

## ВПЛИВ ВІДПАЛІВ НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАНТОВИХ ТОЧОК CdSe В ПОЛІМЕРІ

К.Ю. ПЕЧЕРСЬКА,<sup>1</sup> Л.П. ГЕРМАШ,<sup>1</sup> Н.О. КОРСУНСЬКА,<sup>2</sup> Т.Р. СТАРА,<sup>2</sup>  
В.О. БОНДАРЕНКО,<sup>2</sup> Л.В. БОРКОВСЬКА,<sup>2</sup> О.Л. СТРОЮК,<sup>3</sup>  
О.Є. РАЄВСЬКА<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Національний технічний університет України “КПІ”  
(Просп. Перемоги, 37, Київ 03056)

<sup>2</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
(Просп. Науки, 41, Київ 03680; e-mail: korsunsk@ukr.net)

<sup>3</sup>Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України  
(Просп. Науки, 31, Київ 03680)

УДК 535.37, 538.958  
©2010

Досліджено вплив низькотемпературних відпалів в інтервалі 350–480 К на повітрі на люмінесцентні характеристики квантових точок CdSe, вміщених в матрицю з желатину або полівінілового спирту. Показано, що спектри фотолюмінесценції (ФЛ) обох типів плівок подібні і складаються з двох смуг, пов'язаних з рекомбінацією носіїв через рівні поверхневих дефектів. Виявлено, що термічний відпал протягом 10 хвилин в інтервалі 350–480 К приводить до зростання інтенсивності люмінесценції та зсуву максимумів смуг ФЛ в низькоенергетичний бік спектра. При довготривалому (більше 1 години) відпалі спостерігається зменшення інтенсивності ФЛ. Всі ефекти релаксують з часом при витримванні зразків за кімнатної температури на повітрі і відновлюються після повторного відпалу. Запропоновано, що причиною низькоенергетичного зсуву максимумів смуг ФЛ є збільшення густини поверхневих дефектів, які діють як центри випромінювальної рекомбінації і утворюються внаслідок розриву зв'язків поверхневих атомів кадмію з функціональними групами молекул желатину. В той же час причиною зростання інтенсивності ФЛ може бути збільшення висоти потенціального бар'єра для звільнення носіїв з рівнів квантових точок та переходу їх на центри безвипромінювальної рекомбінації. Іншою причиною зростання інтенсивності ФЛ може бути зменшення концентрації центрів безвипромінювальної рекомбінації. Причина зменшення інтенсивності ФЛ при довготривалому відпалі поки що не з'ясована.

сполук  $A_2B_6$  демонструють смугу екситонної люмінесценції з півшириною 30–45 нм і положенням, яке залежно від розміру наночастинки дозволяє перекрити видимий діапазон світла [2, 3]. Це, а також можливість переносу КТ з колоїдних розчинів у різні полімерні матриці, відкриває перспективи їх численних прикладних застосувань. Введення КТ у полімерні матриці не лише покращує пасивацію поверхневих дефектів і тим самим підвищує інтенсивність екситонного випромінювання в КТ, але й дозволяє створити гібридні матеріали з новими властивостями. Очікується, що комбінація полімерів і квантових точок в технології світловипромінюючих діодів і сонячних елементів дозволить створити прилади з хорошими оптичними та електричними властивостями [4]. Зокрема, вважається, що введення КТ у полімер може покращити його транспортні властивості [5–7], що сприятиме підвищенню ефективності сонячних елементів та світлодіодів на основі полімерів [8, 9].

З другого боку, можливість одночасного введення в прозорий полімер КТ різних розмірів дозволяє створити структури, які можуть випромінювати світло в широкому спектральному діапазоні завдяки залежності величини енергії кванту випромінювання КТ від їх розміру. Такі композити можуть бути основою для створення випромінювачів білого світла. Зокрема, для цього можна використати комбінацію композитів КТ-полімер, що випромінюють зелене і червоне світло, з блакитним світлодіодом у ролі джерела збудження [10]. Структури, які містять КТ певного розміру в прозорому полімері, можуть також використовуватись як гнучкі забарвлені оптичні фільтри [10].

