения с затвора приводит к полной десорбции аммиака и сероводорода из полупроводникового слоя.

Было обнаружено, что ключевым параметром СМОПТ, который можно использовать для обеспечения селективности сенсора, является подвижность носителей заряда, на которую не влияют следовые количества аммиака в атмосфере, но которая уменьшается в присутствии следовых количеств сероводорода пропорционально его концентрации. В то же время присутствие в атмосфере аммиака смещает пороговое напряжение СМОПТ пропорционально его концентрации. Таким образом, для каждого целевого газа удалось подобрать параметр,



изменяющийся пропорционально изменению его концентрации, что позволяет устанавливать не только наличие целевого газа в воздушной атмосфере, но и определять его концентрацию, исходя из концентрационной зависимости, как это показано для случая аммиака на Рисунке 20б [23].

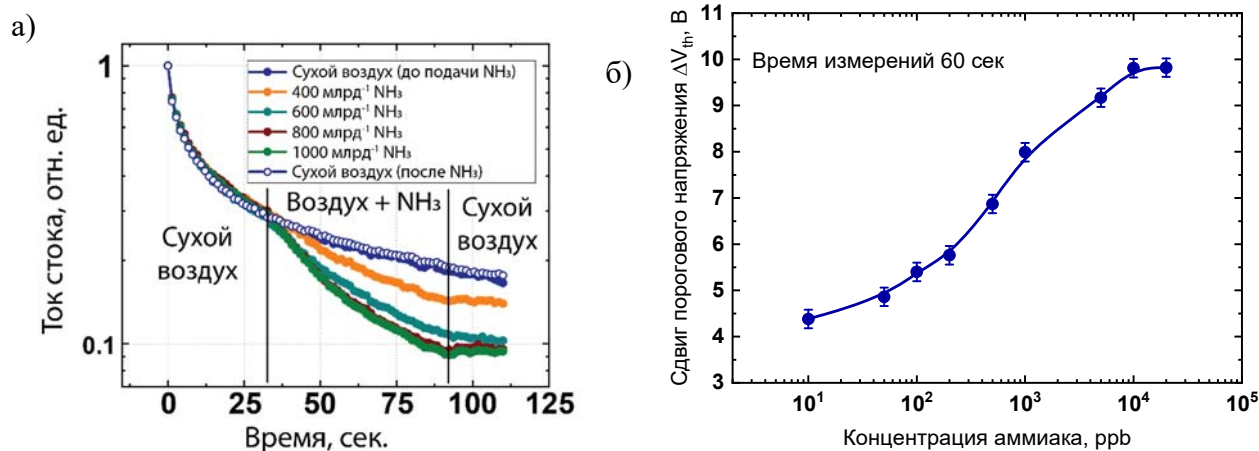


Рисунок 20 – Зависимость тока ЛШ СМОПТ от времени при постоянных величинах напряжений на электродах в сухом воздухе и при добавлении в камеру следовых количеств аммиака (а) [23], зависимость сдвига порогового напряжения от концентрации аммиака (б) [23].

Наблюдаемые различия в динамике ключевых параметров ЛШ СМОПТ четко 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 (Рисунок 21а).

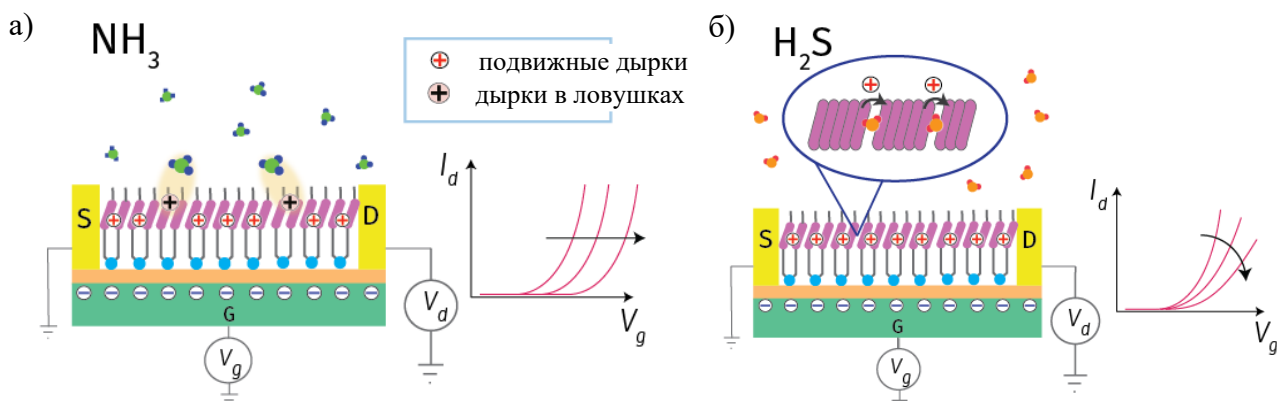


Рисунок 21 - Предлагаемые механизмы обнаружения аммиака (а) и сероводорода (б) с помощью ЛШ СМОПТ [23].

