

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

на правах рукописи

Мирошниченко Анна Сергеевна

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИЛИКОНОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГИБКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОДИОДНЫХ УСТРОЙСТВ**

Научная специальность

1.4.7. Высокмолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, доцент

Исламова Регина Маратовна

доктор физико-математических наук, доцент

Мухин Иван Сергеевич

Санкт-Петербург — 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ И ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1 Силиконовые материалы для оптоэлектроники	16
1.1.1 Прозрачность, морфология и адгезионные свойства силиконовых материалов.....	16
1.1.2 Механические характеристики и самозалечивающиеся силиконовые материалы..	19
1.1.3 Люминесцентные силиконовые материалы	22
1.1.4 Электропроводящие силиконовые материалы	28
1.2 Применение полисилоксанов в оптоэлектронных устройствах	29
ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	42
2.1 Стирол- и метилметакрилат-содержащие силиконовые резины	42
2.1.1 Получение С–ПМГС, ССР, М-ПМГС и МСР	42
2.1.2 Оптические и адгезионные свойства ССР и МСР	47
2.1.3 Инкапсулирующие свойства ССР и МСР	49
2.1.4 Оценка степени сшивки ССР и МСР	50
2.1.5 Механические характеристики ССР и МСР	52
2.1.6 Термические характеристики ССР и МСР	54
2.1.7 Применение ССР25 в качестве инкапсулирующей поддерживающей матрицы	55
2.2 Металлополимерные комплексы на основе бипиридиндикарбоксамид- <i>co</i> - полидиметилсилоксанов и Eu^{3+} , Tb^{3+}	60
2.2.1 Получение Eu -Віру-ПДМС и Tb -Віру-ПДМС	60
2.2.2 Структура Eu -Віру-ПДМС и Tb -Віру-ПДМС	61
2.2.3 Механические и термические свойства Ln -Віру-ПДМС	67
2.2.4 Люминесцентные характеристики Ln -Віру-ПДМС	71
2.2.5 Регулирование цвета фотолюминесценции Ln -Віру-ПДМС.....	74
2.2.6 Апробирование Tb -Віру-ПДМС5000 и Eu -Віру-ПДМС5000 при комбинировании с гибкими УФ-светодиодами на основе ННК	80
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	84
Химические реагенты и материалы	84
3.1 Синтез.....	84

3.1.1 С–ПМГС50 и С–ПМГС75	84
3.1.2 ССР25 и ССР50	85
3.1.3 МСР25	86
3.1.4 Дихлорангидрид 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты	87
3.1.5 Пиридинсодержащие ПДМС	87
3.1.6 Получение Eu–Виру–ПДМС и Tb–Виру–ПДМС	88
3.1.7 Получение N^{δ}, N^{δ} -диизопротил-2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамида (BDCA).....	89
3.1.8 Получение низкомолекулярных комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+}	89
3.2 Методы исследования	90
3.2.1 Спектроскопические и спектрометрические методы анализа	90
3.2.2 Рентгеноструктурный анализ	91
3.2.3 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия	92
3.2.4 Исследование степени сшивки полимеров методом набухания	92
3.2.5 Механические испытания на растяжение и разрыв	95
3.2.6 Термогравиметрия	98
3.2.7 Сканирующая электронная микроскопия	98
3.2.8 Исследование фотолюминесцентных свойств	98
3.2.9 Рост НК GaP методом молекулярно-пучковой эпитаксии	98
3.2.10 Приготовление слоя перовскита $CsPbBr_3$	99
3.2.11 Синтез слоев ОУНТ	99
3.2.12 Исследование адгезионных свойств силиконовых резин	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
БЛАГОДАРНОСТИ	104
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	105
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	110

ВВЕДЕНИЕ И ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ

Актуальность темы. Разработка гибких, механически стабильных и энергоэффективных светоизлучающих диодов является одним из ключевых этапов для дальнейшего развития гибких дисплеев, RGB-экранов и носимой оптоэлектроники. В настоящее время изготовление подобных устройств преимущественно основано на технологии OLED (Organic Light Emitting Diode) и AMOLED (Active-Matrix Organic Light Emitting Diode). Данные устройства обладают сложной архитектурой и часто характеризуются потерей яркости при длительной эксплуатации вследствие деградации пикселей с электролюминесценцией в синей области спектра. Возможным альтернативным решением являются светодиоды на основе перовскитов неорганических галогенидов свинца состава $CsPbX_3$ (где X – Cl⁻, Br⁻ или I⁻). Однако для данных оптоэлектронных систем до конца не решены проблемы стабильности перовскитов при атмосферных условиях. Другим классом неорганических материалов перспективных для создания гибких RGB-экранов, лишенных проблем низкой стабильности, являются нитевидные нанокристаллы (ННК) A3B5 полупроводниковых соединений. ННК представляют собой структуры с высоким аспектным отношением длины к диаметру, при этом диаметр лежит в диапазоне 100–200 нм, что обеспечивает их механическую прочность и гибкость. Светоизлучающие диоды на основе массивов ННК A3B5 стабильны во времени и не требуют многослойной архитектуры по сравнению с органическими и перовскитными светодиодами. Полностью гибкие светодиоды могут быть получены путем инкапсуляции массива ННК в полимерную матрицу с последующим отделением от жесткой ростовой подложки и нанесением гибких прозрачных электрических контактов. При этом материал полимерной матрицы должен: *i)* обеспечивать полный перенос массива ННК с ростовой подложки, что определяет однородность светодиода; *ii)* быть механически прочным и устойчивым к деформациям при отделении мембраны от ростовой подложки путем механического срезания; *iii)* быть оптически прозрачным для эффективного вывода света из мембраны с ННК.

Также предполагается, что комбинация полупроводниковых ННК A3B5 с заданным типом проводимости и светоизлучающих перовскитов $CsPbX_3$ позволит создать эффективные и относительно не трудоемкие в изготовлении гибкие светодиоды.

Широко используемые в неорганических оптоэлектронных устройствах прочные и прозрачные полимерные материалы, такие как полиметилметакрилат, полистирол, полиэтиленоксид и некоторые др. обладают относительно низкой механической гибкостью и лишь ограниченно могут быть использованы для создания полностью гибких оптоэлектронных

устройств. Для применения в гибкой оптоэлектронике перспективными представляются высокоэластичные (гибкие), гидрофобные, биоинертные и прозрачные полисилоксаны.

Коммерчески доступная силиконовая композиция Sylgard 184 (Dow Corning Corp., США) широко применяется в гибкой оптоэлектронике на основе массивов ННК АЗВ5. Однако высокая адгезия Sylgard 184 к ростовой кремниевой (Si) подложке (наиболее часто используемой при синтезе ННК) затрудняет эффективность переноса ННК и может приводить к неоднородности конечной оптоэлектронной структуры и ухудшению ее электрофизических характеристик. Высокая адгезия также является основным препятствием для создания гибких светодиодов с большой площадью (3 кв. дюйма и более) на основе массивов ННК АЗВ5/полисилоксан. Решением данной проблемы является разработка прозрачных силиконовых материалов, обладающих уменьшенной адгезией к кремниевой подложке за счёт модификации основной цепи полисилоксана соответствующими функциональными группами.

Кроме того, одним из важных путей развития полностью гибких RGB-дисплеев является использование гибких фотолуминофоров. На данный момент в гибкой оптоэлектронике, как правило, применяются неорганические фотолуминофоры, интегрированные в качестве наполнителей в силиконовую матрицу (например, Sylgard 184). Однако такой подход имеет ряд недостатков: недолговечность фотолуминофора и невысокая устойчивость к воздействию окружающей среды (влажность, кислород воздуха, температура) в процессе эксплуатации. Перспективной альтернативой являются гибкие металлополимерные комплексы (МПК) на основе координационных соединений лантаноидов (лантанидов), которые отличаются высоким квантовым выходом и узкими спектральными линиями фотолюминесценции (ФЛ). Получение лантанид-содержащих комплексов полисилоксанов (в которых полимерные цепи скоординированы с помощью атома металла) может позволить не только достичь высокого квантового выхода фотолюминесценции, а также придать фотолуминофору гибкость, эластичность и стабильность при длительной эксплуатации. Уникальное свойство самовосстановления или самозалечивания (self-healing) таких модифицированных полисилоксанов, то есть способность восстанавливать свою структуру и исходные характеристики после механических повреждений, позволит продлить время службы гибких светодиодов на их основе.

В связи с этим данная работа проводилась в двух направлениях:

Первое направление включает получение силиконовых материалов с уменьшенной адгезией к ростовой Si подложке путем модификации полисилоксанов за счет введения функциональных групп (фенилэтильные или 2-метил-3-метокси-3-оксопропильные заместители) в основную полимерную цепь по реакции каталитического гидросилилирования. Данные

функционализованные силиконовые материалы были использованы в качестве поддерживающей (инкапсулирующей) матрицы для создания гибких светоизлучающих диодов на основе массивов ННК АЗВ5.

Второе направление включает получение МПК на основе 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксана и лантаноидов (Tb(III) и Eu(III)) и их использование в качестве фотолюминофоров для неорганических светодиодов на основе ННК, которые обладают фотолюминесценцией зеленого и красного цветов, соответственно. Согласно литературным данным [1], бипиридиндикарбоксиамид можно рассматривать как один из эффективных лигандов-сенситизаторов. Кроме того, *O,N,N,O*-хелатирующие фрагменты в структуре лиганда позволяют ввести большее количество Ln^{3+} и способствуют образованию большего числа координационных сшивок между цепями *Vi*py–ПДМС, что позволяет получать самозалечивающиеся люминесцирующие силиконовые материалы с улучшенными механическими свойствами по сравнению с описанными в литературе МПК на основе монопиридин-содержащих сополисилоксанов [2].

Применимость разработанных силиконовых материалов была продемонстрирована при создании гибких светодиодов на основе массивов ННК из АЗВ5 полупроводниковых соединений, а также перовскитов.

Цель работы: разработка методов получения прозрачных, относительно прочных силиконовых материалов с низкой адгезией к Si подложке и их применение в качестве гибкой поддерживающей матрицы для массивов ННК; а также получение люминесцентных металлополимерных комплексов на основе бипиридиндикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксанов и Eu^{3+} или Tb^{3+} , обладающих свойствами самозалечивания, и их применение в качестве фотолюминофорного слоя в гибких светодиодах на основе массивов ННК.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез фенилэтил-функционализованных силиконовых резин (ССР) и 2-метил-3-метокси-3-оксипропил-функционализованных силиконовых резин (МСР)¹ по реакции каталитического гидросилилирования между полиметилгидросилоксаном и стиролом или метилметакрилатом, соответственно, и последующей сшивкой с α,ω -ди(тривинилсилокси)полидиметилсилоксаном. Варьирование содержания заместителей в получаемых силиконовых резинах.

¹ По аналогии с бутадиен-стирольными каучуками/резинами [3] для удобства полученные материалы названы «стирол-содержащими силиконовыми резинами» (ССР) и «метилметакрилат-содержащими силиконовыми резинами» (МСР).

2. Исследование механических свойств при одноосном растяжении (предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве), степени сшивки, прозрачности, адгезии к Si полученных ССР и МСР. Сравнение механических и адгезионных характеристик полученных функционализированных силиконовых резин в зависимости от типа заместителя.
3. Разработка методики инкапсуляции вертикально-ориентированных массивов ННК n-легированного фосфида галлия (n-GaP) на Si подложках в силиконовую матрицу. Получение мембран на основе ССР и МСР. Апробация полученных мембран на основе ССР/ННК в составе гибкого гибридного светодиода состава ССР/ННК n-GaP/CsPbBr₃/ОУНТ с прозрачными электрическими контактами из пленок одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Исследование электрофизических (вольт-амперных характеристик) и оптических спектральных (спектр электролюминесценции) характеристик созданных светодиодов.
4. Синтез МПК на основе 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид-сополидиметилсилоксанов и Eu³⁺ (Eu-Viру-ПДМС) и Tb³⁺ (Tb-Viру-ПДМС) по реакциям поликонденсации и комплексообразования. Подбор оптимальных условий для получения МПК: варьирование среднечисловой молекулярной массы полимерного лиганда ($M_n = 5000$ и 25000) и содержания лантаноида (0.4–3.9 масс.%).
5. Исследование свойства самозалечивания (определение эффективности самозалечивания), механических характеристик при одноосном растяжении (предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве) и термических характеристик Eu-Viру-ПДМС и Tb-Viру-ПДМС.
6. Изучение фотолуминесцентных свойств МПК (исследование спектров люминесценции, а также зависимости квантового выхода от молекулярной массы полимерного лиганда). Анализ возможности получения регулируемых спектров фотолуминесценции за счет наложения друг на друга пленок на основе различных лантаноидов. Апробирование полученных люминесцентных пленок в составе гибких светодиодов на основе массивов ННК.

Научная новизна. Получены силиконовые резины с 25 и 50 мол.% содержанием фенилэтильных или 2-метил-3-метокси-3-оксипропильных групп – ССР25, ССР50 и МСР25, соответственно, обладающие уменьшенной адгезией к Si подложке. Функционализированные силиконовые резины демонстрируют относительно высокие значения предела прочности при растяжении (σ) вплоть до 1.5 МПа (ССР25) и относительного удлинения при разрыве (ϵ) до 130%

(ССР50), обладают уменьшенной примерно в 2 раза адгезией к кремниевой подложке и высоким по сравнению с Sylgard 184 значением модуля Юнга ($E = 3.4$ МПа для ССР25), что позволяет отделять тонкие мембраны на их основе (толщиной 3–4 мкм) с инкапсулированными массивами ННК без повреждения. Впервые был представлен гибкий стабильный на воздухе перовскитный светодиод (Perovskite Light-Emitting Diode – PLED) с архитектурой ССР25/ННК n-GaP/CsPbBr₃/ОУНТ, демонстрирующий электролюминесценцию в зеленой области спектра (длина волны излучения 538 нм) при рабочем напряжении 5 В. PLED продемонстрировал работоспособность после 30 циклов изгибания/релаксации.

Получены люминесцирующие полисилоксаны Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС, в которых в качестве центрального атома выступают Tb³⁺ и Eu³⁺, соответственно, а в качестве полимерного лиганда – 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксаны ($M_n = 5000$ и 25000). Установлено, что Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС обладают свойством самозалечивания при температуре 100 °С (в случае Eu–Віру–ПДМС с молекулярной массой полисилоксанового фрагмента $M_n = 25000$ эффективность самозалечивания составляет 90%).

Показано, что МПК с меньшей молекулярной массой полисилоксанового фрагмента ($M_n = 5000$) и более высоким содержанием лантаноида(III) (3.9 масс.%) демонстрируют более высокие значения квантового выхода фотолюминесценции по сравнению с МПК с $M_n = 25000$ и содержанием лантаноида(III), равным 0.4%: 18.5% и 11.0% в случае Tb–Віру–ПДМС, а также 10.5% и 7.0% в случае Eu–Віру–ПДМС, соответственно. Относительная узость полос спектров излучения МПК позволяет осуществлять настройку цвета фотолюминесценции от зеленого к красному через промежуточные желтый и оранжевый путем наложения друг на друга тонких пленок МПК различного состава.

Практическая значимость работы. Полученные ССР25 благодаря высокой оптической прозрачности, достаточной механической прочности и пониженной адгезии к ростовой кремниевой подложке можно использовать в качестве гибкой поддерживающей матрицы для массивов ННК при создании полностью гибких, неорганических светоизлучающих устройств различной архитектуры. Предложенная в работе архитектура ССР25/ННК n-GaP/CsPbBr₃/ОУНТ позволят получать полностью гибкие светодиоды с электролюминесценцией в зеленом спектральном диапазоне.

Люминесцирующие Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС, обладающие относительно высоким квантовым выходом фотолюминесценции и свойством самозалечивания, были применены в качестве фотолюминесцентных покрытий для гибких ультрафиолетовых светодиодов на основе массивов ННК GaN/AlGaN. Полученные МПК также могут быть

использованы в качестве самозалечивающихся защитных покрытий для экранов смартфонов, планшетов, ноутбуков, «умных» часов и других портативных устройств.

Методы и методология исследования. Для подтверждения структуры полученных полимерных продуктов, изучения процессов сшивки сополисилоксанов и свойств полученных силиконовых резин были использованы следующие современные методы исследования: жидкостная и твердотельная спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР, ТТЯМР) (подтверждение структуры полученных сополисилоксанов, исследование механизма сшивки силиконовых резин); инфракрасная спектроскопия (ИК) с преобразованием Фурье (подтверждение структуры полученных сополисилоксанов); ультрафиолетовая (УФ) и видимая спектроскопия (исследование прозрачности полученных силиконовых резин); энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (определение содержания лантаноидов в МПК); масс-спектрометрия и рентгеноструктурный анализ (анализ модельных низкомолекулярных комплексов); спектроскопия фотolumинесценции (исследование спектров возбуждения и испускания МПК и низкомолекулярных модельных комплексов), измерение квантового выхода фотolumинесценции, вольтамперометрия (исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ) гибкого светодиода), спектроскопия электролюминесценции (исследование электролюминесценции гибкого светодиода); термогравиметрия (изучение термических свойств МПК); механические испытания на разрывной машине (изучение механических свойств силиконовых материалов); эксперименты по набуханию (определение степени сшивки и массы сегмента между сшивками силиконовых резин), атомно-силовая микроскопия (АСМ, исследование адгезии силиконовых резин методом анализа кривых подвода/отвода кремниевого АСМ зонда), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, исследование морфологии силиконовых резин, исследование архитектуры гибкого светодиода).

Структура работы. Работа состоит из введения, литературного обзора, описания полученных результатов и их обсуждения, экспериментальной части, заключения, благодарностей, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 129 ссылок на литературу. Материалы изложены на 121 страницах машинописного текста и содержат 6 таблиц и 54 рисунка.

Апробация работы и публикации.

Основное содержание работы изложено в четырех **публикациях**, индексируемых в базах данных WoS и Scopus, из которых три в журналах первой четверти (Q1):

1. Miroshnichenko A.S. Flexible perovskite CsPbBr₃ light emitting devices integrated with GaP nanowire arrays in highly transparent and durable functionalized silicones / Miroshnichenko A.S., Deriabin K.V., Baeva M., Kochetkov F.M., Neplokh V., Fedorov V.V., Mozharov

- A.M., Koval' O., Krasnikov D.V., Sharov V.A., Filatov N.A., Gets D.S., Nasibulin A.G., Makarov S.V., Mukhin I.S., Kukushkin V.Y., Islamova R.M. // ACS Journal of Physical Chemistry Letters — 2021. – № 12 (39). – С. 9672–9676. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.1c02611.
2. Miroshnichenko A.S. Lanthanide(III)-incorporating polysiloxanes as materials for light-emitting devices. / Miroshnichenko A.S., Deriabin K.V., Baranov A.I., Neplokh V., Mitin D.M., Kolesnikov I.E., Mikhail D.V., Parshina E.K., Mukhin I.S., Islamova R.M. // ACS Applied Polymer Materials — 2022. – № 4 (4). – С. 2683–2690. DOI: 10.1021/acsapm.2c00017.
 3. Miroshnichenko A.S. Structural features of Eu^{3+} and Tb^{3+} -bipyridinedicarboxamide complexes. / Miroshnichenko A.S., Deriabin K.V., Rashevskii A.A., Suslonov V.V., Novikov A.S., Mukhin I.S., Islamova R.M. // MDPI Polymers— 2022. – № 14 (24). – С. 5540. DOI: 10.3390/polym14245540.
 4. Miroshnichenko A.S. Low-adhesive silicone rubbers for flexible light-emitting devices. / Miroshnichenko A.S., Deriabin K.V., Mukhin I.S., Islamova R.M. // St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics — 2022. – №15 (3). – С. 320–325. DOI: 10.18721/JPM.153.363.

Результаты работы были представлены в виде 3 устных и 1 стендового докладов на международных и всероссийских конференциях: International workshop and school nanostructures for photonics 2021 (Санкт-Петербург, 2021), XI Конгресс молодых ученых (Санкт-Петербург, 2022), 9th International school and conference on optoelectronics, photonics, engineering and nanostructures (Санкт-Петербург, 2022), XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (Эльбрус, 2022).

Данная работа была выполнена при поддержке гранта РФФ 20-19-00256 «Функциональные (co)полисилоксаны для гибких оптоэлектронных устройств на основе A3B5 полупроводниковых нитевидных нанокристаллов» (2020–2022) и проекта СПбГУ № 94124215 (2022–2023).

Личный вклад автора состоял в сборе и анализе литературных данных; участии в постановке задач; непосредственной экспериментальной работе: получение всех исследованных силиконовых резин и низкомолекулярных модельных комплексов, оптимизация условий проведения реакций сшивки, исследование механических характеристик и свойств самозалечивания, адгезии, фотолюминесценции и набухания полученных силиконовых материалов; постановке задач исследований для ресурсных центров СПбГУ; пробоподготовке образцов для ЯМР, ИК с преобразованием Фурье, УФ и видимой спектроскопии,

энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, спектроскопии фотолюминесценции и измерений квантового выхода фотолюминесценции, термогравиметрии; обработке и интерпретации данных; подготовке материалов к публикации; участии в написании статей; подготовке докладов на научных конференциях по теме работы.

Основные научные результаты:

- 1) Miroshnichenko A.S., Deriabin K.V., Baeva M., Kochetkov F.M., Neplokh V., Fedorov V.V., Mozharov A.M., Koval' O., Krasnikov D.V., Sharov V.A., Filatov N.A., Gets D.S., Nasibulin A.G., Makarov S.V., Mukhin I.S., Kukushkin V.Y., Islamova R.M. Flexible perovskite CsPbBr₃ light emitting devices integrated with GaP nanowire arrays in highly transparent and durable functionalized silicones // *ACS Journal of Physical Chemistry Letters* — 2021. – № 12 (39). – С. 9672–9676. DOI: 10.1021/acs.jpcelett.1c02611.

Соискателем получены по реакциям каталитического гидросилилирования и дегидросочетания новые прозрачные стирол-содержащие силиконовые резины (ССР), обладающие уменьшенной адгезией к ростовой кремниевой подложке. Полученные силиконовые резины были использованы в качестве инкапсулирующей поддерживающей матрицы для массивов вертикально ориентированных нитевидных нанокристаллов (ННК) GaP. Мембраны ССР25/GaP ННК были использованы в качестве гибкого распределенного электрода к слою светоизлучающего свинец-галлогенидного перовскита в составе гибкого светоизлучающего диода, работающего в зеленой спектральной области при напряжении открытия 5 В.

Соискатель провела сбор и анализ литературных данных; оптимизировала методологию получения силиконовых резин и условия вулканизации, исследовала структуру сшивок и исследовала механические характеристики силиконовых резин. Соискатель оптимизировала методику инкапсуляции массивов ННК в матрицу из полученных силиконовых резин. Соискатель оптимизировала методику нанесения слоя светоизлучающего перовскита на поверхность мембраны силиконовой резины с ННК. Соискателем проведен анализ и интерпретация результатов исследования электрофизических свойств гибкого светоизлучающего диода, а также морфологических и адгезионных свойств синтезированных силиконовых резин. Соискателем проведена пробоподготовка для проведения спектроскопических исследований (жидкостного и твердотельного ЯМР, УФ-вид), адгезионных (анализ кривых подвода/отвода АСМ), морфологических (СЭМ). Соискателем проведена интерпретация полученных данных и подготовлен текст публикации.

- 2) Miroshnichenko A.S., Deriabin K.V., Baranov A.I., Neplokh V., Mitin D.M., Kolesnikov I.E., Mikhail D.V., Parshina E.K., Mukhin I.S., Islamova R.M. Lanthanide(III)-incorporating polysiloxanes as materials for light-emitting devices. // ACS Applied Polymer Materials — 2022. – № 4 (4). – С. 2683–2690. DOI: 10.1021/acsapm.2c00017.

Соискателем получены новые люминесцирующие самозалечивающиеся металлополимерные комплексы по реакции комплексообразования, в которых в качестве центрального атома выступают Tb^{3+} и Eu^{3+} , а в качестве полимерных лигандов — 2,2-бипиридин-6,6'-дикарбоксиамид-*co*-полидиметилсилоксаны, полученные по реакции поликонденсации. Показана возможность регулирования цвета фотолюминесценции путем наложения тонких пленок (толщиной 100 мкм), содержащих разные виды лантаноидов. Соискатель провела сбор и анализ литературных данных; оптимизировала методологию получения силиконовых резин и условия вулканизации, исследовала структуру координационных шивок, исследовал люминесцентные, механические характеристики и свойства самозалечивания силиконовых резин. Соискатель оптимизировала методику регулирования цвета фотолюминесценции металлополимерных комплексов и получения силиконовых материалов с различными цветами фотолюминесценции – зеленого, красного и промежуточных желтого и оранжевого. Соискателем проведена пробоподготовка для проведения спектроскопических исследований (ЯМР, ИК и УФ), термогравиметрии, исследования спектров фотолюминесценции и квантовых выходов. Соискателем проведена интерпретация полученных данных и подготовлен текст публикации.

- 3) Miroshnichenko A.S., Deriabin K.V., Rashevskii A.A., Suslonov V.V., Novikov A.S., Mukhin I.S., Islamova R.M. Structural features of Eu^{3+} and Tb^{3+} -bipyridinedicarboxamide complexes. // MDPI Polymers— 2022. – № 14 (24). – С. 5540. DOI: 10.3390/polym14245540.

Соискателем получены низкомолекулярные координационные соединения в которых в качестве центрального атома выступают ионы лантаноидов Tb^{3+} и Eu^{3+} , а в качестве лиганда — N^6, N^6 -диизопропил-2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксиамид. Структура синтезированного N^6, N^6 -диизопропил-2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксиамида была доказана методом жидкостной ЯМР-спектроскопии. Структура координационного центра была исследована методами РСА, ИК и МС-ЭСИ. Были изучены времена жизни, квантовые выходы и спектры фотолюминесценции. Соискателем осуществила синтез N^6, N^6 -диизопропил-2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксиамида и его координационных соединений с Tb^{3+} и Eu^{3+} . Соискателем проведена пробоподготовка для проведения ИК-спектроскопии, РСА, МС-ЭСИ и фотолюминесцентных свойств. Соискателем проведена интерпретация полученных данных и подготовлен текст публикации.

- 4) Miroshnichenko A.S. Low-adhesive silicone rubbers for flexible light-emitting devices. / Miroshnichenko A.S., Deriabin K.V., Mukhin I.S., Islamova R.M. // St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics — 2022. – №15 (3). – С. 320–325. DOI: 10.18721/JPM.153.363.

Соискателем получены новые прозрачные метилметакрилат-содержащие силиконовые резины (MCP), с обладающие уменьшенной адгезией к ростовой кремниевой подложке. Соискатель исследовала структуру сшивок и исследовала механические, адгезионные и оптические характеристики силиконовых резин и провел сравнительный анализ с представленными в литературе силиконовыми резинами. Соискателем проведена интерпретация полученных данных и подготовлен текст публикации.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Замещение Si–H групп на фенилэтильные- или 2-метил-3-метокси-3-оксопропильные группы в CCP25 и MCP25, соответственно, способствует уменьшению адгезии к ростовой кремниевой подложке. Использование CCP25 в качестве гибкой поддерживающей матрицы обеспечивает перенос вертикально ориентированных массивов полупроводниковых ННК n-GaP в силиконовую мембрану и позволяет формировать мембраны n-GaP ННК/CCP25 толщиной 4 мкм.
2. Мембраны n-GaP ННК/CCP25 служат в качестве гибкого распределенного электрода в составе гибкого гибридного светодиода CCP25/n-GaP ННК/CsPbBr₃/ОУНТ с прозрачными электрическими контактами из ОУНТ, характеризуемого электролюминесценцией в зеленом диапазоне видимого спектра. Рабочее напряжение светодиода составляет 5 В, а пик электролюминесценции при 538 нм соответствует оптическому переходу CsPbBr₃.
3. Синтезированные Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС на основе полимерного лиганда 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксана и хлоридов Eu(III) и Tb(III), соответственно, способны к самозалечиванию при нагревании и отличаются улучшенными механическими характеристиками (предел прочности при растяжении σ до 1.5 МПа) по сравнению с МПК на основе монопиридинных лигандов.
4. Синтезированные Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС обладают фотолюминесценцией зеленого и красного цвета, соответственно. Подбор оптимальной молекулярной массы ($Mn = 5000$) и содержания лантаноида (~3 масс.%) позволяет увеличить квантовый выход фотолюминесценции, который равен 10.5% и 18.5% для Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС, соответственно.

5. Настройка цвета фотолюминесценции МПК от зеленого к красному, через промежуточные желтый и оранжевый цвета, осуществляется путем наложения друг на друга пленок Eu-Viру-ПДМС и Tb-Viру-ПДМС в монолитную структуру. Получены монолитные силиконовые материалы с заданными цветами фотолюминесценции благодаря свойствам самозалечивания Eu-Viру-ПДМС и Tb-Viру-ПДМС. Гибкий УФ-светодиод на основе (GaN/AlGaN) ННК/Sylgard 184 с длиной волны излучения 340 нм обеспечивает возбуждение фотолюминесценции МПК.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

ВВЕДЕНИЕ

Полисилоксаны представляют собой полимеры, содержащие чередующиеся атомы кремния и кислорода в основной цепи, с присоединёнными к каждому атому кремния боковыми органическими заместителями R ($-R'SiO-$)_n, где в качестве R могут выступать, например, алкильные, арильные, винильные, гидридные и др. группы [4,5].

Полисилоксаны и материалы на их основе (силиконовые материалы) обладают рядом важных свойств, а именно высокой термо- (температура начала разложения 250 °С [6]), морозо- (температура стеклования – 123 °С, температура кристаллизации – 80 °С [6]), атмосферо-, озono- и хемостойкостью, и находят свое применение в качестве герметиков, изоляторов, защитных покрытий и др. Благодаря своей биоинертности полисилоксаны также используются в пищевой промышленности (предметы кухонной утвари), медицине (импланты) и устройствах диагностики «lab on a chip» («лаборатория на чипе») [7,8]. Кроме того, особый интерес полисилоксаны представляют для оптоэлектроники. Это, прежде всего, связано с их высокой гибкостью, хорошей пленкообразующей способностью и оптической прозрачностью.

В обзорной работе 2016 г. [9] подробно описаны возможности использования полисилоксанов в составе жидкокристаллических устройств [10], накопителей компьютерной памяти [11], OLED [12] и органических фотовольтаических устройств [13], в том числе солнечных элементов [14–16]. Также полисилоксаны могут использоваться при струйной печати для создания гибких транзисторов и аккумуляторов [17].

Однако применение полисилоксанов в оптоэлектронике не ограничивается вышеперечисленными приложениями. Благодаря относительной лёгкости приготовления (нано)композитов на основе полисилоксанов и различных наполнителей, а также возможности синтеза сополимеров с широким спектром функциональных боковых групп основной цепи и/или концевых функциональных групп возможно получение силиконовых материалов с улучшенными адгезионными, полупроводниковыми, фотолюминесцентными и др. свойствами [2,4,5,18].

Композиты на основе силиконовых материалов с различными электропроводящими наполнителями, такими как углеродные нанотрубки (УНТ), графен, серебряные и медные нанонити, используются в качестве гибких электродов и устройств носимой на теле электроники («skin electronics») [19–27]. Композиты на основе силиконовых материалов с люминесцентными наполнителями применяются в качестве светоизлучающего слоя в гибких электролюминесцентных устройствах [28,29] и OLED.

Силиконовые материалы могут использоваться в качестве защитных слоёв для предотвращения деградации и разрушения металлогаллогенидных перовскитов при контакте с окружающей средой, что крайне важно в случае создания перовскитных светодиодов (PLED – Perovskite Light Emitting Diode) [30]. Благодаря своим хорошим пленкообразующим свойствам и эластичности силиконовые материалы используются в качестве мембран для инкапсуляции массивов НК полупроводниковых соединений AB_5 или Si. Нанесение гибких прозрачных электродов из пленок ОУНТ на такие силиконовые мембраны с НК позволяет получать гибкие и растяжимые светоизлучающие устройства с относительно простой архитектурой [31–35].

Таким образом, полисилоксаны и материалы на их основе становятся все более востребованными в области оптоэлектроники. В связи с этим, целью данного обзора является анализ существующих на сегодняшний день функциональных силиконовых материалов и их ключевых свойств, а также возможностей и проблем при их применении в качестве функциональных слоев в составе различных оптоэлектронных устройств [36].

1.1 Силиконовые материалы для оптоэлектроники

1.1.1 Прозрачность, морфология и адгезионные свойства силиконовых материалов

Типичным представителем полисилоксанов является полидиметилсилоксан (ПДМС). ПДМС обладает низким значением показателя преломления 1.41 (при длине волны $\lambda = 589$ нм) и оптически прозрачен в УФ–видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах. ПДМС также обладает хорошими пленкообразующими свойствами и является однородным по своей морфологии материалом [37].

В оптоэлектронных устройствах преимущественно используется коммерчески доступная силиконовая композиция Sylgard 184 от производителя Dow Corning Corp. (США) [37], которая позволяет создавать прозрачные силиконовые резины (сшитые полисилоксаны) при комнатной температуре и нагревании (60–100 °С) [37].

Sylgard 184 широко применяется в гибкой оптоэлектронике, в частности, в светодиодных устройствах на основе массивов НК AB_5 в качестве гибкой поддерживающей матрицы благодаря своим оптическим, механическим и пленкообразующим свойствам [31]. Принципиальная схема таких устройств и упрощенная схема изготовления приведены на **Рисунке 1**. Матрица из ПДМС инкапсулирует массив НК с p-i-n структурой (аксиальной или радиальной), при этом оптически прозрачные омические контакты к эмиттерам НК обоих типов наносятся на поверхность мембраны. Отделение полимерной мембраны с НК от ростовой

подложки может быть реализовано как за счет селективного травления подложки, так и за счет механического срезания.

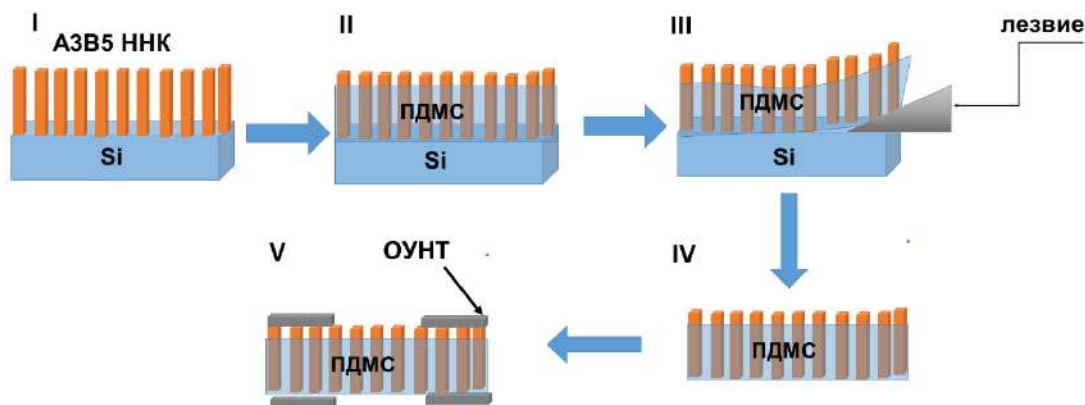


Рисунок 1 – Упрощенная схема изготовления (I – IV) и принципиальная схема (V) светодиодов на основе массивов ННК

Однако, существенным недостатком Sylgard 184 является высокая адгезия к ростовой кремниевой подложке (используемой для синтеза ряда массивов ННК) [35], которая существенно затрудняет отделение массивов ННК и может привести к повреждению целостности и деформации конечного оптоэлектронной структуры. Решить эту проблему можно за счет использования сополимеров ПДМС (модифицированные аналоги). Как правило, такие сополимеры имеют типичную для ПДМС гибкость, например, блок-сополимеры ПДМС-полиуретан [38], ПДМС-полиэфир [39], но при этом улучшенные другие характеристики (снижение адгезии, повышение прочности и др.). Так, в работе 2020 г. авторам удалось добиться снижения адгезии к ростовой Si подложке благодаря прививке боковых цепей полистирола к основной цепи ПДМС [35]. Силиконовая композиция на основе полученного в работе ПДМС-графт-полистирола (загрузка стирола составила 40 масс.%) показала значения адгезии к ростовой Si подложке 0.66 от соответствующего значения для Sylgard 184. Однако ПДМС-графт-полистирол не обладает оптической прозрачностью по причине образования сферических надмолекулярных образований [40], что заметно сужает возможности его применения в оптоэлектронных устройствах.

Однородность морфологии сополимеров ПДМС может также нарушаться в следствие образования так называемых «смесей» одного сополимера в другом в виду их различий в строении основной цепи и молекулярных масс (микрофазной сегрегации). Последний случай характерен для сополимеров ПДМС-блок-ПММА, неоднородность морфологии «смесей» для которых увеличивается при возрастании исходной загрузки ПММА [41] (**Рисунок 2**).

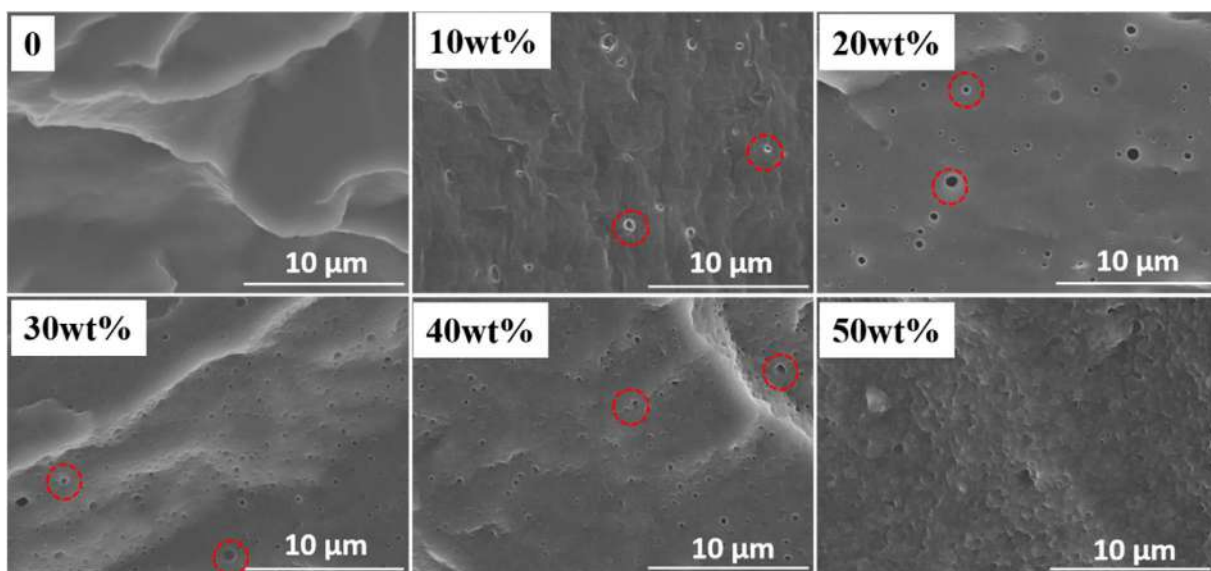


Рисунок 2 – СЭМ изображения морфологии ПДМС-блок-ПММА при различной загрузке ПММА (wt% – массовые проценты) [41]

Следует отметить, что для применения в оптоэлектронных устройствах важно, чтобы полимерный материал был оптически прозрачен. В связи с этим в работе 2012 г. был предложен метод получения прозрачных сополимеров на основе ПДМС и ПММА [42]. Для получения данных материалов авторами были синтезированы макромономеры ПДМС, функционализированные 2-(метакрилокси)этилизотиоцианатом (МОИ) – SigUMAx, к которым в последствии были привиты боковые цепи ПММА. Прозрачность материала регулировалась за счет изменения молярного отношения МОИ (x) в SigUMAx. Несмотря на улучшенные оптические свойства, блок-сополимеры ПДМС–ПММА пока не получили широкого распространения в области оптоэлектроники, поскольку их синтез предполагает относительно сложный многостадийный процесс [41,42].

Функционализированные йодидом имидазолия [14] и йодидом циклического сульфония [16] модифицированные полисилоксаны могут использоваться для улучшения оптической прозрачности и термической стабильности электролитов для сенсibilизированных красителем солнечных батарей (Dye Sensitized Solar Cells, DSSC). В литературе также описано применение поли[(3-N-метилимидазолийпропил)метилсилоксан-*co*-диметилсилоксан]йодидов [43] для высокоэффективных электролитов DSSC.

Таким образом, ПДМС и силиконовые материалы на его основе, как правило, являются оптически прозрачными в УФ-видимой и ближней ИК-области спектра и обладают однородной морфологией. Однако ПДМС также обладает относительно высокой адгезией к ростовой Si подложке, что затрудняет его применение в гибких оптоэлектронных устройствах. Получение сополимеров ПДМС с различными заместителями позволяет снизить адгезию к Si, при этом

морфология и оптическая прозрачность таких материалов определяется их структурой и способом получения.

1.1.2 Механические характеристики и самозалечивающиеся силиконовые материалы

При создании гибких оптоэлектронных устройств важно, чтобы полимерный материал наряду с прозрачностью обладал относительно высокой эластичностью и механической прочностью [37].

Силиконовые материалы и композиты на основе коммерчески доступной силиконовой композиции Sylgard 184 характеризуются высоким (для приложений в оптоэлектронике) значением относительного удлинения при разрыве $\varepsilon = 100$ %, пределом прочности при растяжении $\sigma = 2.4$ МПа и модулем Юнга $E = 1.1$ МПа [44]. Применение в оптоэлектронике также находят другие силиконовые материалы на основе модифицированных полисилоксанов, основные механические характеристики которых представлены в **Таблице 1**.

Существенно улучшить механические свойства ПДМС удастся при получении его *графт*- и *блок*-сополимеров (**Таблица 1**). Например, ПДМС-*графт*-полистирол, который немного уступает Sylgard 184 по значению σ , обладает большим модулем Юнга $E = 1.9$ МПа. Увеличение механической прочности позволяет облегчить отделение полимерной мембраны от ростовой подложки без риска её механического повреждения (ПДМС-*графт*-полистирол был использован при создании гибких оптоэлектронных мембран относительно большой площади – 3 кв. дюйм [45]). Другим примером служат сополимеры ПДМС-*блок*-ПММА, механические свойства которых можно регулировать за счет варьирования содержания ПММА. Значения механической прочности ПДМС-*блок*-ПММА могут превышать аналогичные значения для Sylgard 184 почти в два раза (**Таблица 1**). Сопolíмеры ПДМС и полиэфир-*блок*-полиуретан обладают высокими для полисилоксанов значениями σ при относительно высокой эластичности ε (**Таблица 1**), что позволяет применять их при создании гибких светодиодов на основе нитрида галлия GaN [46]. В 2022 г. описано получение электропроводящей эластичной ферроценил-содержащей силиконовой резины (ЭФСР), путем сшивки по реакции каталитического гидросилилирования между ферроценил- и винил-содержащими ПДМС. ЭФСР превосходит по своей механической прочности Sylgard 184 почти в 1.5 раза и почти в два раза по эластичности (**Таблица 1**). В работе [39] сообщается о получении сополимеров полиэфир-*блок*-ПДМС, обладающих крайне высокими значениями $\varepsilon = (778-815)$ % по сравнению с выше перечисленными *блок*-сополимерами ПДМС и ПММА.

