

Химия

Научная статья

УДК 54.057:544.25:535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) И ПАРАМАГНИТНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Юрий Геннадьевич Галяметдинов, Александр Сергеевич Крупин*,
Дмитрий Олегович Сагдеев, Андрей Александрович Князев

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 4.05.2023

Одобрена 22.05.2023

Принята 5.06.2023

Ключевые слова:

жидкие кристаллы,
комплекс европия(III),
парамагнитные квантовые
точки, люминесценция

АННОТАЦИЯ

Основным практическим свойством жидких кристаллов (ЖК) является возможность получения упорядоченных сред с одноосным расположением молекул с возможностью управления ориентацией с помощью электрических и магнитных полей. Благодаря этому они находят широкое применение в различных приборах молекулярной электроники. Однако в этой области помимо синтеза большого количества новых соединений, в последние годы значительное внимание ученых привлекает возможность внедрения в ЖК-среды различных допантов, что потенциально может стать экономически эффективным способом улучшения параметров ЖК-индикаторов. В качестве компонентов ЖК-смесей могут выступать металлоорганические комплексы, металлические наночастицы (НЧ), полупроводниковые НЧ, сегнетоэлектрические НЧ, диэлектрические НЧ. В данной работе исследовано влияние введения мезогенного комплекса европия(III) и парамагнитных квантовых точек в коммерчески доступные ЖК-среды. Были получены ЖК-материалы с разнесенными максимумами возбуждения, что позволило селективно сенсibilизировать люминесценцию ЖК-смеси, квантовых точек и комплекса Eu(III). Таким образом, варьируя длину волны возбуждения люминесценции в диапазоне от 340 нм до 390 нм, можно получать различный цвет люминесценции, в том числе и белый. Такие материалы могут найти практическое применение в перестраиваемых лазерах, органических светодиодах и других устройствах обработки и отображения информации.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.2.5

Для цитирования:

Галяметдинов Ю. Г., Крупин А. С., Сагдеев Д. О., Князев А. А. Люминесцентные жидкокристаллические композиты на основе комплексов лантаноидов(III) и парамагнитных квантовых точек // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2023. Т. 23, № 2. С. 5–15.

*Адрес для переписки: krupin_91@mail.ru

© Галяметдинов Ю. Г., Крупин А. С., Сагдеев Д. О., Князев А. А., 2023

Chemistry

Research Article

LUMINESCENT LIQUID CRYSTALLINE COMPOSITES BASED ON LANTHANIDE(III) COMPLEXES AND PARAMAGNETIC QUANTUM DOTS

Yuriy G. Galyametdinov, Alexander S. Krupin*, Dmitriy O. Sagdeev, Andrey A. Knyazev

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

ARTICLE INFO:

ABSTRACT

Article history:

Received 4 May 2023

Approved 22 May 2023

Accepted 5 June 2023

Key words:

liquid crystals,
europium(III) complex,
paramagnetic quantum dots,
luminescence

The main practical property of liquid crystals (LC) is the possibility of obtaining of ordered media with uniaxial arrangement of molecules and with the ability to control their orientation using electric and magnetic fields. Due to this ability, they are widely used in various devices of molecular electronics. In recent years, in addition to the synthesis of a large number of new compounds, considerable attention of scientists has been attracted by the possibility of introducing various dopants into LC media, which can potentially become a cost-effective way to improve the parameters of LC indicators. Organometallic complexes, metallic NPs, semiconductor NPs, ferroelectric NPs, and dielectric NPs can act as components of LC mixtures. In this work, we studied the effects of introducing a mesogenic europium(III) complex and paramagnetic quantum dots into commercially available LC media. LC materials with separated excitation maxima were obtained, which made it possible to selectively sensitize the luminescence of the LC mixture, quantum dots, and the Eu(III) complex. Thus, by varying the luminescence excitation wavelength in the range from 340 nm to 390 nm, it is possible to obtain various luminescence colors, including white. Such materials can find practical application in tunable lasers, organic light emitting diodes, and other information processing and display devices.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.2.5

For citation:

Galyametdinov Yu. G., Krupin A. S., Sagdeev D. O., Knyazev A. A. Luminescent liquid crystalline composites based on lanthanide(III) complexes and paramagnetic quantum dots. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (2), 5–15 (in Russ.).

*Corresponding author: krupin_91@mail.ru

© Galyametdinov Yu.G., Krupin A. S., Sagdeev D. O., Knyazev A. A., 2023

Введение

Основным практическим свойством жидких кристаллов (ЖК) является возможность получения упорядоченных сред с одноосным расположением молекул с возможностью управления с помощью электрических и магнитных полей. Благодаря этому ЖК находят широкое применение в различных приборах молекулярной электроники [1–3]. Однако в этой области помимо синтеза большого количества новых соединений, в последние годы значительное внимание ученых привлекает возможность внедрения в ЖК-среды различных допантов, что потенциально может стать экономически эффективным способом улучшения параметров ЖК-индикаторов [4, 5]. В качестве компонентов ЖК-смесей могут выступать металлоорганические комплексы, металлические НЧ, полупроводниковые НЧ, сегнетоэлектрические НЧ, диэлектрические НЧ [6].