### 1. Вступ

Одним з важливих напрямків сучасної нанофізики і наноелектроніки є дослідження і використання напівпровідникових квантових точок (КТ), одержаних хімічними методами. При відносній простоті і низькій собівартості методи колоїдної хімії дозволяють вирощувати високоякісні КТ діаметром 1–6 нм та розкидом за розмірами порядку 5% [1]. Такі КТ на основі

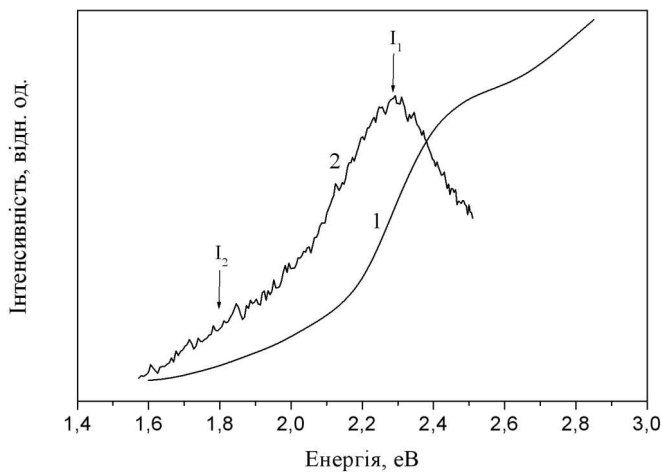


Рис. 1. Нормовані спектри поглинання (1) та ФЛ (2) КТ CdSe в матриці ПВС,  $T=300$  К

Однією з важливих характеристик композитних матеріалів є залежність їх властивостей від температури і, зокрема, їх температурна стабільність. В той же час, саме ця характеристика досліджена недостатньо. Дійсно, дослідження температурної залежності люмінесцентних характеристик КТ в твердих матрицях є нечисленними і проводилися, в основному, в діапазоні температур, нижчих від кімнатної (див. наприклад, [11, 12]). При цьому спостерігалось зменшення інтенсивності фотолюмінесценції з ростом температури, що пояснювалось її температурним гасінням внаслідок присутності поверхневих центрів безвипромінювальної рекомбінації. Вище кімнатної температури досліджувалися, в основному, характеристики колоїдних КТ у розчинах [13–15].

Нижче наводяться результати дослідження впливу відпалів в інтервалі температур 350–480 К на люмінесцентні характеристики структур, що містять КТ CdSe в полімерних плівках – желатині та полівініловому спирті (ПВС). Ці полімери є оптично прозорими, а також хімічно, фотохімічно та механічно стійкими. В досліджених системах вони виконують одночасно роль стабілізаторів вихідних колоїдних розчинів селеніду кадмію та матеріалів плівок – полімерних матриць, які містять КТ CdSe. Вказані якості, а також низька собівартість та “дружність” по відношенню до оточуючого середовища та біологічних об’єктів стимулюють дослідження цих полімерів як основ новітніх наноструктурованих матеріалів.

## 2. Досліджувані зразки та методика експерименту

Досліджувані структури являли собою плівки, що містили КТ CdSe в желатині або в ПВС, нанесені на скло.

В роботі використовували реактиви Aldrich без додаткової очистки. Для одержання КТ CdSe водний розчин, що містив 3 ваг.% желатину, 0,05 М CdSO<sub>4</sub>, 0,05 М Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> і 0,15 М Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, охолоджували до утворення гелю, який потім витримувався при 279 К протягом 24 годин для утворення наночастинок. Після цього одержаний гель подрібнювали і промивали у великому (0,5 л–1 л) об’ємі дистильованої води для видалення солей, що не прореагували або утворилися під час синтезу. Діаліз проводили протягом 48 годин при 279 К, періодично змінюючи воду. Концентрацію CdSe, що утворився, визначали спектрометрично за методикою, описаною в роботі [16]. Вона становила  $1,33 \cdot 10^{-2}$  М. Детальний опис процедур приготування вихідного розчину селеносульфату натрію та синтезу колоїдних частинок CdS в розчинах желатину викладено в роботах [16, 17].

Для виготовлення полімерних плівок на склі очищений гелю шляхом нагрівання до 310 К перетворювали у розчин, який змішували з 20 ваг.% розчином ПВС або 10 ваг.% розчином желатину. Одержану суміш наносили тонким шаром на попередньо очищену в суміші концентрованих сірчаної кислоти та перекису водню скляну підкладку (4 мл на фрагмент предметного скла для мікроскопії розміром  $2 \times 8$  см<sup>2</sup>) і висушували у затемненій сушильній шафі при 293 К і природній вентиляції. Товщина полімерних плівок на склі, яку вимірювали мікрометром з точністю  $\pm 0,01$  мм, становила 0,18–0,20 мм. Відпал зразків проводився протягом 10–205 хвилин в інтервалі температур 350–480 К в температурно стабілізованій печі на повітрі. Перед відпалом плівки відокремлювали від скла.

ФЛ збуджували світлом галогенової лампи через монохроматор МДР-23 і реєстрували за допомогою монохроматора ИКС-12, сполученого з фотопомножувачем (ФЭУ-79) і підсилювачем з синхродетектором. Спектри ФЛ і спектри збудження ФЛ вимірювали при 300 К і 77 К. При вимірюванні спектрів ФЛ довжина хвилі світла збудження становила 460 нм.

