

Д. Воронцов, Г. Окрепка, Ю. Халавка

## Впровадження наночастинок у кристали неорганічних солей (огляд)

*Інститут біології, хімії та біоресурсів, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича  
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, у.khalavka@chnu.edu.ua*

У огляді систематизовано літературні відомості про впровадження наночастинок у макрокристали неорганічних солей, зокрема, галогеніди лужних металів, калій дигідрофосфату та ін. Узагальнено методику отримання композитних кристалів сіль:наночастинки, їх властивості та практичне застосування.

**Ключові слова:** наночастинки, квантові точки, неорганічні матриці.

*Стаття постуила до редакції 25.08.2016; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ

Прикладне застосування наночастинок часто вимагає твердотільних композитів, а не розчинів наночастинок, у яких їх зазвичай синтезують. Для капсулювання нанокристалів використовують органічні та неорганічні матриці. Кожна з матриць має свої переваги та недоліки, тому важливою задачею нанохімії залишається пошук матриці, яка б запобігала небажаній агломерації частинок і зменшенню квантового виходу люмінесценції при впровадженні їх у твердий композитний матеріал.

Методом нанесення «шар за шаром» отримують багат шарові плівки «наночастинки-полімер» на твердих підкладках, проте, люмінесценція таких плівок чутлива до нагрівання, світла, кисню та вологи [1, 2]. При капсулюванні квантових точок полімерними матрицями (полістирен, поліметилметакрилат) жорсткі умови полімеризації також зменшують квантовий вихід фотолюмінесценції. Такі композити є не стійкими в умовах УФ-опромінення [3]. Неорганічні матеріали є більш технологічними, міцними і герметичними матрицями, що дозволяє створити об'ємні макрокристали як захисну оболонку для наночастинок від впливу навколишнього середовища на їх оптичні властивості.

Основними неорганічними матеріалами у які впроваджують напівпровідникові наночастинки є середні та кислі солі, скло [4] та ін.

### I. Композити галогенід лужного металу : квантові точки.

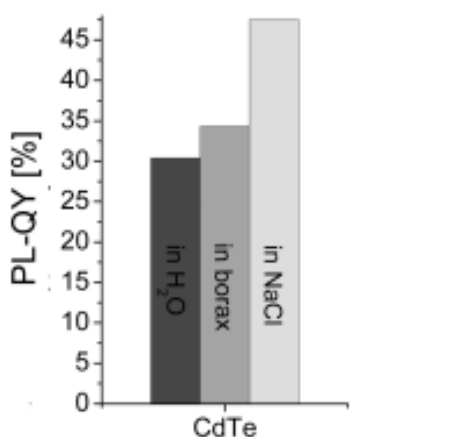
Флуоресцентні наночастинки напівпровідників можуть бути використані для поглинання ультрафіолетового світла високої енергії і перевипромінювання його у видимій області спектра, також вони є перспективними матеріалами світлодіодної та лазерної техніки. Таке застосування наночастинок вимагає твердотільних люмінесцентних композитів.

Одним із способів синтезу композитних кристалів галогенід лужного металу:квантові точки є співкристалізація із пересиченого розчину солі. Типова методика створення композитів полягає у змішуванні насиченого розчину солі з розчином квантових точок у співвідношенні 1:5 [5-8], після чого суспензію залишають за кімнатних умов [6, 8], або в сушильній шафі при 30 °С [5, 7] на кілька тижнів.

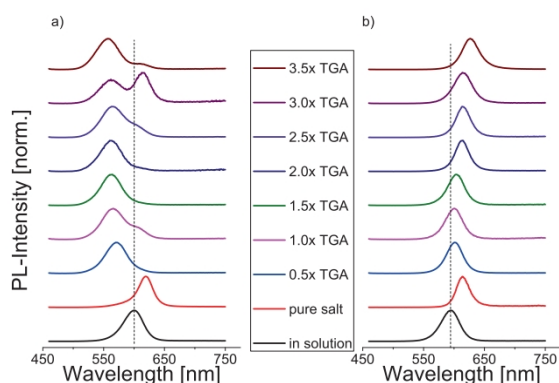
Впровадження квантових точок сферичної форми діаметром до 4 нм в йонні макрокристали солей описано у [5-12]. Одержані композити зберігають оптичні властивості при трансфері з розчину в кристал, володіють підвищеною стійкістю до впливу довкілля із набуттям фото- та хемостабільності.

В роботі [5] досліджено оптичні властивості композитів NaCl: CdTe і встановлено, що при впровадженні в кристал вихід люмінесценції підвищується на 30 – 80 % порівняно із вихідним розчином наночастинок CdTe.

Таке підвищення люмінесценції вчені пов'язують



**Fig. 1.** Photoluminescence quantum yield of CdTe nanoparticles in initial solution, borax and NaCl. [5].



**Fig. 2.** Normalized PL-spectra ( $\lambda_{ex} = 450$  nm) of CdTe quantum dots mixed with different amounts of free-stabilizer and embedded into a) NaCl b) KCl [6].

із зміною показника заломлення, зміною співвідношення констант швидкостей випромінювальної та безвипромінювальної рекомбінації, а також із утворення плівки CdCl<sub>x</sub> на поверхні квантової точки, яка пасивує ненасичені зв'язки на її поверхні. Як результат, кількість шляхів безвипромінювальної рекомбінації зменшується, і вихід фотолюмінесценції зростає. Утворення плівки

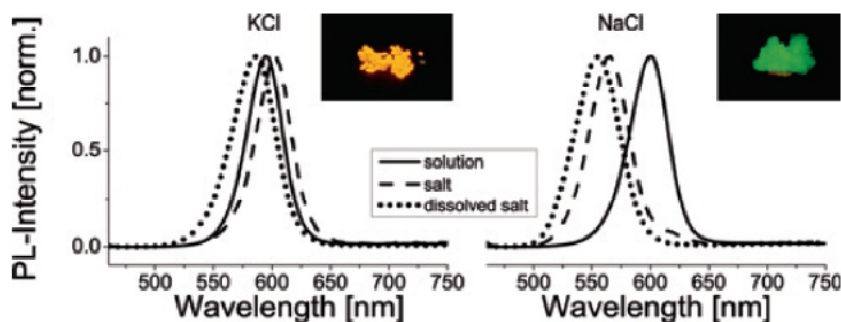
CdCl<sub>x</sub> на поверхні квантової точки CdTe при змішуванні колоїду з насиченим розчином NaCl доводять результати дослідження квантового виходу люмінесценції при впровадженні наночастинок CdTe у матрицю, що не містить хлорид йону (NaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) і NaCl (рис. 1). У випадку композиту NaCl:CdTe квантовий вихід у 1,5 рази більший ніж вихідного колоїду і в 1,3 рази ніж NaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:CdTe.

