

УДК 54.057 : 546.56(-022.532) : 54.142.6 : 547.21 : 54-3 : 546.48

Т.А.Мирна*, Г.Г.Яремчук, О.В.Кошелєв

СИНТЕЗ І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕЗОМОРФНИХ СКЛОПОДІБНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ КАПРИЛАТУ КАДМІЮ З ГЕТЕРОНАНОЧАСТИНКАМИ CdSe/ZnS*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна*** e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua*

Представлено результати з синтезу та оптичних властивостей мезоморфних композитів на основі склоподібної рідкокристалічної каприлатної матриці з гетеронаночастинками CdSe/ZnS. Методом оптичної спектроскопії визначено, що гетеронаночастинки мають будову типу ядро/оболонка. Досліджено вплив складу (мольного співвідношення компонентів) гетеронаночастинок CdSe/ZnS на їх спектральні характеристики. Показано, що наноккомпозити з гетеронаночастинками характеризуються більш інтенсивною смугою екситонної флуоресценції, ніж композити з індивідуальними наночастинками CdSe або ZnS. Визначено, що, варіюючи склад гетеронаночастинки, можна змінювати співвідношення товщин ядро—оболонка і тим самим регулювати край смуги поглинання та емісії. Встановлено, що основний внесок в екситонну флуоресценцію наноккомпозитів з гетеронаночастинками CdSe/ZnS дають наночастинки селеніду кадмію, а наночастинки сульфідів цинку обумовлюють посилення екситонної флуоресценції, у тому числі за рахунок зниження поверхневої емісії.

К л ю ч о в і с л о в а: рідкокристалічна матриця, наноккомпозити, гетеронаночастинки напівпровідникових халькогенідів металів, оптичні властивості.

ВСТУП. Гетеронаночастинки напівпровідникових халькогенідів металів типу ядро/оболонка (CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/PbS) і наноккомпозити на їх основі є об'єктами пильної уваги науковців як нові матеріали для розвитку нелінійної оптики та створення систем перетворення оптичної інформації. Змінюючи будову та склад гетеронаночастинок, можна істотно змінювати оптичні і нелінійно оптичні властивості наноккомпозитів, наприклад, зміщуючи положення краю смуги поглинання. Так, при збільшенні товщини оболонки гетеронаночастинки відносно її ядра відбувається зсув смуг поглинання та емісії в червону область спектра [1]. Створення композитів з гетеронаночастинками дозволяє також значно покращити їх люмінесцентні характеристики [2]. Це може мати велике практичне значення для розробки но-

вих матеріалів із заданими властивостями і використання їх для створення лазерних світлодіодів і елементів сонячних батарей [3], а також оптично активних матеріалів [4].

Останнім часом для одержання напівпровідникових гетеронаночастинок типу ядро/оболонка та створення наноккомпозитів із заданими оптичними характеристиками активно використовують структуровані середовища-матриці. До них відносяться цеоліти, молекулярні сита, міцели, мікроемulsії, гелі, полімери, скла і рідкі кристали [5–7]. Особливе місце серед рідкокристалічних матриць займають іонні рідкі кристали алканоатів металів, оскільки вони не тільки дозволяють синтезувати різні наночастинки заданого розміру і форми, рівномірно розподілених по об'єму матриці, а й, внаслідок їх вираженої схильності до форму-

© Т.А.Мирна, Г.Г.Яремчук, О.В.Кошелєв, 2019

вання мезоморфних стекел [5], створювати нові оптичні матеріали.

Дана робота присвячена синтезу гетеронаночастинок CdSe/ZnS типу ядро/оболонка в рідкокристалічному розплаві каприлату кадмію, створенню мезоморфних композитів з цими наночастинами та дослідженню їх оптичних і флуоресцентних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез складних оболонкових напівпровідникових наночастинок здійснювався шляхом сплавлення композиту каприлату кадмію з наночастинами CdSe з композитом каприлату цинку з наночастинами ZnS.

