



во внешнем электрическом поле и, следовательно, снизить взаимодействие наведенных диполей. Можно предположить, что одним из способов повышения чувствительности гибридных структур к воздействию электрического поля будет являться увеличение числа слоёв наночастиц в оболочке.

Таким образом, исследована возможность управления проницаемостью и целостностью микрокапсул и микроструктур, содержащих в оболочке неорганические наночастицы, посредством приложения электрического поля. Методами конфокальной микроскопии зарегистрировано вскрытие содержащих слои наночастиц магнетита полиэлектролитных микрокапсул размером около 10 мкм.

На примере живых клеток, фибробластов кожи человека, исследована возможность управления целостностью фосфолипидных мембран, модифицированных наночастицами золота, во внешнем электрическом поле. Обнаружено повышение до 10 раз чувствительности клеточных мембран к воздействию электрическим полем при их модификации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-00529-а).

УДК 544.7

ПРИМЕНЕНИЕ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ПОЛИИОННОЙ СБОРКИ, В ЭЛЕКТРОНИКЕ

А. С. Сергеева, Д. А. Горин

Саратовский государственный университет
E-mail: alenasergeeva@mail.ru

Работа представляет собой обзор результатов исследований наноструктурированных тонких пленок, сформированных методом полиионной сборки. Данная технология позволяет получить композитные покрытия и наноматериалы с заданными свойствами, что открывает возможность их использования в качестве важных составляющих высокоинтегрированных устройств в различных областях науки и техники.

Ключевые слова: метод полиионной сборки, полиэлектролиты, тонкопленочные структуры, фотоэлектрические преобразователи.

Coatings Formed by Polyionic Assembly and its Electronic Application

A. S. Sergeeva, D. A. Gorin

The work is a review of research in the area of nanostructured thin films formed by Layer-by-Layer self-assembly. This technology allows obtaining the composite coatings and nanomaterials with determined

Список литературы

1. Sukhorukov G. B., Antipov A. A., Voigt A., Donath E., Möhwald H. pH-Controlled Macromolecule Encapsulation in and Release from Polyelectrolyte Multilayer Nanocapsules // *Macromol. Rapid Commun.* 2001. Vol. 22. P. 44–46.
2. Kolesnikova T. A., Gorin D. A., Fernandes P., Kessel S., Khomutov G. B., Fery A., Shchukin D. G., Möhwald H. Nanocomposite Microcontainers with High Ultrasound Sensitivity // *Advanced Functional Materials.* 2010. Vol. 20. P. 1189–1195.
3. Lu Z., Prouty M. D., Guo Z. Magnetic switch of permeability for polyelectrolyte microcapsules embedded with Co@Au nanoparticles // *Langmuir.* 2005. Vol. 21. P. 2042–2050.
4. Wei J. Du A., Jin, Z. Wang F., Liu X. The preparation and high-frequency electromagnetic properties of ferrimagnetic bisphthalonitrile-Fe₃O₄ core-shell hollow microspheres // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2013. Vol. 340. P. 70.
5. Bescher E., Sambol M., Rice E. K., Mackenzie J. D. Determination of water-to-cement ratio in freshly mixed rapid-setting calcium sulfoaluminate concrete using 2.45 GHz microwave radiation // *Cem. Concr. Res.* 2004. Vol. 34. P. 807.
6. Иноземцева О. А., Портнов С. А., Колесникова Т. А., Горин Д. А. Формирование и физико-химические свойства полиэлектролитных нанокompозитных капсул // *Российские нанотехнологии.* 2007. Т. 2, № 9–10. С. 68–80.



properties. Such structures act as important components of highly integrated devices in various fields of science and technology.

Key words: layer-by-layer assembly (LbL), polyelectrolytes, thin film structures, photovoltaic converters.

Технология полиионной сборки (layer-by-layer assembly, LbL) [1,2] – простой метод формирования композитных пленок контролируемой толщины на подложках различного размера и формы, позволяющий использовать широкий круг материалов и нанообъектов различной природы, что открывает возможности создания наноматериалов с заданными свойствами [3–10]. Технология Ленгмюра–Блоджетт (LB) – это еще один подход к созданию наноструктурированных пленок, который может быть совмещен с LbL методом [9, 11–14].