Незалежно від природи стабілізатора (меркаптопропіонова і тіогліколева кислоти) із збільшенням розміру впроваджених наночастинок CdTe, квантовий вихід люмінесценції їх у розчинах та у композитах NaCl:CdTe збільшується. Така залежність пояснюється підвищенням ступеня кристалічності, зменшенням кількості поверхневих дефектів через довший час росту наночастинок, а також зменшенням співвідношення поверхні до об'єму. Із зменшенням розміру наночастинок CdTe кількість поверхневих дефектів збільшується на користь безвипромінювальної рекомбінації. Зменшення розміру наночастинок CdTe, які впроваджені у матрицю, зумовлює збільшення фактору зростання квантового виходу композиту з 1,1 до 2,8 і 1,1 до 1,6 у випадку меркаптопропіонової і тіогліколевої кислот відповідно.

Дослідження впливу рН шляхом додавання вільного стабілізатора тіогліколевої кислоти (ТГК), на процес вирощування кристалів сіль:CdTe показали, що у випадку NaCl, додавання вільного стабілізатора в межах 0,5 - 2,0 мл зумовлює формування великих, монолітних, гомогенних за складом кристалів, спостерігається блакитний зсув і розширення піку люмінесценції. Для KCl оптимальний вміст доданого стабілізатора 0,5 - 3,5 мл, при цьому відбувається незначний червоний зсув і звуження спектру люмінесценції (рис. 2) [6].

Впровадження одних і тих же наночастинок CdTe у кристали різних солей дозволяє встановити вплив природи матриці на властивості кристалів сіль:CdTe [6].

Запропонований ймовірний механізм росту композиту полягає у тому, що наночастинок CdTe введені у насичений розчин солі відіграють роль центрів кристалізації і на їх поверхні кристалізується



**Fig. 3.** Normalized PL-spectra ( $\lambda_{ex} = 450$  nm) of an initial CdTe QDs solution (solid), mixed crystals with KCl and NaCl as host matrix (dashed line) and the aqueous solution obtained after a mixed crystal dissolution [6].

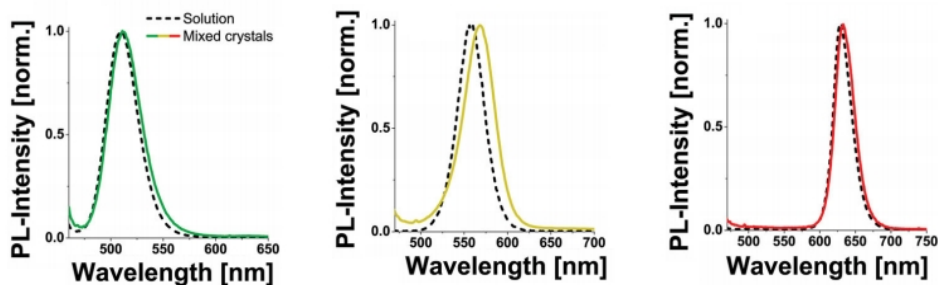


Fig. 4. PL-spectra of CdSe/ZnS QDs in solution and incorporated into NaCl [9].

тонкий шар солі. Природа матриці впливає на оптичні властивості композитів: впровадження квантових точок CdTe у матрицю NaCl зумовлює блакитний зсув піку фотолюмінесценції утворених композитів, тоді як KCl – практично не впливає на положення піку випромінювання KCl:CdTe (рис. 3). На думку авторів це пов'язано із різницею в радіусі йонів калію та натрію: йон  $\text{Na}^+$  є меншим, і йому легше дістатися поверхні наночастинки для проходження хімічних реакцій. Також є різниця більше ніж на 30 % в молярних концентраціях насичених розчинів (4,65 М для KCl, 6,14 М NaCl), а отже, і в йонних силах. Концентрація йонів  $\text{Na}^+$  в вихідному розчині є вищою, що може спричинити протікання хімічних реакцій на поверхні наночастинки та подальшу їх агрегацію. Таким чином показано, що кращою матрицею для впровадження CdTe, стабілізованого ТГК, є KCl

Квантові точки CdTe стабілізовані різними стабілізаторами утворюють композити з різними оптичними властивостями. Композити з стабілізованими меркаптопропіоною кислотою квантовими точками CdTe зберігали люмінесценцію при розчиненні. Проте, при розчиненні кристалів сіль:CdTe, у яких квантові точки стабілізовані ТГК, – оптичні властивості вихідного колоїду не відновлюються, а спостерігається блакитний зсув піку фотолюмінесценції, що залежить від природи матриці і становить для NaCl 45 нм, а для KCl – 9 нм. Це пояснюється травленням наночастинок і, відповідно, зменшенням їх розміру. Автори вважають, що стабілізатор ТГК відіграє подвійну роль: з однієї сторони стабілізує наночастинки CdTe, перешкоджаючи їх укрупненню, а з іншої – утворює стійкі комплекси з продуктами травлення (в основному  $\text{Cd}^{2+}$ , що домінують на поверхні наночастинки), зумовлюючи травлення. [6].

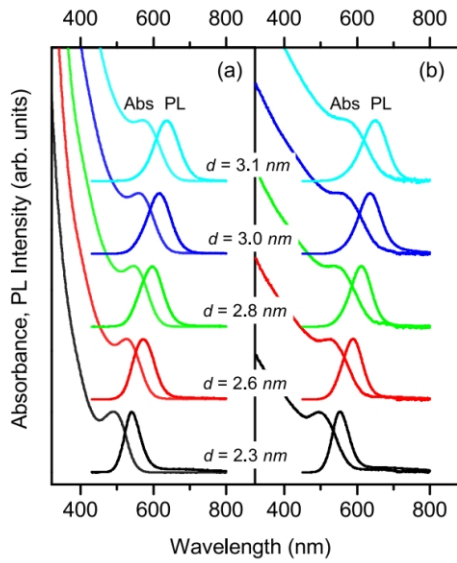
Оскільки процес вирощування макрокристалу сіль:CdTe триває від одного до декількох тижнів, то це вимагає високої стабільності наночастинок в насиченому розчині солі протягом усього часу кристалізації, що викликає певні труднощі та у деяких випадках зумовлює утворення агрегатів та випадання осаду. Важливим дослідженням по даній тематиці була розробка методики прискореного способу одержання композитів сіль:CdTe співсаженням із додаванням органічного розчинника. У [9] описано методику вирощування макрокристалів NaCl:CdTe в суміші розчинників

вода-метанол. Метод ґрунтується на різній розчинності неорганічних солей у розчинниках з різною полярністю. Оскільки розчинність NaCl у воді зменшується внаслідок інтердифузії органічного розчинника з меншою полярністю це дає змогу скоротити час кристалізації з декількох тижнів до одного дня. Вперше продемонстровано застосування такого підходу для впровадження частинки з органічної фази без попереднього фазового трансферу у воду. Проте, цим методом отримуються кристали меншого розміру, оскільки внаслідок зменшення розчинності солі в органічному розчиннику виникає багато зародків – центрів кристалізації. З рис. 4. видно, що на спектрах ФЛ кристалів NaCl:CdTe спостерігається незначний червоний зсув, що пов'язано із зміною діелектричної сталої середовища.

