

СИНТЕЗ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ КОМПОЗИТІВ КАПРИЛАТУ КАДМІЮ З НАНОЧАСТИНКАМИ CdSe

Т. А. Мирна*, Г. Г. Яремчук

Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України,
просп. Акад. Палладіна, 32–34, Київ 03142, Україна

*e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua

Вивчено вплив умов синтезу (спосіб введення у реакційне середовище селенід-йонів, тривалість проведення реакції та температура) наночастинок CdSe в іонних рідкокристалічних розплавах на основі каприлату кадмію на їхні оптичні властивості. Одержано скловидні рідкокристалічні композити каприлату кадмію, які містять наночастинок CdSe різного розміру (від 1 до 3 нм). Показано, що спектри електронного поглинання та флуоресценції одержаних композитів пов'язані з розміром наночастинок CdSe, тобто демонструють квантово-розмірний ефект.

Ключові слова: іонний рідкий кристал, алканоат металу, наночастинок CdSe, оптичний нанокompозит.

ВСТУП. В останні роки значний інтерес викликають дослідження, спрямовані на одержання оптичних композитів, що містять напівпровідникові наночастинок (НЧ), такі як халькогеніди кадмію, оптичні властивості яких виявляють квантово-розмірні ефекти [1, 2]. Напівпровідникові НЧ халькогенідів металів мають великі потенційні застосування завдяки їхнім фотолюмінесцентним та нелінійно-оптичним властивостям. НЧ CdSe і композитні наногетероструктури на їхній основі є достатньо вивченими як потенційно активні середовища для оптичних і оптико-електронних пристроїв, сонячних батарей, флуоресцентних міток у біофізичних процесах і багатьох інших застосувань [3].

На сьогодні найбільш актуальним є питання одержання монодисперсних кристалічних НЧ CdSe, які рівномірно розподілені в стабілізуючій матриці. Одним із перспективних методів синтезу таких наночастинок є синтез із застосуванням рідкокристалічних матриць [4, 5].

Особливу увагу привертають рідкі кристали (РК), які можуть бути використані не тільки як нанореактори для синтезу НЧ заданої форми і розміру, але й як матриці для їхньої стабілізації з результатом створення нових оптичних матеріалів, в яких поєднані властивості анізотропного рідкокристалічного середовища і напівпровідникових НЧ. До таких РК відносять іонні РК алканоатів металів внаслідок їх-

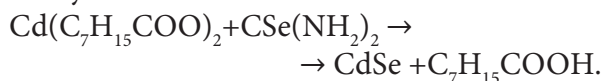
ньої вираженої схильності до формування мезоморфних стекел [5].

Мезогенні алканоати металів характеризуються бішаровою структурою, яка зумовлена комбінацією електростатичної міжіонної взаємодії між катіонами металу і карбоксильною групою та ван-дер-ваальсовими взаємодіями між алкільними ланцюгами алканоат-аніонів. Вони виявляють термотропний мезоморфізм, тобто утворюють рідкі кристали при плавленні. Прикладом такого іонного мезогена є каприлат кадмію (CdC8), який утворює мезофазу (сметик А) за 98°C і здатний до переохолодження з утворенням за кімнатної температури скла зі сметичною бішаровою структурою [6]. РК-розплав CdC8 являє собою своєрідний «нанореактор».

Метою цієї роботи було оптимізувати умови синтезу НЧ CdSe в термотропних іонних РК-матрицях на основі CdC8 залежно від способу введення у реакційне середовище селенід-йонів (селеносечовини), часу проведення реакції та температури. Крім цього, ставили завдання одержати скловидні РК-композити каприлату кадмію з монодисперсними НЧ CdSe керованого розміру і вивчити їхні оптичні властивості.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

Синтез наночастинок селеніду кадмію проводили в розплаві каприлату кадмію за наступною схемою:



Реакційну суміш готували шляхом додавання сухої селеносечовини (метод механічного перетирання) або її толуольно-спиртового розчину (метод змочуван-