## 3. Результати експерименту

На рис. 1 наведено спектри поглинання (крива 1) та ФЛ (крива 2) зразка з квантовими точками CdSe в

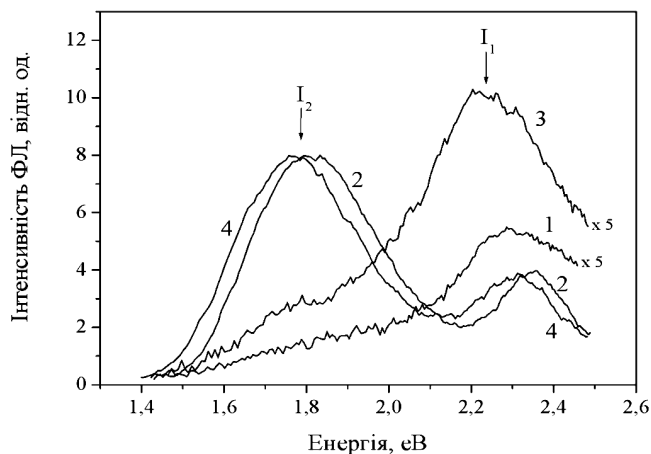


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції КТ CdSe в ПВС-матриці при  $T=300$  К (1, 3) та  $T=77$  К (2, 4) до (1, 2) та після (3, 4) відпаду при  $T=350$  К протягом 10 хв

ПВС, виміряні при кімнатній температурі до відпаду. Як видно з рисунка, в спектрі поглинання присутній максимум поблизу 2,49 eV, істотно зміщений в область високих енергій порівняно з краєм поглинання об'ємного CdSe, ширина забороненої зони якого при 300 К становить 1,74 eV [18]. Це вказує на присутність в плівці квантоворозмірних частинок – КТ. Середній розмір КТ, оцінений на основі літературних даних [19] за положенням максимуму поглинання, становить приблизно 2,6 нм. Присутність наночастинок було підтверджено в роботі [20] спектрами раманівського розсіювання, які містять піки, пов'язані з продольним оптичним фононом (LO) при  $206,6$   $\text{cm}^{-1}$  та його обертоном (2 LO) при  $411$   $\text{cm}^{-1}$ . Зсув піка, пов'язаного з оптичним фононом, в низькочастотний бік відносно положення піка об'ємного CdSe при  $210$   $\text{cm}^{-1}$  [21], свідчить про присутність нанокристалів розміром меншим за 10 нм і є наслідком ефекту просторового обмеження фононів в таких КТ.

Спектр ФЛ при 300 К містить смугу випромінювання  $I_1$  поблизу границі поглинання КТ і слабку широку смугу  $I_2$  в інтервалі 1,6–2,0 eV, істотно зміщену у низькоенергетичний бік від  $I_1$  і границі поглинання КТ (рис. 1, крива 2). Смугу  $I_2$ , зазвичай, пов'язують з рекомбінацією носіїв через глибокі рівні поверхневих дефектів [22]. Зазначимо, що матеріал матриці (желатин чи ПВС) не впливає істотним чином на спектри поглинання і ФЛ. В той же час положення смуги  $I_1$  змінюється в межах 2,28–2,31 eV для різних зразків незалежно від типу матриці.

Величина  $\Delta S$  стоксового зсуву смуги  $I_1$  від максимуму поглинання виявилася досить значною і ста-

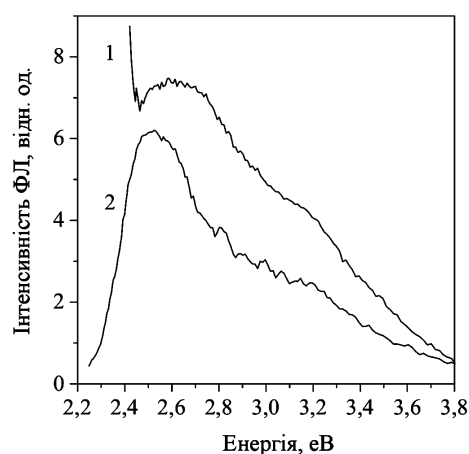


Рис. 3. Спектри збудження смуг  $I_1$  (1) та  $I_2$  (2) для зразка з КТ CdSe в ПВС-матриці.  $T=77$  К

новила приблизно 200 meV для усіх досліджуваних зразків. Типові для таких об'єктів величини  $\Delta S$  становлять, як правило, порядку 100 meV, але іноді спостерігається також й дуже великий зсув (до 300 meV) [23, 24]. Стоксів зсув в КТ CdSe у більшості випадків пояснюється на основі моделі “темних екситонів” [25, 26]. Проте, модель, яка передбачає рекомбінацію за участі поверхневих пасток, також інтенсивно використовується, особливо для пояснення великих величин  $\Delta S$  [27, 28]. Імовірно, що цю модель можна застосувати також і до зразків, досліджених в даній роботі.