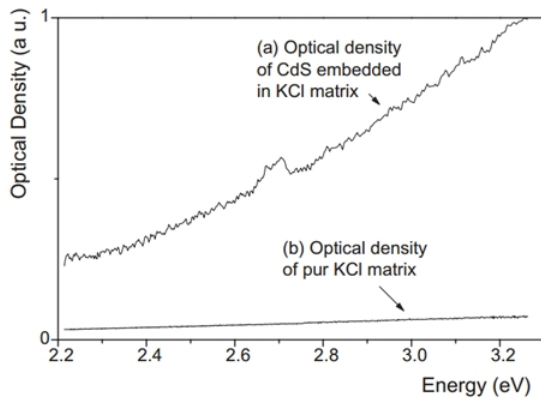
За схожою на описану в [9] методику, швидко додаючи до суспензії наночастинок CdTe з 1.5 г NaCl надлишок етанолу, вирощено композити NaCl:CdTe, які демонструють високу оптичну якість, фотостабільність та довгий час життя флуоресценції[13].

У роботі [12] досліджено композити KCl:CdSe/CdS та KCl:CdSe/ZnS, які випромінюють червоне, зелене та жовте світло відповідно. Зразки для дослідження готували методом, схожим на виробництво твердих зразків для ІЧ-спектроскопії: спресовування порошку композитного кристалу, який містить наночастинки. Зразки проявляли високу оптичну якість, прозорість. Подібно до попередніх композитів спостерігали багочервоний зсув піку люмінесценції, який вчені також пояснюють зміною діелектричної сталої [9], а також припускають, що це може бути наслідок реабсорбції високоенергетичних фотонів. Композитні кристали показали помірне зниження фотолюмінесценції в порівнянні з вихідними розчинами. Квантовий вихід люмінесценції червоного композиту зменшився з 55 % до 34 % після його подрібнення, що вчені пояснюють збільшенням площі контакту з водяною парою та атмосферним киснем.

Подібне дослідження із використанням наночастинок кадмій телуриду різних ( в межах 2 – 4 нм) розмірів описане Рогачем та колегами [7]. Тут автори повідомляють про одержання серії флуоресцентних порошоків на основі нанокристалів у захисній матриці NaCl, які є твердотільними флуорофорами з кольорами емісії, що охоплюють



**Fig. 5.** Absorption and PL spectra of the starting colloidal solutions of a) CdTe QDs and (b) solid-state diffuse reflectance absorption and emission spectra of NaCl:CdTe powders [7].



**Fig. 6.** Optical density of (a) CdS NCs embedded in KCl single crystal and (b) pure KCl matrix [15].

всю область видимого спектру від зелених до червоних хвиль. Вимірюваннями поглинання, дифузного відбивання, роздільно-часової та стаціонарної фотолюмінесценції було продемонстровано, що для таких флуорофорів спостерігаються вищий квантовий вихід люмінесценції ніж у розчинах nano-CdTe та висока «чистота» кольору (рис. 5).

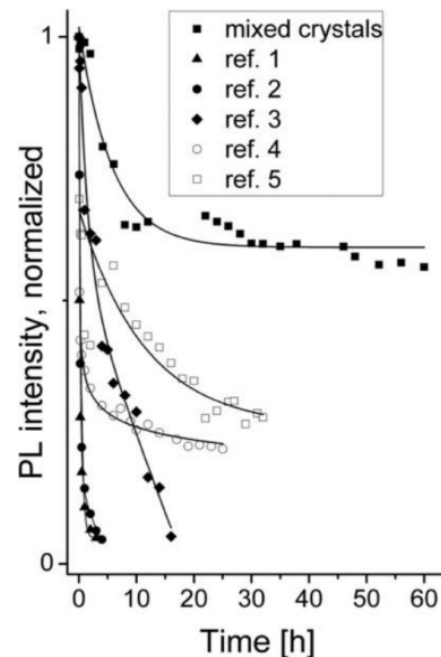
Групою вчених [11] досліджено впровадження нанокристалів CdSe/CdZnSeS/ZnS у середовищі тетрагідрофрану в кристали LiCl. Композити були отримані шляхом повільного додавання 1 мл перенасиченого розчину LiCl в тетрагідрофрані до 250 мкл розчину наночастинок в тетрагідрофрані, після чого суміш залишали в ексикаторі для випаровування розчинника. Порівнянням квантового виходу люмінесценції наночастинок, інкапсульованих в матрицю LiCl та у вихідному розчині показали, що більший квантовий вихід характерний для наночастинок в матриці LiCl і становить 75,1%, а порівняння часу затухання

люмінесценції – час життя 29,1 нс для наночастинок у вихідному розчині і 19,4 нс у композиті LiCl:CdSe/CdZnSeS/ZnS, що пояснюється, можливо, зміною діелектричної сталої середовища при переході від розчину до кристалу.

Іншим способом одержання композитних кристалів сіль:CdTe та сіль:CdS є метод Чохральського [14, 15]. Встановлено, що у випадку застосування даного методу частинки CdTe частково розкладаються всередині кристалу KBr:CdTe [14]. У випадку композиту KCl:CdS наночастинок CdS впроваджуються по осі {100}, при цьому оптична густина утвореного композиту зростає (рис. 6) [15].

Завдяки щільному капсулюванню наночастинок неорганічною матрицею галогенідів лужних металів одержані композити сіль:квантові точки набувають фото- та хемостабільності. Фотостабільність досліджували шляхом нанесення кольоропертурбуючого шару з кристалів сіль:CdTe на блакитний світлодіод, до якого подавався струм за кімнатних умов. Показано, що протягом 96 годин композити зберігають 95% від вихідної інтенсивності випромінювання [9, 12], а для композиту LiCl:CdSe/CdZnSeS/ZnS квантовий вихід люмінесценції зменшився лише до 95,5% від початкового, тоді як для вихідного розчину – до 34.7% [11].

В роботі [8] проведено порівняння



**Fig. 7.** Evolution of the integral PL intensity of mixed CdTe QDs–NaCl crystals and several reference samples containing the same QDs in different matrices or mixtures: mixtures of CdTe QD powders with polymethylmethacrylate-powder (ref. 1), NaCl powder (ref. 2), and glass powder (ref. 3) as well as CdTe QDs embedded in bulk polymers: PMMA/ Polystyrene (ref. 4) and polystyrene (ref. 5) [8].

фотостабільності одних і тих же наночастинок CdTe у різних матрицях: поліметилметакрилат (ПММА), полістирен, NaCl (рис. 7). Показано, що найкращою матрицею, що забезпечує фотостабільність впроваджених квантових точок є неорганічна матриця з NaCl.

Зміна фотолюмінесценції при опроміненні в таких композитах суттєво відрізняється від зміни у полімерних плівках [1] Автори [8] пояснюють початкове 30–40 % падіння інтегральної інтенсивності ФЛ композитів NaCl:CdTe включеннями води та кисню під час вирощування кристалу, зокрема руйнуванням гідратної оболонки квантової точки, а також деградацією квантових точок, що знаходяться на поверхні кристалу. При цьому форма та розташування піку фотолюмінесценції не змінюється під час всього часу опромінення композиту протягом 60 год.

