

© Доскалюк Н.М., Халавка Ю.Б., Фочук П.М., 2015

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

## ВПЛИВ ОПРОМІНЕННЯ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАНТОВИХ ТОЧОК CdTe/CdS, УПРОВАДЖЕНИХ У ПОЛІМЕРНУ МАТРИЦЮ

*За допомогою методу оптичної спектроскопії досліджено вплив ультрафіолетового опромінення на оптичні властивості квантових точок CdTe/CdS, упроваджених у полімерну матрицю. Виявлено, що на початкових етапах опромінення має місце зростання інтенсивності фотолюмінесценції, пов'язане із адсорбцією молекул води на поверхні нанокристалів та компенсацією поверхневих безвипромінювальних пасток. Тривале опромінення призводить до фотоокиснення нанокристалів, що супроводжується зменшенням оптичної густини плівок, батохромним зсувом максимуму фотолюмінесценції та зменшенням її інтенсивності. Виявлено, що збільшення товщини сульфідної оболонки, а також зменшення співвідношення атомів Cd до атомів Te в наночастинках і наближення його до стехіометричного призводить до суттєвого збільшення фотостабільності нанокристалів CdTe/CdS, впроваджених у полімерну матрицю. Процеси енергетичного трансферу у гетерогенних плівках також впливають на їх фотостабільність – збільшення ефективності такої взаємодії призводить до збільшення швидкості фотоокиснення нанокристалів.*

**Ключові слова:** квантові точки, фотолюмінесценція, фотоокиснення, пасивація, енергетичний трансфер.

Композитні матеріали на основі напівпровідникових нанокристалів (квантових точок, КТ) перспективні для створення температурних сенсорів, діодів, світловипромінюючих пристроїв та фотоелементів [1]. Особливу увагу вони привертають з погляду виготовлення люмінесцентних концентраторів сонячного світла, що “збиратимуть” світлову енергію з великих площ і спрямовуватимуть її до фотоелектричних перетворювачів [2]. Оскільки робота таких пристроїв безпосередньо пов'язана із процесами поглинання та перевипромінювання світла, важливим завданням є дослідження впливу опромінення на оптичні властивості КТ у полімерній матриці та їх фотостабільності в умовах інтенсивного освітлення.

Опромінення колоїдних розчинів нанокристалів CdTe, стабілізованих 2-меркаптоетановою (тіогліколевою кислотою, ТГК), ультрафіолетовим світлом призводить до значного збільшення квантового виходу їх фотолюмінесценції (ФЛ) [3]. Це пояснюють фотостимульованою деструкцією молекул ТГК із вивільненням сульфід-аніонів, які впроваджуються у кристалічну ґратку нанокристалів, компенсуючи обірвані поверхневі зв'язки та зменшуючи кількість безвипромінювальних пасток. Більш низькоенергетичне випромінювання, яке не поглинається молекулами ТГК, проте поглинається нанокристалом CdTe/CdS (405 нм), також призводить до зростання інтенсивності ФЛ

колоїдних розчинів [4], оскільки фотодеструкція молекул ТГК ініціюється збудженими носіями заряду квантових точок (наприклад, акцепторами електронів (окисниками), можуть виступати дірки, що генеруються у результаті збудження КТ). Протягом усього часу опромінення (5 год) аліквоти колоїдного розчину має місце неперервне зростання інтенсивності ФЛ. У полімерній матриці відсутні йони, що беруть участь у фотохімічній модифікації КТ, тому процеси, які протікатимуть у результаті впливу ультрафіолетового опромінення на нанокристали CdTe/CdS відрізняються від таких у колоїдному розчині. Наразі повідомлень про дослідження впливу опромінення на властивості КТ CdTe/CdS у полімерній матриці немає.

### Методика експерименту

**Синтез квантових точок CdTe/CdS.** Колоїдні розчини нанокристалів CdTe/CdS синтезували за методикою, запропонованою науковою групою Веллера [5]. Метод оснований на взаємодії кадмій тіогліколату та гідроген телуриду у лужному середовищі із подальшою термообробкою утворених кластерів CdTe. Для синтезу вихідних прекурсорів використали три кадмій сульфат октагідрат ( $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) та 98 % 2-меркаптоетанову кислоту виробництва SigmaAldrich. Після додавання ТГК до розчину  $\text{Cd}^{2+}$  утворений осад відтитрували 1 М розчином

натрій гідроксиду до рН 12. Як джерело аніонів  $\text{Te}^{2-}$  використали електролітично генерований гідроген телурид, який пропускали через розчин прекурсорів, попередньо барботований аргонном протягом 10 хв. Після утворення забарвлених кластерів CdTe розчин кип'ятили протягом кількох годин у колбі зі зворотнім холодильником.

