УДК 544.252.2, 535.37, 537.226.1

В. В. Осипова¹, А. Д. Курилов², Ю. Г. Галяметдинов¹, А. А. Муравский³, С. Кумар⁴, Д. Н. Чаусов^{2, 5}

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

 ¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, К. Маркса, д. 68, 420015 Казань, Россия
 ²Московский государственный областной университет, ул. Веры Волошиной, д. 24, 141014 Мытищи, Московская область, Россия
 ³Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины, 36, 220141 Минск, Республика Беларусь,
 ⁴Научно-исследовательский Институт Рамана, Садашиванагар, Бангалор, Индия
 ⁵Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» Ленинский проспект, д. 4, 119049 Москва, Россия

В данной работе предложен метод получения композитов жидкого кристалла ЖК-777 с полупроводниковыми квантовыми точками CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS. Установлено, что интенсивность флуоресценции в композите зависит от размера и концентрации легированных наночастиц. Сдвиг полосы люминесценции и уменьшение ее интенсивности можно наблюдать как для жидкого кристалла, так и для квантовых точек. Этот эффект свидетельствует о взаимодействии компонентов в композите и связан с безызлучательным переносом энергии возбуждения от жидкого кристалла к квантовым точкам в композитах. Диэлектрическая спектроскопия ЖК-777 и систем на его основе показала, что допирование квантовыми точками приводит к изменению молекулярных частот релаксации.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, квантовые точки, люминесценция, диэлектрическая спектроскопия.

DOI: 10.18083/LCAppl.2020.4.84

V. V. Osipova¹, A. D. Kurilov², Y. G. Galyametdinov¹, A. A. Muravsky³, S. Kumar⁴, D. N. Chausov^{2,5}

OPTICAL PROPERTIES OF NEMATIC LIQUID CRYSTAL COMPOSITES WITH SEMICONDUCTING QUANTUM DOTS

¹Kazan National Research Technological University, 68 Karl Marx St., Kazan, 420015, Russia ² Moscow Region State University, 24 Very Voloshinoy St., Mytishchi, 141014, Russia ³Institute of Chemistry of New Materials NAS of Belarus, 36 F. Skoriny St., Minsk, 220141, Belarus ⁴Raman Research Institute, Sadashivanagar, Bangalore, India ⁵National University of Science and Technology «MISIS», 4 Leninsky Pr., Moscow, 119049, Russia E-mail:valchuv@mail.ru

The synthetic route to obtain stable composites of liquid crystal ZhK-777 with semiconductor quantum dots CdSe/CdS and CdSe/CdS/ZnS has been proposed. The dependents of fluorescence intensity of the composites on size and concentration of used quantum dots has been established. The shift of the luminescence band and decrease of its intensity has been observed both for liquid crystal and quantum dots. This effect indicates that quan-

[©] Осипова В. В., Курилов А. Д., Галяметдинов Ю. Г., Муравский А. А., Кумар С., Чаусов Д. Н., 2020

tum dots interaction with liquid crystals caused by a nonradiative excitation energy transfer from liquid crystal molecules to quantum dots. The dielectric spectroscopy of ZhK-777 and composites revealed that doping with quantum dots results in change of molecular relaxation frequencies in composites.

Key words: liquid crystals, quantum dots, luminescence, dielectric spectroscopy.

Введение

Развитие актуального направления химии – наноматериалов оказало огромное и инновационное влияние на технологию создания мультифункциональных материалов, сочетающих свойства основной матрицы и вводимых в нее наноструктур. Альтернативой наиболее применяемым матрицам – полимерам являются жидкие кристаллы.

Лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) в основном применяют в качестве биосовместимых, нетоксичных моделей мембран и транспортных систем доставки биоактивных субстанций [1-3]. Нематические ЖК (НЖК) обладают ориентационным порядком, и переориентация длинных осей НЖК при приложении внешнего электрического или магнитного поля привели к использованию их в ЖК-дисплеях [4]. Эффективность устройств на основе НЖК зависит в основном от порогового напряжения, анизотропии показателей преломления и диэлектрической проницаемости (Δε). С одной стороны, жидкие кристаллы могут выступать в качестве темплата для самоорганицации наночастиц с возможностью управления размером [5-6], с другой – наночастицы могут взаимодействовать с жидким кристаллом [7]. Физико-химические свойства ЖК могут изменяться легирующими материалами [8-9].

Среди наночастиц наибольший интерес вызывают полупроводниковые квантовые точки (КТ), обладающие уникальными размерно-зависимыми оптическими свойствами, используемые в качестве основного элемента в разнообразных материалах: светоизлучающих диодах [10], лазерах [11], солнечных элементах [12]. Для практических целей квантовые точки применяются в составе гибридного наноматериала, когда ядро нанокристалла КТ покрыто тонким слоем другого полупроводника с большей величиной энергетической щели [13, 14], что предотвращает тушение экситонов поверхностью, повышает фотостабильность кристаллического ядра, а также предотвращает агрегацию частиц, в результате чего дополнительно возрастает квантовый выход флюоресценции. Добавление

квантовых точек в жидкий кристалл понижает пороговое напряжение эффекта Фредерикса, коэффициент упругости ЖК и увеличивается вязкость в результате самоорганизации наночастиц [15]. Установлено, что время оптического отклика ЖКячейки с КТ примерно вдвое меньше по сравнению с жидким кристаллом без добавок [16].

Целью настоящей работы являлся поиск условий создания новых композиционных материалов на основе ЖК-777 и квантовых точек CdSe/CdS, CdSe/CdS/ZnS, а также исследование их физико-химических свойств. Для практического использования необходимо исследовать изменение свойств композитов в зависимости от размеров, концентрации и структурных особенностей квантовых точек, а также выяснить механизмы, вызывающие эти изменения.

Эксперимент

CdSe/CdS Квантовые точки CdSe, И CdSe/CdS/ZnS получены путем коллоидного синтеза в водно-органических средах. Методика синтеза ядер CdSe подробно описана в работе [17]. Гибридные КТ ядро/оболочка CdSe/CdS получены в водно-этанольной среде, содержащей 1 ммоль ацетата кадмия дигидрата и ядра КТ CdSe, к которым при температуре 50 °С вводился 0,2 М раствор тиоацетамида (1 ммоль). Наращивание дополнительной оболочки ZnS на гибридные КТ ядро/оболочка CdSe/CdS происходило также в водноэтанольной среде. К раствору 0,18 г NaOH в 2,5 мл бидистиллированной воды при постоянном перемешивании и при температуре 53 °С добавлялось последовательно 75 мл этанола и 3,75 мл олеиновой кислоты. Далее в смесь вводился 55 мг (1 ммоль) дигидрат ацетата цинка, растворенного в 2,5 мл бидистиллированной воды. В реакционную смесь, содержащую CdSe/CdS, по каплям вводится 0,1 М раствор тиоацетамида (0,125 ммоль) в течение 3-х часов. При этом температура реакционной смеси выдерживается при 50 °С. Полученные КТ экстрагируются из реакционной смеси хлороформом.

Для отделения непрореагировавших прекурсоров наночастицы переосаждаются из раствора в хлороформе этанолом. Для полной очистки процедура переосаждения повторяется три раза. Все реагенты фирмы «*Aldrich*» использовались без дополнительной обработки.

В качестве стабилизатора наночастиц использована олеиновая кислота, что позволяет диспергировать КТ в различных растворителях. Кроме того, на поверхности квантовых точек появляются гидрофобные заместители. Жидкий кристалл 4-циано-4-октилоксибифенил (ЖК-777) также имеет алкильный заместитель, поэтому возможно гидрофобное взаимодействие алкильных фрагментов компонентов в композите.