Для сероводорода в качестве основного механизма его обнаружения с помощью ЛШ СМОПТ можно предположить, что сорбция газа идет не только на поверхность слоя, но и по доменным границам, изменяя их сопротивление (Рисунок 21б). 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.

Таким образом, разработан новый подход к детектированию токсичных газов в низких и сверхнизких концентрациях, 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 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 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 был предложен подход к модификации поверхности полимеров путем формирования на них самособирающихся слоев реакционноспособных (меркапто- или 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 [15]. Суть подхода заключается в следующем: полимер обрабатывают в кислородной плазме для создания на его поверхности гидроксильных групп, затем модифицируют обработанную подложку функциональными амино- или меркапто-алкоксисиланами из газовой фазы, после чего печатают поверх модифицирующего слоя проводящие наночернила и спекают их (Рисунок 22).

В процессе адсорбции из газовой фазы реакционноспособные алкоксисиланы реагируют с гидроксильными группами на поверхности полимера и между собой, формируя самособирающиеся полимерные слои с меркапто- или амино-группами на поверхности (Рисунок 23), которые, в свою очередь, образуют ковалентные или координационные связи с наночастицами серебряных чернил, соответственно, обеспечивая адгезию проводящего слоя к полимерному субстрату. Формирование модифицирующих слоев на подложках было доказано методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии высокого разрешения. Было обнаружено, что 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.

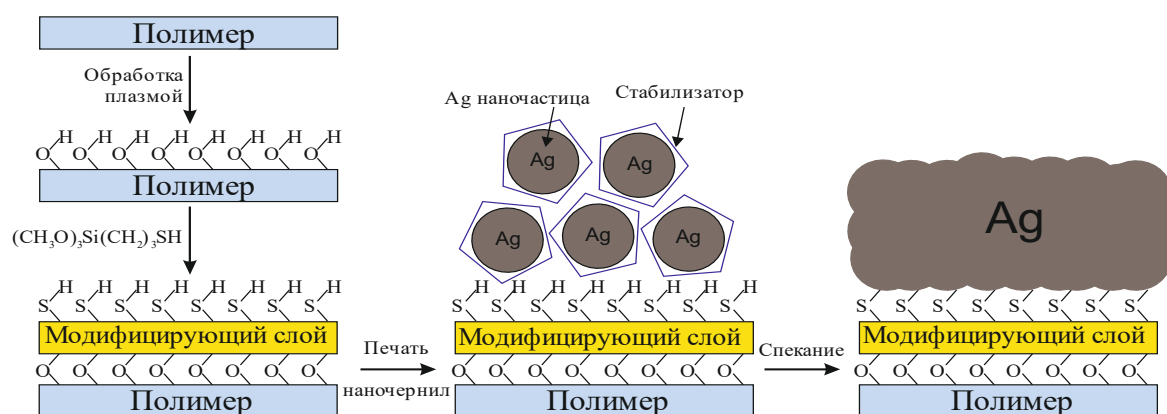


Рисунок 22 – Схема модификации поверхности полимера самоорганизующимся слоем 3-меркаптопропил-3-метоксисилана с последующей печатью проводящих серебряных наночернил [15].