В этом аспекте квантовые точки CdS, CdSe, ZnS ядро/оболочка, являясь наноструктурированными материалами, заполняют разрыв между объемным и молекулярным уровнями, что открывает совершенно новые возможности для электронных, оптоэлектронных и биологических приложений [7–12]. Эффекты квантового ограничения [13] проложили исследовательскому сообществу путь к адаптации электрических и оптических свойств наноматериалов в форме полупроводниковых КТ [12]. Они были плодотворно использованы исследователями в области квантовых вычислений, биологии, фотоэлектрических устройств и светодиодов. Было установлено, что взаимодействие квантовых точек и ЖК может даже изменить диэлектрическую анизотропию и вызвать новые явления в ЖК-материале.

В свою очередь, введение в молекулу жидкого кристалла иона лантаноида позволяет объединить ориентационное поведение жидкокристаллических мезофаз с высокой магнитной анизотропией и люминесцентными свойствами и подойти к созданию мультифункциональных материалов с необычными магнитными и оптическими свойствами [14–16]. Особенностью комплексов лантаноидов являются недостижимые для других люминофоров узкие линии испускания (до 10 нм), обусловленные (до 10 нм), обусловленные $f-f$ переходами в $4f$ -слое, экранированном от воздействия внешних полей замкнутыми электронными

$5s$ - и $5d$ -оболочками. Поэтому, в отличие от органических материалов и полупроводников, в спектрах люминесценции соединений лантаноидов положение пиков определяется центральным атомом металла и практически не зависит от его координационного окружения [17, 18]. Флуоресценция неорганических люминофоров достигается прямым возбуждением лантаноида и реализуется как «быстрая» флуоресценция, в то время как аналогичный процесс для координационного соединения осуществляется через возбуждение лиганда, с последующей передачей энергии на атом металла в хелатном комплексе по механизму внутренней конверсии. Прямое возбуждение представляется малоэффективным из-за низких коэффициентов экстинкции ϵ катионов лантаноидов ($1-10 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). Значения же коэффициента экстинкции ϵ для органических лигандов могут составлять $10^3-10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [19]. Поглощенная лигандом энергия передается на орбиталь катиона металла, который затем отдает ее в виде кванта света с большей длиной волны – эффект антенны. Строение лигандов может оказывать существенное влияние на интенсивность люминесценции координационных соединений лантаноидов. Вследствие этого наибольшая трудность при создании люминесцентных материалов оптоэлектроники связана с необходимостью обеспечить эффективный перенос энергии от лигандов на излучающий ион металла [20, 21]. Сочетание в одной молекуле редкоземельного иона и органических лигандов открывает широкие возможности целенаправленного изменения состава и строения комплексных соединений, а следовательно, их оптических свойств. Поэтому материалы на основе координационных соединений лантаноидов являются также перспективными для применения в качестве компонентов лазеров, тонких люминесцирующих пленок, оптических усилителей, сенсоров, излучающих слоев электролюминесцентных устройств [22–26].

В связи с вышесказанным было проведено исследование влияния введения мезогенного комплекса европия(III) и парамагнитных квантовых точек в коммерчески доступные ЖК-среды с целью получения материалов с новыми свойствами, которые могут быть использованы в перестраиваемых лазерах, органических светодиодах и других устройствах обработки и отображения информации.

Эксперимент

Трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дионо]-[5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридин]европия был получен по стандартной методике, описанной ранее [27–30].

Квантовые точки «ядро–оболочка» CdSe/ZnS были получены коллоидным методом синтеза в среде *олеиновой кислоты*, которая являлась одновременно растворителем и стабилизатором наночастиц. К раствору, содержащему 0,2 ммоль CdO и 2 ммоль Zn(Ac)₂·2H₂O в *олеиновой кислоте*, нагретому до 300 °С прилили раствор, содержащий 0,7 ммоль селена и 1,7 ммоль серы в смеси *олеиновой кислоты* и *триоктилфосфина* (9:1). Синтез наночастиц проводили в течение 30 минут в атмосфере *аргона*. Готовые квантовые точки дважды переосаждали *этанолом* в центрифуге и диспергировали в *толуоле*.

Парамагнитные квантовые точки Cu:CdSe/CdS получали двухстадийным методом, разработанным в нашей научной группе: 0,99 ммоль Cd(Ac)₂·2H₂O и 0,01 ммоль Cu(Ac)₂·H₂O смешивали в 15 мл *воды* и 1 мл *меркаптоуксусной кислоты*. Полученный осадок растворяли путем доведения pH среды до 12, после чего смесь нагревали до 85 °С и вводили в реакционную смесь 5 мл 0,2 М раствора *селеносульфата натрия* (Na₂SeSO₃) [31]. Полученные КТ Cd_{0,99}Cu_{0,01}Se переосаждали *этанолом* и диспергировали в *воде*. Нарращивание оболочки CdS проводилось в *водно-пропанольной* среде с использованием в качестве стабилизатора *олеиновой кислоты*. Затем добавляли 20 мл *гексана* для разделения смеси на *водный* и *органический* слои, после чего КТ Cd_{0,99}Cu_{0,01}Se/CdS переходили в *органический* слой. КТ дважды переосаждали *этанолом* и диспергировали в *толуоле*.

Приготовление нематических ЖК-смесей осуществлялось путем смешения необходимых количеств компонентов (квантовых точек и комплекса европия(III)) в *толуоле* с последующим испарением растворителя под вакуумом. В качестве органических ЖК использовали стандартные коммерчески доступные нематические мезогены: 4-циано-4'-пентилоксибифенил (5ОЦБ) и 4-циано-4'-гептилоксибифенил (7ОЦБ).