Одним из перспективных направлений применения многослойных структур является создание тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей (ФП) [12, 15–29]. В ряде работ технология LbL применяется для изготовления фотоактивных слоев солнечных батарей (СБ) [16–22, 30, 31]. Многослойные фотогенерирующие области ячеек состоят из проводящих полимеров, фуллеренов, фталоцианинов металлов [16–22, 31]. Некоторые используемые полиэлектролиты: PEDOT:PSS (поли(3,4-этилендиокситиофен)-поли(сти-

ролсульфонат) [16,23,28,29], РЗНТ (поли(3-гексилтиофен)) [16], PEI (полиэтиленимин) [17], PAA (полиакриловая кислота) [17], OEGDA (олигоэтиленгликольдикарбоновая кислота) [17], TPPAc (порфириновый краситель) [17], HB-CPE (сверхразветвленный проводящий полиэлектролит) [18], PPE (полифениленэтилен) [19], PАН (полиаллиламина гидрохлорид) [19], PSS (поли(стиролсульфонат) натрия) [19], PAN (полианилин) [22], Ru-PPV и Re-PPV (комплексы поли(р-фенилен)винилена соответственно с рутением и рением) [20,30] (таблица).

Характеристики тонкопленочных солнечных батарей

Источник	Структура	J_{SC} , mA/cm ²	V_{OC} , В	FF	η , %
[10]	Ag/TCO/p-i-n α -Si:H/TCO	17.5	0.75	0.54	5.9
[12]	ITO/PEDOT:PSS/TDPTD:PCBM/ZnO/Al	4.3	0.75	0.09	1
[13]	ITO/PEDOT:PSS/PCPDTBT:PCBM/TiO _x / PEDOT:PSS/PЗНТ:PC ₇₀ BM/TiO _x /Al	7.8	1.24	0.67	6
[14]	TiO ₂ /TPPAc/(LPEI/PAA)/OEGDA/Au	0.1÷1.3			0.04÷0.66
[15]	FTO/Pt catalyst/(I ⁻ /I ₃ ⁻)/HB-CPE bilayers sensitized TiO ₂ /FTO	2.1÷4.1	0.42÷0.48	0.35÷0.51	0.33÷0.62
[16]	ITO/PPE-EDOT-SO ₃ ⁻ /C ₆₀ -NH ₃ ⁺) _n /LiF:Al ITO/PPE-SO ₃ ⁻ /C ₆₀ -NH ₃ ⁺) _n /LiF:Al, n=40-60	0.25÷0.5	0.2÷0.25	0.30÷0.31	0.01÷0.04
[18]	ITO/(Ru-PPV/SPAN) _n /Al ITO/(Re-PPV/SPAN) _n /Al n=40, 60	4.52 5.76	0.28 0.36	0.21 0.34	0.00026 0.00034
[20]	ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/PyF/Al	3	0.4		0.5
[21]	ITO/C60/ bathocuproine /FePc/Ag ITO/C60/ bathocuproine /NiPc/Ag ITO/C60/ bathocuproine /CuPc/Ag ITO/C60/ bathocuproine /ZnPc/Ag ITO/C60/ bathocuproine /H ₂ Pc/Ag	0.48 1.7 3.6 3.6 3.3	0.13 0.4 0.49 0.52 0.51	0.3 0.45 0.62 0.44 0.48	0.019 0.3 1.1 0.84 0.8
[24]	ITO/PEDOT/ZnPc/C ₆₀ /LiF/Al	0.34÷2.22	220÷600	0.29÷0.4	0.24
[25]	ITO/ZnPc/C60/	4.2	0.54	0.57	1.3
[43]	ITO/PEDOT:PSS/ ZnTBPC/C ₆₀ /LiF/Al	0.2	0.32	0.26	0.02

В технологии LbL в качестве одной из адсорбируемых компонент вместо органических молекул могут выступать наночастицы [4–6, 11, 22, 32–34], т.е. с помощью данного метода возможно создание нанокompозитных структур. В ФП находят применение тонкие композиты, содержащие наночастицы [22, 32] или углеродные нанотрубки в качестве контактов [35]. Для композитных фотопроводящих пленок ZnO/PAN/ZnO (размер частиц 20–25 нм) максимальное значение тока составило 0.6 мкА (при $\lambda = 350$ нм) [22].

