Научная статья УДК 544.25, 544.77, 535.371

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ЕВРОПИЯ(III) И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/CdS/ZnS

Ю. Г. Галяметдинов^{1,2}*, А. С. Крупин¹, Д. О. Сагдеев¹, М. Е. Карякин¹, Р. Р. Шамилов¹, А. А. Князев¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия ²Казанский физико-технический институт им Е. К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

АННОТАЦИЯ

История статьи: Поступила 16.12.2021 Одобрена 10.01.2022 Принята 14.01.2022

Ключевые слова: жидкие кристаллы, комплексы лантаноидов, квантовые точки, композиты, люминесценция Получены люминесцентные композиционные материалы на основе полиморфного комплекса Eu(III) Eu(CPDK₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇, проявляющего нематический мезоморфизм, допированного смектический И лля расширения спектральных свойств квантовыми точками (КТ) «ядро-CdSe/CdS/ZnS. Композиты оболочка» готовили диспергированием квантовых точек в растворе комплекса Eu(III) в гексане с последующей кристаллизацией. Пленки создавали нанесением дисперсии на кварцевую spin-coating, подложку методом последующим нагреванием до температуры перехода в изотропную жидкость и охлаждением. Изучены оптические и люминесцентные свойства композитов в дисперсиях и пленках. Показано, что интенсивность люминесценции компонентов изменяется пропорционально их содержанию в составе композита, что означает отсутствие Ферстеровского переноса энергии между КТ и комплексом Eu(III), традиционно наблюдаемого в подобных системах. Распределение агрегатов квантовых точек в ЖК-матрице комплекса Eu(III) изучено методом поляризационной оптической микроскопии. Показано равномерное распределение агломератов квантовых точек по всему объему ЖК. Композиты, благодаря высокой эффективности люминесценции, перспективны в трассерных исследованиях.

DOI: 10.18083/LCAppl.2022.1.27

Галяметдинов Ю. Г., Крупин А. С., Сагдеев Д. О., Карякин М. Е., Шамилов Р. Р., Князев А. А. Люминесцентные композиты на основе жидкокристаллического комплекса европия(III) и квантовых точек CdSe/CdS/ZnS // Жидк. крист. и их практич. использ. 2022. Т. 22, № 1. С. 27–38.

Для цитирования:

^{*}Автор для переписки: yugal2002@mail.ru

[©] Галяметдинов Ю. Г., Крупин А. С., Сагдеев Д. О., Карякин М. Е., Шамилов Р. Р., Князев А. А., 2022

Research article

LUMINESCENT COMPOSITES BASED ON LIQUID CRYSTALLINE EUROPIUM(III) COMPLEX AND CdSe/CdS/ZnS QUANTUM DOTS

Yu. G. Galyametdinov^{1,2}*, A. S. Krupin¹, D. O. Sagdeev¹, M. E. Karyakin¹, R. R. Shamilov¹, A. A. Knyazev¹

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia ²Kazan E. K. Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan, Russia

ARTICLE INFO:

A B S T R A CT

Article history: Received 16 December 2021 Approved 10 January 2022 Accepted 14 January 2022

Key words: liquid crystals, lanthanide complexes, quantum dots, composites, luminescence Luminescent composite materials based on the polymorphic Eu(III) complex Eu(CPDK₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇ exhibiting smectic and nematic mesomorphism and doped with quantum dots (QDs) of "core-shell" type CdSe/CdS/ZnS have been obtained. The composites were prepared by dispersing the quantum dots in the Eu(III) complex hexane solution, with further crystallization. Films were created by deposition a dispersion onto a quartz substrate by spin-coating, further heating to the transition temperature to an isotropic liquid, and cooling. The optical and luminescent properties of the composites in dispersions and films have been studied. It is shown that the luminescence intensity of the components changes in proportion to their content in the composite, which means that there is no Förster resonance energy transfer between the QDs and Eu(III) complex, which is traditionally observed in such systems. The distribution of QDs aggregates in the LC matrix of Eu(III) complex was studied by polarizing optical microscopy. A uniform distribution of QDs agglomerates in LC matrix is shown. Due to high luminescence efficiency, the obtained composites are promising for tracer studies.

DOI: 10.18083/LCAppl.2022.1.27

For citation:

Galyametdinov Yu.G., Krupin A.S., Sagdeev D.O., Karyakin M.E., Shamilov R.R., Knyazev A.A. Luminescent composites based on liquid crystalline europium(III) complex and CdSe/CdS/ZnS quantum dots. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (1), 27–38 (in Russ.).