**Виготовлення композитних полімерних плівок.** Осадження полімерних плівок здійснювали на скляну підкладку методом шарового нанесення (layer by layer), вперше запропонованого Геро Дешером [6]. Це проста і недорога техніка, заснована на послідовній адсорбції протилежно заряджених речовин – у нашому випадку полікатиона полі(диметилдіаліламоній) хлориду (ПДДА) та нанокристалів CdTe/CdS із негативним зарядом поверхні (внаслідок дисоціації карбоксильних груп ТГК). Процес осадження плівок повністю автоматизований та здійснювався відповідно до схеми: “вимочування субстрату у 0,125 % розчині полікатиона – відмивання надлишку ПДДА у дистильованій воді – осадження шару КТ – відмивання надлишку КТ”. Повторюючи цикл 20 разів, отримували композитну сендвіч-структуру із 20 бішарами “CdTe/CdS-ПДДА”. Концентрація колоїдних розчинів нанокристалів CdTe/CdS, які використовували для нанесення, дорівнювала  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Режим нанесення підбирали так, щоб забезпечити формування плівок із оптичною густиною приблизно 0,1 – 0,2.

**Опромінення плівок та оптичні вимірювання.** Вимірювання оптичних властивостей зразків проводили за допомогою спектрофотометра OceanOptics USB2000 та програмного забезпечення SpectaSuite. Фотолюмінесценцію збуджували випромінюванням 2 ртутних ламп низького тиску загальною потужністю 8 Вт; це ж джерело світла використали для опромінення плівок. Сигнал фотолюмінесценції зчитували за допомогою оптичного хвилевода із торцевої сторони плівки.

**Математична обробка результатів.** Криві зміни інтегральної інтенсивності ФЛ у процесі опромінення описували функцією біекспоненційного затухання:

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2}$$

а середній час фотостимульованого затухання ФЛ розраховували за формулою:

$$t_{\text{сер}} = \frac{A_1 t_1^2 + A_2 t_2^2}{A_1 t_1 + A_2 t_2}$$

Криві зміни енергії максимуму ФЛ у процесі опромінення описували функцією експоненційного зростання:

$$y = A(1 - e^{-k(x-x_0)})$$

де  $k$  – швидкість зміни енергії максимуму ФЛ, eВ/хв.

Коефіцієнт кореляції  $R^2$  у всіх випадках складав не менше 0,98.

### Результати та їх обговорення

Протягом перших кількох хвилин опромінення полімерних плівок, що містять нанокристали CdTe/CdS, спостерігається зростання інтенсивності їх ФЛ. Подальше тривале опромінення протягом 5 годин супроводжується суттєвою деградацією спектрів ФЛ та зсувом її максимуму у короткохвильову область, а також зменшенням оптичної густини та гіпсохромним зміщенням максимуму і краю поглинання (рис. 1).