В качестве матрицы для квантовых точек был использован ЖК-777, структурная формула представлена на рис. 1. В сухую стеклянную виалу помещалась навеска заранее перекристаллизованного в спирте ЖК-777, затем раствор предварипереосажденных КТ тельно CdSe/CdS. CdSe/CdS/ZnS в хлороформе для получения различных концентраций (1, 2, 3, 4, 5 мас. %) при температуре от 30 °С до 55 °С с шагом 5 °С. Далее виала с композитом выдерживалась в течение часа при 55 °C на ультразвуковой ванне для лучшего диспергирования КТ в ЖК и выпаривания оставшейся части хлороформа. Смесь нагревали в течение короткого времени выше точки кипения хлороформа (65-70 °C) и сразу помещали на весы. Неизменность веса виалы со смесью указывает на отсутствие испарения растворителя.



Puc. 1. Структурная формула ЖК-777 *Fig. 1.* Structural formula of ZhK-777

Спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции измерены с помощью спектрофлюориметра Varian Cary Eclipse. Оптические спектры поглощения получены на двухлучевом сканирующем спектрометре Perkin Elmer Instrumental LAMBDA 35 UV/VIS. Размеры КТ оценены с помощью динамического рассеяния света (ДРС) на установке Malvern Zetasizer Nano, оснащенной узкополосным фильтром с длиной волны пропускания 632,8 нм.

Изучение жидкокристаллических свойств и идентификацию мезофаз проводили методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ). Измерения проводили на поляризационном микроскопе *OlympusBX51* с нагревательной системой *Linkam*. Для определения температур фазового перехода проводили нагревание образцов со скоростью 5 °С/мин.

Метод диэлектрической спектроскопии использовался для характеризации молекулярной релаксации и определения диэлектрических параметров среды. Измерение диэлектрических спектров осуществлялось с помощью прецизионного анализатора импеданса *WK65120P* в диапазоне частот от 20 Гц до 5 МГц. Для избегания проявления нелинейных эффектов и ориентационного воздействия электрического поля напряжение тест сигнала составляло 0,5 В. Расчет действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости производился согласно следующим выражениям [18]:

$$\varepsilon' = \frac{C - C_p}{C_0 - C_p},\tag{1}$$

$$\varepsilon'' = \frac{G}{\omega (C_0 - C_p)},\tag{2}$$

где C_0 и C – емкости пустой и заполненной измерительной ячейки, C_p – паразитная емкость проводов, G – проводимость системы, $\omega = 2\pi f$ – циклическая частота тест-сигнала.

Измерительная ячейка представляет собой простейший плоский конденсатор, состоящий из двух склеенных между собой стеклянных подложек с напыленными электродами из ITO. Зазор между подложками выдерживается спейсерами толщиной 20 мкм. Планарная ориентация молекул задавалась с помощью механической натирки стеклянных подложек, а гомеотропная - путем нанесения на поверхности ориентирующего материала. В качестве ориентирующего материала использовался эпилам «Полизам-05». Для расширения частотного диапазона использования емкостного метода применялась специальная методика компенсации высокочастотных вкладов индуктивности системы L и сопротивления R обкладок измерительной ячейки [19-23].

Заполнение измерительных ячеек проводилось при температуре, превышающей температуру просветления ЖК-777. Это необходимо для исключения ориентации жидкого кристалла в потоке во время заполнения. Измерительная ячейка, заполненная исследуемым образцом, помещалась в нагревательную рамку, которая позволяет изменять температуру в диапазоне от 293 К до 393 К со стабилизацией температуры не хуже $\pm 0,2$ К. Измерения проводились после термостатирования ячейки не менее 30 мин.

Результаты и их обсуждение

Применяемый водно-органический метод синтеза позволяет получить КТ CdSe, характеризуемые интенсивной люминесценцией в видимом диапазоне спектра. Контролируя время и температуру синтеза, можно получить КТ различного размера с регулируемой длиной волны излучения.