При зниженні температури до 77 К положення смуги  $I_1$  зміщується у високоенергетичний бік відповідно до зміни ширини забороненої зони CdSe, а інтегральна інтенсивність ФЛ зростає (рис. 2, криві 1, 2). При цьому переважно збільшується інтенсивність смуги  $I_2$ , максимум якої знаходився в інтервалі 1,8–1,82 eV для різних зразків (рис. 2, крива 2).

На рис. 3 наведено спектри збудження (СЗ) смуг  $I_1$  та  $I_2$  (криві 1 та 2 відповідно). Ці спектри вимірювались при  $T=77$  К в максимумі відповідних смуг ФЛ і відповідають тому ж зразку, спектри ФЛ якого наведені на рис. 1. Як видно з рисунка, ці спектри подібні і містять один максимум. Положення цього максимуму в СЗ зміщується у низькоенергетичну область спектра при зменшенні енергії реєстрації в межах смуги  $I_1$ . Проте положення максимуму в СЗ залишається незмінним при зменшенні енергії реєстрації в межах смуги  $I_2$ . Зазначимо, що при підвищенні температури від 77 до 300 К положення максимуму в СЗ зміщується у низькоенергетичну область спектра відповідно до зміни ширини забороненої зони CdSe і наближається при  $T=300$  К до положення максимуму

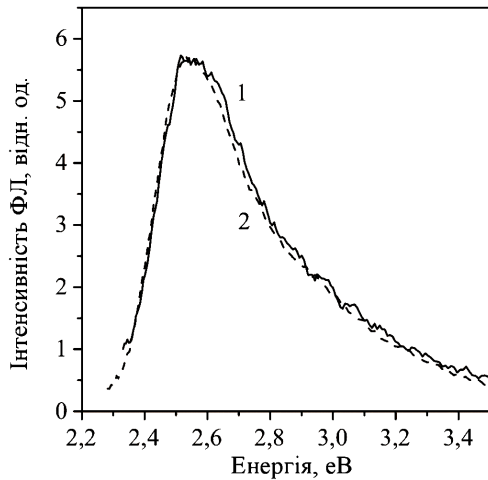


Рис. 4. Спектри збудження смуги  $I_2$  до (1) та після відпалу при  $T=350$  К протягом 10 хв (2) для зразка в ПВС-матриці,  $T=77$  К

в спектрах поглинання, зумовленого КТ. Ці факти вказують на те, що обидві смуги  $I_1$  і  $I_2$  збуджуються світлом з області поглинання КТ. Це означає, що ці смуги зумовлені випромінювальною рекомбінацією через дефекти, розташовані в об'ємі або на поверхні КТ CdSe.

Після відпалу зразків обох типів в діапазоні температур 350–480 К інтенсивність смуг  $I_1$  та  $I_2$ , виміряна при 300 К, зростає (рис. 2, крива 3). У той же час при 77 К таке збільшення практично відсутнє (рис. 2, крива 4). Відпал при вказаних температурах приводить також до низькоенергетичного зсуву максимумів смуг  $I_1$  та  $I_2$ , який спостерігається як при 300 К, так і при 77 К (рис. 2, криві 1–4) і є однаковим для обох смуг.

Зазначимо, що відпал плівок не приводить до зсуву максимумів у СЗ смуг фотолюмінесценції. Найбільш чітко це можна спостерігати для спектрів збудження смуги  $I_2$ , оскільки для неї СЗ не перекривається з спектром ФЛ. СЗ цієї смуги, виміряні при 77 К до та після відпалу при температурі 350 К, наведено на рис. 4.

Залежності інтенсивності та спектрального положення смуги  $I_1$  від температури та часу відпалу наведено на рис. 5, а, б відповідно. Експериментальні дані, показані на рис. 5, а, були одержані при відпалі різних зразків, вирізаних з однієї плівки, протягом 10 хвилин при кожній температурі. Залежності, зображені на рис. 5, б, були одержані при відпалі одного зразка тієї ж плівки при 350 К. Як видно з рисунка, при зростанні температури відпалу від 350 до 480 К інтенсив-

ність смуги люмінесценції зростає, а спектральне положення її максимуму зсувається в низькоенергетичний бік (рис. 5, а). В той же час, залежність інтенсивності ФЛ від часу відпалу є немонотонною (рис. 5, б). При зростанні часу відпалу від 10 до 205 хвилин інтенсивність ФЛ спочатку зростає, а потім зменшується. При цьому положення максимуму смуги весь час зміщується в низькоенергетичний бік спектра.

Важливою характеристикою виявлених ефектів є їх оборотність. Виявилось, що під час витримування відпалених зразків при кімнатній температурі протягом тижня інтенсивність і положення максимумів смуг ФЛ набувають вихідних значень, причому зсув максимуму релаксує швидше за інтенсивність ФЛ. Повторний відпал знову приводить до описаної зміни спектрів ФЛ.