ня) у порошок каприлату кадмію у сухому боксі з інертною атмосферою. Після ретельного перетирання суміш поміщали в скляний реактор, де її плавляли і витримували за різних температур (100 °C, 180 °C, 220 °C) упродовж різних проміжків часу (від 20 до 120 хвилин). При охолодженні розплав до кімнатної температури отримували склоподібні наноккомпозити різного забарвлення від світло-жовтого до оранжевого і світло-коричневого кольорів залежно від умов синтезу. Склоподібні наноккомпозити досліджували методом електронної та флуоресцентної спектроскопії.

Електронні спектри поглинання реєстрували в діапазоні 250–800 нм на спектрофотометрі Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35. Використовували кварцеві кювети з товщиною 30 мкм. Спектри флуоресценції записували в області 300–700 нм на приладі Perkin Elmer LS 55. Джерелом світла була ксенонова (Xe) дугова лампа.

Метод електронної спектроскопії дозволяє оцінити діаметри сферичних наночастинок (D) CdSe, використовуючи положення максимуму смуги екситонного поглинання (λ) [7, 8], за формулою:

$$D = (1,6122 \times 10^{-9}) \lambda^4 - (2,6575 \times 10^{-6}) \lambda^3 + (1,6242 \times 10^{-3}) \lambda^2 - (0,4277) \lambda + 41,57.$$

На рис. 1 зображено спектри електронного поглинання мезоморфних склоподібних наноккомпозитів на основі CdC8, які містять НЧ CdSe (4 мол. %), залежно від температури реакційної суміші. Інтенсивні гострі піки екситонного поглинання свідчать про утворення нанорозмірних частинок CdSe з вузьким розподілом за розмірами ($\pm 0,2$ нм). Характерною ознакою смуги поглинання є подвійність максимумів, що

згідно [9] свідчить про особливу квазі-дво-
мірну електронну структуру синтезованих
наночастинок. В цьому випадку перший
коротко-хвильовий пік поглинання може
бути зумовленим електронним переходом
від рівня енергії валентної зони легких ді-
рок до рівня енергії зони провідності, а
другий пік – пов'язаний із таким самим пе-
реходом більш важких дірок.

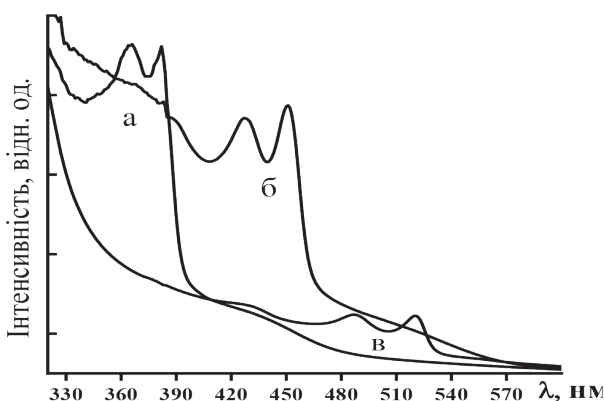


Рис. 1 – Спектри електронного поглинання
РК склоподібних композитів CdC8 із НЧ CdSe
(4 мол. %) залежно від температури синтезу:
100 °C (а); 180 °C (б) і 220 °C (в)

Fig. 1. – Electronic absorption spectra of LC
glassy CdC8 composites with CdSe NPs (4 mol. %)
depending on the synthesis temperature: 100 °C
(a); 180 °C (b) and 220 °C (c).