^{*}Corresponding author: yugal2002@mail.ru

[©] Galyametdinov Yu.G., Krupin A.S., Sagdeev D.O., Karyakin M.E., Shamilov R.R., Knyazev A.A., 2022

Введение

На протяжении последних лет одними из наиболее изучаемых люминесцентных жидкокристаллических материалов являются среды, содержащие полупроводниковые квантовые точки (КТ) [1–5] и комплексы лантаноидов, включая их мезогенные производные. Несмотря на общие области применения (дисплеи, люминесцентные метки, контрастные вещества для медицинской визуализации и т.п.), данные материалы имеют существенно отличающиеся друг от друга механизмы фотолюминесценции [6–8], в связи с чем вызывает интерес их совместное использование для различных задач.

Фотолюминесценция квантовых точек происходит в результате прямых переходов после поглощения кванта оптического излучения непосредственно самим кристаллом, тогда как в комплексах *f*-элементов фотоны поглощаются органическим окружением ионы лантаноида с последующим переносом на сам ион. Кроме того, имеются существенные отличия в механизмах перехода электрона между уровнями в полупроводниковых наночастицах и ионах лантаноидов [9–12].

В связи с различием в механизме люминесценции возникает значительная разница во времени жизни люминесценции: для квантовых точек его значения варьируются в наносекундном диапазоне [9, 13], тогда как для комплексов лантаноидов оно может составлять до 700 мкс [14]. Вследствие данной разницы при помощи времяразрешенной люминесценции становится возможным различать пики квантовых точек и координационных соединений, что повышает интерес совместного использования КТ и комплексов в люминесцентных материалах различного рода.

Однако по-прежнему остается проблема внедрения достаточно объемных квантовых точек в матрицу гидрофобных комплексов лантаноидов, так как в составе композиции КТ могут связываться друг с другом, образуя агрегаты, и неравномерно распределяться по объему фазы. Снизить агрегацию наночастиц возможно при помощи коллоидного метода их синтеза, позволяющего управлять оптическими и магнитными свойствами, а также морфологией получаемых наночастиц посредством изменения температуры, времени синтеза, типа и количества используемого для стабилизации коллоидных частиц ПАВ [15, 16].

В настоящее время основным подходом к внедрению квантовых точек в состав композицион-

ных материалов является совместное диспергирование наночастиц и других веществ (жидких кристаллов, полимеров, координационных соединений) в растворителе с последующим его удалением [17–21]. Однако данный метод часто ведет к образованию неравномерно расположенных в объеме агрегатов КТ [18, 22]. Для предотвращения агрегации КТ в ряде работ была использована обработка ультразвуком [23–26]. Известны способы создания композитов путем распределения наночастиц в расплаве матрицы, а также при помощи метода сверхкритических флюидов [27]. Кроме того, имеются исследования по использованию комплексов лантаноидов в качестве стабилизаторов КТ [28].

В работе предложен подход, позволяющий предотвратить агрегацию КТ в композиционном материале путем их распределения в анизометричных комплексах лантаноидов, проявляющих жидкокристаллические свойства в определенных интервалах температур. Использование комплекса Eu(III) в качестве ЖК-матрицы дает возможность внедрить без падения эффективности люминесценции значительное количество КТ и, кроме этого, управлять цветом излучения композита путем варьирования соотношения компонентов.

Эксперимент

Для синтеза квантовых точек использовали: оксид кадмия (II) (99 %, Реахим), ацетат цинка (II) дигидрат (99 %, Sigma-Aldrich), ацетат марганца (II) тетрагидрат (чда, Реахим), олеиновая кислота (ч, Купавнареактив), сера элементарная (осч, Реахим), селен металлический (99 %, Panreac), триоктилфосфин (90 %, Acros).

Для синтеза комплексов европия использовали: хлорид европия(III) гексагидрат (99,9 %, Aldrich), оригинальные лиганды: 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридин (Вру₁₇₋₁₇) и 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил) октан-1,3-дион (СРДК₃₋₅), синтезированные ранее в нашей научной группе.

Получение mpuc[1-(4-(4-пропилциклогексил))фенил)октан-1,3-дионо]-[5,5'-дигептадецил-2,2'бипиридина]европия [29–32]. К смеси 0,103 г (0,3 ммоль) β-дикетона (1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-диона), 0,063 г (0,1 ммоль) 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридина и 0,017 г (0,3 ммоль) КОН в этиловом спирте, при перемешивании медленно прикапывали спиртовой раствор 0,037 г EuCl₃•6H₂O (0,1 ммоль). Выпавший осадок желтого цвета отфильтровали при перемешивании в горячем виде, промыли спиртом, высушили в вакууме. Выход 0,110 г (61 %), т.пл. Cr 80 Sm 104 N 144 I. Формула: $C_{113}H_{175}EuN_2O_6$. Найдено, %: C 74,97; H 9,82; N 1,48; Eu 8,50. Вычислено, %: C 75,00; H 9,75; N 1,55; Eu 8,40.