Таблица 1 – Механические свойства силиконовых материалов, применяемых в оптоэлектронике

Силиконовый материал	σ , МПа	ε , %	E , МПа	Ссылки на литературу
Sylgard 184	2.4	92	1.1	[44]
ЭФСР	3.5	170	1.4	[39]
ПДМС- <i>графт</i> -полистирол	1.5	90	1.9	[35]
ПДМС- <i>блок</i> -ПММА (wt=56%)	4.7	61	–	[47]
ПДМС- <i>блок</i> -ПММА (wt=6%)	1.3	158	–	[47]
ПДМС и полиэфир- <i>блок</i> - полиуретан	14.3	92	–	[48]
Полиэфир- <i>блок</i> -ПДМС	0.5	815		[39]
Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ -ПДМС	0.6	310	1.1	[49]
Cu-ПДМС	0.39	171	–	[50]
Ni-Py-ПДМС25000	0.04	2100	–	[51]
Co-Py-ПДМС25000	0.05	1800	–	[52]
Ln-Py-ПДМС	0.45	450	1.9	[2]
ПДМС- <i>блок</i> - дитиотреитол	0.43	1500		[53]

Известен ряд полисилоксанов, который также обладает свойствами самозалечивания – способностью частично или полностью восстанавливать свои исходные характеристики после повреждений, например, образовавшихся трещин и разрывов [54]. Свойство самозалечивания открывает новые возможности для создания гибких самозалечивающихся защитных покрытий, экранов, электродов и солнечных элементов. Самозалечивающиеся материалы получают на основе ковалентных и нековалентных взаимодействий. Самозалечивающиеся силиконовые материалы могут быть синтезированы, например, с помощью ковалентных взаимодействий (**Рисунок 3**), включающих в себя обратимые взаимодействия Дильса-Альдера [55–60],

сложноэфирные [61], иминные [62], и дисульфидные связи [63,64], координацию металл–лиганд [51,52,65], а также нековалентных, таких как водородные связи, π - π стеклинг и др.

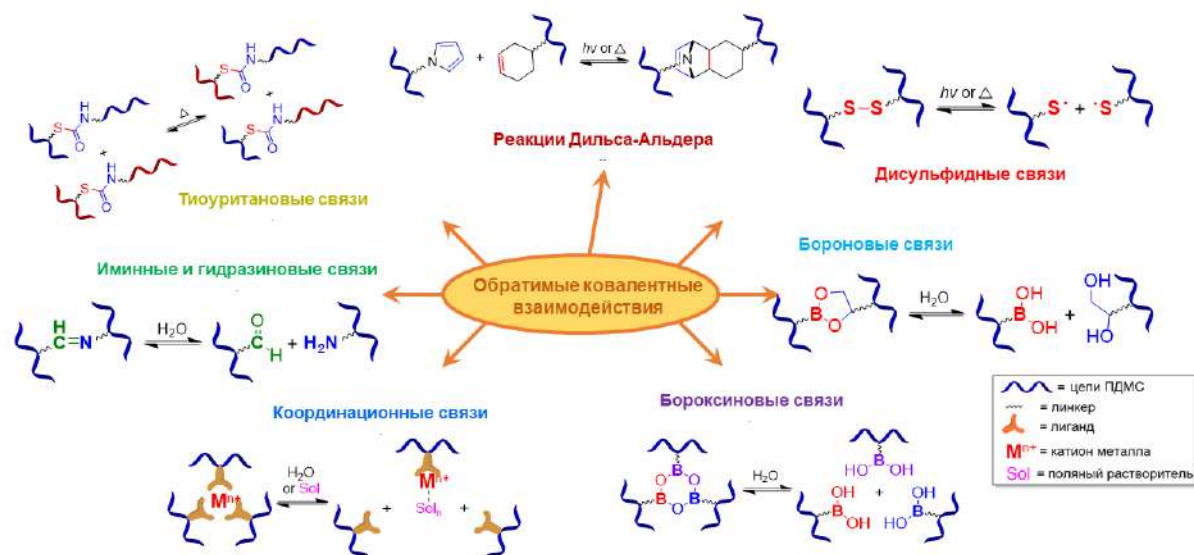


Рисунок 3 – Типичные ковалентные внутренние механизмы самозалечивания, используемые в силиконовых материалах [66]

В работе 2016 г. описано получение самовосстанавливающегося силиконового материала, представляющего собой МПК 2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбоксиамид-*co*-ПДМС с ионами Fe^{2+} и Zn^{2+} в качестве металлоцентров и противоионами Cl^- , BF_4^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^- . Zn – ПДМС и Fe – ПДМС являются антистатическими материалами и, по мнению авторов [49], могут быть использованы в органических полевых транзисторах (OFET) в качестве затворных диэлектриков и носимой на теле электроники. Эффективность самозалечивания $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ -ПДМС достигает 76% при комнатной температуре.

В 2017 г. Yu D. и др. [50] продемонстрировали самовосстанавливающийся МПК с Cu^{2+} в качестве металлоцентра (Cu – ПДМС), достигающий эффективности самозалечивания 87% при 30 °C в течении 1 часа. Позднее в работах 2021 г. были получены самовосстанавливающиеся МПК на основе пиридин-2,6-дикарбоксиамид-*co*-полидиметилсилоксанов (Py-ПДМС) с металлоцентрами Co^{2+} и Ni^{2+} [51,52], для которых эффективность самозаживления при комнатной температуре составила от 92% (Ni-Py-ПДМС25000) до 96 % (Co-Py-ПДМС25000). Относительное удлинение при разрыве для таких силиконовых материалов равно 2100% и 1800%, соответственно. Авторами было показано, что механические характеристики и свойства самозаживления МПК на основе Ni^{2+} и Co^{2+} можно регулировать путем изменения соотношения металла и лиганда, за счет варьирования среднечисловой молекулярной массы полимерного лиганда (M_n : 850–900, 5000 или 25000 г/моль) и количества металла (0.09–2.41 масс.%).

Дальнейшее развитие самозалечивающихся силиконовых материалов на основе МПК Ru–ПДМС было продемонстрировано в 2021 г. в работе [2]. Использование Eu^{3+} и Tb^{3+} в качестве металлоцентров позволило достичь не только удлинения при разрыве 450% и эффективности самозалечивания 80% в течение 36 ч при комнатной температуре, но и придать материалу фотолюминесцентные свойства. МПК Ru–ПДМС обладают относительно низкими значениями предела прочности при разрыве $\sigma = 0.45$ МПа, что затрудняет их применение в гибких оптоэлектронных устройствах.

В 2022 г. М. Tang с коллегами получили гибкие самозалечивающиеся силиконовые материалы на основе сополимеров ПДМС–блок–дитиотреитол, обладающих относительно невысокой механической прочностью $\sigma = 0.43$ МПа и очень высокой эластичностью $\varepsilon = 1500\%$ [53]. Эффективность самозаживления данных материалов достигает 100% при комнатной температуре всего за 30 с после повреждения, что делает данный блок-сополимер одним из самых быстро самозалечивающихся эластомеров на сегодняшний день. На основе данного материала был создан и продемонстрирован гибкий растяжимый самовосстанавливающийся электрод, что открывает перспективы его применения в гибких и растяжимых светоизлучающих устройствах.

Таким образом, для использования полимеров в оптоэлектронике важны их механические характеристики (высокая эластичность и достаточная механическая прочность). Широко используемый в различных оптоэлектронных устройствах Sylgard 184 характеризуется относительно высокими значениями ε и σ , улучшить которые можно за счет применения, например, сополимеров на основе ПДМС. Однако для оптоэлектроники также важна оптическая прозрачность материала. Следует отметить, что особые перспективы использования в составе оптоэлектронных устройств имеют самозалечивающиеся силиконовые материалы, которые способны восстанавливать свою целостность и самоустранять механические повреждения.

1.1.3 Люминесцентные силиконовые материалы

Люминесцентные (или люминесцирующие) силиконовые материалы представляют большой интерес для оптоэлектроники в качестве фотолюминофоров при создании гибких дисплеев и светоизлучающих устройств. Существует два принципиально разных способа получения люминесцирующих силиконовых материалов: *i)* введение в силиконовые композиции (преимущественно в жидкие, например, Sylgard 184, который состоит из двух компонентов, один из которых содержит катализатор сшивки) различных люминофоров в качестве наполнителей (**Рисунок 4 а**) и получение люминесцирующих композитов (отверждение силиконовых композиций в результате сшивки полимеров), *ii)* химическая модификация полисилоксановой

цепи и получение люминесцирующих сополисилоксанов и/или материалов на их основе (Рисунок 4 б, в) [67].

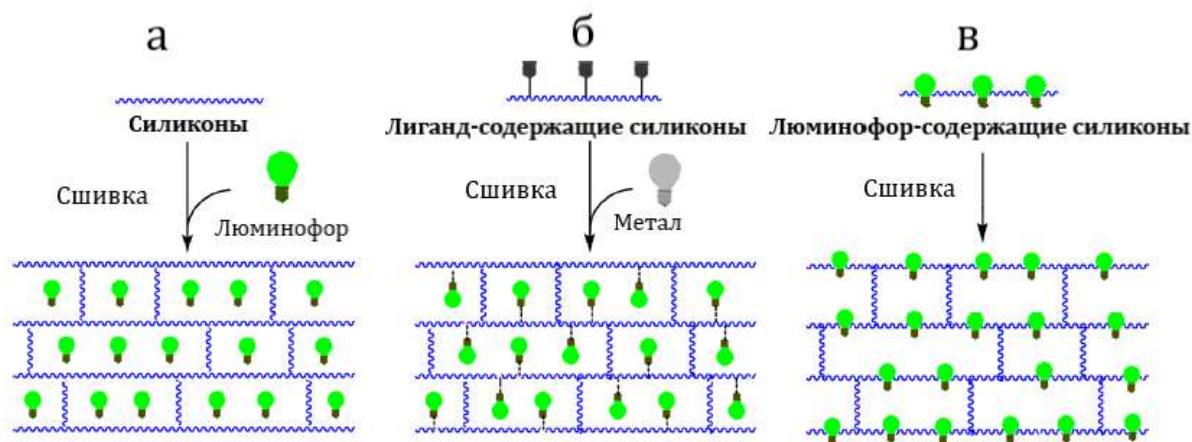


Рисунок 4 – Методы получения люминесцирующих силиконовых материалов [67]

Наиболее простым способом получения люминесцирующих силиконовых материалов является введение наполнителя. Это позволяет использовать широкий ряд органических и неорганических наполнителей. К неорганическим люминесцентным наполнителям относятся квантовые точки легированного графена [68,69] или полупроводников CdSe, CdS, ZnS, [29,70], а также лантанид-содержащие металло-органические каркасы [71].

В литературе известны фотолюминесцентные силиконовые материалы с такими наполнителями как 1,1,2,3,4,5-гептафенил-1-гидросилол (HPS) и другими органическими люминофорами [74]. Также в качестве люминесцентных наполнителей могут выступать координационные соединения редкоземельных металлов [74–77]. Например, в работе [77] описаны люминесцирующие материалы, полученные путем включения $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ во время реакции гидросилилирования между тетраметил-тетравинил-циклотетрасилоксаном (D_4Vi) и тетраметил-тетрагидро-циклотетрасилоксаном (D_4H). Квантовый выход фотолюминесценции полученных силиконовых материалов достигает 33% [77].

Ещё одним способом получения люминесцирующих силиконовых материалов является введение комплексов в полисилоксановую матрицу, которые одновременно выполняют двойную функцию – катализатора сшивки по реакции гидросилилирования и люминофора [67,78]. В работе 2021 г. 2-фенилпиридинато-трифенилфосфинхлорид платины(II) $\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}(\text{PPh}_3)$ был использован в качестве люминесцентного наполнителя и катализатора сшивки ПДМС с концевыми винильными группами и полиметилгидросилоксана [67]. Квантовый выход фотолюминесценции для полученного силиконового материала составил 12.5%.

Позднее в работе [78] были представлены силиконовые резины, полученные путем сшивки по реакции гидросилилирования α,ω -дивинилполидиметилсилоксана и поли(диметилсилоксан-*co*-метилгидросилоксана), где в качестве катализатора выступали C,N-хелатные депротонированные диаминокарбеновые комплексы платины(II). Силиконовые резины, полученные с аминоксанолин-содержащим комплексом *cis*-[PtCl₂(CNXyl)₂], проявляют температурно-зависимую люминесценцию. Фотолюминесценция данных силиконовых материалов необратимо изменяется при нагревании от 80–100 °С (зеленое излучение) до 120 °С и более (синее излучение) (**Рисунок 5**).

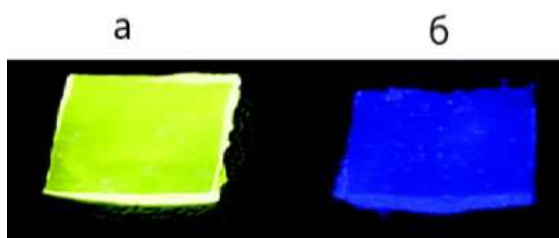


Рисунок 5 – Оптические фотографии термо-фотолюминесцентных силиконовых резин при 80 (**а**) и 120 °С (**б**) [78]

Несмотря на простоту первого подхода, люминесцентные наполнители могут вымываться из силиконового материала при длительном контакте с растворителями [67], также возможна проблема их неоднородного распределения в силиконовой матрице. Как указывалось выше, еще одним подходом к получению люминесцентных силиконовых материалов является модификация полисилоксановой цепи путем различных химических реакций, в том числе с помощью клик-химии, которая позволяет решить проблему равномерного распределения люминофоров в полимерной матрице, а также исключает их вымывание при контакте с органическими растворителями.

Получение силиконовых люминесцирующих материалов по реакции азидо-алкинового циклоприсоединения (CuAAC), катализируемой медью (I), описано в работе [79]. Схема получения рений-содержащих полисилоксанов [Re(CO)₃(MeCN)(5-(4-этилфенил)-2,2'-бипиридин)]OTf (Re¹-PDMS) и Re(CO)₃Cl(5,5'-диэтинил-2,2'-бипиридин)] (Re²-PDMS) приведена на **Рисунке 6**. Re-ПДМС обладают слабой люминесценцией в оранжевой области видимого спектра с квантовым выходом 0.5%.

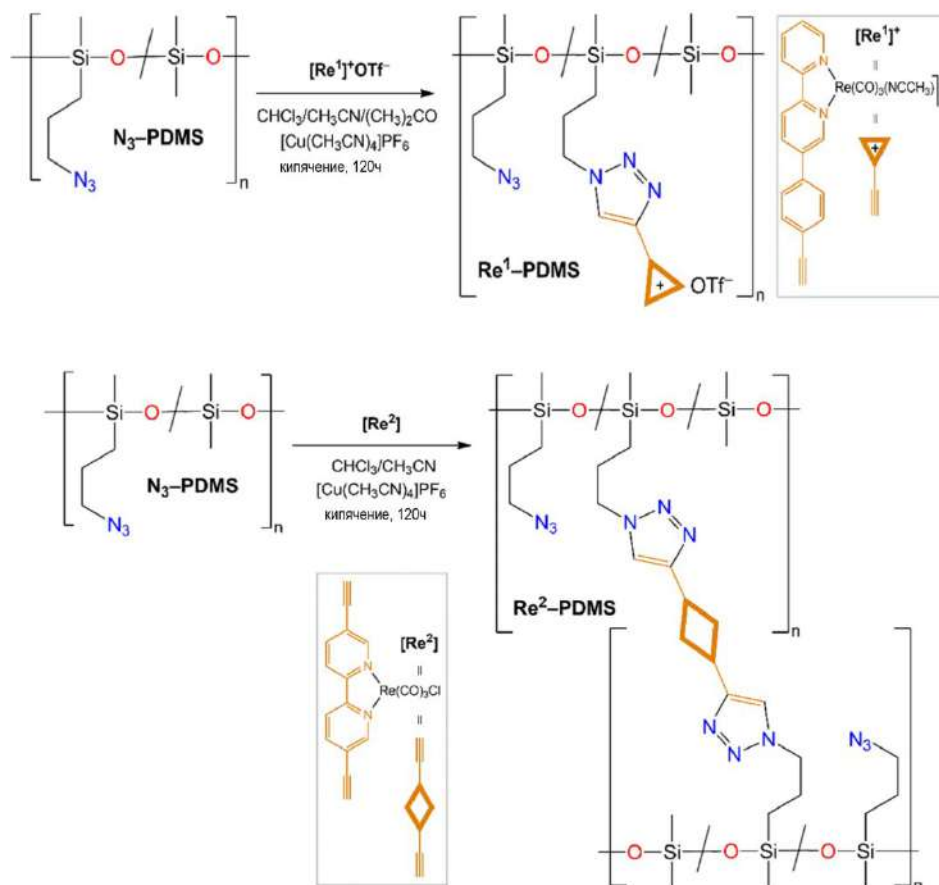


Рисунок 6 – Схема получения Re¹-PDMS и Re²-PDMS [79]

Для получения силиконовых материалов с более высоким квантовым выходом фотолюминесценции можно использовать координационные соединения лантаноидов. Благодаря запрещенной природе характерных энергетических переходов 4f-4f, ионы лантаноидов обладают длительным временем жизни фотолюминесценции и узкими спектральными линиями излучения [80].

В работе [81] сообщалось о получении разветвленных фотолюминесцентных МПК полисилоксанов (P1-Ln с Eu³⁺ и Tb³⁺) с помощью тиол-еновой реакции «клик»-химии (**Рисунок 7**). В спектрах фотолюминесценции наблюдаются линии характеристических энергетических переходов ⁵D₀→⁷F₂ (621 нм) для Eu³⁺ и ⁵D₄→⁷F_J (J = 6 – 3) для Tb³⁺. Однако квантовые выходы составили всего 0.3%.

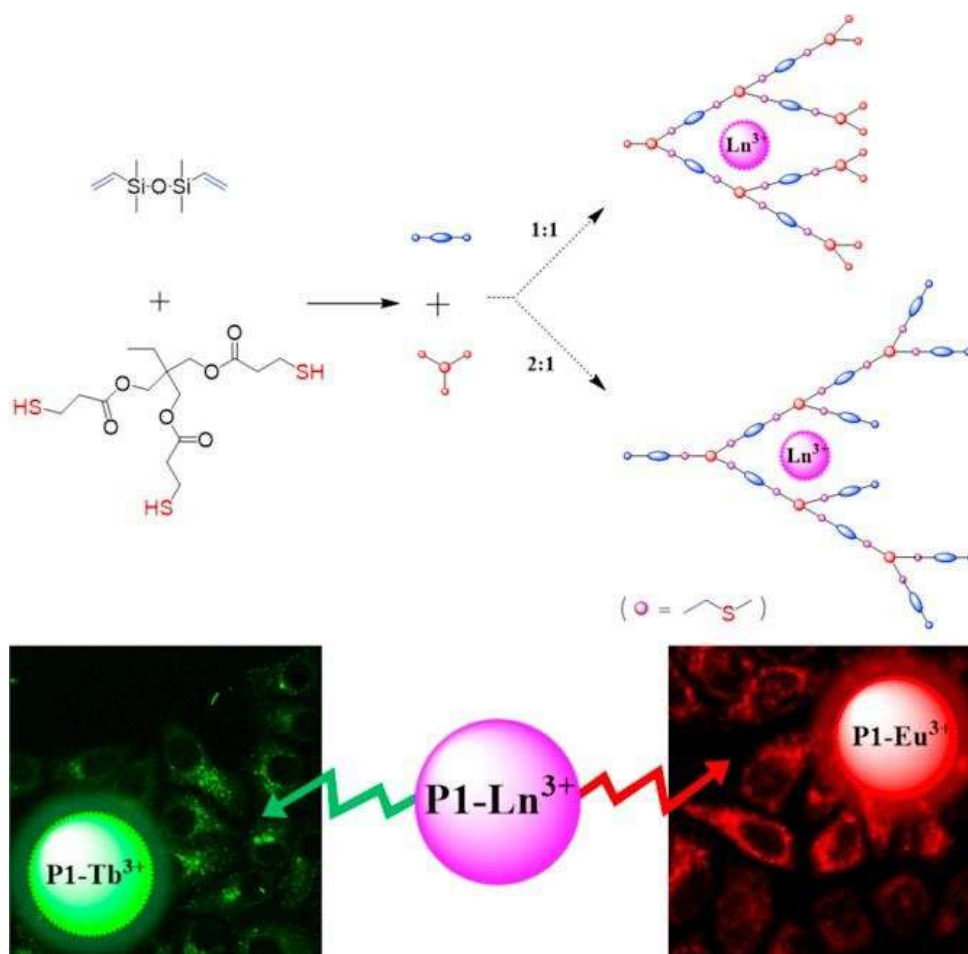


Рисунок 7 – Схема получения P1-Ln [81]

Для достижения высокого квантового выхода фотолюминесценции необходимо использовать лиганд, который является сенсбилизатором для проявления, так называемого, «эффекта антенны» [78]. Одним из таких сенсбилизаторов является пиридин (Py). В 2020 г. Н. Li с коллегами сообщили о получении фотолюминесцентных самовосстанавливающихся тербий- и европий-содержащих МПК на основе пиридинкарбоксидиаמיד-*co*-полидиметилсилоксана (Tb-Py-ПДМС и Eu-Py-ПДМС, соответственно) [2]. Квантовые выходы для этих МПК составили 40% и 30%, соответственно. Благодаря относительной узости спектральных линий лантаноидов была продемонстрирована возможность управления цветом фотолюминесценции ПДМС путем варьирования соотношения $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$. Такой подход позволил авторам создать силиконовый материал, цвет люминесценции которого близок к белому свету, и который может быть применен в качестве люминофора для создания белых светодиодов (Рисунок 8). Однако описанные МПК обладают относительно низкими значениями предела прочности при разрыве $\sigma = 0.45$ МПа, что затрудняет их применение в гибких оптоэлектронных устройствах.

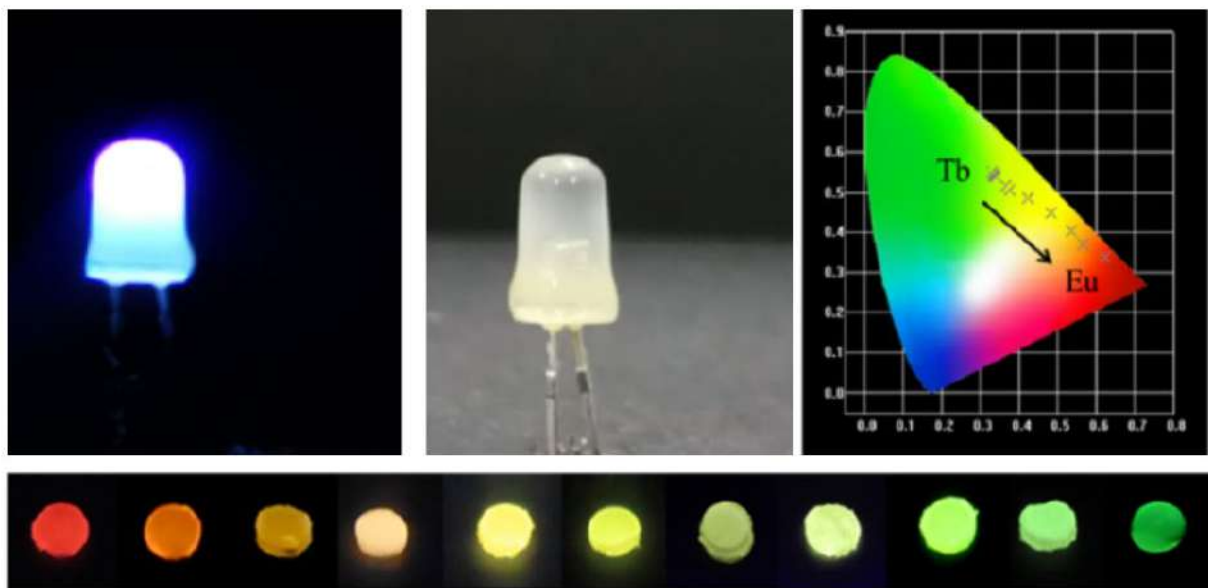


Рисунок 8 – Оптические фотографии люминофоров на основе Tb-Рy-ПДМС и Eu-Рy-ПДМС и цветовое пространство CIE 1931 [2]

Позднее в работе 2022 г. была показана настройка цвета фотолюминесценции для лантанид-содержащих полисилоксанов с терпиридиновым лигандом Ln-Тру-ПДМС [83]. Квантовые выходы обоих тербий- и европий-содержащих МПК составили около 28%. Настройка цвета фотолюминесценции в случае Ln-Тру-ПДМС осуществлялась не только изменением соотношения $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, но и выбором длины волны возбуждения. Это связано с наличием двух сигналов в спектре возбуждения Eu-Тру-ПДМС: широкого пика в диапазоне от 250 до 400 нм центрированного на 331 нм, соответствующего поглощению терпиридиновых лигандов и пика низкой интенсивности при 395 нм, соответствующего $4f6$ энергетическому переходу Eu^{3+} . Несмотря на высокий квантовый выход и возможность настройки фотолюминесценции, Ln-Тру-ПДМС обладают невысокой эффективностью самозалечивания (30%), что ограничивает область их применимости для гибких RGB-дисплеев с длительным сроком службы.

Таким образом, в настоящее время люминесцентные силиконовые материалы создаются преимущественно путем введения люминесцентных наполнителей в силиконовую композицию или фотоактивных центров в основную цепь полисилоксанов. Люминесцентные силиконовые материалы с наполнителями в виде полупроводниковых квантовых точек [28,29,70,84] и графена [24] используются в качестве светоизлучающих слоев в электролюминесцентных дисплеях ACEL (Alternating Current Electroluminescent Devices). Силиконовые матрицы, содержащие молекулы органических комплексов используются в качестве светоизлучающих слоев в OLED [12]. Химическая модификация полисилоксановой цепи позволяет решить проблему равномерного распределения люминофоров в полимерной матрице, а также исключает их вымывание при

возможном контакте с растворителями. С помощью данного подхода были получены лантанид-содержащие сополисилоксаны Ln-Py-ПДМС [2], обладающие не только относительно высокими квантовыми выходами фотолюминесценции и длительным временем жизни фотолюминесценции [80], но и свойствами самозаживления. Однако представленные в литературе люминесцентные лантанид-содержащие сополисилоксаны обладают относительно низкой механической прочностью и требуют дополнительных стадий синтеза для получения материалов с разным цветом люминесценции. В связи с этим, существует проблема получения лантанид-содержащих МПК с улучшенными механическими свойствами, для которых возможно простое регулирование цвета фотолюминесценции, не прибегая к дополнительным синтетическим стадиям.

1.1.4 Электропроводящие силиконовые материалы

Как и в случае люминесцентных материалов, выделяют два основных способа получения электропроводящих силиконовых материалов: *i*) введение в жидкие силиконовые композиции (например, Sylgard 184) различных электропроводящих наполнителей и получение твердых электропроводящих композитов, *ii*) химическая модификация полисилоксановой цепи.

В работе 2019 г. группы С.Ф. Guo был представлен гибкий растяжимый электрод, полученный путем функционализации поверхности ПДМС слоем проводящего поли(3,4-этилендиокситиофен)-полистиролсульфоната (PEDOT:PSS)-*графт*-ПДМС [85]. Удельное сопротивление гибкого электрода PEDOT:PSS-*графт*-ПДМС составило 90 Ом·см. При этом изменение сопротивления при деформации до 100% было незначительным и не менялось в течение 10 000 циклических растяжений до 100% нагрузки.

В работе 2019 г. проводящие ферроценил-функционализованные полиметилгидросилоксаны и их композиты с УНТ были использованы в качестве электродов для гибких диодов с барьером Шоттки [35]. Позднее в работе 2022 г. были продемонстрированы эластичные ферроценил-содержащие резины (ЭФСР), которые обладали удельной электропроводностью $9.5 \cdot 10^{-12}$ См·см⁻¹ при частоте приложенного электрического тока 1 Гц, что соответствует антистатическим материалам [86–88]. Авторы показали, что ферроценильные звенья способствуют достижению высокой емкости инъекции заряда без изменения площади микроэлектрода (ЭФСР) в нейрональном импланте, что позволяет избежать повреждения нейрональных тканей во время электростимуляции. Введение углеродных нанотрубок в ЭФСР в количестве 5% по массе позволяет достичь удельной электропроводности $7 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹, что сопоставимо с электропроводностью ряда полупроводников. Благодаря своим

электропроводящим свойствам композиты ЭФСР-УНТ были применены в качестве нейроимплантов [89].

Следует отметить, что на сегодняшний день потенциал использования модифицированных электропроводящих полисилоксанов раскрыт не в полной мере. В литературе представлены только несколько случаев превращения типичного диэлектрика ПДМС в антистатические и полупроводниковые материалы за счет химических превращений [89].

В свою очередь, электропроводящие композиты ПДМС с графеном, УНТ, серебряными (AgNWs) и медными (CuNWs) нанонитями можно рассматривать как типичные полупроводники. Так, электропроводящие композиты ПДМС получили свое распространение в качестве гибких растяжимых электродов для оптоэлектронных устройств и устройств “skin electronics” [19,21,22,26,27,33].

Таким образом, как и в случае люминесцирующих силиконовых материалов используют два подхода к получению электропроводящих полисилоксанов: введение проводящих наполнителей в ПДМС и химическое введение электроактивных центров в полисилоксановую цепь в качестве боковых заместителей. В литературе представлены электропроводящие ферроценил-содержащие полисилоксаны и материалы на их основе, которые были применены в качестве гибких электродов для диода Шоттки [35] и в качестве нейрональных имплантатов [89]. Однако данные материалы не получили широкого распространения в области гибкой оптоэлектроники вследствие своей непрозрачности.

1.2 Применение полисилоксанов в оптоэлектронных устройствах

Направление развития растяжимых и гибких светоизлучающих устройств и RGB-дисплеев активно развивается с 2009 г., и к настоящему моменту известны растяжимые дисплеи на основе различных технологий [90]. Как правило, ПДМС в таких устройствах служит материалом механической поддержки, обеспечивающей растяжение светоизлучающего устройства без потери его электрофизических свойств. Однако дальнейшее развитие области гибкой оптоэлектроники требует разработки новых эффективных гибких растяжимых электродов.

В 2014 г. на основе силиконового нанокомпозита Sylgard 184/AgNWs был представлен гибкий пьезоэлемент [25,91]. Сопротивление композита Sylgard 184/AgNWs составило 210 Ом [91]. Было показано, что композиты Sylgard 184/AgNWs могут обладать пьезоэлектрическим эффектом, то есть под действием механической деформации индуцировать электрический заряд на своей поверхности (прямой пьезоэффект), а под влиянием внешнего электрического поля деформироваться (обратный пьезоэффект) [92]. При этом нанонити внутри силиконового

материала расположены в случайном порядке (**Рисунок 9**). Математическое моделирование показало три возможных варианта расположения нанонитей относительно друг друга в силиконовом материале: (i) полное соединение без контактного сопротивления, когда расстояние между осевыми линиями соседних нанонитей меньше диаметра одиночной нити, (ii) разъединенные нанонити, когда расстояние между осевыми линиями нанонитей превышает предельное расстояние и (iii) туннельный переход, если расстояние от центра двух соседних нанонитей находится между диаметром и отсекающим расстоянием (~ 150.5 нм), чтобы электроны могли туннелировать через матрицу ПДМС [92].

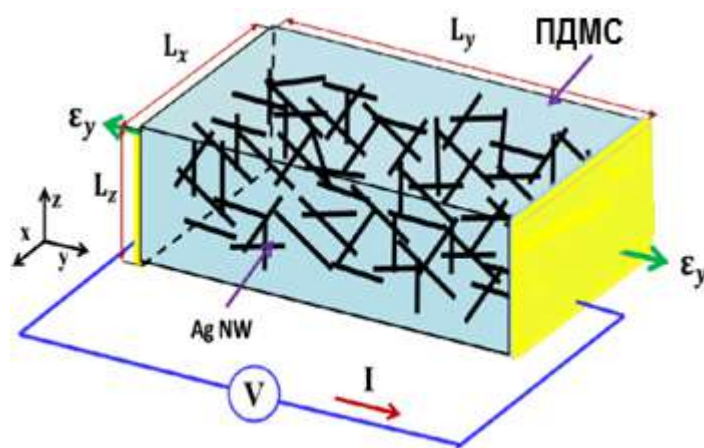


Рисунок 9 – Схема расположения AgNWs в гибком электроде на основе ПДМС [92]

В 2016 г. J. Sun и соавторы продемонстрировали гибкий растяжимый электрод на основе ПДМС и медных нанонитей (CuNWs) [27]. Далее в работе 2019 г. группа К. Suganuma представили растяжимый электрод CuNWs/ ПДМС с поверхностным сопротивлением $4.65 \cdot 10^9$ Ом/кв и коэффициентом оптического пропускания 78% (580 нм). Сопротивление электрода увеличилось примерно в 3 раза после 1000 циклов растяжения/сжатия при 10% деформации [93]. В работе 2022 г. были получены гибкие самозалечивающиеся электроды на основе композитов AgNWs/ПДМС-блок-дितिотреитол, которые использовались в гибкой оптоэлектронике и «skin electronics» [53]. Самозалечивание материала происходило за счет взаимодействия гидроксильных групп в цепи сополимера ПДМС-блок-дितिотреитол с боронатными эфирными группами, образовавшимися после конденсации с борной кислотой (**Рисунок 10**).

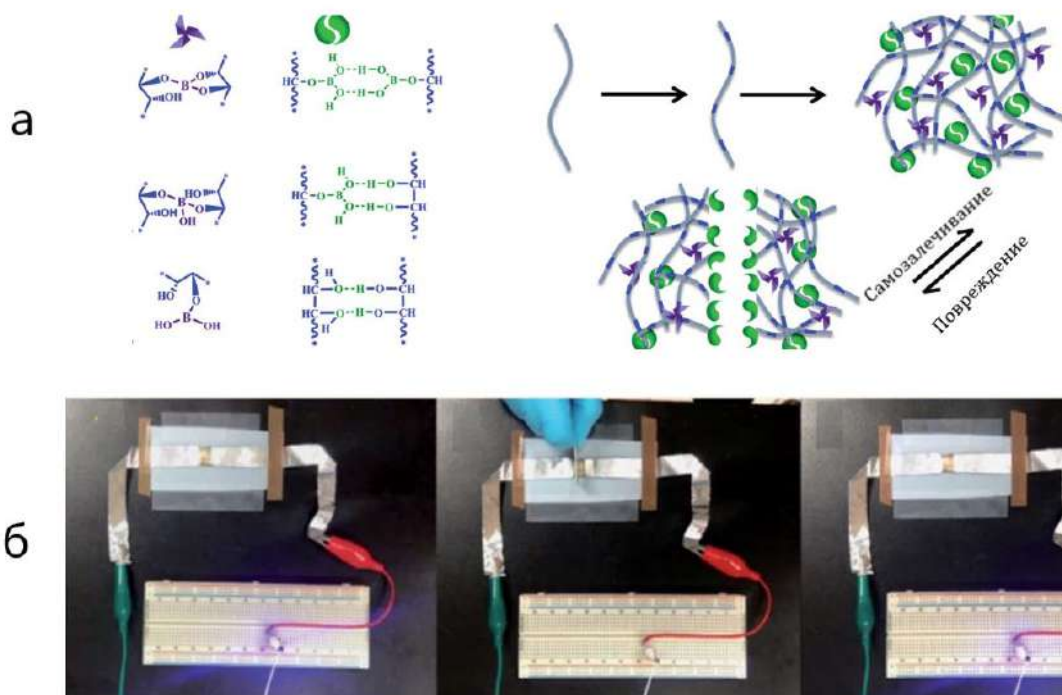


Рисунок 10 – Схема получения гибкого самовосстанавливающегося электрода AgNWs/ПДМС-блок-дигидроксиацетон [53]

Благодаря своей гибкости, прозрачности и способности сохранять электрофизические свойства при деформации гибкие и растяжимые электроды на основе композитов Sylgard 184/AgNWs могут в дальнейшем найти применение в гибких и растяжимых светоизлучающих устройствах различной архитектуры: электролюминесцентные устройства, работающие при высоких переменных напряжениях (ACEL) [28,29], светодиоды ННК/ПДМС [33], растяжимые органические светодиоды (OLED).

В первую очередь, среди гибких и растяжимых светоизлучающих устройств следует отметить OLED дисплеи, которые обладают тонкопленочной многослойной архитектурой (**Рисунок 11**). Как правило, для достижения электролюминесценции в слое органического активного (светоизлучающего) материала архитектура OLED предполагает наличие электрон- и дырочно-проводящих и инжекционных слоев. Энергетический барьер на границе раздела электрода и активного материала ключевым образом влияет на эффективность инжекции носителей заряда. Дырки должны преодолеть энергетический барьер между анодом и высшей занятой молекулярной орбиталью (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital) органического электролюминесцентного материала, в то время как электроны должны преодолевать барьер между катодом и нижней незанятой молекулярной орбиталью (LUMO – Last Unoccupied Molecular Orbital) (**Рисунок 11**). Инжекционный дырочный слой (HIL – Hole Injection Layer) и инжекционный электронный слой (EIL – Electron Injection Layer) должны быть введены в интерфейсы анода и катода, чтобы облегчить инжекцию заряда. В результате образуются

экситоны с конечной энергией связи и временем жизни. В некоторых случаях к электродам или инжекционным слоям добавляют транспортные дырочные слои (HTL – Hole Transporting Layer) и транспортные электронные слои (ETL – Electron Transporting Layer). HTL и ETL помогают понизить межфазный энергетический барьер с помощью поэтапного каскада энергетических уровней [90].

Светоизлучающие слои состоят, как правило, из органических сопряженных молекул или светоизлучающих полимеров (LEP – Light Emitting Polymers). OLED, которые используют LEP в качестве электролюминесцентного слоя, называются полимерными OLED. OLED с сопряженными молекулами обычно создаются за счет осаждения материала в вакууме путем физического осаждения из газовой фазы. Полимеры механически более устойчивы, чем слои с сопряженными молекулами, и поэтому полимерные LED (Light Emitting Diodes) являются более перспективными кандидатами на роль растяжимых электролюминесцентных устройств.

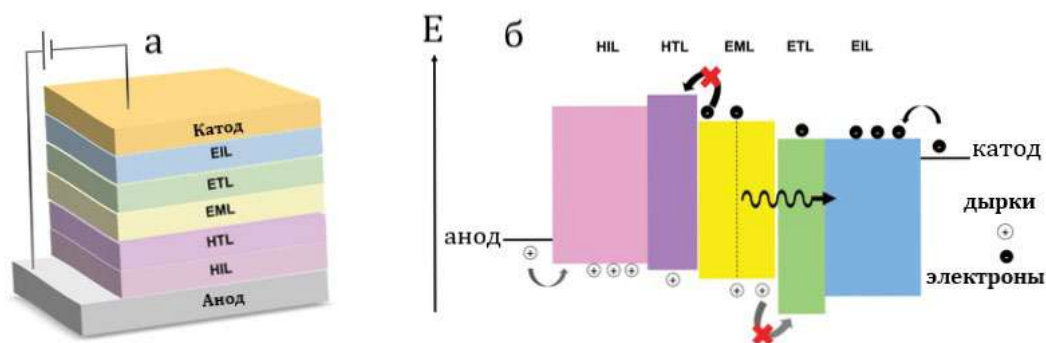


Рисунок 11 – Типичная архитектура (а) и энергетическая диаграмма (б) OLED [90]

В классических OLED полисилоксаны могут выполнять несколько функций. Одним из их применений ПДМС в OLED-устройствах является использование функциональных слоев для улучшения свойств инжекции дырок или в качестве транспортных слоев [94]. Также полисилоксаны могут использоваться как матрицы для электролюминесцентных материалов в гибких OLED. В то же время, производные полисилоксанов могут выступать в качестве фосфоресцентных веществ в светоизлучающем слое [95].

Наиболее широко ПДМС используется в светоизлучающих ACEL устройствах. Благодаря относительно простой архитектуре по сравнению с OLED, LED и светоизлучающими электрохимическими ячейками LEC (Light Emitting Cells) гибкие и растяжимые ACEL устройства имеют множество приложений: носимые системы мониторинга здоровья [96], «skin electronics» [97], датчики влажности [98], носимые на теле дисплеи [99], самозалечивающиеся [100] и электрохромные дисплеи [101], компактные гибкие источники излучения [99], электронный текстиль [102], а также гибкие пиксельные дисплеи [103].

Типичная архитектура гибкого ACEL представлена на **Рисунке 12**. В тонкопленочном устройстве ACEL светоизлучающий слой состоит из полупроводникового люминофора в диэлектрической матрице, как правило ПДМС, расположенного между двумя электродами ПДМС/AgNWs, оба из которых прозрачны для света [99].

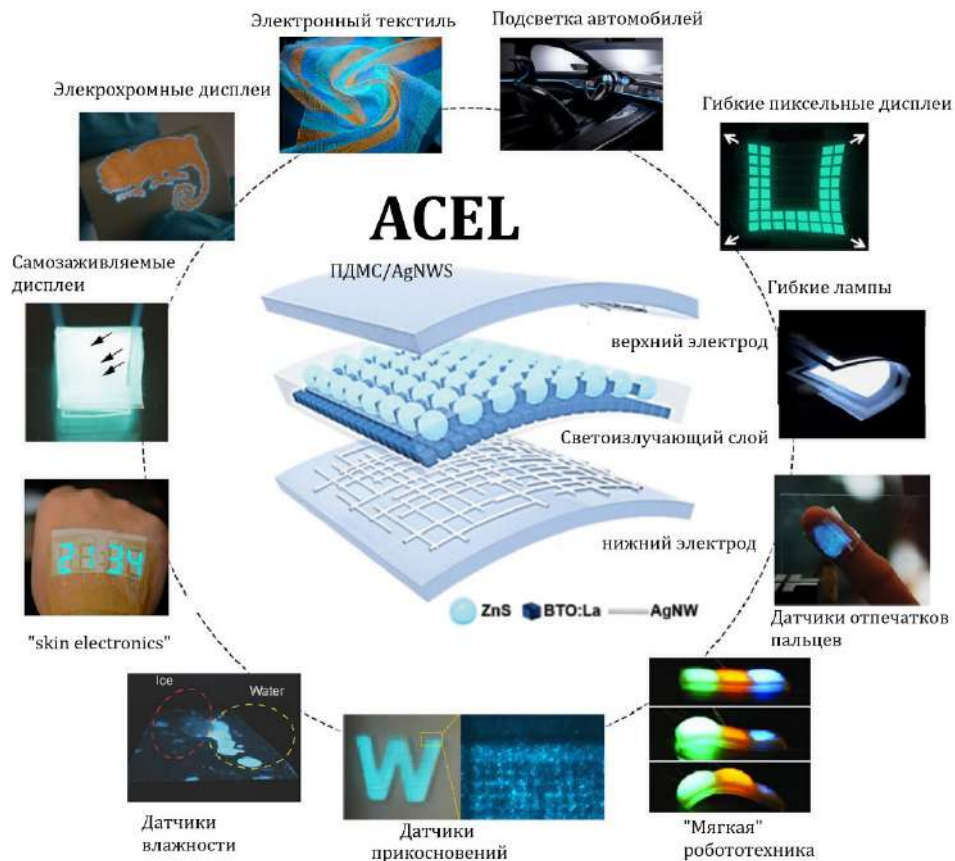


Рисунок 12 – Архитектура растяжимого ACEL [95] и области их применения [99]

Возбуждение люминесцентных центров в ACEL обычно описывается теорией ударной ионизации или ударного возбуждения [104]. В модели ударной ионизации сильное электрическое поле напряженностью более 10^6 В/см создает и ускоряет горячие электроны, которые сталкиваются с решеткой люминофора, что приводит к генерации электронно-дырочных пар. Электролюминесценция (ЭЛ) возникает в результате рекомбинации электронов и дырок (**Рисунок 13**). Ударное возбуждение связано с непосредственным столкновением горячих электронов с локализованными люминесцентными центрами. Электроны в основном состоянии возбуждаются на более высокие энергетические уровни и в последствии рекомбинируют, что приводит к ЭЛ.