Спостереження показало однорідність
забарвлення всіх зразків нанокompозитів.
Зміна забарвлення від світло-жовтого до
оранжевого і світло-коричневого безпосе-
редньо сигналізує про зміну розміру НЧ
CdSe. Аналіз положень максимумів смуг
поглинання згідно вищевказаної формули
показав, що розмір НЧ збільшується від
~1 нм для зразків, синтезованих за 100 °C
(світло-жовте забарвлення), до ~2 нм для
зразків, синтезованих за 180 °C (оранжеве)

і ~3 нм – за 220 °C (світло-коричневе). Та-
ким чином, спектри поглинання яскраво
демонструють квантово-розмірний ефект.
Смуги поглинання НЧ CdSe зміщені у
більш високо енергетичну область спек-
тру відносно об'ємного кристалу CdSe та є
чітко вираженими, що свідчить про високу
однорідність розмірів наночастинок.

На рис. 2 зображено спектри електро-
нного поглинання нанокompозитів на осно-
ві CdC8 із НЧ CdSe, синтезованих у РК-роз-
плаві CdC8 за 100 °C, залежно від способу
введення селеносечовини.

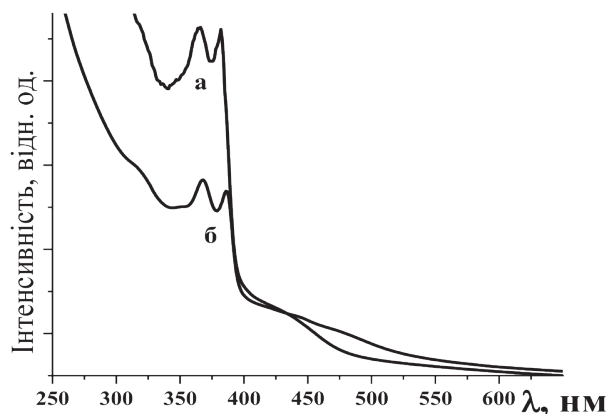


Рис. 2 – Спектри електронного поглинання
РК склоподібних композитів CdC8 із НЧ
CdSe (4 мол. %) залежно від способу введення
селеносечовини у вихідну реакційну суміш:
метод змочування (а) і метод механічного
перетирання (б)

Fig. 2. – Electronic absorption spectra of LC
glassy CdC8 composites with CdSe NPs (4 mol %)
depending on the method of introducing sele-
nourea into the initial reaction mixture: wet-
ting method (a) and mechanical grinding method (b).

Як можна бачити (рис. 2), для зразків
композиту CdC8 із НЧ CdSe, одержаних
методом змочування селеномочевини то-
луольно-спиртовим розчином, досягаєть-

ся краща гомогенізація вихідної суміші, в результаті інтенсивність максимумів смуг поглинання стає більшою. Розмір НЧ CdSe становить у обох випадках 1 нм, проте для зразка, одержаного способом змочування, відсутні вкраплення конгломератів, які властиві композиту, що виготовлений способом механічного змішування.

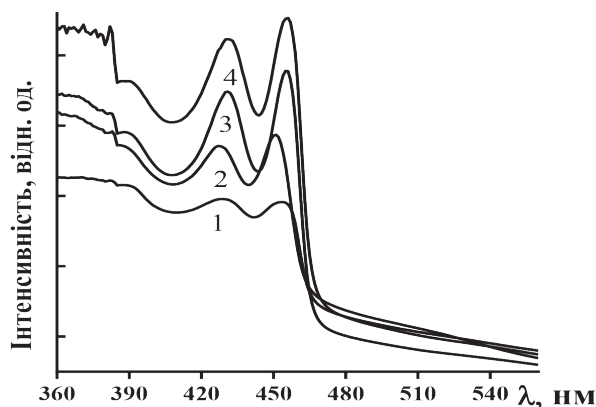


Рис. 3. – Спектри електронного поглинання РК склоподібних композитів CdC8 із НЧ CdSe (4 мол. %) залежно від тривалості синтезу наночастинок: 1 – 20 хв; 2 – 40 хв; 3 – 60 хв; 4 – 120 хв. Температура синтезу – 180 °С.