Квантовые точки «ядро-оболочка» *CdSe/ CdS/ZnS* были получены коллоидным методом синтеза по усовершенствованной методике, разработанной в нашей научной группе, в среде олеиновой кислоты.

Для получения КТ с голубым цветом излучения (КТ-1): 19,2 мг *CdO*, 440 мг $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ растворяли в 13 мл *олеиновой кислоты* при 150 °C в вакууме. Одновременно в отдельной колбе растворяли 12 мг *селена* и 55 мг *серы* в смеси из 9 мл *олеиновой кислоты* и 1 мл *триоктилфосфина* при 160 °C. Первую колбу нагревали до 300 °C, после чего приливали второй раствор. Синтез наночастиц вели в течение минуты в атмосфере *аргона*. Полученные квантовые точки дважды переосаждали *этанолом* в центрифуге и диспергировали в *хлороформе*.

Для получения КТ с зеленым цветом излучения (КТ-2) использовали 25,6 мг *CdO* и 55 мг *селена* при тех же количествах остальных веществ.

Композиционные материалы получали путем диспергирования квантовых точек в растворе комплексов лантаноидов в гексане на магнитной мешалке. Пленки получали нанесением полученной дисперсии на кварцевую подложку методом *spincoating* и последующим нагреванием до температуры перехода в изотропную жидкость и охлаждением. Благодаря наличию в структуре комплекса *Eu(III)* длинных углеводородных радикалов, при охлаждении из изотропной фазы он стекловался с образованием прозрачных пленок [33–36].

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре *Perkin Elmer Lambda* 35, спектры люминесценции – на установке *Varian Cary Eclipse*. Количественный СНNО-микроанализ проведен на изотопном масс-спектрометре *Delta V Plus Thermo Fisher Scientific* с приставкой *Flash* *HT.* Рентгенофлуоресцентный анализ выполнен на микрорентгенофлуоресцентном спектрометре *Bruker M4 Tornado*. Идентификация жидкокристаллических свойств была проведена методом поляризационной оптической микроскопии на поляризационном микроскопе *Olympus BX-51*, оснащенном системой высокоточного нагрева *Linkam*. Фазовые переходы фиксировали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе *Netzsch DSC 204 F1 Phoenix* в режиме нагрев – охлаждение со скоростью сканирования 10 К / мин. Гидродинамические размеры квантовых точек определяли на установке *Malvern Zetasizer Nano-ZS*.

Результаты и их обсуждение

Для получения композитов был использован описанный авторами ранее жидкокристаллический комплекс европия(III) *Eu(CPDK*₃₋₅)₃*Bpy*₁₇₋₁₇ (рис. 1, *a*), который в твердом состоянии представлял собой аморфный порошок, а при нагревании проявлял смектический А и нематический мезоморфизм в интервале температур 80–104 °C и 104–147 °C, соответственно.

Коллоидные квантовые точки структуры «ядро-оболочка» CdSe/CdS/ZnS, покрытые гидрофобным стабилизатором – олеиновой кислотой (рис. 1, δ) с синим (КТ-1) и зеленым (КТ-2) спектрами излучения, использованные в качестве допантов, обладают высокоинтенсивной люминесценцией и хорошо диспергируются в органических растворителях, таких как хлороформ, толуол, гексан, без образования осадка. Гидродинамические размеры квантовых точек, определенные методом динамического рассеяния света с учетом стабилизатора и сольватной оболочки для КТ-1 и КТ-2, составили порядка 10 нм.

Типы мезофаз комплекса *европия(III)* определяли по текстурам, наблюдаемым в поляризационный оптический микроскоп (рис. 2). Температуры фазовых переходов были подтверждены данными ДСК.