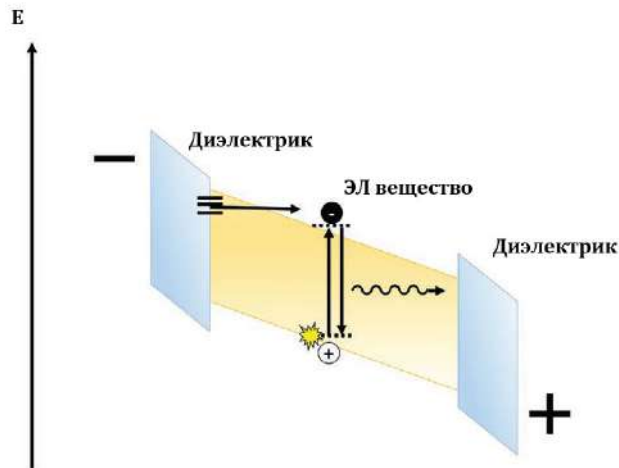


Рисунок 13 – Энергетическая диаграмма ACCEL [90]

Люминесцирующие силиконовые композиты на основе ПДМС и полупроводниковых люминофоров сульфида цинка ZnS в качестве наполнителя проявляют электролюминесцентные свойства при приложении высокого напряжения до 200 В при толщине слоя 60 мкм. На этом принципе были созданы гибкие и растяжимые ACCEL голубого цвета [28]. Легирование ZnS атомами меди (ZnS:Cu) и марганца (ZnS:Cu,Mn) позволило добиться ЭЛ в зеленом и оранжевом спектральных диапазонах, соответственно, а их комбинирование – промежуточных желтого и фиолетового цветов, что было показано на примере растяжимого ACCEL (**Рисунок 14**) [29,68]. При этом интенсивность электролюминесценции ZnS/ПДМС сохраняется на прежнем уровне даже после растяжения устройства вплоть до 100%.

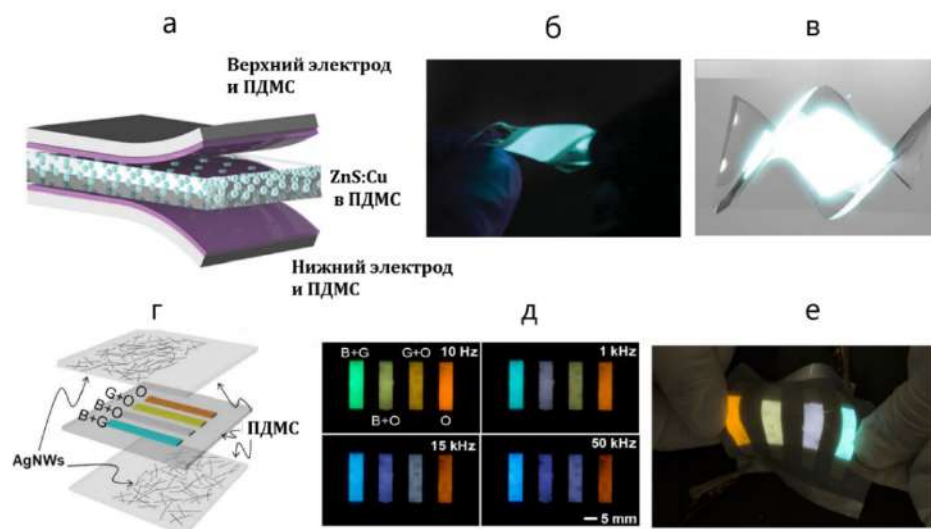


Рисунок 14 – Архитектура голубого ACCEL (**а**), оптическая фотография согнутого голубого ACCEL при приложенном напряжении (**б**) и 3D модель скрученного устройства (**в**) [28]. Архитектура разноцветного ACCEL (**г**), оптические фотографии разноцветного ACCEL при приложенном напряжении (**д**) и растяжении (**е**) [29]

Обладая простой архитектурой, ACEL устройства могут быть не только гибкими (способны изгибаться и выдерживать деформации вдоль оси z), но и растяжимыми, что соответствует сохранению электролюминесцентных свойств устройства при эластических деформациях по осям x и y . Для достижения растяжимости устройства используются дополнительные поддерживающие слои ПДМС, которые наносятся поверх верхнего и нижнего электродов. Растяжимые ACEL-дисплеи также могут быть пиксельными благодаря нанесению растяжимых электродов с контактной адресацией. В работе [103] был продемонстрирован растяжимый пиксельный ACEL-дисплей на основе растяжимых электродов с контактной адресацией AgNW:PEDOT:PSS и светоизлучающего слоя ZnS:Mn/ПДМС (**Рисунок 15**). Продемонстрированный дисплей сохранял свои ЭЛ свойства после изгибания, растяжения и скручивания. Яркость растяжимого ACEL-дисплея достигала значений ~ 80 кд/м² при частоте 10 кГц и сохранялась при растяжении устройства до 80%. Интенсивность ЭЛ оставалась на прежнем уровне после 200 циклов изгибания.

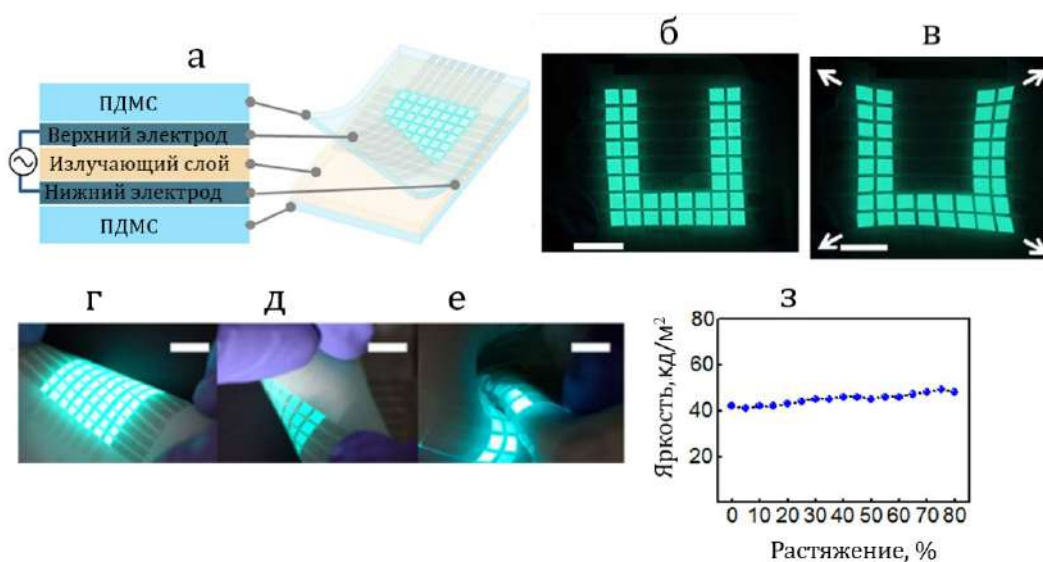


Рисунок 15 – Архитектура растяжимого ACEL (**а**), оптическое изображение пиксельного ACEL дисплея в исходном состоянии (**б**) и при растяжении (**в**), оптические изображения пиксельного ACEL дисплея при изгибании (**г-д**) и скручивании (**е**), зависимость яркости ACEL дисплея при растяжении [103]

На данный момент существуют высокопроизводительные ACEL устройства, обладающие механической прочностью и устойчивостью к деформациям (более 1000 циклов), характеризующиеся отсутствием электрического пробоя в процессе эксплуатации [103]. Дальнейшее развитие растяжимых ACEL предполагает создание устройств с возможностью самозалечивания, а также длительным сроком службы ($> 50\%$ исходной яркости в течение более 3000 ч), и обеспечивающих безопасные условия эксплуатации носимой электроники (напряжение питания < 36 В) при достаточной яркости (100–200 кд/м²).

Следует выделить также новый класс гибких и растяжимых неорганических светодиодов на основе массивов ННК АЗВ5 полупроводниковых соединений, инкапсулированных в полимерную матрицу ПДМС. Светоизлучающие диоды на основе массивов ННК АЗВ5 стабильны во времени и не требуют многослойной архитектуры по сравнению с перовскитными и органическими светодиодами. Благодаря механической устойчивости ННК к изгибанию, полностью гибкие светодиоды могут быть получены путем инкапсуляции массива ННК в полимерную матрицу с последующим отделением от жесткой ростовой подложки и нанесением гибких прозрачных электрических контактов. Процесс создания гибких светодиодов ННК/ПДМС заключается в переносе вертикального массива ННК в силиконовую матрицу (преимущественно Sylgard 184), при этом верхняя и нижняя части ННК открываются для последующего нанесения гибких прозрачных электродов, как правило из ОУНТ или AgNWs [34]. ННК содержат активную область, в которой происходит излучательная рекомбинация инжектируемых носителей заряда, а основания и вершины ННК служат эмиттерами р- и n-типа для инжекции носителей из внешней электрической цепи в активную область ННК. ННК могут иметь аксиальную геометрию, при этом активная область представляет собой диск из материала с более узкой запрещенной зоной (в сравнении с материалом эмиттеров), расположенный между р- и n-легированными сегментами, или геометрию «ядро-оболочка» (или радиальную геометрию), когда активная область является кольцевым цилиндром из материала с более узкой запрещенной зоной между проводящим ядром и материалом оболочки n-/р-типа. В последнем случае материал оболочки в верхней части ННК контактирует с электродом одного типа проводимости, а материал ядра в нижней части ННК подсоединен к электроду с противоположной полярностью. Мембранные светодиоды ННК/ПДМС требуют, по крайней мере, одного прозрачного электрода для вывода света, в то время как другой электрод может быть непрозрачным. Поэтому один из наиболее эффективных методов изготовления таких светодиодных устройств основан на использовании гибкого медного скотча, служащего механической поддержкой при отделении и одновременно электродом к верхним частям массива ННК [34,55]. После отделения мембраны от подложки обнажаются нижние части ННК, что обеспечивает возможность непосредственного нанесения лицевого контакта из прозрачного проводящего материала.

Материал полимерной инкапсулирующей матрицы для гибких светодиодов на основе ННК должен: *i)* обеспечивать полный перенос массива ННК с ростовой подложки, что определяет однородность светодиода; *ii)* быть механически прочным и устойчивым к деформациям при отделении мембраны от ростовой подложки; *iii)* быть оптически прозрачным для эффективного вывода света из мембраны с ННК.

Проблема возникает на этапе изготовления, поскольку наиболее распространенным методом создания мембран ННК/ПДМС является механическое отделение от ростовой подложки, что является нетривиальной задачей для матрицы ПДМС. Разреженные массивы длинных (более 15 мкм в длину) ННК могут быть легко отделены от эпитаксиальной подложки, поскольку в этом случае мембрана ПДМС обладает достаточной толщиной, чтобы выдерживать деформацию, возникающую в процессе отделения. Однако для плотных массивов коротких (длиной менее 5 мкм) ННК матрица ПДМС становится хрупкой, поэтому при механическом отделении неизбежны деформации силиконовой мембраны, проявляющиеся в виде разрывов и множественных отверстий микрометрового масштаба. Как правило, причиной этих разрывов и деформаций является высокая адгезия обычно используемого Sylgard 184 к эпитаксиальной подложке [38,56]. Тем не менее, для сапфировых ростовых подложек и разреженных массивов длинных ННК (например, состоящих из полупроводниковых материалов InGaN/GaN) данная адгезия пренебрежимо мала, так как при отделении напряжение эффективно релаксирует при толщине мембраны 15–20 мкм.

Созданные на сегодняшний момент гибкие светодиоды ННК/ПДМС обладают высокой стабильностью в синей спектральной области, поскольку полупроводники AlGaIn, и особенно нитриды, демонстрируют высокую стабильность даже при высоких плотностях тока. По сравнению с большинством коммерчески доступных OLED, светодиоды ННК/ПДМС также могут сохранять свои рабочие характеристики после множества циклов изгиба и растяжения (более 30 циклов) [10,57]. Впервые гибкие зеленые и синие светодиоды на основе массивов ННК InGaN в матрице Sylgard 184 [34, 58] были продемонстрированы в 2015 г. группой М. Чернышевой (Université Paris-Saclay, Париж, Франция). Позднее в 2016 г. в [32] сообщалось о создании белых светодиодов. Синий гибкий светодиод на основе массивов ННК нитридных соединений представлен на **Рисунке 16 а**. В данной структуре InGaN ННК имеют более низкое содержание индия (In) по сравнению с зеленым светодиодом, показанным на **Рисунке 16 б**. Белый светодиод, представленный на **Рисунке 16 в**, имеет желтые частицы фотолюминофора в мембране Sylgard 184, обеспечивающие преобразование света, испускаемого ННК, с понижением частоты.



Рисунок 16 – Оптические изображения гибких голубого (а), зеленого (б) и белого (в) светодиодов InGaN ННК/Sylgard 184 в работающем состоянии [31,32,105]

В работе 2021 г. был продемонстрирован гибкий и растяжимый светодиод на основе мембран InGaN/GaN ННК/Sylgard 184 с гибким контактом из ОУНТ [33]. В том же году в работе [34] сообщили о создании гибкого красного светодиода на основе массивов ННК GaP/GaPAs в матрице из Sylgard 184.

В работе 2020 г. был представлен гибкий диод с барьером Шоттки [35,45], в котором силиконовая композиция на основе ПДМС-*графт*-полистирола использовалась в качестве поддерживающей инкапсулирующей матрицы для массивов ННК n-GaP (**Рисунок 17**). Пониженное значение адгезии к Si позволило осуществить эффективный перенос массивов ННК n-GaP с высотой 8 мкм в мембрану с относительно большой площадью (3 кв. дюйма) [45]. Однако применение ПДМС-*графт*-полистирола в качестве поддерживающей матрицы для гибких светоизлучающих устройств на основе массивов ННК ограничено вследствие его непрозрачности.

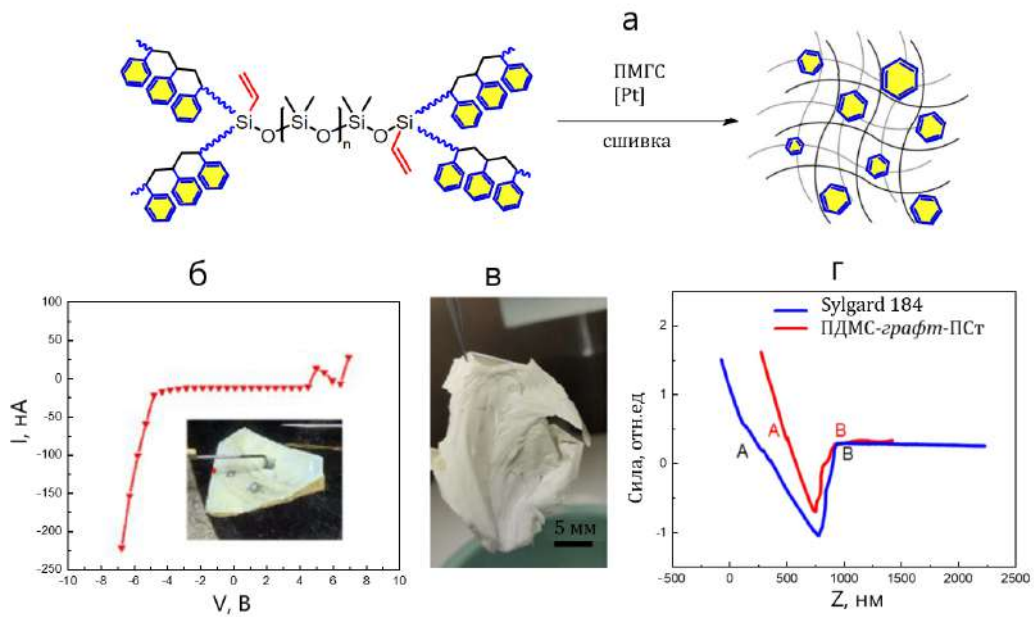


Рисунок 17 – Схема сшивки ПДМС-грат-полистирол (а), ВАХ (б) и оптическая фотография (в) отделенной мембраны ПДМС-грат-полистирол /ННК n-GaP, кривые подвода/отвода кремниевого АСМ зонда к слоям исследуемых полимеров (г) [35]

Таким образом, наиболее широкое распространение в оптоэлектронике получили силиконовые материалы и композиты на основе Sylgard 184. Благодаря своей прозрачности эти материалы используются в составе OLED, гибких электродах и пьезоэлементах, солнечных батареях и носимой на теле электронике. ПДМС также является основным материалом растяжимых ACEL устройств. Особое распространение Sylgard 184 получил в качестве гибкой поддерживающей матрицы для гибких неорганических светодиодов на основе массивов ННК АЗВ5. В то же время высокая адгезия Sylgard 184 к ростовой кремниевой подложке затрудняет создание эффективных оптоэлектронных устройств большой площади (более 3 кв. дюйма) и RGB-дисплеев. ПДМС-грат-полистирол, обладающий меньшей адгезией к ростовой кремниевой подложке, также был использован в гибком диоде с барьером Шоттки. Однако непрозрачность ПДМС-грат-полистирол затрудняет его применение в качестве матрицы для гибких светоизлучающих устройств на основе массивов ННК.

Заключение к литературному обзору

Оптическая прозрачность и однородность морфологии полисилоксанов и материалов на их основе способствует их широкому распространению в оптоэлектронике. Так, силиконовые материалы на основе коммерчески доступной силиконовой композиции Sylgard 184 (Dow Corning Corp., США) широко применяются в OLED устройствах в качестве матрицы для органических эмиттеров. Также Sylgard 184 применяется в гибких и растяжимых ACEL в

качестве материала электродов, диэлектрической матрицы светоизлучающего слоя и механической поддержки растяжимых устройств. Sylgard 184 получил распространение в области гибкой оптоэлектроники на основе массивов ННК АЗВ5 в качестве гибкой поддерживающей матрицы. На данный момент в литературе представлены гибкие светодиоды на основе Sylgard 184/ННК голубого, зеленого, красного и белого цветов [31–34,105]. Однако высокая адгезия Sylgard 184 к ростовой кремниевой подложке существенно затрудняет создание эффективных оптоэлектронных устройств большой площади (более 3 кв. дюйма) и RGB-дисплеев. В литературе сообщается о применении сополимеров ПДМС-*графт*-полистирол [35], обладающих почти в два раза меньшей адгезией к ростовой кремниевой подложке по сравнению с Sylgard 184, при создании гибкого диода с барьером Шоттки. Однако непрозрачность ПДМС-*графт*-полистирола затрудняет его применение для гибких светодиодов на основе массивов ННК. Таким образом, проблема получения прозрачных силиконовых материалов с низкой адгезией к ростовой кремниевой подложке остается актуальной. Развитие методик получения таких силиконовых материалов является ключевым моментом для масштабирования производства гибких неорганических светодиодов на основе ННК АЗВ5.

Дальнейшее развитие гибкой оптоэлектроники на основе массивов ННК АЗВ5 заключается в создании ярких и растяжимых RGB-дисплеев. Для этого, среди прочего, требуются эффективные люминесцентные силиконовые материалы. Люминесцентные силиконовые материалы с наполнителями в виде полупроводниковых квантовых точек [28,29,70,84] и графена [24] уже используются в качестве светоизлучающих слоев в электролюминесцентных дисплеях ACEL. Силиконовые матрицы, содержащие молекулы органических комплексов, применяются как светоизлучающие слои в OLED [12]. Однако при таком подходе существуют проблемы, связанные с вымыванием люминесцентных наполнителей из силиконового материала при взаимодействии с растворителями, а также неравномерностью их распределения. Альтернативой композитным силиконовым материалам выступают лантанид-содержащие сополисилоксаны [2,106], обладающие не только высокими квантовыми выходами фотолюминесценции и длительным временем затухания фотолюминесценции [80], но и свойствами самозалечивания. Представленные в литературе люминесцентные лантанид-содержащие сополисилоксаны обладают относительно низкой механической прочностью и требуют дополнительных стадий синтеза для получения материалов с разным цветом люминесценции. В связи с этим возникает потребность в получении координационно насыщенных лантанид-содержащих сополисилоксанов с более эффективными лигандами-сенситизаторами («эффект антенны»), которые позволят ввести большее количество Ln^{3+} , тем самым, способствуют как повышению квантового выхода ФЛ, так и образованию большего числа координационных сшивок и, как

следствие, улучшению механических свойств МПК. Особый научный и практический интерес представляет оптимизация методики получения самозалечивающихся слоев фотолюминофоров промежуточных желтого и оранжевого цветов из исходных красных и зеленых слоев лантанид-содержащих сополисилоксанов.

Таким образом, для создания гибких неорганических светодиодов на основе массивов ННК и RGB-дисплеев нового поколения необходимо разработать: *i)* прочные прозрачные и обладающие низкой адгезией к кремниевой подложке силиконовые материалы; *ii)* люминесцентные самозалечивающиеся силиконовые материалы с высоким квантовым выходом ($\geq 10\%$) на основе лантанид-содержащих МПК. На решение обозначенных проблем направлена данная диссертационная работа.

ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1 Стирол- и метилметакрилат-содержащие силиконовые резины

2.1.1 Получение С-ПМГС, ССР, М-ПМГС и МСР

Фенилэтил-функционализированные силиконовые резины были получены в две стадии (**Рисунок 18**). На первой стадии поли(метилгидросилоксан-*co*-метил(2-фенилэтил)силоксан-*co*-метил(1-фенилэтил)силоксаны) (С-ПМГС) были синтезированы по реакции каталитического гидросилилирования между полиметилгидросилоксаном (ПМГС) и стиролом, предварительно перегнанным и очищенным от ингибитора. В качестве катализатора реакции гидросилилирования использовался комплекс Карстедта (комплекс платины(0) с 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном). Мольные соотношения Si-H групп (от ПМГС) и винильных групп стирола (5:1) были выбраны таким образом, чтобы содержание фенилэтильных звеньев в С-ПМГС составляло 50 (С-ПМГС50) и 75 мол.% (С-ПМГС75), соответственно.

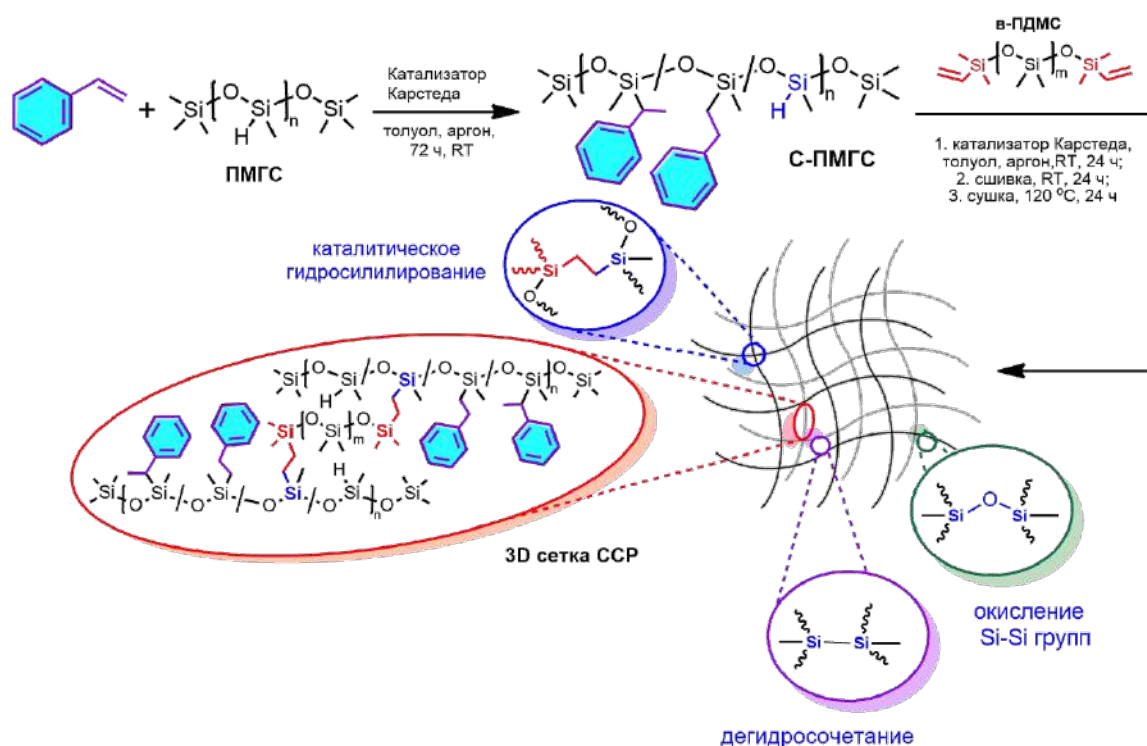


Рисунок 18 – Схемы получения С-ПМГС и сшитых материалов на их основе (ССР)

На первом этапе за полнотой протекания каталитического гидросилилирования следили с помощью анализа продуктов реакции методом жидкостной ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H . Анализ жидкостных ^1H ЯМР-спектров С-ПМГС50 показал, что гидросилилирование между ПМГС и стиролом протекает в равной степени против и по правилу Марковникова [107]:

обнаружено два новых сигнала при $\delta = 1.19\text{--}0.90$ м.д. ($\text{PhSiCH}_2\text{CH}_2\equiv$) и $2.01\text{--}2.44$ м.д. ($\text{PhSiCH}_2\text{CH}_2\equiv$), что соответствует $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ линкеру. Сигналы винильных групп стирола ($\delta = 5.19, 5.76$ и 6.71 м.д.) в ^1H ЯМР-спектре не наблюдались (что свидетельствует о полном превращении стирола). Самосшивка С-ПМГС50 с последующим отверждением происходила после удаления $2/3$ объема растворителя на вакуумном испарителе при пониженном давлении (0.267 бар) и температуре 60 °С. Сшитый С-ПМГС50 представляет собой хрупкую прозрачную силиконовую резину, которая крошится при деформации.

С целью повышения эластичности фенилэтил-функционализированной силиконовой резины (ССР) на следующей стадии была проведена реакция каталитического гидросилирования синтезированных С-ПМГС50 и С-ПМГС75 с α,ω -ди(диметилвинилсилокси)полидиметилсилоксаном (в-ПДМС) с использованием того же катализатора Карстедта в толуольном растворе, что привело к образованию геля. Отверждение ССР проводили сначала при комнатной температуре в течение 12 ч. Затем полученная пленка толщиной 500 мкм отделялась при помощи скальпеля, и полученную резину сушили при 120 °С в течение 12 ч в вакуумном сушильном шкафу. ССР представляла собой прозрачную, нелипкую, эластичную силиконовую резину. Содержание фенил-этильных групп в ССР составило 50 (ССР50) и 25 (ССР25) мольных %, соответственно.

С целью установления механизма сшивки ССР была исследована с помощью ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ТТ ЯМР-спектроскопии (**Рисунок 19**). На спектре ^{29}Si ТТ ЯМР наблюдался широкий сигнал при $\delta = -22$ м.д., что соответствует нескольким типам атомов кремния: фенилэтил-замещенному атому кремния ($-(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{SiO}-$), звену полидиметилсилоксана ($-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$) и образованным по реакции каталитического гидросилирования сшивкам ($\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}\equiv$) (**Рисунок 19**). Слабые сигналы в ^{29}Si ТТ ЯМР-спектре наблюдались при $\delta = -35$ м.д. (Si-H), а также наблюдались сигналы O -тризамещенных атомов кремния при $\delta = -57$ м.д. и -66 м.д., соответствующие сшивкам по механизму дегидросочетания с образованием Si-Si связей и последующим их автоокислением до Si-O-Si связей [108,109]. Спектр ^1H ТТ ЯМР оказался мало информативным из-за чрезвычайно широких пиков.

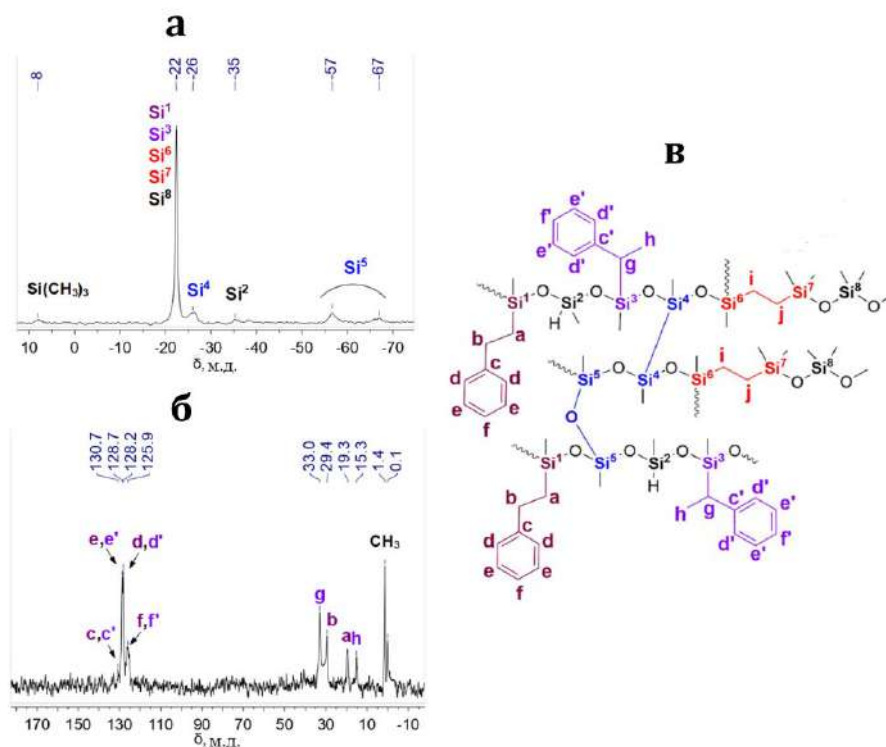


Рисунок 19 – ^{29}Si ТТ ЯМР (а), ^{13}C ТТ ЯМР (б) и структура полимерной 3D сетки (в) SSP25

Получение М-ПМГС и МСР

Для получения 2-метил-3-метокси-3-оксопропил-функционализированной силиконовой резины (МСР) на первой стадии был получен поли(метил(2-метил-3-метокси-3-оксопропил)силоксан-*co*-метилгидросилоксан) (М-ПМГС) по реакции каталитического гидросилирования между ПМГС и метилметакрилатом в толуольном растворе (Рисунок 20). Мольное соотношение Si–H и винильных групп метилметакрилата было выбрано таким образом, чтобы метилметакрилат прореагировал только с 50% Si–H групп ПМГС. В этом случае оставшиеся гидридные группы расходуются на реакцию с в-ПДМС, достигается мольное соотношение Si–H групп ПМГС к винильным группам в-ПДМС, равное 1:1.

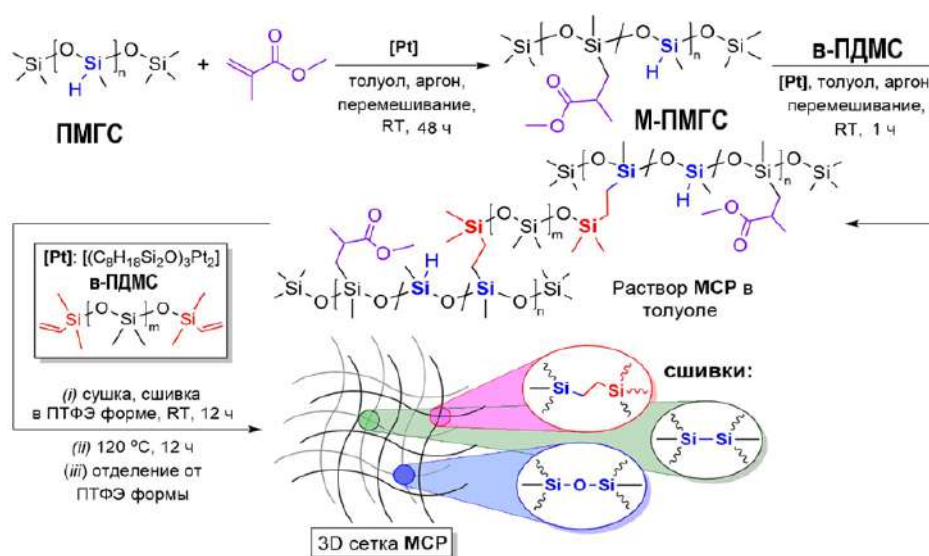


Рисунок 20 – Схема получения МСР

На первой стадии за полнотой протекания реакции гидросилирования следили с помощью жидкостной ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии (**Рисунок 21**). Анализ спектров ЯМР ^1H М-ПМГС показал, что гидросилирование между ПМГС и метилметакрилатом протекает преимущественно против правила Марковникова ($> 99\%$): обнаружено три новых сигнала при $\delta = 0.78$ ($((\text{COOCH}_3)(\text{CH}_3)\text{CHC}\underline{\text{H}}\text{H}'\text{Si}\equiv)$), 1.09 м.д. ($((\text{COOCH}_3)(\text{CH}_3)\text{CHC}\underline{\text{H}}\text{H}'\text{Si}\equiv)$) и 2.65 м.д. ($((\text{COOCH}_3)(\text{CH}_3)\text{C}\underline{\text{H}}\text{C}\text{H}\text{H}'\text{Si}\equiv)$), что соответствует $-\text{CH}_2\text{CH}-$ линкеру. Сигналы винильной группы метилметакрилата ($\delta = 5.55$ и 6.10 м.д.) в ЯМР ^1H не наблюдались, что свидетельствует о полном превращении метилметакрилата. Согласно данным ЯМР ^1H , мольная доля 2-метил-3-метокси-3-оксопропилсодержащих звеньев в М-ПМГС рассчитывалась исходя из соотношений интегральных интенсивностей сигналов $\delta = 4.75$ м.д. (оставшихся $\text{Si}-\underline{\text{H}}$ групп) и 2.65 м.д. (линкера $((\text{COOCH}_3)(\text{CH}_3)\text{C}\underline{\text{H}}\text{C}\text{H}\text{H}'\text{Si}\equiv)$) и составила примерно 44 мол. %.

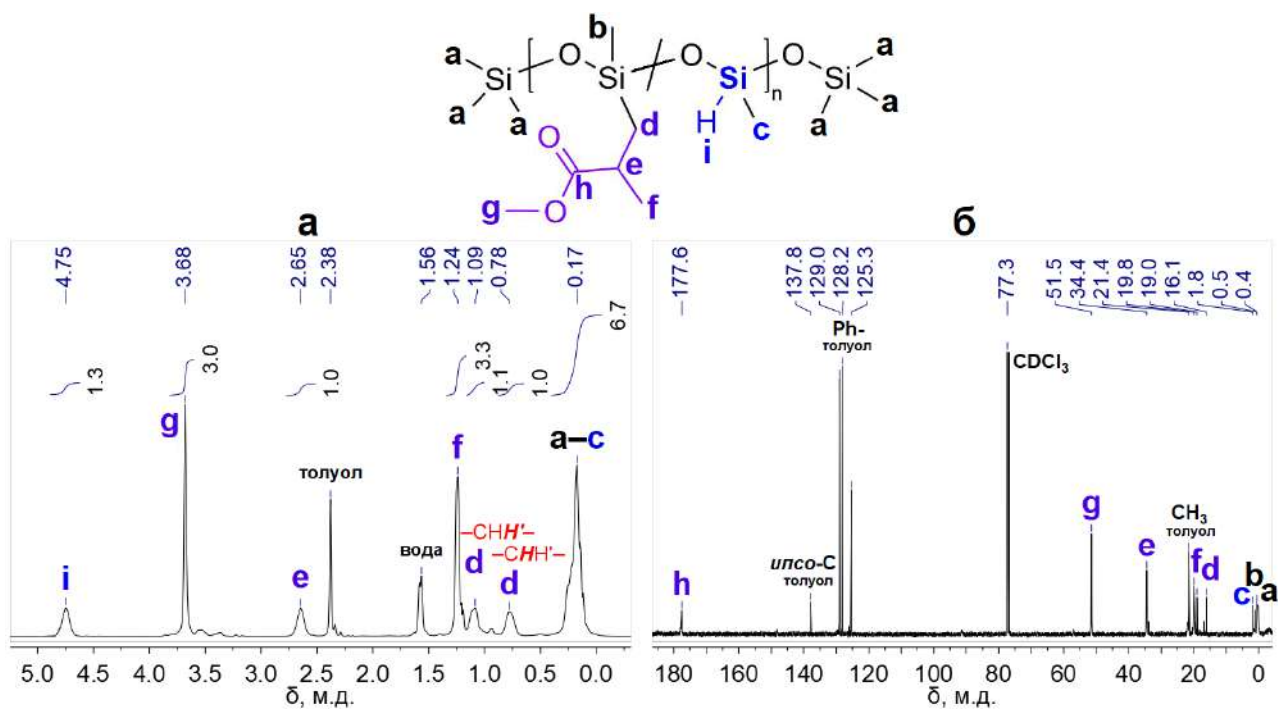


Рисунок 21 – Спектры ^1H ЯМР (а) и ^{13}C ЯМР (б) М–ПМГС

С целью получения МСР на следующей стадии была проведена реакция каталитического гидросилирования ранее синтезированного М–ПМГС и в–ПДМС с использованием того же катализатора Карстедта в толуольном растворе при 80 °С, что привело к образованию геля. Затем полученный гель был залит на тефлоновую подложку. Отверждение МСР проводили сначала при комнатной температуре 21 °С в течение 12 ч. Затем форма отделялась при помощи скальпеля и отвержденную резину сушили при 120 °С в течение 12 ч в вакуумном сушильном шкафу. Полученные МСР представляли собой полупрозрачную, нелипкую, эластичную силиконовую резину.

По аналогии с ССР [44], сшивка протекает по реакции каталитического гидросилирования между образованным *in situ* М–ПМГС и введенным в реакционную смесь в–ПДМС (Рисунок 20), а также реакции каталитического дегидросочетания при взаимодействии непрореагировавших Si–H групп с образованием Si–Si связей с последующим их окислением на воздухе до Si–O–Si [108,109].

Таким образом, ССР с мольным содержанием фенолэтильных звеньев 25% и 50% (ССР25 и ССР50, соответственно) и МСР с мольным содержанием 2-метил-3-метокси-3-оксипропильных звеньев 25% (МСР25) были получены в две стадии по реакции каталитического гидросилирования между ПМГС и стиролом/метилметакрилатом с последующим добавлением высокомолекулярного в–ПДМС, с использованием катализатора Карстедта. Использование одного и того же катализатора на стадиях модификации и сшивки позволяет избежать выделения и очистки полимера и сразу проводить отверждение силиконовой резины. В случае МСР

присоединение метилметакрилата протекает против правила Марковникова, поскольку для реакции гидросилирования характерно присоединение силильного радикала к атому углерода несимметричной двойной связи $C=C$, связанному с большим количеством атомов водорода. Однако в случае ССР присоединение стирола протекает в равной степени согласно и против правила Марковникова [107]. Сшивка ССР и МСР идет по реакции каталитического гидросилирования, при этом параллельно протекает реакция каталитического дегидросочетания $Si-Si$.

2.1.2 Оптические и адгезионные свойства ССР и МСР

Для использования в гибких неорганических светодиодах с архитектурой ННК АЗВ5/ПДМС (считая силиконовая резина) силиконовые материалы должны удовлетворять ряду характеристик. Для эффективного вывода света силиконовая поддерживающая матрица, в которую инкапсулирован массив ННК, должна быть оптически прозрачной в видимом спектральном диапазоне, в котором наблюдается люминесценция используемых светоизлучающих ННК. Уменьшение адгезии резин к Si необходимо для облегчения отделения мембраны с ННК от ростовой подложки. В связи с этим было проведено исследование оптических и адгезионных свойств полученных ССР и МСР.

Ранее в литературе был предложен метод снижения адгезии ПДМС к ростовой кремниевой подложке путем прививки боковых цепей полистирола. Силиконовые композиции на основе полидиметилсилоксан-*графт*-полистирола (ПДМС-*графт*-ПСт) обладают адгезией почти в два раза меньшей, чем Sylgard 184 [35]. Однако данные материалы являются непрозрачными в следствие образования сферических надмолекулярных структур боковых цепей полистирола [35,40,44].

Получение ССР и МСР по реакции каталитического гидросилирования подразумевает замещение боковых заместителей в основной цепи полисилоксана, что способствует сохранению однородности морфологии силиконового материала. Анализ морфологии поверхности ССР и МСР методом СЭМ показал отсутствие в ССР25 и МСР25 надмолекулярных образований в виде сфер, характерных для ПДМС-*графт*-ПСт (**Рисунок 22 а, б**). Однородность морфологии способствует сохранению оптической прозрачности полученных силиконовых материалов. Прозрачность была исследована методом УФ-видимой спектроскопии – ССР25 и МСР25 не поглощают в видимой и ближней ИК областях (**Рисунок 22 г**).

Адгезия к ростовой кремниевой подложке была изучена методом анализа кривых подвода/отвода Si зонда АСМ к исследуемым силиконовым резинам. Значение силы адгезии

пропорционально ширине «клюва» (расстояние между точками А и Б на кривых – **Рисунок 22 в**) кривой подвода/отвода АСМ, соответствующего изгибанию кремниевого кантилевера при взаимодействии с пленкой силиконового материала (160 и 200 нм для ССР25 и МСР25, соответственно). Значения адгезии силиконовых резин определялись относительно значения адгезии к Sylgard 184 (значение соответствующей ширины «клюва» на кривой подвода/отвода АСМ составляло 300 нм).

Для МСР25 и ССР25 значения адгезии относительно Sylgard 184 составило 0.67 и 0.53, соответственно [110] (значение адгезии для Sylgard 184 принимается равным 1).