#### 4. Обговорення результатів

Як видно з наведених даних, відпал полімерних плівок з КТ CdSe в діапазоні температур 350–480 К протягом 10 хвилин приводить до появи двох ефектів: зростання інтенсивності ФЛ і зсуву максимумів смуг  $I_1$  і  $I_2$  в низькоенергетичний бік спектра.

Зростання інтенсивності смуг ФЛ спостерігається при реєстрації спектрів ФЛ при 300 К і практично відсутнє при 77 К. Як видно з рис. 2, при підвищенні температури від 77 К до кімнатної спостерігається гасіння ФЛ. Отже, збільшення інтенсивності ФЛ при відпалі спостерігається в області її температурного гасіння і відсутнє за низьких температур, коли ефектом гасіння можна, очевидно, знехтувати. Це означає, що найбільш імовірною причиною росту інтенсивності ФЛ після відпалу є зменшення ефекту температурного гасіння. Цей ефект, як відомо, пояснюють термічно активованим звільненням фотогенерованих носіїв з рівнів КТ CdSe через потенціальний бар'єр та їх подальшою безвипромінювальною рекомбінацією. Отже, однією з причин зменшення ефекту термічного гасіння може бути зростання висоти потенціального бар'єра. Аналогічний ефект спостерігався при опроміненні КТ CdSe/ZnS ультрафіолетовим світлом [29] і був пояснений зростанням бар'єра для виходу носіїв з КТ внаслідок перезарядки поверхневих дефектів. Іншою причиною може бути зменшення густини центрів безвипромінювальної рекомбінації.

Зазначимо, що оскільки відновлення інтенсивності ФЛ і положення максимумів смуг при витримуванні зразків на повітрі відбуваються з різною швидкістю,

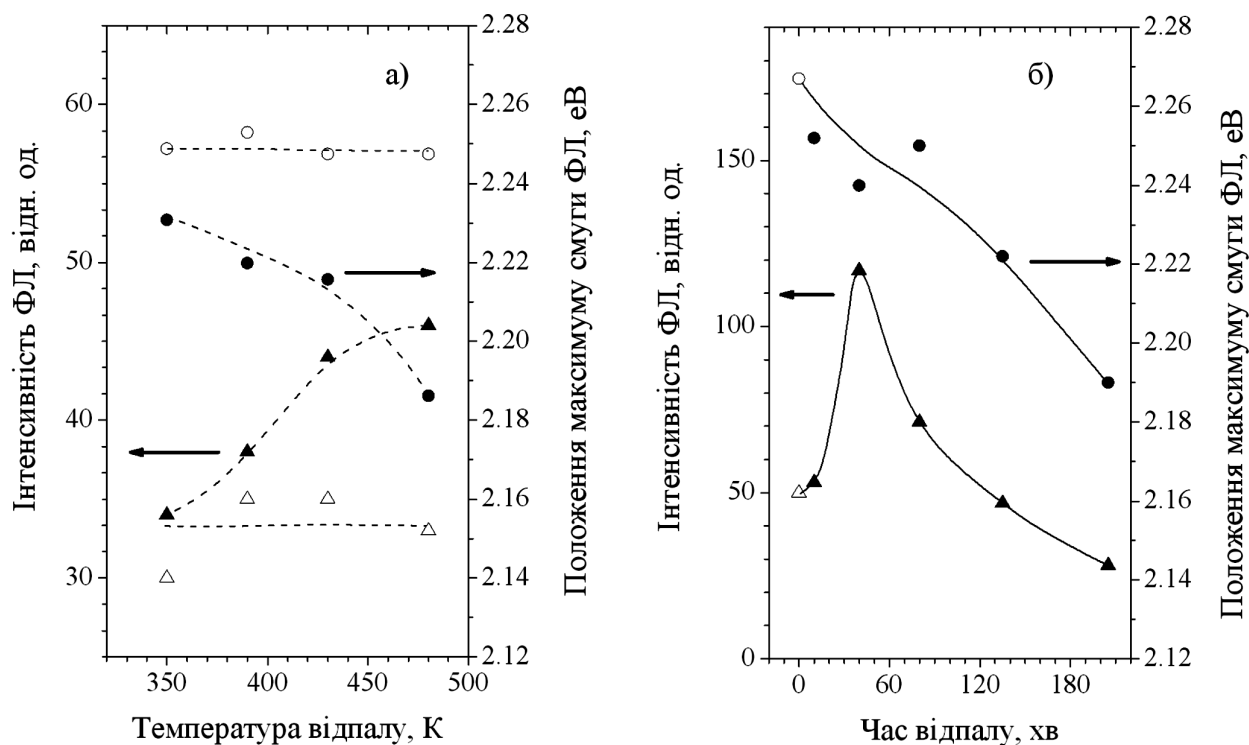


Рис. 5. Інтенсивність (трикутники) і спектральне положення (кола) смуги  $I_1$  від температури відпалу (а) і часу відпалу (б). Час відпалу становить 10 хвилин (а), а температура відпалу становить 350 К (б). Інтенсивність та спектральне положення смуги  $I_1$  до відпалу показані відкритими трикутниками та відкритими колами відповідно.  $T=300$  К, зразок в ПВС матриці

можна вважати, що обидва вказані ефекти зумовлені різними процесами.