Рис. 1. Структуры ЖК-комплекса *европия(III)* (*a*) и коллоидной квантовой точки «ядро-оболочка» *CdSe/CdS/ZnS* (*б*)







Рис. 2. Микрофотографии текстур комплекса *Eu(CPDk*₃₋₅)₃*Bpy*₁₇₋₁₇ при увеличении в 500 раз: *а* – в смектической А мезофазе (T = 90 °C); *б* – в нематической мезофазе (T = 140 °C)

Fig. 2. Textures microphotographs of $Eu(CPDk_{3-5})_{3}Bpy_{17-17}$ complex, magnification x500: *a* – smectic A mesophase (T = 90 °C); *b* – nematic mesophase (T = 140 °C)

В спектрах люминесценции пленок комплексов *европия(III)* при комнатной температуре присутствуют характеристические пики переходов иона *Eu(III)* в диапазоне от 450 до 750 нм (рис. 3). Основной пик излучения (613 нм) и ряд хорошо разрешенных вторичных максимумов (580, 593, 653, 702 нм) соответствуют переходам с ⁵D₀ уровня возбужденного состояния на подуровни ⁷F_J основного мультиплета (J = 0–4).

Образцы квантовых точек № 1 (КТ-1) и № 2 (КТ-2) имеют люминесценцию с максимумами при

длинах волн 477 и 526 нм, соответственно (рис. 4, *a*), что соответствует голубому и зеленому цветам излучения. Ширина пика на полувысоте составила 41 нм для КТ-1 и 44 нм для КТ-2.

Спектры поглощения КТ (рис. 4, δ) имеют интенсивные полосы поглощения ZnS в УФобласти, характерные для КТ структуры «ядрооболочка». Экситонный пик поглощения запрещенной зоны CdSe выражен слабо и обнаруживается на 460 нм для КТ-1 и на 507 нм для КТ-2.



Puc. 3. Спектры люминесценции и возбуждения комплекса *Eu(CPDk*₃₋₅)₃*Bpy*₁₇₋₁₇ *Fig. 3.* Luminescence and excitation spectra of *Eu(CPDk*₃₋₅)₃*Bpy*₁₇₋₁₇ complex



Puc. 4. Спектры люминесценции (*a*) и поглощения (δ) квантовых точек, использованных в работе *Fig. 4.* Luminescence (*a*) and absorbance (*b*) spectra of the quantum dots used in the research

Благодаря особенностям строения комплекса Eu(III), а именно наличию длинных углеводородных заместителей в лигандах, он обладает хорошей растворимостью в органических растворителях, не кристаллизуется при напылении из раствора и легко смешивается с органическими дисперсиями гидрофобных коллоидных квантовых точек. Это дало возможность получения совместных растворов и однородных пленок композитов с различным массовым содержанием комплекса европия (III) по отношению к квантовым точкам.

Выбор компонентов композита был также обусловлен люминесценцией в разных областях

оптического спектра и гидрофобностью структур. В качестве растворителя был выбран низкотоксичный гексан, в котором хорошо растворялся комплекс Eu(III) и диспергировались квантовые точки, стабилизированные олеиновой кислотой. Суммарная масса дисперсий композитов была одинакова во всех экспериментах и подбиралась таким образом, чтобы масса растворенного индивидуального комплекса Eu(III) соответствовала его концентрации 10^{-3} моль/л. В работе были исследованы композиты с содержанием комплекса 100, 75, 50, 25 и 0 %.

При облучении УФ-излучением с длиной волны 370 нм дисперсии композитов на основе комплекса $Eu(CPDK_{3-5})_3Bpy_{17-17}$ и квантовых точек CdSe/CdS/ZnS двух видов показывают люминесценцию обеих компонент (рис. 5). Интенсивность излучения КТ и комплекса европия изменяется линейно пропорционально их доле в дисперсии,

что говорит об отсутствии химического взаимодействия между компонентами, а также Ферстеровского переноса энергии между КТ и лантаноидами, описанного в литературе [6–8]. Из всех использованных материалов наибольшей интенсивностью люминесценции обладают КТ-1, а наименьшей – КТ-2.



Рис. 5. Спектры фотолюминесценции дисперсий композитов на основе комплекса *Eu(CPDK*₃₋₅)₃*Bpy*₁₇₋₁₇ с КТ-1 (*a*) и КТ-2 (*б*), разбавленных в 10 раз, при возбуждении на длине волны 370 нм

Fig. 5. Photoluminescence spectra of dispersions of *Eu(CPDK*₃₋₅)₃*Bpy*₁₇₋₁₇ composites with QD-1 (*a*) and QD-2 (*b*) in hexane, diluted in 10 times, at 370 nm light excitation

В дисперсиях композитов в связи с их высокой оптической плотностью наблюдается так называемый эффект внутреннего фильтра, в связи с чем для исследований спектров люминесценции растворы разбавляли в 10 раз. При изменении содержания компонентов в композите интенсивность их люминесценции меняется практически линейно. Это подтверждает отсутствие химического взаимодействия между люминофорами. Для понимания визуального восприятия свечения были рассчитаны координаты цветности спектров люминесценции полученных растворов композитов. Таким образом, меняя соотношение компонентов в композите, можно целенаправленно варьировать цвет излучения.