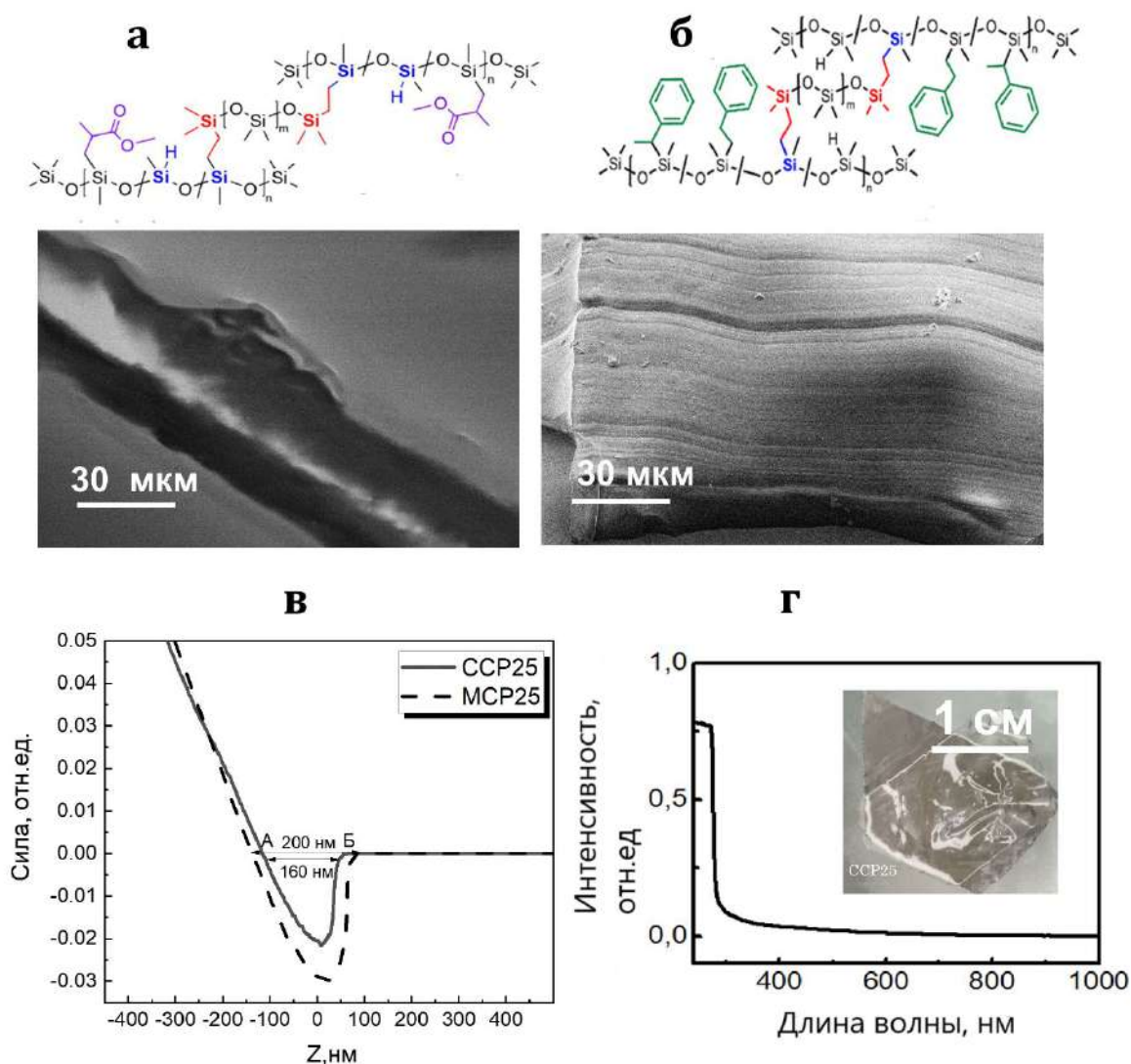


Рисунок 22 – Структурные формулы и СЭМ изображения поверхности МСР25 (**а**) и ССР25 (**б**), кривые подвода/отвода АСМ (**в**), спектр поглощения пленки ССР25 (вставка на рисунке показывает оптическое изображение отделенной мембраны ССР25) (**г**)

Таким образом, введение объемных гидрофобных фенилэтильных и 2-метил-3-метокси-3-оксопропильных звеньев в основную цепь ПМГС методом каталитического гидросилилирования

способствует снижению адгезии сшитой силиконовой резины к поверхности ростовой кремниевой подложки, которая предположительно обусловлена взаимодействием Si–H и Si–ОН групп с поверхностью кристаллического кремния за счет сил Ван-дер-Ваальса [111]. Использование предложенного метода синтеза также позволяет избежать образования сферических надмолекулярных образований (микрофазного разделения), которые наблюдаются в случае привитых сополимеров [35,40]. Как следствие, сохраняется прозрачность получаемой силиконовой резины.

2.1.3 Инкапсулирующие свойства ССР и МСР

Известно, что полисилоксаны и силиконовые композиции на их основе, обладают хорошими пленкообразующими свойствами [18]. Эффективность инкапсуляции и контроль толщины мембраны можно осуществлять визуально в процессе нанесения, а также методами СЭМ. В случае если силиконовый материал полностью покрывает по высоте массив ННК, он может быть контролируемо удален путем травления в кислородной плазме.

ССР25 и МСР25 были апробированы в качестве гибкой поддерживающей матрицы для массивов ННК фосфида галлия (GaP). Нанесение силиконовых плёнок происходило методом гравитационной накрутки (G-Coating) [35]. Метод заключается в использовании центрифуги с подвешенными стаканами (swinging bucket centrifuge), в которой центробежная сила G (в отличие от стандартного метода центрифугирования (spin-coating)) направлена перпендикулярно плоскости образца, что позволяет эффективно инкапсулировать массивы ННК, вдавливая полимерную матрицу в пространство между ННК (**Рисунок 23**).

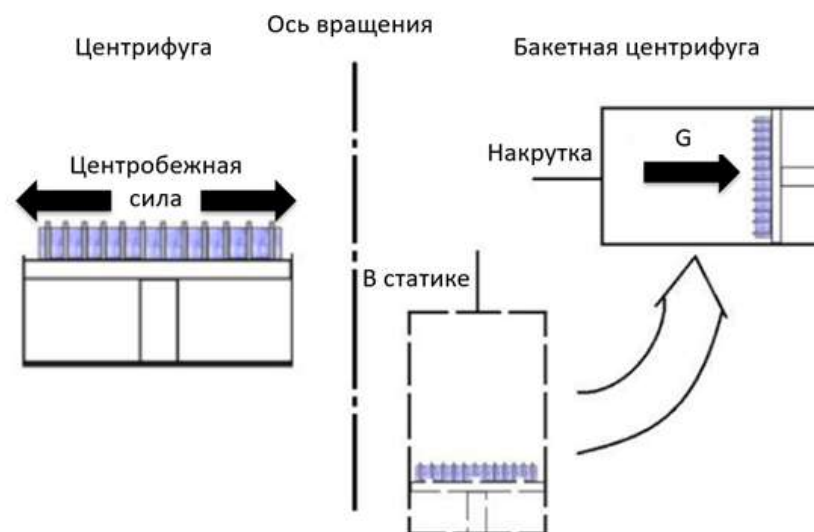


Рисунок 23 – Схема инкапсуляции массива ННК в ССР методом центрифугирования и гравитационной накрутки [35]

Описанный метод позволяет эффективно инкапсулировать массивы ННК в силиконовую матрицу. При этом сохраняется вертикальная ориентация ННК, а толщина полимерной мембраны соответствует длине ННК (**Рисунок 24**). В соответствии с анализом полученных СЭМ изображений ССР25 и МСР25 полностью покрывают массивы ННК GaP, оставляя непокрытыми только вершины наноструктур, к которым далее формируются электрические контакты (**Рисунок 24**). Следует обратить внимание, что толщина инкапсулирующего слоя соответствует средней высоте ННК и составляет порядка 4 мкм. Данной толщины достаточно для дальнейшего эффективного отделения мембраны от ростовой подложки без механического повреждения самой мембраны.

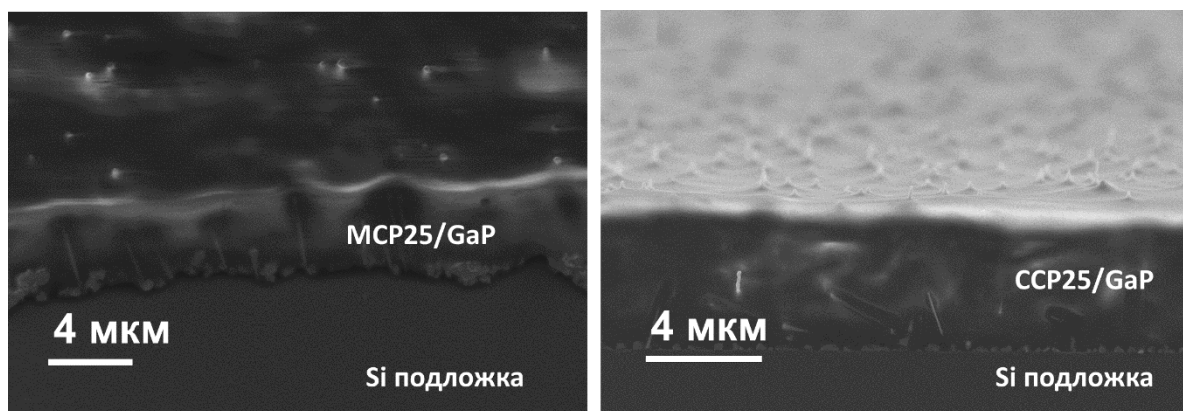


Рисунок 24 – СЭМ изображения поперечного сечения мембран МСР25 и ССР25 с инкапсулированными массивами ННК GaP на Si подложке

Таким образом, было показано, что МСР25 и ССР25 обладают высокой инкапсулирующей способностью и могут быть в дальнейшем применены в качестве поддерживающих матриц для оптоэлектронных устройств на основе массивов ННК АЗВ5.

2.1.4 Оценка степени сшивки ССР и МСР

Было выявлено, что ССР и МСР набухают в органических растворителях (бензол, толуол, дихлорметан), но не растворяются в них. Это позволяет определить параметры сшивки ССР и МСР методом набухания в растворителе, в качестве которого был выбран толуол. Набухание проводилось при 110 °С в экстракторе Сокслета в течение 2 ч. При этом плотность (ρ) ССР и МСР была предварительно оценена методом пикнометрии (**Таблица 2**).

В качестве образца сравнения для исследований параметров набухания была выбрана силиконовая композиция Sylgard 184, которая была предварительно отверждена по реакции каталитического гидросилилирования при 80 °С в течение 12 ч. Также в качестве образца

сравнения была исследована непрозрачная силиконовая композиция на основе ПДМС-*графт*-ПСт², ранее применявшаяся для инкапсуляции массивов ННК [35].

Для исследуемых силиконовых резин наблюдается закономерная прямая зависимость между значениями степени набухания (s) и доли золь-фракции (w_{sol}), а также обратная зависимость между значениями w_{sol} и объёмной доли гель-фракции (v), v и средней молекулярной массы сегмента между сшивками (M_c) (Таблица 2). Степень сшивки (ρ_{cross}) и M_c были рассчитаны для каждого образца в соответствии с уравнениями Флори-Ренера (см. главу 3.2.4, уравнения 7, 8) [112].

ССР25 обладает наибольшими значениями v и ρ_{cross} как в ряду ССР25–МСР25–ССР50, так и по сравнению с Sylgard 184 и ПДМС-*графт*-ПСт. Значения M_c увеличиваются в ряду: ССР25–МСР25–ССР50. ССР25 обладает схожими значениями массы сегмента между сшивками M_c и содержанием гель-фракции v с Sylgard 184.

Таблица 2 – Параметры набухания ССР и МСР

Образец	ρ , г·см ⁻³	s , %	w_{sol} , %	v	ρ_{cross} , ммоль·см ⁻³	M_c
Sylgard 184	1.00	190±21	4.1±0.4	0.48±0.01	11.6	865
ПДМС- <i>графт</i> -ПСт (40% стирола)	1.16	212±22	5.5±0.4	0.37±0.02	5.0	2316
ССР25	1.21	166±20	3.0±0.7	0.50±0.01	13.3	910
МСР25	1.05	281±13	10.0±0.6	0.30±0.01	3.2	3716
ССР50	1.11	340±12	16.5±1.5	0.16±0.02	0.5	22298

Относительно высокая степень сшивки объясняется большим содержанием Si–H групп в исходных С–ПМГС50 по сравнению с С–ПМГС75, с помощью которых были синтезированы ССР25 и ССР50, соответственно. При этом МСР25 уступает ССР25 по своему значению ρ_{cross} , что может быть связано со стерическим фактором (влиянием различного объема/размера заместителей). Таким образом, из серии синтезированных силиконовых резин ССР25 обладает значениями ρ_{cross} и M_c наиболее близкими к Sylgard 184 и может быть использован в качестве его аналога.

²Измерения параметров набухания ПДМС-*графт*-ПСт проводилось в рамках представленной диссертационной работы.

2.1.5 Механические характеристики ССР и МСР

Поскольку основным способом отделения мембран ННК/ПДМС является срезание лезвием, силиконовая матрица должна иметь не только низкую адгезию к ростовой кремниевой подложке, но и относительно высокую механическую прочность. В связи с этим было проведено исследование механических характеристик полученных ССР и МСР. Исследуемые силиконовые резины характеризуются диапазоном значений относительного удлинения при разрыве (ε) от 45 до 130%. Другими важными характеристиками являются предел прочности при растяжении (σ) и модуль Юнга (E). Согласно **Таблице 3** и **Рисунку 25** значения ε возрастают в ряду ССР25–МСР25–ССР50, а значения σ и E в данном ряду уменьшаются. Данные результаты полностью согласуются с вышеописанными свойствами набухания образцов и рассчитанными степенями сшивок. ССР50 обладают меньшей степенью сшивки по сравнению с ССР25 ($\rho_{\text{cross}} = 3.2$ ммоль·см⁻³ и $\rho_{\text{cross}} = 13.3$ ммоль·см⁻³, соответственно), что способствует уменьшению значений σ и E и повышению параметра ε .

В соответствии с диаграммой растяжения, представленной на **Рисунке 25** и данными **Таблицы 3**, ССР50 характеризуется относительно высоким относительным удлинением при разрыве ($\varepsilon = 130\%$) и менее высоким пределом прочности при растяжении ($\sigma = 0.2$ МПа) по сравнению с коммерчески доступным Sylgard 184 ($\varepsilon = 92\%$, $\sigma = 2.4$ МПа) и ранее описанным [35] ПДМС-графт-ПСт ($\varepsilon = 90\%$, $\sigma = 1.9$ МПа)³.

³ Измерения механических характеристик ПДМС-графт-ПСт проводились в рамках представленной диссертационной работы.

Таблица 3 – Механические свойства ССР и МСР

Образец	Параметры растяжения		
	E , ^{a)} МПа	σ , МПа	ε , %
Sylgard 184	1.1±0.3	2.4±0.6	92±8
ПДМС- <i>графт</i> -ПСт (40% стирола)	1.9±0.3	1.9±0.6	90±29
ССР25	3.4±0.7	1.5±0.4	45±5
МСР25	0.6±0.1	0.6±0.1	90±19
ССР50	0.2±0.7	0.2±0.1	130±20

^{a)} Модуль Юнга был определён в области 1–5% растяжения (40 мм·мин⁻¹).

ССР25 немного уступает по своим прочностным характеристикам ($\sigma = 1.5$ МПа) Sylgard 184 и ПДМС-*графт*-ПСт ($\sigma = 2.4$ МПа и 1.9 МПа, соответственно), однако, обладает большим модулем Юнга ($E = 3.4$ МПа в сравнении с 1.1 МПа и 1.9 МПа, соответственно). Высокие значения модуля Юнга является важным фактором при отрыве тонких пленок от ростовой кремниевой подложки, так как обеспечивают устойчивость мембраны ССР25/ННК к деформациям и разрывам [35]. В совокупности со сниженной адгезией к Si и оптической прозрачностью, механические свойства ССР25 позволяют выделить его среди исследованных в работе силиконовых резин как наиболее перспективного в качестве материала гибкой поддерживающей матрицы для массивов ННК.

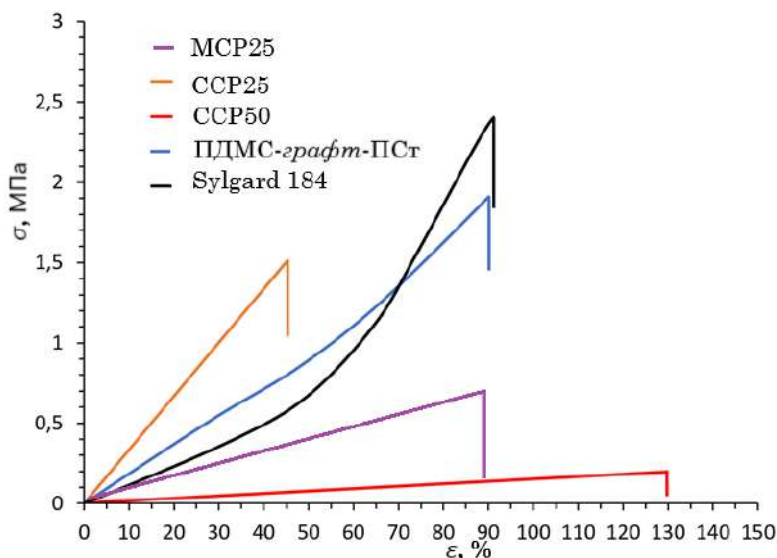


Рисунок 25 – Механические свойства силиконовых резин при растяжении: кривые напряжение–деформация со скоростью деформации $40 \text{ мм}\cdot\text{мин}^{-1}$. Форма образцов по стандарту ISO 37 тип 3

Таким образом, использование ССР25 для инкапсуляции массивов ННК позволяет создавать относительно прочные и гибкие мембраны, которые, благодаря своей пониженной адгезии к Si и высоким значениям модуля Юнга, могут быть легко отделены от Si подложки, при этом обеспечивают полный перенос ННК в мембрану.

2.1.6 Термические характеристики ССР и МСР

С помощью ТГ было установлено, что температура начала разложения ($T_{1\%}$ – температура, при которой образец теряет 1% массы) для ССР и МСР на воздухе и в аргоне равна $210 \text{ }^\circ\text{C}$ и $220 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно, что является характерными значениями для сшитых силиконовых материалов на основе ПДМС [2,6]. Потеря 10% ($T_{10\%}$) массы для МСР25, ССР50 и ССР25 в экспериментах на воздухе происходит при $377 \text{ }^\circ\text{C}$, $394 \text{ }^\circ\text{C}$ и $400 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно, а в атмосфере аргона при $330 \text{ }^\circ\text{C}$, $390 \text{ }^\circ\text{C}$ и $395 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. Из кривых ТГ видно, что ССР25 и ССР50 имеют большую $T_{10\%}$ по сравнению с МСР25 что может быть связано с влиянием фенилэтильных заместителей, которые способствуют увеличению термостойкости ПДМС [18].

В случае термоокислительной деструкции/деполимеризации при $750 \text{ }^\circ\text{C}$ остаётся примерно на 8–30% больше массы, чем при термическом воздействии в инертной атмосфере. Остаточные массы при $750 \text{ }^\circ\text{C}$ для МСР25, ССР50 и ССР25 после ТГ на воздухе составили 46, 50 и 61%, а в инертной атмосфере аргона 13, 35 и 53%, соответственно (**Рисунок 26**).

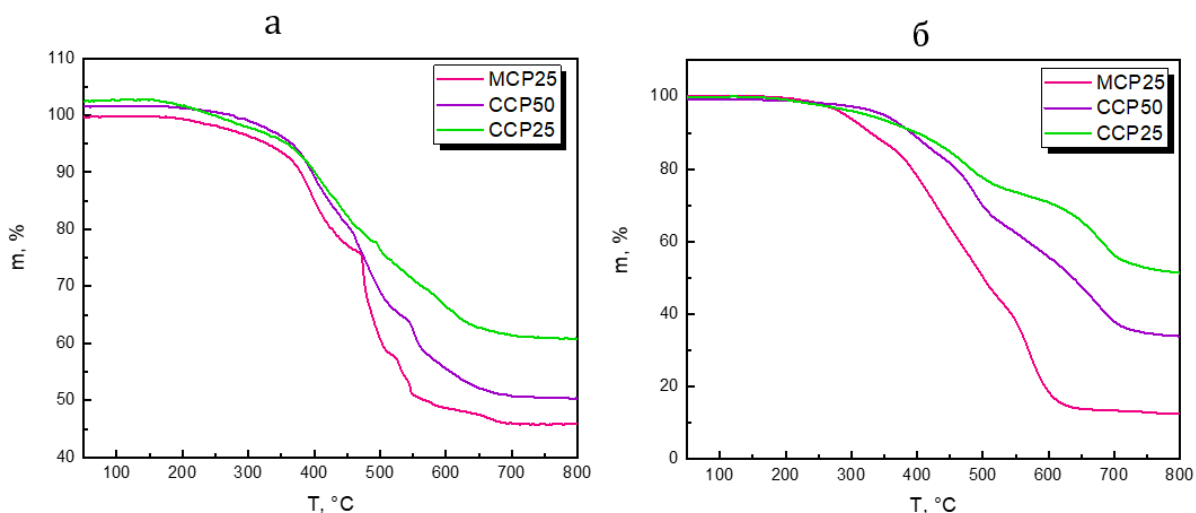


Рисунок 26 – Кривые ТГ ССР25, ССР50, МСР25 на воздухе и в инертной атмосфере аргона

Механизм термического разложения подробно описан в литературе и включает в себя радикальную деполимеризацию полисилоксановых цепей и реакцию радикального дегидросочетания [6,113–115]. При экспериментах на воздухе остаточная масса больше, чем в атмосфере аргона вследствие двух факторов. Во-первых, кислород способствует образованию новых сшивок по механизму дегидросочетания и окислительного дегидросочетания, что приводит к меньшей потере массы. Во-вторых, при разложении на воздухе основным компонентом остаточной массы является SiO_2 , а в атмосфере аргона – Si или SiC [6].

На основании полученных данных можно заключить, что ССР25 является наиболее термически устойчивым в ряду ССР25–ССР50–МСР25. Это по всей видимости связано не только с наличием в структуре ССР25 фенилэльных заместителей, но и большего числа незамещенных Si-H групп, которые в процессе термоокислительной деструкции способствуют образованию новых сшивок.

2.1.7 Применение ССР25 в качестве инкапсулирующей поддерживающей матрицы

ННК GaP обладают прекрасными электрическими свойствами транспорта зарядов и могут быть легированы до n- и p- типов проводимости. В то же время этот полупроводниковый материал ввиду своей непрямозонной природы полностью прозрачен в видимом и ближнем ИК–диапазонах [116]. Мембраны на основе ННК GaP, частично инкапсулированных в полимерную матрицу, могут обеспечить как хорошую механическую поддержку всей структуры светодиода, так и эффективный электрический контакт со слоем светоизлучающего материала. Metall-галогенидный перовскит CsPbBr_3 является широко распространенным и эффективным в

перовскитной оптоэлектронике светоизлучающим материалом, обладающим шириной запрещенной зоны $E_g=2.31$ эВ и выраженной фотолюминесценцией в зеленой спектральной области.

В отличие от перовскитных светодиодов со стандартной архитектурой использование мембран CCP25/n-GaP ННК в качестве распределенного электрода позволяет увеличить толщину слоя перовскита (стандартная толщина перовскитного слоя 400–500 нм). Это потенциально приводит к увеличению объема светоизлучающего материала и, следовательно, интенсивности светового излучения без увеличения рекомбинационных потерь.

Для формирования внешних электрических контактов площадки из слоев ОУНТ с прозрачностью 90% (на длине волны 550 нм) [117] были нанесены на нижнюю часть мембраны CCP25/n-GaP ННК (контакт к массиву ННК) и непосредственно на лицевую сторону слоя перовскита. Схема создания светодиода и поперечное СЭМ-изображение светодиодной структуры представлены на **Рисунке 27**.

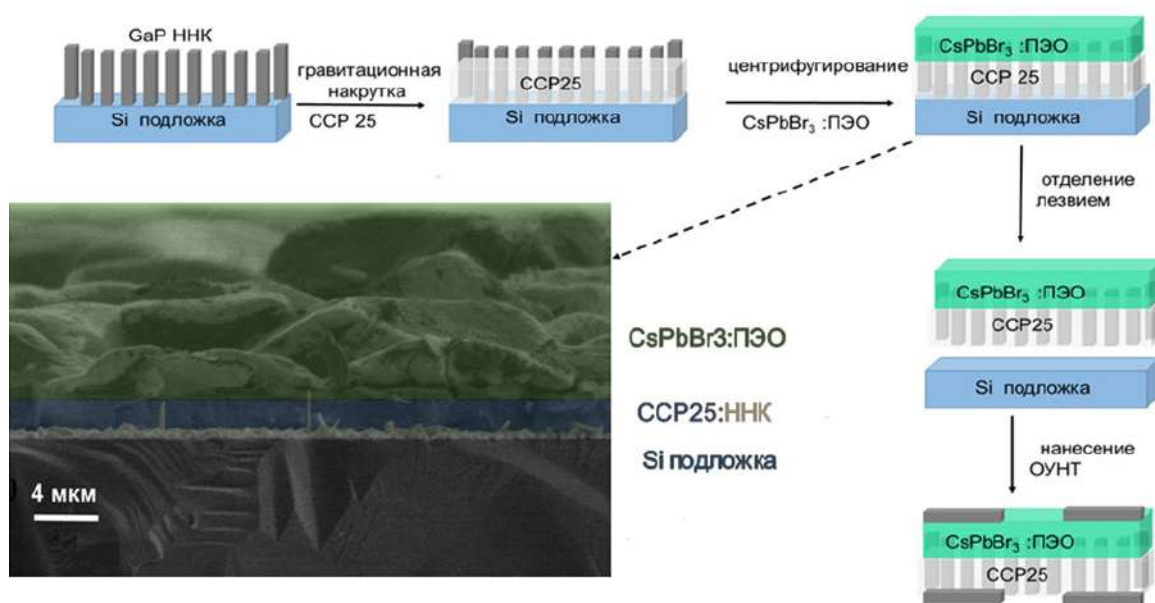


Рисунок 27 – Схема создания гибкого светодиода на основе CCP25/n-GaP ННК/ CsPbBr_3 /ОУНТ и поперечное СЭМ изображение структуры на Si подложке до отделения

Для изучения электрических свойств изготовленных гибких образцов светодиодов были измерены ВАХ после изгиба и релаксации. Согласно результатам измерений, ВАХ имеет типичный диодный характер (**Рисунок 28 б**). Это указывает на отсутствие электрических шунтов и других дефектов мембраны, приводящих к утечкам тока. Рабочее напряжение светодиода составляет 5 В, что является типичным значением для светодиода на основе перовскита CsPbBr_3 :ПЭО [118,119] и подтверждает отсутствие высоких потенциальных барьеров для

основных носителей заряда на границах раздела ННК/ОУНТ, ННК/перовскит и перовскит/ОУНТ.

Оптическое изображение гибридного светодиода, работающего при приложенном внешнем электрическом напряжении 5 В, и соответствующий спектр ЭЛ приведены на **Рисунок 28 а**. Наблюдаемое спектральное положение пика ЭЛ около 538 нм соответствует оптическому переходу в CsPbBr₃ [119], что подтверждает эффективную инжекцию дырок и электронов в слой перовскита через верхние площадки ОУНТ и n-GaP ННК, соответственно.

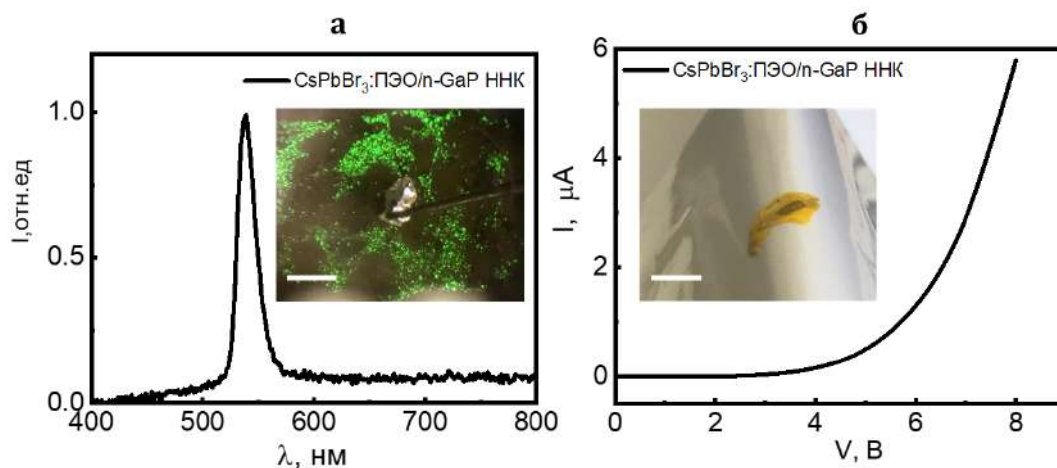


Рисунок 28 – Спектр ЭЛ и оптическое изображение гибридного светодиода, работающего при приложенном внешнем электрическом напряжении 5 В (масштабная метка 2 мм) **(а)**. ВАХ и оптическое изображение гибридного гибкого светодиода (масштабная метка 10 мм) **(б)**

Следует отметить, что PLED продолжает работать при значениях приложенного напряжения менее 8 В после 30 циклов изгибов/релаксации (изгибание проводилось вручную) (**Рисунок 29**). При этом деформация мембраны при изгибе, определяемая как отношение толщины мембраны к радиусу кривизны, составляет примерно 2%. Нестабильность контактов между слоями ОУНТ и слоем перовскита или основаниями ННК при изгибе мембраны приводит к небольшому увеличению напряжения открытия диодной структуры, уменьшению тока и, как следствие, к незначительному ухудшению характеристик PLED.

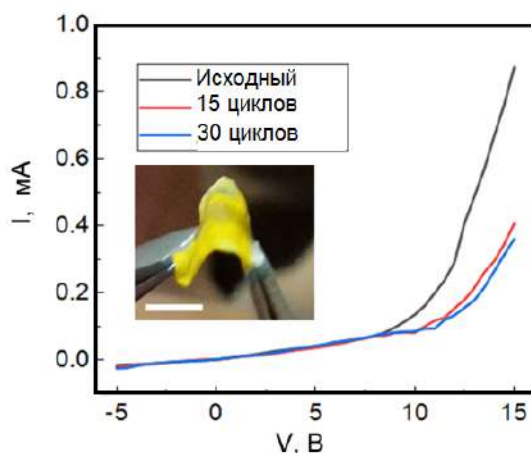


Рисунок 29 – ВАХ PLED в исходном состоянии и после 15 и 30 циклов изгиба. На вставке показано оптическое изображение изогнутой мембраны PLED. Масштабная метка 1 см. Деформация мембраны при изгибе 2%

Таким образом, были получены прозрачные силиконовые резины MCP25, CCP25 и CCP50. Замещение 50% гидридных групп ПМГС на 2-метил-3-метокси-3-оксопропильные и фенилэтильные функциональные группы (MCP25 и CCP25) способствует уменьшению адгезии к ростовой подложке примерно в 2 раза относительно Sylgard 184. Сшивка с в-ПДМС позволяет придать материалу более высокую механическую прочность вплоть до $\sigma = 1.5$ МПа (CCP25) и эластичность до $\varepsilon = 90\%$ (MCP25). CCP25 обладает высоким значением модуля Юнга $E = 3.4$ МПа по сравнению с MCP25 и Sylgard 184, что позволяет без повреждения отделять от ростовой кремниевой подложки тонкие мембраны CCP25 с инкапсулированными массива ННК. Так, мембраны CCP25/ННК могут быть применены в гибких светодиодах с новой архитектурой в качестве гибкого распределенного электрода к слою светоизлучающего перовскита и электрическими контактами из ОУНТ. Впервые был представлен гибкий стабильный на воздухе PLED с архитектурой CCP25/n-GaP ННК/CsPbBr₃/ОУНТ, демонстрирующий электролюминесценцию в зеленой области спектра (538 нм) при рабочем напряжении 5 В. PLED способен сохранять свои рабочие характеристики после 30 циклов изгибания/релаксации.

Результаты представленного исследования были опубликованы:

- Miroshnichenko A.S, Deriabin K.V., Baeva M., Kochetkov F.M., Neplokh V., Fedorov V.V., Mozharov A.M., Koval' O., Krasnikov D.V., Sharov V.A., Filatov N.A., Gets D.S., Nasibulin A.G., Makarov S.V., Mukhin I.S., Kukushkin V.Y., Islamova R.M. Flexible perovskite CsPbBr₃ light emitting devices integrated with GaP nanowire arrays in highly transparent and durable functionalized silicones // ACS Journal of Physical Chemistry Letters — 2021. – № 12 (39). – С. 9672–9676. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.1c02611.

- Miroshnichenko A.S., Deriabin K.V., Mukhin I.S., Islamova R.M. Low-adhesive silicone rubbers for flexible light-emitting devices // St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics — 2022. – №15 (3). – С. 320–325. DOI: 10.18721/JPM.153.363.

2.2 Металлополимерные комплексы на основе бипиридиндикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксанов и Eu^{3+} , Tb^{3+}

2.2.1 Получение Eu -Виру-ПДМС и Tb -Виру-ПДМС

В рамках данного исследования были получены самозалечивающиеся люминесцентные силиконовые резины на основе металлополимерных комплексов лантаноидов(III) Eu^{3+} , Tb^{3+} . Полимерные лиганды 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксанов (Виру-ПДМС5000 и Виру-ПДМС25000) были синтезированы по реакции поликонденсации между дихлорангидридом 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты и α,ω -ди(3-аминопропилдиметилсилокси)полидиметилсилоксанами (АПДМС) со среднечисловой молекулярной массой $M_n = 5000$ и 25000 , соответственно (**Рисунок 30**).

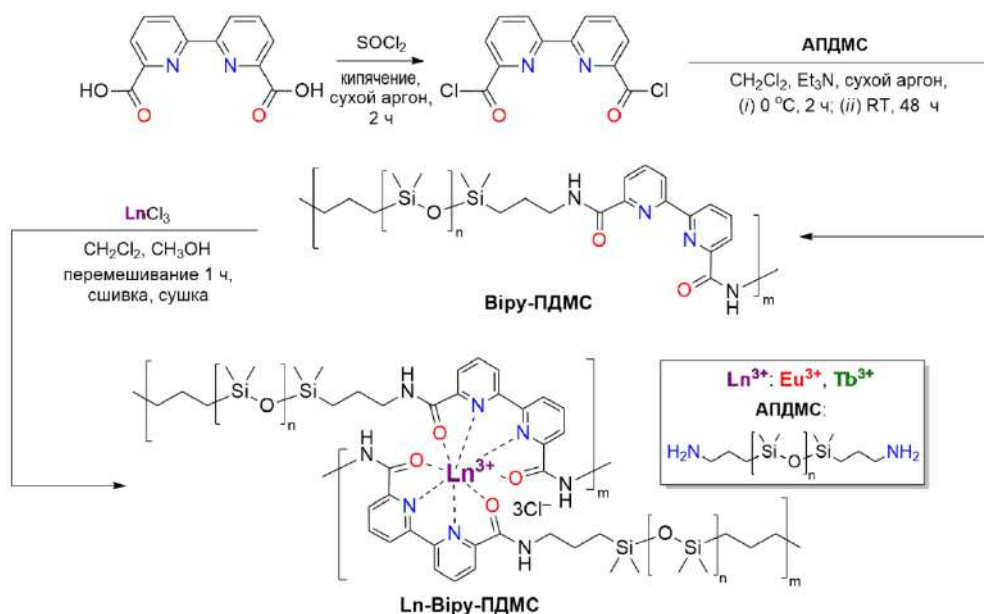


Рисунок 30 – Общая схема синтеза Ln -Виру-ПДМС

Структура Виру-ПДМС была подтверждена методом жидкостной ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. В спектре ^1H ЯМР (**Рисунок 31**) присутствует сигнал при $\delta = 8.17$ м.д., соответствующий группе $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(=\text{O})-$, и практически полностью отсутствует сигнал аминогрупп при $\delta = 1.26$ м.д. В спектре ^{13}C ЯМР наблюдается сигнал при $\delta = 163.9$ м.д., соответствующий карбонильному углероду $-\text{NHC}(=\text{O})$ группы.

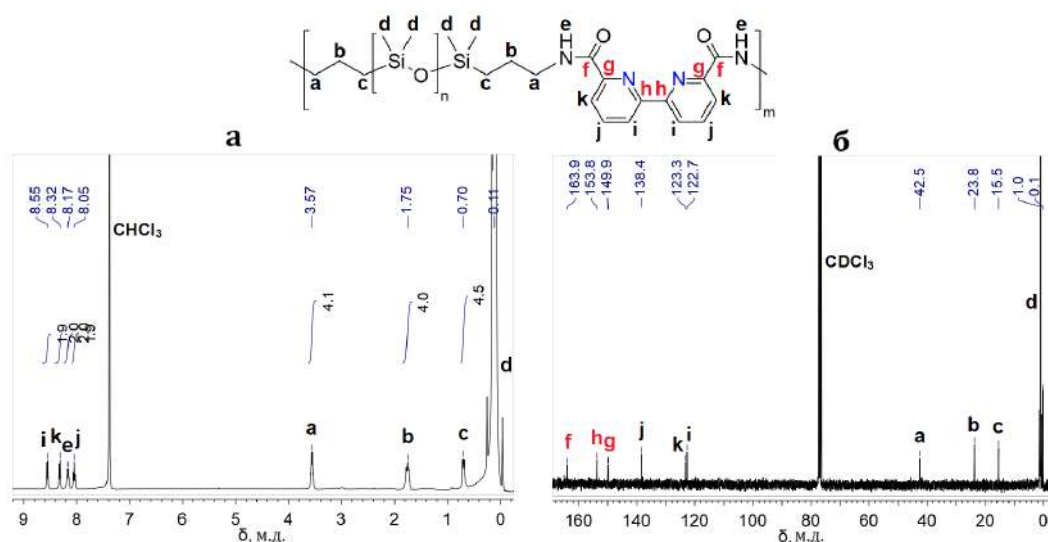


Рисунок 31 – Спектры ^1H ЯМР (а) и ^{13}C ЯМР (б) Виру-ПДМС5000

Сшитые силиконовые материалы были получены на второй стадии по реакции комплексообразования между Виру-ПДМС и безводным хлоридом соответствующего лантаноида(III) — EuCl_3 и TbCl_3 , которые были добавлены в мольном соотношении лантаноид:бипиридиновый фрагмент равном 1:2 (**Рисунок 30**). Реакция протекала при комнатной температуре ($21\text{ }^\circ\text{C}$) в растворе смеси безводного дихлорметана и метанола в течение 1 ч. Затем полученные МПК отверждали в форме из политетрафторэтилена (ПТФЭ) при комнатной температуре ($21\text{ }^\circ\text{C}$) в течение 24 ч на воздухе с последующим осушением при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч.

2.2.2 Структура Eu-Виру-ПДМС и Tb-Виру-ПДМС

Структура МПК была исследована методом ИК-спектроскопии на примере Eu-Виру-ПДМС5000. На ИК-спектрах Eu-Виру-ПДМС5000 были идентифицированы полосы $\text{C}=\text{O}$ (амид I) при 1646 см^{-1} и $\text{N}-\text{H}$ (амид II) при 1550 см^{-1} (**Рисунок 32**). Практически аналогичные полосы наблюдались на ИК-спектре исходного лиганда Виру-ПДМС5000. Согласно ИК-спектрам Eu-Виру-ПДМС5000, фрагмент $\text{C}=\text{O}$ участвует в координации с металлоцентром. На спектрах МПК (**Рисунок 32**) не был обнаружен пик OH -колебаний, что косвенно указывает на отсутствие воды (соответствующие пики в диапазоне $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$).

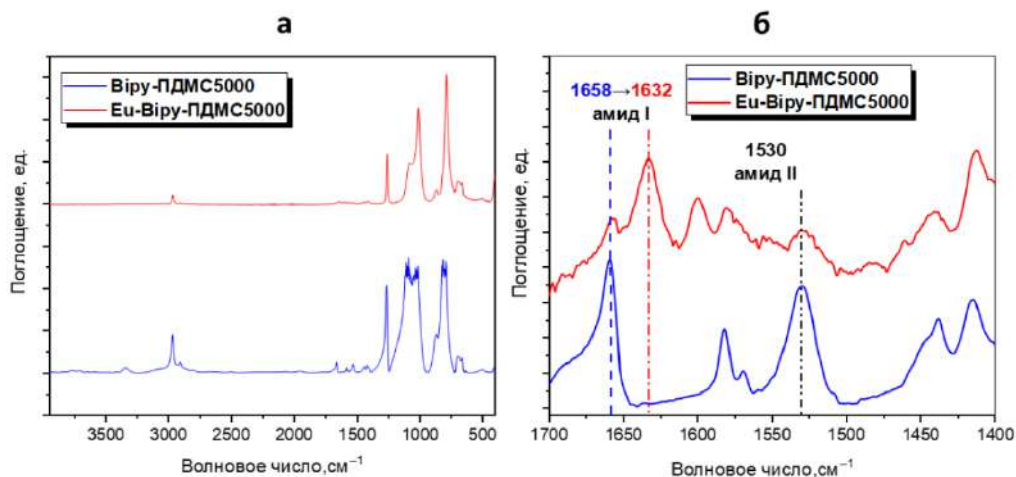


Рисунок 32 – ИК-спектры Viru–ПДМС5000 и Eu–Viru–ПДМС5000 в диапазоне 400–4000 см^{-1} (а) и 1400–1700 см^{-1} (б)

ИК-спектры Tb–Viru–ПДМС5000 предположительно имеют схожий вид с ИК-спектрами Eu–Viru–ПДМС5000, так как обладают схожим типом природы металлоцентра. Однако вышеперечисленное является косвенным доказательством структуры исследуемых МПК. Для установки структуры Ln–Viru–ПДМС были синтезированы низкомолекулярные модельные комплексы.

2.2.2.1 Низкомолекулярные модельные комплексы лантанидов

Были синтезированы низкомолекулярные модельные комплексы $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ и $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ при комнатной температуре из N^6, N^6 -диизопропил-2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксиамида (BDCA) и безводных хлоридов европия(III) и тербия(III) при использовании тех же растворителей (дихлорметан и метанол), что и при получении МПК (**Рисунок 33**).

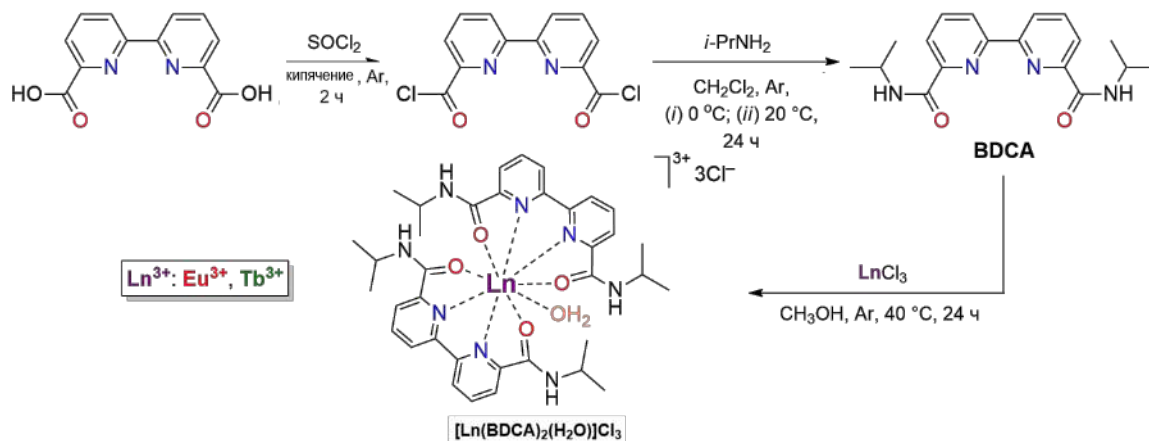


Рисунок 33 – Схема получения низкомолекулярных модельных комплексов $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ и $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$

Низкомолекулярные модельные комплексы были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) и масс-спектрометрии высокого разрешения (МС-ЭСИ). Данные РСА модельных комплексов [120] показали, что координация Eu^{3+} и Tb^{3+} с лигандом осуществляется через связи лантанид– $\text{N}_{\text{Виру}}$ ($\text{Ln}-\text{N}_{\text{Виру}}$, Ln: Eu, Tb) и лантанид– $\text{O}_{\text{carboxyl}}$ ($\text{Ln}-\text{O}$). Как и в случае МПК, комплексообразование между BDCA и Ln^{3+} происходит за счет связывания *O,N,N,O*-хелатирующих фрагментов. Таким образом, принимая во внимание координационное число 9 Ln^{3+} , можно сделать вывод о мольном соотношении металл–лиганд, равном 2:1. Комплексы европия и тербия имеют одинаковую геометрию многогранника с девятью вершинами и искаженной пентагональной координацией, образованной атомами кислорода в экваториальном положении, и атомами азота вдоль тетрагонального тетраэдра в апикальных позициях. Этот координационный полиэдр содержит кристаллографические оси 2-го порядка, проходящие через атом металла и координированную молекулу воды (**Рисунок 34**).