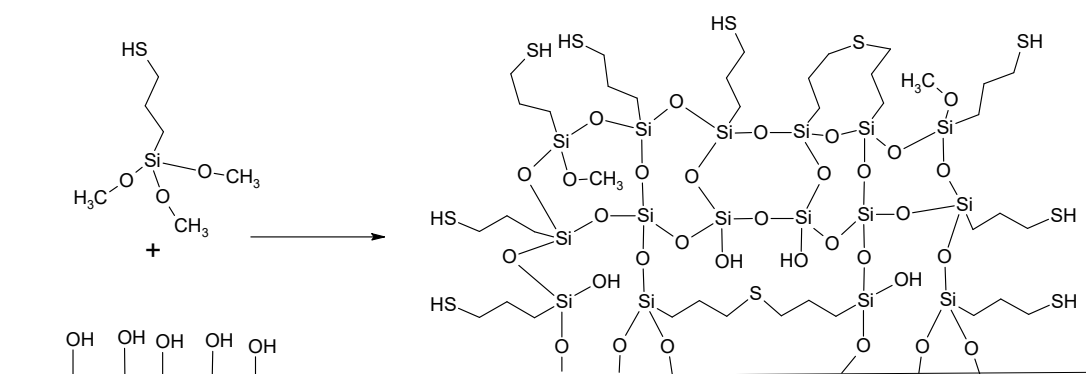


Рисунок 23 – Схема формирования самособирающегося слоя 3-меркаптопропил-триметоксисилана на поверхности полимера, обработанной в кислородной плазме [15]

Методом стандартизованного скотч-теста была оценена адгезия серебряных наночернил на водной и органической основе к модифицированным 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, а также 100%-й адгезии в случае модифицированного ПЭН по сравнению с 50%-й адгезией, достижимой для необработанного образца. 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.

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 (ОМППМС) с молекулярной массой порядка 1000.

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% и использовали для печати чернил без дальнейшей обработки [16]. Адгезионные тесты показали, что разработанная методика позволяет достичь 100%-й адгезии серебряных наночернил как на водной, так и на органической основе для ПЭН и ПДМС подложек (Рисунок 24).

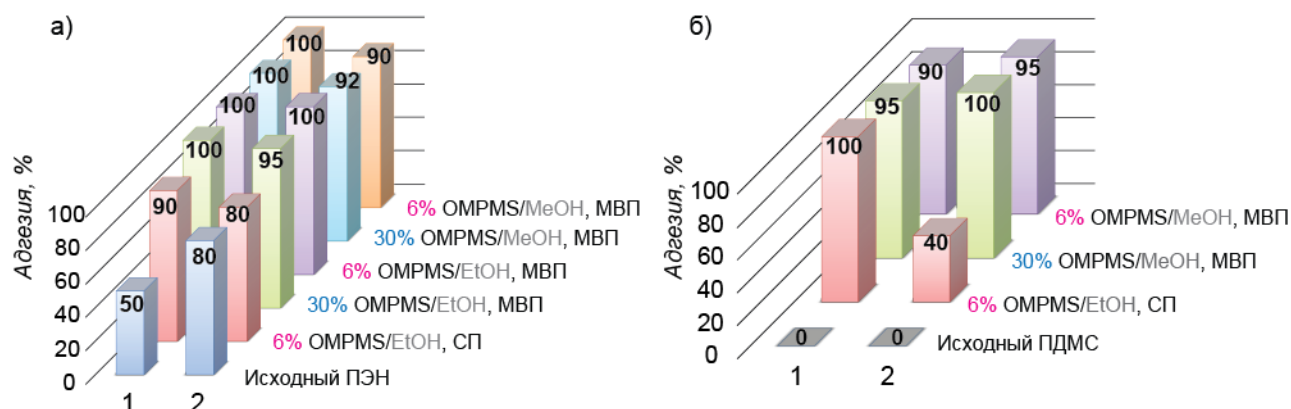


Рисунок 24 – Оценка адгезии серебряных наночернил на водной (1) и органической (2) основе методом скотч-теста (0% - адгезия отсутствует, 100% - полная адгезия), на ПЭН (а) и ПДМС (б), модифицированных самоорганизованными слоями OMPMS, нанесенными методами вращающейся подложки (МВП) и струйной печати (СП) [16].

Напечатанные методом трафаретной печати проводящие структуры 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 25а). Напечатанные проводящие структуры на модифицированном ПДМС выдерживают многократное (более 1000 циклов) растяжение без отслаивания проводящих дорожек. При этом растяжение до 6% не приводит к изменению сопротивления, а при растяжении до 50% образцы сохраняют способность проводить ток на относительно высоком уровне (Рисунок 25б).

Таким образом, впервые разработан технологичный подход, к модификации поверхности полимеров самособирающимися 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.