Fig. 3. – Electronic absorption spectra of LC glassy CdC8 composites with CdSe NPs (4 mol. %) depending on the duration of nanoparticle synthesis: 1 – 20 min; 2 – 40 min; 3 – 60 min; 4 – 120 min. Synthesis temperature – 180 °С.

У роботі було також вивчено вплив тривалості синтезу на розмір НЧ CdSe. На рис. 3 зазначено спектри поглинання композитів на основі CdC8, які містять НЧ CdSe, синтезованих у РК-розплаві CdC8 за 180 °С, залежно від тривалості реакції. Через досить короткий проміжок часу (20 хвилин) досягається бажаний результат – утворюються наночастинок з середнім розміром 1,8 нм, причому з вузьким розподілом за розмірами.

Із рис. 3 видно, що проведення реакції протягом більшого часу (до 2 годин) викликає зростання інтенсивності смуги поглинання та незначного зміщення положення максимуму смуги поглинання в довгохвильову область. Подальше проведення реакції не викликає ніяких змін. Розмір наночастинок у кінцевому результаті становить 2 нм, тобто знаходиться в межах розкиду за розміром ($\pm 0,2$ нм).

Таким чином стає очевидним, що описаним способом синтезу НЧ CdSe при використуванні РК-розплаву каприлату кадмію за різних температур можна одержувати скловидні нанокompозити з НЧ CdSe, середні розміри яких можна варіювати від $1 \pm 0,2$ нм до $3 \pm 0,2$ нм.

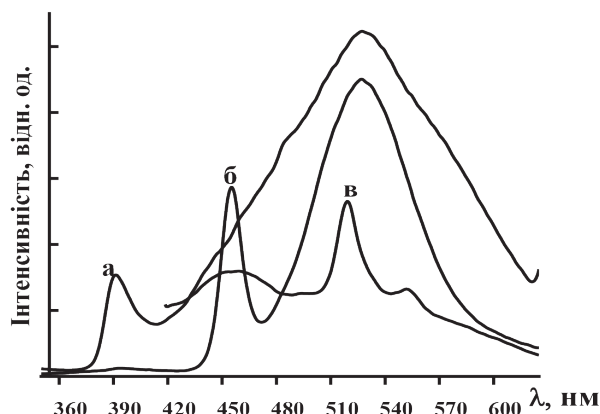


Рис. 4. – Спектри флуоресценції РК склоподібних композитів CdC8 із НЧ CdSe (4 мол. %), залежно від розміру наночастинок: 1 нм (а); 2 нм (б) і 3 нм (в)

Fig. 4. – Fluorescence spectra of LC glassy CdC8 composites with CdSe NPs (4 mol. %), depending on the size of the nanoparticles: 1 nm (a); 2 nm (b) and 3 nm (c).

Для трьох одержаних у роботі скловидних РК-нанокompозитів на основі каприлату кадмію з НЧ CdSe різного розміру (1, 2 і

3 нм) було вивчено спектри флуоресценції, які представлено на рис. 4. На цих спектрах смуги емісії мають вузьку короткохвильову та широку довгохвильову області. Перші максимуми стосуються екситонної флуоресценції, при цьому слід зазначити незначні величини зсуву Стокса та півширини смуги, що свідчать про монодисперсність розмірів одержаних наночастинок.

Широку довгохвильову смугу люмінесценції відносять до домішкової люмінесценції, яка зумовлена наявністю поверхневих пасток, що зв'язують електрон-діркові пари і таким чином зумовлюють інтенсивну безвипромінювальну пасткову люмінесценцію [10]. При цьому зі збільшенням розміру наночастинок зменшується вклад безвипромінювальної люмінесценції, що можна пояснити, на нашу думку, як зменшення питомої поверхневої площі НЧ, так і, частково, збільшенням ступеня кристалічності НЧ внаслідок підвищення температури їхнього синтезу.