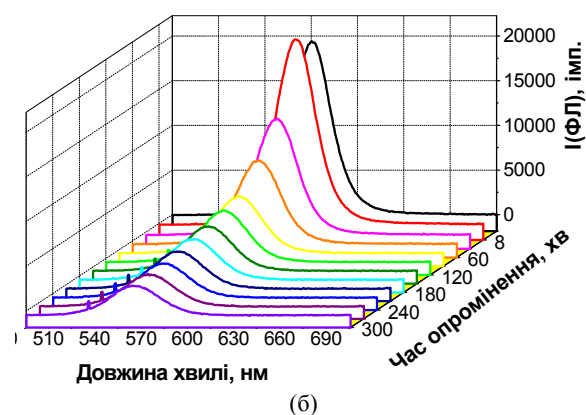
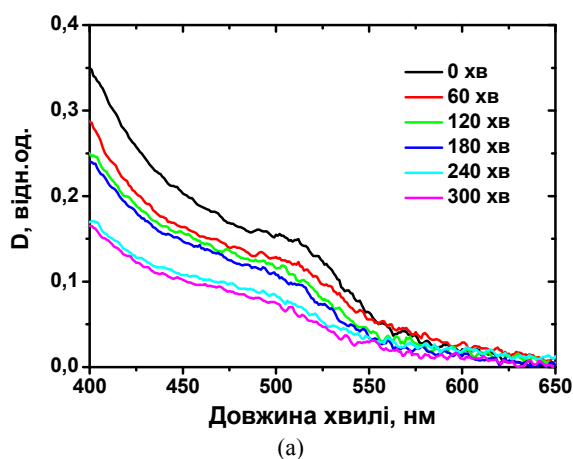
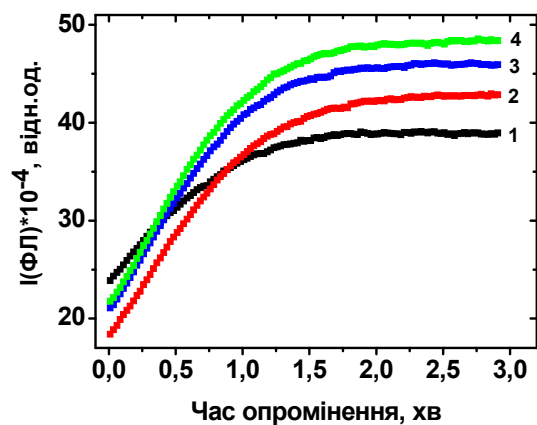
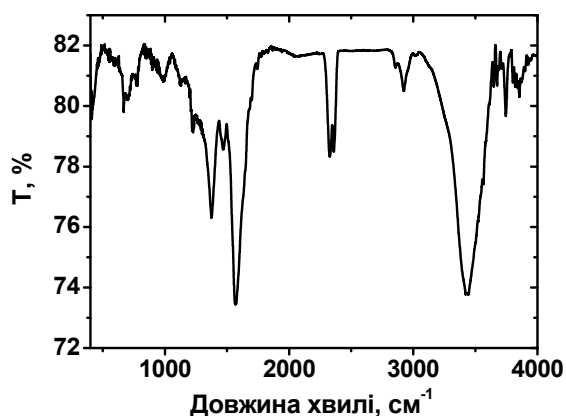


Рис. 1. Спектри поглинання (а) та фотолюмінесценції (б) нанокристалів CdTe/CdS у полімерній матриці за різного часу опромінення зразка

Збільшення інтенсивності та квантового виходу ФЛ на початковому етапі опромінення очевидно призводить до компенсації безвипромінювальних пасток – додаткових енергетичних рівнів у зонній структурі нанокристала, із яких рекомбінація електронів відбувається без випромінювання світлової енергії. Такий процес “активації” ФЛ є частково зворотнім – при вимкненні джерела освітлення та витримці зразка протягом 30 хв у темному контейнері інтенсивність ФЛ падає нижче початкового значення, а при повторному опроміненні знову зростає (рис. 2, а). Подібний ефект спостерігали під час опромінення нанокристалів CdSe, осаджених на скляну поверхню за допомогою методу відриву Шеффера [7]. Автори цієї роботи стверджують, що збудження носіїв заряду призводить як до фізичної адсорбції молекул



(а)

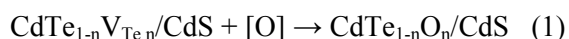


(б)

Рис. 2. (а) – залежність інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції нанокристалів CdTe/CdS у полімерній матриці від часу опромінення за 1-го, 2-го, 3-го та 4-го циклів активації ФЛ; (б) – ІЧ спектр полімерної плівки, що містить нанокристали CdTe/CdS

води, так і до хемосорбції Н і ОН груп на поверхні нанокристалів. Це спричиняє блокування безвипромінювальних поверхневих рівнів і підвищення квантового виходу ФЛ. Зворотність процесу пояснюють десорбцією молекул води після вимкнення джерела опромінення. Наявність адсорбованої води у полімерних плівках у нашому випадку підтверджується даними ІЧ спектроскопії. Так, за  $3440\text{ см}^{-1}$  спостерігається смуга несиметричних коливань групи ОН, характерна для молекул води.