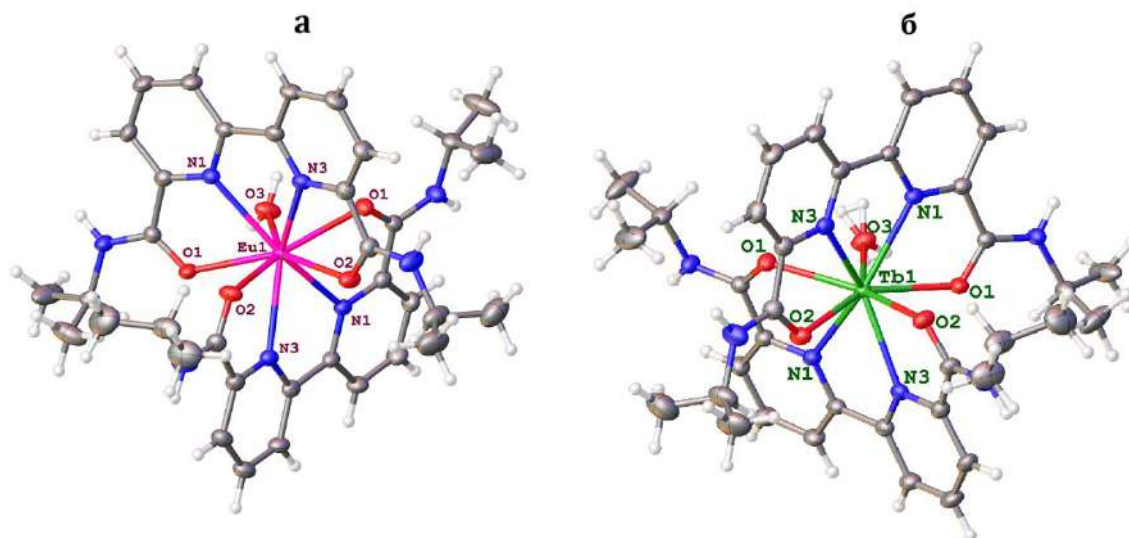


Рисунок 34 – Молекулярные структуры внутренних сфер $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ (**а**) и $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ (**б**). Анионы Cl^- и молекулы воды внешних сфер комплексов исключены для большей наглядности

На МС-ЭСИ-спектрах были обнаружены молекулярные ионы $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2]^{3+}$ ($m/z = 268.4233$) и $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2]^{3+}$ ($m/z = 270.4241$) с характерными изотопными распределениями (**Рисунок 35**).

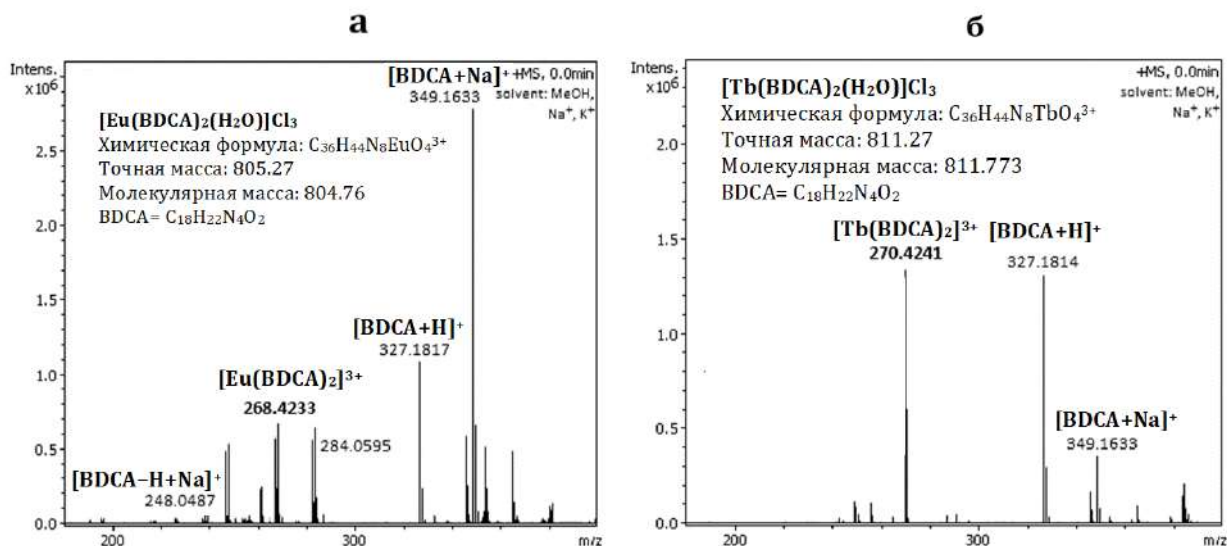


Рисунок 35 – МС-ЭСИ спектры $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ (а) и $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ (б)

Структура $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ и $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ была также дополнительно подтверждена с помощью ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах модельных комплексов были идентифицированы низкочастотный сдвиг полосы $\text{C}=\text{O}$ (амид I) от 1653 см^{-1} до 1631 см^{-1} и высокочастотный сдвиг полосы $\text{N}-\text{H}$ (амид II) от $1533\text{--}1532\text{ см}^{-1}$ до $1553\text{--}1552\text{ см}^{-1}$ по сравнению с исходными лигандами (**Рисунок 36**). Такие сдвиги аналогичны наблюдаемым в ИК-спектрах Eu-Viру-ПДМС (**Рисунок 32**).

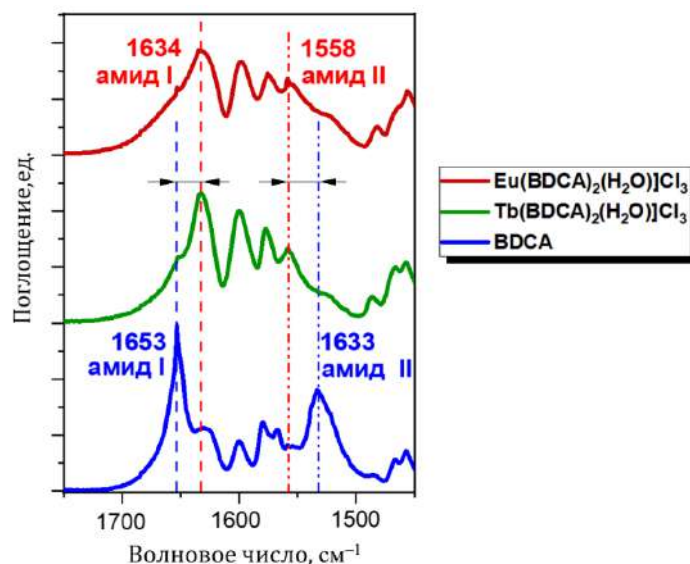


Рисунок 36 – ИК-спектры $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$, $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ и BDCA в диапазоне $1450\text{--}1750\text{ см}^{-1}$

Таким образом, анализ данных ИК-спектров показал, что лигандное окружение координационных центров Ln^{3+} в Ln-Viру-ПДМС аналогично таковому в модельном комплексе.

УФ-спектроскопия низкомолекулярных комплексов. На УФ-вид-спектрах $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ и $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ наблюдается полоса поглощения при 291 нм (с двумя плечами на 283 и 308 нм) (Рисунок 37 а). Согласно квантово-химическим расчётам и моделированию, основанному на теории функционала плотности, зависящего от времени (TD-DFT) [120], данная полоса на УФ-вид-спектрах может быть отнесена к энергетическому состоянию переноса заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ) между BDCA и Ln^{3+} в $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ и $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ (Рисунок 37 б).

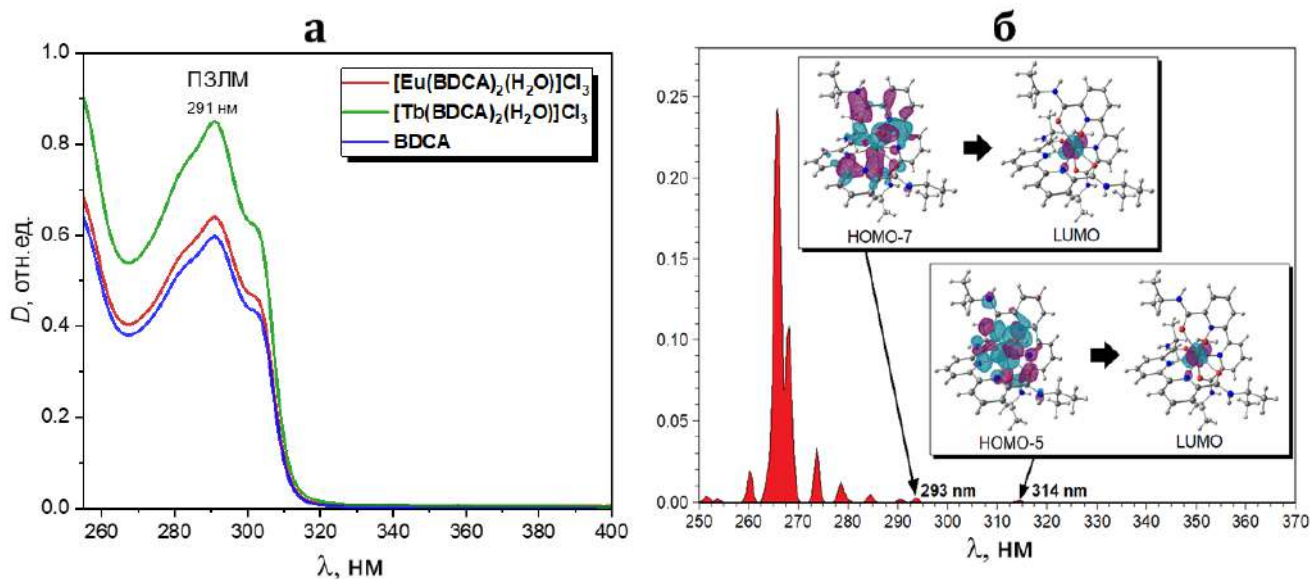


Рисунок 37 – УФ- спектры поглощения 0.001 М растворов $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$, $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ и BDCA в ДМСО в диапазоне 255–400 нм (ширина кюветы 1 см) (а) и расчетный TD-DFT УФ-видимый спектр поглощения $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ (б)

Энергии координационных связей в Eu-Viry-ПДМС и Tb-Viry-ПДМС . Для определения энергий координационных связей были также проведены квантово-химические расчеты (на уровне теории $\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{+G}$, метод QTAIM [121]) с привлечением модельных оптимизированных структур $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ и $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$.⁴ Вычисленные энергии связей $\text{Eu-O}_{\text{carboxyl}}$, $\text{Eu-N}_{\text{Viry}}$, Eu-Cl , $\text{Tb-O}_{\text{carboxyl}}$ и $\text{Tb-N}_{\text{Viry}}$ приведены в **Таблице 4**.

Таблица 4 – Рассчитанные параметры координационных связей $\text{Eu-O}_{\text{carboxyl}}$, $\text{Eu-N}_{\text{Viry}}$, Eu-Cl , $\text{Tb-O}_{\text{carboxyl}}$ и $\text{Tb-N}_{\text{Viry}}$ в оптимизированных равновесных модельных структурах

Модельная структура	Связь	Энергия связи, E_{int} , ккал·моль ⁻¹	Длина связи, l , Å
$[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$	Eu-O	12.6	2.214

⁴ Квантово-химические расчёты были проведены к.х.н., с.н.с. А.С. Новиковым на кафедре физической органической химии Института химии СПбГУ.

	Eu–O	15.7	2.214
	Eu–O	15.7	2.136
	Eu–O	15.1	2.136
	Eu–O	15.1	1.992
	Eu–N _{Bipy}	11.3	2.121
	Eu–N _{Bipy}	11.3	2.121
	Eu–N _{Bipy}	11.6	2.060
	Eu–N _{Bipy}	11.6	2.060
[Tb(BDCA) ₂ (H ₂ O)]Cl ₃	Tb–O	12.9	2.444
	Tb–O	16.0	2.381
	Tb–O	16.0	2.381
	Tb–O	15.1	2.389
	Tb–O	15.1	2.389
	Tb–N _{Bipy}	11.6	2.517
	Tb–N _{Bipy}	11.6	2.517
	Tb–N _{Bipy} '	11.9	2.512
Tb–N _{Bipy} '	11.9	2.512	

В [Eu(BDCA)₂(H₂O)]Cl₃ координационные связи Eu–N_{Py} обладают более короткой длиной и более высокими значениями энергии (примерно в 1.5 раза) по сравнению со связями Eu–O (**Таблица 4**). Оба лиганда в равной степени связаны с металлоцентром Eu³⁺ (энергии связей Eu–N_{Bipy} составляют 11.3 и 11.6 ккал·моль⁻¹), что может являться причиной высокой прочности Eu–Bipy–ПДМС при механических деформациях и, следовательно, приводить к неавтономному механизму самозалечивания [122] (т.е. самозалечивание при внешнем воздействии, в данном случае при нагревании). Аналогично в [Tb(BDCA)₂(H₂O)]Cl₃ связи Tb–N_{Bipy} имеют более короткую длину и в 1.5 раза более высокие значения энергии, чем связи Tb–O_{carboxyl} (**Таблица 4**). Оба лиганда также в равной степени связаны с металлоцентром Tb³⁺ (энергии связей Tb–N_{Bipy} составляют 11.6 и 11.9 ккал·моль⁻¹).

Согласно данным ИК-, УФ-вид-, МС-ЭСИ-спектров, а также РСА можно сделать вывод, что образование МПК на основе Eu³⁺ и Tb³⁺ происходит через координационные связи лантанид–N_{Bipy} и лантанид–O_{carboxyl} и, вероятно, в структуре МПК также присутствует одна молекула H₂O. Предположительно структура МПК представляет собой комбинацию гомо- (Eu³⁺ или Tb³⁺ скоординированы только с полимерными лигандами Bipy–ПДМС) и гетеролептических комплексов (Eu³⁺ или Tb³⁺ скоординированы с полимерными лигандами Bipy–ПДМС, а также Cl⁻

и H₂O) [120]. Наблюдается равновесие между гомолептическими и гетеролептическими комплексами в трехмерных полимерных сетках Eu–Vіру–ПДМС и Tb–Vіру–ПДМС. По всей видимости, гетеролептические комплексы трансформируются в гомолептические комплексы при нагревании до 100 °С, что соответствует температуре самозалечивания МПК. В свою очередь, гомолептические комплексы трансформируются в гетеролептические при комнатной температуре, поглощая влагу из воздуха.

Таким образом, доказано, что полимерные лиганды Vіру–ПДМС координируются с металлоцентром по связям L_n–N_{Vіру} и L_n–O_{Carboxyl} за счет наличия *O,N,N,O*-хелатирующих фрагментов и групп C=O в *орто*-положении. Такая координация позволяет ввести большее количество L_n³⁺ в МПК (мольное соотношение лиганд–металл 2:1) по сравнению с ранее известными L_n–Ру–ПДМС [2]. Это приводит к образованию примерно в 1.5 раза большего числа координационных сшивок между цепями Vіру–ПДМС по сравнению с L_n–Ру–ПДМС.

2.2.3 Механические и термические свойства L_n–Vіру–ПДМС

Испытания на разрыв показали, что исследуемые МПК обладают относительно высокими значениями прочностных характеристик σ и E и достигают значений 1.6 и 3.6 МПа, соответственно. При этом ε , значения которого довольно высоки и достигают (185–255) %, меньше по сравнению с описанными в литературе L_n–Ру–ПДМС [2] (Таблица 5). Использование ВДСА в качестве лиганда позволяет ввести большее количество L_n³⁺, и как следствие приводит к образованию большего числа координационных сшивок между цепями Vіру–ПДМС, что способствует увеличению относительной прочности при разрыве.

Таблица 5 – Механические свойства при одноосном растяжении на разрыв, ^{a)} Eu–Vіру–ПДМС и Tb–Vіру–ПДМС

Полимерный образец	Содержание металла, ^{b)} мас. %	E , ^{b)} МПа	σ , МПа	ε , %
Eu – Vіру–ПДМС5000	3.9±0.5	3.6±0.13	1.55±0.09	185±12
Eu – Vіру–ПДМС25000	0.4±0.2	0.5±0.04	0.10±0.09	221±27
Tb – Vіру–ПДМС5000	2.7±0.3	3.6±0.13	1.48±0.08	188±29
Tb – Vіру–ПДМС25000	0.5±0.2	0.5±0.04	0.13±0.05	255±33

^{a)} Деформационные испытания на растяжение проводились при комнатной температуре при постоянной скорости растяжения 40 мм·мин⁻¹;

б) Содержание металлов было установлено с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX);

в) Модуль Юнга был определён в области низкой деформации (1–5% растяжения).

Увеличение среднечисловой молекулярной массы полидиметилсилоксанового фрагмента от 5000 до 25000 в полимерном лиганде Виру-ПДМС приводит к пятикратному уменьшению количества *O,N,N,O*-хелатирующих фрагментов в Виру-ПДМС. Это способствует образованию примерно в 5 раз меньшего числа координационных сшивок между цепями Виру-ПДМС при переходе от Eu-Виру-ПДМС5000 к Eu-Виру-ПДМС25000. Этот факт подтверждается увеличением значения ε (от 185 до 220%) и снижением σ (от 1.55 до 0.1 МПа) в исследуемых МПК (**Рисунок 38 а**). При этом, параметры ε и σ не зависят от природы лантаноида (металлоцентра).

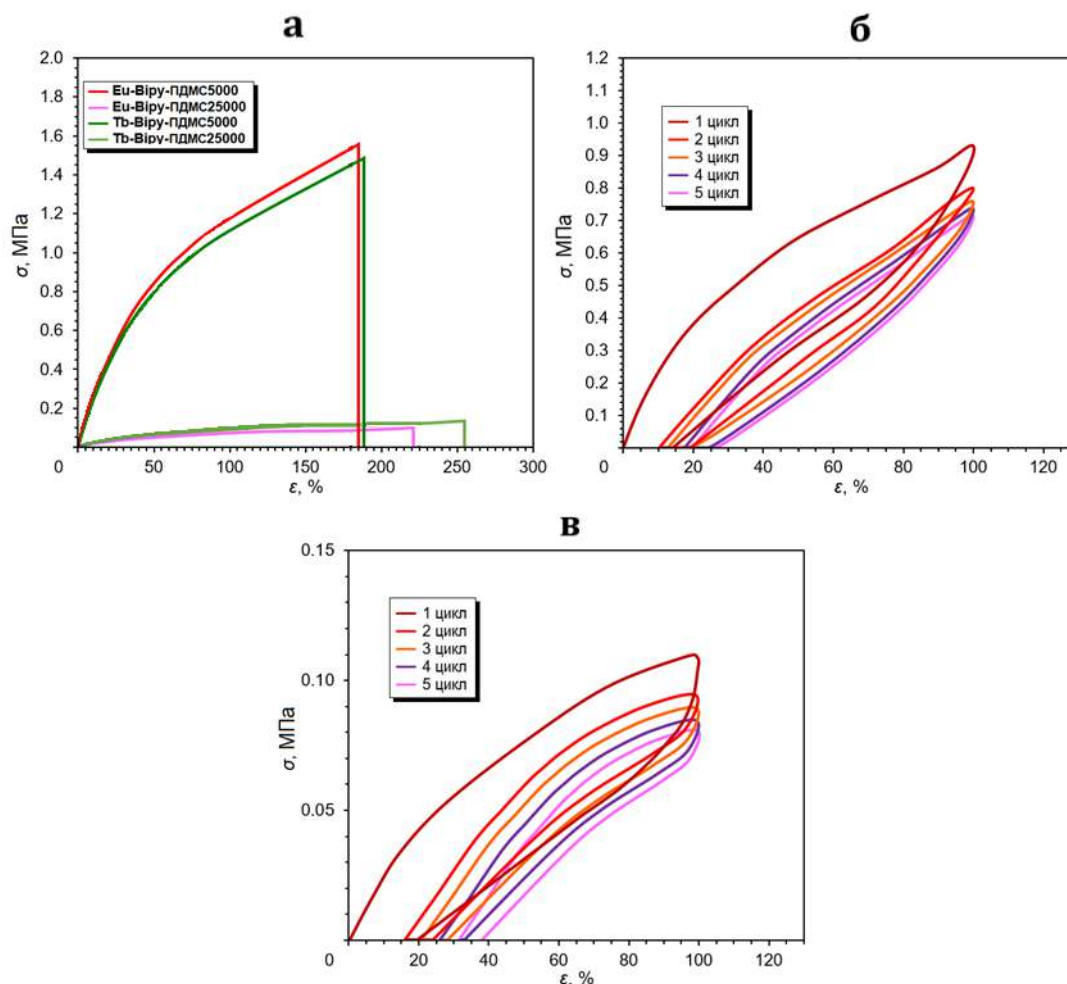


Рисунок 38 – Механические свойства МПК при растяжении: кривые напряжение–деформация со скоростью деформации 40 мм·мин⁻¹ (**а**), деформационные кривые циклических испытаний растяжение–сжатие для Eu-Виру-ПДМС5000 (**б**) и Eu-Виру-ПДМС25000 (**в**) со скоростью 10 мм·мин⁻¹. Форма образцов по стандарту ISO 37 тип 3

Eu–Viру–ПДМС5000 и Eu–Viру–ПДМС25000 демонстрируют остаточную необратимую деформацию 27% и 38%, соответственно (после 5 циклов, 100% деформация) (**Рисунок 38 б, в**).

Таким образом, увеличение предела прочности при растяжении в ряду Eu–Viру–ПДМС25000 к Eu–Viру–ПДМС5000 обусловлено, по всей видимости, увеличением числа координационных сшивок вследствие увеличения содержания лантаноида. Аналогичные зависимости наблюдаются в случае Tb–Viру–ПДМС.

При относительно высокой механической прочности (по сравнению с известными монопиридилными комплексами Ln–Ру–ПДМС [2]), синтезированные лантаноид-содержащие Eu–Viру–ПДМС и Tb–Viру–ПДМС проявляют свойства неавтономного самозалечивания, т.е. способность восстанавливать свои исходные характеристики после механического повреждения при повышенной температуре (100 °С). При температуре 25 °С эффективность самозалечивания (η) составляет всего 9% спустя 72 часа (3 дня) после механического повреждения, в то время как при 100 °С η возрастает с 33% до 90% в течение 48 часов (2 дня) (**Рисунок 39**) [49,52].

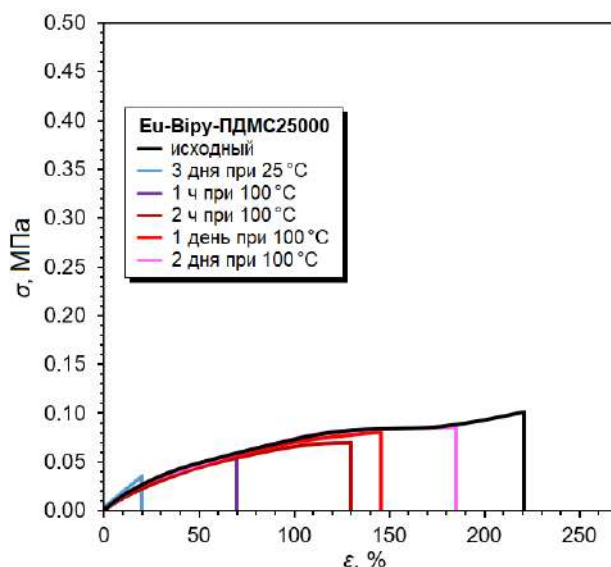


Рисунок 39 – Кривые напряжение-деформация самозалеченных образцов Eu–Viру–ПДМС25000 при 100 °С. Скорость растяжения 40 мм·мин⁻¹. Форма образцов по стандарту ISO 37 тип 3

С помощью ТГ на воздухе (**Рисунок 40**) было установлено, что термическое разложение для всех исследуемых МПК начинается при температуре 400 °С, что выгодно отличает их от сшитых силиконовых материалов на основе «типичных» ПДМС и описанных в литературе Eu–Ру–ПДМС и Tb–Ру–ПДМС, для которых характерны температуры разложения 250 °С и 300 °С, соответственно [2,6]. Ln–Viру–ПДМС25000 достигают разложения до остаточной массы 18% при температурах 570 °С, в то время как МПК с более короткой длиной цепи Ln–Viру–ПДМС5000 достигают этих значений (22% остаточной массы) при 530 °С. Механизм термического

разложения полисилоксанов подробно описан в литературных источниках [6,113–115]. Поскольку природа лантаноида (европий или тербий) не влияет на термические свойства МПК, ТГ анализ в аргоне был проведен на примере Eu–Виру–ПДМС. Eu–Виру–ПДМС25000 достигают разложения до остаточной массы 10% при температуре 650 °С, в то время как МПК с более короткой длиной цепи Eu–Виру–ПДМС5000 достигают этих значений при 620 °С (**Рисунок 40 б**). Таким образом, увеличение молекулярной массы полисилоксанового фрагмента способствует увеличению термической устойчивости МПК.

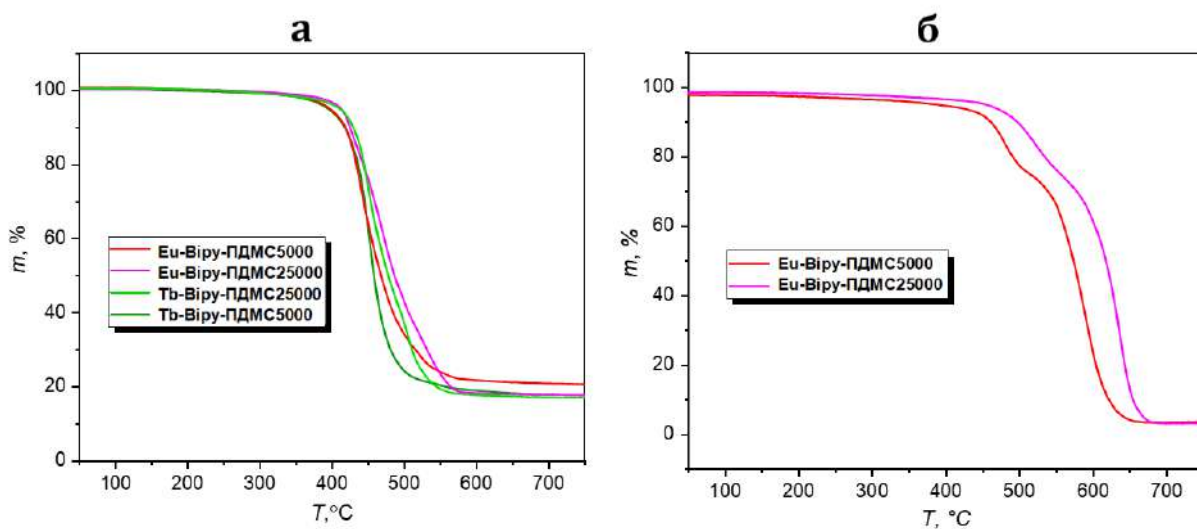


Рисунок 40 – Термические свойства МПК: кривые ТГ Eu – Виру – ПДМС, Tb – Виру – ПДМС воздухе (**а**) и в аргоне (**б**) от 20 до 750 °С

Кривые ТГ низкомолекулярных комплексов $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ и $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ указывают на несколько стадий потери массы (**Рисунок 41**): потеря массы 5–7 % при 100 °С (по всей видимости, дегидратация), 15–20 % при 280 °С, 35% при 380 °С, а также 75% при 485 °С. $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ достигают остаточной массы 23% при 530 °С, $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ – 27% при 580 °С. Данные, полученные для низкомолекулярных комплексов на воздухе и в аргоне, сопоставимы. Однако, по сравнению со значениями для МПК, низкомолекулярные комплексы являются заметно менее термостойкими.

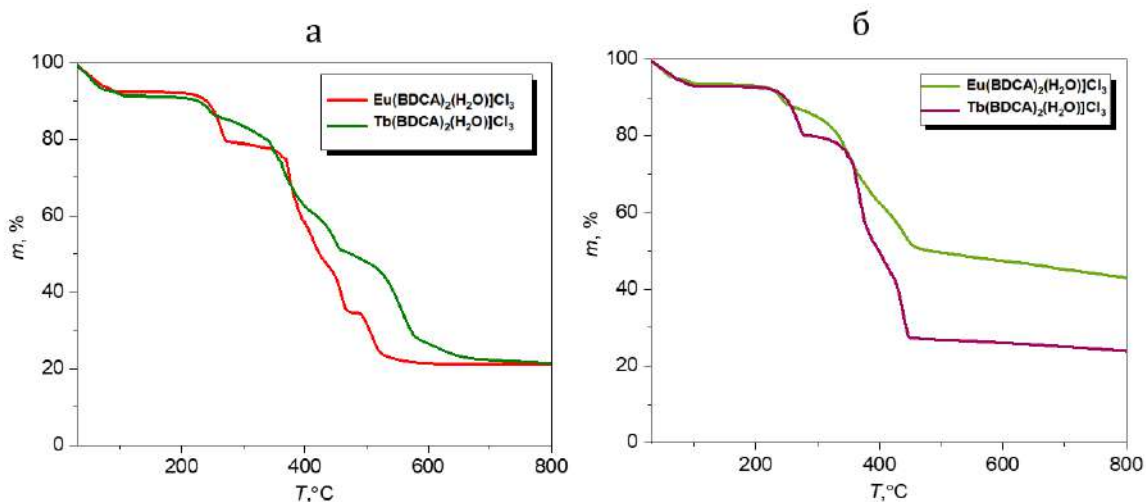


Рисунок 41 – Термические свойства $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ и $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ – кривые ТГ на воздухе (а) и в аргоне (б) от 20 до 800 °С

Таким образом, использование BDCA в качестве лиганда способствует образованию координационно насыщенного МПК и более прочной координации лантаноида(III) и бипиридинового фрагмента. Это подтверждается относительно высокой механической прочностью и проявлением неавтономного свойства самозалечивания при нагревании (100 °С), а также высокой термической устойчивостью Ln–Вірү–ПДМС по сравнению с Ln–Рү–ПДМС и ПДМС [2,6].

2.2.4 Люминесцентные характеристики Ln–Вірү–ПДМС

Благодаря особенностям строения 2,2–бипиридин–6,6’–дикарбоксилат является высокоэффективным сенсбилизатором «эффекта антенны» [6], который обеспечивает эффективную передачу энергии на возбужденные состояния Ln^{3+} с последующим излучательным энергетическим переходом $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 4$) для Eu^{3+} и $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6 - 3$) для Tb^{3+} .

Лантанид-содержащие низкомолекулярные модельные комплексы $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ и $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ и МПК на воздухе обладают УФ – возбуждаемой фотолюминесценцией в видимой спектральной области. Для каждого из лантаноидов спектры возбуждения имеют практически одинаковый вид для соответствующего МПК и низкомолекулярного аналога (Рисунок 42).

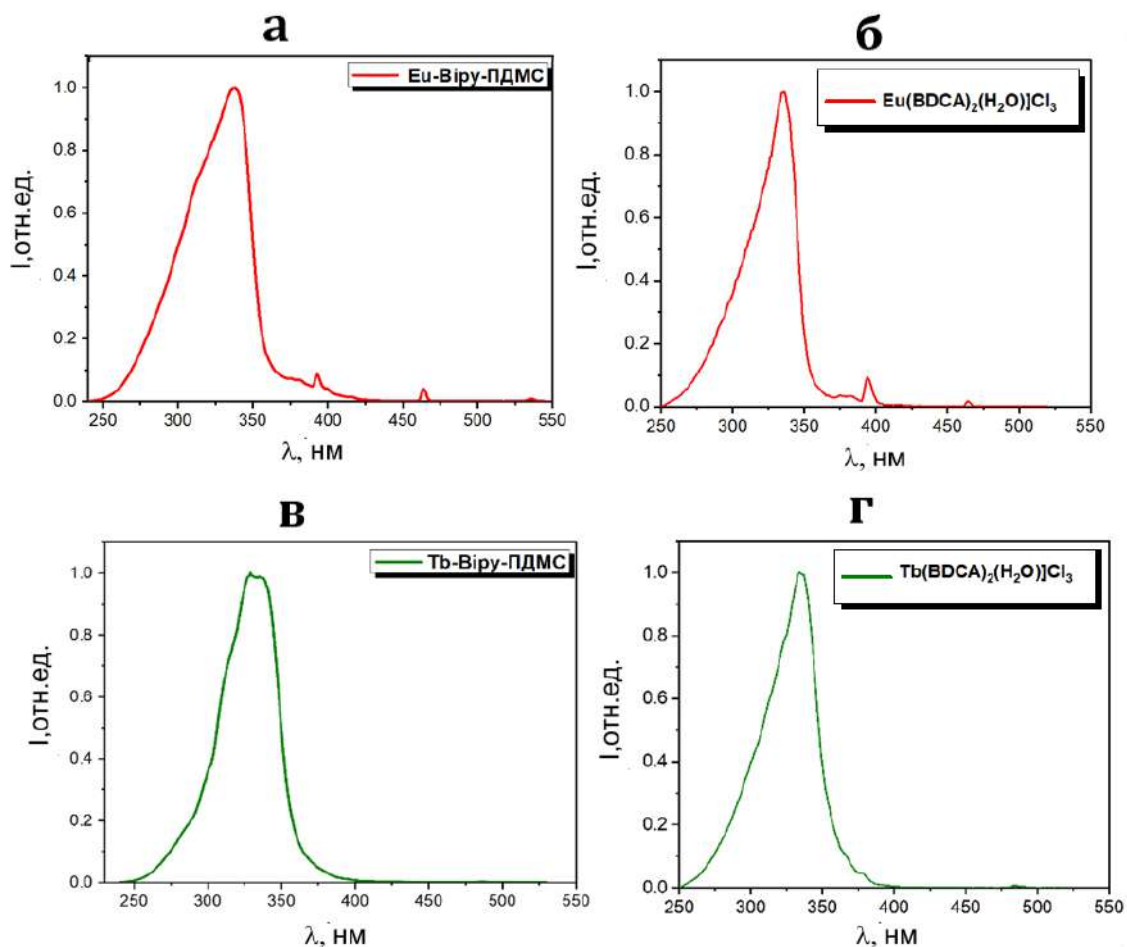


Рисунок 42 – Нормированные (на максимум) спектры возбуждения Eu-Viру-ПДМС5000 (**а**), $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ (**б**), Tb-Viру-ПДМС5000 (**в**) и $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ (**г**)

Длины волн возбуждения для лантанид-содержащих комплексов лежат в интервале от 250 до 400 нм. Максимальное возбуждение достигается при длине волны возбуждения 320–340 нм (**Рисунок 42**). При длине волны возбуждения (340 нм) Tb-Viру-ПДМС и соответствующий низкомолекулярный модельный комплекс $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ демонстрируют характеристические для ионов тербия Tb^{3+} полосы $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6-3$) в зеленой области спектра (**Рисунок 43, Таблица 6**). Аналогично Eu-Viру-ПДМС и $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ демонстрируют характеристические для ионов Eu^{3+} полосы энергетических переходов $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) в красной области спектра (**Рисунок 43, Таблица 6**).

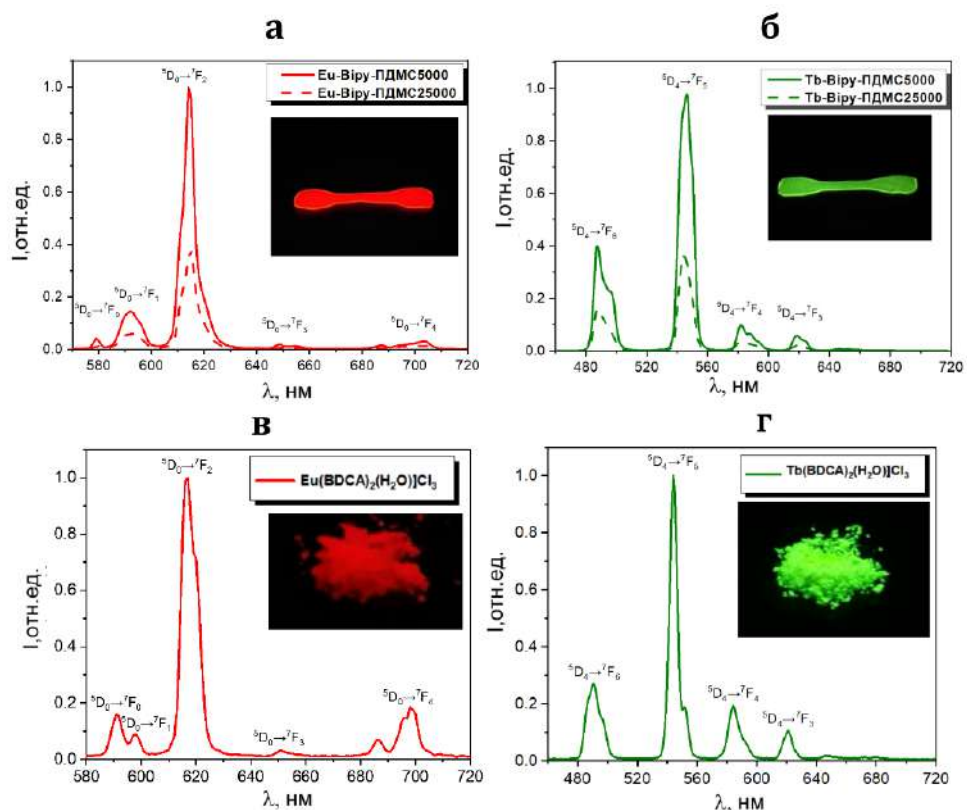


Рисунок 43 – Нормированные (на максимум) спектры ФЛ при длине волны возбуждения 340 нм Eu-Viру-ПДМС(**а**), Tb-Viру-ПДМС (**б**), [Eu(BDCA)₂(H₂O)]Cl₃ (**в**) и [Tb(BDCA)₂(H₂O)]Cl₃ (**г**). На вставках показаны различные возможные оптические переходы и оптические изображения пленок Ln-Viру-ПДМС5000 и низкомолекулярных модельных комплексов

Таблица 6 - Люминесцентные характеристики лантанид-содержащих комплексов

Лантанид-содержащий комплекс	λ^a , нм ($\lambda_{\text{возб}}=320-340$ нм)	τ^b , мс	Φ^b , %
[Eu(BDCA) ₂ (H ₂ O)]Cl ₃	580 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$),	1.26	12.6
Eu-Viру-ПДМС5000	592 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$),	1.50	10.5
Eu-Viру-ПДМС25000	614 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$),		
	649 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$), 700 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$)		
[Tb(BDCA) ₂ (H ₂ O)]Cl ₃	487 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$),	1.26	36.5
Tb-Viру-ПДМС5000	547 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$),	2.00	18.5
Tb-Viру-ПДМС25000	581 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$),		
		614 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$)	2.00

- a) λ – длина волны излучения фотолюминесценции;
- б) τ – время жизни люминесценции;
- в) Φ – квантовый выход фотолюминесценции.

По мере увеличения молекулярной массы лиганда квантовые выходы (Φ) МПК и низкомолекулярных модельных комплексов $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ и $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ закономерно уменьшаются, что связано с тушением люминесценции в полимерной матрице Віру-ПДМС [123]. Наиболее высокими значениями квантовых выходов 36.5% и 12.6% обладают $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ и $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$, соответственно. Tb–Віру–ПДМС5000 и Tb–Віру–ПДМС25000 демонстрируют значения квантовых выходов 18.5% и 11.0%, что выше значений аналогичных европий-содержащих МПК – 10.5% и 7.0% для Eu–Віру–ПДМС5000 и Eu–Віру–ПДМС25000, соответственно.

Таким образом, показано влияние молекулярной массы лиганда (длины полисилоксановой цепи) и, как следствие, содержания металла на квантовый выход ФЛ для Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС. Для дальнейшего исследования возможности регулирования цвета фотолюминесценции были выбраны МПК с меньшей молекулярной массой лиганда и большими квантовыми выходами – Eu–Віру–ПДМС5000 (10.5%) и Tb–Віру–ПДМС5000 (18.5%).

2.2.5 Регулирование цвета фотолюминесценции Ln–Віру–ПДМС

Тонкие пленки толщиной 100 мкм Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС демонстрируют ФЛ красного и зеленого цвета при возбуждении их УФ – излучением длинной волны $\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм. При последовательном наложении цветных пленок друг поверх друга в соотношениях X:Y (X=1–4, Y=1–3) была осуществлена настройка цвета фотолюминесценции от зеленого к красному через промежуточные желтый и оранжевый цвета (**Рисунок 44**).

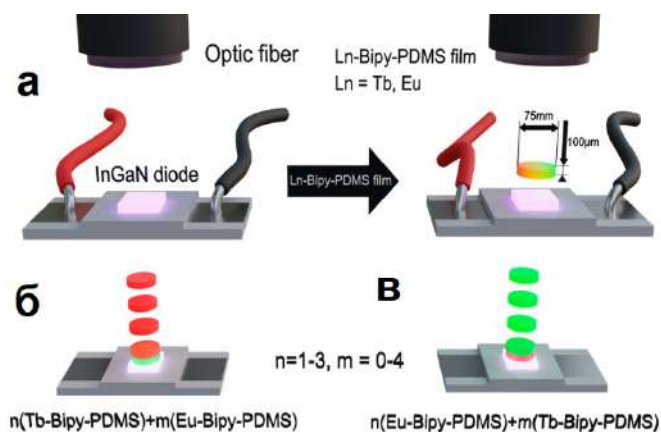


Рисунок 44 – Схема установки (а), первый (б) и второй (в) пути исследования настройки цвета фотолюминесценции

В ходе исследования пленки Tb–Bipy–ПДМС5000 использовались в качестве нижних слоев, поверх которых накладывались плёнки Eu–Bipy–ПДМС5000, и в обратном порядке (**Рисунок 44 б, в**). В результате наблюдалось небольшое увеличение интенсивности пиков $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ с ростом количества верхних слоев Eu–Bipy–ПДМС5000, что приводило к переходу от зеленого к желтому цвету люминесценции (**Рисунок 45**). Два и более нижних слоя Tb–Bipy–ПДМС5000 препятствуют эффективному возбуждению УФ-излучением верхних пленок Eu–Bipy–ПДМС5000. Таким образом, наблюдается в основном оптический отклик от Tb^{3+} , соответствующий зеленому и желтому цветам эмиссии (**Рисунок 45**).