Проводятся исследования комплексов полимеров [3–7, 10, 11, 36–43] в связи с наличием у них достаточно высокой проводимости и уникальных оптических и химических свойств. В работе [38] исследованы многослойные структуры на основе катионного и анионного полифосфазена, получены значения проводимости 10^{-10} – 10^{-7} См·см⁻¹. Тонкопленочные структуры (PEI/PAA)₂/(SWCNT+/SWCNT-)₁₀/(PEI/PAA) на основе одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) характеризуются плотностью тока



$3.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ при приложенном напряжении 0.5 B (out-of-plane) и $3.8\cdot 10^5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ при приложении 20 B (in-plane) [37].

Помимо ФП существуют другие устройства, в которых могут быть использованы созданные методом LbL тонкопленочные структуры на основе полиэлектролитов и наночастиц [3, 33, 44–65]. Так, в работе [3] описано создание устройств флеш-памяти на основе пленок $(\text{PAH/PSS/PAH/Au}_{\text{NP}})_n$ ($n=1\div 4$, соответствующие толщины $19\div 78.3 \text{ нм}$), сформированных методом LbL на кремниевых подложках, покрытых туннельно-тонким слоем ($0.9\div 1.9 \text{ нм}$) оксида гафния (HfO_2). В данном случае анионные наночастицы золота (Au_{NP}) размером 16 нм являются элементами хранения заряда, (PAH/PSS) слои играют роль диэлектрика.

В статье [44] разработан оптический датчик для литохоловой кислоты, основанный на многослойных пленках $(\text{PAH/s-}\beta\text{-CD})_n/\text{NR}$, где $s\text{-}\beta\text{-CD}$ – сульфированный β -циклодекстрин, NR – краситель нейтральный красный (чувствительный индикатор). Принцип работы основан на тушении флюоресценции комплекса $(s\text{-}\beta\text{-CD}/\text{NR})$. Еще один сенсор разработан авторами [45] и представляет собой датчик электрохимического обнаружения взрывчатых нитропроизводных ароматических соединений на основе структуры $(\text{SiO}_2/\text{PDDA})_n$. Электрохимические датчики (на основе PDDA и наночастиц Fe_3O_4) для определения концентрации перекиси водорода описаны в статье [46]. Сенсоры влажности также могут представлять собой ультратонкие пленки $(\text{PAH/PSS})_5/(\text{PAH/SPANI})_8$ [47]. В обзоре [48] описываются различные конфигурации газовых сенсоров на основе проводящих полимеров (таких как PANI, PPy, PEDOT). Авторы [49] создали газовый сенсор на основе многослойных пленок $(\text{PAH/PAA/TiO}_2/\text{PAA})_n$. Все представленные в работах [44–49] структуры сформированы с помощью LbL технологии.

В работе [50] описаны наноструктурированные электроды, модифицированные многослойными пленками (PANI/MTsPc) ($M - \text{Fe, Ni, Cu}$). Тонкопленочные покрытия на основе фталоцианинов формировали методом LbL и использовали для детектирования допамина (ДА).

С помощью технологии полиионной сборки авторами [51] создан тонкопленочный стабилизатор. На проводящих подложках формировали ультратонкие пленки $[\text{Au/MEA/PPy}/(\text{HDT/CdSe})_3]$, где MEA – меркаптоэтиламина гидрохлорид, HDT – триоктилфосфиноксид, CdSe – полупроводни-

ковые нанокристаллы CdSe ($20\text{--}40 \text{ нм}$). Путем изменения уровня легирования можно создавать несимметричный переход, изменяя напряжение стабилизации устройства.

В работе [52] методом LbL получены тонкопленочные транзисторы с высоколегированным органическим слоем, включающие затворный диэлектрик контролируемой толщины на основе слоев (PAH/PAA) и активный транзисторный слой PEDOT:PSS. Электрические характеристики зависят от внешнего напряжения на затворе и от числа слоев диэлектрика.

О. Кейр с соавторами [53] создали полиэлектролитный диод на основе двух ионных гелей (противоположно заряженные полиэлектролиты PSS/PDDA), демонстрирующий нелинейную ВАХ. Наблюдается тенденция увеличения тока при увеличении концентрации полиэлектролитов.

Авторами [54] описано формирование и диэлектрические свойства многослойного полиэлектролитного тонкопленочного резистора (на структуре Si-на-диэлектрике).