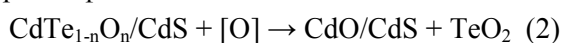
Отже, механізм фотоіндукованого підсилення інтенсивності ФЛ нанокристалів CdTe/CdS у полімерній матриці, який охоплює блокування поверхневих пасток за рахунок адсорбції молекул води на поверхні КТ, цілком імовірний у полімерних плівках, отриманих методом layer by layer. Зазначимо, що процес фотоактивації напівпровідникових нанокристалів пов'язують також із посиленням електромагнітної взаємодії між ними внаслідок зменшення величини зсуву Стокса під час фотоокиснення [8], а також фотоіндукованим перегрупуванням поверхневих лігандів внаслідок збудження поздовжньо-оптичних фонових [9]. Проте очевидно, що обидва процеси мають бути незворотними – активований стан нанокристалів повинен зберігатися після вимкнення джерела освітлення, тоді як у нашому випадку нетривале опромінення призводить до квазізворотніх змін їх люмінесцентних властивостей. Як видно із рис. 3 б, із кожним наступним циклом “активації” можна досягнути все вищого значення інтенсивності ФЛ, а після “релаксації” інтенсивність ФЛ падає нижче початкового значення, що вказує на збільшення кількості безвипромінювальних пасток. Окрім цього, навіть під час короткотривалого опромінення, протягом якого відбувається активація КТ, має місце незначний зсув максимуму ФЛ у короткохвильову область (рис. 1, б). Ми припускаємо, що причиною таких результатів є окиснення аніонних вакансій, що найбільш термодинамічно вигідно внаслідок їх високої реакційної здатності:



Отже, поряд із адсорбцією молекул води, вже на початкових етапах опромінення відбувається хемосорбція атомів кисню. До певного моменту часу цей процес не має домінуючого внеску у загальний квантовий

вихід ФЛ, проте очевидно, що він починає відігравати вирішальну роль при подальшому опроміненні, коли інтенсивність ФЛ зменшується.

Аналіз спектрів поглинання показав, що після 5 годин опромінення середній розмір досліджуваних нанокристалів зменшується на 10 - 15 %, разом зі зменшенням оптичної густини у 1,5 - 2 рази. Такі ефекти, як правило, пов'язують із окисненням нанокристалів [10-12], у результаті якого відбувається зменшення їх розмірів і часткове руйнування. Імовірно подальше насичення взаємодіючої поверхні нанокристалів киснем призводить до окиснення аніонів телуру і утворення окремої фази  $\text{TeO}_2$ :



Раніше було показано, що опромінення нанокристалів CdTe, впроваджених у живі клітини, призводить до виникнення на рентгенівських фотоелектронних спектрах додаткових піків, характерних для зв'язків Te-O у  $\text{CdTeO}_3$  [13]. Через незначну різницю енергій зв'язків Cd-Te та Cd-O встановити наявність кадмій оксиду як продукту фотоокиснення проблематично, проте результати [14] підтверджують формування CdO та  $\text{SeO}_2$  під час окиснення нанокристалів CdSe. Автори припускають, що саме утворення відокремленої фази  $\text{SeO}_2$  призводить до зменшення розмірів квантових точок CdSe у процесі їх фотоокиснення.

Окиснення поверхні напівпровідникових матеріалів під дією опромінення полегшується відповідно до так званої електрон-активаційної моделі фотоокиснення, вперше запропонованої для силіцію [15], пізніше – для наноструктур германію [16]. Відповідно до цієї моделі, випромінювання, енергія якого більша чи рівна енергії забороненої зони, призводить до переходу електронів із валентної зони у зону провідності. Збуджені електрони рухаються до поверхні кристалу та накопичуються там, провокуючи дисоціацію молекул кисню, у результаті чого утворюється більш активний атомарний кисень, здатен окиснювати напівпровідники навіть за кімнатної температури. Оскільки безвипромінювальні пастки на поверхні нанокристалів знижують енергію електронів, імовірність накопичення їх на інтерфейсі КТ/середовище зростає у порівнянні із масивним матеріалом.