Жидкокристаллические свойства исследовали на поляризационном оптическом микроскопе Olympus BX51 с высокоточной нагревательной системой Linkam. Температуры и энтальпии фазовых переходов были получены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии NETZSCH DSC 204F1 Phoenix. Ультрафиолетовые и видимые оптические спектры поглощения комплексов лантаноидов были зарегистрированы на сканирующем двулучевом спектрофотометре Perkin Elmer Instrumental LAMBDA 35. Спектры люминесценции были получены на спектрофлуориметре Cary Eclipse Varian.

Результаты и их обсуждение

В работе была изучена возможность получения ЖК-материалов, содержащих мезогенный комплекс лантаноида(III) и квантовые точки (КТ), в том числе парамагнитные. В качестве ЖК-матрицы была выбрана эвтектическая смесь 5ОСВ и 7ОСВ, проявляющая ЖК-свойства при комнатной температуре [32]. 5ОЦБ и 7ОЦБ являются членами гомологического ряда одного класса соединений, хорошо смешиваются друг с другом и имеют сродство к ЖК-комплексу европия(III) (рис. 1). На основании диаграммы состояния бинарной смеси *оксицианобифенилов* (5ОЦБ, 7ОЦБ) была определена точка эвтектики, соответствующая соотношению компонентов 5ОЦБ:7ОЦБ = 0,55:0,45 и температуре 19 °С.

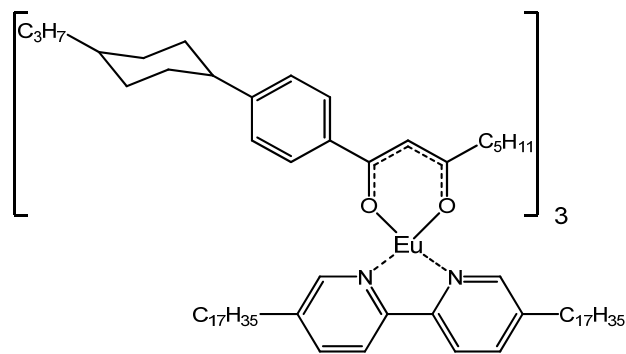


Рис. 1. Структурная формула мезогенного комплекса европия(III)

Fig. 1. Structure of mesogenic europium(III) complex

В качестве комплекса лантаноида был выбран синтезированный мезогенный комплекс $Eu(III)$ (рис. 1). Это соединение по данным поляризационной оптической микроскопии проявляет смектический А и нематический полиморфизм (рис. 2, *a, c*). На микрофотографиях наблюдаются характерная для смектика А веерная текстура (рис. 2, *a*) и шпирен (рис. 2, *c*) текстура нематика.

С целью подтверждения температур фазовых переходов были также проведены исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии, термограмма представлена на рис. 3. Температуры фазовых переходов и рассчитанные энтальпии фазовых переходов, определенные методом ПОМ и ДСК, представлены в табл. 1.

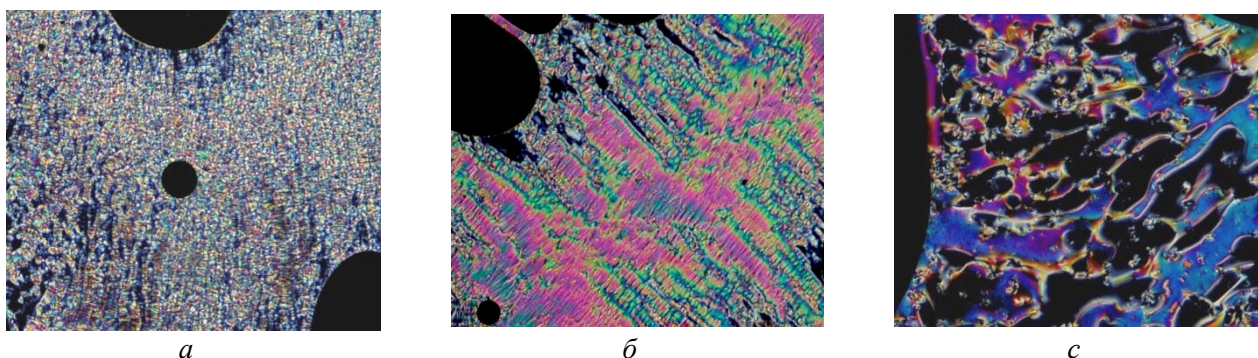


Рис. 2. Микрофотографии мезофаз комплекса $Eu(III)$ при 500-кратном увеличении: смектической А при 80 °С (*a*), переходной области при 104 °С (*б*), нематической при 120 °С (*c*)

Fig. 2. Optical textures of mesophases of the $Eu(III)$ complex taken at 500x magnification: *a* – smectic A-phase at 80 °С, *b* – the transition from SmA to N-phase at 104 °С, *c* – nematic phase at 120 °С