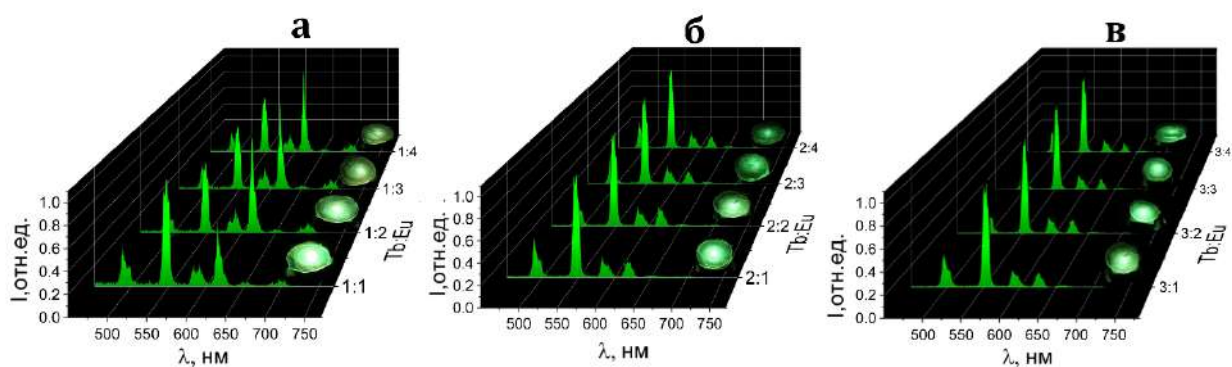


Рисунок 45 – Спектры фотолюминесценции слоев $n(Tb\text{--}Bipy\text{--}ПДМС5000) + m(Eu\text{--}Bipy\text{--}ПДМС5000)$, где $m = 1\text{--}4$, $n = 1$ (а), $n = 2$ (б) и $n = 3$ (в). На вставках представлены оптические изображения пленок при УФ возбуждении

Затем было проведено исследование изменения спектров ФЛ при использовании Eu–Bipy–ПДМС5000 в качестве нижних пленок (**Рисунок 46**). Наложение поверх них пленок Tb–Bipy–ПДМС5000 приводит к появлению в спектрах линий от Tb^{3+} (соответствующих переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ при 546 нм). Как следствие, наблюдается переход цвета

фотолюминесценции от красного к желтому. Однако, как и в предыдущем случае, два и более нижних слоя Eu–Виру–ПДМС5000 препятствуют эффективному возбуждению УФ-излучением верхних пленок. В спектрах ФЛ наблюдаются в основном характеристические пики $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Eu^{3+} при 620 нм, соответствующие красному цвету ФЛ.

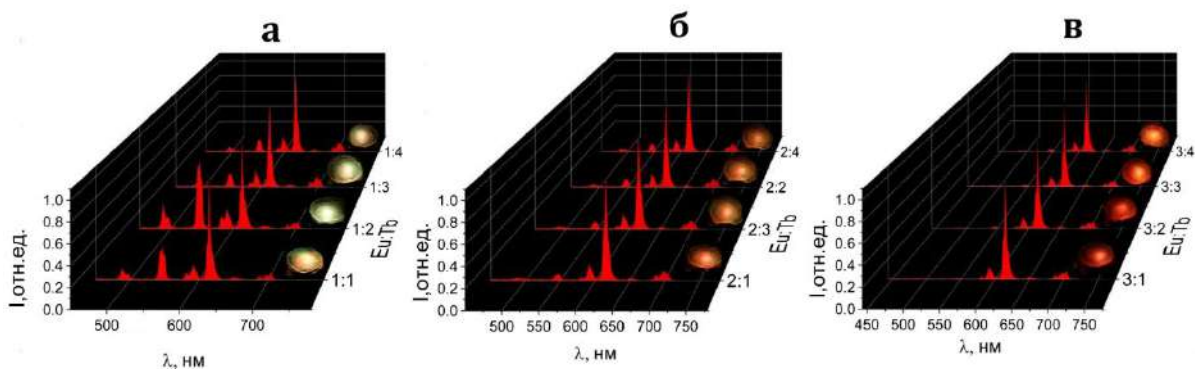


Рисунок 46 – Спектры фотолюминесценции $n(Eu\text{-}Виру\text{-}ПДМС5000) + m(Tb\text{-}Виру\text{-}ПДМС5000)$, где $m = 1\text{-}4$, $n = 1$ (**а**), $n = 2$ (**б**) и $n = 3$ (**в**). На вставках представлены оптические изображения пленок при УФ возбуждении

На **Рисунке 47** представлены оптические изображения комбинаций наложенных пленок из разного количества «красных» и «зеленых» пленок. В первой и последней строке представлено X пленок Tb–Виру–ПДМС5000 и X пленок Eu–Виру–ПДМС5000, соответственно, где $X = 1\text{-}4$. В остальных строках представлены изображения наложенных пленок в соотношениях $X:Y$ ($X = 1\text{-}4$, $Y = 1\text{-}3$), где максимальное число пленок в одном стеке равно 7 (соответствующая толщина такого стека – 700 мкм). Оптические изображения на **Рисунке 47** отсортированы по соотношению «зеленых» и «красных» пиков в спектрах. Первые ряды отражают преобладание спектральных линий Tb^{3+} , а последние демонстрируют преобладание линий Eu^{3+} (**Рисунок 47**). Соотношение интенсивностей сигналов в случаях $X \geq 2$ и $Y \geq 2$ не соответствует линейной зависимости. Это, по всей видимости, связано с отражением излучения на границе двух сложенных между собой пленок, а также поглощением переизлученного света.

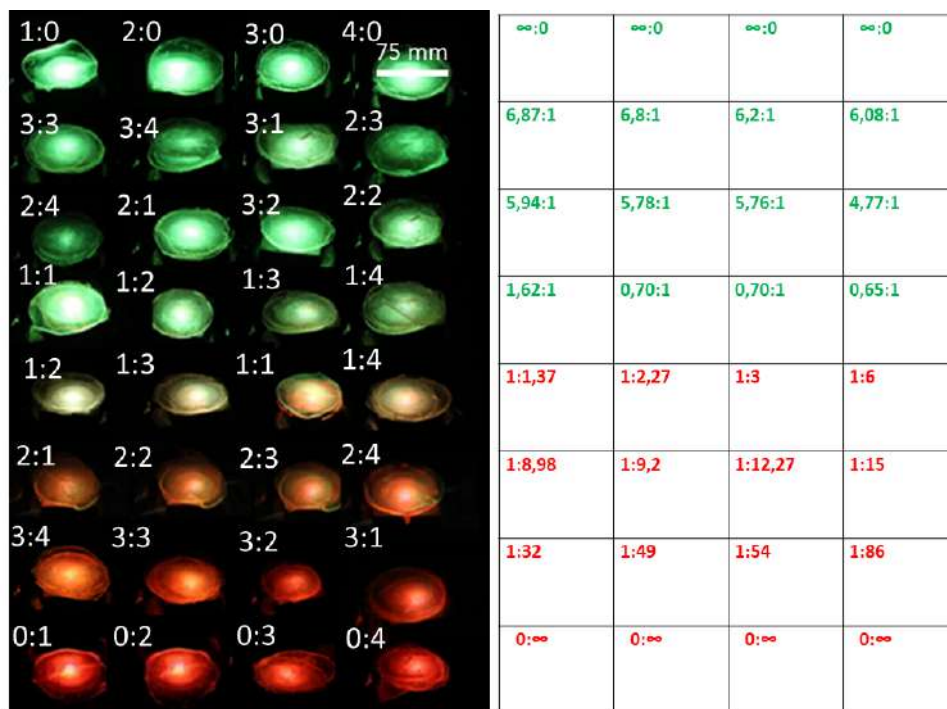


Рисунок 47 – Оптические изображения наложенных в разных соотношениях друг на друга зеленых и красных пленок. В таблице показано соответствующее соотношение «зеленых» и «красных» эмиссионных линий

Таким образом, цвет излучения ФЛ можно регулировать, варьируя соотношение и количество пленок различного цвета (Tb–Vіру–ПДМС5000 и Eu–Vіру–ПДМС5000). Цвет ФЛ определяется соотношением интенсивностей линий, соответствующих переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (зеленый) и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (красный), что приводит к достижению промежуточных цветов фотолюминесценции – желтого или оранжевого (**Рисунок 48**) – полученные цвета показаны на диаграмме CIE 1931.

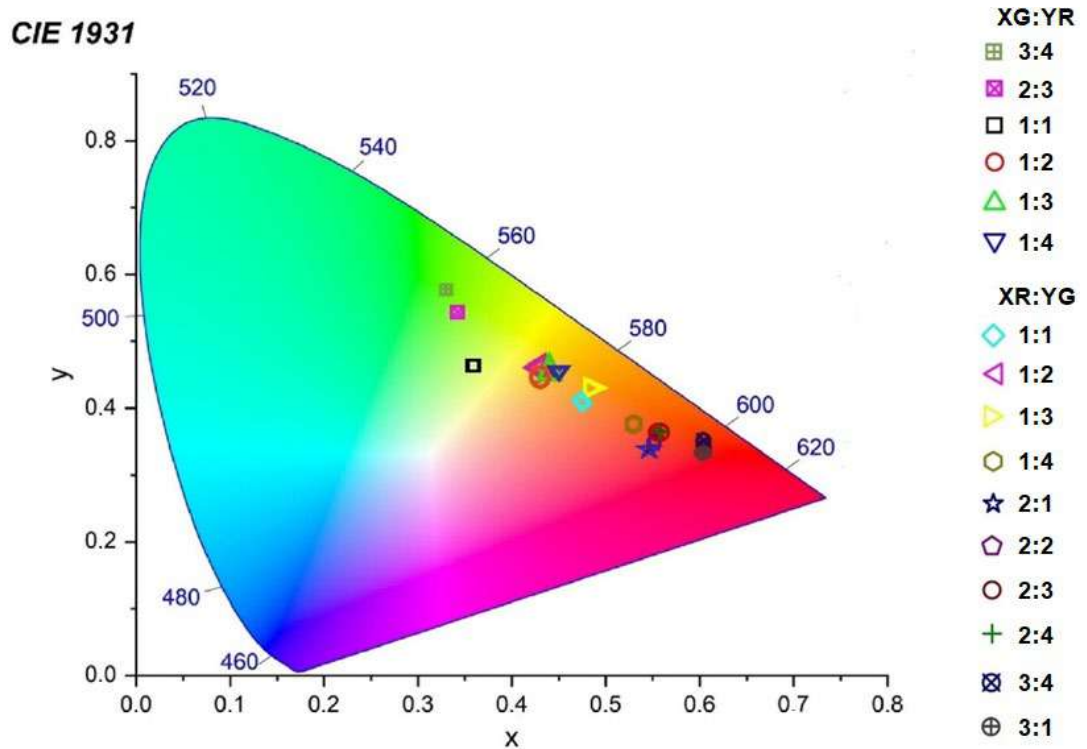


Рисунок 48 – Диаграмма CIE 1931 промежуточных цветовых комбинаций пленок Tb–Vіру–ПДМС5000 (G) и Eu–Vіру–ПДМС5000 (R), X и Y обозначают количество слоев

Как показано в главе 2.2.3, полученные Tb–Vіру–ПДМС5000 и Eu–Vіру–ПДМС5000 обладают свойством неавтономного самозалечивания. Это свойство обеспечило получение монолитных мембран за счет накладывания люминесцентных пленок друг на друга и их сшивания. В качестве примера была получена гибкая мембрана, состоящая из 1 красной и 2 зеленых пленок (с толщинами 100 мкм), которые «спекаются» в единую монолитную пленку (за счет способности к самозаживлению) при 100 °C в течение 4 ч (**Рисунок 49**).

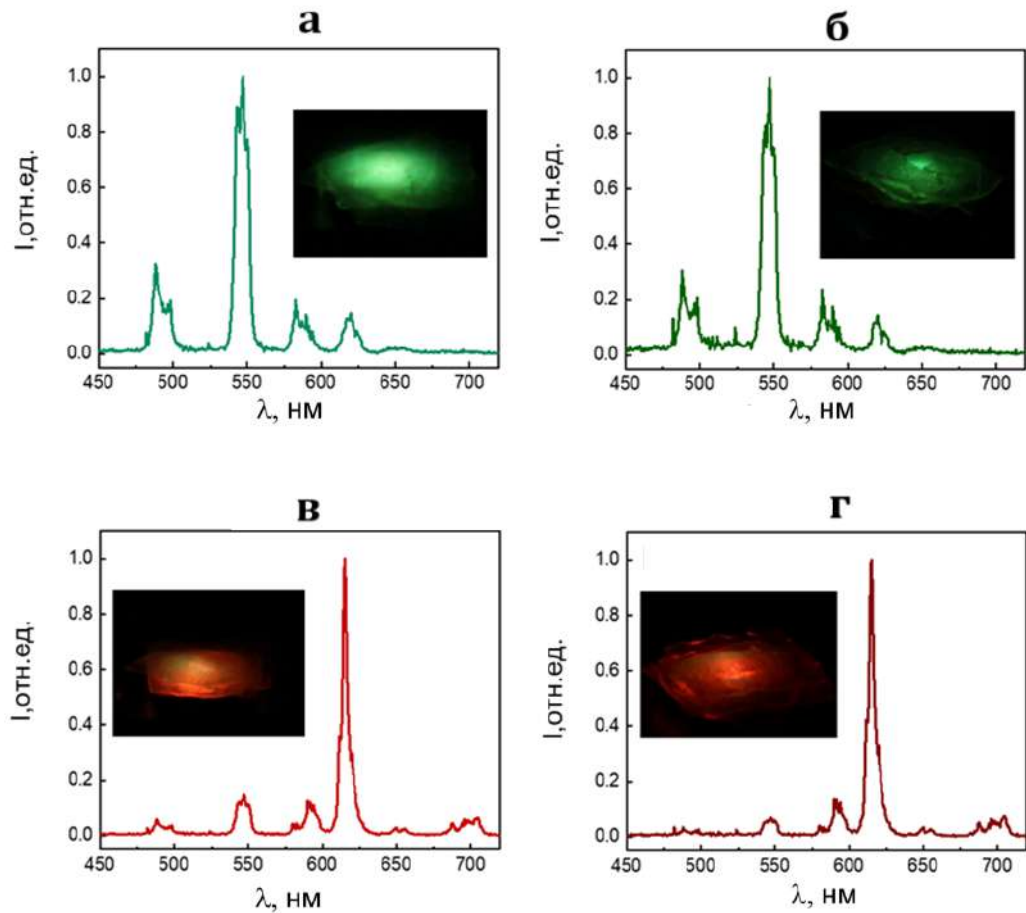


Рисунок 49 – Нормированные (на максимум) спектры фотолюминесценции наложенных друг на друга тонких пленок, состоящих из двух зеленых пленок Tb–Vіru–ПДМС5000 и одной красной пленки Eu–Vіru–ПДМС5000 до (**а, в**) и после (**б, г**) заживления мембраны при температуре; (**а**) и (**б**) соответствуют зеленым пленкам, расположенным на светодиоде, (**в**) и (**г**) – противоположной геометрии

Спектры ФЛ «заживленной» мембраны несколько отличаются от спектров исходных наложенных друг на друга мембран, что можно объяснить, по всей видимости, индуцированным высокой температурой лигандным обменом между BDCA и противоионами Cl^- и молекулами H_2O (**Рисунок 50**) со смещением равновесия в сторону образования гетеролептического комплекса [49,52].

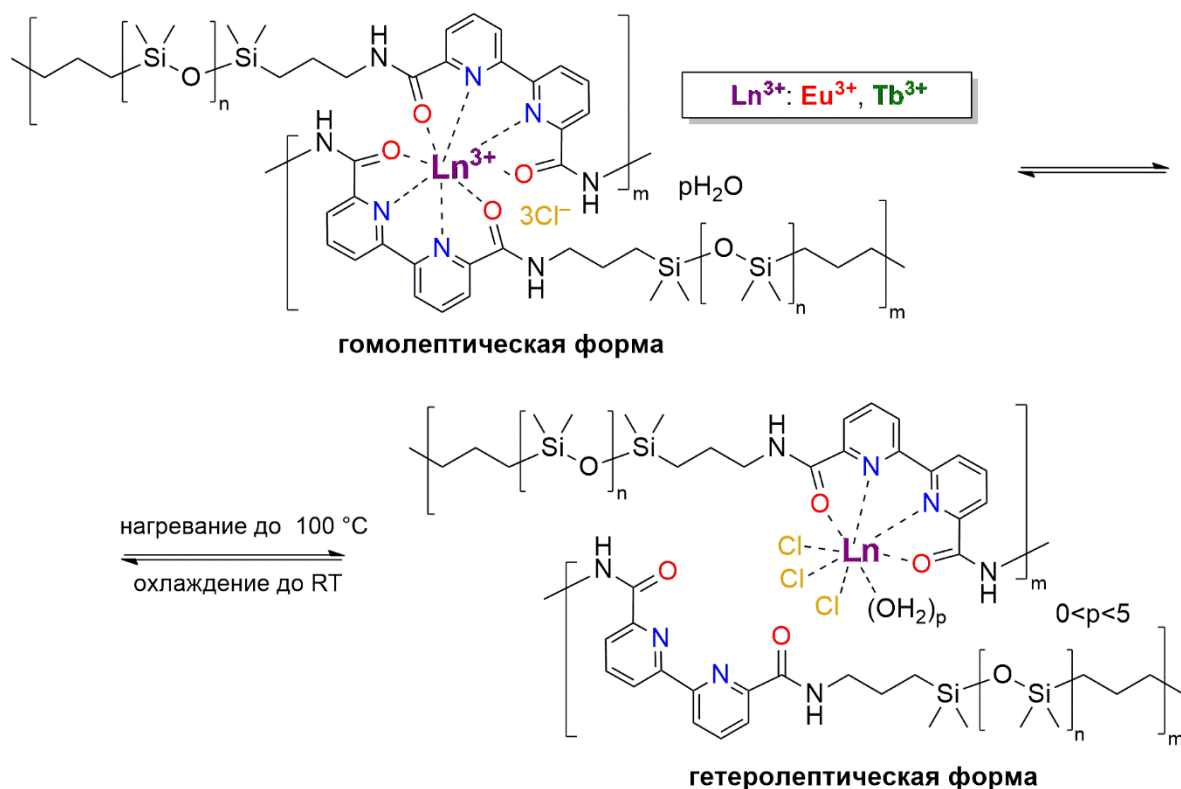


Рисунок 50 – Возможный механизм самозалечивания Ln–Виру–ПДМС

Таким образом, природа координационного центра (лантаноида) позволяет регулировать цвет фотолюминесценции путем наложения тонких пленок, содержащих разные виды лантаноидов. За счет свойств неавтономного самозалечивания наложенные друг на друга тонкие пленки могут быть преобразованы в монолитные системы путем нагрева при 100 °C. Такие «монолиты» обладают двумя цветами фотолюминесценции, которые определяются соотношением пленок каждого вида.

2.2.6 Апробирование Tb–Виру–ПДМС5000 и Eu–Виру–ПДМС5000 при комбинировании с гибкими УФ-светодиодами на основе ННК

Полученные Tb–Виру–ПДМС5000 и Eu–Виру–ПДМС5000 были апробированы в качестве фотолюминесцентного слоя в составе гибкого УФ-светодиода на основе ННК GaN/AlGaN с радиальной геометрией (типа «ядро-оболочка») [124]. Гибкий светодиод был произведен по описанной ранее методике (главы 2.1.3 и 2.1.7). Методом гравитационной накрутки массивы ННК GaN/AlGaN, выращенные на сапфировой подложке, были инкапсулированы в слой Sylgard 184, так чтобы верхние части выступали из полимерного слоя. Sylgard 184 был использован в качестве гибкой поддерживающей матрицы, поскольку для роста GaN ННК используются сапфировые подложки, у которых не наблюдаются проблемы с адгезией (при этом ССР25 также

можно использовать). Толщина мембраны (GaN/AlGaN ННК)/Sylgard 184, оцененная с помощью СЭМ, составила ~ 10 мкм (**Рисунок 51**). Для создания электрического контакта к ННК, площадки ОУНТ наносились на отделенную при помощи лезвия мембрану (GaN/AlGaN ННК)/Sylgard 184 с двух сторон, формируя механически гибкий УФ-светодиод.

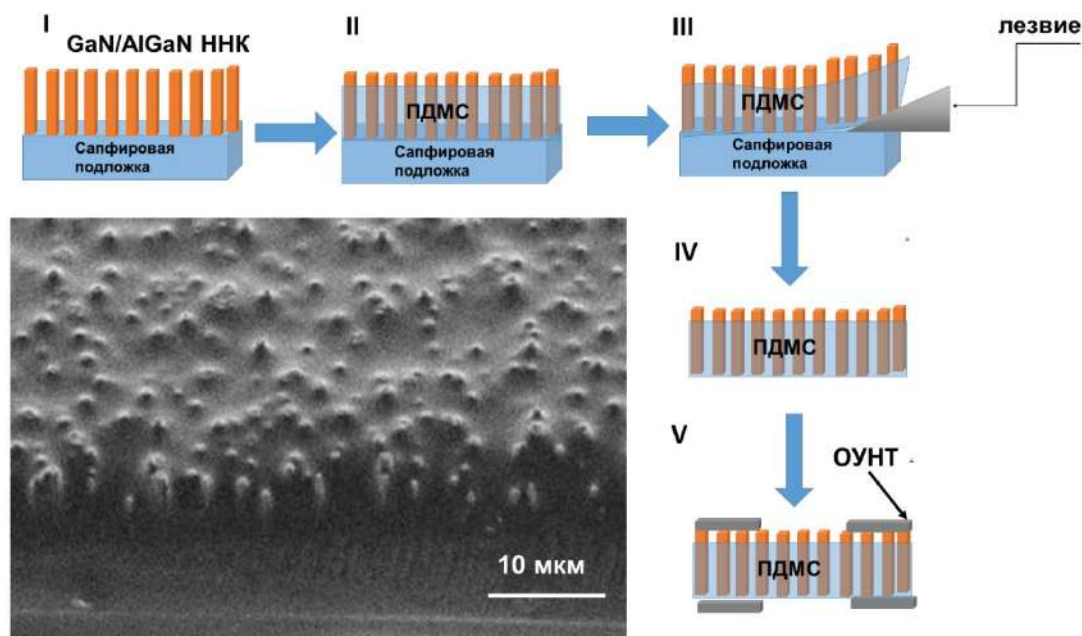


Рисунок 51 – Схема создания гибкого УФ-светодиода. Вставка представляет СЭМ-изображение поперечного сечения структуры

Созданный светодиод имел две полосы электролюминесценции в УФ-области, соответствующие 350 и 370 нм (**Рисунок 53 а**). Для отсечения паразитного излучения от дефектов GaN в желтой спектральной области был использован оптический фильтр из черного стекла, расположенный непосредственно над мембраной (**Рисунок 52**). ФЛ пленок МПК, расположенных сразу после оптического фильтра, возбуждалась УФ-излучением гибкого светодиода, работающего при протекании тока плотностью 30 А/см^2 .

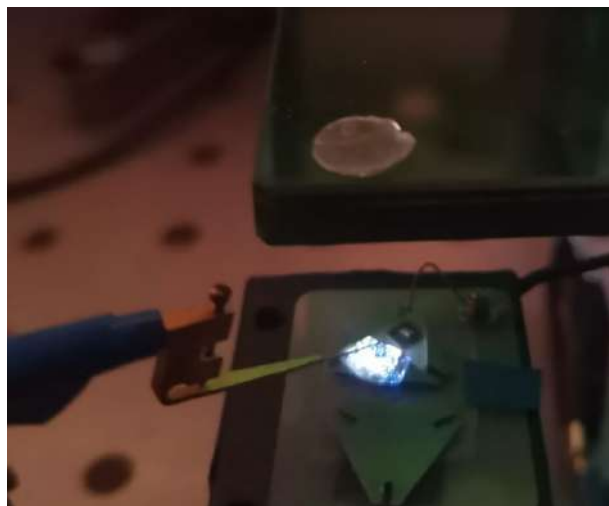


Рисунок 52 – Изображение возбуждения пленки Eu–Viру–ПДМС5000 от излучения НК AlGaN/GaN УФ–светодиода, проходящего через оптический фильтр

В спектре испускания ФЛ наложенной поверх гибкого УФ–светодиода Tb–Viру–ПДМС5000 пленки наблюдаются все характерные для Tb³⁺ сигналы энергетических переходов $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6-3$). На спектре (**Рисунок 53**) видно падение сигналов излучения светодиода при 340 нм в 2 раза после наложения пленки Tb–Viру–ПДМС5000, в то время как для сигнала при 380 нм наблюдается незначительное падение. Из этого следует, что основной вклад в возбуждение МПК происходит за счет поглощения излучения диода на длине волны 340 нм.

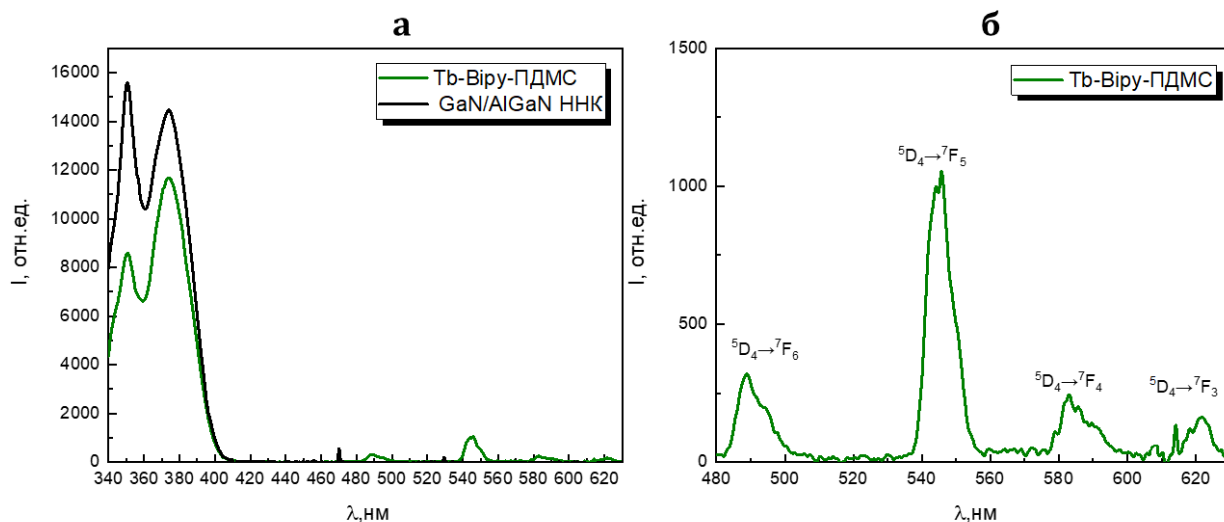


Рисунок 53 – Спектр электролюминесценции УФ–светодиода с наложенной пленкой Tb–Viру–ПДМС5000 в диапазоне длин волн 340–630 нм (**а**) и в области излучения Tb–Viру–ПДМС5000 (480–630 нм) (**б**)

В случае Eu–Viру–ПДМС5000 в спектре люминесценции наблюдаются полосы, соответствующие энергетическим переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-2$), характерных для Eu³⁺. Сигналы энергетических переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 3-4$) зарегистрировать не удалось из-за низкой световой мощности используемого гибкого УФ–светодиода. Как видно, Eu–Viру–ПДМС5000 поглощает

излучение на длине волны 340 нм сильнее, чем Tb–Bipy–ПДМС5000, что согласовывается со спектрами возбуждения для МПК (Рисунок 54, Рисунок 42). По видимому, это связано с природой координационного центра-лантаноида [82].

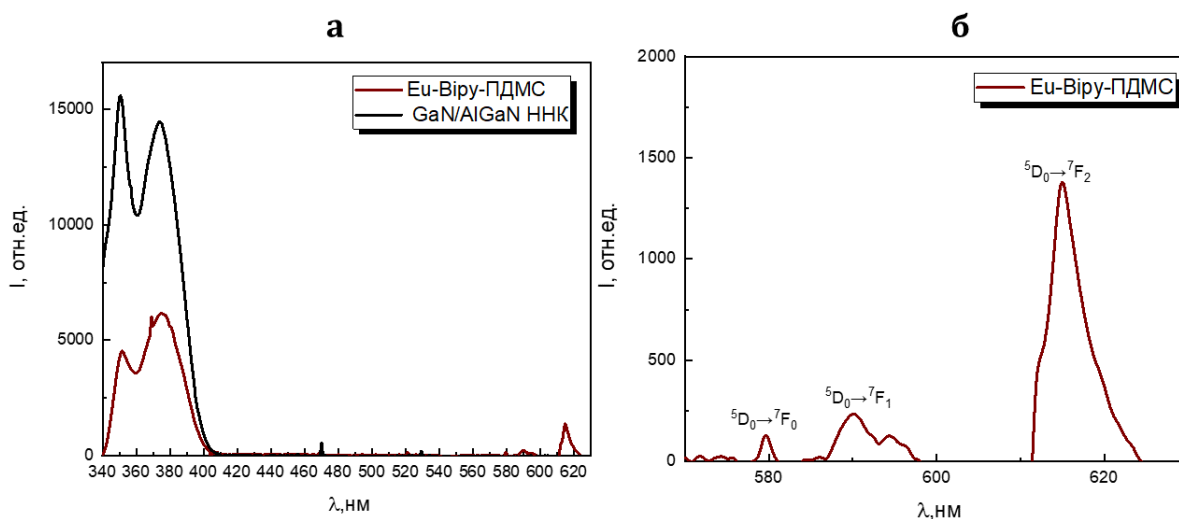


Рисунок 54 – Спектр электролюминесценции УФ–светодиода с наложенной пленкой Eu–Bipy–ПДМС5000 в диапазоне длин волн 340–630 нм (а) и в области излучения Eu–Bipy–ПДМС5000 (580–650 нм) (б)

Таким образом, Tb–Bipy–ПДМС5000 и Eu–Bipy–ПДМС5000 были успешно апробированы в качестве фотолуминесцентных слоев для гибкого УФ–светодиода (GaN/AlGaIn ННК)/ Sylgard 184. Это открывает возможность использования полученных МПК в гибких оптоэлектронных устройствах на основе массивов ННК, характеризующихся УФ–люминесценцией.

Результаты представленного исследования были опубликованы:

- Miroshnichenko A.S., Deriabin K.V., Baranov A.I., Neplokh V., Mitin D.M., Kolesnikov I.E., Dobrynin M.V., Parshina E.K., Mukhin I.S., Islamova R.M. Lanthanide(III)-incorporating polysiloxanes as materials for light-emitting devices // ACS Applied Polymer Materials — 2022. – № 4 (4). С. 2683–2690. DOI: 10.1021/acsapm.2c00017.
- Miroshnichenko A., Deriabin K.V., Rashevskii A.A., Suslonov V.V., Novikov A.S., Mukhin I.S., Islamova R.M. Structural features of Eu³⁺ and Tb³⁺-bipyridinedicarboxamide complexes // MDPI Polymers — 2022. – № 14 (24). – С. 5540. DOI: 10.3390/polym14245540.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химические реагенты и материалы

ПМГС (среднечисловая молекулярная масса $M_n = 3200$, вязкость 45 сСт, Abcr GmbH, Карлсруэ, Германия), АПДМС (два полимера с $M_n = 5000$ и 25000 и вязкостью 10–15, 100–120 и 900–1100 сСт, соответственно; Abcr GmbH, Карлсруэ, Германия), катализатор Карстедта (0.1 М раствор комплекса платины(0) с 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в ксилоле, Abcr GmbH, Карлсруэ, Германия) и в-ПДМС (средневесовая молекулярная масса $M_w = 25000$, вязкость 850–1150 сСт, Sigma Aldrich, Ст.Луис, США) были приобретены у коммерческих поставщиков и полностью охарактеризованы с помощью ЯМР-спектроскопии перед использованием. Безводный EuCl_3 (99.99%) и безводный TbCl_3 (99.99%) были приобретены у ChemCraft Ltd. (Россия). Триэтиламин (99%) также был закуплен в Abcr GmbH (Карлсруэ, Германия), и их чистота была подтверждена ЯМР-спектроскопией перед использованием. 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновая кислота (98%) приобретена в компании Abcr GmbH (Карлсруэ, Германия), чистота была проверена с помощью ЯМР-спектроскопии перед использованием. Тионилхлорид (97%, Вектон, Санкт-Петербург, Россия) был перегнан в атмосфере аргона непосредственно перед использованием. Безводный сульфат натрия (99%) и оксид фосфора(V) (98%, ACS) приобретены в компании Вектон (Санкт-Петербург, Россия). Хлороформ (99%) и ацетон (99%) были закуплены в компании Вектон (Санкт-Петербург, Россия) и использовались без дополнительной очистки. Безводный дихлорметан (99%, Вектон, Санкт-Петербург, Россия) был перегнан над оксидом фосфора(V) в атмосфере аргона перед использованием. Безводный метанол (99%, Вектон, Санкт-Петербург, Россия) был перегнан над метилатом магния. Толуол (99%) был приобретен в Вектон (Санкт-Петербург, Россия) и перегнан над системой натрий/бензофенон в атмосфере аргона.

3.1 Синтез

3.1.1 С–ПМГС50 и С–ПМГС75

В одnogорлую колбу поместили 3.94 г (С–ПМГС50) и 4.80 г (С–ПМГС75) стирола, добавили 0.1 М раствор катализатора Карстедта в ксилоле (440 мкл) в 40 мл безводного толуола. Перемешивали в течении 1 часа в атмосфере аргона при комнатной температуре (21 °С). Далее

после продувки аргоном в реакционную смесь добавили по каплям раствор ПМГС (для С–ПМГС50 4.55 г и 3.70 г для С–ПМГС75) в 40 мл безводного толуола. Реакцию проводили при перемешивании 72 часа в атмосфере аргона при комнатной температуре.

Мольная доля фенилэтильных звеньев ($\text{PhCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}$) в С–ПМГС рассчитывалась исходя из соотношений интегральных интенсивностей сигналов $\delta = 4.75\text{--}4.81$ м.д. (оставшихся Si–H групп) и 7.50–7.00 м.д. (линкера C_6H_5) (уравнение 1, что составило примерно 50 мол.% для С–ПМГС50 и 71 мол.% для С–ПМГС75).

$$\omega\% = \frac{I[\text{C}_6\text{H}_6]/5}{I[\text{Si-H}]/1 + I[\text{C}_6\text{H}_6]/5} = \frac{I[7.5-7]/5}{I[5-4.5]/1 + I[7.5-7]/5} \times 100 = 52\%, \quad (1)$$

где $\omega\%$ – мольное содержание C_6H_6 , I – интегральная интенсивность сигнала на спектре ^1H .

С–ПМГС50. Выход: 8.32 г (98%); прозрачная гибкая пленка. ^1H ТТЯМР (δ): 0.07 (ш с, SiCH_3), 0.75 (ш м, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$), 1.19 (ш м, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 2.01 (ш м, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 2.51 (ш м, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$), 4.73 (ш с, SiH), 6.89 (ш м, Ph). ^{13}C ТТЯМР (δ): –2.5 (SiCH_3), 0 (SiCH_3), 1.7 (SiCH_3), 15.2 ($\text{PhCH}(\text{CH}_3)$), 19.8 (PhCH_2CH_2), 29.5 (PhCH_2CH_2), 31.1 ($\text{PhCH}(\text{CH}_3)$), 126.0 (4- C_6H_5), 128.3 (2,6- C_6H_5), 128.7 (3,5- C_6H_5), 130.0 (*unco*- C_6H_5). ^{29}Si ТТЯМР (δ): –66, –57 (ш, Si–O–Si сшивки), –35 (ш, SiH), –26 (ш, Si–Si сшивки), –22 ($-\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})-$ и $-\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph})-$ звенья), 8 (концевые группы $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

С–ПМГС75. Выход: 8.25 г (97%); прозрачная гибкая пленка. ^1H ТТЯМР (δ): 0.07 (ш с, SiCH_3), 0.74 (ш м, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$), 1.19 (ш м, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 2.01 (ш м, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 2.51 (ш м, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$), 4.73 (ш с, SiH), 6.90 (ш м, Ph). ^{13}C ТТЯМР (δ): –2.5 (SiCH_3), 0.1 (SiCH_3), 1.7 (SiCH_3), 15.2 ($\text{PhCH}(\text{CH}_3)$), 19.8 (PhCH_2CH_2), 29.5 (PhCH_2CH_2), 31.2 ($\text{PhCH}(\text{CH}_3)$), 126.1 (4- C_6H_5), 128.3 (2,6- C_6H_5), 128.8 (3,5- C_6H_5), 130.0 (*unco*- C_6H_5). ^{29}Si ТТЯМР (δ): –66, –57 (ш, Si–O–Si сшивки), –35 (ш, SiH), –26 (ш, Si–Si сшивки), –22 ($-\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})-$ и $-\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph})-$ звенья), 9 (концевые группы $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

3.1.2 ССР25 и ССР50

В одnogорлую колбу поместили стирол (2.0 г для ССР25, 3.0 г для ССР50) и 0.1M катализатор Карстеда в ксилоле (220 мкл) в безводном толуоле (20 мл) и перемешивали в течение часа в атмосфере аргона. Далее в реакционную смесь добавили по каплям раствор ПМГС (2.31 г) 15 мл толуола. Реакцию проводили при перемешивании 72 часа в атмосфере аргона при комнатной температуре. Для достижения мольного содержания фенил-этильных звеньев 50% и

25% в получаемой фенилэтил-функционализированной силиконовой резине (ССР50 и ССР25, соответственно) в колбу с С-ПМГС75 или С-ПМГС50 внесли по каплям раствор в-ПДМС (1.42 г и 2.84 г) в 15 мл при перемешивании в течении часа в атмосфере аргона при комнатной температуре. Далее растворитель удаляли на ротационном испарителе до достижения 1/3 от исходного объема раствора ССР при пониженном давлении и температуре 60°C. Затем полученный гель был залит на тефлоновой подложке в прямоугольную форму из полимерной глины с площадью 64 см² и высотой бортов 1 см. ССР оставили отверждаться при комнатной температуре в течении 24 часов, а затем провели довулканизацию в течении 24 часов при температуре 110 °С.

ССР25. Выход: 7.10 г (99%); гибкая прозрачная силиконовая резина. ¹H ТТЯМР (δ): -0.87, 0.48 (ш с, SiCH₂CH₂Ph), 6.04 (ш м, Ph). ¹³C ТТЯМР (δ): -3.2, 0.1 (SiCH₃); 15.3 (SiCH(CH₃)Ph), 19.6 (SiCH₂CH₂Ph), 29.5 (SiCH₂CH₂Ph), 31.1 (SiCH(CH₃)Ph), 123.9 (4-C₆H₅), 126.6 (2,6-C₆H₅), 127.8 (3,5-C₆H₅), 129.9 (*unco*-C₆H₅). ²⁹Si ТТЯМР (δ): -67, -57 (Si-O-Si сшивки), -35 (SiH), -26 (ш, Si-Si сшивки), -22 (-OSi(CH₃)(CH₂CH₂Ph)-, -OSi(CH₃)(CH(CH₃)Ph)-, и -OSi(CH₃)₂- звенья), 8 (концевые группы (CH₃)₃Si).

ССР50. Выход: 6.69 г (99%); гибкая прозрачная силиконовая резина. ¹H ТТЯМР (δ): -1.22, -0.86, 0.49 (ш с SiCH₃); 0.24 (ш м, SiCH(CH₃)Ph), 0.61 (ш м, SiCH₂CH₂Ph), 1.52 (ш м, SiCH₂CH₂Ph), 1.92 (ш м, SiCH(CH₃)Ph), 5.57, 5.95, 6.30 (ш м, Ph). ¹³C ТТЯМР (δ): 0.1, 1.4 (SiCH₃); 15.3 (SiCH(CH₃)Ph), 19.3 (SiCH₂CH₂Ph), 29.4 (SiCH₂CH₂Ph), 33.0 ((SiCH(CH₃)Ph), 125.9 (4-C₆H₅), 128.2 (2,6-C₆H₅), 128.7 (3,5-C₆H₅), 130.7 (*unco*-C₆H₅). ²⁹Si ТТЯМР (δ): -66, -57 (Si-O-Si сшивки), -35 (SiH), -25 (Si-Si сшивки), -21 (-OSi(CH₃)(CH₂CH₂Ph)-, -OSi(CH₃)(CH(CH₃)Ph)-, и -OSi(CH₃)₂- звенья), 9 (концевые группы (CH₃)₃Si).

3.1.3 MCP25

В одnogорлую колбу поместили 2 г метилметакрилата, добавили 0.1 М раствор катализатора Карстедта в ксилоле (100 мкл) в 15 мл толуола. Перемешивали в течении 1 час в атмосфере аргона при комнатной температуре. Далее после продувки аргоном в реакционную смесь добавили по каплям раствор ПМГС (2.3 г для М-ПМГС50) 15 мл толуола. Реакцию проводили при перемешивании 72 часа в атмосфере аргона при комнатной температуре. Далее в полученный М-ПМГС добавили рассчитанное количество в-ПДМС. Для достижения мольного соотношения метилметакрилата 25% в получаемой метилметакрилат-силиконовой резине (MCP) в колбу с М-ПМГС внесли по каплям раствор в-ПДМС (2.82 г) в 15 мл при перемешивании в

течении часа в атмосфере аргона при комнатной температуре. Далее растворитель удаляли на ротационном испарителе до достижения 1/3 от исходного объема раствора МСР25 при пониженном давлении и температуре 60 °С. Затем полученный гель был залит на тефлоновой подложке в прямоугольную форму из полимерной глины с площадью 64 см² и высотой бортов 1 см. МСР25 оставили отверждаться при комнатной температуре в течении 24 часов, а затем провели довулканизацию в течении 24 часов при температуре 110 °С.

МСР25. Выход: 7.00 г (99%); гибкая прозрачная пленка. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ): -0.78 ((COOCH₃)(CH₃)CHCHN'Si≡), 1.09 ((COOCH₃)(CH₃)CHCHN'Si≡), 2.65 м.д. ((COOCH₃)(CH₃)CHCHN'Si≡), 4.75 (SiH). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ): -0.4 (SiCH₃), 0.5 (SiCH₃), 1.8 (SiCH₃), 34.4 ((COOCH₃)(CH₃)CHCHN'Si≡), 51.5((COOCH₃)(CH₃)CHCHN'Si≡), 77.3 (CDCl₃) 125.3 (4-C₆H₅ (толуол)), 128.2 (2,6-C₆H₅ (толуол)), 129.0 (3,5-C₆H₅ (толуол)), 137.8 (unco-C₆H₅ (толуол)), 177.6 ((COOCH₃)(CH₃)CHCHN'Si≡), 34.4 ((COOCH₃)(CH₃)CHCHN'Si≡), 51.5((COOCH₃)(CH₃)CHCHN'Si≡).