В работе [55] представлена высокоплотная литий-ионная аккумуляторная батарея, полученная LbL методом. Катод представляет собой самоорганизующиеся пленки $(\text{PDDA/GO/PEO})_{10}$ на подложке с ITO (GO – оксид графита), анод выполнен в виде проводов из Li. Вся конструкция погружена в раствор электролита гексафтороарсената (V) лития (LiAsF_6) в смеси метилформиата и этиленкарбоната.

Авторы [56, 57] описывают производство проводящей бумаги с помощью LbL технологии. Путем адсорбции частиц ITO на исходные древесные волокна на бумаге образуется проводящая сеть из наночастиц [56]. Для 10 нанесенных бислоев PSS/ITO значения продольной и поперечной проводимости составили $5.2\cdot 10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ и $1.9\cdot 10^{-8} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ соответственно (нанесение бислоев увеличивает проводимость на 6 порядков) [56]. В работе [57] были получены нанокомпозитные покрытия на основе PEDOT-PSS и водной суспензии углеродных нанотрубок (CNT-PSS). Созданы бумажные листы с проводимостью $1\div 20 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ [57].

Метод LbL применен в биологии для целей высокочувствительной иммунодиагностики – авторами [58] путем создания наноразмерных пленок антител на поверхности графита, модифицированного слоями полиэлектролитов. Показана возможность проведения иммуноанализа крупных антигенов (более 8.2 нм) на полученных аффинных покрытиях в формате подсчета еди-



нических молекул антигена, адсорбированных на полиэтиламинофосфазен (ПЭАФ).

Еще одно применение технологии LbL в биологии – создание пленок $(\text{PAA/PAN})_n$, которые эффективно предотвращают адсорбцию белка [59]. Предотвращение неспецифической адсорбции белка является важным для биомедицинских и биотехнических приложений, и полученные результаты [59] могут способствовать улучшению конструкций биоматериалов, устройств для разделения белков. В подобной работе Лихтер и Рубнер смогли придать пленкам (PAA/PAN) антимикробные свойства путем варьирования pH [60].

Стабильные супергидрофильные покрытия (контактный угол 0°) могут быть получены с помощью сформированных LbL методом пленок $(\text{PSS/TiO}_2)_n$ [61]. Гидрофильность увеличивается с нанесением количества бислоев. Доказана биосовместимость данных покрытий, что открывает применение в медицине (например, для имплантатов).

Метод LbL позволяет создать супергидрофобные просветляющие в ближнем ИК-диапазоне покрытия на основе пленок (PDDA/SiO_2) , обладающие одновременно свойством гидрофобности (контактный угол 154°) и просветления (коэффициент пропускания 98% в ИК-диапазоне, что на 5% больше, чем для стекла без покрытия) [62]. В работе [63] авторы, напротив, получили супергидрофильные просветляющие покрытия с использованием той же технологии. Найдена оптимальная структура – $(\text{PDDA/SiO}_2 - 30 \text{ нм})_8 / (\text{PDDA/SiO}_2 - 150 \text{ нм})_2 / (\text{PDDA/S} - 30 \text{ нм})_2$, для которой достигнуты максимальные значения коэффициента пропускания (97.1%) и времени растекания капли ($<0.5 \text{ с}$) [63].

В работе [64] описаны стойкие к деформации просветляющие покрытия из наночастиц SiO_2 и многослойных пленок (PDDA/PSS) , полученные с помощью LbL технологии на тонких гибких подложках. Показано увеличение пропускания от 93.5% (для чистой подложки) до 98.5%, при этом эффективный показатель преломления 1.26.

Авторы в работе [66] представляют высокоэффективные суперконденсаторы на основе электродов (диаметр 20 мм, толщина 100 мкм) из графена, модифицированных ионным жидким электролитом (1-этил-3-метилимидазолий бис(трифторметил сульфонил)имид). Устройство стабильно работает вплоть до 3.5 В, максимальная плотность энергии составляет 6.5 Вт·ч/кг с плотностью мощности 2.4 кВт/кг [66].