Для увеличения люминесценции необходимо устранить излучение поверхностных дефектов КТ CdSe, что возможно путем наращивания дополнительной оболочки из более широкозонного полупроводника CdS и ZnS, которая будет удерживать носители заряда в ядре CdSe [17]. Получение гибридной структуры типа ядро-оболочка увеличивает интегральную интенсивность люминесценции гибридных КТ по сравнению с КТ CdSe при одинаковой оптической плотности растворов (рис. 2). Комбинация двух или более полупроводников, образующих гетеропереходы в КТ со структурой ядро-оболочка, уменьшает нестабильность, вызванную обилием поверхностных состояний [7].



Puc. 2. Спектры поглощения (*a*) и люминесценции (*b*) квантовых точек CdSe, CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS *Fig.* 2. Absorption (*a*) and luminescence spectra (*b*) of CdSe, CdSe/CdS and CdSe/CdS/ZnS quantum dots

Особенностью полученных гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS является то, что в них полупроводниковое ядро CdSe окружено другим полупроводниковым материалом с более широкой запрещенной зоной, который расщепляет связи и уменьшает тем самым поверхностные дефекты. При наращивании оболочки CdS происходит сдвиг пика люминесценции в длинноволновую область (рис. 2), связанный с достройкой кристаллической решетки и локализации пары электрон-дырка внутри ядра CdSe. В случае KT CdSe/CdS/ZnS оболочка ZnS наращивается после CdS и не затрагивает атомы Cd в ядре, поэтому размер ядра не меняется и остаются неизменными оптические свойства. Кроме того, KT, покрытые оболочкой ZnS, характеризуются более низкой токсичностью.

Согласно данным динамического светорассеивания средний размер CdSe/CdS с учетом молекул стабилизатора на поверхности KT составляет 10,2 нм (рис. 3, *a*). Толщина оболочки ZnS в гибридных наночастицах CdSe/CdS/ZnS составляет 0,8 нм (рис. 3, δ).



Рис. 3. Распределение квантовых точек по размерам CdSe/CdS (a) и CdSe/CdS/ZnS (б)

Fig. 3. Size distribution of CdSe/CdS (a) and CdSe/CdS/ZnS (b) quantum dots

Наблюдаемые в поляризованном свете текстуры сравнивались с табличными [24]. Методом ПОМ были определены температуры фазовых переходов для ЖК-777 и композитов ЖК-777 – CdSe/CdS, ЖК-777 – CdSe/CdS/ZnS (рис. 4). В полученных

композитах наблюдалось равномерное распределение квантовых точек в объеме жидкого кристалла с образованием небольшого количества агломератов.



Рис. 4. Текстуры, наблюдаемые в поляризованном свете, для систем ЖК-777 – CdSe/CdS (*a*) и ЖК-777 – CdSe/CdS/ZnS (*б*)

Fig. 4. Textures of ZhK-777 - CdSe/CdS (a) and ZhK-777 - CdSe/CdS/ZnS (b) systems observed in polarized light

Для ЖК-777 и композитов на его основе характерны переходы из кристаллического состояния в нематическую жидкокристаллическую фазу и далее в изотропную жидкость. Полученные значения температур фазовых переходов представлены ниже в таблице. Температурная область существования мезофазы в композитах незначительно смещается от значений для чистого кристалла, при этом температура фазового перехода кристалл – нематик остается неизменной. Таблица. Температуры фазовых переходов для ЖК-777 и его композитов, полученные методом ПОМ

Table. Phase transition temperatures of ZhK-777 and its composites with quantum dots obtained by POM method

Система	Cr–N, °C	N−I, °C
ЖК-777	56,3	80,3
ЖК-777–CdSe/CdS	56,3	80,2
ЖК-777–CdSe/CdS/ZnS	56,3	80,1