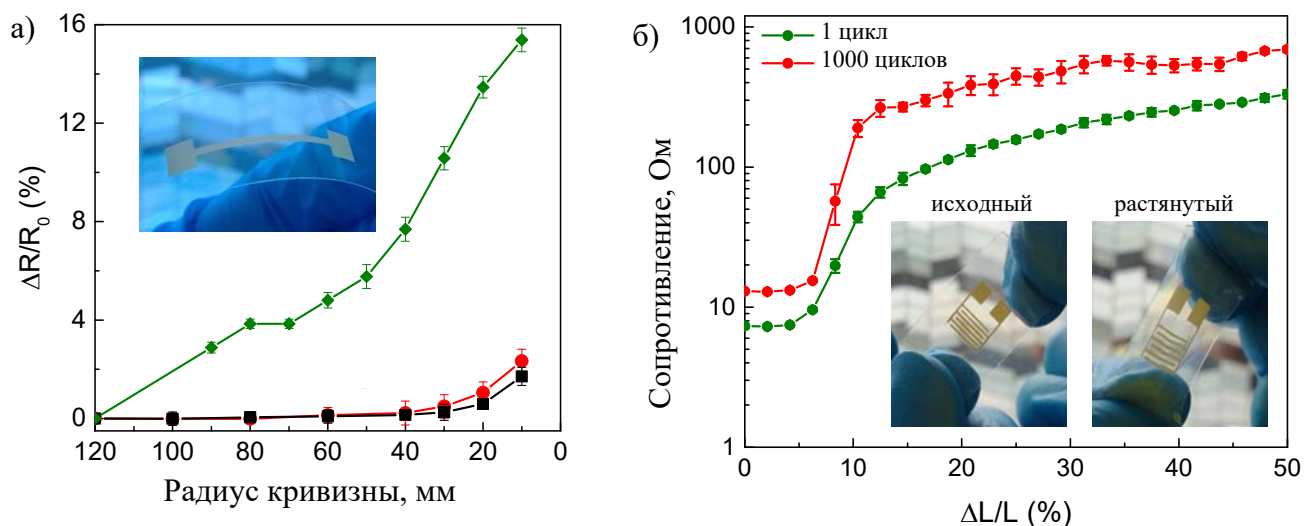


Рисунок 25 – Относительное изменение сопротивления проводящих структур при изгибе исходного (зеленая кривая) и модифицированного ПЭН (красная и черная кривые) (а) [15]; сопротивление проводящих структур, напечатанных на модифицированном ПДМС после 1 и 1000 циклов растяжения на 30% (б) [16].

## 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 содендримеров 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 монослое 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  $7 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{Вс}$ , пороговым напряжением, близким к 0 В и соотношением токов до  $I_{\text{on/off}} = 10^6$ , 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.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, индексируемых по базе данных Web of Science:**