Таким образом, технология полиионной сборки позволяет создать композитные покрытия и

наноматериалы с заданными свойствами, которые могут найти применение в органических устройствах и их составляющих: светоизлучающие и выпрямляющие диоды [53], транзисторы [52], фото- и электрохромные дисплейные устройства, стабилитроны [51] и резисторы [54], всевозможные датчики [44–49], устройства флеш-памяти [3], аккумуляторы [55], конденсаторы [66], пленки для высокочувствительной иммунодиагностики [58], супергидрофильные биосовместимые покрытия [61], супергидрофобные и супергидрофильные просветляющие покрытия [62, 63], фотоэлектрические преобразователи [16–22, 30, 31], проводящая бумага [56,57].

Список литературы

1. Iler R. K. Multilayers of colloidal particles // J. Colloid Interface Sci. 1966. Vol. 21. P. 569–594.
2. Decher G., Hong J. D., Schmitt J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process : III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces // Thin Solid Films. 1992. Vol. 210–211, part 2. P. 831–835.
3. Lee J. -S., Cho J., Lee C., Kim I., Park J., Kim Y. -M., Shin H., Lee J., Caruso F. Layer-by-layer assembled charge-trap memory devices with adjustable electronic properties // Nature nanotechnology. 2007. Vol. 2. P. 790–795.
4. Paterno L. G., Soler M. A. G., Fonseca F. J., Sinnecker J. P., Sinnecker E. H.C.P., Lima E.C.D., Ba'o S. N., Novak M. A., Morais P. C. Layer-by-Layer Assembly of Bifunctional Nanofilms : Surface-Functionalized Maghemite Hosted in Polyaniline // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. P. 5087–5095.
5. Liu Y., Wang A., Claus R. O. Layer-by-layer electrostatic self-assembly of nanoscale Fe_3O_4 particles and polyimide precursor on silicon and silica surfaces // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71, № 16. P. 2265–2267.
6. Kim Y. H., Park J., Yoo P. J., Hammond P. T. Selective Assembly of Colloidal Particles on a Nanostructured Template Coated with Polyelectrolyte Multilayers // Adv. Mater. 2007. Vol. 19. P. 4426–4430.
7. Palumbo M., Lee K. U., Ahn B. T. Electrical investigations of layer-by-layer films of carbon nanotubes // J. Phys. D : Appl. Phys. 2006. Vol. 39. P. 3077–3085.
8. Decher G. Fuzzy Nanoassemblies : Toward Layered Polymeric Multicomposite // Science. 1997. Vol. 277. P. 1232–1237.
9. Khomutov G. B. Biomimetic Nanosystems and Novel Composite Nanobiomaterials // Biofizika. 2011. Vol. 56, № 5. P. 881–898.
10. Ariga K., Hill J. P., Ji Q. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. Vol. 9. P. 2319–2340.
11. Pauly M., Pichon B. P., Albouy P.-A., Fleutot S., Leuvrey C., Trassin M., Gallani J.-L., Bégin-Colin S. Monolayer and multilayer assemblies of spherically and



