

PACS numbers: 61.30.Pq, 78.55.-m, 78.67.Sc, 78.70.En, 81.07.Pr, 81.16.Dn, 82.70.Dd

## Наноструктурированные жидкокристаллические системы алканоатов металлов с наночастицами CdS

В. Н. Асаула, Т. А. Мирная, Г. Г. Яремчук

*Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины,  
просп. Акад. Палладина, 32/34,  
03142 Киев, Украина*

В данной работе методом темплатного синтеза с использованием тиомочевины как источника сульфид-ионов были получены наночастицы сульфида кадмия в расплавленной матрице капроната кадмия с узким распределением по размеру ( $\approx 1,8$  нм). Получены мезоморфные стеклообразные гибридные нанокомпозиты на основе капроната кадмия и капронатов магния, стронция, цинка, свинца, лития, натрия и калия и исследованы их спектры оптического поглощения и флуоресценции в зависимости от ионного состава жидкокристаллической матрицы.

В даній роботі методою темплатної синтези з використанням тіосечовини як джерела сульфід-йонів були одержані наночастинки сульфиду кадмію в розтопленій матриці капронату кадмію з вузьким розподілом за розміром ( $\approx 1,8$  нм). Одержано мезоморфні склоподібні гібридні нанокомпозити на основі капронату кадмію і капронатів магнію, стронцію, цинку, плюмбуму, літію, натрію і калію та досліджено їх спектри вбирання і флуоресценції залежно від йонного складу рідкокристалічної матриці.

In a given work, CdS nanoparticles with a narrow size distribution ( $\approx 1.8$  nm) are synthesized in a molten matrix based on cadmium capronate by template synthesis using thiourea as a sulphide-ion source. Mesomorphic glassy hybrid nanocomposites based on cadmium capronate with magnesium, strontium, lead, zinc, lithium, sodium, potassium capronates are obtained, and their absorption and fluorescence spectra depending on ionic composition of a liquid-crystal matrix are studied.

**Ключевые слова:** жидкие кристаллы, наночастицы, полупроводники, органо-неорганические гибридные наноструктуры.

*(Получено 18 октября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы происходит интенсивное исследование композиционных материалов с ультрадисперсными частицами неорганических полупроводников. Эти материалы привлекают внимание, прежде всего, уникальными свойствами входящих в их состав кластеров, образованных разным количеством молекул полупроводника (от десяти до нескольких тысяч) и имеющих размеры от 1 до 10 нм. Подобные наночастицы отличаются по свойствам (ширине полосы поглощения, спектральным характеристикам, электронному переносу) как от объемного материала, так и индивидуального атома или молекулы [1, 2].

Так, при переходе от нанокристалла CdS к макрокристаллу ширина запрещенной зоны уменьшается от 4,5 до 2,5 эВ, время жизни на нижнем возбужденном уровне увеличивается от пикосекунд до нескольких наносекунд. Нелинейные оптические свойства нанокластеров позволяют создавать на их основе управляемые квантовые светодиоды для применения в микроэлектронике и телекоммуникации. Создание стабильных гетерогенных наноструктурированных композитов, одновременно являющихся и полупроводниковыми и оптическими средами, является приоритетным для развития элементной базы нелинейной оптики и информационных технологий [3, 4]. При этом синтезируемые нанокристаллы должны удовлетворять требованиям однородности формы и узкого распределения по размеру.

Наиболее популярным способом получения таких нанокристаллов является контролируемый синтез на основе структурированных сред-матриц. К ним относятся цеолиты, молекулярные сита, мицеллы/микроэмульсии, гели, полимеры, стекла и жидкие кристаллы [1, 5–10]. Одним из перспективных темплатных методов синтеза является синтез с использованием жидкокристаллических матриц [11–13], который позволяет получать наночастицы с требуемой геометрической формой и размером, а также стабильные во времени. Так, управляя структурными параметрами доменов жидкокристаллической матрицы, можно получать наночастицы CdS с разной морфологией, например, гексагональные, ламеллярные, кубические [14]. Особое внимание уделяется жидким кристаллам, которые могут быть использованы не только как нанореакторы для синтеза наночастиц заданной формы и размера, но и как матрицы для их стабилизации с результирующим созданием новых оптических материалов. В них объединены свойства анизотропной жидкокристаллической среды и полупроводниковых наночастиц. К таким жидким кристаллам относятся ионные жидкие кристаллы алканоатов металлов вследствие их выраженной склонности к формированию мезоморфных стекол [15].