Наночастинок халькогенідів кадмію і цинку синтезовано в розплавах каприлату кадмію та цинку відповідно. Каприлат кадмію $(C_7H_{15}COO)_2Cd$ формує мезофазу (смектик А) в інтервалі температур 98–165 °С і здатний до переохолодження з утворенням при кімнатній температурі скла, що має смектичну бішарову структуру [8]. Каприлат цинку $(C_7H_{15}COO)_2Zn$ плавиться при температурі 140 °С і переходить у фазу ізотропного розплаву. В цих розплавах були одержані наночастинок CdSe і ZnS згідно з розробленими нами раніше [9, 10] методиками. Для синтезу гетеронаночастинок CdSe + ZnS змішували ці наноккомпозити в різних масових співвідношеннях з розрахунку на загальну кількість наночастинок 4 % мол. за формулою $xCdSe + (4-x)ZnS$. При приготуванні суміші наноккомпозитів враховували температурні та концентраційні інтервали існування мезофазы та склоутворення згідно з діаграмою стану бінарної системи $(C_7H_{15}COO)_2Cd | (C_7H_{15}COO)_2Zn$ [11]. Суміш ретельно перетирала в агатовій ступці і витримували протягом 4 год в атмосфері аргону при температурі 110–150 °С. Потім розплав швидко охолоджували до кімнатної температури. При цьому отримували склоподібні мезоморфні наноккомпозити з загальним вмістом наночастинок — 4 % мол., які характеризуються високою стабільністю. Їх оптичні характеристики не змінюються протягом тривалого проміжку часу. Для одержання наночастинок CdSe + ZnS використано наноккомпозити з наночастинами CdSe, діаметр яких складав

1 нм і наноккомпозити з наночастинами ZnS діаметром 2 нм.

Електронні спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35, застосовуючи кварцові кювети товщиною 30 мкм. Спектри флуоресценції записували в області 300–700 нм на приладі Perkin Elmer LS 55. Джерелом світла була ксенонова (Xe) дугова лампа.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У роботі вивчено вплив складу (мольного співвідношення компонентів) на спектральні характеристики отриманих гетеронаночастинок на прикладі CdSe + ZnS, з наночастинами CdSe, розміром ≈ 1 нм. Далі такі гетеронаночастинок позначено як CdSe/ZnS.

На рис. 1, а, б зображено спектри поглинання мезоморфних композитів з гетеронаночастинами CdSe/ZnS у залежності від співвідношення мольних часток халькогенід-йонів Se:S. Наноккомпозити, які містять індивідуальні наночастинок CdSe і ZnS, характеризуються екситонним поглинанням з максимумами при 380 і 280 нм відповідно. Як видно із рис. 1, а, при незначній кількості наночастинок ZnS оболонки (крива 2) відбувається блакитний зсув відносно смуги індивідуального ядра CdSe (крива 1), проте зі зростанням кількості ZnS далі відбувається червоний зсув і ріст інтенсивності смуг поглинання, що свідчить про формування ядра/оболонки CdSe/ZnS. Початковий блакитний зсув можна пояснити стисненням поверхні наночастинок формуванням ZnS-оболонки [4, 12].

При подальшому збільшенні кількості наночастинок ZnS оболонки також спостерігається червоний зсув відносно смуги індивідуального ядра CdSe (рис. 1, б, крива 5), проте відбувається падіння інтенсивності смуг поглинання, що свідчить про формування структури ядро/оболонка CdSe/ZnS. При великому значенні ZnS (крива 7) товщина його оболонки пригнічує поглинання CdSe, що далі підтверджено на спектрах емісії.

На рис. 2, а, б представлено спектри емісії флуоресценції для наноккомпозитів на основі каприлату кадмію з гетеронаночастинами CdSe/