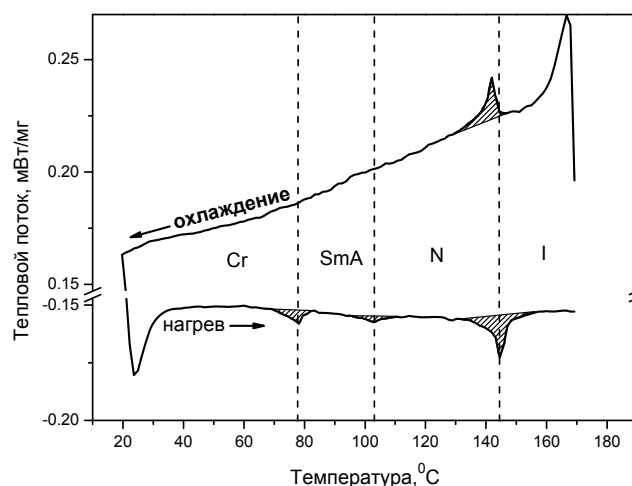


Рис. 3. Термограмма ДСК комплекса $Eu(III)$ при нагреве и охлаждении (скорость 10 °С/мин)

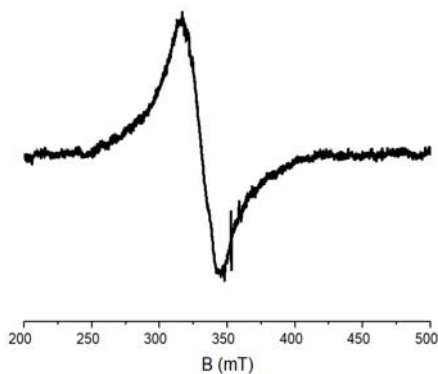
Fig. 3. DSC curves of the $Eu(III)$ complex at heating and cooling (rate 10 °С/min)

Таблица 1. Термодинамические характеристики фазовых переходов

Table 1. Thermodynamic characteristics of phase transitions

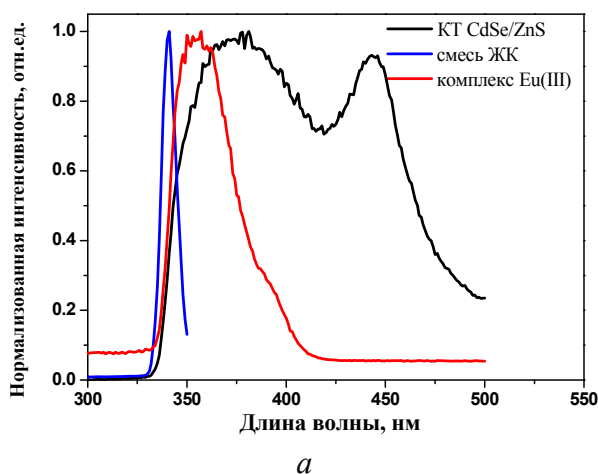
Фазовый переход	Температура ПОМ (°C)	Температура ДСК (°C)	ΔH (кДж/моль)	ΔS (Дж/моль · К)	ΔT (°C)
Cr → SmA	–	78	1,231	–	64
SmA → N	104	103	0,184	–	
N → Iso	144	144	1,829	12,70	

Парамагнетизм КТ $Cu:CdSe/CdS$ был подтвержден при помощи метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), показавшего наличие в составе кристаллической решетки наночастиц ионов меди(II), находящихся в спин-спиновых обменных взаимодействиях (рис. 4).

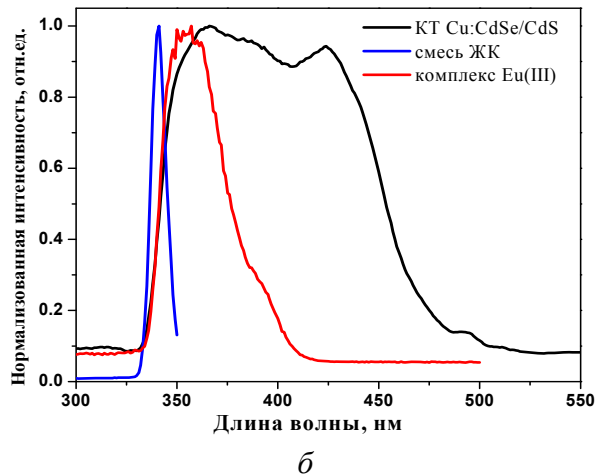
Рис. 4. Спектр ЭПР КТ $Cd_{0,99}Cu_{0,01}Se/CdS$ Fig. 4. EPR spectrum of QD $Cd_{0,99}Cu_{0,01}Se/CdS$

Композиты были получены путем смешения ЖК (5OCB-7OCB), комплекса $Eu(III)$ и КТ в толуоле при различном соотношении компонентов с последующим выпариванием растворителя. С целью получения гомогенной смеси содержание комплекса $Eu(III)$ и КТ не превышало 1 мас. %.

При изучении люминесцентных свойств полученных композитов было установлено, что в спектрах возбуждения отчетливо наблюдаются три полосы с максимумами при 340, 355 и 375 нм (рис. 5), которые относятся к поглощению ЖК (5OCB-7OCB), комплекса $Eu(III)$ и квантовых точек $CdSe/ZnS$ (рис. 5, а) и $Cu:CdSe/CdS$ (рис. 5, б), соответственно. Наличие разнесенных максимумов возбуждения позволило селективно сенсibilизировать люминесценцию ЖК-смеси, квантовых точек и комплекса $Eu(III)$.