Хімічну стабільність композитів вивчали в окисному середовищі бензоїлпероксиду в толуені. Якщо інтенсивність випромінювання розчинів наночастинок згасає через 7 днів, то інтенсивність випромінювання композитів сіль:квантові точки за цей час практично не змінюється. Крім того, такі кристали проявляють високу стійкість при зберіганні за кімнатних умов: квантовий вихід зменшується лише на кілька відсотків протягом зберігання впродовж одного року [9]. Шляхом нагрівання композиту в 1-октадецені доведено його високу термічну стійкість: інтенсивність випромінювання композиту не змінюється до 125 °C і тільки при 175 °C починає згасати [12].

## II. Впровадження наночастинок в матрицю калій дигідрофосфату

Іншим типом неорганічної матриці для капсулювання наночастинок, є калій дигідрофосфат  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (КДФ) [16, 17]. Модифікація властивостей КДФ шляхом впровадження наночастинок є цікавим завданням оскільки кристали КДФ є сегнетоелектриками, проявляють нелінійні оптичні властивості і є генераторами другої та третьої

гармоніки тому мають широке практичне застосування у нелінійній оптиці.

Кристали КДФ:CdS прозорі, безбарвні та стійкі при кімнатних умовах. Методом порошкової дифракції встановлено, що параметри елементарної комірки в ґратці збільшуються із збільшенням концентрації наночастинок. Фур'є ІЧ-спектри для композитів КДФ:CdS не відрізняються від спектрів чистої матриці, що автори пояснюють малою концентрацією наночастинок у кристалі. Диференційно-термічним (ДТА) та термогравіметричним (ТГА) аналізами чистого КДФ та КДФ:CdS з найвищою концентрацією наночастинок встановлено, що вони розкладаються при 212 °C та 211 °C відповідно (рис. 8) [16].

Дослідженнями мікротвердості по Мейеру встановлено, що всі кристали є м'якими речовинами. З характеру температурної залежності електропровідності кристалів КДФ:CdS випливає, що електропровідність визначається L-дефектами (вакантними водневими зв'язками) та сторонніми домішками, які впроваджені в ґратку та генерують у ній L-дефекти. Отже, рН вихідного розчину є найважливішим чинником провідності кристалів, оскільки концентрація  $\text{HPO}_4^{2-}$  при певному рН в розчині на декілька порядків вище за концентрацію будь-якої іншої домішки. З вищесказаного можна стверджувати, що перенос протону залежить від утворення L-дефектів. Таким чином, підвищення провідності кристалів КДФ:CdS пов'язують із температурною залежністю переносу протона. Розраховані енергії активації вказують, що для кристалів КДФ:CdS вони є меншими ніж для чистого КДФ, що може бути пов'язано із тим, що кисневі вакансії можуть спричинювати провідність у температурних діапазонах, що вивчаються.

Вчені припускають, що у міжвузлях КДФ можуть бути присутні йони  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{S}^{2-}$ , що викликає об'ємні дефектні стани і спричинюють випадкові збурення в системі водневих зв'язків. Оскільки провідність в кристалі КДФ є протонною, то такі збурення можуть змусити електричні параметри змінюватися нелінійно з концентрацією домішки.

Порівняння робіт [16, 17] дало можливість

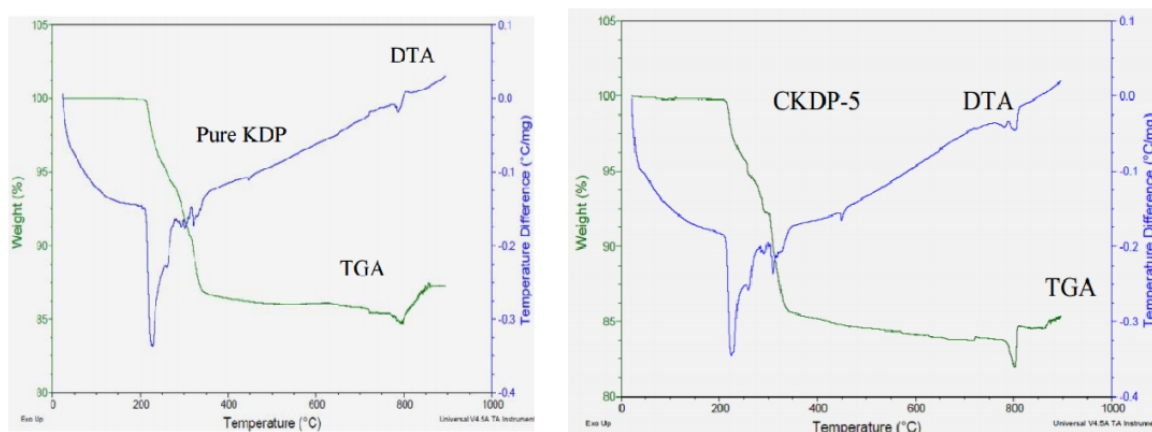


Fig. 8. TGA and DTA curves observed for the pure KDP and KDP with highest concentration of the nanoparticles CdS [16].

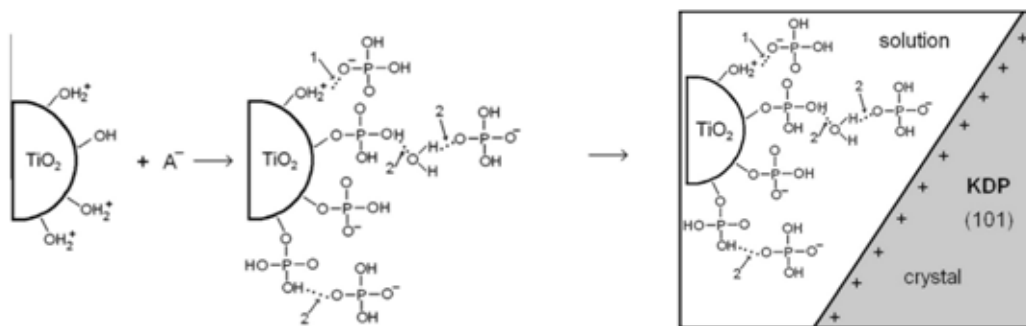
встановити, що до однотипних змін властивостей композитного кристалу приводить зміна природи наночастинок, що впроваджується в кристал, зокрема властивості кристалів КДФ:ZnS є подібними до КДФ:CdS.