Целью настоящей работы было разработка условий синтеза нанокompозитной оптической среды на основе капроната кадмия с наночастицами CdS и изучение ее спектральных характеристик (спектров поглощения и флуоресценции).

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез наночастиц CdS выполняли путем взаимодействия расплавленного капроната кадмия и тиомочевины (х.ч., Aldrich) при температуре 150°C в инертной атмосфере на протяжении 1 часа. Исходное количество тиомочевины составляло 2 мол.%. При охлаждении реакционной смеси получали мезоморфное стекло, в котором были застabilизированы наночастицы CdS.

Стекловидный органо-неорганический гибридный нанокompозит получали при охлаждении жидкокристаллического расплава бинарной смеси капроната кадмия с капронатами магния, стронция, цинка, свинца, лития, натрия и калия (эквимолярного состава), содержащего 1 мол.% наночастиц CdS. Полученные таким образом мезоморфные стеклообразные гибридные нанокompозиты были исследованы методами электронной спектроскопии и флуоресценции.

Электронные спектры поглощения регистрировали в диапазоне 250–800 нм на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35. Использовали кварцевые кюветы с толщиной 40 мкм. Спектры флуоресценции регистрировали в диапазоне 300–700 нм, используя спектрофотометр Perkin Elmer LS 55. Источником света являлась ксеноновая (Xe) дуговая лампа.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

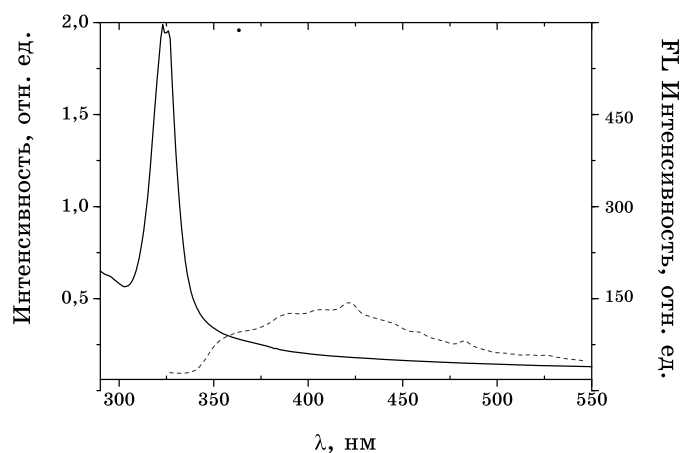
Полупроводниковые нанокристаллы, как известно, характеризуются энергетическим краем поглощения, который смещается относительно полосы поглощения объемного макрокристалла в коротковолновую область спектра. Этот «голубой» сдвиг обусловлен квантово-размерным эффектом, который возникает в случае, когда радиус нанокристаллов полупроводников ( $r$ ) меньше боровского радиуса экситона ( $a_B$ ) [3]. Энергия запрещенной зоны для CdS составляет 2,42 эВ, что соответствует длине волны света  $\lambda \approx 512$  нм. Голубой сдвиг сигнализирует о присутствии в системе наночастиц. Зависимость размера наночастиц от энергии первого экситонного перехода ( $E_n$ ) может быть рассчитана в приближении эффективных масс [16]. Зависимость  $E_n(r)$  многократно подтверждена экспериментально, и на ее основании можно оценить размер нанокристаллов из спектров поглощения нанокompозитов [17, 18].