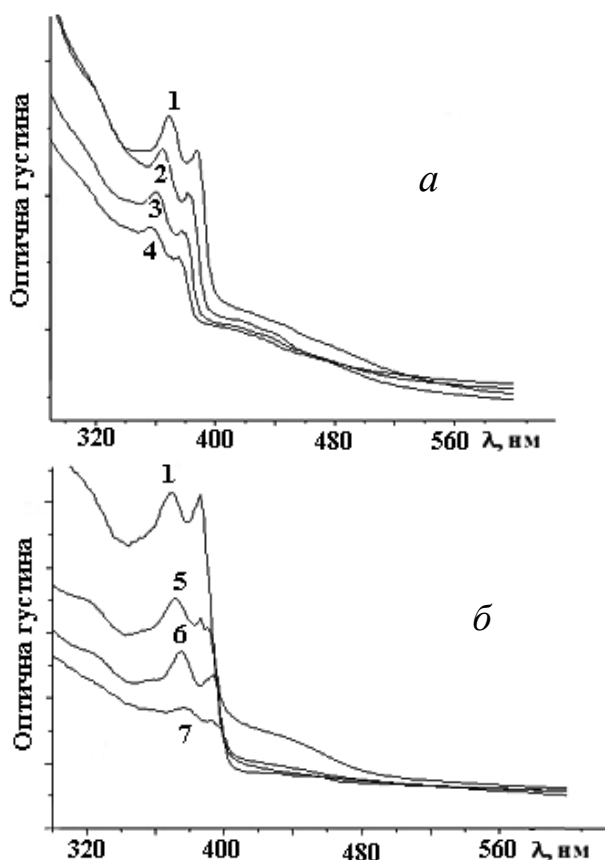


Рис. 1. Спектри поглинання склоподібних наноккомпозитів на основі каприлату кадмію з гетеронаночастинками CdSe/ZnS у залежності від співвідношення мольних часток CdSe:ZnS: 1 — для наноккомпозиту з індивідуальними наночастинками CdSe; 2 — 0.75:0.25, 3 — 0.70:0.30, 4 — 0.60:0.40 (а); 5 — 0.45:0.55, 6 — 0.35:0.65, 7 — 0.20:0.80 (б).

ZnS у залежності від співвідношення мольних часток Se:S. З рис. 2, а випливає, що зі збільшенням мольної частки наночастинок ZnS в оболонці гетеронаночастинок CdSe/ZnS зростає інтенсивність характерної для CdSe смуги екситонного поглинання з невеликим червоним зміщенням (з 381 до 389 нм).

При значному вмісті у складі оболонки гетеронаночастинок частки ZnS (рис. 2, б, криві 6,7) різко падає інтенсивність смуги екситонної емісії флуоресценції наночастинок CdSe.

Для всіх спектрів флуоресценції гетеронаночастинок CdSe/ZnS на рис. 2, а,б характерне вирізнення довгохвильової інтенсивної смуги,

яка при збільшенні концентрації наночастинок ZnS змінюється в діапазоні $\lambda = 438\text{--}458$ нм і при цьому має блакитний зсув відносно основної довгохвильової смуги для індивідуального ядра CdSe з максимумом при $\lambda = 530$ нм. Таке блакитне зміщення можна пояснити пасивацією поверхні ядра CdSe, внаслідок чого зменшується кількість локалізації поверхневих пасток і послаблюється інтенсивність безвипромінювальної рекомбінації [4, 13].

Крім того, зі зростанням кількості наночастинок ZnS у гетеронаночастинці CdSe/ZnS спочатку довгохвильова область емісії, яку можна віднести до рекомбінації захоплених на поверхні екситонів, дещо звужується, а потім при великому вмісті ZnS — розширюється за рахунок розвиненої поверхні ZnS [12, 13].

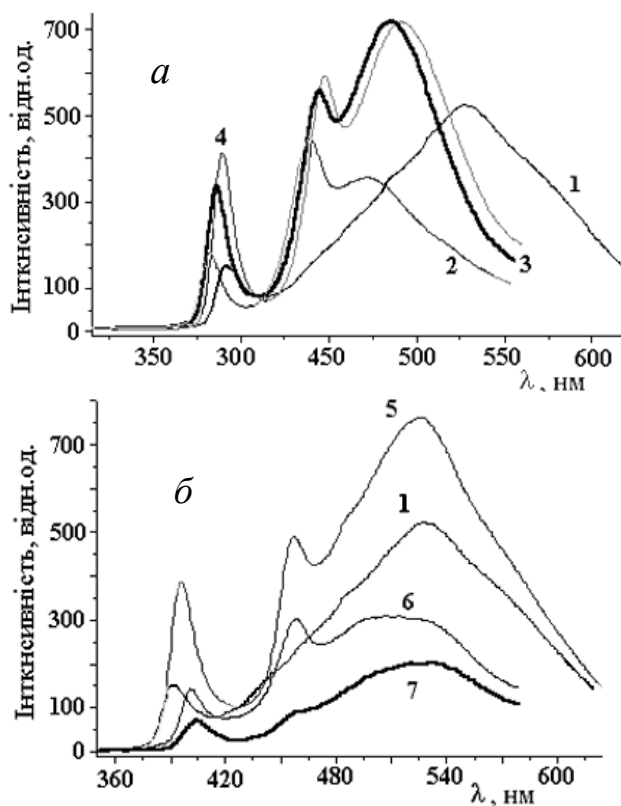


Рис. 2. Спектри емісії флуоресценції склоподібних наноккомпозитів на основі каприлату кадмію з гетеронаночастинками CdSe/ZnS у залежності від співвідношення мольних часток CdSe:ZnS: 1 — CdSe; 2 — 0.75:0.25, 3 — 0.70:0.30, 4 — 0.60:0.40 (а); 5 — 0.45:0.55, 6 — 0.35:0.65, 7 — 0.15:0.85 (б).