Колективом І. Припули [18-27] досліджено впровадження наночастинок  $\text{TiO}_2$  в матрицю калій дигідрофосфату. Монокристали КДФ: $\text{TiO}_2$  вирощували методом зниження температури на точковій затравці розміром  $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$  в кристалізаторі об'ємом 5 л. Заздалегідь приготовану суспензію, що містить 40 г солі  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 100 мл дистильованої води та наночастинок  $\text{TiO}_2$  розміром 5-25 нм (модифікація анатаз) диспергували при  $T = 65^\circ\text{C}$ . Отриману суспензію додавали в ростовий апарат після закінчення процесу регенерації затравки. Кислотність вихідних розчинів складала  $\text{pH} = 4,0 \pm 0,1$ . Для забезпечення динамічного режиму вирощування, розчин в кристалізаторі реверсивно перемішувався. Відносно пересичення складало 2-3% при температурі насичення розчину  $50^\circ\text{C}$ . Процес вирощування кристала КДФ: $\text{TiO}_2$  складає більше 20 днів.

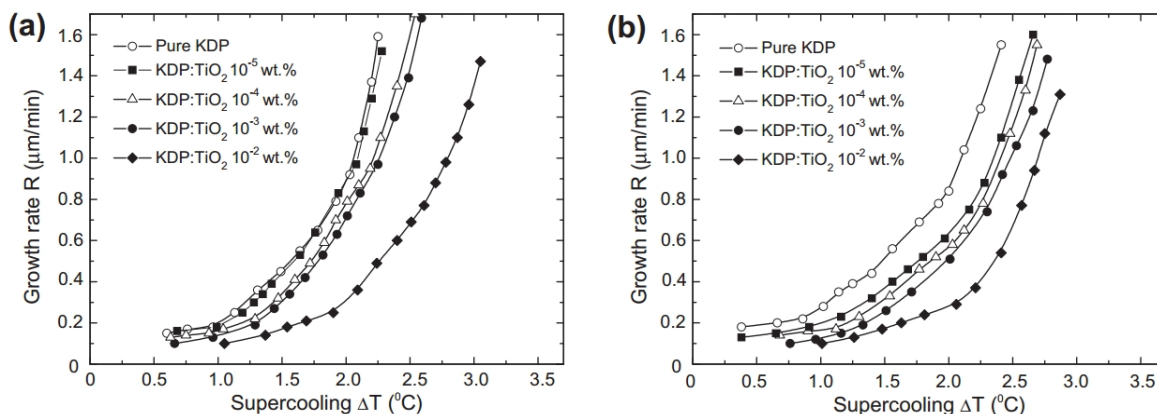
Композитні монокристали КДФ: $\text{TiO}_2$  є нелінійно-оптичним матеріалом з високою прозорістю у видимому і інфрачервоному діапазонах спектру, що має ультрашвидкий нелінійно-оптичний відгук третього порядку.

Методом трикристальної рентгенівської дифрактометрії встановлено, що введення наночастинок анатазу  $\text{TiO}_2$  приводить до збільшення параметрів кристалічної ґратки. Для вказаних розмірів нанокристалів  $\text{TiO}_2$  спостерігається найбільш ефективне співвідношення вкладів об'єму і розвиненої поверхні наночастинок, а так само придушення процесів рекомбінації фотоіндукованих зарядів. Введення у кристал КДФ наночастинок з розмірами більше за 25 нм або менше за 5 нм не призводить до збільшення нелінійно-оптичного відгуку [18].

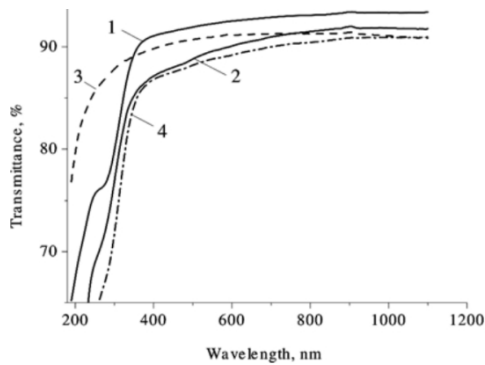
Захоплення наночастинок  $\text{TiO}_2$  здійснюється у кристалі, що росте, напівкогерентними границями між пакетами шарів росту. Такий характер входження часток  $\text{TiO}_2$  забезпечує збереження структурної досконалості кристалічної матриці [19]. Наночастинок діоксиду титану селективно впроваджуються по напрямку  $\{101\}$  тобто, сорбуються позитивно зарядженою гранню. Запропоновано механізм впровадження наночастинок в макрокристал КДФ. Наночастинка в розчині адсорбує воду, внаслідок чого покривається шаром гідроксильних груп, які вступають в протолітичну реакцію з розчином. В залежності від  $\text{pH}$  наночастинка може набувати позитивного ( $\text{pH} < 6,25$ ) або негативного ( $\text{pH} > 6,25$ ) заряду. Оскільки в експерименті  $\text{pH}$  розчину (4,1) був



**Fig. 9.** Model of the adsorption of the phosphate-ions on  $\text{TiO}_2$  nanoparticle surface in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  solution,  $\text{pH} = 4.1$ , and model of the capture of  $\text{TiO}_2$  nanoparticle by the growing facet of KDP crystal with adsorbed phosphate ions (1 – electrostatic interaction, 2 – hydrogen bonds) [20, 21].



**Fig. 10.** Dependence of the normal growth rate  $R$  of  $\{1 0 0\}$  (a) and  $\{1 0 1\}$  (b) crystal faces on the value of relative supercooling [20].



**Fig. 11.** Spectral transmittances of KDP single crystals with incorporated  $\text{TiO}_2$  nanoparticles cut from the prismatic growth sector (Pr): 1 – pure KDP (Pr), 2 – KDP: $\text{TiO}_2$  with  $10^{-5}$  wt.% (Pr-5), 3 – KDP: $\text{TiO}_2$  with  $10^{-4}$  wt.% (Pr-4), 4 – KDP: $\text{TiO}_2$  with  $10^{-3}$  wt.% (Pr-3) samples [22].

менший за 6,25, поверхня наночастинки була заряджена позитивно, але наночастинки діоксиду титану сорбувалися позитивно зарядженою стороною, що пояснюється адсорбцією наночастинками  $\text{TiO}_2$  фосфат-аніонів, які надавали їм негативного заряду (рис. 9) [20, 21].

В [20] встановлено, що швидкість росту композитного кристалу КДФ: $\text{TiO}_2$  є меншою за швидкість росту чистого КДФ (рис. 10).

Оптимальний діапазон концентрацій наночастинок  $\text{TiO}_2$  у композиті складає  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  мас. %. У кристалах КДФ, вирощених у вказаному діапазоні концентрацій  $\text{TiO}_2$ , спостерігається збільшення нелінійно-оптичного відгуку при збереженні структурної досконалості кристала, його оптичних і міцнісних властивостей [22].

При введенні наночастинок  $\text{TiO}_2$  в концентрації більше ніж  $10^{-4}$  мас. % вирощені кристали КДФ є непрозорими, оптично неоднорідними, характеризуються наявністю аномального двоприменезаломлення і значним погіршенням стійкісних та міцнісних властивостей. Зменшення концентрації наночастинок  $\text{TiO}_2$  менше  $10^{-5}$  мас. % недоцільно, зважаючи на відсутність їх впливу на оптичні властивості матриці.