Характер влияния квантовых точек на оптические свойства ЖК в композитах ЖК-777 – CdSe/CdS и ЖК-777 – CdSe/CdS/ZnS с различным содержанием КТ, полученные при возбуждении светом с длиной волны 370 нм, представлен на рис. 5. Вне зависимости от концентрации КТ происходит тушение люминесценции ЖК, сопровождаемое сдвигом в коротковолновую область максимума интенсивности на длине волны 427 нм, более выраженное для композита ЖК-777 –

CdSe/CdS/ZnS (рис. 5, б). Из этого можно заключить, что увеличение размера КТ способствует тушению люминесценции ЖК, наблюдавшемуся ранее и другими исследователями. Одновременно с тушением люминесценции жидкого кристалла происходит смещение максимума люминесценции КТ при 530 нм в длинноволновую область, что свидетельствует о взаимодействии между квантовыми точками и молекулами жидкого кристалла. В композитах ЖК-777 - CdSe/CdS в диапазоне концентраций 1-3 мас. % проявляются слабовыраженные пики ЖК-777 на длинах волн 486 и 504 нм. При более высоких концентрациях пики ЖК перекрываются спектром люминесценции КТ. При концентрации наночастиц более 4 мас. % происходит снижение интенсивности люминесценции КТ в композитах ЖК-777 – CdSe/CdS, ЖК-777 – CdSe/CdS/ZnS - концентрационное тушение, связанное с безызлучательным переносом энергии.



Puc. 5. Спектры люминесценции композитов ЖК с CdSe/CdS (*a*) и CdSe/CdS/ZnS (*б*), при возбуждении на длине волны 370 нм

Fig. 5. Luminescence spectra of the LC composites doped with quantum dots: CdSe/CdS (*a*) and CdSe/CdS/ZnS (*b*), under excitation at a wavelength of 370 nm

Различные исследования люминесценции композитов, состоящих из жидких кристаллов, допированных наночастицами, показали зависимость интенсивности люминесценции от концентрации наночастиц [16, 25]. В нашем случае изменение в спектрах люминесценции в композитах может быть связано как с гидрофобным взаимодействием ЖК-777 и КТ, стабилизированных олеиновой кислотой, так и с возможностью переноса экситона от донора к акцептору, где в качестве донора могут выступать молекулы жидкого кристалла, а акцептором – квантовые точки [15].

Для чистого образца ЖК-777 и его композитов с полупроводниковыми квантовыми точками CdSe/CdS, CdSe/CdS/ZnS были получены температурные зависимости действительной є' и мнимой є" частей компонент тензора диэлектрической проницаемости. Во всех исследуемых образцах отсутствует дисперсия компонент диэлектрической проницаемости, связанная с диэлектрической релаксацией в рабочем частотном диапазоне от 20 Гц до 5 МГц. Поэтому информативными являются данные по действительной части диэлектрической проницаемости, поскольку только они позволяют исключить влияние присутствующих примесей и паразитный вклад измерительной схемы. Учитывая вклад двойного электрического слоя в измеряемую емкость ячейки, были рассчитаны значения статической диэлектрической проницаемости е₅ (при $\omega \to 0$). Температурные зависимости $\varepsilon_s(T)$

для всех исследуемых образцов представлены на рис. 6.

Увеличение содержания квантовых точек CdSe/CdS в исследуемом образце сопровождается уменьшением анизотропии диэлектрической проницаемости практически в два раза. По всей видимости, это связано с локальным разупорядочиванием на внедренных неоднородностях и уменьшением таким образом эффективной анизотропии диэлектрической проницаемости.

В композите, содержащем квантовые точки CdSe/CdS/ZnS, сохраняется исходная анизотропия диэлектрических свойств в пределах погрешности измерений. При этом абсолютное значение эффективной диэлектрической проницаемости увеличивается до 5–10 % в зависимости от фазы. Это связано с разными химическими свойствами покрывающих агентов.