а

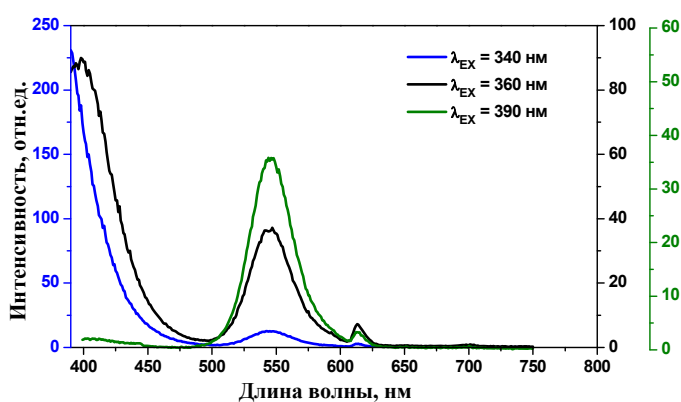


б

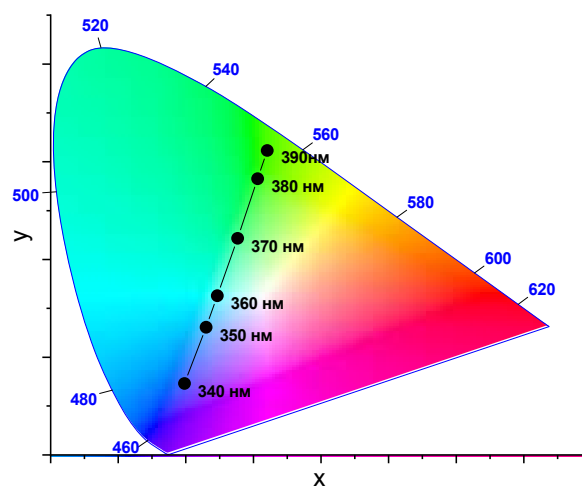
Рис. 5. Спектры возбуждения композитов ЖК (5OCB-7OCB) – $Eu(III)$ (1 мас. %) с квантовыми точками: а – $CdSe/ZnS$ (1 мас. %) и б – $Cu:CdSe/CdS$ (1 мас. %)Fig. 5. Excitation spectra of LC composites (5OCB-7OCB) – $Eu(III)$ (1 wt. %) with quantum dots: а – $CdSe/ZnS$ (1 wt. %) and б – $Cu:CdSe/CdS$ (1 wt. %)

При облучении композита ЖК (5OCB – 7OCB) – 1 % Eu(III) – 1 % CdSe/ZnS на длине волны 340 нм в спектрах люминесценции присутствует характерное излучение ЖК-матрицы (5OCB – 7OCB) (рис. 6, а). При возбуждении УФ-светом с длиной волны 490 нм в спектрах наблюдается широкий пик при 545 нм, который соответствует люминесценции КТ CdSe/ZnS. Стоит отметить, что во всех спектрах люминесценции композита присутствуют характеристические пики переходов иона Eu(III) в диапазоне от 450 до 750 нм. Основной пик

излучения (613 нм) и ряд хорошо разрешенных вторичных максимумов (580, 593, 653, 702 нм) соответствуют переходам с 5D_0 уровня возбужденного состояния на подуровни 7F_J основного мультиплета ($J = 0–4$). Более того, было установлено, что, варьируя длину волны возбуждения люминесценции в диапазоне от 340 нм до 390 нм, можно получать различный цвет люминесценции (рис. 6, б). При возбуждении на длине волны 360 нм композита наблюдается излучение с координатами CIE (0,25; 0,32), близкое к белому свету.



а



б

Рис. 6. Спектры люминесценции композитов ЖК (5OCB-7OCB) – Eu(III) (1 мас. %) – CdSe/ZnS (1 мас. %) при различном возбуждении люминесценции (а); координаты цветности свечения композита при различном возбуждении люминесценции (б)

Fig. 6. Luminescence spectra of LC composites (5OCB-7OCB) – Eu(III) (1 wt. %) – CdSe/ZnS (1 wt. %) at different excitation luminescence (а); chromaticity coordinates of the glow of the composite at different excitation of luminescence (b)

Аналогичные результаты были получены и для композитов ЖК (5OCB-7OCB) – 1 % Eu(III) – 1 % Cu: CdSe/CdS. При возбуждении на длине вол-

ны 385 нм также наблюдается излучение с координатами CIE (0,31; 0,29), близкое к белому свету (рис. 7).