Оптичні властивості композитів КДФ: $\text{TiO}_2$  з різною концентрацією впроваджених наночастинок наведено на рис. 11.

Зразок Pr-4 демонструє високу пропускну здатність в УФ-області. Вчені вважають, що це викликано поглинанням домішкових атомів полівалентних металів розвиненою поверхнею наночастинки під час росту кристала. Також виявлено, що через різні заряди поверхонь росту кристалу, поверхня  $\{101\}$  захоплює більше наночастинок, ніж  $\{100\}$  і середня кількість наночастинок у матриці вдвічі менша за їх кількість в розчині [22].

Методом коноскопії встановлено, що, на відміну від чистого КДФ, який є одноосним, композити демонструють аномальну двовісність, і цей ефект

посилюється із збільшенням концентрації наночастинок. Показано, що досліджувані зразки мають високу оптичну якість: коефіцієнт пропускання у видимому діапазоні  $\sim 90\%$ , розсіювальні втрати  $< 3\%$ , а аномальні значення двовісності –  $2V < 20$  [22].

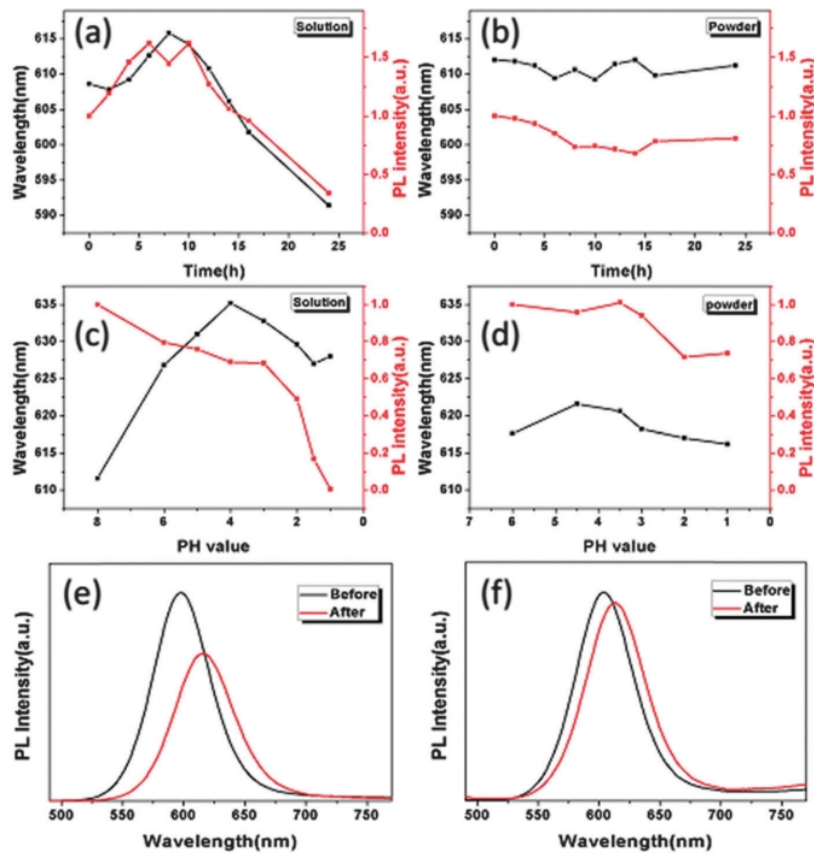
Окрім цього, досліджено парамагнітні [23], макро- та мікрорефекти [24] калій дигідрофосфату з впровадженими наночастинками  $\text{TiO}_2$ . Виявлено, що композит КДФ: $\text{TiO}_2$  має знижений поріг лазерного пошкодження.

Взаємодія збуджених поверхневих станів, пов'язаних з вакансіями кисню на поверхні наночастинок  $\text{TiO}_2$ , з протонною підсистемою матриці КДФ приводить до збільшення нелінійно-оптичного відгуку [18]. Інкоровані наночастинки анатазу змінюють знак рефрактивного відгуку при 532 нм: пірамідальний сектор росту чистого КДФ є самофокусуєчим, в композиті ж він має самодефокусуєчі властивості, натомість, в призматичному секторі росту самодефокусуєча властивість чистого КДФ змінюється на самофокусуєчу в КДФ: $\text{TiO}_2$ , що свідчить про взаємодію субсистеми наночастинок анатазу в системою внутрішніх дефектів матриці [25].

В лініях ЕПР не було виявлено випромінювальних дефектів, типу автолокалізованих дірок, діркових поляронів  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^\ominus$ , або впроваджених атомів Гідрогену, але це не виключає можливості їх утворення під дією потужного лазерного випромінювання. Спостережувані лінії ЕПР в нелегованого КДФ і КДФ: $\text{TiO}_2$  є вужчими, ніж в  $\text{LiNbO}_3$ , але ширшими, ніж в  $\text{KTiOPO}_4$ . Це говорить про те, що концентрація власних дефектів, таких як вакансії калію і гідрогену порівняно невелика; оскільки такі дефекти викликають розширення лінії через випадковий розподіл неоднорідностей. Встановлено, що наночастинки  $\text{TiO}_2$  не змінюють симетрію кристалу [24].

В [26] досліджено вплив самофокусування на генерацію другої гармоніки (ГДГ) в кристалах КДФ з інковорованими наночастинками. Були досліджені оптично «товсті» та «тонкі» зразки, вирізані з різних секторів росту КДФ. Для призматичного сектору росту з тонкого зразка було виявлено зменшення ефективності ГДГ, а також квадратичного нелінійно-оптичного коефіцієнту  $d_{36}$  на 10%, що вчені пов'язують із фотоіндукованим поглинанням анатазу при довжині хвилі другої гармоніки. В «товстому» зразку ефективність ГДГ зростає. Як пояснення цього, вчені припускають, що це викликано взаємодією між квадратичною НЛО відповіддю матриці та кубічною нелінійно-оптичною відповіддю анатазу.

В [27] досліджено взаємодію квадратичної і кубічної нелінійно-оптичної відповідей в кристалах КДФ з інковорованими наночастинками анатазу. Показано, що ефективність ГДГ в композитних кристалах до 70% вища за ефективність ГДГ в чистій матриці, що пояснюється гігантським НЛО відгуком наночастинок анатазу, впроваджених в матрицю, та їх впливом на протонну субсистему кристалу. Показано, що різні сектори росту композиту мають



**Fig. 12.** Dependence of emission wavelength (black lines) and PL intensity (red lines) on irradiation time for (a) a CdTe QD solution and (b) a CdTe:BaSO<sub>4</sub> powder. The evolution of the emission wavelength (black lines) and PL intensity (red lines) of (c) a CdTe QD solution and (d) a CdTe:BaSO<sub>4</sub> powder under different pH values. PL spectra of (e) a CdTe QD solution and (f) a CdTe:BaSO<sub>4</sub> powder before and after thermal treatment [28].