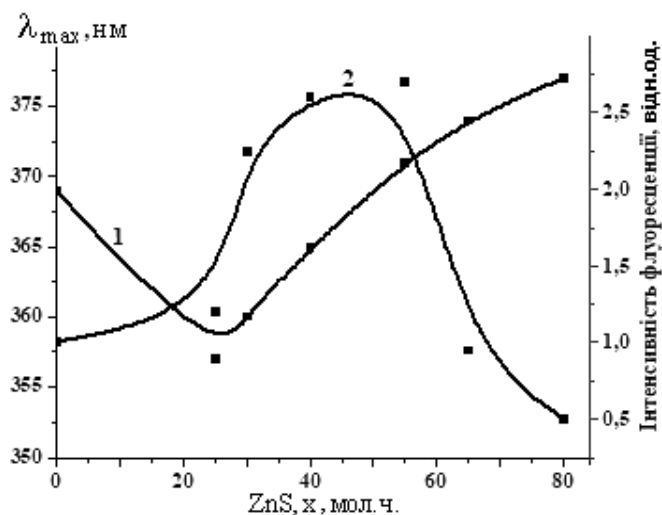


Рис. 3. Положення максимуму оптичного поглинання (1) та інтенсивності флюоресценції (2) нанокompозитів на основі каприлату кадмію з гетеронаночастинками CdSe/ZnS у залежності від мольної частки (x) ZnS.

На рис. 3 зображено експериментальну залежність положення максимуму поглинання та інтенсивності емісії нанокompозитів на основі каприлату кадмію з гетеронаночастинками CdSe/ZnS у залежності від мольної частки ZnS. Як видно із рисунку, найбільша інтенсивність емісії спостерігається у випадку, коли вміст ZnS становить 35–55 % мол., а при меншій чи більшій кількості ZnS інтенсивність емісії падає.

Таким чином, варіюючи склад гетеронаночастинки, можна змінювати співвідношення товщин ядро–оболонка і тим самим регулювати край смуги поглинання та емісії. Крім того, із зростанням кількості наночастинок ZnS у гетеронаночастинках CdSe/ZnS, спочатку відбувається деяке звуження довгохвильової області емісії, яку можна віднести до пониження рекомбінації меншої кількості захоплених на поверхні ядер екситонів, а потім при великому вмісті ZnS — розширення цієї області за рахунок розвиненої поверхні CdSe.

Отже, всі одержані нанокompозити з гетеронаночастинками характеризуються більш інтенсивною смугою екситонної флюоресценції, ніж композити з індивідуальними CdSe-нано-

частинками. Основний внесок в екситонну флюоресценцію нанокompозитів з гетеронаночастинками CdSe/ZnS дають наночастинки селеніду кадмію, а наночастилки сульфід цинку, на нашу думку, обумовлюють посилення екситонної флюоресценції, у тому числі за рахунок зниження поверхневої емісії.

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОМОРФНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КАПРИЛАТА КАДМИЯ С ГЕТЕРОНАНОЧАСТИЦАМИ CdSe/ZnS

Т.А.Мирная*, Г.Г.Яремчук, А.В.Кошелєв

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua

Представлены результаты по синтезу и оптическим свойствам мезоморфных композитов на основе стеклообразной жидкокристаллической каприлатной матрицы с гетеронаночастицами CdSe/ZnS. Методом оптической спектроскопии определено, что гетеронаночастицы имеют строение типа ядро/оболочка. Исследовано влияние состава (мольного соотношения компонентов) гетеронаночастиц CdSe/ZnS на их спектральные характеристики. Показано, что нанокompозиты с гетеронаночастицами характеризуются более интенсивной полосой экситонной флюоресценции, чем композиты с индивидуальными наночастицами CdSe или ZnS.

К л ю ч е в ы е с л о в а: жидкокристаллическая матрица, нанокompозиты, гетеронаночастицы полупроводниковых халькогенидов металлов, оптические свойства.