Рис. 6. Температурные зависимости действительных компонент продольной (HG) и поперечной (HT) статической диэлектрической проницаемости: *a* – ЖК-777; *b* – ЖК-777 – CdSe/CdS; *c* – ЖК-777 – CdSe/CdS/ZnS

Fig. 6. Temperature dependencies of the real parts of homeotropic (HT) and homogeneous (HG) static dielectric permittivity of ZhK-777 (*a*), ZhK-777 – CdSe/CdS (*b*), Zhk-777 – CdSe/CdS/ZnS (*c*)

Все композиты имеют тенденцию к увеличению диэлектрических потерь в нижней части диэлектрических спектров по сравнению с чистым исходным жидкокристаллическим материалом. Данный факт свидетельствует об увеличении ионной проводимости системы при добавлении квантовых точек. Эта особенность наблюдается во всех рассматриваемых фазах и связана с увеличением свободных носителей зарядов, содержащихся в допантах.

Выводы

В работе представлены методы синтеза квантовых точек CdSe/CdS, CdSe/CdS/ZnS в водноэтанольной среде, имеющих на поверхности алкильные заместители. Получены композиты ЖК-777–КТ при различных концентрациях наночастиц (1–5 мас. %), обладающих нематической мезофазой. Обнаружено, что интенсивность флюоресценции жидкого кристалла при легировании наночастицами зависит от размера наночастиц. Снижение интенсивности люминесценции ЖК в композитах и сдвиг максимума излучения КТ связан с безызлучательным переносом энергии возбуждения от жидкого кристалла к квантовым точкам в композитах. Установлено, что оптимальным является использование 4 мас. % КТ. При более высоких концентрациях происходит концентрационное тушение люминесценции. Проведен анализ температурных зависимостей главных значений статической диэлектрической проницаемости ЖК-777 и композитов на его основе. Установлено, что при добавлении квантовых точек CdSe/CdS/ZnS наблюдается рост продольной и поперечной компонент действительной части диэлектрической проницаемости системы с сохранением ее анизотропии. Однако в композите ЖК-777-CdSe/CdS анизотропия диэлектрических свойств уменьшается практически в два раза. В области низких частот определен вклад ионной проводимости в диэлектрические потери рассматриваемых систем. Установлено, что при добавлении полупроводниковых квантовых точек ионная проводимость значительно увеличивается во всех образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 19-57-45011 ИНД_а, 20-57-00012 Бел_а.

The reported study was funded by RFBR, project number N_{2} 19-57-45011 Ind_a, N_{2} 20-57-00012 Bel_a.

Список литературы / References

 Gaisin N.K., Osipova V.V., Dzhabarov V.I., Galyametdinov Y.G., Gnezdilov O.I., Pashirova T.N., Zhiltsova E.P., Lukashenko S.S., Zakharova L.Y. Micellar and liquid-crystalline properties of bicyclic fragment-containing cationic surfactant. *Colloid J.*, 2010, 72 (6), 764–770.

DOI: 10.1134/S1061933X1006002.

- Селиванова Н. М., Галеева А. И., Галяметдинов Ю. Г. Биосовместимые системы доставки на основе к-каррагинана и неионных сурфактантов // Жидк. крист. и их практич. использ. 2020. Т. 20, № 2. С. 23–34. [Selivanova N.M., Galeeva A.I., Galyametdinov Yu.G. Biocompatible delivery systems based on k-carrageenan and nonionic surfactants. Liq. Cryst. and their Appl., 2020, 20 (2), 23–34. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2020.2.23].
- Чаусов Д. Н., Курилов А. Д., Беляев В. В. Жидкокристаллические нанокомпозиты, легированные наночастицами редкоземельных элементов //

Жидк. крист. и их практич. использ. 2020. Т. 20, \mathbb{N} 2. С. 6–22. [Chausov D.N., Kurilov A.D., Belyaev V.V. Liquid Crystal Nanocomposites Doped with Rare Earth Elements. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, **20** (2), 6–22. (in Russ.). **DOI**: 10.18083/LCAppl.2020.2.6].