Время жизни люминесценции комплекса $Eu(CPDK_{3-5})_{3}Bpy_{17-17}$ в растворе составляет при нормальных условиях 337 мкс для дисперсии с КТ-1 и 370 мкс для дисперсии с КТ-2, что характерно для подобных соединений, а кривая затухания хорошо описывается одноэкспоненциальной кривой (коэффициент детерминации $R^2 \approx 1$). Для квантовых точек значение времени жизни люминесценции

было настолько мало, что исключало возможность его количественного измерения на спектрофлюо-риметре.





Fig. 6. Absorbance spectra of $Eu(CPDk_{3-5})_3Bpy_{17-17}$ composites dispersions with QD-1 in hexane (concentration is near 1×10^{-5} mol/l)

Пики поглощения компонентов во всех композитах также изменяются пропорционально их содержанию, при этом основной вклад в спектр поглощения дает комплекс европия (рис. 6).

Получение пленок

Методом *spin-coating* нами были получены тонкие пленки композитов на кварцевых стеклах, которые обладали люминесцентными свойствами, схожими с теми, что наблюдались в растворах. Для равномерного распределения квантовых точек в



а

матрице ЖК-комплекса пленки нагревали выше температуры перехода в жидкокристаллическое состояние, после чего охлаждали.

Как видно на микрофотографиях застеклованных пленок композита, полученных на поляризационном оптическом микроскопе в проходящем свете и при скрещенных поляризаторах (рис. 7), квантовые точки обоих типов равномерно распределяются по объему ЖК-комплекса.



- *Puc.* 7. Микрофотографии пленки (x500) композита комплекса *Eu(CPDK*₃₋₅)₃*Bpy*₁₇₋₁₇ с квантовыми точками *CdSe/CdS/ZnS* в пропорциях 75:25 в проходящем свете (*a*), при скрещенных поляризаторах (б)
- *Fig.* 7. Microphotographs (x500) of films of the composite of $Eu(CPDk_{3-5})_3Bpy_{17-17}$ complex with *CdSe/CdS/ZnS* quantum dots in the ratio 75:25 in transmitted light (*a*), with crossed polarizers (*b*)

Исследование люминесцентных свойств пленок проводили при возбуждении на длине волны 300 нм. При облучении УФ-светом пленки, демонстрировали спектры излучения (рис. 8), схожие с растворами. В пленках также не проявляется эффект Ферстеровского (донорно-акцепторного) переноса энергии, несмотря на значительную разницу в энергетических уровнях комплекса *Eu(III)* и квантовых точек. Время жизни люминесценции пленок комплекса *Eu(CPDK₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇* составило 734 мкс, и в пленках композитов в зависимости от содержания изменялось незначительно. Для понимания визуального восприятия свечения были рассчитаны координаты цветности спектров люминесценции полученных пленок композитов.



Рис. 8. Спектры (верхний ряд) и СІЕ диаграмма цветности (нижний ряд) фотолюминесценции пленок композитов на основе комплекса *Eu(CPDK*₃₋₅)₃*Bpy*₁₇₋₁₇ с КТ-1 (*a*) и КТ-2 (*б*) квантовыми точками *CdSe/CdS/ZnS* при возбуждении на длине волны 300 нм

Fig. 8. Photoluminescence spectra (top) and CIE diagram (bottom) of films of *Eu(CPDK*₃₋₅)₃*Bpy*₁₇₋₁₇ complex composites with QD-1 (*a*) and QD-2 (*b*) at 300 nm light excitation

Таким образом, в результате работы были получены композиционные материалы на основе ЖК-комплексов лантаноидов и квантовых точек с равномерным распределением компонентов и возможностью изменения цвета излучения.

Выводы

В результате проведенной работы были получены композиционные материалы на основе ЖК-комплекса Eu(III) и квантовых точек CdSe/CdS/ZnS с различным соотношением компонентов. Показано, что наличие жидкокристаллических свойств способствует равномерному распределению квантовых точек в матрице координационных соединений лантаноидов. Установлено, что при изменении содержания компонентов в композите интенсивность их люминесценции меняется практически линейно. Это подтверждает отсут-Ферстеровского резонансного переноса ствие энергии в системе комплексов лантаноидов и квантовых точек. Продемонстрирована возможцеленаправленного варьирования цвета ность излучения путем изменения соотношения компонентов в композите. В полученных пленках вследствие заметной разницы во временах жизни люминесценции становится возможным разделить пики, принадлежащие квантовым точкам и координационным соединениям. Такие композиты имеют перспективы применения в качестве материалов с времяразрешенной люминесценцией для оптоэлектроники, люминесцентной маркировки и визуализации в биомедицине.