Розглянемо тепер можливі причини спектрально-го зсуву максимумів смуг ФЛ. Як видно з рис. 2, 4 і 5, зсув максимумів смуг  $I_1$  та  $I_2$  не супроводжується зсувом максимуму в їх СЗ. Незмінність положення максимуму в СЗ свідчить про те, що зсув смуги  $I_1$  не пов'язаний зі зміною енергетичних рівнів КТ. Це означає, що після відпалу зростає стоксів зсув. Отже, можна зробити висновок, що причиною зсуву максимуму смуги  $I_1$  в низькоенергетичну область спектра є виникнення додаткового каналу рекомбінації, зумовленого появою дефектів з малою глибиною енергетичних рівнів. Одночасний і однаковий за величиною зсув максимуму смуг  $I_2$  та  $I_1$  можна пояснити тим, що ці ж самі рівні беруть участь в процесах рекомбінації, які зумовлюють виникнення обох смуг ФЛ.

Як зазначалося, розглянуті ефекти проявлялися у випадку обох типів досліджених матриць. Імовірно, це пов'язано з тим, що до складу матриці з ПВС також входить невелика кількість желатину, який був використаний як стабілізатор при синтезі вихідних колоїдних КТ CdSe. Отже, можна вважати, що ефе-

кти, які спостерігаються в роботі, в усіх випадках зумовлені присутністю желатину на поверхні КТ.

Дефекти, які утворюються при відпалі, можуть бути пов'язаними з атомами Cd. Дійсно, відомо, що поверхня CdSe КТ складається з атомів, які не є повністю координованими. Ці поверхневі атоми діють як дефектні стани, якщо вони не є пасивованими органічними лігандами або більш широкозонними напівпровідниковими матеріалами. Як відомо, органічні ліганди, як правило, не здатні пасивувати одночасно катіонні і аніонні дефекти. Зокрема, желатин може пасивувати поверхневі атоми Cd аміно- та карбокси-групами, а також пептидними фрагментами  $-NH-CO-$  полімерних ланцюжків. Термічний відпал може приводити до дисоціації цих відносно нестійких координаційних зв'язків і, відповідно, до збільшення внеску поверхневих атомів Cd в рекомбінаційні процеси. Отже, дефектами, які утворюються при відпалі і зумовлюють появу додаткового каналу випромінювальної рекомбінації, можуть бути атоми Cd. Відновлення положення максимумів ФЛ зразків після їх витримання при кімнатній температурі протягом тижня може бути пов'язане з відновленням зв'язків Cd

з функціональними групами полімеру, що приводить до поновлення пасивації цих дефектів.

Як зазначалося вище, дещо інший ефект має місце в результаті довготривалого (більше 1 години) відпалу. Ефект полягає в оборотному зменшенні інтенсивності люмінесценції і спостерігається навіть за найнижчої температури відпалу 350 К. Цей ефект не було виявлено під час дослідження залежності інтенсивності люмінесценції від температури відпалу, що напевно пов'язано з тим, що в цих експериментах використовувався короткий час відпалу. Ефект зменшення інтенсивності ФЛ спостерігається також у випадку обох типів матриці і очевидно зумовлений присутністю желатину. Можливо, що він є наслідком зменшення пасивації центрів безвипромінювальної рекомбінації. Але природа цих центрів і пасиватора поки що не з'ясована.

## 5. Висновки

Досліджено вплив відпалу на люмінесценцію квантових точок CdSe, які знаходяться в полімерних матрицях двох типів: желатині та полівініловому спирті з домішкою желатину. Спектри люмінесценції обох типів плівок подібні і складаються з двох смуг. Одна з них розташована поблизу краю смуги поглинання КТ і пов'язана, імовірно, з рекомбінацією носіїв через неглибокі дефектні стани, а друга – з рекомбінацією через глибокі рівні поверхневих дефектів.

Виявлено, що відпал зразків обох типів при температурах 350–480 К протягом 10 хвилин на повітрі приводить до двох ефектів: зростання інтенсивності ФЛ та зсуву максимумів обох смуг у низькоенергетичний бік спектра. При довготривалому (більше години) відпалі спостерігається зменшення інтенсивності люмінесценції. Всі ці ефекти релаксують з часом під час витримання зразків на повітрі при кімнатній температурі і відновлюються після повторного відпалу.