Наявність пасивуючої оболонки може суттєво впливати на фотостабільність напівпровідникових нанокристалів. Нещодавно було показано, що збільшення товщини оболонки ZnS на поверхні ядра CdSe призводить до суттєвого зменшення швидкості фотоокиснення цих КТ [9]. Для дослідження впливу товщини оболонки CdS на швидкість фотоокиснення нанокристалів CdTe/CdS використали серію плівок на основі вказаних квантових точок із різним терміном попередньої термообробки вихідних колоїдних розчинів. Як відомо, термообробка колоїдних розчинів нанокристалів CdTe, стабілізованих ТГК, призводить до гідролізу молекул стабілізатора й утворення сульфід-аніонів, що сорбуються на поверхні КТ, формуючи пасивуючу оболонку CdS [17]. Збільшення товщини сульфідної оболонки у процесі термообробки підтверджується зростанням оптичної густини розчину в короткохвильовій області спектра та батохромним зсувом максимуму поглинання. На рис. 3 наведено залежності інтегральної інтенсивності ФЛ вказаних зразків та енергії максимуму їх ФЛ від часу опромінення.

Як видно із рис. 3 (а), швидкість фотостимульованого затухання ФЛ добре корелює із тривалістю пасивації нанокристалів CdTe – збільшення товщини оболонки CdS призводить до зростання фотостабільності гетероструктур CdTe/CdS. З однієї сторони така кореляція вказує, що у процесі фотоокиснення бере участь переважно ядро, що підтверджується розрахунками зміни вільної енергії Гіббса реакцій окиснення CdTe ( $\Delta G = -406,7$  кДж/моль) та CdS ( $G = -372,1$  кДж/моль) – окиснення CdTe більш термодинамічно вигідно. Проте відомо, що КТ CdTe/CdS займають проміжне положення між гетероструктурами ядро/оболонка типу I та II [17]. У цьому випадку близькі значення енергій зони провідності матеріалу ядра й оболонки призводять до делокалізації електронної густини по всьому кристалу, що робить можливим окиснення поверхневого шару CdS. Тривала пасивація спричиняє перехід до гетероструктури II типу, коли електронна густина локалізована в оболонці, що може значно підвищити імовірність її окиснення. Однак результати експерименту показують, що швидкість фотоокиснення нанокристалів із тривалою пасивацією досить незначна (криві 4 та 5), що вказує на термодинамічне обмеження даного процесу.

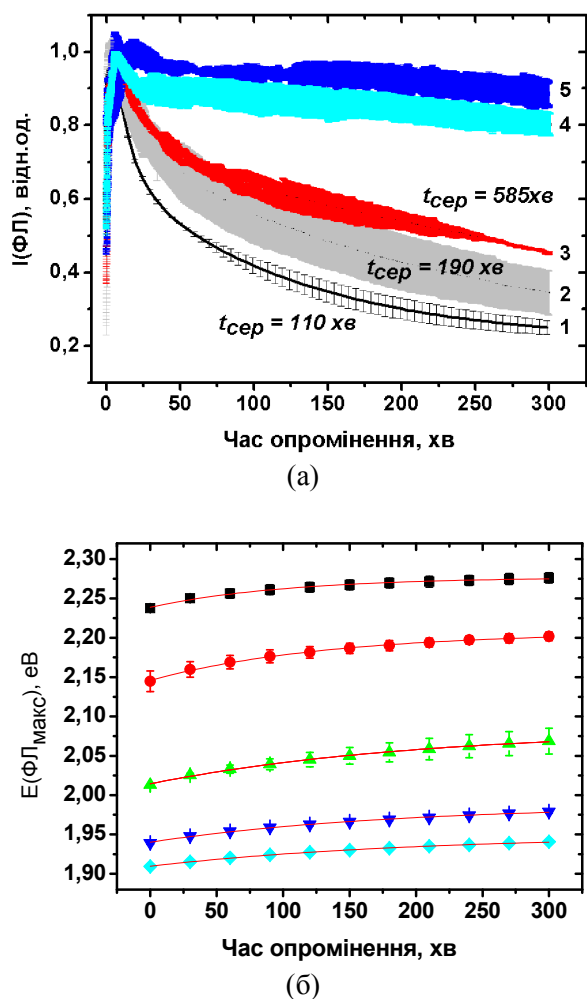


Рис. 3. (а) – залежність інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції нанокристалів CdTe/CdS у полімерній плівці від часу опромінення; крива 1 – термообробка колоїдного розчину протягом 0,5 год, крива 2 – 2 год, крива 3 – 6 год, крива 4 – 16 год, крива 5 – 26 год; (б) – залежність енергії максимуму ФЛ від часу опромінення для нанокристалів CdTe/CdS із різною тривалістю пасивації: ■ – 0,5 год., ● – 2 год; ▲ – 6 год; ▼ – 16 год; ◆ – 26 год