Для такой оценки мы использовали зависимость энергии первого

максимума экситонного поглощения от размера наночастицы, приводимую в работе [16]. Для наночастиц размером  $< 3$  нм экситонное поглощение проявляется на спектрах в форме интенсивного острого пика. Однако значительное уменьшение в размере частиц приводит к увеличению количества поверхностных атомов и при возбуждении на неоднородностях топологии поверхности могут возникать центры захвата электронов и дырок.

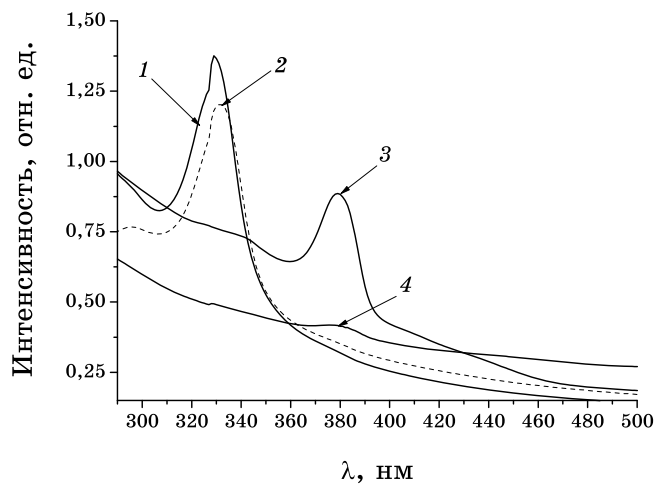
Присутствие локализованных электрон-дырочных пар уменьшает экситонное поглощение, однако это поглощение восстанавливается после распада таких пар. Полоса флуоресценции носителей, захваченных в ловушках, приводит к уменьшению интенсивности полосы флуоресценции и к ее красному сдвигу. Эти спектральные данные говорят о том, что ловушки лежат на глубоких поверхностных уровнях наночастиц [19]. Вместе с тем установлено, что интенсивность флуоресценции уменьшается с ростом концентрации CdS в нанокompозите [5].

На рисунке 1 приведены спектры поглощения и флуоресценции мезоморфного стекловидного нанокompозита на основе капроната кадмия, допированного наночастицами сульфида кадмия. В спектре поглощения четко наблюдается интенсивная узкая полоса экситонного поглощения с максимумом  $\approx 326$  нм, что свидетельствует о размере наночастиц CdS  $\approx 1,8$  нм. Широкая и слабовыраженная полоса флуоресценции данного нанокompозита может быть обусловлена как тушением большой концентрацией наночастиц, так и медленным излучением локализованных электрон-дырочных пар.

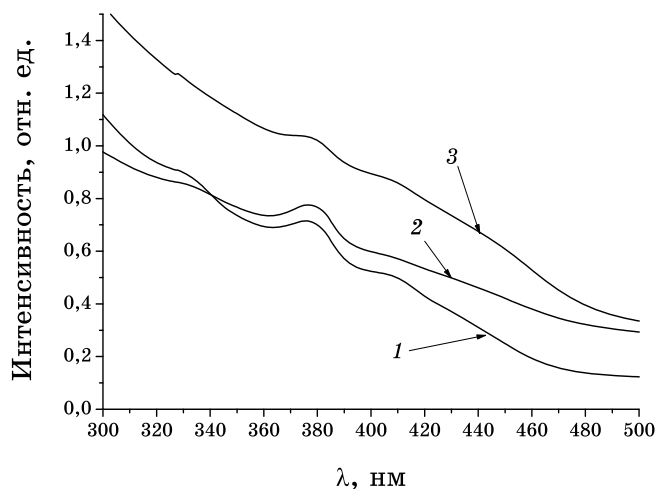


**Рис. 1.** Спектры поглощения и флуоресценции (пунктир) мезоморфного стекловидного нанокompозита на основе капроната кадмия  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ , допированного наночастицами сульфида кадмия (содержание CdS — 2 мол. %);  $\lambda_{\text{возб}} = 325$  нм.