- cubic-shaped iron oxide nanoparticles // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 16018–16027.
12. *Zhu J., Hsu C. M., Yu Z., Fan S., Cui Y.* Nanodome Solar Cells with Efficient Light Management and Self-Cleaning // *Nano Letters*. 2010. Vol. 6, № 9. P. 1979–1984.
 13. *Tao A. R., Huang J., Yang P.* Langmuir-Blodgett of Nanocrystals and Nanowires // *Acc. Chem. Res.* 2008. Vol. 41, № 12. P. 1662–1673.
 14. *Lvov Y., Essler F., Decher G.* Combination of Polycation/ Polyanion Self-Assembly and Langmuir-Blodgett Transfer for the Construction of Superlattice Films // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. P. 13773–13777.
 15. *Ko D. H., Tumbleston J. R., Zhang L., Williams S., DeSimone J. M., Lopez R., Samulski E. T.* Photonic Crystal Geometry for Organic Solar Cells // *Nano Letters*. 2009. Vol. 9, № 7. P. 2742–2746.
 16. *Kim J. Y., Lee K., Coates N. E., Moses D., Nguyen T. Q., Dante M., Heeger A. J.* Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing // *Science*. 2007. Vol. 317. P. 222–225.
 17. *Tokuhsa H., Hammond P. T.* Splid-State Photovoltaic Thin Films using TiO₂, Organic Dyes, and Layer-by-Layer Polyelectrolyte Nanocomposites // *Adv. Funct. Mater.* 2003. Vol. 13, № 11. P. 831–839.
 18. *Taranekar P., Qiao Q., Jiang H., Ghiviriga I., Schanze K. S., Reynolds J. R.* Hyperbranched Conjugated Polyelectrolyte Bilayers for Solar-Cell Applications // *J. Amer. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 8958–8959.
 19. *Mwaura J. K., Pinto M. R., Witker D., Ananthkrishnan N., Schanze K. S., Reynolds J. R.* Photovoltaic Cells Based on Sequentially Adsorbed Multilayers of Conjugated Poly(*p*-phenylene ethynylene)s and a Water-Soluble Fullerene Derivative // *Langmuir*. 2005. Vol. 21, № 22. P. 10119–10126.
 20. *Man K. Y. K., Wong H. L., Chan W. K., Kwong C. Y., Djurišić A. B.* Use of a Ruthenium-Containing Conjugated Polymer as a Photosensitizer in Photovoltaic Devices Fabricated by a Layer-by-Layer Deposition Process // *Langmuir*. 2006. Vol. 22, № 7. P. 3368–3375.
 21. *Chan W. K., Man K. Y. K., Cheng K. W., Wong H. L., Djurišić A. B.* Fabrication of Organic Photovoltaic Devices by the Layer-by-Layer Polyelectrolyte Deposition Method // *Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices*, 2004. P. 221–224.
 22. *Paul G. K., Bhaumika A., Patra A. S., Bera S. K.* Enhanced photo-electric response of ZnO/polyaniline layer-by-layer self-assembled films // *Materials Chemistry and Physics*. 2007. Vol. 106. P. 360–363.
 23. *Koeppe R., Sariciftci N. S., Troshin P. A.* Complexation of pyrrolidinofullerenes and zinc-phthalocyanine in a bilayer organic solar cell structure // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 87. P. 244102.
 24. *Terao Y., Sasabe H., Adach C.* Correlation of hole mobility, exciton diffusion length and solar cell characteristics in phthalocyanine/fullerene organic solar cells // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90. P. 103515.
 25. *Huisman C. L., Goossens A., Schoonman J.* Photodoping of Zinc Phthalocyanine : Formation, Mobility, and Influence of Oxygen Radicals in Phthalocyanine-Based Solar Cells // *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106. P. 10578–10584.