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF MESOMORPHIC GLASSY NANOCOMPOSITES BASED ON CADMIUM CAPRYLATE WITH CdSe/ZnS HETERONANOPARTICLES

Т.А.Мирная*, Г.Г.Яремчук, А.В.Кошелєв

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine
* e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua

The paper presents on the synthesis and optical properties of mesomorphic composites, based on a glassy liquid-crystalline caprylate matrix, with CdSe/ZnS hetero-nanoparticles. The synthesis of complex core-shell semiconductor nanoparticles was carried out by fusing together a cadmium caprylate composite with CdSe nanoparticles and zinc caprylate composite with ZnS nanoparticles. The cadmium and zinc chalcogenide nanoparticles have been synthesized in molten cadmium caprylate and zinc caprylate respectively.

It has been found by optical spectroscopy that the hetero-nanoparticles have a core-shell structure. The effect of the composition (molar ratio of the components) of CdSe/ZnS hetero-nanoparticles on their spectral characteristics has been studied. It has been shown that the nanocomposites with hetero-nanoparticles are characterized by a more intense exciton fluorescence band than composites with individual CdSe or ZnS nanoparticles. It has been found that by varying the hetero-nanoparticle composition, one can change the core-shell thickness ratio and adjust thereby the absorption and emission band edge. As the number of ZnS nanoparticles in CdSe/ZnS hetero-nanoparticles increases some narrowing of the long-wavelength emission region first takes place, which may be attributed to a reduction in the recombination of the smaller number of surface trapped exciton, and then, at a large ZnS content, a broadening of the long-wavelength emission region takes place due to the extended CdSe/ZnS surface.

It has been found that the main contribution to the exciton fluorescence of nanocomposites with CdSe/ZnS hetero-nanoparticles is made by cadmium selenide nanoparticles, and that zinc sulfide nanoparticles enhance exciton fluorescence, also due to decrease in surface emission. It has been shown that the nanocomposites with hetero-nanoparticles are characterized by a more intense exciton fluorescence band than the nanocomposites with individual CdSe. The highest emission is observed in the case of the 35–55 % ZnS content of the shell, and at a smaller or larger amount of ZnS, emission intensity decreases.

К е у о р д с: liquid-crystalline matrix, nanocomposites, hetero-nanoparticles of semiconducting metal chalcogenide, optical properties.

ЛІТЕРАТУРА

1. Pan D., Wang Q., Pang J. et al. Semiconductor "nano-onions" with multifold alternating CdS/CdSe or CdSe/CdS structure // Chem. Materials. -2006. -**18**. -P. 4253–4258.

2. Tessier D., Spinicelli P., Dupont D. et al. Efficient exciton concentrators built from colloidal core/crown CdSe/CdS semiconductor nanoplatelets // Nano Lett. -2014. -**14**, № 1. -P. 207–213.
3. Talapin D.V., Koeppel R., Gotzinger S. et al. Highly emissive colloidal CdSe/CdS heterostructures of mixed dimensionality // Ibid. -2003. -**3**, № 12. -P. 1677–1681.
4. Sharma S.C. A review of the electro-optical properties and their modification by radiation in polymer-dispersed liquid crystals and thin films containing CdSe/ZnS quantum dots // Materials Science Eng. B. -2010. -**168**. -P. 5–15.
5. Klimusheva G., Mirnaya T., Garbovskiy Y. Versatile nonlinear-optical materials based on mesomorphic metal alkanoates: design, properties, and applications // Liquid Crystals Rev. -2015. -**3**, № 1. -P. 28–57.
6. Mirnaya T., Asaula V., Volkov S. et al. Synthesis and optical properties of liquid-crystalline nanocomposite cadmium octanoate – CdS quantum dots // Physics and Chemistry of Solid State. -2012. -**13**, № 1. -P. 131–136.
7. Lyashchova A., Dmytruk A., Dmytruk I. et al. Optical absorption, induced bleaching, and photoluminescence of CdSe nanoplatelets grown in cadmium octanoate matrix // Nanoscale Res Lett. -2014. -**9**, № 1. -P. 88–91.
8. Асаула В.М., Мирна Т.М., Яремчук Г.Г., Толочко А. С. Мезоморфні і склоутворюючі властивості гомологічного ряду алканоатів кадмію // Укр. хім. журн. -2011. -**77**, № 1. -С. 24–27.
9. Пат. UA 58140. Спосіб одержання рідкокристалічних скловидних нанокмползитних матеріалів з наночастинками напівпровідникових сульфідів металів / Мирна Т.А., Асаула В.М., Яремчук Г.Г., Волков С.В. -Опубл. 2011.
10. Пат. UA 69609. Спосіб одержання рідкокристалічних нанокмползитних матеріалів з напівпровідниковими наночастинками CdSe / Мирна Т.А., Асаула В.М., Яремчук Г.Г., Волков С.В. -Опубл. 2012.
11. Мирная Т.А., Яремчук Г.Г., Токменко И.И., Асаула В.Н. Фазовые диаграммы бинарных систем каприлатов цинка, кадмия и свинца // Укр. хім. журн. -2013. -**79**, № 9. -С. 10–13.
12. Ge M., Yue Y., Liu Y. et al. Facile capping CdS and ZnS shells by thermolysis of ethylxanthate precursors for CdSe/CdS/ZnS nanocrystals // Colloids Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects. -2011. -**384**. -P. 574–579.
13. Lee Yu-H., Tseng Ch.-Sh., Wei Y.-L. Fabrication and characterization of CdSe/ZnS quantum dot-doped polystyrene microspheres prepared by self-assembly // J. Materials Res. -2012. -**27**, № 22. -P. 2829–2836.