- 4. Dierking I., Scalia G., Morales P. Liquid crystal– carbon nanotube dispersions. *J. Appl. Phys.*, 2005, 97, 044309. **DOI**: 10.1063/1.1850606.
- Нассар И. М., Галявиев И. Г., Сафиуллин Г. М., Никифоров В. Г., Осипова В. В., Лобков В. С., Галяметдинов Ю. Г. Синтез нанокомпозита CdS в лиомезофазе // Вестн. Казанск. технолог. ун-та. 2010. № 7. С. 482–484. [Nassar I.M., Galyaviev I.G., Safiyllin G.M., Nikiforov V.G., Osipova V.V., Lobkov V.S., Galyametdinov Yu.G. The synthesis of nanocomposite CdS in lyomesophases. Journal of the Technological University, 2010, 7, 482–484. (in Russ.)].
- Nassar I.M., Osipova V.V., Safiullin G.M., Lobkov V.S., Galyametdinov Yu.G. Preparation of II-VI semiconductors nanoparticles and investigation of their photophysical properties. *Inter. J. of Green Nanotechnology*, 2011, 3 (1), 22–36.
 DOI: 10.1080/19430892.2011.574509.
- Mirzaei J., Reznikov M., Hegmann T. Quantum dots as liquid crystal dopants. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22 (42), 22350–22365. DOI: 10.1039/C2JM33274D.
- Каманина Н. В., Зубцова Ю. А., Шурпо Н. А., Серов С. В., Кухарчик А. А., Кужаков П. В. Структурные, спектральные и фоторефрактивные свойства нано- и биоструктурированных органических материалов, включая жидкие кристаллы // Жидк. крист. и их практич. использ. 2014. Т. 14, № 1. С. 5–12. [Kamanina N.V., Zubtsova Ua.A., Shurpo N.A., Serov S.V., Kukharchik A.A., Kuzhakov P.V. Structural, spectral and photorefractive properties of nano and biostructured organic materials including liquid crystals. Liq. Cryst. and their Appl., 2014, 14 (1), 5–12 (in Russ.)].
- 9. Осипова В. В., Нассар И. М., Шустов В. А., Галяметдинов Ю. Г. Определение геометрических параметров наночастиц СdS методом рентгеновской дифрактации // Вестн. Казанск. технолог. унта. 2011. № 4. С. 285–286. [Osipova V.V., Nassar I.M., Shystov V.A., Galyametdinov Yu.G. Determination of geometric parameters of CdS nanoparticles by X-ray diffraction. Bulletin of Kazan Technological University, 2011, 4, 285–286 (in Russ.)].
- Tan Z.N., Zhang Y., Xie C., Su H.P., Liu J., Zhang C.F., Dellas N., Mohney S.E., Wang Y.Q., Wang J.K., Xu J. Near-Band-Edge Electroluminescence from Heavy-Metal-Free Colloidal Quantum Dots. *Adv. Mater.*, 2011, **23** (31), 3553–3558.
 DOI: 10.1002/adma.201100719.