Благодарности. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии и наноматериалы» ФГБОУ ВО «КНИТУ», при финансовой поддержке РНФ, Грант № 18-13-00112.

Acknowledgment. The study was carried out using the equipment of the Center for Collective Use "Nanomaterials and Nanotechnology" of the Kazan National Research Technological University», with financial support from the Russian Science Foundation, Grant N_{2} . 18-13-00112.

Список источников / References

- Grillot F., Duan J., Dong B., Huang H. Uncovering recent progress in nanostructured light-emitters for information and communication technologies. *Light: Sci.* & *Appl.*, 2021, **10** (1), 1–17.
 DOI: 10.1038/s41377-021-00598-3.
- Algar W.R., Massey M., Rees K., Higgins R., Krause K.D., Darwish G.H., Peveler W.J., Xiao Z., Tsai H.-Y., Gupta R., Lix K., Tran M.V., Kim H. Photoluminescent Nanoparticles for Chemical and Biological Analysis and Imaging. *Chem. Rev.* 2021, **121** (15) 9243–9358.
 DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c01176.
- Sharma V. Choudhary S., Mankotia P., Kumari A., Sharma K., Sehgal R., Kumar V. Nanoparticles as fingermark sensors. *TrAC Trends in Anal. Chem.*, 2021, 143, 116378. DOI: 10.1016/j.trac.2021.116378.
- Terna A.D., Elemike E.E., Mbonu J.I., Osafile O.E., Ezeani R.O. The future of semiconductors nanoparticles: Synthesis, properties and applications. *Mater. Sci. Eng. B*, 2021, **272**, 115363.
 DOI: 10.1016/j.mseb.2021.115363.
- Pandey S., Bodas D. High-quality quantum dots for multiplexed bioimaging: A critical review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2020, **278**, 102137.
 - **DOI:** 10.1016/j.cis.2020.102137.
- Geissler D., Linden S., Liermann K., Wegner K.D., Charbonniere L.J., Hildebrandt N. Lanthanides and quantum dots as Forster resonance energy transfer agents for diagnostics and cellular imaging. *Inorg. Chem.*, 2014, **53** (4), 1824–1838.
 DOI: 10.1021/ic4017883.
- Planelles-Aragó J., Cordoncillo E., Ferreira R.A., Carlos L.D., Escribano P. Synthesis, characterization and optical studies on lanthanide-doped CdS quantum dots: new insights on CdS→ lanthanide energy transfer mechanisms. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21** (4), 1162–1170. **DOI:** 10.1039/C0JM03188G.
- Goryacheva O.A., Beloglazova N.V., Vostrikova A.M., Pozharov M.V., Sobolev A.M., Goryacheva I.Y. Lanthanide-to-quantum dot Förster resonance energy transfer (FRET): Application for immunoassay. *Talanta*, 2017, 164, 377–385.

DOI: 10.1016/j.talanta.2016.11.054.