 26. *Brutting W., Bronner M., Gotzenbrugger M.* Ambipolar Blends of Cu-Phthalocyanine and Fullerene: Charge Carrier Mobility, Electronic Structure and their Implications for Solar Cell Applications // *Macromol. Symp.* 2008. Vol. 268. P. 38–42.
 27. *Egginger M.* Zn-Phthalocyanine / C60 Solar Cells : Diplomarbeit zur Erlangung des akademischen Grades. Linz, 2005. 76 p.
 28. *Johnev B.* Chemical engineering of the electronic properties of ITO-organics interface in Phthalocyanine / C60-Fullerene organic solar cells : Inaugural-Dissertation to obtain the academic degree Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.) submitted to the Department of Biology, Chemistry and Pharmacy of Freie Universität Berlin. 2005. 124 p.
 29. *Loi M. A., Denk P., Hoppe H.* Long-lived photoinduced charge separation for solar cell applications in phthalocyanine-fulleropyrrolidine dyad thin films // *J. Mater. Chem.* 2003. Vol. 13. P. 700–704.
 30. *Zhang X., Yan G., Ding H., Shan Y.* Fabrication and photovoltaic properties of self-assembled sulfonated polyaniline/TiO₂ nanocomposite ultrathin films // *Materials Chemistry and Physics*. 2007. Vol. 102. P. 249–254.
 31. *Li G., Zhu R., Yang Y.* Polymer solar cells // *Nature photonics*. 2012. Vol. 6. P. 153–161.
 32. *Kim H. S., Sohn B. H., Lee W., Lee J. -K., Choi S. J., Kwon S. J.* Multifunctional layer-by-layer self-assembly of conducting polymers and magnetic nanoparticles // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 419. P. 173–177.
 33. *Zhang Q., Saraf L. V., Hua F.* Transparent thin-film transistor with self-assembled nanocrystals // *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18. P. 195204.
 34. *Alessio P., Rodriguez-Mendez M. L., De Saja Saez J. A.* Iron phthalocyanine in non-aqueous medium forming layer-by-layer films : growth mechanism, molecular architecture and applications // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. Vol. 12. P. 3972–3983.
 35. *Regan W., Byrnes S., Gannett W., Ergen O., Vazquez-Mena O., Wang F., Zettl A.* Screening-Engineered Field-Effect Solar Cells // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12. P. 4300–4304.
 36. *Lange U., Roznyatovskaya N. V., Mirsky V. M.* Conducting polymers in chemical sensors and arrays // *Analytica chimica acta*. 2008. Vol. 614. P. 1–26.
 37. *Daga V. K., Schwartz E. L., Chandler C. M.* Photoinduced Ordering of Block Copolymers // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11. P. 1153–1160.
 38. *Akgo Y., Hofmann C., Karatas Y., Cramer C., Wiemhöfer H.-D., Schönhoff M.* Conductivity Spectra of Polyphosphazene-Based Polyelectrolyte Multilayers // *J. Phys. Chem. B*. 2007. Vol. 111. P. 8532–8539.
 39. *Imre Á. W., Schönhoff M., Cramer C.* A conductivity study and calorimetric analysis of dried poly(sodium 4-styrene sulfonat)/poly(diallyldimethylammonium chloride) polyelectrolyte complexes // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 128. P. 134905.
 40. *Masuda K., Abe T., Bente H.* Fabrication and Conductive Properties of Multilayered Ultrathin Films Designed by Layer-by-Layer Assembly of Water-Soluble Fullerenes // *Langmuir*. 2010. Vol. 26, № 16. P. 13472–1348.