1. Genson, K.L. Organized monolayers of carbosilane dendrimers with mesogenic terminal groups / K.L. Genson, J. Holzmueller, I.D. Leshchiner, **E.V. Agina**, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, V.V. Tsukruk // *Macromolecules*. - 2005. - Vol. 38. - №. 19. - P.8028-8035. **IF=5.997**.
2. Kosata, B. Liquid-crystalline dimers composed of bent-core mesogenic units / B. Kosata, G.-M. Tamba, U. Baumeister, K. Pelz, S. Diele, G. Pelzl, G. Galli, S. Samaritani, **E.V. Agina**, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, W. Weissflog // *Chem.Mater.* - 2006. - Vol.18. - P.691-701. **IF=10.159**.
3. Агина, Е.В. Синтез, структура и особенности фазового состояния карбосилановых ЖК дендримеров с концевыми бутоксибензоатными мезогенными группами / **Е.В. Агина**, Н.И. Бойко, Р.М. Ричардсон, В.П. Шibaев, Е.А. Ребров, А.М. Музафаров // *Высокомолек.соед. Сер.А*. - 2007. - Т.49. - №4. - С.639-653. **IF=0.984**.
4. Leshchiner, I.D. Liquid Crystal Codendrimers with a Statistical Distribution of Phenolic and Mesogenic Groups: Behavior as Langmuir and Langmuir–Blodgett Films / I.D. Leshchiner, **E.V. Agina**, N.I. Boiko, R.M. Richardson, K.J. Edler, V.P. Shibaev // *Langmuir*. - 2008. - Vol.24. - №19. - P.11082-11088. **IF=3.683**
5. Лещинер, И.Д. Структура карбосилановых амфифильных жидкокристаллических содендримеров в блоке и тонких (Ленгмюровских) пленках / И.Д. Лещинер, **Е.В. Агина**, Н.И. Бойко, Р.М. Ричардсон, В.П. Шibaев // *Известия РАН. Сер.Химическая*. - 2008. - № 10. - С. 2063-2072. **IF=1.014**.
6. Domenici, V. Order and Dynamics of a Liquid Crystalline Dendrimer by Means of  $^2\text{H}$  NMR Spectroscopy / 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**.
7. Richardson, R.M. Structural investigation of carbosilane liquid crystalline dendrimers / R.M. Richardson, **E.V. Agina**, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, I. Grillo // *J.Phys.Chem.B*. - 2008. - Vol. 112. № 51. - P.16346–16356. **IF=2.923**.
8. Agina, E.V. Macromolecular systems with the p-type conductivity / **E. V. Agina**, S. A. Ponomarenko, A. M. Muzafarov // *Russ.Chem.Bull.* - 2010. – V.59, №6. - С.1080-1098. **IF=1.014**
9. Бойко, Н.И. Самоорганизация амфифильных жидкокристаллических дендримеров в объеме и на границе раздела фаз / Н.И. Бойко, И.Д. Лещинер, **Е.В. Агина**, R. Richardson, В.П. Шibaев // *Высокомолек.Соед. Сер.А*. - 2011. - Т. 53. - № 8. - С. 1326-1336. **IF=0.984**.
10. Richardson, R. M. Columnar phases in liquid crysral dendrimers: variable pressure X-ray diffraction / R. M. Richardson, S. Hanna, N. J. Brooks, B. L. L. E. Gauthé, C. Pizzey, **E. V. Agina**, N.I. Boiko, V.P. Shibaev // *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* - 2011. - Vol.541. - P.177/[415]-187/[425]. **IF=0.559**.
11. Agina, E.V. Formation of Self-Assembled Organosilicon-Functionalized Quinquethiophene Monolayers by Fast Processing Techniques / **E.V. Agina**, I.A. Usov, O.V. Borshchev, J. Wang, A. Mourran, M.A. Shcherbina, A.V. Bakirov, S. Grigorian, M. Muller, S.N. Chvalun, S.A. Ponomarenko // *Langmuir*. - 2012. - Vol.28 - №46. - P.16186–16195. **IF=3.683**
12. Sizov, A.S. Oligothiophene-based monolayer field-effect transistors prepared by Langmuir-Blodgett technique / A.S. Sizov, **E.V. Agina**, F. Gholamrezaie, V.V. Bruevich, O.V. Borshchev, D.Yu. Paraschuk, D.M. de Leeuw, S.A. Ponomarenko // *Applied Physics Letters*. – 2013. – №103. – P. 043310. **IF=3.521**.
13. Sizov, A.S. Easily processable highly ordered Langmuir-Blodgett films of quaterthiophene disiloxane dimer for monolayer organic field-effect transistors / A.S. Sizov, D.S. Anisimov, **E.V. Agina**, O.V. Borshchev, A.V. Bakirov, M.A. Shcherbina, S. Grigorian, V.V. Bruevich, S.N. Chvalun, D.Yu. Paraschuk, S.A. Ponomarenko // *Langmuir*. – 2014. – Vol. 30. – №50. – P. 15327–15334. **IF=3.683**
14. Agina, E.V. Thiophene-based monolayer OFETs prepared by Langmuir techniques / **E.V. Agina**, A.S.Sizov, D.S.Anisimov, A.A.Trul, O.V. Borshchev, D.Yu. Paraschuk, M.A.Shcherbina, S.N. Chvalun, S.A.Ponomarenko // *Proc. of SPIE*. – 2015. – № 9568. – P. 95680Z-1.