- Klimov V.I., Ivanov S.A., Nanda J., Achermann M., Bezel I., McGuire J.A., Piryatinski A. Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals. *Nature*, 2007, 447, 441–446. **DOI**: 10.1038/nature05839.
- Ruhle S., Shalom M., Zaban A. Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem.*, 2010, 11, 2290–2304. **DOI**: 10.1002/cphc.201000069.
- Tansil N.C., Gao Z. Nanoparticles in biomolecular detection. *Nanotoday*, 2006, **1** (1), 28–37.
 DOI: 10.1016/S1748-0132(06)70020-2.
- Хабриев И. Ш., Хайрутдинов В. Ф., Гумеров Ф. М., Осипова В. В., Галяметдинов Ю. Г. Метод SAS при создании эффективных люминесцентных материалов на основе гибридных квантовых точек CdSe/CdS // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 45, № 2. С. 1–21. [Khabriev I.Sh., Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Osipova V.V., Galyametdinov Yu.G. Sas Method for creating effective luminescent materials based on hybrid quantum dots CdSe/CdS. Butlerov Communications, 2016, 45 (2), 1–21. (in Russ.)].
- Коншина Е. А., Щербинин Д. П., Гавриш Е. О., Галин И. Ф., Курочкина М. А. Свойства нематических жидких кристаллов, допированных полупроводниковыми наночастицами CdSe/ZnS // Жидк. крист. и их практич. использ. 2015. Т. 15, № 3. С. 64–81. [Konshina E.A., Shcherbinin D.P., Gavrish E.O., Galin I.F., Kurachkina M.A. Properties of Nematic Liquid Crystals Doped with CdSe/ZnS Semiconductor Nanoparticales. Liq. Cryst. and their Appl. 2015, 15 (3), 64–81. (in Russ.)].
- Konshina E.A., Shcherbinin D.P., Kurachkina M.A. Comparison of the properties of nematic liquid crystals doped with TiO₂ and CdSe/ZnS nanoparticles. *J. Mol. Liq.*, 2018, 267, 308–314.

DOI: 10.1016/j.molliq.2017.12.112.

- Shamilov R.R., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Galyametdinov Yu.G., Stepanov A.L. Enhancement of Photoluminescence of the CdSe/CdS Quantum Dots on Quartz Substrates in the Presence of Silver Nanoparticles. *Tech. Phys.*, 2016, **61** (11), 1698–1703. **DOI**: 10.1134/S1063784216110220.
- 18. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. Published by John Wiley & Sons. New Jersey, Canada, 2018.

- Perkowski P. Dielectric spectroscopy of liquid crystals. Electrodes resistivity and connecting wires inductance influence on dielectric measurements. *Opto-Electronics Review*, 2012, **20** (1), 79–86.
 DOI: 10.2478/s11772-012-0004-3.
- Chausov D.N., Kurilov A.D., Belyaev V.V., Kumar S. Parameters of LC molecules' movement measured by dielectric spectroscopy in wide temperature range. *Opto-Electronics Review*, 2018, **26** (1), 44–49.
 DOI: 10.1016/j.opelre.2017.12.001.
- Chausov D.N., Kurilov A.D., Kucherov R.N., Simakin A.V. and Gudkov S.V. Electro-optical performance of nematic liquid crystals doped with gold nanoparticles. J. Phys. Condens. Matter, 2020, 32 (39), 395102. DOI: 10.1088/1361-648X/ab966c.
- Chausov D.N., Kurilov A.D., Kazak A.V., Smirnova A.I., Belyaev V.V., Gevorkyana E.V., Usol'tseva N.V. Conductivity and dielectric properties of cholesteryl tridecylate with nanosized fragments of fluorinated grapheme. *J. Mol. Liq.*, 2019, **291** (1), 111259.
 DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111259.
- Чаусов Д. Н. Диэлектрическая релаксация в жидкокристаллической смеси на основе цианофенилпиридинов // Жидк. крист. и их практич. использ. 2018. Т. 18, № 3. С. 45–52. [Chausov D.N. Dielectric Relaxation in Liquid Crystalline Mixture Based on Cyanophenylpyridines. Liq. Cryst. and their Appl., 2018, 18 (3), 45–52 (in Russ.).
 DOI: 10.18083/LCAppl.2018.3.45].
- 24. Demus D., Goodby J., Gray G.W., Spiess H.W., Vill V. Handbook of Liquid Crystals. Weinheim : Wiley VCH, 1998, **2B**, 341 p.
- Huang S.Y., Peng C.C., Tu L.W., Kuo C.T. Enhancement of Luminescence of Nematic Liquid Crystals Doped with Silver Nanoparticles. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2009, 507, 301–306.
 DOI: 10.1080/15421400903054071.

Поступила 15.11.2020 г. Received 15.11.2020 Принята 5.12.2020 г. Accepted 5.12.2020