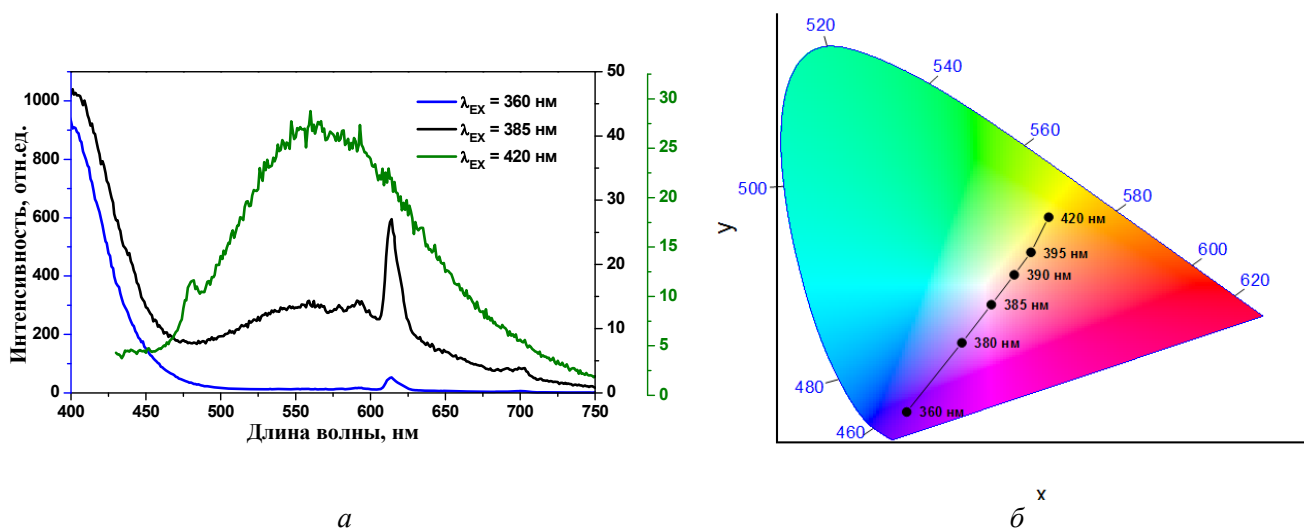


Рис. 7. Спектры люминесценции композитов ЖК (5OCB-7OCB) – $Eu(III)$ (1 мас. %) – $Cu:CdSe/CdS$ (1 мас. %) при различном возбуждении люминесценции (а); координаты цветности свечения композита при различном возбуждении люминесценции (б)

Fig. 7. Luminescence spectra of LC composites (5OCB-7OCB) – $Eu(III)$ (1 wt. %) – $Cu:CdSe/CdS$ (1 wt. %) at different excitation luminescence (a); chromaticity coordinates of the glow of the composite at different excitation of luminescence (b)

Было установлено, что в полученных системах между КТ и молекулами комплекса $Eu(III)$ происходят обменные взаимодействия. При ведении КТ в композиты происходит уменьшение интенсивности люминесценции ионов $Eu(III)$ и увеличение интенсивности люминесценции КТ. Данный результат может быть связан с малым расстоянием между КТ и комплексом $Eu(III)$, в результате между ними возможен эффективный межмолекулярный перенос энергии [33–36]. Для подтверждения такого механизма были измерено время жизни (τ) люминесцентного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (613 нм) комплекса $Eu(III)$ при различном

содержании КТ (табл. 2) и определена эффективность межмолекулярного переноса энергии исходя из выражения (1):

$$\eta_{ET} = (1 - \tau_{X\%} / \tau_{0\%}) \times 100 \% , \quad (1)$$

где $\tau_{0\%}$ – время жизни люминесценции $Eu(III)$ в композите без КТ; $\tau_{X\%}$ – время жизни люминесценции $Eu(III)$ с $X\%$ КТ.

Максимальная эффективность переноса энергии между комплексом $Eu(III)$ и КТ $CdSe/ZnS$ составила 34 %, а между $Eu(III)$ и КТ $Cu:CdSe/CdS$ – 16 % при содержании КТ 1 мас. % в композите.

Таблица 2. Время жизни (τ) люминесценции излучающего уровня 5D_0 иона $Eu(III)$ и эффективность передачи энергии (η_{ET}) в композитах с квантовыми точками

Table 2. Luminescence lifetime (τ) of the 5D_0 emitting level of $Eu(III)$ ion and energy transfer efficiency (η_{ET}) in composites with quantum dots

КТ, %	КТ $CdSe/ZnS$		КТ $Cu:CdSe/CdS$	
	$\tau({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$, μs	η_{ET} , %	$\tau({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$, μs	η_{ET} , %
0	292	0	292	0
0,1	267	9	286	2
0,3	255	13	281	4
0,5	234	20	275	6
1	194	34	245	16

При изучении композитов методом поляризационной оптической микроскопии было установлено, что комплекс лантаноида равномерно распределен во всем объеме ЖК-матрицы, в отличие от квантовых точек, образующих агрегаты до 1 мкм (рис. 8).



Рис. 8. Микрофотография ЖК (5OCB-7OCB) – Eu(III) (1 мас. %) – Cu:CdSe/CdS (1 мас. %). Увеличение x100

Fig. 8. Microphotograph of LC (5OCB-7OCB) – Eu(III) (1 wt. %) – Cu:CdSe/CdS (1 wt. %). Magnification x100

Полученные квантовые точки были стабилизированы олеиламином, который обладает малым сродством к жидкому кристаллу, поэтому в композитах зачастую происходила агрегация КТ. Для равномерного распределения КТ в ЖК-материале необходимо подобрать стабилизатор, обладающий более высоким сродством к ЖК-матрице. Поэтому авторы предполагают, что использование в качестве стабилизатора органических молекул, содержащих в своей структуре электронодонорные или цианобифенильные группы для синтеза КТ, позволит более равномерно распределить последние в ЖК-материале.