3.1.4 Дихлорангидрид 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты

В круглодонную колбу, предварительно продутую аргоном и оборудованную обратным холодильником, поместили 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновую кислоту (2.5 г, 10.24 ммоль), 2 капли триэтиламина и свежеперегнанный тионилхлорид (25 мл). Смесь кипятили в течение 2 ч при постоянном токе аргона до полного растворения дикарбоновой кислоты, а затем охлаждали до комнатной температуры. Избыток тионилхлорида был удалён при комнатной температуре при пониженном давлении в течение 3 ч для получения твердого порошкообразного дихлорангидрида. Выход: 2.87 г (99%); бежевый порошок; температура плавления 288 °С. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ): 8.10 (т, 2H, J = 8.0 Гц, 4-H-Пу), 8.18 (дд, 2H, J₁ = 1.1 Гц, J₂ = 7.8 Гц, 5-H-Пу), 8.98 (дд, 2H, J₁ = 1.1 Гц, J₂ = 7.8 Гц, 3-H-Пу). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ): 124.2 (5-C_{Пу}), 125.3 (3-C_{Пу}), 139.4 (4-C_{Пу}), 149.3 (6-C_{Пу}), 154.4 (2-C_{Пу}), 169.7 (C=O).

3.1.5 Пиридинсодержащие ПДМС

Определённое количество триэтиламина было добавлено к раствору АПДМС (50 г) в свежеперегнанном безводном дихлорметане (80 мл) при 0 °С в атмосфере аргона. После перемешивания в течение 1.5 ч по каплям добавляли раствор дихлорангидрида в безводном дихлорметане (20 мл). Полученная смесь перемешивалась при 0 °С в течение 2 ч, а затем при комнатной температуре в течение 2 дней. Реакционную смесь отфильтровали от нерастворимого

хлорида триэтиламмония, концентрировали до 1/3 от её начального объема при пониженном давлении при 45 °С и добавили метанол (60 мл) для гашения реакции. После появления белого осадка смесь отстаивалась 2 ч, после чего верхний прозрачный раствор был декантирован. Для растворения синтезированного сополимера был добавлен дихлорметан (20 мл). Процесс растворения–переосаждения–декантации был проведён 3–4 раза с дихлорметаном в качестве растворителя (20 мл) и метанолом в качестве осадителя (80 мл). Остатки растворителей были удалены при 45 °С при пониженном давлении (0.506 бар) для получения чистого продукта поликонденсации.

Віру-ПДМС5000. Выход: 41.9 г (70%); светло-желтый воскообразный материал. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ): 0.11 (шир с, CH₃Si), 0.70 (т, 4H, SiCH₂CH₂CH₂NH), 1.75 (квин, 4H, SiCH₂CH₂CH₂NH), 3.57 (кв, 4H, SiCH₂CH₂CH₂NH), 8.05 (т, *J* = 7.8 Гц, 2H, 4,4'-*H*-Віру), 8.17 (т, *J* = 5.6 Гц, 2H, NHC(=O)), 8.32 (д, *J* = 7.6 Гц, 2H, 5,5'-*H*-Віру), 8.55 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H, 3,3'-*H*-Віру). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ): 0.1, 1.0 (CH₃Si), 15.5 (SiCH₂CH₂CH₂NH), 23.8 (SiCH₂CH₂CH₂NH), 42.5 (SiCH₂CH₂CH₂NH), 122.7 (3,3'-C_{Віру}), 123.3 (5,5'-C_{Віру}), 138.4 (4,4'-C_{Віру}), 149.9 (6,6'-C_{Віру}), 153.8 (2,2'-C_{Віру}), 163.9 (C=O).

Віру-ПДМС25000. Выход: 38.1 г (75%); бесцветная вязкая жидкость. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ): 0.10 (шир с, CH₃Si), 0.70 (т, 4H, SiCH₂CH₂CH₂NH), 1.75 (шир квин, 4H, SiCH₂CH₂CH₂NH), 3.56 (шир кв, 4H, SiCH₂CH₂CH₂NH), 8.05 (т, *J* = 7.6 Гц, 2H, 4,4'-*H*-Віру), 8.16 (шир т, 2H, NHC(=O)), 8.32 (д, *J* = 7.6 Гц, 2H, 5,5'-*H*-Віру), 8.56 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H, 3,3'-*H*-Віру).

3.1.6 Получение Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС

Рассчитанное количество раствора хлорида металла в свежеперегнанном метаноле (0.1 г·мл⁻¹) было разбавлено безводным дихлорметаном (10 мл) и добавлено по каплям к раствору полимерного лиганда (8.5 г Віру-ПДМС) в безводном дихлорметане (40 мл). Образовавшийся раствор интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, а затем концентрировали при пониженном давлении при 45 °С (до 1/3 от его начального объема). Полученный гель выливали в форму из ПТФЭ с размерами 120 мм × 50 мм и сушили при комнатной температуре в течение 24 ч, затем при 100 °С в течение 24 ч. Затем полимерная плёнка толщиной ≈1 мм была отделена от формы из ПТФЭ и разрезана в соответствии с требованиями дальнейших экспериментов.

Получение N^6, N^6 -диизопропил-2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамида (BDCA)

Свежеприготовленный раствор 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбонилдихлорида (1,14 г, 4,06 ммоль) в сухом CH_2Cl_2 (10 мл) добавляли к раствору изопропиламина (2,39 г, 40,6 ммоль) в сухом CH_2Cl_2 (20 мл). по каплям при 0 °С в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре. в течение 24 ч, а затем фильтруют. После этого фильтровали и промывали трижды 100 мл дистиллированной воды. Остаток сушили в вакууме при 65 °С и промывали Et_2O , получая чистый BDCA.

Выход: 0.93 г (70%); бежевый порошок. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 1.28 (д, $J = 6.6$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.23 (м, $J_1 = 6.6$ Hz, $J_2 = 8.5$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 8.13 (дд, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz, 2H, 5,5'- H -Bipy), 8.19 (т, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 7.7$ Hz, 2H, 4,4'- H -Bipy), 8.62 (д, $J = 8.5$ Hz, 2H, $\text{C}(=\text{O})\text{NH}$), 8.98 (дд, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz, 2H, 3,3'- H -Bipy). ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 22.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 41.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 123.0 (3,3'- C_{Bipy}), 124.3 (5,5'- C_{Bipy}), 139.3 (4,4'- C_{Bipy}), 150.4 (6,6'- C_{Bipy}), 153.8 (2,2'- C_{Bipy}), 163.2 ($\text{C}=\text{O}$). ИК (KBr, выбранные полосы, ν , cm^{-1}): 3303 (с; $\nu(\text{N}-\text{H})$), 1653 (с; $\nu(\text{C}=\text{O})$), 1533 (с; $\nu_{\text{амид II}}(\text{N}-\text{H})$). УФ-вид (DMSO , λ_{max} , нм): 302 ($\text{C}=\text{O}$, $n \rightarrow \pi^*$), 291 (ПЗЛМ), 283 нм (ПЗЛМ)МС-ЭСИ: рассчитано для BDCA 349.1640, найденные m/z 349.1630 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Монокристаллы BDCA были выращены из раствора CH_3OH в течение одной недели для рентгеноструктурного анализа. Параметры кристаллической решетки: $a = 9.2043(6)$, $b = 11.4313(5)$, $c = 9.6843(6)$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 116.612(8)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$ (14), температура 100 К.

3.1.7 Получение низкомолекулярных комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+}

BDCA (465 мг, 1,42 ммоль) помещали в круглодонную колбу и растворяли в безводном CH_3OH (20 мл). К полученной смеси медленно по каплям добавляли раствор сухого TbCl_3 или EuCl_3 (180 мг или 175 мг, 0,68 ммоль) в 2 мл безводного CH_3OH . Раствор перемешивали при 40°C в течение 24 часов и растворитель удаляли роторным испарением при 60°C. Полученный остаток затем трижды 50 мл безводного промывали Et_2O .

$[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$. Выход: 608 мг (95%); бежевые кристаллы. ИК (KBr, выбранные полосы, ν , cm^{-1}): 3410 (с; $\nu(\text{O}-\text{H})$), 3220 (с; $\nu(\text{N}-\text{H})$), 1634 (с; $\nu(\text{C}=\text{O}--\text{Eu})$), 1558 (с; $\nu_{\text{амид II}}(\text{N}-\text{H})$), 1456 (ср; $\nu(\text{Py})$). УФ-вид (DMSO , λ_{max} , нм): 302 ($\text{C}=\text{O}$, $n \rightarrow \pi^*$), 291 (ПЗЛМ), 283 нм (ПЗЛМ). МС-ЭСИ: рассчитано для $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{EuO}_4^{3+}$ 268.4233, найденные m/z 268.4232 $[\text{M}-3\text{Cl}]^{3+}$. Монокристаллы $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ были выращены из раствора CH_3OH в течение одной

недели для рентгеноструктурного анализа. Параметры кристаллической решетки: $a = 11.2713(2)$, $b = 15.3222(2)$, $c = 14.2917(2)$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 106.511(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; моноклиная, пространственная группа $P2/c$ (13), температура 100 К. Выбранные длины связи (Å): Eu1–O1 2.4137(19), Eu1–O2 2.4019(19), Eu1–O3(H₂O) 2.463(3), Eu1–N1 2.536(2), и Eu1–N3 2.541(2). Выбранные углы связи (°): O1–Eu1–N1 64.25(7), N1–Eu1–N3 62.37(7), O2–Eu1–N3 64.30(7), и O1–Eu1–O3(H₂O) 70.26(5).

[Tb(BDCA)₂(H₂O)]Cl₃. Выход: 606 мг (94%); бежевые кристаллы. ИК (KBr, выбранные полосы, ν): 3410 (с; $\nu(\text{O–H})$), 3220 (с; $\nu(\text{N–H})$), 1634 (с; $\nu(\text{C=O--Tb})$), 1558 (с; $\nu_{\text{амид II}}(\text{N–H})$), 1456 (ср; $\nu(\text{Py})$). УФ-вид (ДМСО, λ_{max} , нм): 302 (C=O, $n \rightarrow \pi^*$), 291 (ПЗЛМ), 283 нм (ПЗЛМ). МС-ЭСИ: рассчитано для $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{TbO}_4^{3+}$, 270.4241, найденные m/z 268.4232 $[\text{M–3Cl}]^{3+}$. Монокристаллы $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ были выращены из раствора СН₃ОН в течение одной недели для рентгеноструктурного анализа. Параметры кристаллической решетки: $a = 11.2666(3)$, $b = 15.2986(3)$, $c = 14.2345(3)$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 106.335(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; моноклиная, пространственная группа $P2/c$ (13), температура 100 К. Выбранные длины связей (Å): Tb1–O1 2.390(2), Tb1–O2 2.3802(19), Tb1–O3(H₂O) 2.445(3), Tb1–N1 2.512(2), Tb1–N3 2.517(2). Выбранные углы связей (°): Tb1–N3 62.65(8), O2–Tb1–N3 64.88(7), O1–Tb1–O3(H₂O) 70.18(5).

3.2 Методы исследования

3.2.1 Спектроскопические и спектрометрические методы анализа

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III 400 в CDCl₃ или ДМСО-*d*₆ при комнатной температуре (400 МГц для ¹H, 100 МГц для ¹³C и 80 МГц для ²⁹Si). Спектры ЯМР ¹³C и ²⁹Si были записаны с развязкой от ¹H. Химические сдвиги приведены в значениях δ [м.д.] и относятся к остаточным сигналам недеитерированных растворителей: δ 7.26 (¹H) и 77.2 (¹³C) для СНCl₃ и δ 2.50 (¹H) и 39.5 (¹³C) для ДМСО. Для обозначения мультиплетностей использовались следующие сокращения: с = синглет, д = дублет, т = триплет, кв = квартет, квин = квинтет, м = мультиплет, шир = широкий, дд = дублет дублетов.

Спектры твердотельного ЯМР были получены с использованием Bruker Avance III 400-МГц WB (трехканальный твердотельный ЯМР-спектрометр с магнитно-резонансной томографией и возможностью диффузии), работающий на частоте 400.23 МГц для ¹H (16 сканирований), 100.64 МГц для ¹³C (2000 сканирований) и 79.51 МГц для ²⁹Si (2000 сканирований) при вращении образца под магическим углом с частотой вращения примерно 12500 Гц. Спектры твердотельного ЯМР ¹³C и ²⁹Si были записаны кросс-поляризацией

(обычно с задержкой 2 с и временем контакта 2.0 мс) и прямым возбуждением (обычно с задержкой 5 с) с развязкой от ^1H . Спектры твердотельного ЯМР ^1H получены при прямом возбуждении. Образец растирали в порошок и помещали в специальную кювету перед измерением. Химические сдвиги приведены в значениях δ [м.д.] относительно сигнала внешнего стандарта (чистого тетраметилсилана).

ИК-спектры зарегистрированы на ИК-Фурье-спектрофотометре Shimadzu IRAffinity-1. Перед измерением твёрдые образцы измельчали и спрессовывали в таблетку с бромидом калия. Измерения проводились при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел 4000–400 см^{-1} . Классификация полос поглощения по интенсивности: с — сильная, ср — средняя, сл — слабая.

УФ-вид-спектры были зарегистрированы на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. УФ-вид-спектры $[\text{Eu}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ и $[\text{Tb}(\text{BDCA})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ получены с использованием их растворов. В качестве растворителей использовали ДМСО. Измерения проводились при комнатной температуре с использованием кварцевой кюветы шириной 1 см в диапазоне длин волн 250–800 нм. УФ-вид-спектры CCP25 и MCP25 регистрировали с использованием их полимерных плёнок, которые предварительно были получены литьем из раствора и сшивкой в кварцевых формах толщиной 12, 57 и 106 мкм.

МС-ЭСИ была проведена на спектрометре Bruker Maxis HRMS ESI QTOF, оборудованном источником ионизации электроспреем. Анализируемые образцы предварительно растворяли в чистом метаноле для измерений МС-ЭСИ-спектров. Прибор работал в области положительных ионов в диапазоне $m/z = 50\text{--}400$. Отмечается наиболее интенсивный пик изотопного распределения.

3.2.2 Рентгеноструктурный анализ

РСА монокристаллов был проведён на дифрактометрах Agilent Technologies «SuperNova» и Rigaku Oxford Diffraction «Synergy XtaLAB» при использовании монохроматических источников излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Выбранный кристалл выдерживали при 200 К во время съёмки. Параметры элементарной ячейки уточнены методом наименьших квадратов. Структура кристалла была решена с помощью программного пакета ShelXT (с собственной фазировкой) и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропно-изотропном приближении с помощью программы ShelXL [125], включенной в программное обеспечение Olex2 [126]. В программном комплексе CrysAlisPro (Agilent Technologies, 2012) применялась эмпирическая коррекция поглощения со сферическими гармониками,

реализованная в алгоритме масштабирования SCALE3 ABSPACK. Атомы водорода включались в уточнение с фиксированными позиционными и температурными параметрами. Дополнительные кристаллографические данные координационных соединений содержатся в Кембриджской кристаллографической базе данных под номерами CCDC (2215221, 2215232 и 2215233) и доступны по ссылке www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

3.2.3 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Образец полимера (приблизительно 100 мг) был растворён в смеси 1 мл 40% водной фтористоводородной кислоты и 4 мл концентрированной азотной кислоты. Растворение проводили в закрытых пробирках из ПТФЭ с помощью системы микроволнового разложения Ethos ONE. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 мин при 80 °С до завершения реакции. Раствор центрифугировали при 3000 об·мин⁻¹ в течение 5 мин после охлаждения до комнатной температуры и затем собирали в стакан из полипропиленовой пленки для проведения EDX анализа на спектрометре Shimadzu EDX 800P. Содержание металла в образцах было измерено по линиям 41.54 кэВ (EuK α), 44.48 кэВ (TbK α) с накоплением сигнала в течение 100 с. Определение концентрации металла осуществлялось по линейной калибровочной зависимости с использованием солей с известным содержанием металлов (EuCl₃, TbCl₃), растворённых в той же кислотной смеси. Кроме того, был измерен эталонный образец (смесь 1 мл 40% водной фтористоводородной кислоты и 4 мл концентрированной азотной кислоты) для проведения коррекции базовой линии.

Содержание металла в полимере рассчитывалось по **уравнению 2**:

$$\omega_M, \% = \frac{C \cdot V}{1000000 \cdot m_{sample}} \cdot 100, \quad (2)$$

где C — измеренная концентрация M^{3+} в растворе, мг·л⁻¹, $V = 5$ мл — объём раствора и m_{sample} — масса образца полимера, г.

3.2.4 Исследование степени сшивки полимеров методом набухания

Измерение плотности полимера проводилось пикнометрическим методом. Сначала была определена масса пустого пикнометра, предварительно промытого дистиллированной водой и тщательно высушенного. Пикнометр был заполнен дистиллированной водой до метки и тем

самым определена масса воды (m_1) в нём. После измерения массы образца полимера (m) (общая масса приблизительно 10 кусочков полимера) его погружали в пикнометр, заполненный водой до метки таким образом, чтобы на полимерных кусочках не осталось ни одного пузырька воздуха. Лишнюю воду удалили фильтровальной бумагой, доведя уровень воды обратно до отметки пикнометра. Затем была измерена масса пикнометра с водой и полимером (m_2). Плотность образца полимера (ρ) была рассчитана согласно **уравнению 3**:

$$\rho = \frac{m}{m_1 + m - m_2} \cdot \rho_0, \quad (3)$$

где $\rho_0 = 0.997 \text{ г}\cdot\text{мл}^{-1}$ — плотность дистиллированной воды при комнатной температуре.

Измерения параметров набухания полимера проводились с использованием аппарата Сокслета. Первоначальная масса сухого образца полимера (цилиндрический диск диаметром 10 мм и толщиной 1 мм) (m_{unex}) была определена путем его взвешивания. 125 мл толуола добавлялось в круглодонную колбу, соединенную с экстрактором Сокслета с обратным холодильником. Образец сшитого полимера загружали в бумажный конверт, который затем был помещён внутрь экстрактора Сокслета непосредственно перед экспериментом. Процесс набухания полимера проводился при кипячении толуола в течение 2 ч. Образец набухшего полимера аккуратно доставали из бумажного конверта, осторожно протерев его от остатков растворителя, и немедленно взвешивали (m_s). Процент (s) набухания образца полимера рассчитывалось с использованием **уравнения 4**:

$$s (\%) = \frac{m_s}{m_{unex}} \cdot 100, \quad (4)$$

Затем образец полимера был высушен в течение 12 ч при комнатной температуре и при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение двух часов и повторно взвешен (m_{ex}). Массовая доля золь-фракции (w_{sol}) и объёмная доля гель-фракции полимера (v) рассчитывались по **уравнениям 5, 6**:

$$w_{sol} (\%) = \frac{m_{unex} - m_{ex}}{m_{unex}} \cdot 100, \quad (5)$$

$$v = \left[1 + \frac{m_s - m_{ex}}{m_{ex}} \cdot \frac{\rho_p}{\rho_s} \right]^{-1}, \quad (6)$$

где $\rho_s = 0.87 \text{ г}\cdot\text{мл}^{-1}$ и ρ_p — плотности толуола и полимера, соответственно. Эксперименты по набуханию проводили по 7 раз для каждого образца.

Степень сшивки (ρ_{cross}) и средняя молекулярная масса сегмента между сшивками (M_c) были рассчитаны для каждого полимера в соответствии с уравнением Флори-Ренера [112] (**уравнения 7, 8**):

$$\rho_{cross} = -\frac{1}{V_s} \cdot \frac{\ln(1-v)+v+\chi v^2}{\frac{1}{v^3}-\frac{v}{2}}, \quad (7)$$

$$M_c = \frac{\rho_p}{\rho_{cross}}, \quad (8)$$

где $V_s = 106.3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ — молярный объём толуола, $\chi = 0.465$ — параметр Флори-Хаггинса для взаимодействия полимер–растворитель (ПДМС–толуол [127]).

3.2.4.1 Расчёт погрешности измерений набухания

Неисключённая систематическая погрешность θ результатов измерений набухания полимеров (s , w_{sol} и v) была вычислена исходя из систематической погрешности лабораторных аналитических весов Shimadzu AUX 220 (I специальный класс точности, предел взвешивания 220 г) по **уравнению 9** с принятой доверительной вероятностью $P = 0.95$ [128]:

$$\theta = 1.1 \cdot \bar{x} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta m}{m_i}\right)^2}, \quad (9)$$

где $\Delta m = \pm 0.3 \text{ мг}$ — предел погрешности лабораторных весов, m_i — масса взвешиваемого i -го образца (m_{unex} , m_s и/или m_{ex}), мг; \bar{x} — среднеарифметическое значение определяемой величины (s , w_{sol} или v).

Поскольку величина выборки составляла $n = 7$ образцов для каждой серии полимеров, при обработке результатов измерений было использовано распределение Стьюдента и выбран критерий Стьюдента $t = 2.45$. Случайная погрешность измерений ϵ рассчитывалась исходя из **уравнения 10** [129]:

$$\epsilon = t \cdot \frac{S_x}{\sqrt{n}} = t \cdot \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2}{n(n-1)}}, \quad (10)$$

где S_x — среднее квадратическое отклонение результатов единичных измерений, x_j — результат j -ого параллельного измерения образца серии, \bar{x} — среднее значение результатов измерений образцов серии.

Доверительные границы общей погрешности Δ результата анализа (без учета знака) были определены согласно **уравнению 11** [128]:

$$\Delta = \sqrt{\theta^2 + \epsilon^2}, \quad (11)$$

3.2.5 Механические испытания на растяжение и разрыв

Испытания на растяжение и разрыв проводились на универсальной испытательной машине Shimadzu EZ-L-5kN при комнатной температуре в среднем по 5–7 раз для каждой серии образцов полимера при постоянной скорости растяжения $40 \text{ мм}\cdot\text{мин}^{-1}$. Циклические испытания на растяжение-сжатие были проведены пять раз для каждого образца полимера при постоянной скорости растяжения $10 \text{ мм}\cdot\text{мин}^{-1}$. В качестве зажимов для крепления образцов использовались зажимы Shimadzu SCG-5KNA CAP.5kN. При креплении области лопаток исследуемых полимерных образцов обматывались защитной прослойкой в виде двух слоёв синей изоленты 3M Temflex 1300 ПВХ, обеспечивающей гарантированное предотвращение выскальзывания и разрывания исследуемых мягких материалов рифленой поверхностью зажимов. Форма образцов соответствовала стандартам ISO 37 тип 3 (рабочая область отверждённого полимера $16 \text{ мм} \times 4 \text{ мм} \times 1 \text{ мм}$). Полученные кривые напряжение–деформация были обработаны и усреднены с помощью программного обеспечения Origin Pro 2018. Для более наглядного представления на рисунках к полученным усреднённым кривым было применено полиномиальное интерполяционное сглаживание.

Относительное удлинение при разрыве ε было определено согласно **уравнению 12**:

$$\varepsilon = \frac{l_{break} - l}{l} \cdot 100, \quad (12)$$

где l_{break} — длина измеренной рабочей области полимерного образца в момент разрыва, l — изначальная длина измеренной рабочей области полимерного образца.

Модуль Юнга E был определён из областей низкой деформации (относительное растяжение от $\varepsilon_1 = 1\%$ до $\varepsilon_2 = 3\text{--}20\%$) и рассчитан по **уравнению 13**:

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, \quad (13)$$

где σ_1 и σ_2 — значения напряжения при относительных удлинениях ε_1 и ε_2 .

Эффективность самозалечивания полимеров определялась с помощью испытаний на разрыв. Посередине рабочей области лопатки исследуемого полимера делался аккуратный поперечный разрез тонким лезвием бритвы таким образом, чтобы максимально воспроизвести «натуральное» повреждение (сквозную трещину) с предотвращением и минимизацией расстояния между частями лопатки и без изменения положения половинок лопаток относительно друг друга. Непосредственно после разреза проводилось самозалечивание образцов при нагревании в термостатируемом шкафу до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение разных промежутков времени (1, 2,

3, 24, 48 и 72 ч). Затем были проведены испытания на разрыв исходных и залеченных лопаток на воздухе при комнатной температуре с целью оценки их эффективности самозалечивания (η), рассчитанной по **уравнению 14**:

$$\eta = \frac{\sigma_{max}}{\sigma_{max 0}} \cdot 100, \quad (14)$$

где σ_{max} и $\sigma_{max 0}$ — пределы прочности восстановленных и исходных образцов.

3.2.5.1 Расчёт погрешности измерений механических свойств

Погрешность измерения относительного удлинения при разрыве. Неисключённая систематическая погрешность θ_ε результатов измерения относительного удлинения при разрыве ε была вычислена исходя из приборной погрешности детектора хода испытательной машины Shimadzu EZ-L-5kN ($\Delta l_1 = 0.01$ мм) и электронного цифрового штангенциркуля ($\Delta l_2 = 0.03$ мм), которым проводились измерения геометрии каждого образца. Расчёты проводились согласно **уравнению 15** с принятой доверительной вероятностью $P = 0.95$ [128]:

$$\theta_\varepsilon = 1.1 \cdot \bar{\varepsilon} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta l_1}{l}\right)^2 + \left(\frac{\Delta l_2}{l}\right)^2}, \quad (15)$$

где l — изначальная длина измеренной рабочей области исследуемого образца, мм; $\bar{\varepsilon}$ — среднееарифметическое значение относительного удлинения при разрыве, %.

Поскольку величина выборки составляла $n = 5-7$ образцов для каждой серии полимеров, при обработке результатов измерений было использовано распределение Стьюдента и выбран критерий Стьюдента $t = 2.57, 2.45,$ и 2.37 ($P = 0.95$) для выборок $n = 5, 6$ и 7 , соответственно. Случайная погрешность измерений ϵ_ε рассчитывалась по **уравнению 16** [129]:

$$\epsilon_\varepsilon = t \cdot \frac{S_\varepsilon}{\sqrt{n}} = t \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\varepsilon_i - \bar{\varepsilon})^2}{n(n-1)}}, \quad (16)$$

где S_ε — среднее квадратическое отклонение результатов единичных измерений относительного удлинения при разрыве, ε_i — результат i -ого параллельного измерения относительного удлинения при разрыве образца серии, $\bar{\varepsilon}$ — среднее значение результатов измерений относительного удлинения при разрыве образцов серии.

Доверительные границы общей погрешности Δ_ε результата анализа (без учета знака) были определены согласно **уравнению 17** [128]:

$$\Delta_{\varepsilon} = \sqrt{\theta_{\varepsilon}^2 + \epsilon_{\varepsilon}^2}, \quad (17)$$

Погрешность измерения предела прочности и модуля Юнга. Неисключённая систематическая погрешность $\theta_{\sigma,E}$ результатов измерения предела прочности σ и модуля Юнга E была найдена исходя из приборных погрешностей силового детектора (ΔF составляет 1% от измеряемой величины силы в соответствии со спецификацией прибора, $\Delta F/F = 0.01$) и детектора хода ($\Delta l_1 = 0.01$ мм) испытательной машины Shimadzu EZ-L-5kN, а также электронного цифрового штангенциркуля ($\Delta l_2 = 0.03$ мм). Расчёты проводились по **уравнению 18** с принятой доверительной вероятностью $P = 0.95$ [128]:

$$\theta_{\sigma,E} = 1.1 \cdot \bar{x} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta F}{F}\right)^2 + \left(\frac{\Delta l_1}{l}\right)^2 + \left(\frac{\Delta l_2}{l}\right)^2 + \left(\frac{\Delta l_2}{d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta l_2}{h}\right)^2}, \quad (18)$$

где l — изначальная длина измеренной рабочей области исследуемого образца, мм; d — изначальная ширина измеренной рабочей области исследуемого образца, мм; h — изначальная толщина измеренной рабочей области исследуемого образца, мм; \bar{x} — среднеарифметическое значение предела прочности и/или модуля Юнга, МПа.

Поскольку величина выборки составляла $n = 7-9$ образцов для каждой серии полимеров, при обработке результатов измерений было использовано распределение Стьюдента и выбран критерий Стьюдента $t = 2.45, 2.37$ и 2.31 ($P = 0.95$) для выборок $n = 7, 8$ и 9 , соответственно. Случайная погрешность измерений $\epsilon_{\sigma,E}$ рассчитывалась по **уравнению 19** [129]:

$$\epsilon_{\sigma,E} = t \cdot \frac{S_{\sigma,E}}{\sqrt{n}} = t \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}, \quad (19)$$

где $S_{\sigma,E}$ — среднее квадратическое отклонение результатов единичных измерений предела прочности, либо модуля Юнга, x_i — результат i -ого параллельного измерения предела прочности, либо модуля Юнга образца серии, \bar{x} — среднее значение результатов измерений предела прочности или модуля Юнга образцов серии.

Доверительные границы общей погрешности $\Delta_{\sigma,E}$ результата анализа (без учета знака) были определены согласно **уравнению 20** [128]:

$$\Delta_{\sigma,E} = \sqrt{\theta_{\sigma,E}^2 + \epsilon_{\sigma,E}^2}, \quad (20)$$

3.2.6 Термогравиметрия

ТГ полимеров проводили на анализаторе NETZSCH TG 209F1 Libra TGA209F1D-0024 на воздухе и в инертной (аргон) атмосфере. Образцы нагревали от 30 до 800 °С со скоростью нагрева 10 °С·мин⁻¹.

3.2.7 Сканирующая электронная микроскопия

Измерения СЭМ были проведены на сканирующем электронном микроскопе Supra 25 фирмы Carl Zeiss на базе СПБАУ РАН им Ж.И. Алфёрова.

3.2.8 Исследование фотолюминесцентных свойств

Спектры ФЛ записаны на спектрофлуориметре Horiba Fliorolog-3 (Jobin Yvon Technology, Бенсхайм, Германия) при 21 °С. Измерения QY проводились с использованием спектрофлуориметра Shimadzu RF-6000 (Киото, Япония) с интегрирующей сферой (101 мм в диаметре). Измерения стационарного состояния времени жизни ФЛ проводились с помощью спектрофлуориметра Horiba Fliorolog-3 с импульсной ксеноновой лампой мощностью 150 Вт в качестве источника возбуждения.

3.2.9 Рост НК GaP методом молекулярно-пучковой эпитаксии

НК GaP были синтезированы по самокатализируемому механизму роста пар-жидкость-кристалл (ПЖК) методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) со стандартной эффузивной ячейки в качестве источника Ga и кречерным источником P, оснащенный игольчатым клапаном для прецизионной установки величины молекулярного потока P₂. В качестве подложек использовались 75 мм пластины Si (111) p-типа с 4° разориентацией в направлении <110>. Перед синтезом подложки кремния обрабатывали по процедуре очистки Шираки, заканчивая химическим окислением кремния в кипящей смеси аммиака и перекиси водорода (NH₄OH:H₂O₂:H₂O в соотношении 1:1:3). Образовавшийся тонкий поверхностный оксидный слой способствует самоорганизованному формированию каталитической капли Ga и служит ростовой маской для зарождения НК. Перед ростом окисленные подложки Si (111) были

отожжены в камере МПЭ при 760 °С в течение 30 мин, чтобы способствовать образованию отверстий в оксидном слое, необходимых для вертикального роста ННК.

Соотношение потоков элементов группы III-ей и группы V-ой контролировалось с помощью вакуумметра Баярда-Альперта, измеряющего эквивалентное давление пучков. ННК были выращены при температуре подложки 630 °С, потоке галлия, соответствующему эквивалентной планарной скорости роста GaP 190 нм/ч, и отношении V/III, равном 20. ННК намеренно легировали кремнием во время роста, используя стандартную эффузионную ячейку в качестве источника легирующей примеси Si. Рост инициировали одновременным открытием заслонок Ga, P и Si. Показано, что несмотря на амфотерную природу легирующей примеси Si в соединениях A3B5, легирование приводит к преимущественно n-типу проводимости в ННК GaP, выращенного методом ПЖК. Анализ кристаллической структуры ННК *in situ* с помощью дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) показывает, что ННК растут вертикально вдоль направления Si [111], сохраняя объемную структуру цинковой обманки GaP. Введение легирующей примеси Si не нарушает рост по механизму ПЖК и морфологию ННК и, таким образом, позволяет получать эпитаксиальные массивы вертикально ориентированных ННК высотой около 8 мкм и диаметром около 185±40 нм.

3.2.10 Приготовление слоя перовскита CsPbBr₃

Раствор ПЭО (10 мг/мл) в ДМСО и раствор CsPbBr₃ (0,2 М) в ДМСО смешивали с 1.25:1 мас. соотношении и перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Тонкие пленки были получены методом центрифугирования при 600 об/мин в течение 1 мин и отжиге при 60 °С в течение 5 мин.

3.2.11 Синтез слоев ОУНТ

Слои ОУНТ были синтезированы аэрозольным (плавающим катализатором) методом осаждения из газовой фазы. Углеродные нанотрубки были получены в трубчатом кварцевом реакторе по реакции Будуара с использованием катализатора на основе Fe. Аэрозоль ОУНТ осаждали на нитроцеллюлозный фильтр HAWP (Merck Millipore) с образованием тонких слоев заданной толщины. Тонкие слои с прозрачностью 90% (при длине волны 550 нм) на фильтре нарезались на площадки размером приблизительно 0.5 мм², и несколько контактных площадок методом сухого переноса накладывались на обе стороны мембран CCP25/GaP ННК/CsPbBr₃ для создания прозрачных электродов.

3.2.12 Исследование адгезионных свойств силиконовых резин

Адгезионные свойства были изучены с помощью анализа кривых подвода / отвода АСМ. Кривые подвода / отвода АСМ были измерены и проанализированы на АСМ Bruker с использованием стандартных кремниевых кантилеверов (TipsNano HA_CNC В, длина кантилевера 184 ± 2 мкм, ширина кантилевера 34 ± 3 мкм). Кантилевер «прилипает» к полимерному слою за счет Ван-дер-Ваальсовых, капиллярных и других сил. Сила адгезии существенно влияет на взаимодействие кантилевер-полимер, когда зонд АСМ отводится от поверхности образца. Эта сила вызывает изгибание кантилевера до того момента, когда он оторвется от поверхности. Анализ кривых подвода / отвода от различных полимерных пленок в одних и тех же экспериментальных условиях (с использованием одного и того же Si зонда) позволяет оценить силы адгезии. Влиянием формы кантилевера на результаты можно пренебречь, используя один и тот же зонд при исследовании серии полимеров. Предполагается, что уменьшение силы адгезии к Si кантилеверу АСМ может быть экстраполировано на адгезию силикона к Si подложке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были разработаны и оптимизированы методы получения силиконовых материалов для гибких неорганических светодиодов на основе массивов ННК АЗВ5 соединений: (i) «стирол-содержащие» и «метилметакрилат-содержащие» силиконовые резины, обладающие пониженной адгезией к ростовой кремниевой подложке за счет замещения боковых Si–H групп на фенилэтильные и 2-метил-3-метокси-3-оксопропильные и (ii) люминесцирующие металлополимерные комплексы тербия(III) и европия(III) с 2,2-бипридин-6,6'-дикарбоксиамид-*co*-полидиметилсилоксанами, у которых фотоактивные центры являются межмолекулярными сшивками. Полученные ССР и МСР являются оптически прозрачными, механически прочными и обладают уменьшенной адгезией к ростовой кремниевой подложке. Это позволило использовать их в качестве гибкой поддерживающей матрицы в неорганических светоизлучающих устройствах на основе массивов ННК АЗВ5, синтезированных на Si. Полученные в работе люминесцирующие Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС проявляют свойство самозалечивания при нагревании после причиненных механических повреждений. В данной работе продемонстрировано, что природа координационного центра (Eu (III), Tb (III)) позволяет регулировать цвет фотолюминесценции путем наложения тонких силиконовых пленок, содержащих различные виды лантаноидов. За счет свойств неавтономного самозалечивания наложенные друг на друга тонкие пленки могут быть преобразованы в монолитные системы путем нагрева при 100 °С. Такие силиконовые «монолиты» обладают двумя цветами фотолюминесценции, которые определяются соотношением и числом пленок каждого вида.

Разработанные низкоадгезионные (к кремнию) силиконовые резины могут быть применены в качестве гибкой поддерживающей матрицы для светоизлучающих устройств на основе массивов ННК АЗВ5, в частности, светодиодов с архитектурой ССР25/GaP ННК/CsPbBr₃/ОУНТ. Разработанные фотолюминесцентные Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС могут быть использованы в качестве фотолюминофорных покрытий для гибких светодиодов на основе массивов GaN/AlGaN ННК, а также в качестве самозаживляемых защитных покрытий для экранов смартфонов, планшетов, ноутбуков и «умных» часов.

На основании проведённой работы можно сделать следующие выводы:

1. Синтезированы С-ПМГС и М-ПМГС по реакции каталитического гидросилилирования между полиметилгидросилоксаном и стиролом или метилметакрилатом, соответственно. Сшитые ССР25, ССР50 и МСР25 (содержание фенилэтильных и 2-метил-3-метокси-3-оксопропильных заместителей равно 25 и 50%,

соответственно) получены по реакции каталитического гидросилилирования между α, ω -ди(тривинилсилокси)полидиметилсилоксаном и С-ПМГС или М-ПМГС. С помощью ТТ ЯМР-спектроскопии доказано, что сшивка осуществляется как за счет реакций каталитического гидросилилирования, так и каталитического дегидросочетания между непрореагировавшими Si–H-группами.

2. Установлено, что силиконовые резины ССР25 и МСР25 обладают однородной морфологией, что было подтверждено СЭМ, и являются оптически прозрачными в УФ - и видимой областях спектра. Значения адгезии к ростовой кремниевой подложке для ССР25 и МСР25, полученные с помощью анализа кривых подвода/отвода АСМ, примерно в два раза ниже, чем в случае коммерчески доступного Sylgard 184. Обнаружено, что ССР25 и МСР25 позволяют полностью инкапсулировать массив ННК благодаря своим плёнкообразующими свойствам.
3. Степень сшивки ССР25 ($\rho_{\text{cross}} = 13.3 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-3}$) больше по сравнению с МСР25 и ССР50 ($\rho_{\text{cross}} = 3.2 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-3}$, и $\rho_{\text{cross}} = 0.50 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-3}$, соответственно) и близка к значениям Sylgard 184 ($\rho_{\text{cross}} = 11.6 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-3}$, что делает ССР25 наиболее перспективным среди исследованных силиконовых резин. ССР25 характеризуется удовлетворительным для приложений гибкой оптоэлектроники относительным удлинением при разрыве ($\varepsilon = 45\%$) и пределом прочности при растяжении ($\sigma = 1.5 \text{ МПа}$), а также более высоким значением модуля Юнга ($E = 3.4 \text{ МПа}$) в отличие от Sylgard 184 ($E = 1.1 \text{ МПа}$). С помощью ССР25 были получены более прочные и при этом достаточно гибкие тонкие мембраны (толщиной 4 мкм) с инкапсулированными ННК, которые отделяются от кремниевой подложки без повреждений, в отличие от Sylgard 184.
4. Впервые создан гибкий светодиод с новой архитектурой ССР25/n-GaP ННК CsPbBr₃/ОУНТ, демонстрирующий электролюминесценцию в зеленой области спектра (538 нм) при рабочем напряжении 5 В. Полученный PLED способен сохранять свои рабочие характеристики после 30 циклов изгиба/релаксации.
5. Синтезированы металлополимерные комплексы Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС на основе 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксанов ($M_n = 5000$ и 25000) и лантаноидов (Tb³⁺ и Eu³⁺). С помощью ИК, УФ-спектроскопии, а также РСА, МС–ЭСИ и квантово-химических расчетов модельных низкомолекулярных комплексов [Tb(BDCA)₂(H₂O)]Cl₃ и [Eu(BDCA)₂(H₂O)]Cl₃ доказано, что координационные сшивки в полученных МПК осуществляются по связям лантаноид – N_{Віру} и лантаноид – O_{carboxyl}.

6. Eu–Vіру–ПДМС5000 и Tb–Vіру–ПДМС5000 характеризуются более высокими значениями предела прочности при растяжении и модуля Юнга ($\sigma = 1.5$ МПа, $E = 3.6$ МПа) по сравнению с МПК на основе монопиридилных лигандов ($\sigma = 0.45$ МПа, $E = 1.39$ МПа). Полученные Eu–Vіру–ПДМС и Tb–Vіру–ПДМС отличаются высокой эластичностью (в случае Eu, Tb–Vіру–ПДМС5000 относительно удлинение при разрыве равно 185–188%, для Eu, Tb–Vіру–ПДМС25000 – 221–255%). Установлено, что Eu–Vіру–ПДМС обладают свойством неавтономного самозалечивания (эффективность самозалечивания равна 90% при 100 °С). Eu–Vіру–ПДМС и Tb–Vіру–ПДМС являются более термостойкими силиконовыми материалами, температура начала разложения которых составляет 400 °С, по сравнению с МПК на основе монопиридилных лигандов (250–300 °С) [2].
7. При длине волны возбуждения 320–340 нм Eu–Vіру–ПДМС и Tb–Vіру–ПДМС демонстрируют фотолюминесценцию в красной и зеленой спектральных областях, соответственно. Eu–Vіру–ПДМС5000 и Tb–Vіру–ПДМС5000 обладают наиболее высокими квантовыми выходами фотолюминесценции, равными 10.5% и 18.5%, соответственно. Показана возможность регулирования цвета фотолюминесценции путем наложения тонких пленок (толщиной 100 мкм), содержащих разные виды лантаноидов. За счет свойств неавтономного самозалечивания наложенные друг на друга пленки могут быть преобразованы в монолитные системы путем нагрева при 100 °С. Такие «монолиты» обладают различными цветами (в диапазоне от зеленого до красного) фотолюминесценции, которые определяются соотношением и количеством пленок каждого вида.
8. Eu–Vіру–ПДМС и Tb–Vіру–ПДМС были апробированы в качестве фотолюминесцентных слоев для гибкого УФ–светодиода (GaN/AlGaN ННК)/Sylgard 184/ОУНТ. Полученные МПК могут быть применены в качестве самозалечивающихся защитных покрытий для экранов смартфонов, планшетов, ноутбуков и «умных» часов, а также люминесцентных слоев в гибких дисплеях и светоизлучающих устройствах на основе массивов ННК.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубочайшую благодарность за помощь в подготовке диссертационной работы научным руководителям – д.х.н., проф. Р.М. Исламовой и д.ф.-м.н., проф. И.С. Мухину.

Автор выражает признательность лаборатории д.ф.-м.н., проф. С.В. Макарова (лаборатория гибридной нанофотоники и оптоэлектроники, Университет ИТМО), в частности инженеру-исследователю М.Г. Бaeвой за синтез перовскитных растворов и композитов, а также разработку методики нанесения светоизлучающего перовскитного слоя и оптимизацию архитектуры гибридного зеленого светодиода.

Автор глубоко благодарен к.ф.-м.н, м.н.с. Ф.М. Кочеткову (лаборатория возобновляемых источников энергии, СПбАУ РАН им. Ж.И. Алфёрова) за помощь в проведении электрофизических экспериментов и предоставлении гибкого УФ-светодиода.

Автор выражает благодарность к.х.н., с.н.с. А.С. Новикову (кафедра физической органической химии, Институт химии СПбГУ) за осуществление квантово-химических расчётов и моделирование спектров.

Автор благодарит к.ф.-м.н., с.н.с. А.М. Можарова за проведение измерений СЭМ в СПбАУ РАН им. Ж.И. Алфёрова.

Работа была выполнена на при финансовой поддержке РФФ (грант 20-19-00256) и проекта СПбГУ (№ 94124215) с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования» «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» и «Лазерные и оптические методы исследования».