15. Agina, E.V. Polymer surface engineering for efficient printing of highly conductive metal nanoparticle inks / **E.V. Agina**, A.S. Sizov, M.Yu. Yablokov, O.V. Borshchev, A.A. Bessonov, M.N. Kirikova, M. Bailey, S.A. Ponomarenko // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – №22. – P. 11755-11764. **IF= 8.097**
  16. Kirikova, M.N. Direct-write printing of reactive oligomeric alkoxy silanes as an affordable and highly efficient route for promoting local adhesion of silver inks on polymer substrates / M.N.Kirikova, **E.V.Agina**, A.A.Bessonov, A.S.Sizov, O.V.Borshchev, A.A.Trul, A.M.Muzafarov, S.A.Ponomarenko // J. Mater. Chem. C. – 2016. – Vol. 4. – №11. – P. 2211-2218. **IF = 5.976**
  17. Trukhanov, V.A. Monolayer Organic Field-Effect Phototransistors: Photophysical Characterization and Modeling / V.A. Trukhanov, D.S. Anisimov, V.V. Bruevich, **E.V. Agina**, O.V. Borshchev, S. Ponomarenko, J. Zhang, A.A. Bakulin, D.Yu. Paraschuk // Proc. of SPIE. – 2016. – № 9942. – P. 994210.
  18. Borshchev, O.V. 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**, A.A. Bessonov, S.A. Ponomarenko // Chem. Comm. – 2017. – Vol. 53. – № 5. – P. 885-888. **IF = 6,290**
  19. Agina, E.V. Luminescent Organic Semiconducting Langmuir Monolayers / **E.V. Agina**, A.A. Mannanov, A.S. Sizov, O. Vechter, O.V. Borshchev, A.V. Bakirov, M.A. Shcherbina, S.N. Chvalun, V.G. Konstantinov, V.V. Bruevich, O.V. Kozlov, M.S. Pshenichnikov, D.Yu. Paraschuk, S.A. Ponomarenko // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – Vol. 9. – №21. **IF= 8.097**
  20. Agina, E.V. Organosilicon derivatives of BTBT for monolayer organic field effect transistors / **E.V. Agina**, M.S. Polinskaya, A.A. Trul, V.P. Chekusova, A.S. Sizov, O.V. Borschev, S.A. Ponomarenko // Proc. of SPIE. - 2017. - Vol. 10365. - P.103650O.
  21. Комолов, А.С. Атомный состав и стабильность монослоев Ленгмюра–Блоджетт на основе силоксанового димера кватертиофена на поверхности поликристаллического золота / А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Ю.М. Жуков, С.А. Пшеничнюк, **Е.В. Агина**, Д.И. Доминский, Д.С. Анисимов, Д.Ю. Парашук // Физика твердого тела. - 2017. - Т.59. - № 12. - С.2462-2467. **IF= 0.950**
  22. Trul, A.A Organosilicon dimer of BTBT as a perspective semiconductor material for toxic gas detection with monolayer organic field-effect transistor / A.A. Trul, A.S. Sizov, V.P. Chekusova, O.V. Borshchev, **E.V. Agina**, M.A.Shcherbina, A.V.Bakirov, S.N. Chvalun, S.A. Ponomarenko // J.Mater.Chem.C. - 2018. - Vol. 6. - P. 9649-9659. **IF = 5.976**
  23. Sizov, A.S. Highly sensitive air-stable easily processable gas sensors based on Langmuir–Schaefer monolayer organic field-effect transistors for multiparametric H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> real-time detection / 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**
  24. Sizov, A.S. Self-assembled semiconducting monolayers in organic electronics / A. S. Sizov, **E. V. Agina**, S. A. Ponomarenko // Russ.Chem.Rev. - 2018. - Vol. 87. - No. 12. - P. 1226–1264. **IF=4.058**
- Статьи в других научных журналах:**
25. Бойко, Н.И. Особенности фазового поведения карбосилановых дендримеров с концевыми мезогенными группами / Н.И. Бойко, **Е.В. Агина**, С.А.Пономаренко, В.П. Шибаяев, Р.М.Ричардсон // Вестник МГОУ. Физика. - 2007. - №2. - С.59-70.
  26. Sizov, A.S. H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> Detection with Langmuir-Schaefer Monolayer Organic Field-Effect Transistors / 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.

**Патенты:**

1. Пономаренко, С. А. Способ получения гибкой электропроводящей полимерной пленки / С. А. Пономаренко, **Е. В. Агина**, М. Ю. Яблоков, А. Б. Гильман, О. В. Борщев, А. А. Бессонов, М. Н. Кирикова // Патент РФ № 2573903 С1 опубликован 27.01.2016 Бюл. № 3.