ВИСНОВКИ. У результаті проведеного дослідження оптимізовано умови синтезу монодисперсних НЧ CdSe керованого розміру в рідкокристалічному розплаві каприлату кадмію. На основі аналізу спектрів електронного поглинання і флуоресценції встановлено, що НЧ CdSe рівномірно розподілені по об'єму скловидного композиту каприлату кадмію. Виявлено, що розмір НЧ CdSe залежить від температури проведення синтезу, але практично не залежить від тривалості реакції. Оптимальна тривалість синтезу складає 2 години: за температури 100 °C можна одержати НЧ CdSe розміром $1 \pm 0,2$ нм, за 180 °C – $2 \pm 0,2$ нм, і за 220 °C – $3 \pm 0,2$ нм.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми «Наногетероструктури 0D, 2D-форм модифікованого вуглецю, металів та їхніх сполук: синтез і функціоналізація». Державний реєстраційний номер роботи: 0123U100603.

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF LIQUID CRYSTALLINE COMPOSITES OF CADMIUM CAPRYLATE WITH CdSe NANOPARTICLES.

T.A. Mirnaya*, G.G. Yaremchuk

V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, 32–34 prosp. Acad. Palladina, 03680 Kyiv, Ukraine,

**e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua*

The conditions for the synthesis of CdSe nanoparticles in ionic liquid crystal melts based on cadmium caprylate have been studied depending on the method of introducing selenide ions (selenourea) into the reaction medium, the reaction time and temperature. Glassy liquid crystal composites of cadmium caprylate with monodisperse CdSe nanoparticles of various sizes have been obtained. It has been shown that the electronic absorption and fluorescence spectra of the obtained composites are related to the size of CdSe nanoparticles, i.e. they demonstrate a quantum-size effect.

It was found that the size of CdSe NPs depends on the synthesis temperature, but practically does not depend on the reaction time. The optimal duration of the synthesis is 2 hours: at

100 °C, you can get CdSe nanoparticles with a size of 1 ± 0.2 nm, at 180 °C – 2 ± 0.2 nm, and at 220 °C – 3 ± 0.2 nm.

A characteristic feature of the absorption spectra of obtained nanocomposites is the duality of the excitonic absorption band maxima, which indicates a special quasi-two-dimensional electronic structure of the synthesized nanoparticles. In this case, the first short-wave absorption peak can be due to the electronic transition from the energy level of the valence band of light holes to the energy level of the conduction band, and the second peak is associated with the same transition of heavier holes.

It was found that fluorescence spectra of the nanocomposites studied have narrow short-wave and wide long-wave regions. The first maxima refer to exciton fluorescence, while it should be noted that the values of the Stokes shift and the half-width of the band are insignificant, which indicate the monodispersity of the sizes of the obtained nanoparticles. The broad long-wavelength band of luminescence refers to impurity luminescence and is caused by the presence of surface traps that bind electron-hole pairs and, thus, cause intense non-radiative trap luminescence. At the same time, with an increase in the size of nanoparticles, the contribution of non-radiative luminescence decreases, which can be explained, in our opinion, both by a decrease in the specific surface area of CdSe NPs and, in part, by an increase in the degree of crystallinity of NPs due to an increase in the temperature of their synthesis.

Keywords: ionic liquid crystal, metal alkanoate, CdSe nanoparticle, optical nanocomposite.