Отже, наявність оболонки CdS суттєво інгібує процес фотоокиснення нанокристалів CdTe/CdS. Тривала термообробка призводить до утворення фотостабільних КТ, що зумовлено формуванням товстої суцільної оболонки CdS на поверхні ядра CdTe.

Прямий вплив товщини оболонки на фотостабільність КТ можна пояснити дифузійною атомів кисню через пасивуючий шар CdS. Велика різниця між параметрами решітки CdTe та CdS (11 %) зумовлює виникнення напруг на межі їх розділу, що може призводити до некогерентного наростання шарів оболонки, утворення

дислокацій та границь зерен, наявність яких значно полегшує дифузюю кисню до ядра CdTe. У цьому випадку продукти фотоокиснення ядра можуть розривати оболонку, що ще більше полегшить доступ кисню до нього. Нетривала термообробка вихідних колоїдів може призводити також до неповної пасивації ядра (наявності непокритої шаром CdS поверхні CdTe). Такі центри будуть найбільш реакційноздатними, а швидкість фотодеградації таких нанокристалів – найвищою (крива 1). Збільшення тривалості термообробки зменшує площу непасивованого ядра CdTe та загальну реакційну здатність нанокристалів CdTe/CdS. Біекспоненційний характер затухання інтенсивності ФЛ, а також нелінійна зміна енергії максимуму ФЛ (рис 3 (б)) може бути спричинена утворенням шару CdO, що перешкоджає подальшому фотоокисненню нанокристалів.

На рис. 4 наведено залежність швидкості збільшення енергії максимуму ФЛ у процесі опромінення ( $k$ , меВ/хв) від тривалості термообробки колоїдного розчину нанокристалів CdTe/CdS.

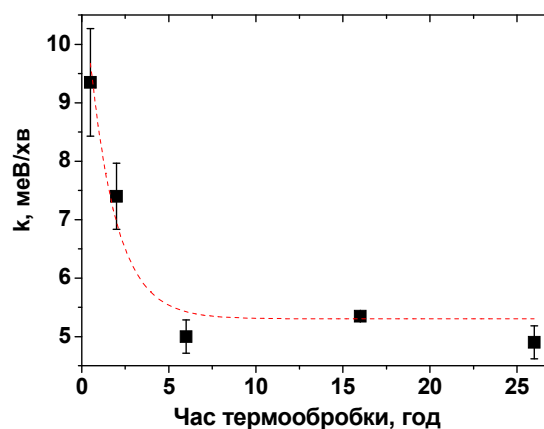


Рис.4. Залежність швидкості зсуву максимуму ФЛ нанокристалів CdTe/CdS у полімерній матриці від тривалості термообробки вихідного колоїдного розчину

Зменшення параметра  $k$  при збільшенні часу термообробки свідчить про збільшення ефективності пасивації ядра шаром CdS. Після шестигодинної термообробки швидкість зсуву максимуму ФЛ у більш високоенергетичну область під впливом опромінення практично не змінюється, отже за цей період утворюється достатня за товщиною рівномірна оболонка CdS, що



ефективно перешкоджає фотоокисненню ядра.

Суттєвий вплив на фотостабільність нанокристалів CdTe/CdS має також їх стехіометричний склад. На рис. 5 наведено криві фотоокиснення композитних плівок на основі КТ із різним співвідношенням Cd:Te, проте з однаковим часом термообробки їх колоїдних розчинів (2 год).