На рисунках 2, 3 изображены спектры поглощения мезоморфных стекловидных нанокомпозитов, содержащих наночастицы CdS, на основе бинарной системы  $\text{Cd}, M | \text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}$ , где  $M = \text{Zn}^{2+}$ ,



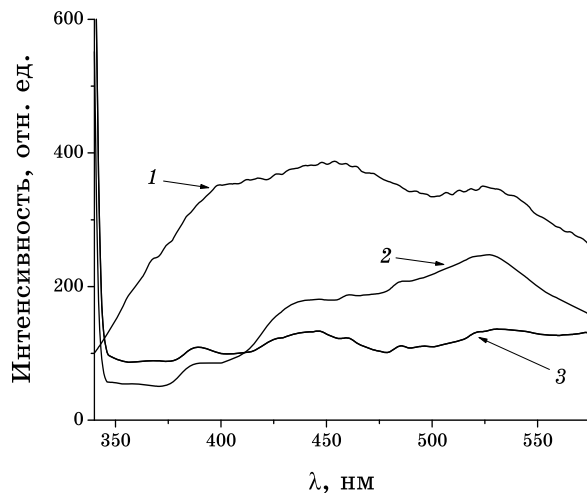
**Рис. 2.** Спектры поглощения мезоморфных стекловидных нанокомпозитов в системах  $\text{Cd}, M | \text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}$  (эквимольного состава), допированных наночастицами сульфида кадмия (содержание CdS — 1 мол.%): 1 —  $M = \text{Mg}^{2+}$ , 2 —  $\text{Pb}^{2+}$ , 3 —  $\text{Sr}^{2+}$ .



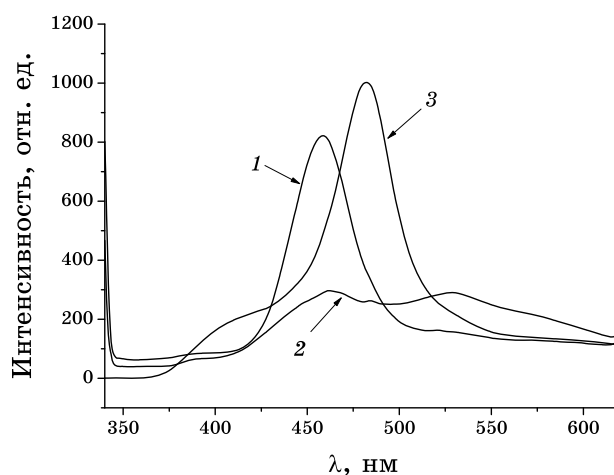
**Рис. 3.** Спектры поглощения мезоморфных стекловидных нанокомпозитов в системах  $\text{Cd}, M | \text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}$  (эквимольного состава), допированных наночастицами сульфида кадмия (содержание CdS — 1 мол.%): 1 —  $M = \text{Li}^+$ , 2 —  $\text{Na}^+$ , 3 —  $\text{K}^+$ .

$Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ .

Из рисунков видно, что если в жидкокристаллическом нанокompозите присутствуют катионы второго компонента ( $M$ ), то происходит смещение края полосы поглощения в длинноволновую область



**Рис. 4.** Спектры флуоресценции мезоморфных стекловидных нанокompозитов в системах  $Cd, M | C_5H_{11}COO$  (эквимольного состава), допированных наночастицами сульфида кадмия (содержание  $CdS$  — 1 мол.%): 1 —  $M = Mg^{2+}$ , 2 —  $Pb^{2+}$ , 3 —  $Sr^{2+}$ ;  $\lambda_{возб} = 325$  нм.



**Рис. 5.** Спектры флуоресценции мезоморфных стекловидных нанокompозитов в системах  $Cd, M | C_5H_{11}COO$  (эквимольного состава), допированных наночастицами сульфида кадмия (содержание  $CdS$  — 1 мол.%): 1 —  $M = Li^+$ , 2 —  $Na^+$ , 3 —  $K^+$ ;  $\lambda_{возб} = 325$  нм.