На основі зіставлення спектрів ФЛ та спектрів її збудження зроблено висновок, що причиною зсуву максимумів смуг ФЛ є збільшення густини поверхневих дефектів, які дають внесок у випромінювальну рекомбінацію. Висловлено припущення, що ці рівні пов'язані з поверхневими атомами кадмію і утворюються внаслідок розриву зв'язків цих атомів з функціональними групами желатину. Причиною зростання інтенсивності ФЛ може бути збільшення висоти потенціального бар'єра для виходу носіїв з КТ та їх переходу на центри безвипромінювальної рекомбінації або зменшення концентрації цих центрів. Падіння

інтенсивності ФЛ, яке спостерігається при довготривалому відпалі, може бути зумовлено погіршенням пасивації центрів безвипромінювальної рекомбінації, але природа цих центрів та механізм пасивації поки що невідомі.

1. В.П. Брикса, С.М. Каличук, В.В. Стрельчук, С.Г. Крилюк, Д.В. Корбутяк, М.Я. Валах, П.І. Фейчук, Л.П. Шербак, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології **4**, 1 (2006).
2. B.A. Cushing, V.L. Kolesnichenko, and C.J. O'Connor, Chem. Rev. **104**, 3893 (2004).
3. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M.A. El-Sayed, Chem. Rev. **105**, 1025 (2005).
4. A.L. Rogach, N. Gaponik, J.M. Lupton, C. Bertoni, D.E. Gallardo, S. Dunn, N.Li Pira, M. Paderi, P. Repetto, S.G. Romanov, C. O'Dwyer, C.M. Sotomayor Torres, and A. Eychmüller, Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 6538 (2008).
5. W.U. Huynh, J.J. Dittmer, and A.P. Alivisatos, Science **295**, 2425 (2002).
6. N. Greenham, X.G. Peng, and A.P. Alivisatos, Phys. Rev. B **54**, 17628 (1996).
7. D.S. Ginger, and N.C. Greenham, Phys. Rev. B. **59**, 10622 (1999).
8. S.-H. Choi, H. Song, K. Park, J.-H. Yum, S.-S. Kim, S. Lee, and J.-E. Sung, J. of Photochemistry and Photobiology A **179**, 135 (2006).
9. C.V. Lee, C.H. Chou, J.H. Huang, C.S. Hsu, and T.P. Nguyen, Material Sci. Eng. B **147**, 307 (2008).
10. H. Song and S. Lee, Nanotechnology. **18**, 055402 (2007).
11. W. Walker, C. Sundar, M. Rudzinski, W. Wun, G. Bawendi, and G. Nocera, Appl. Phys. Lett. **83**, 3555 (2003).
12. U. Banin, M. Bruchez, A.P. Alivisatos, T. Ha, S. Weiss, and D.S. Chemla, Journal of Chemical Physics **110**, 1195 (1999).
13. T.-C. Liu, Z.-L. Huang, H.-Q. Wang, J.-H. Wang, X.-Q. Li, M.-D. Zhao, and Q.-M. Luo, Analytica Chimica Acta **559**, 120 (2006).
14. V. Biju, Y. Makita, A. Sonoda, H. Yokoyama, Y. Baba, and M. Ishikawa, J. Phys. Chem. B **109**, 13899 (2005).
15. X. Zhou, X. Wang, F. Liu, Z. Chen, and A. Kasuya, Current Nanoscience **4**, 88 (2008).
16. Е. Раевская, А.Л. Строюк, С.Я. Кучмий, Ю.М. Ажнюк, В.М. Джаган, М.Я. Валах, Теорет. експерим. химия **42**, 150 (2006).
17. А.Е. Раевская, А.Л. Строюк, and С.Я. Кучмий, J. Colloid Interface Sci. **302**, 133 (2006).
18. *Фізико-хімічні властивості напівпровідникових речовин, справочник* (Наука, Москва, 1979).
19. A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Gao, A. Eychmüller, and H.J. Weller, Phys. Chem. B **103**, 3065 (1999).