ЛІТЕРАТУРА

1. Trindade T., O'Brien P., Pickett L. Nanocrystalline Semiconductor: Synthesis, Properties and Perspectives. *Chem. Mater.* 2001. **13** (11). P. 3843–3858.
<https://doi.org/10.1021/cm000843p>
2. Norris D.J., Efros A.L., Rosen M. and Bawendi M.G. Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots. *Phys. Rev.* 1996. B **53**. P. 16347–16354.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.53.16347>
3. Jiahao Yu, Rui Chen. Optical properties and application of two-dimensional CdSe nanoplatelets. *InfoMat.* 2020. P. 1–23.
<https://doi.org/10.1002/inf2.12106>
4. Hegmann T., Qi Hao, Marx V. M. Nanoparticles in Liquid Crystals Synthesis, Self-Assembly, Defect Formation and Potential Applications. *J. Inorg. and Organometallic Polymers and Materials.* 2007. **17** (3). P. 483–508.
<https://doi.org/10.1007/s10904-007-9140-5>
5. Klimusheva G., Mirnaya T., Garbovskiy Y., Versatile nonlinear-optical materials based on mesomorphic metal alkanoates: design, properties, and applications. *Liq. Cryst. Rev.* 2015. **3**. P. 28–57.
<https://doi.org/10.1080/21680396.2015.1030461>
6. Асаула В. М., Мирна Т. А., Яремчук Г. Г., Толочко А. С. Мезоморфні і склоутворюючі властивості гомологічного ряду алканоатів кадмію. *Український хімічний журнал.* 2011. **77** (1). С. 24–27.
7. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S,Se,Te) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. **115**. P. 8706–8715.
<https://doi.org/10.1021/ja00072a025>
8. Yu.W.W, Qu, L.H., Guo W. Z., Peng X.G. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.* 2003. **15**. P. 2854–2860.
<https://doi.org/10.1021/cm034081k>
9. Ithurria S., Tessier M.D., Mahler B., Lobo

- R.P.S.M., Dubertret B. and Efros A.I.L. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. *Nature materials*. 2011. **10**. P. 936–941.
<https://doi.org/10.1038/NMAT3145>
10. Surana K., Singh P. K., Rhee H.-W., Bhattacharya B. Synthesis, characterization and application of CdSe quantum dots. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. **20** (6). P. 4188–4193.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.019>
- REFERENCES
1. Trindade T., O'Brien P., Pickett L. Nanocrystalline Semiconductor: Synthesis, Properties and Perspectives. *Chem. Mater.* 2001. **13** (11): 3843–3858.
<https://doi.org/10.1021/cm000843p>
 2. Norris D.J., Efros A.I.L., Rosen M. and Bawendi M.G. Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. B* 1996. **53**: 16347–16354.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.53.16347>
 3. Jiahao Yu, Rui Chen. Optical properties and application of two-dimensional CdSe nanoplatelets. *InfoMat*. 2020: 1–23.
<https://doi.org/10.1002/inf2.12106>
 4. Hegmann T., Qi Hao, Marx V. M.. Nanoparticles in Liquid Crystals Synthesis, Self-Assembly, Defect Formation and Potential Applications. *J. Inorg. and Organometallic Polymers and Materials*. 2007. **17** (3): 483–508.
<https://doi.org/10.1007/s10904-007-9140-5>
 5. Klimusheva G., Mirnaya T., Garbovskiy Y., Versatile nonlinear-optical materials based on mesomorphic metal alkanoates: design, properties, and applications. *Liq. Cryst. Rev.* 2015. **3**: 28–57.
<https://doi.org/10.1080/21680396.2015.1030461>
 6. Asaula V.M., Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Tolochko A.S. Mesomorphic and glass formed properties of homologous series of cadmium alkanoates. *Ukrainian Chemical Journal*. 2011. **77** (1): 24–27. (in Ukrainian).
 7. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S,Se,Te) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. **115**: 8706–8715.
<https://doi.org/10.1021/ja00072a025>
 8. Yu.W.W, Qu, L.H., Guo W. Z., Peng X.G. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.* 2003. **15**: 2854–2860.
<https://doi.org/10.1021/cm034081k>
 9. Ithurria S., Tessier M.D., Mahler B., Lobo R.P.S.M., Dubertret B. and Efros A.I.L. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. *Nature materials*. 2011. **10**: 936–941.
<https://doi.org/10.1038/NMAT3145>
 10. Surana K., Singh P. K., Rhee H.-W., Bhattacharya B. Synthesis, characterization and application of CdSe quantum dots. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. **20** (6): 4188–4193.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.019>

Стаття надійшла 13.04.2024.