Выводы

В работе было исследовано влияние введения мезогенного комплекса европия(III) и парамагнитных квантовых точек в коммерчески доступные ЖК-среды с целью получения материалов с новыми свойствами. Использование композитов из органических ЖК-молекул и неорганических КТ и комплекса европия(III) предоставило возможность получить материалы с разнесенными максимумами возбуждения, что позволяет селективно сенсibilизировать люминесценцию ЖК-смеси, квантовых точек и комплекса Eu(III). Таким образом, варьируя длину волны возбуждения лю-

минесценции в диапазоне от 340 нм до 390 нм, можно получать различный цвет люминесценции, в том числе и белый. Такие материалы могут найти практическое применение в перестраиваемых лазерах, органических светодиодах и других устройствах обработки и отображения информации.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ, проект № 20-73-10091.

Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России в рамках гранта № 075-15-2021-699.

Acknowledgments: This research was funded by the Russian Science Foundation, project No. 20-73-10091.

This study was carried out using the equipment of the Center for Collective Use “Nanomaterials and Nanotechnology” of the Kazan National Research Technological University with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under agreement No. 075-15-2021-699.

Список источников / References

1. Metallomesogens: synthesis, properties and applications / ed. J.L. Serrano. New York : Wiley-VCH, 1996, 498 p. DOI: 10.1002/9783527615094.
2. Handbook of Liquid Crystals: Fundamentals / ed. by D. Demus. New York : Wiley-VCH, 1998, 914 p. DOI: 10.1002/9783527619276.
3. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М. : Мир, 1977. 400 с [De Gen P. Liquid-crystal physics. Moscow : Mir, 1977, 400 p. (in Russ.)].
4. Rastogi A., Pathak G., Srivastava A., Herman J., Manohar R. Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS core/shell quantum dots in nematic liquid crystals to improve material parameter for better performance of liquid crystal based devices. *J. Mol. Liq.*, 2018, **255**, 93–101. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.01.132.
5. Chen W.-T., Chen P.-S., Chao C.-Y. Effect of doped insulating nanoparticles on the electro-optical characteristics of nematic liquid crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2009, **48** (1), 015006. DOI: 10.1143/JJAP.48.015006.
6. Singh U.B., Dhar R., Dabrowski R., Pandey M.B. Enhanced electro-optical properties of a nematic liquid crystals in presence of BaTiO₃ nanoparticles. *Liq. Cryst.*, 2014, **41** (7), 953–959. DOI: 10.1080/02678292.2014.894209.
7. Kikuchi E., Kitada S., Ohno A., Aramaki S., Maenosono S. Solution-processed polymer-free photovoltaic devices consisting of PbSe colloidal quantum dots and tetrabenzoporphyrins. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92** (17), 173307. DOI: 10.1063/1.2920166.

8. Kang S.H., Huh H.H., Son K.C., Lee C.S., Kim K.H., Huh C., Kim E.T. Light-emitting diode applications of colloidal CdSe/ZnS quantum dots embedded in TiO₂- δ thin film. *Phys. Status Solidi B*, 2009, **246** (4), 889–892. DOI: 10.1002/pssb.200880615.
9. Mirzaei J., Reznikov M., Hegmann T. Quantum dots as liquid crystal dopants. *Mater. Chem.*, 2012, **22** (42), 22350–22365. DOI: 10.1039/C2JM33274D.
10. Hirst L.S., Kirchhoff J., Inman R., Ghosh S. Quantum dot self-assembly in liquid crystal media. *Emerging Liquid Crystal Technologies V*, 2010, **7618**, 92–98. DOI: 10.1117/12.848195.
11. Qi H., Hegmann T. Impact of nanoscale particles and carbon nanotubes on current and future generations of liquid crystal displays. *Mater. Chem.*, 2008, **18** (28), 3288–3294. DOI: 10.1039/b718920f.
12. Vollath D. Nanomaterials: An introduction to synthesis, properties and application. Berlin : Wiley-VCH, 2008, 386 p.
13. Zorman B., Ramakrishna M.V., Friesner R.A. Quantum confinement effects in CdSe quantum dots. *Phys. Chem.*, 1995, **99** (19), 7649–7653. DOI: 10.1021/j100019a052.
14. Галяметдинов Ю. Г., Иванова Г. И., Овчинников И. В. Жидкокристаллические комплексы некоторых переходных металлов с β -аминовинилкетонном // *Журнал общей химии*. 1991. Т. 61, № 1. С. 234–237. [Galyametdinov Yu.G., Ivanova G.I., Ovchinnikov I.V. Liquid-crystalline complexes of some transition metals with β -aminovinylketone. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1991, **61** (1), 234–237 (in Russ.)].
15. Bruce D.W., Dunmur D.A., Maitlis P.M., Manterfield M.M., Orr R. High-birefringence materials using metal-containing liquid crystals. *Mater. Chem.*, 1991, **1** (2), 255–258. DOI: 10.1039/JM9910100255.
16. Князев А. А., Джабаров В. И., Молостова Е. Ю., Лапаев Д. В., Лобков В. С., Галяметдинов Ю. Г. Люминесцентные свойства нематических лантаноидсодержащих смесей // *Журн. Физ. химии*. 2011. Т. 85, № 7. С. 1377–1380. [Knyazev A.A., Dzhabarov V.I., Molostova E.Y., Lapaev D.V., Lobkov V.S., Galyametdinov Y.G. Luminescence of nematic lanthanide-containing mixtures. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2011, **85** (7), 1270–1273. DOI: 10.1134/S0036024411070132].
17. Bünzli J.C.G., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34** (12), 1048–1077. DOI: 10.1039/B406082M.
18. de Bettencourt-Dias A. Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes. *Dalton Trans.*, 2007, (22), 2229–2241. DOI: 10.1039/B702341C.
19. Moore E.G., Samuel A.P., Raymond K.N. From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence. *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42** (4), 542–552. DOI: 10.1021/ar800211j.
20. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* / Ed. by K.A. Gschneidner, J.-C.G. Bünzli and V.K. Pecharsky. Amsterdam: Elsevier Science BV, 2005, **35**, Ch. 225, 107–272. DOI: 10.1016/S0168-1273(05)35003-3.
21. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem. Rev.*, 2009, **109** (9), 4283–4374. DOI: 10.1021/cr8003983.
22. Binnemans K., Lenaerts P., Driesen K., Görrler-Walrand C. A luminescent tris (2-thenoyltrifluoroacetato) europium (III) complex covalently linked to a 1, 10-phenanthroline-functionalised sol-gel glass. *Mater. Chem.*, 2004, **14** (2), 191–195. DOI: 10.1039/B311128H.
23. Franville A.C., Zambon D., Mahiou R., Troin Y. Luminescence behavior of sol-gel-derived hybrid materials resulting from covalent grafting of a chromophore unit to different organically modified alkoxy-silanes. *Chem. Mater.*, 2000, **12** (2), 428–435. DOI: 10.1021/cm9904739.
24. Егорова А. В., Скрипинец Ю. В., Александрова Д. И., Антонович В. П. Сенсibilizированная люминесценция ионов лантанидов и её применение в биоанализе (обзор) // *Методы и объекты химического анализа*. 2010. Т. 5, № 4. С. 180–201. [Yegorova A.V., Scripinets Y.V., Aleksandrova D.I., Antonovich V.P. Sensitized luminescence of lanthanide ions and its application in bioassay. *Methods and Objects of Chemical Analysis*, 2010, **5** (4), 180–201 (in Russ.)].
25. Eliseeva S.V., Bünzli J.C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39** (1), 189–227. DOI: 10.1039/B905604C.
26. Feng J., Zhang H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42** (1), 387–410. DOI: 10.1039/C2CS35069F.
27. Knyazev A.A., Krupin A.S., Molostova E.Yu., Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Influence of structural anisotropy on mesogeneity 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.
28. Джабаров В. И., Князев А. А., Николаев В. Ф., Галяметдинов Ю. Г. Анизотропия магнитной восприимчивости жидкокристаллических комплексов лантаноидов // *Журн. Физ. химии*. 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].