- Cooper D.R. Suffern D., Carlini L., Clarke S.J., Parbhoo R., Bradforth S.E., Nadeau J.L. Photoenhancement of lifetimes in CdSe/ZnS and CdTe quantum dotdopamine conjugates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11 (21), 4298–4310. DOI: 10.1039/B820602C.
- Faustino W.M., Malta O.L., Teotonio E.E.S., Brito H.F., Simas A.M., de Sa G.F.J. Photoluminescence of europium(III) dithiocarbamate complexes: electronic structure, charge transfer and energy transfer. *J. Phys. Chem. A*, 2006, **10**, 2510–2516.
 DOI: 10.1021/jp056180m.
- Sato S., Wada M. Relation between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth β-diketone chelate. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970, 43, 1955–1962. DOI: 10.1246/bcsj.43.1955.
- Latva M., Takalo H., Mukkala V.M., Matachescu C., Rodríguez-Ubis J.C., Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield. *Journal of Luminescence*, 1997, **75**, 149–169.
 DOI: 10.1016/S0022-2313(97)00113-0.
- Ruedas-Rama M.J., Orte A., Hall E.A., Alvarez-Pez J.M., Talavera E.M. Quantum dot photoluminescence lifetime-based pH nanosensor. *Chem. Commun.*, 2011, 47 (10), 2898–2900. DOI: 10.1039/C0CC05252C.
- Samelson H., Lempicki A. Fluorescence and lifetimes of Eu chelates. J. Chem. Phys., 1963, **39** (1), 110–112. DOI: 10.1063/1.1733985.
- Kang D., Bharath Kumar M., Son C., Park H., Park J. Simple synthesis method and characterizations of Aggregation-Free cysteamine capped PbS quantum dot. *Applied Sci.*, 2019, 9 (21), 4661.
 DOI: 10.3390/app9214661.
- Gambinossi F., Mylon S.E., Ferri J.K. Aggregation kinetics and colloidal stability of functionalized nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2015, 222, 332– 349. DOI: 10.1016/j.cis.2014.07.015.
- Singh G., Fisch M., Kumar S. Emissivity and electrooptical properties of semiconducting quantum dots/rods and liquid crystal composites: a review. *Reports on Progress in Phys.*, 2016, **79** (5), 056502.
 DOI: 10.1088/0034-4885/79/5/056502.
- Mirzaei J., Reznikov M., Hegmann T. Quantum dots as liquid crystal dopants. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22 (42), 22350–22365. DOI: 10.1039/C2JM33274D.
- 19. Осипова В. В., Курилов А. Д., Галяметдинов Ю. Г., Муравский А. А., Кумар С., Чаусов Д. Н. Оптические свойства композитов нематического жидкого кристалла с полупроводниковыми квантовыми точками // Жидк. крист. и их практич. использ. 2020. Т. 20. №. 4. С. 84–92. [Osipova V.V., Kurilov A.D., Galyametdinov Yu.G., Muravsky A.A., Kumar S., Chausov D.N. Optical properties of nematic

liquid crystal composites with semiconducting quantum dots. *Liq. Cryst. and their Appl*, 2020, **20** (4), 84–92. **DOI:** 10.18083/LCAPPL.2020.4.84].

- Zvaigzne M., Domanina I., Il'gach D., Yakimansky A., Nabiev I., Samokhvalov P. Quantum dot–polyfluorene composites for white-light-emitting quantum dot-based LEDs. *Nanomaterials*, 2020, **10** (12), 2487.
 DOI: 10.3390/nano10122487.
- Borkovska L., Korsunska N., Stara T., Gudymenko O., Venger Y., Stroyuk O., Raevska O., Kryshtab T. Enhancement of the photoluminescence in CdSe quantum dot–polyvinyl alcohol composite by light irradiation. *Applied Surface Sci.*, 2013, **281**, 118–122.
 DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.12.146.
- Basu R., Iannacchione G.S. Evidence for directed selfassembly of quantum dots in a nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E*, 2009, **80** (1), 010701.
 DOI: 10.1103/PhysRevE.80.010701.
- Kumar S., Sagar L.K. CdSe quantum dots in a columnar matrix. *Chem. Commun.*, 2011, 47 (44), 12182–12184. DOI: 10.1039/C1CC15633K.
- Mirzaei J., Urbanski M., Yu K., Kitzerow H.S., Hegmann T. Nanocomposites of a nematic liquid crystal doped with magic-sized CdSe quantum dots. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21 (34), 12710–12716.
 DOI: 10.1039/C1JM11832C.
- Kocakülah G., Algül G., Köysal O. Effect of CdSeS/ZnS quantum dot concentration on the electrooptical and dielectric properties of polymer stabilized liquid crystal. *J. Mol. Liq.*, 2020, **299**, 112182.
 DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112182.
- Pathak G., Hegde G., Prasad V. Octadecylaminecapped CdSe/ZnS quantum dot dispersed cholesteric liquid crystal for potential display application: Investigation on photoluminescence and UV absorbance. *Liq. Cryst.*, 2021, **48** (4), 579–587.
 DOI: 10.1080/02678292.2020.1799085.
- Kurilov A.D., Chausov D.N., Osipova V.V., Kucherov R.N., Belyaev V.V., Galyametdinov Yu.G. Highly luminescent nanocomposites of nematic liquid crystal and hybrid quantum dots CdSe/CdS with ZnS shell. *J. Mol. Liq.*, 2021, **339**, 116747.
 DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116747.
- Zou F.R, Wang S.N., Wang F.F., Liu D., Li Y. Synthesis of lanthanide-functionalized carbon quantum dots for chemical sensing and photocatalytic application. *Catalysts*, 2020, **10** (8), 833 (14 p.).
 DOI: 10.3390/catal10080833.
- Knyazev A.A., Krupin A.S., Molostova E.Yu., Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Influence of structural anisotropy on mesogenity of Eu(III) adducts and optical properties of vitrified films formed on their base. *Inorg. Chem.*, 2015, **54** (18) 8987–8993.
 DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01617.
- Джабаров В. И., Князев А. А., Николаев В. Ф., Галяметдинов Ю. Г. Анизотропия магнитной восп-

риимчивости жидкокристаллических комплексов лантаноидов // $\mathcal{K}\Phi X$. 2011. Т. 85, №. 8. С. 1568–1572. [Dzhabarov V.I., Knyazev A.A., Nikolaev V.F., Galyametdinov Yu.G. Anisotropy of the magnetic susceptibility of mesogeneous lanthanide complexes. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2011, **85** (8), 1450–1453. **DOI:** 10.1134/S0036024411080085].