20. V.M. Dzhagan, M.Ya. Valakh, A.E. Raevskaya, A.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmiy, and D.K.T. Zahn, *Nanotechnology* **18**, 285701 (2007).
21. V.G. Plotnichenko, Yu.A. Mityagin, and L.K. Vodop'yanov, *Sov. Phys.-Solid State* **19**, 1584 (1977).
22. A.R. Kortan, R. Hull, R.L. Opila, M.G. Bawendi, M.L. Steigerwald, P.J. Carroll, and L. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 1327 (1990).
23. Z. Yu, J. Li, D.B. O'Connor, L.-W. Wang, and P.F. Barbara, *J. Phys. Chem. B* **107**, 5670 (2003).
24. S.-M. Liu, H.-Q. Guo, Z.-H. Zhang, R. Li, W. Chen, and Z.-G. Wang, *Physica E* **8**, 174 (2000).
25. A.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris, and M.G. Bawendi, *Physical Review B* **54**, 4843 (1996).
26. D.J. Norris, A.L. Efros, M. Rosen, and M.G. Bawendi, *Physical Review B: Condensed Matter*, **53**, 16347 (1996).
27. N. Chesthoy, T.D. Harris, R. Hull, and L.E. Brus, *J. Phys. Chem.* **90**, 3393 (1986).
28. M. Nirmal, C.B. Murray, and M.G. Bawendi, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **50**, 2293 (1994).
29. N.E. Korsunskaya, M. Dubiec, L. Zhukov, S. Ostapenko, and T. Zhukov, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 876 (2005).
30. Т.Х. Джеймс, *Теория фотографического процесса* (Химия, Ленинград, 1974).

Одержано 27.01.10

#### ВЛИЯНИЕ ОТЖИГОВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe В ПОЛИМЕРЕ

*Е.Ю. Печерская, Л.П. Гермаши, Н.О. Корсунская, Т.Р. Стара, В.А. Бондаренко, Л.В. Борковская, А.Л. Стройук, О.Е. Раевская*

#### Резюме

Исследовано влияние низкотемпературных отжигов в области температур 350–440 К на воздухе на люминесцентные характеристики квантовых точек CdSe, помещённых в матрицу из желатина или поливинилового спирта. Показано, что спектры фотолюминесценции (ФЛ) обоих типов плёнок подобны и состоят из двух полос, связанных с рекомбинацией носителей через уровни поверхностных дефектов. Установлено, что отжиг в течение 10 минут в интервале 350–450 К приводит к росту интенсивности люминесценции и сдвигу максимумов полос ФЛ в низкоэнергетическую сторону спектра. При длительном (более 1 часа) отжиге наблюдалось уменьшение интенсивности ФЛ. Обнаружено, что все эффекты релаксируют при выдерживании образцов при комнатной температуре на воздухе и возобновляются при повторном отжиге. Предположено, что причиной низкоэнергетического сдвига максимумов полос ФЛ

является увеличение плотности поверхностных дефектов, которые действуют как центры излучательной рекомбинации и образуются в результате разрыва связей поверхностных атомов кадмия с функциональными группами молекул желатина. В то же время причиной обратимого возрастания интенсивности ФЛ может быть увеличение высоты потенциального барьера для освобождения носителей с уровней квантовых точек и перехода их на центры безызлучательной рекомбинации. Другой причиной возрастания интенсивности ФЛ может быть уменьшение концентрации центров безызлучательной рекомбинации. Причина уменьшения интенсивности ФЛ при длительном отжиге пока ещё не выяснена.

#### EFFECT OF ANNEALING ON THE LUMINESCENT CHARACTERISTICS OF CdSe QUANTUM DOTS IN POLYMER

*K.Yu. Pechers'ka<sup>1</sup>, L.P. Germash<sup>1</sup>, N.O. Korsunskaya<sup>2</sup>, T.R. Stara<sup>2</sup>, V.O. Bondarenko<sup>2</sup>, L.V. Borkovska<sup>2</sup>, O.L. Stroyuk<sup>3</sup>, O.Ye. Raevska<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>National Technical University of Ukraine "KPI" (37, Prosp. Peremogy, Kyiv 03056, Ukraine),

<sup>2</sup>V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine

(41, Prosp. Nauky, Kyiv 03680, Ukraine; e-mail: korsunskaya@ukr.net),

<sup>3</sup>Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (31, Prosp. Nauky, Kyiv 03680, Ukraine)

#### Summary

The influence of low-temperature annealing in the range of 350–480 K in air on the luminescent properties of CdSe quantum dots embedded in a gelatine or polyvinyl alcohol matrix is studied. The photoluminescence (PL) spectra of the films of both types are the same and consist of two bands originating from recombination of carriers through the surface defect states. It is found that thermal annealing at 350–480 K during 10 min results in both the enhancement of the PL intensity and the shift of the PL bands to low-energy spectral region. At a long annealing time (more than 1 hour) the decrease of PL intensity is observed. All the effects relax during the storage (ageing) of samples at room temperature in air and appear after repeated annealing. The shift of the PL bands to low-energy region is explained by an increase of the density of surface defects, which act as the centres of radiative recombination and tentatively arise due to the break of the bonds of cadmium surface atoms with functional groups of gelatine molecules. The enhancement of the PL intensity is supposed to be due to the increase of the height of potential barrier for carrier transition from quantum dots to the centres of nonradiative recombination. Another possible reason of PL enhancement can be the decrease of nonradiative defect density. The mechanism of the reduction of PL intensity at long annealing time is not clear now.