29. 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) // *Журнал общей химии*. 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.
30. Zaripov R.B., Dzhaharov V.I., Knyazev A.A., Galyametdinov Y.G., Kulik L.V. Use of additional fast-relaxing paramagnetic species for improvement of RIDME performance. *Appl. Magn. Resonance*, 2011, **40** (1), 11–19. DOI: 10.1007/s00723-010-0170-8.
31. Liu P., Wang Q., Li X. Studies on CdSe/L-cysteine quantum dots synthesized in aqueous solution for biological labeling. *Phys. Chem. C*, 2009, **113** (18), 7670–7676. DOI: 10.1021/jp901292q.
32. Князев А. А., Крупин А. С., Хаазе В., Галяметдинов Ю. Г. Поляризованная люминесценция ориентированных лантаноидсодержащих нематических смесей // *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2019, Т. 19, № 2. С. 31–39. [Knyazev A.A., Krupin A.S., Haase W., Galyametdinov Yu.G. Polarized luminescence of aligned lanthanide containing nematic mixtures. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2019, **19** (2), 31–39 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2019.2.31].
33. Liu Y., Bai G., Jiang L., Hua Y., Chen L., Xu S. Lanthanide Nd ion-doped two-dimensional In₂Se₃ nanosheets with near-infrared luminescence property. *Nanophotonics*, 2020, **9** (8), 2407–2414. DOI: 10.18083/LCAppl.2019.2.31.
34. Buchtelova H., Strmiska V., Skubalova Z., Dostalova S., Michalek P., Krizkova S., Heger Z. Improving cytocompatibility of CdTe quantum dots by Schiff-base-coordinated lanthanides surface doping. *J. Nanobiotechnol.*, 2018, **16**, 1–14. DOI: 10.1186/s12951-018-0369-7.
35. Díaz S.A., Lasarte-Aragones G., Lowery R.G., Aniket Vranish J.N., Klein W.P., Medintz I.L. Quantum dots as Förster resonance energy transfer acceptors of lanthanides in time-resolved bioassays. *ACS Appl. Nano Materials*, 2018, **1** (6), 3006–3014. DOI: 10.1021/acsanm.8b00613.
36. 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. *Mater. Chem.*, 2011, **21** (4), 1162–1170. DOI: 10.1039/c0jm03188g.

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.

³Сагдеев Д. О. – разработка методики синтеза квантовых точек, синтез и анализ свойств квантовых точек.

⁴Князев 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.

²Krupin 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 dot.

⁴Knyazev 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.

¹<https://orcid.org/0000-0002-9128-0700>

²<https://orcid.org/0000-0002-8854-4429>

³<https://orcid.org/0000-0003-4859-412X>

⁴<https://orcid.org/0000-0001-6697-1473>

Поступила 4.05.2023, одобрена 22.05.2023, принята 5.06.2023
Received 4.05.2023, approved 22.05.2023, accepted 5.06.2023