різні ефективності ГДГ та швидкості безвипромінювальних фотоіндукованих втрат.

Композитний нелінійно-оптичний матеріал КДФ:TiO<sub>2</sub> не поступається монокристалом КДФ за такими основними функціональними характеристиками, як оптична однорідність, прозорість (80 – 90 %) у видимому та ІЧ діапазонах спектру (від 0,3 мкм до 1,25 мкм); лазерна стійкість на довжині хвилі 1064нм ( $W_E \approx 30$  Дж/см<sup>2</sup>); механічні властивості (мікротвердість за Віккерсом  $H_v \approx 1,7$  ГПа, тріщиностійкість  $K_{IC} = 0,29$  МН/м<sup>3/2</sup>) [18].

Отже, основною перевагою нелінійно-оптичного матеріалу КДФ:TiO<sub>2</sub>, є прояв ефекту гігантського нелінійно-оптичного відгуку, у поєднанні з високою прозорістю у видимому та ІЧ діапазонах спектру, високою променевою стійкістю на довжині хвилі 1064нм і високими міцнісними властивостями (мікротвердість за Віккерсом, мікрокрихкість).

### III. Квантові точки в інших матрицях

Китайськими вченими досліджено впровадження квантових точок CdTe в матрицю BaSO<sub>4</sub> [28]. Композитний порошок отримували шляхом

розчинення 0,426 г натрій сульфату у 30 мл розчину наночастинок з подальшим швидким додаванням 5 мл розчину з 0,728 г барій хлориду. Далі осад відфільтрували, промивали водою і висушували в сушильній шафі.

Порівняння фотостабільності квантових точок в матриці BaSO<sub>4</sub> і у вихідному водному розчині проводили при опромінуванні УФ-світлом з довжиною хвилі 365 нм. Результати наведено на рис. 12.

Спадання інтенсивності ФЛ в розчині після 10 годин опромінення пояснюється поступовою фотодеградацією меркаптопропіонової кислоти, що вкриває поверхню наночастинок, для композиту такого не спостерігається (рис. 12). Також композит демонструє стійкість до дії кислот та термостабільність при нагрівання до 150°C.

В роботі [10] автори синтезували композит Na<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>7</sub>•10H<sub>2</sub>O:CdSe/ZnS шляхом змішування 2 мл колоїду CdSe/ZnS з 10 мл насиченого розчину Na<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>7</sub> і витримання в термостаті при 30°C. Вказаний композит володіє високою люмінесцентними властивостями і є фотостійким.

Досліджено впровадження CdS в матрицю амоній дигідрофосфату [29]. Методом порошкової дифракції та атомно-абсорбційного аналізу показано, що із



збільшення вмісту Cd параметри ґратки збільшуються. З диференційно-термічного та термогравіметричного аналізу зразку із найвищою концентрацією квантових точок та чистого  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  встановлено, що температура розкладу композиту ( $200,2^\circ\text{C}$ ) є дещо нижчою, за температуру розкладу чистого  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $200,8^\circ\text{C}$ ). В композитах відбувається збільшення ефективності генерації другої гармоніки. З досліджень мікротвердості зроблено висновок, що всі кристали є м'якими речовинами. Електричні характеристики  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4:\text{CdS}$  подібні до характеристик  $\text{KH}_2\text{PO}_4:\text{CdS}$ .

Порівняння робіт [10, 11 і 29] дало можливість встановити, що до зміна природи матриці не суттєво впливає на властивості композитного кристалу. Властивості кристалів  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4:\text{CdS}$  є подібними до  $\text{KH}_2\text{PO}_4:\text{CdS}$ .

#### IV. Практичне застосування твердотільних композитів сіль:наночастинки

В роботах [5-12] запропоновано прототипи світловипромінюючих пристроїв у видимій частині спектру на основі блакитного InGaN діоду із кольороперетворюючим шаром з кристалів сіль:квантові точки.

У роботі [28] вчені сконструювали білий світлодіод, використовуючи жовтий люмінофор ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), епоксидну смолу та композит  $\text{BaSO}_4:\text{CdTe}$ . Світлодіод мав колірні координати по CIE (0.34, 0.33), колірну температуру 5112 K, високе значення  $R_a = 88$  та світлову віддачу 59 Лм•Вт<sup>-1</sup> при 20 мА.

Авторами [4] сконструйовано прототипи монохроматичних діодів, де композит  $\text{NaCl}:\text{CdTe}$  міститься в матриці поліметилметакрилату. Вимірювання показали, що квантовий вихід люмінесценції цього композиту становив близько 95 % від вихідного, а довжина хвилі, що випромінюється, не змінюється при зберіганні більше місяця за умов навколишнього середовища.

Вченими [13] сконструйовано білий світлодіод на основі композиту  $\text{NaCl}:\text{CdTe}$ , вирощеного за методикою кристалізації з додаванням органічного розчинника, з колірною температурою між 4748 до 5146 K та 6500K [8] при силі струму від 20 мА до 60 мА та високим індексом кольороперетворення.

Композити КДФ:TiO<sub>2</sub> є ефективними перетворювачами лазерного випромінювання, і можуть застосовуватись як матеріали з контрольованим нелінійно-оптичним відгуком. Через

наявність можливості контролювати знак і величину фотоіндукованих змін показника заломлення при зміні інтенсивності лазерного випромінювання, КДФ:TiO<sub>2</sub> може використовуватися для керування умовами фазового синхронізму при перетворенні частоти лазерного випромінювання в цьому матеріалі [18].

В роботі [10] автори виготовили модельно-експериментальний білий світлодіод із використанням композиту  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}:\text{CdSe}/\text{ZnS}$ . Вказано, що для цього необхідно такі відносні амплітуди інтегрованих інтенсивностей ФЛ відповідних кольорових компонентів: по 2/9 для синього та зеленого компоненту, 1/9 для жовтого та 4/9 для червоного. В результаті експерименту, із суміші компонентів, взятих у відповідних кількостях, і змішаних із силіконовою смолою, отримано білий світлодіод із корельовано колірною температурою 2720 K, індексом кольоропередачі 91.1 і світловою віддачею 341 Лм/Вт, який демонструє високу стабільність.

#### Висновки

Проведено систематизацію та узагальнення літературних відомостей про впровадження наночастинок у макрокристали неорганічних солей, зокрема, галогеніди лужних металів, калій дигідрофосфату та ін. Наведено опис методик отримання композитних кристалів сіль:наночастинки, їх властивості та практичне застосування. Показано, що процес впровадження наночастинок в матрицю залежить від багатьох факторів, тому системне дослідження впливу різних параметрів на його хід та ефективність залишається актуальною проблемою.