41. *Crespilho F.N., Zucolotto V., Siqueira J.R., Carvalho A.J.F., Nart F.C., Oliveira Jr. O.N.* Using Electrochemical Data to Obtain Energy Diagrams for Layer-By-Layer Films from Metallic Phthalocyanines // *Intern. J. Electrochem. Sci.* 2006. Vol. 1. P. 151–159.
42. *Li L. S., Li A. D. Q.* Structure and electronic properties of self-assembled macrocycle and polymer multilayers // *Thin Films: Preparation, Characterization, Applications.* Springer, 2002. P. 231–244.
43. *Dey S., Pal A. J.* Layer-by-Layer Electrostatic-Assembly: Magnetic-Field Assisted Ordering of Organic Molecules // *Langmuir.* 2010. Vol. 26, № 22. P. 17139–17142.
44. *Yang Y., Yang X., Liu Y. -L., Liu Z.-M., Yang H.-F., Shen G.-L., Yu R.-Q.* Optical sensor for lithocholic acid based on multilayered assemblies from polyelectrolyte and cyclodextrin // *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry.* 2005. Vol. 171. P. 137–144.
45. *Shi G., Qu Y., Zhai Y., Liu Y., Sun Z., Yang J., Jin L.* {MSU/PDDA}_n LBL assembled modified sensor for electrochemical detection of ultratrace explosive nitroaromatic compounds // *Electrochem. Comm.* 2007. Vol. 9. P. 1719–1724.
46. *Zhang L., Zhai Y., Gao N., Wen D., Dong S.* Sensing H₂O₂ with layer-by-layer assembled Fe₃O₄-PDDA nanocomposite film // *Electrochem. Comm.* 2008. Vol. 10. P. 1524–1526.
47. *Nohria R., Khillan R. K., Su Y., Dikshit R., Lvov Y., Varahramyan K.* Humidity sensor based on ultrathin polyaniline film deposited using layer-by-layer nano-assembly // *Sensors and Actuators B.* 2006. Vol. 114. P. 218–222.
48. *Bai H., Shi G.* Gas Sensors Based on Conducting Polymers // *Sensors.* 2007. Vol. 7. P. 267–307.
49. *Kim J. H., Kim S. H., Shiratori S.* Fabrication of nanoporous and hetero structure thin film via a layer-by-layer self assembly method for a gas sensor // *Sensors and Actuators B.* 2004. Vol. 102. P. 241–247.
50. *Zucolotto V., Ferreira M., Cordeiro M.R., Constantino C. J. L., Moreira W. C., Oliveira Jr. O. N.* Nanoscale processing of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications // *Sensors and Actuators B.* 2006. Vol. 113, № 2. P. 809–815.
51. *Cassagneau T., Mallouk T. E., Fendler J. H.* Layer-by-Layer Assembly of Thin Film Zener Diodes from Conducting Polymers and CdSe Nanoparticles // *J. Amer. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120, № 31. P. 7848–7859.
52. *Stricker J. T., Gudmundsdottir A. D., Smith A. P., Taylor B. E., Durstock M. F.* Fabrication of Organic Thin-Film Transistors Using Layer-by-Layer Assembly // *J. Phys. Chem. B.* 2007. Vol. 111. P. 6322–6326.
53. *Cayre O. J., Chang S. T., Velev O. D.* Polyelectrolyte Diode: Nonlinear Current Response of a Junction between Aqueous Ionic Gels // *J. Amer. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 10801–10806.
54. *Neff P. A., Wunderlich B. K., Klitzing R., Bausch A. R.* Formation and Dielectric Properties of Polyelectrolyte Multilayers Studied by a Silicon-on-Insulator Based Thin Film Resistor // *Langmuir.* 2007. Vol. 23. P. 4048–4052.
55. *Cassagneau T., Fendler J. H.* High Density Rechargeable Lithium-Ion Batteries Self-Assembled from Graphite Oxide Nanoplatelets and Polyelectrolytes // *Adv. Mater.* 1998. Vol. 10, № 11. P. 877–881.
56. *Peng I C. Q., Thio Y. S., Gerhardt R. A. et al.* Conductive paper fabricated by layer-by-layer assembly of polyelectrolytes and ITO nanoparticles // *Nanotechnology.* 2008. Vol. 19. P. 505603.
57. *Agarwal M., Qi Xing, Shim B. S., Kotov N., Varahramyan K., Lvov Y.* Conductive paper from lignocellulose wood microfibers coated with a nanocomposite of carbon nanotubes and conductive polymers // *Nanotechnology.* 2009. Vol. 20. P. 215602.
58. *Евтушенко Е. Г., Курочкин И. Н., Донцова Е. А., Будаилов И. А., Еременко А. В., Головаченко В. А., Польшцев Д. Г., Тур Д. Р., Пергушов Д. В., Папков В. С., Зезин А. Б., Варфоломеев С. Д.* Наноразмерные пленки антител на основе полиэлектролитов для целей высокочувствительной иммунодиагностики // *Российские нанотехнологии.* 2007. Т. 2, № 1–2. С. 145–153.
59. *Tristan F., Palestino G., Menchaca J.-L., Pérez E., Atmani H., Cuisinier F., Ladam G.* Tunable Protein-Resistance of Polycation-Terminated Polyelectrolyte Multilayers // *Biomacromolecules.* 2009. Vol. 10, P. 2275–2283.
60. *Lichter J. A., Rubner M. F.* Polyelectrolyte multilayers with intrinsic antimicrobial functionality: the importance of mobile polycations // *Langmuir.* 2009. Vol. 25. P. 7686–94.
61. *Kommireddy D. S., Patel A. A., Shutava T. G., Mills D. K., Lvov Y. M.* Layer-by-Layer Assembly of TiO₂ Nanoparticles for Stable Hydrophilic Biocompatible Coatings // *J. Nanosci. Nanotech.* 2005. Vol. 5, № 7. P. 1081–1087.
62. *Zhang L., Li Y., Sun J., Shen J.* Layer-by-layer fabrication of broad-band superhydrophobic antireflection coatings in near-infrared region // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 319. P. 302–308.
63. *Liu X., He J.* Superhydrophilic and Antireflective Properties of Silica Nanoparticle Coatings Fabricated via Layer-by-Layer Assembly and Postcalcination // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113. P. 148–152.
64. *Wu Z., Walsh J., Nolte A., Zhai L., Cohen R. E., Rubner M. F.* Deformable Antireflection Coatings from Polymer and Nanoparticle Multilayers // *Adv. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 2699–2702.
65. *Cassagneau T. P., Fendler J. H.* Electron transfer and charge storage in ultrathin films layer-by-layer self-assembled from polyelectrolytes, nanoparticles and nanoplatelets // *Electrochemistry of Nanomaterials / ed. G. Hodes. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. Chap. 9. P. 247–286.*
66. *Kim T. Y., Lee H. W., Stoller M., Dreyer D.R., Bielawski C. W., Ruoff R. S., Suh K. S.* High-Performance Supercapacitors Based on Poly(ionic liquid)-Modified Graphene Electrodes // *ACS Nano.* 2011. Vol. 5. P. 436.