2. Сизов, А.С. Способ селективного определения концентрации газообразных меркаптосодержащих и/или аминсодержащих соединений при помощи газового сенсора на основе органического полевого транзистора и устройство для селективного определения концентрации газообразных меркаптосодержащих и/или аминсодержащих соединений / А. С. Сизов, А. А. Труль, В. П. Чекусова, А. А. Пермяков, М. Ю. Яблоков, А. А. Васильев, **Е. В. Агина**, С. А. Пономаренко // Патент РФ № 2675667 С1 опубликован **21.12.2018** Бюл. № 36
3. Сизов, А.С. Газовый мультисенсор на основе органических полевых транзисторов (варианты) и устройство для анализа многокомпонентной газовой смеси типа «электронный нос» на его основе / А.С. Сизов, Д.С. Анисимов, А.А. Труль, В.П. Чекусова, А.А. Пермяков, А.Н. Киселев, А.А. Васильев, **Е.В. Агина**, С.А. Пономаренко // Патент РФ № 2676860 С1 опубликован 11.01.2019 Бюл. № 2.
4. Бессонов, А.А. Силильные производные [1]бензотиено[3,2-В][1]бензотиофена, способ их получения и электронные устройства на их основе / А. А. Бессонов, М. Н. Кирикова, **Е. В. Агина**, О. В. Борщев, С. А. Пономаренко, А. С. Сизов // Патент РФ № 2687051 С2 опубликован 07.05.2019 Бюл. № 13

#### Основные тезисы докладов научных конференций.

1. Agina, E.V. Influence of the Generation Number of Carbosilane LC Dendrimers on their Structural Features / **E.V. Agina**, N.I.Boiko, V.P.Shibaev [et al.] // European Polymer Congress 2005: Book of abstracts: 27 June – 1 July 2005, Moscow / Lomonosov MSU. – Moscow, 2005. - P. 136.
2. Агина, Е.В. Влияние молекулярной архитектуры производных кватротиофенов на их поведение на водно-воздушной границе раздела фаз и свойства тонких пленок / **Е. В. Агина**, С. А. Пономаренко, Ю. Н. Лупоносов [и др.] // Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты»: Тезисы докладов, 8-13 ноября 2009, Кострово / ИСПМ РАН. – Москва, 2009. – С. 63.
3. Agina, E.V. Quaterthiophene-based mono- and multipods: influence of chemical structure on the Langmuir film formation and monolayer properties / **E. V. Agina**, S. A. Ponomarenko, Y. N. Luponosov [et al.] // European Polymer Congress 2009: Book of abstracts, 12-17 July 2009, Graz, Austria / TU Graz. – Graz, Austria, 2009. - P. 134.
4. Agina, E.V. Oligothiophene-based carbosilane dendrimers: self-assembling on the air-water interface / **E. V. Agina**, I. A. Usov, S. A. Ponomarenko [et al.] // European Polymer Conference 2010 (EUPOC2010) – Hierarchically Structured Polymers”: Book of abstracts, 30 May – 4 June 2010, Gardnano, Italy / University of Pisa. - Pisa, Italy, 2010. - P. 63.
5. Агина, Е.В. Особенности самоорганизации гибридных метилсилоксановых и олиготиофенсилановых разветвленных полимеров в монослоях на границах раздела фаз / **Е. В. Агина**, И. В. Павличенко, И. А. Усов [и др.] // Пятая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры-2010»: Тезисы докладов, 21-25 июня 2010, Москва / МГУ. - Москва, 2010. – С. 264;
6. Agina, E.V. LB films of quaterthiophene-based carbosilane dendrimers: chemical structure vs properties / **E. V. Agina**, I. A. Usov, S. A. Ponomarenko [et al.] // XI Andrianov conference “Organosilicon compounds. Synthesis, properties, applications”: Book of abstracts, 26-20 September 2010, Moscow // N.S. Enikolopov ISPM RAS. – Moscow, 2010. – P. 60;
7. Агина, Е.В. Метод Ленгмюра-Блоджетт как перспективный способ получения высокоупорядоченных (сверх)тонких пленок олиготиофенсиланов различного строения / **Е. В. Агина**, И. А. Усов, С. А. Пономаренко [и др.] // Вторая Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты»: Тезисы докладов, 24-29 октября 2010, Кострово // ИСПМ РАН. – Москва, 2010. – С. 51.
8. Структурный полиморфизм карбосилановых жидкокристаллических дендримеров / **Е. В. Агина**, R. M. Richardson, С. А. Пономаренко [и др.] // Третья Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты»: Тезисы докладов, 23-24 октября 2011, Кострово // ИСПМ РАН. – Москва, 2011. – С. 45.