спектра. При этом, если в присутствии катионов  $Pb^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  такое смещение максимумов экситонного поглощения незначительно, то в присутствии катионов щелочноземельных и, особенно, щелочных металлов наблюдается значительный сдвиг полос поглощения в длинноволновую область спектра. Такие спектральные изменения свидетельствуют об укрупнении наночастиц CdS в жидкокристаллической капронатной матрице. Так, в присутствии катионов  $Pb^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  размер наночастиц увеличился до 2 нм, для  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  — до 2,6–2,7 нм, а для  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  — до 4,6–4,8 нм.

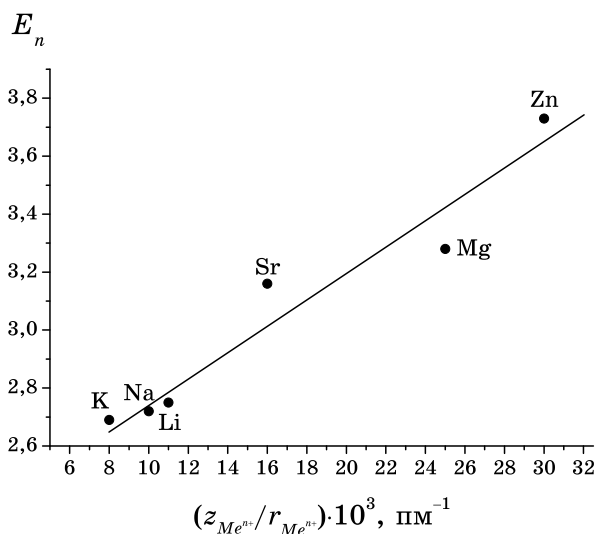
На рисунках 4, 5 приведены спектры флуоресценции мезоморфных нанокмпозитов, содержащих наночастицы CdS. Как видно из рисунков, для нанокмпозитов с катионами двухвалентных металлов характерна широкая полоса флуоресценции, которая может быть обусловлена излучением электрон-дырочных пар, локализованных на поверхностных дефектах. Для нанокмпозитов, в которых присутствуют катионы щелочных металлов, наблюдаются четкие интенсивные полосы флуоресценции с максимумами при 458 нм, 462 нм, 480 нм. Стоксов сдвиг составляет 30, 31 и 40 нм, соответственно. Такой небольшой сдвиг полосы флуоресценции по отношению к положению максимума спектра экситонного поглощения позволяет отнести полученный спектр флуоресценции к экситонной люминесценции наночастиц [5]. Широкая полоса флуоресценции в интервале 500–600 нм может быть обусловлена присутствием поверхностных дефектов-ловушек электрон-дырочных пар в результате несовершенной кристалличности наночастиц CdS.

На основе вышеизложенного можно сделать вывод о зависимости положения энергии первого максимума экситонного поглощения наночастиц CdS от ионного потенциала катиона металла второго компонента в системе  $Cd, M | C_3H_{11}COO$ , где  $M = Mg^{2+}, Sr^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Li^+, Na^+, K^+$ . Ионный потенциал катиона определяется как отношение заряда катиона к его радиусу. В ряду катионов  $Zn^{2+}, Pb^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Li^+, Na^+, K^+$  величина ионного потенциала понижается, при этом увеличивается степень ионности стекловидной жидкокристаллической матрицы.

Из рисунка 6 видно, что введение в жидкокристаллический стекловидный нанокмпозит катионов металлов, увеличивающих степень ионности матрицы, благоприятствует размягчению среды и укрупнению наночастиц CdS, о чем свидетельствует длинноволновый сдвиг максимумов полос экситонного поглощения. При этом максимальное увеличение размеров наночастиц CdS наблюдается в присутствии катионов щелочных металлов.

#### 4. ВЫВОДЫ

Таким образом, в настоящей работе получены мезоморфные стек-



**Рис. 6.** Зависимость энергии  $E_n$  первого максимума экситонного поглощения жидкокристаллических стекловидных нанокомпозитов в системах  $\text{Cd}, M | \text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}$ , допированных наночастицами CdS (содержание CdS — 1 мол. %), от ионного потенциала  $((z_M^{n+}/r_{Me^{n+}}) \cdot 10^3 \text{ \AA}^{-1})$  катиона  $M$ , где  $M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ .

лообразные гибридные нанокомпозиты на основе бинарной системы капроната кадмия и капронатов стронция, магния, свинца, цинка, калия, лития и натрия.

Положение максимума пика экситонного поглощения в спектре электронного поглощения указывает на то, что наночастицы сульфида кадмия, стабилизированные в этих нанокомпозитах, имеют размеры в диапазоне от 2 до 4,8 нм.

Показано, что катионный состав жидкокристаллической стеклообразной матрицы  $\text{Cd}, M | \text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}$ , где  $M = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$  влияет на размер наночастиц CdS в гибридном нанокомпозите, а, следовательно, на его оптические свойства.

Введение в мезоморфный нанокомпозит катионов металлов, увеличивающих степень ионности матрицы, благоприятствует смягчению среды и укрупнению наночастиц, о чем свидетельствует длинноволновый сдвиг максимумов полос экситонного поглощения и флуоресценции.

Таким образом, ионные жидкокристаллические фазы алканоатов металлов представляют собой наноструктурированные матрицы, позволяющие синтезировать и стабилизировать полупроводниковые наночастицы, создавать новые гибридные оптические нанокомпозиты.



Работа выполнена при поддержке гранта УНТЦ № 4914.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. T. Trindade, P. O'Brien, and N. L. Pickett, *Chem. Mater.*, **13**, No. 11: 3843 (2001).
2. Л. И. Трахтенберг, Г. Н. Герасимов, Е. И. Григорьев, *Журн. физ. химии*, **73**, № 2: 264 (1999).
3. И. Ю. Денисюк, А. М. Мешков, *Опт. журн.*, **68**, № 11: 58 (2001).
4. И. А. Акимов, И. Ю. Денисюк, А. М. Мешков, *Опт. журн.*, **68**, № 1: 18 (2001).
5. И. В. Клименко, Е. П. Криничная, Т. С. Журавлева, *Журн. физ. химии*, **80**, № 12: 2287 (2006).
6. V. I. Boev, A. Soloviev, C. J. R. Silva, and M. J. M. Gomes, *Solid State Sciences*, **8**: 58 (2006).
7. V. I. Boev, A. Soloviev, C. J. R. Silva, and M. J. M. Gomes, *Mater. Lett.*, **60**: 3793 (2006).
8. M. M. Garcia, H. Villavicencio, M. Hernandez-Velez, and J. M. Martinez-Duartet, *Mater. Sci. and Eng.*, **15**: 101 (2001).
9. Ch. Deliang and G. Lian, *Solid State Commun.*, **133**: 145 (2005).
10. R. S. Sonawane, S. K. Apte, S. D. Naik, D. B. Raskar, and B. B. Kale, *Mater. Res. Bull.*, **43**: 618 (2008).
11. T. Hegmann, H. Qi, and V. M. Marx, *J. Inorg. and Organometallic Polymers and Materials*, **17**, No. 3: 483 (2007).
12. Y. Li, J. Wan, and Z. Gu, *Acta Phys.-Chimica Sinica*, **15**, No. 1: 1 (1999).
13. X. Fu, J. Wang, Y. Lin, and Zh. Hu, *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **233**: 189 (2004).
14. P. V. Braun and S. I. Stupp, *Mater. Res. Bull.*, **34**, No. 3: 463 (1999).
15. T. A. Mirnaya and S. V. Volkov, *Green Industrial Applications of Ionic Liquids* (Eds. R. D. Rogers et al.) (Kluwer Academic Publ.: 2002), p. 439.
16. T. Vossmeier, L. Katsikas, and I. G. Popovic, *J. Phys. Chem.*, **98**, No. 31: 7665 (1994).
17. Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **95**, No. 2: 525 (1991).
18. Р. Ф. Хайрутдинов, *Успехи химии*, **67**, № 2: 125 (1998).
19. Ч. Пул, Ф. Оуэнс, *Нанотехнологии* (Москва: Техносфера: 2005).