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ННК — нитевидный нанокристалл;

МПК — металлополимерные комплексы;

Химические соединения и вещества

С–ПМГС — поли(метилгидросилоксан-*co*-метил(2-фенилэтил)силоксан-*co*-метил(1-фенилэтил)силоксан);

С–ПМГС50 — поли(метилгидросилоксан-*co*-метил(2-фенилэтил)силоксан-*co*-метил(1-фенилэтил)силоксан) с мольным содержанием фенилэтильных звеньев 50%;

С–ПМГС75 — поли(метилгидросилоксан-*co*-метил(2-фенилэтил)силоксан-*co*-метил(1-фенилэтил)силоксан) с мольным содержанием фенилэтильных звеньев 75%;

М–ПМГС — поли(метил(2-метил-3-метокси-3-оксопропил)силоксан-*co*-метилгидросилоксан);

ССР — фенилэтил-функционализируемая силиконовая резина (стирол-содержащая силиконовая резина);

ССР25 — фенилэтил-функционализируемая силиконовая резина с 25 мол.% содержанием фенилэтильных групп;

ССР50 — фенилэтил-функционализируемая силиконовая резина с 50 мол.% содержанием фенилэтильных групп;

МСП — 2-метил-3-метокси-3-оксопропил-функционализируемая силиконовая резина (метилметакрилат-содержащая силиконовая резина);

МСП25 — 2-метил-3-метокси-3-оксопропил-функционализируемая силиконовая резина с 25 мол.% содержанием 2-метил-3-метокси-3-оксопропильных групп;

n-GaP — n-легированный фосфид галлия;

ОУНТ — одностенные углеродные нанотрубки;

Віру–ПДМС — 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксан

Eu–Віру–ПДМС — металлополимерный комплекс европий(III)- 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксан;

Tb–Віру–ПДМС — металлополимерный комплекс тербий (III)- 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксан;

Eu–Віру–ПДМС5000 — металлополимерный комплекс европий(III)- 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксан со среднечисловой молекулярной массой равной 5000;

Tb–Віру–ПДМС5000 — металлополимерный комплекс тербий (III)- 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксан со среднечисловой молекулярной массой равной 5000;

Eu–Вірү–ПДМС25000 — металлополимерный комплекс европий(III)- 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксан со среднечисловой молекулярной массой равной 25000;

Tb–Вірү–ПДМС25000 — металлополимерный комплекс тербий (III)- 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксан со среднечисловой молекулярной массой равной 25000;

ПДМС — полидиметилсилоксан;

ПММА — полиметилметакрилат;

МОИ — 2-(метакрилокси)этилизационат;

ПДМС-*графт*-ПСт — привитой сополимер ПДМС и полистирола;

ЭФСР — эластичная ферроценил-содержащая силиконовая резина;

Zn(CF₃SO₃)₂–ПДМС — металлополимерный комплекс цинк (II)2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбоксамид-*co*-ПДМС с противоионами CF₃SO₃⁻;

Ni–Рү–ПДМС — никель(II)-пиридин-2,6-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксан;

Co–Рү–ПДМС — кобальт(II)-пиридин-2,6-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксан;

Ln–Рү–ПДМС — лантанид(III)-пиридин-2,6-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксан

HPS — 1,1,2,3,4,5-гептафенил-1-гидросилол;

D₄Vi — тетраметил-тетравинил-циклотетрасилоксан;

D₄H — тетраметил-тетрагидро-циклотетрасилоксан;

PEDOT:PSS — поли(3,4-этилендиокситиофен)-полистиролсульфонат;

AgNWs — серебряные нанонити;

CuNWs — медные нанонити;

в-ПДМС — α,ω-ди(диметилвинилсилокси)полидиметилсилоксан;

АПДМС — α,ω-ди(3-аминопропилдиметилсилокси)полидиметилсилоксан;

BDCA — N⁶,N⁶-диизопропил-2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид;

DMCO-*d*₆ — дейтерированный диметилсульфоксид;

ПЭО — полиэтиленоксид;

ПМГС — полиметилгидросилоксан;

ПТФЭ — политетрафторэтилен;

Методы исследования

ЯМР — спектроскопия ядерного магнитного резонанса;

DFT — теория функционала плотности;

EDX — энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия;

QTAIM — квантовая теория атомов в молекулах;

ИК — инфракрасный/ая (спектроскопия);

МС-ЭСИ — масс-спектрометрия с электроспрей-ионизацией;

РСА — рентгеноструктурный анализ;

ТГ — термогравиметрия;

УФ-вид-спектроскопия — ультрафиолетовая-видимая спектроскопия;

СЭМ — сканирующая электронная микроскопия (сканирующий электронный микроскоп);

АСМ— атомно-силовая микроскопия (атомно-силовой микроскоп);

ВАХ — вольт-амперная характеристика;

XRD — порошковая рентгеновская дифракция;

ЭЛ — электролюминесценция;

ФЛ — фотолюминесценция;

Прочие сокращения

OLED (organic lighth-emitting diode) — органический светоизлучающий диод;

AMOLED (organic lighth-emitting diode) — органический светоизлучающий диод в активной матрице;

PLED (perovskite lighth-emitting diode) — перовскитный светоизлучающий диод;

ACEL (alternating-current electroluminescent devices) — электролюминесцентный дисплей;

LEC (light-emitting electrochemical cell) — светоизлучающая электрохимическая ячейка;

LEP (light-emitting polymers) — светоизлучающие полимеры;

DSSC (Dye Sensitized Solar Cells) — сенсibilизированная красителем солнечная батарея;

НОМО — высшая занятая молекулярная орбиталь;

LUMO — низшая незанятая молекулярная орбиталь;

НИЛ — инжекционный дырочный слой;

ЕП — инжекционный электронный слой;

НТЛ — транспортирующий дырки слой;

ЕТЛ — транспортирующий электроны слой;

Единицы измерения и параметры

E — модуль Юнга;

E_g — ширина запрещенной зоны;

M_c — средняя молекулярная масса сегмента между сшивками, рассчитанная по параметрам набухания;

M_n и M_w — среднечисловая и средневесовая молекулярные массы, соответственно;

m_{unex} , m_s и m_{ex} — первоначальная масса сухого, масса набухшего и высушенного после набухания образца полимера, соответственно;

s — процент набухания полимера;

T — температура;

$T_{пл}$ — температура плавления;

T_g — температура стеклования;

v — объёмная доля гель-фракции полимера (трёхмерной полимерной сетки);

w_{sol} — массовая доля золь-фракции полимера (растворимой фракции полимера);

δ — химический сдвиг в ЯМР;

ε — относительное удлинение при разрыве;

η — эффективность самозалечивания;

λ — длина волны;

ρ — плотность;

ρ_{cross} — степень сшивки;

σ — предел прочности при растяжении, объёмная проводимость;

$\sigma_{initial}$ и σ_{healed} — пределы прочности исходного и восстановленного материала (после самозалечивания) при разрыве, соответственно.

$^{\circ}\text{C}$ — градус Цельсия;

мА — миллиампер;

В — вольт;

мин — минута;

об/мин — оборот в минуту

с — секунда;

ч — час;

м.д. — миллионная доля;

Гц — герц;

кГц — килогерц;

нм — нанометр;

МПа — мегапаскаль;

сСт — сантиСтокс;

ммоль — миллимоль;

$\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ — сименс на сантиметр;

см — сантиметр;

См — сименс;

эВ — электронвольт;

Ом/кв. — Ом на квадрат;

кд/м² — кандел на кв. метр.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Eliseeva, S.V. and Bünzli, J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // *Chemical Society Reviews*. – 2009 г. – V. 39. – С. 189–227.
- [2] Yang, J., Wang, T., Guo, R., Yao, D., Guo, W., Liu, S., Li, Zh, Wang, Y and Li, H. Self-healing material with reversible luminescence switch behavior // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020 г. – V. 12. – С. 54026–34.
- [3] Каргин, В.А., Акутин, М.С., Ефстратов, В.Ф., Ениколопян, Н.С., Кабанов, В.А., Коршак, В.В., Кренцель, Б.А., Пакшвер, А.Б., Смирнов, В.С., Слонимский, Г.С. и Якубович, С.В. Энциклопедия полимеров. // Советская энциклопедия, V. 1. – 1972 г. – 1224 с.
- [4] Yilgör, E. and Yilgör, I. Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications // *Progress in Polymer Science*. – 2014 г. – V. 39. – С.1165–95.
- [5] Moretto, H.-H., Schulze, M. and Wagner, G. Silicones // В: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, редактор. – *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. – 2000 г. – С. a24_057.
- [6] Hamdani, S., Longuet, C., Perrin, D., Lopez-cuesta, J.-M. and Ganachaud, F. Flame retardancy of silicone-based materials // *Polymer Degradation and Stability*. – 2009 г. – V. 94. – С. 465–95.
- [7] Blanco, I. Polysiloxanes in theranostics and drug delivery: a review // *Polymers*. – 2018 г. – V. 10. – С. 755.
- [8] McDonald, J.C., Duffy, D.C., Anderson, J.R., Chiu, D.T., Wu, H., Schueller, O.J. and Whitesides G.M. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane) // *Electrophoresis*. – 2000 г. – V. 21. – С. 27–40.
- [9] Ren, Z. and Yan, S. Polysiloxanes for optoelectronic applications // *Progress in Materials Science*. – 2016 г. – V. 83. – С. 383–416.
- [10] Yang, H., Liu, M.-X., Yao, Y.-W., Tao, P.-Y., Lin, B.-P., Keller, P., Zhang, X.-Q., Sun, Y. and Guo L.-X. Polysiloxane-based liquid crystalline polymers and elastomers prepared by thiol–ene chemistry // *Macromolecules*. – 2013 г. – V.46 – С. 3406–16.
- [11] Ling, Q.-D., Liaw, D.-J., Zhu, C., Chan, D.S.-H., Kang, E.-T. and Neoh, K.-G. Polymer electronic memories: materials, devices and mechanisms // *Progress in Polymer Science*. – 2008 г. – V. 33. – С. 917–78.
- [12] Monteiro, J.H.S.K. and de Bettencourt-Dias, A. Lanthanide ion emission in multicolor OLEDs (Ce 3+ , Pr 3+ , Tb 3+ , Dy 3+ , Tm 3+ , and white light Eu 3+ /Tb 3+ hybrid systems) and device characterization // *Lanthanide-Based Multifunctional Materials*. – 2018 г.–131 с.

- [13] Grzegorzcyk, W.J., Ganesan, P., Savenije, T.J., van Bavel, S., Loos, J., Sudhölter, E.J.R. Siebbeles, L.D.A. and Zuilhof, H. Photoconductance of bulk heterojunctions with tunable nanomorphology consisting of P3HT and naphthalene diimide siloxane oligomers // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009 г. – V. 113. – C. 7863–9.
- [14] Lee, S., Jeon, Y., Lim, Y., Hossain, Md.A., Lee, S., Cho, Y., Ju H. and Kim, W. A new siloxane containing imidazolium iodide as electrolyte for dye-sensitized solar cell // *Electrochimica Acta*. – 2013 г. – V. 107. – C. 675–80.
- [15] Bae, J.-Y., Lim, D., Yun, H.-G., Kim, M., Jin, J. and Bae, B.-S. A quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on sol–gel derived in situ gelation of a siloxane hybrid electrolyte // *RSC Advances*. – 2012 г. – V. 2. – C. 5524–7.
- [16] Lee, S.H., Lim, Y.D., Seo, D.W., Hossain, Md.A., Jang, H.H., Lee, H.C. and Kim, W.G. Novel cyclic sulfonium iodide containing siloxane high performance electrolyte for dye-sensitized solar cell // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2013 г. – V. 19. – C. 322–6.
- [17] Mikkonen, R., Puistola, P., Jönkkäri, I. and Mäntysalo, M. Inkjet printable polydimethylsiloxane for all-inkjet-printed multilayered soft electrical applications // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020 г. – V. 12. – C.11990–7.
- [18] Mark, J.E., Schaefer, D.W. and Lin, G. *The Polysiloxanes* //Oxford University Press, Oxford, UK. 2015 г. –296 c.
- [19] Jung, H.-C., Moon, J.-H., Baek, D.-H., Lee, J.-H., Choi Y.-Y., Hong, J.-C. and Lee, S.-H. CNT/PDMS composite flexible dry electrodes for long-term ECG monitoring // *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*. – 2012 г. – V. 59. – C. 1472–9.
- [20] Barshutina, M.N., Kirichenko, S.O., Wodolajski, V.A. and Musienko, P.E. Mechanisms of electrical conductivity in CNT/silicone composites designed for neural interfacing // *Materials Letters*. – 2019 г. – V. 236. – C. 183–6.
- [21] Du, J., Wang, L., Shi, Y., Zhang, F., Hu, S., Liu, P., Li, A. and Chen, J. Optimized CNT-PDMS flexible composite for attachable health-care device // *Sensors*. – 2020 г. – V.20. – C. 4523.
- [22] Sharma, B., Kim, J.-S. and Sharma, A. AgNWs-graphene transparent conductor for heat and sensing applications // *Materials Research Express*. – 2019 г. – V.6. – C. 066312.
- [23] Liu, Y., Shi, J., Yang, Z., Wang, X., Guo, Z. and Ding, G. Graphene/PDMS composite microstructure for pressure sensor application by 3D printing // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019 г. – V.490 – C. 072034.
- [24] Li, B., Zhang, Y., Li, T., Yu, H., Guo, Q., Hu, M. and Yang, J. Multilayer graphene/PDMS composite gradient materials for high-efficiency photoresponse actuators // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2022 г. – V. 307. – C. 2100868.

- [25] Ko, E.-H., Kim, H.-J., Lee, S.-M., Kim, T.-W. and Kim, H.-K. Stretchable Ag electrodes with mechanically tunable optical transmittance on wavy-patterned PDMS substrates // *Scientific Reports*. – 2017 г. – V.7. – C. 46739.
- [26] Mia, R. and Sultana, S. Fabrication and properties of silver nanowires (AgNWs) functionalized fabric // *Applied Sciences*. – 2020 г. – V.2. – C. 2052.
- [27] Wang, T., Wang, R., Cheng, Y. and Sun, J. Quasi in situ polymerization to fabricate copper nanowire-based stretchable conductor and its applications // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – V.8. – C. 9297–04.
- [28] Wang, J., Yan, C., Chee, K.J. and Lee, P.S. Highly stretchable and self-deformable alternating current electroluminescent devices // *Advanced Materials*. – 2015. – V.27 – C. 2876–82.
- [29] Wang, L., Xiao, L., Gu, H. and Sun, H. Advances in alternating current electroluminescent devices // *Advanced Optical Materials*. – 2019. – V.7. – C. 1801154.
- [30] Cheng, S. and Zhong, H. What happens when halide perovskites meet with water? // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2022 г. – V.13. – C. 2281–90.
- [31] Dai, X., Messanvi, A., Zhang, H., Durand, C., Eymery, J., Bougerol, C., Julien, F. H. and Tchernycheva, M. Flexible light-emitting diodes based on vertical nitride nanowires // *Nano Letters*. – 2015 г. – V.15. – C. 6958–64.
- [32] Guan, N., Dai, X., Messanvi, A., Zhang, H., Yan, J., Gautier, E., Bougerol, C., Julien, F. H. and Durand, C. Flexible white light emitting diodes based on nitride nanowires and nanophosphors // *ACS Photonics*. – 2016 г. – V.3. – C. 597–603.
- [33] Kochetkov, F.M., Neplokh, V., Mastalieva, V.A., Mukhangali, S., Vorob'ev, A.A., Uvarov, A.V., Komissarenko, F.E., Mitin, D.M., Kapoor, A., Eymery, J., Amador-Mendez, N., Durand, C., Krasnikov, D., Nasibulin, A.G., Tchernycheva, M. and Mukhin I.S. Stretchable transparent light-emitting diodes based on ingan/gan quantum well microwires and carbon nanotube films // *Nanomaterials*. – 2021 г. – V.11. – C. 1503.
- [34] Neplokh, V., Fedorov, V., Mozharov, A., Kochetkov, F., Shugurov, K., Moiseev, E. Amador-Mendez, N., Statsenko, T., Morozova, S., Krasnikov, D., Nasibulin, A.G., Islamova, R.M., Cirlin, G., Tchernycheva, M. and Mukhin, I.S. Red GaPAs/GaP nanowire-based flexible light-emitting diodes // *Nanomaterials*. – 2021 г. – V.11. – C. 2549.
- [35] Neplokh, V., Kochetkov, F.M., Deriabin, K.V., Fedorov, V.V., Bolshakov, A.D., Eliseev, I.E. Mikhailovskii, V. Yu., Ilatovskii, D.A., Tchernycheva, M., Cirlin, G.E., Nasibulin, A.G., Mukhin, I.S. and Islamova, R.M. Modified silicone rubber for fabrication and contacting of flexible suspended membranes of n-/p-GaP nanowires with a single-walled carbon nanotube transparent contact // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2020 г. – V.8. – C. 3764–72.
- [36] Miroshnichenko, A.S., Neplokh, V., Mukhin, I.S. and Islamova, R.M. Silicone Materials for Flexible Optoelectronic Devices // *Materials*. – 2022 г. – V.15. – C. 8731.

- [37] SYLGARDTM 184 Silicone Elastomer Kit // www.dow.com.
- [38] Cheng, J., Li, M., Cao, Y., Gao, Y., Liu, J. and Sun, F. Synthesis and properties of photopolymerizable bifunctional polyether-modified polysiloxane polyurethane acrylate prepolymer // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2016 г. – V. 30. – C. 2–12.
- [39] Bao, H., Wu, Y., Liu, J., Hua, X., Lai, G. and Yang, X. Polyester–polysiloxane hyperbranched block polymers for transparent flexible materials // *ACS Omega*. – 2020 г. – V. 5. – C. 29513–9.
- [40] Masloborodova, E.A., Kaganova, E.V., Guskova, N.S., Agibalova, L.V., Maretina, E.Yu., Baranets, I.V. and Islamova, R.M. Effect of ferrocene on the synthesis of graft copolymers of vinylpolysiloxane and styrene // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2017 г. – V.87. – C. 1038–46.
- [41] Huang, B., Dai, L., Chen, Z., Zhao, Y., Gao, X., Wang, Q., Xie, Z. and Zhang, Z. Role of in-situ polymethyl-methacrylate in addition type silicone rubber with specific reference to adhesion and damping properties // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2021 г. – V. 138. – C.50252.
- [42] Sugimoto, H., Nishino, G., Koyama, H., Daimatsu, K., Inomata, K. and Nakanishi, E. Preparation and morphology of transparent poly(methyl methacrylate)–poly(dimethylsiloxane) hybrid materials using multifunctional silicone macromonomer // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012 г. – V.124. – C. 1316–22.
- [43] Gregorio, G.L.D., Giannuzzi, R., Cipolla, M.P., Agosta, R., Grisorio, R., Capodilupo, A., Suranna, G.P., Gigliod, G. and Manca, M. Iodopropyl-branched polysiloxane gel electrolytes with improved ionic conductivity upon cross-linking // *Chemical Communications*. – 2014 г. – V.50. – C.13904–6.
- [44] Miroshnichenko, A.S., Deriabin, K.V., Baeva, M., Kochetkov, F.M., Neplokh, V., Fedorov, V.V. Mozharov A.M., Koval, O.Yu., Krasnikov, D., Sharov, V.A., Filatov, N.A., Gets, D.S., Nasibulin, A.G., Makarov, S.V., Mukhin, I.S., Kukushkin, V.Yu., and Islamova, R.M. Flexible perovskite CsPbBr₃ light emitting devices integrated with gap nanowire arrays in highly transparent and durable functionalized silicones // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2021 г. – V.12. – C. 9672–6.
- [45] Kochetkov, F.M., Neplokh, V., Fedorov, V.V., Bolshakov, A.D., Sharov, V.A., Eliseev, I.E., Tchernycheva, M., Cirlin, G.E., Nasibulin, A.G., Islamova, R.M. and Mukhin, I.S. Fabrication and electrical study of large area free-standing membrane with embedded GaP NWs for flexible devices // *Nanotechnology*. – 2020 г. – V. 31. – C. 46LT01.
- [46] Jeong, J., Jin, D.K., Choi, J., Jang, J., Kang, B.K., Wang, Q., Park, W.I., Jeong, M.S., Bae, B.-S., Yang, W.S., Kim, M.J. and Hong, Y.J. Transferable, flexible white light-emitting diodes of GaN p–n junction microcrystals fabricated by remote epitaxy // *Nano Energy*. – 2021 г. – V. 86. – C. 106075.
- [47] Dong, J., Liu, Z., Feng, Y. and Zheng, C. Preparation, morphology, and mechanical properties of elastomers based on α,ω -dihydroxy-polydimethylsiloxane/poly(methyl

- methacrylate) blends // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006 г. – V. 100. – C. 1547–53.
- [48] Cheng, J., Cao, Y., Jiang, S., Gao, Y., Nie, J. and Sun, F. Synthesis and Performances of UV-Curable Polysiloxane–Polyether Block Polyurethane Acrylates for PVC Leather Finishing Agents // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015 г. – V. 54. – C. 5635–42.
- [49] Rao, Y.-L., Chortos, A., Pfattner, R., Lissel, F., Chiu, Y.-C., Feig, V., Xu, J., Kurosawa, T., Gu, X., Wang, C., He, M., Chung, J.W. and Bao, Z. Stretchable self-healing polymeric dielectrics cross-linked through metal–ligand coordination // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016 г. – V. 138. – C 6020–7.
- [50] Yu, D., Zhao, X., Zhou, C., Zhang, C. and Zhao, S. Room temperature self-healing methyl phenyl silicone rubbers based on the metal-ligand cross-link: synthesis and characterization // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2017 г. – V. 218. – C. 1600519.
- [51] Deriabin, K.V., Ignatova, N.A., Kirichenko, S.O., Novikov, A.S. and Islamova, R.M. Nickel(II)-pyridinedicarboxamide-co-polydimethylsiloxane complexes as elastic self-healing silicone materials with reversible coordination // *Polymer*. – 2021 г. – V. 212. – C. 123119.
- [52] Deriabin, K.V., Ignatova, N.A., Kirichenko, S.O., Novikov, A.S., Kryukova, M.A., Kukushkin, V.Yu. and Islamova, R.M. Structural features of polymer ligand environments dramatically affect the mechanical and room-temperature self-healing properties of cobalt(II)-incorporating polysiloxanes // *Organometallics*. – 2021 г. – V. 40. – C. 2750–60.
- [53] Tang, M., Li, Z., Wang, K., Jiang, Y., Tian, M., Qin, Y. Gong, Ye., Li, Z. and Wu, L. Ultrafast self-healing and self-adhesive polysiloxane towards reconfigurable on-skin electronics // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2022 г. – V. 10. – C. 1750–9
- [54] Wang, S. and Urban, M.W. Self-healing polymers // *Nature Reviews Materials*. – 2020 г. – V. 5. – C. 562–83.
- [55] Schäfer, S. and KICKELBICK, G. Self-healing polymer nanocomposites based on Diels-Alder-reactions with silica nanoparticles: the role of the polymer matrix // *Polymer*. – 2015 г. – V. 69. – C. 357–68.
- [56] Fu, G., Yuan, L., Liang, G. and Gu, A. Heat-resistant polyurethane films with great electrostatic dissipation capacity and very high thermally reversible self-healing efficiency based on multi-furan and liquid multi-maleimide polymers // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016 г. – V. 4. – C. 4232–41.
- [57] Gou, Z., Zuo, Y. and Feng, S. Thermally self-healing silicone-based networks with potential application in recycling adhesives // *RSC Advances*. – 2016 г. – V. 6. – C. 73140–7.

- [58] Jo, Y.Y., Lee, A.S., Baek, K.-Y., Lee, H. and Hwang, S.S. Thermally reversible self-healing polysilsesquioxane structure-property relationships based on Diels-Alder chemistry // *Polymer*. – 2017 г. – V. 108. – C. 58–65.
- [59] Jo, Y.Y., Lee, A.S., Baek, K.-Y., Lee, H. and Hwang, S.S. Multi-crosslinkable self-healing polysilsesquioxanes for the smart recovery of anti-scratch properties // *Polymer*. – 2017 г. – V. 124. – C. 78–87.
- [60] Nasresfahani, A. and Zelisko, P.M. Synthesis of a self-healing siloxane-based elastomer cross-linked via a furan-modified polyhedral oligomeric silsesquioxane: investigation of a thermally reversible silicon-based cross-link // *Polymer Chemistry*. – 2017 г. – V. 8. – C. 2942–52.
- [61] Zuo, Y., Gou, Z., Zhang, C. and Feng, S. Polysiloxane-based autonomic self-healing elastomers obtained through dynamic boronic ester bonds prepared by thiol-ene “click” chemistry // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2016 г. – V. 37. – C. 1052–9.
- [62] Zhang, B., Zhang, P., Zhang, H., Yan, C., Zheng, Z., Wu, B. and Yu, Y. A Transparent, highly stretchable, autonomous self-healing poly(dimethylsiloxane) elastomer // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2017 г. – V. 38. – C. 1700110.
- [63] Lv, C., Zhao, K. and Zheng, J. A. Highly Stretchable self-healing poly(dimethylsiloxane) elastomer with reprocessability and degradability // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2018 г. – V. 39. – C. 1700686.
- [64] Wu, X., Li, J., Li, G., Ling, L., Zhang, G., Sun, R. and Wong, C.-P. Heat-triggered poly(siloxane-urethane)s based on disulfide bonds for self-healing application // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2018 г. – V. 135. – C. 46532.
- [65] Li, C.-H., Wang, C., Keplinger, C., Zuo, J.-L., Jin, L., Sun, Y., Zheng, P., Cao, Yi., Lissel, F., Linder, C., You, X.-Z. and Bao, Z. A highly stretchable autonomous self-healing elastomer // *Nature Chemistry*. – 2016 г. – V. 8. – C. 618–24.
- [66] Deriabin, K.V., Filippova, S.S. and Islamova, R.M. Self-Healing Silicone Materials: Looking Back and Moving Forward // *Biomimetics*. – 2023 г. – V. 8. – C. 286.
- [67] Dobrynin, M.V., Sokolova, E.V., Kinzhalov, M.A., Smirnov, A.S., Starova, G.L., Kukushkin, V.Yu. and Islamova, R.M. Cyclometalated platinum(II) complexes simultaneously catalyze the cross-linking of polysiloxanes and function as luminophores // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2021 г. – V. 3. – C. 857–66.
- [68] Wang, X.-F., Wang, G.-G., Li, J.-B., Liu, Z., Zhao, W.-F. and Han, J.-C. Towards high-powered remote WLED based on flexible white-luminescent polymer composite films containing S, N co-doped graphene quantum dots // *Chemical Engineering Journal*. – 2018 г. – V. 336. – C. 406–15.
- [69] Kovalchuk, A., Huang, K., Xiang, C., Martí, A.A. and Tour, J.M. Luminescent polymer composite films containing coal-derived graphene quantum dots // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015 г. – V. 7. – C. 26063–8.

- [70] Saidzhonov, B.M., Zaytsev, V.B. and Vasiliev, R.B. Effect of PMMA polymer matrix on optical properties of CdSe nanoplatelets // *Journal of Luminescence*. – 2021 г. – V. 237. – C. 118175.
- [71] Hu, M., Shu, Y., Kirillov, A., Liu, W., Yang, L. and Dou, W. Epoxy functional composites based on lanthanide metal–organic frameworks for luminescent polymer materials // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021 г. – V.13 – C. 7625–34.
- [72] Kim, Y., Jang, G., Kim, D., Kim, J. and Lee, T.S. Fluorescence sensing of glucose using glucose oxidase incorporated into a fluorophore-containing PNIPAM hydrogel // *Polymer Chemistry*. – 2016 г. – V.7 – C. 1907–12.
- [73] Calvino, C., Sagara, Y., Buclin, V., Haehnel, A.P., del Prado, A., Aeby, Yoan, C., Simon, C., Schrettl, S., and Weder, C. Mechanoresponsive, luminescent polymer blends based on an excimer-forming telechelic macromolecule // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2019 г. – V.40 – C. 1800705.
- [74] de Jesus, F.A., Santana, B.V., Bispo, G.F. da C., Filho, C.I. da S., Júnior, S.A., Valério, M.E.G., Caiut, G.M.A., Hugo, V., and Sarmento, V. Fine tuning of polymer content for enhanced structure and luminescent properties of Eu³⁺:siloxane–poly(methyl methacrylate) hybrids to be applied in photonics // *Polymer*. – 2019 г. – V.181 – C. 121767.
- [75] Jiang, L., Li, J., Xia, D., Gao, M., Li, W., Fu, D.-Y., Zhao, S. and Li, G. Lanthanide Polyoxometalate Based Water-Jet Film with Reversible Luminescent Switching for Rewritable Security Printing // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021 г. – V. 13. – C. 49462–71.
- [76] Zhao, S., Gao, M. and Li, J. Lanthanides-based luminescent hydrogels applied as luminescent inks for anti-counterfeiting // *Journal of Luminescence*. – 2021 г. – V. 236. – C. 118128.
- [77] Manzani, D., Nigoghossian, K., Iastrensk, M.F., Coelho, G.R., dos Santos, M.V., Maia, L.J.Q., Ribeiro, S.J.L. and Segatelli, M.G. Luminescent silicone materials containing Eu³⁺-complexes for photonic applications // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018 г. – № 6, C. 8258–65.
- [78] Dobrynin, M.V., Kasatkina, S.O., Baykov, S.V., Savko, P.Y., Antonov, N.S., Mikherdov, A.S. и др. Deprotonated diaminocarbene platinum complexes for thermoresponsive luminescent silicone materials: both catalysts and luminophores // *Dalton Transactions*. – 2021 г. – The Royal Society of Chemistry. – № 50, C. 14994–9.
- [79] Baranovskii, E.M., Khistiaeva, V.V., Deriabin, K.V., Petrovskii, S.K., Koshevoy, I.O., Kolesnikov, I.E., Grachova, E.V. and Islamova, R.M. Re(I) complexes as backbone substituents and cross-linking agents for hybrid luminescent polysiloxanes and silicone rubbers // *Molecules*. – 2021 г. – V. 26. – C. 6866.
- [80] Bünzli, J.-C.G. and Eliseeva, S.V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence // *Chemical Science*. – 2013 г. – V. 4 – C. 1939.

- [81] Zhang, Y., Zuo, Y., Yang, T., Gou, Z. and Lin, W. Polysiloxane-based hyperbranched fluorescent materials prepared by thiol-ene “click” chemistry as potential cellular imaging polymers // *European Polymer Journal*. – 2019 г. – V.112 – C. 515–23.
- [82] Bünzli, J.-C.G. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions // *Accounts of Chemical Research*. – 2006 г. – V.39 – C. 53–61.
- [83] Zhao, D., Yang, J., Tian, X., Wei, J., Li, Q. и Wang, Y. Self-healing metallo-supramolecular polymers showing luminescence off/on switching based on lanthanide ions and terpyridine moieties // *Chemical Engineering Journal*. – 2022 г. – V. 434. – C. 134806.
- [84] Soheyli, E., Zargoush, S., Yazici, A.F., Sahraei, R. and Mutlugun, E. Highly luminescent ZnCdTeS nanocrystals with wide spectral tunability for efficient color-conversion white-light-emitting-diodes // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2021 г. – V. 54. – C. 505110.
- [85] Li, G., Qiu, Z., Wang, Y., Hong, Y., Wan, Y., Zhang, J., Yang, J., Wu, Z., Hong, W. and Guo, C.F. PEDOT:PSS/grafted-PDMS electrodes for fully organic and intrinsically stretchable skin-like electronics // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019 г. – V. 11. – C. 10373–9.
- [86] Pionteck, J. and Wypych, G. Handbook of antistatics. 2 issue. // ChemTec Publishing, 2016 г. – 496 с.
- [87] Hogan, T.E., Hergenrother, W.L. and DeTrano, M. Electrical conductivity of silica-filled rubber compositions using alkali metal salts dissolved in poly(alkylene oxide) compounds // патент US6399692B2, 2002 г.
- [88] Fujiki, H., Matsubayashi, S., Kanto, K. and Suzuki, T. Curable antistatic organopolysiloxane composition and antistatic silicone film // патент US20150348670A1, 2015 г.
- [89] Deriabin, K.V., Kirichenko, S.O., Lopachev, A.V., Sysoev, Y., Musienko, P.E. and Islamova, R.M. Ferrocenyl-containing silicone nanocomposites as materials for neuronal interfaces // *Composites Part B: Engineering*. – 2022 г. – V. 236. – C. 109838.
- [90] Yin, H., Zhu, Y., Youssef, K., Yu, Z. and Pei, Q. Structures and Materials in Stretchable Electroluminescent Devices // *Advanced Materials*. – 2022 г. – V. 34. – C. 2106184.
- [91] Liu, H.-S., Pan, B.-C. and Liou, G.-S. Highly transparent AgNW/PDMS stretchable electrodes for elastomeric electrochromic devices // *Nanoscale*. – 2017 г. – V. 9. – C. 2633–9.
- [92] Amjadi, M., Pichitpajongkit, A., Ryu, S. and Park, I. Piezoresistivity of Ag NWs-PDMS nanocomposite // *Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)* – 2014 г. – C.785–8.

- [93] Zhang, B., Li, W., Yang, Y., Chen, C., Li, C.-F. and Sugauma, K. Fully embedded CuNWs/PDMS conductor with high oxidation resistance and high conductivity for stretchable electronics // *Journal of Materials Science*. – 2019 г. – V. 54. – C.6381–92.
- [94] Huang, Q., Evmenenko, G.A., Dutta, P., Lee, P., Armstrong, N.R. and Marks, T.J. Covalently bound hole-injecting nanostructures. systematics of molecular architecture, thickness, saturation, and electron-blocking characteristics on organic light-emitting diode luminance, turn-on voltage, and quantum efficiency // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005 г. – V. 127. – C. 10227–42.
- [95] Kwak, S.-Y., Yang, S., Kim, N.R., Kim, J.H. and Bae, B.-S. Thermally stable, dye-bridged nanohybrid-based white light-emitting diodes // *Advanced Materials*. – 2011 г. – V. 6.– C. 5767–72.
- [96] Zhao, Y., Wang, B., Hojaiji, H., Wang, Z., Lin, S., Yeung, C., Lin, H., Nguyen, P., Chiu, K., Salahi, K., Cheng, X., Tan, J., Cerrillos, B.A. and Emaminejad, S. A wearable freestanding electrochemical sensing system // *Science Advances*. – 2020 г. – V. 6. – C. eaaz0007.
- [97] Hammock, M.L., Chortos, A., Tee, B.C.-K., Tok, J.B.-H. and Bao, Z. 25th anniversary article: the evolution of electronic skin (e-skin): a brief history, design considerations, and recent progress // *Advanced Materials*. – 2013 г. – V. 25. – C. 5997–6038.
- [98] Nayeem, M.O.G., Lee, S., Jin, H., Matsuhisa, N., Jinno, H., Miyamoto, A., Yokata, T. and Someya, T. All-nanofiber-based, ultrasensitive, gas-permeable mechanoacoustic sensors for continuous long-term heart monitoring // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2020 г. – V. 117. – C.7063–70.
- [99] Qu, C., Xu, Y., Xiao, Y., Zhang, S., Liu, H. and Song, G. Multifunctional displays and sensing platforms for the future: a review on flexible alternating current electroluminescence devices // *ACS Applied Electronic Materials*. – 2021 г. – V. 3. – C. 5188–210.
- [100] Cho, S.H., Lee, S.W., Hwang, I., Kim, J.S., Jeong, B., Kang, H.S., Kim, E.H., Kim, K.L., Park, C. and Park, Ch. Shape-deformable self-healing electroluminescence displays // *Advanced Optical Materials*. – 2019 г. – V. 7. – C. 1801283.
- [101] Chou, H.-H., Nguyen, A., Chortos, A., To, J.W.F., Lu, C., Mei, J., Kurosawa, T., Bae, W.-G., Tok, J.B.-H. and Bao, Z. A chameleon-inspired stretchable electronic skin with interactive colour changing controlled by tactile sensing // *Nature Communications*. – 2015 г. – V. 6. – C. 8011.
- [102] Shi, X., Zuo, Y., Zhai, P., Shen, J., Yang, Y., Gao, Z., Liao, M., Wu, J., Wang, J., Xu, X., Tong, Q., Zhang, B., Wang, B., Sun, X., Zhang, L., Pei, Q., and Jin, D. Large-area display textiles integrated with functional systems // *Nature*. – 2021 г. – V. 591. – C. 240–5.
- [103] Shin, H., Sharma, B.K., Lee, S.W., Lee, J.-B., Choi, M., Hu, L., Park, Ch., Choi, J.H., and Kim, T.-W. Stretchable electroluminescent display enabled by graphene-based hybrid electrode // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019 г. – V. 11. – P. 14222–8.

- [104] Wager, J.F. and Keir, P.D. Electrical characterization of thin-film electroluminescent devices // *Annual Review of Materials Science*. – 1997 г. – V. 27. – C. 223–48.
- [105] Neplokh, V., Messanvi, A., Zhang, H., Julien, F.H., Babichev, A., Eymery, J., Durand, C. and Tchernycheva, M. Substrate-free InGaN/GaN nanowire light-emitting diodes // *Nanoscale Research Letters*. – 2015 г. – V. 10. – C. 447.
- [106] Miroshnichenko, A.S., Deriabin, K.V., Baranov, A.I., Neplokh, V., Mitin, D.M., Kolesnikov, I.E., Dobrynin, M.V., Parshina, E.K., Islamova, R.M. and Mukhin, I.S. Lanthanide(III)-incorporating polysiloxanes as materials for light-emitting devices // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2022 г. – V. 4. – C. 2683–90.
- [107] Clarson, S.J. Bogdan Marciniak, Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances // *Silicon*. – 2009 г. – V. 1. – C. 57–8.
- [108] Deriabin, K.V., Lobanovskaia, E.K., Novikov, A.S. and Islamova, R.M. Platinum-catalyzed reactions between Si–H groups as a new method for cross-linking of silicones // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2019 г. – V. 17. – C. 5545–9.
- [109] Deriabin, K.V., Lobanovskaia, E.K., Kirichenko, S.O., Barshutina, M.N., Musienko, P.E. and Islamova, R.M. Synthesis of ferrocenyl-containing silicone rubbers via platinum-catalyzed Si–H self-cross-linking // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2020 г. – V. 34. – C. e5300.
- [110] Miroshnichenko, A.S., Deriabin, K.V., Mukhin, I.S. and Islamova, R.M. Low-adhesive silicone rubbers for flexible light-emitting devices // *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*. 2022 г. – V. 15. – C. 320–325.
- [111] Borók, A., Laboda, K. and Bonyár, A. PDMS bonding technologies for microfluidic applications: a review // *Biosensors*. – 2021 г. – V. 11. – C. 292.
- [112] Sperling, L.H. *Introduction to Physical Polymer Science*. 1-е изд. //Wiley, USA, 2005 г. – 878 с.
- [113] Delebecq, E., Hamdani-Devarenes, S., Raeke, J., Lopez Cuesta, J.-M. and Ganachaud, F. High Residue Contents Indebted by Platinum and Silica Synergistic Action during the Pyrolysis of Silicone Formulations // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2011 г. – V. 3. – C. 869–80.
- [114] Deriabin, K.V., Yaremenko, I.A., Chislov, M.V., Fleury, F., Terent'ev, A.O. and Islamova, R.M. Similar nature leads to improved properties: cyclic organosilicon triperoxides as promising curing agents for liquid polysiloxanes // *New Journal of Chemistry*. – 2018 г. – V. 42. – C. 15006–13.
- [115] Islamova, R.M., Dobrynin, M.V., Vlasov, A.V., Eremina, A.A., Kinzhalov, M.A., Kolesnikov, I.E., Zolotarev, A.A., Masloborodova, E.A., and Luzyanin, K.V. Iridium(III)-catalysed cross-linking of polysiloxanes leading to the thermally resistant luminescent silicone rubbers // *Catalysis Science & Technology*. – 2017 г. – V. 7. – C. 5843–6.

- [116] Fedorov, V.V., Koval, O.Yu., Ryabov, D.R., Fedina, S.V., Eliseev, I.E., Kirilenko, D.A., Pidgayko, D.A., Bogdanov, A., Zadiranov, Yu.M., Goltaev, A.S., Ermolaev, Georgy, A.A., Arsenin, A.V., Makarov, S.V., Samusev, A.K., Volkov, V.S. and Mukhin, I.S. Nanoscale Gallium Phosphide Epilayers on Sapphire for Low-Loss Visible Nanophotonics // *ACS Applied Nano Materials*. – 2022 г. – V. 5. – C. 8846–58.
- [117] Mitin, D., Berdnikov, Y., Vorobyev, A., Mozharov, A., Raudik, S., Koval, O., Neplokh, V., Moiseev, E., Ilatovskii, D., Nasibulin, A.G. and Mukhin, I.S. Optimization of Optoelectronic Properties of Patterned Single-Walled Carbon Nanotube Films // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2020 г. – V. 12. – C. 55141–7.
- [118] Sharma, D.K., Hirata, S. and Vacha, M. Single-particle electroluminescence of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals reveals particle-selective recombination and blinking as key efficiency factors // *Nature Communications*. – 2019 г. – V. 10. – C. 1–5.
- [119] Mannino, G., Deretzis, I., Smecca, E., La Magna, A., Alberti, A., Ceratti, D and Cahen, D. Temperature-dependent optical band gap in CsPbBr₃, MAPbBr₃, and FAPbBr₃ single crystals // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2020 г. – V. 11. – C. 2490–6.
- [120] Miroshnichenko, A.S., Deriabin, K.V., Rashevskii, A.A., Suslonov, V.V., Novikov, A.S., Mukhin, I.S. and Islamova, R.M. Structural features of Eu³⁺ and Tb³⁺-bipyridinedicarboxamide complexes // *Polymers*. – 2022 г. – V. 14. – C. 5540.
- [121] Pilmé, J., Renault, E., Bassal, F., Amaouch, M., Montavon, G. and Galland, N. QTAIM analysis in the context of quasirelativistic quantum calculations // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2014 г. – V. 10. – C. 4830–41.
- [122] Zhang, F., Ju, P., Pan, M., Zhang, D., Huang, Y., Li, G. и and Li. X. Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review // *Corrosion Science*. – 2018 г. – V. 144. – C. 74–88.
- [123] Wang, X., Bodunov, E.N. and Nau, W.M. Fluorescence quenching kinetics in short polymer chains: Dependence on chain length // *Optics and Spectroscopy*. – 2003 г. – V. 95. – C. 560–70.
- [124] Grenier, V., Finot, S., Valera, L., Eymery, J., Jacopin, G. and Durand, C. UV-A to UV-B electroluminescence of core-shell GaN/AlGaN wire heterostructures // *Applied Physics Letters*. – 2022 г. – V. 121. – C. 131102.
- [125] Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*. – 2015 г. – V. 71. – C. 3–8.
- [126] Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K. and Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *Journal of Applied Crystallography*. – 2009 г. – V. 42. – C. 339–41.
- [127] Mark, J.E. *The Polymer Data Handbook*. Second Edition. //– Oxford University Press, Oxford. 2009 г. – 1294 c.

- [128] Родинков, О.В., Бокач, Н.А. и Булатов, А.В. Основы метрологии физико-химических измерений и химического анализа: учебное пособие // Издательство «ВВМ», Санкт-Петербург. 2010 г. – 136 с.
- [129] Жуков, В.К. Теория погрешностей технических измерений: учебное пособие // Издательство Томского политехнического университета, Томск. 2009 г. – 180 с.