*Робота виконана згідно з тематикою та планами наукових досліджень кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів Інституту біології хімії та біотехнології Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, зокрема за держбюджетною темою: «Оптично-активні матеріали на основі металічних та напівпровідникових нанокристалів, впроваджених у кристалічні та аморфні матриці» (2016-2018 рр., № держреєстрації 0116U001447).*

**Воронцов Д.** – студент;

**Окрепка Г.М.** – кандидат хімічних наук, науковий співробітник;

**Халавка Ю.** – кандидат хімічних наук, докторант.

- [1] N. Doskaliuk, Y. Khalavka, P. Fochuk, Nanoscale Research Letters 11(1), 1 (2016).
- [2] R. Gui, X. An, RSC Adv. 3(43), 20959 (2013).
- [3] W. Wang, L. M. Huang, M. J. Lin, K. Y. Yang, Materials Science Forum, 663-665, 235 (2011).
- [4] L. A. Padilha, A. A. R. Neves, C. L. Cesar, L. C. Barbosa, C. H. Brito Cruz, Applied Physics Letters 85(15), 3256 (2004).
- [5] S. Marcus Müller, Martin Kaiser, Gordon M Stachowski, Ute Resch-Genger, Nikolai Gaponik, Alexander Eychmüller, Chem. Mater., 26(10), 3231 (2014).

- [6] M. Adam, R. Tietze, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Z. Phys. Chem.* 229(1–2), 109 (2015).
- [7] S. Kalytchuk, O. Zhovtiuk, A. Rogach, *Appl. Phys. Lett.* 103(10), 103105 (2013).
- [8] T. Otto, M. Müller, P. Mundra, V. Lesnyak, H. V. Demir, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Nano Lett.* 12(10), 5348 (2012).
- [9] M. Adam, Z. Wang, A. Dubavik, G. Stachowski, C. Meerbach, Z. Soran-Erdem, C. Rengers, H. Volkan Demir, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Adv. Funct. Mater.* 25(18), 2638 (2015).
- [10] M. Adam, T. Erdem, G. M. Stachowski, Z. Soran-Erdem, J. F. L. Lox, C. Bauer, J. Poppe, H. Volkan Demir, N. Gaponik, A. Eychmüller, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7(41), 23364 (2015).
- [11] Talha Erdem, Z. Soran-Erdem, V. K. Sharma, Yusuf Kelestemur, M. Adam, N. Gaponik, H. Volkan Demir, *Nanoscale* 7(42), 17611 (2015).
- [12] A. Benad, C. Guhrenz, C. Bauer, F. Eichler, M. Adam, C. Ziegler, N. Gaponik, A. Eychmüller, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Article ASAP DOI: 10.1021/acsami.6b06452.
- [13] Y. Chang, X. Yao, L. Mi, G. Li, S. Wang, H. Wang, Z. Zhang, Y. Jiang, *Green Chem.* 17(8), 4439 (2015).
- [14] A. Bensouici, J. L. Plaza, E. Diéguez, O. Halimi, B. Boudine, S. Addala, L. Guerbous, M. Sebais, *Journal of Luminescence* 129(9), 948 (2009).
- [15] B. Boudine, M. Sebais, O. Halimi, R. Mouras, A. Boudrioua, P. Bourson, *Optical Materials* 25(4), 373 (2004).
- [16] O.V. Mary Sheeja, C.K. Mahadevan, *International Journal of Research in Engineering and Technology* 02(12), 738 (2013).
- [17] O.V. Mary Sheeja, C. K. Mahadevan, *Int. Journal of Engineering Research and Applications*, 4(1) (Version 2), 55 (2014).
- [18] Patent Ukrainy 49798, MPK C30B 7/00 G02F 1/35. Neliniyno-optychnyy material na osnovi monokrystalichnoho KDP/ I. M. Pritula, A. V. Kosinova, V. M. Puzikov, V. Ya. Hayvorons'kyy, M. A. Kopylovskyy M. A.; zayavl. 26.11.2009, opubl. 11.05.2010, Byul. # 9, 2010 r.
- [19] I. Pritula, V. Gayvoronsky, M. Kopylovsky, M. Kolybayeva, V. Puzikov, A. Kosinova, V. Tkachenko, V. Tsurikov, T. Konstantinova, V. Pogibko, *Funct Mater* 15(3), 420 (2008).
- [20] I. Pritula, V. Gayvoronsky, M. Kolybaeva, V. Puzikov, M. Brodyn, V. Tkachenko, A. Kosinova, M. Kopylovsky, V. Tsurikov, O. Bezkravnaya, *Opt Mater* 33(4), 623 (2011).
- [21] I. Pritula, O. Bezkravnaya, M. Kolybayeva, A. Kosinova, D. Sofronov, V. Tkachenko, V. Tsurikov, *Materials Chemistry and Physics* 129(3), 777 (2011).
- [22] V. Gayvoronsky, V. Starkov, M. Kopylovsky, M. Brodyn, E. Vishnyakov, A. Boyarchuk, I. Pritula, *Ukrainian Journal of Physics* 55(8), 875 (2010).
- [23] V. Grachev, R. Tse, G. Malovichko, I. Pritula, O. Bezkravnaya, A. Kosinova, *J. Appl. Phys.* 119(3), 034301 (2016).
- [24] V. Grachev, I. Vrable, G. Malovichko, I. Pritula, O. Bezkravnaya, A. Kosinova, V. Yatsyna, V. Gayvoronsky, *J. Appl. Phys.* 112(1), 014315 (2012).
- [25] V. Gayvoronsky, M. Kopylovsky, V. Yatsyna, A. Rostotsky, M. Brodyn, I. Pritula, *Ukrainian Journal of Physics* 57(2), 159 (2012).
- [26] V. Gayvoronsky, M. Kopylovsky, V. Yatsyna, A. Popov, A. Kosinova, I. Pritula, *Functional Materials* 19(1), 54 (2012).
- [27] O. Fesenko, L. Yatsenko, M. Brodin, *Nanomaterials Imaging Techniques, Surface Studies, and Applications* (Springer New York, New York, 2013).
- [28] Y. Chang, X. Yao, Z. Zhang, D. Jiang, Y. Yu, L. Mi, H. Wang, G. Li, D. Yu, Y. Jiang, *J. Mater. Chem. C* 3(12), 2831 (2015).
- [29] J. Anitha Hudson, C.K. Mahadevan, C.M. Padma, *Int. Journal of Engineering Research and Applications* 4(1) (Version 2), 257 (2014).

D. Vorontsov, G. Okrepka, Yu. Khalavka

## Incorporation of Nanoparticles into Inorganic Salt Crystals (review)

*Institute of Biology, Chemistry and Bioresources Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University  
2 Kotsjubynskyi Str., c. Chernivtsi, 58012, Ukraine, [y.khalavka@chnu.edu.ua](mailto:y.khalavka@chnu.edu.ua)*

This article provides an overview of the literature data on the incorporation of nanoparticles into crystals of inorganic salts, particularly alkali metal halides, potassium dihydrogen phosphate and others. The description of methods of obtaining composite crystals salt:nanoparticles, their properties and practical application are overviewed. It is shown that the process of incorporation of nanoparticles into the matrix depends on many factors, so systematic study of the effect of various parameters on its course and efficiency remains actual problem.

**Keywords:** nanoparticles, quantum dots, inorganic matrixes.