 Knyazev A.A., Karyakin M.E., Krupin A.S., Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Influence of Eu (III) complexes structural anisotropy on luminescence of doped conjugated polymer blends. *Inorg. Chem.*, 2017, 56 (11), 6067–6075.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02825.

- 32. Князев А. А., Карякин М. Е., Крупин А. С., Галяметдинов Ю. Г. Синтез и люминесцентные свойства гибридных систем на основе жидкокристаллических комплексов тербия (III) и европия (III) // *ЖОХ*. 2015. Т. 85, №. 12. С. 2077–2084. [Knyazev A.A., Karyakin M.E., Krupin A.S., Galyametdinov Yu.G. Synthesis and luminescence properties of hybrid systems based on liquid crystal terbium (III) and europium (III) complexes. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, **85** (12), 2806–2812.
 - **DOI:** 10.1134/S1070363215120245].
- Knyazev A.A., Krupin A.S., Molostova E.Y., Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Influence of structural anisotropy on mesogenity of Eu (III) adducts and optical properties of vitrified films formed on their base. *Inorg. Chem.*, 2015, 54 (18), 8987–8993.
 DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01617.
- Knyazev A.A., Krupin A.S., Heinrich B., Donnio B., Galyametdinov Yu.G. Controlled polarized luminescence of smectic lanthanide complexes. *Dyes and Pigments*, 2018, **148**, 492–500.
 DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.08.018.
- Knyazev A.A., Krupin A.S., Haase W., Galyametdinov Yu.G. Polarized luminescence of aligned films based on nematic blends of PFO and lanthanidomesogen. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, 16 (4), 22–26. DOI: 10.18083/LCAppl.2016.4.22.
- Knyazev A.A., Karyakin M. E., Romanova K.A., Heinrich B., Donnio B., Galyametdinov Yu.G. Influence of lewis bases on the mesogenic and luminescent properties of homogeneous films of europium (III) tris (β-diketonate) adducts. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, 2017 (3), 639–645. DOI: 10.1002/ejic.201601286.

Вклад авторов:

¹Галяметдинов Ю. Г. – руководство работой, анализ теоретического материала, коррекция текстового материала статьи;

²Крупин А. С. – приготовление и анализ свойств композиций жидкокристаллических комплексов лантаноидов и квантовых точек;

³*Cardeeb Д. О.* – разработка методики синтеза квантовых точек, синтез и анализ свойств квантовых точек; ⁴Карякин М. Е. – синтез и анализ свойств жидкокристаллических комплексов лантаноидов;

⁵Шамилов Р. Р. – теоретический анализ материала, разработка методики синтеза квантовых точек;

⁶Князев А. А. – установление и анализ свойств композиций жидкокристаллических комплексов лантаноидов и квантовых точек, коррекция текстового материала статьи.

Contribution of the authors:

¹Galyametdinov Yu.G. – work management, analysis of theoretical material, correction of the textual material of the article;

²*Krupin A.S.* – preparation and analysis of the properties of compositions of liquid crystal complexes of lanthanides and quantum dots;

³Sagdeev D.O. – development of a methods for the synthesis of quantum dots, synthesis and analysis of the properties of quantum dots;

⁴*Karyakin M.E.* – synthesis and analysis of the properties of liquid crystal complexes of lanthanides;

⁵Shamilov R.R. – theoretical analysis of the material, development of a methods for the synthesis of quantum dots; ⁶Knyazev A.A. – determination and analysis of the properties of compositions of liquid crystal complexes of lanthanides and quantum dots, correction of the text material of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹https://orcid.org/0000-0002-9128-0700 ²https://orcid.org/0000-0002-8854-4429 ³https://orcid.org/0000-0003-4859-412X ⁴https://orcid.org/0000-0002-8449-1526 ⁵https://orcid.org/0000-0002-4070-477X ⁶https://orcid.org/0000-0001-6697-1473

Поступила 16.12.2021, одобрена 10.01.2022, принята 14.01.2022 Received 16.12.2021, approved 10.01.2022, accepted 14.01.2022