REFERENCES

1. Pan D., Wang Q., Pang J., Jiang Sh., Ji X., An L. Semiconductor “nano-onions” with multifold alternating CdS/CdSe or CdSe/CdS structure. *Chemistry of Materials*. 2006. **18**: 4253.
2. Tessier D., Spinicelli P., Dupont D., Patriarche G., Ithurria S., Dubertret B. Efficient exciton concentrators built from colloidal core/crown CdSe/CdS Semiconductor Nanoplatelets. *Nano Letters*. 2014. **14**(1): 207.
3. Talapin D.V., Koeppel R., Gotzinger S., Kornowski A., Lupton J.M., Rogach A.L., Benson O., Feldmann J., Weller H. Highly emissive colloidal CdSe/CdS heterostructures of mixed dimensionality. *Nano Letters*. 2003. **3**(12):1677.
4. Sharma S.C. A review of the electro-optical properties and their modification by radiation in polymer-dispersed liquid crystals and thin films containing CdSe/ZnS quantum dots. *Materials Science and Engineering B*. 2010. **168**: 5.
5. Klimusheva G., Mirnaya T., Garbovskiy Y. Versatile nonlinear-optical materials based on mesomorphic metal alkanooates: design, properties, and applications. *Liquid Crystals Reviews*. 2015. **3**(1): 28.
6. Mirnaya T., Asaula V., Volkov S., Tolochko A., Klimusheva G. Synthesis and optical properties of liquid-crystalline nanocomposite cadmium octanoate – CdS quantum dots. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2012. **13**(1): 131.
7. Lyashchova A., Dmytruk A., Dmytruk I., Klimusheva G., Mirnaya T., Asaula V. Optical absorption, induced bleaching, and photoluminescence of CdSe nanoplatelets grown in cadmium octanoate matrix. *Nanoscale Research Letters*. 2014. **9**(1): 88.
8. Asaula V.M., Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Tolochko A.S. Mesomorphic and glass formed properties of gomologous series of cadmium alkanooates. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2011. **77** (1): 24.
9. Patent UA 58140. Mirnaya T.A., Asaula V.N., Yaremchuk G.G., Volkov S.V. Method for obtaining liquid crystal glass nano-composite materials with nanoparticles of semiconductor metal sulfides. 2011.
10. Patent UA 69609. Mirnaya T.A., Asaula V.N., Yaremchuk G.G., Volkov S.V. Method for obtaining liquid crystal nano-composite materials with semiconductor nanoparticles CdSe. 2012.
11. Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Tokmenko I.I., Asaula V.N. Phase diagrams of binary systems of zinc, cadmium and lead caprilates. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2013. **79**(9): 10.
12. Ge M., Yue Y., Liu Y., Wu J., Dai N. Facile capping CdS and ZnS shells by thermolysis of ethylxanthate precursors for CdSe/CdS/ZnS nanocrystals. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*. 2011. **384**: 574.
13. Lee Yu-H., Tseng Ch.-Sh., Wei Y.-L. Fabrication and characterization of CdSe/ZnS quantum dots-doped polystyrene microspheres prepared by self-assembly. *Journal of Materials Research*. 2012. **27**(22): 2829.

Надійшла 25.02.2019