9. Агина, Е.В. Самоорганизующиеся монослои на основе квинкетиофенхлорсилана: методы получения, структура и электрические свойства / **Е. В. Агина**, М. А. Щербина, А. С. Сизов [и др.] // Четвертая Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты»: Тезисы докладов, 21-26 октября 2012, Кострово / ИСПМ РАН. – Москва, 2012. – С. 35.
10. Agina, E.V. Self-assembled oligothiophenesilanes for monolayer organic electronics / **E. V. Agina**, A. S. Sizov, D. A. Anisimov [et al.] // 9th International Workshop on Silicon-Based Polymers (ISPO-2013): Book of Abstracts, 22 – 25 September 2013, Moscow / ИНЭОС РАН. – Москва, 2013. – С. 40.
11. Агина, Е.В. Самоорганизующиеся производные олиготиофенов для монослойной органической электроники / **Е. В. Агина**, А. С. Сизов, Д. А. Анисимов [и др.] // Шестая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры-2014», 27-31 января 2014, Москва / МГУ. - Москва, 2014. – С. 163;
12. Agina, E.V. Polymer Surface Modification by Organosilicon Self-Assembled Layers for Flexible Electronic Devices / **E. V. Agina**, A. S. Sizov, M. Yu. Yablokov [et al.] // NANO-2014: Book of abstracts, 13-18 July 2014, / Lomonosov MSU. – Moscow, 2014. – P. 405.
13. Agina, E.V. Langmuir techniques for SAMFETs / **E. V. Agina**, A. S. Sizov, D. S. Anisimov [et al.] // International Fall School on Organic Electronics – 2014: Book of abstracts, 21 – 26 September 2014, Kostrovo / N.S. Enikolopov ISPM RAS. – Moscow, 2014. – P. 30.
14. Агина, Е.В. Самоорганизующиеся функциональные карбосилан-силоксаны как перспективные модификаторы поверхности для гибких электронных устройств / **Е. В. Агина**, М. Н. Кирикова, О. В. Борщев [и др.] // XIII Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез. Свойства. Применение»: Тезисы докладов, 28 июня – 1 июля 2015 г., Москва / ИНЭОС РАН. – Москва, 2015. – С. 70.
15. Agina, E.V. Polymer surface engineering for efficient printing of conductive metal nanoparticle inks / **E. V. Agina**, M. N. Kirikova, A. S. Sizov [et al.] // 2nd International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2015): Book of abstracts, 20 – 25 September 2015, Kostrovo / N.S. Enikolopov ISPM RAS. – Moscow, 2015. – P. 43.
16. Agina, E.V. Monolayer OFETs based on thiophene-containing organosilicons by Langmuir techniques / **E. V. Agina**, A. S. Sizov, D. S. Anisimov [et al.] // International Symposium and Young Scientist School on Disordered and Ordered Materials Analysis and Characterization DOM-2015: Book of abstracts, 24 – 30 September 2015, Erevan, Armenia / Erevan Technical University. – Erevan, Armenia, 2015. – P. 47-48.
17. Agina, E.V. An affordable and highly efficient route towards local metallization of flexible polymer substrates by organosilicon self-assembled layers modification / **E. V. Agina**, M. N. Kirikova, O. V. Borshchev [et al.] // 12<sup>th</sup> International Conference on Organic Electronics ICOE-2016: Book of Abstracts, 13-15 June 2016, Bratislava, Slovakia / Bratislava University. - Bratislava, Slovakia, 2016. - P.1-2.
18. Агина, Е.В. Ленгмюровские монослойные органические полевые транзисторы на основе производных олиготиофенов / **Е. В. Агина**, А. С. Сизов, А. А. Труль [и др.] // 7<sup>ая</sup> Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры-2017»: Тезисы докладов, 13-17 июня 2017, Москва / МГУ. - Москва, 2017. – С. 382;
19. Agina, E.V. Highly-sensitive gas sensors based on LS OFETs / **E. V. Agina**, A. A. Trul, A. S. Sizov [et al.] // 13<sup>th</sup> International Conference on Organic Electronics ICOE-2017: Book of Abstracts, 4-9 June 2017, Saint Petersburg, Russia / N.S. Enikolopov ISPM RAS. – Moscow, 2017. – P. 69.
20. Agina, E.V. Organosilicon derivative of benzothienobenzothiophene as selective and highly sensitive layer for OFET-based gas sensors / **E.V. Agina**, A.S. Sizov, A.A. Trul [et al.] // XIV Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение»: Тезисы докладов, 3-6 июня, 2018, Москва / ИНЭОС РАН. – Москва, 2018. – С.39.