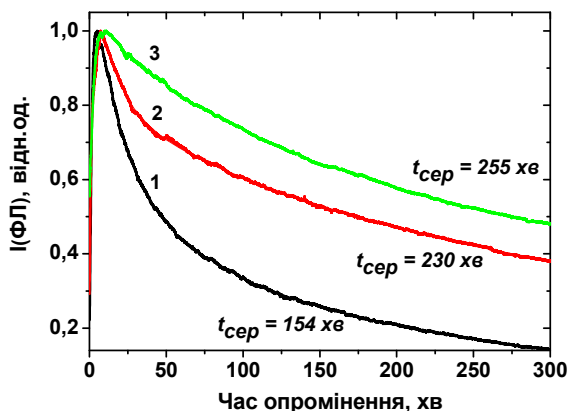


Рис. 5. Залежність інтегральної інтенсивності ФЛ від часу опромінення композитних полімерних плівок, що містять нанокристали CdTe/CdS із різним співвідношенням Cd:Te: 1 – Cd:Te = 20; 2 – Cd:Te = 3,5; 3 – Cd:Te = 1,5

Як видно із рис. 5, при зменшенні співвідношення Cd:Te та наблизенні його до стехіометричного фотостабільність КТ зростає. Така кореляція підтверджує запропонований механізм фотоокиснення за участі аніонних вакансій (схема 1). Очевидно, що реакційна здатність нанокристалів у процесі фотоокиснення пропорційна кількості вакансій телуру та некомпенсованих зв'язків кадмію – більш дефектні кристали окиснюються легше.

У щільно упакованих композитах суттєвий вплив на поведінку КТ при опроміненні можуть мати процеси енергетичного трансферу – електромагнітної (диполь-дипольної) взаємодії між сусідніми КТ, внаслідок якої одна із частинок (донор) передає енергію збуджених електронів іншій (акцептору) (рис. 6, вставка) [18]. Основними умовами виникнення такого енергообміну (ферстерівської взаємодії – за ім'ям автора теорії Г.Ферстера) є перекриття спектрів поглинання та випромінювання донора і акцептора, а також невелика відстань між ними (порядку декількох нанометрів). Наближене обчислення щільності заповнення полімерної плівки з оптичною густиною 0,2

нанокристалами CdTe/CdS, діаметром 3 нм, показало, що за рівномірного розподілу на  $20 \text{ нм}^3$  припадає 1 КТ. Це означає, що лінійна відстань між сусідніми КТ знаходиться у межах 3 - 5 нм. Такої відстані цілком достатньо для ефективної електромагнітної взаємодії. Ферстерівська взаємодія між частинками різного розміру напрямлена й одностороння, адже енергія нижчого рівня акцептора (частинки більшого діаметра), з якого відбувається рекомбінація електронів, менша від енергії забороненої зони донора (частинки меншого діаметра) [19]. Ефективність енергетичного трансферу у цьому випадку прямо пропорційна концентрації акцепторних частинок. Для перевірки впливу односторонньої електромагнітної взаємодії на кінетику фотоокиснення нанокристалів CdTe/CdS ми отримали гетеродисперсні плівки, до складу яких входили КТ, діаметром 3 нм (донори) та 4,1 нм (акцептори). На рис. 6 (а) наведено спектри ФЛ трьох зразків із різним співвідношенням донорних і акцепторних КТ. Як видно із рис. 6 (а), при збільшенні концентрації акцептора (збільшенні співвідношення  $[A]/[D]$ ) відбувається зменшення інтенсивності ФЛ донора, що вказує на ефективну передачу енергії від менших до більших КТ.

На рис. 6 (б) наведено залежність середнього часу фотоіндукованого затухання донорного та акцепторного спектра ФЛ від співвідношення концентрацій відповідних нанокристалів. Як видно із рис. 6 (б), при збільшенні концентрації акцепторних частинок має місце зменшення часу фотоіндукованого затухання ФЛ як донорних, так і акцепторних КТ. Отже, чим вища концентрація акцептора у змішаній плівці (більша ефективність ферстерівської взаємодії), тим швидше відбувається фотоокиснення зразка. Причина цього – збільшення загального часу існування у системі збуджених носіїв заряду та, як наслідок, імовірності утворення атомарного кисню. Так, час життя ФЛ акцепторних частинок у монодисперсній плівці (порівняння) дорівнює 24 нс, тоді як донорних – 9 нс. Зрозуміло, що збудження акцепторів внаслідок електромагнітної взаємодії із донором підвищить загальний час життя ФЛ системи, пропорційний кількості збуджених носіїв заряду. Цікавий також той факт, що за співвідношення  $[A]/[D] = 0,02$  час фотоіндукованого затухання ФЛ донорних

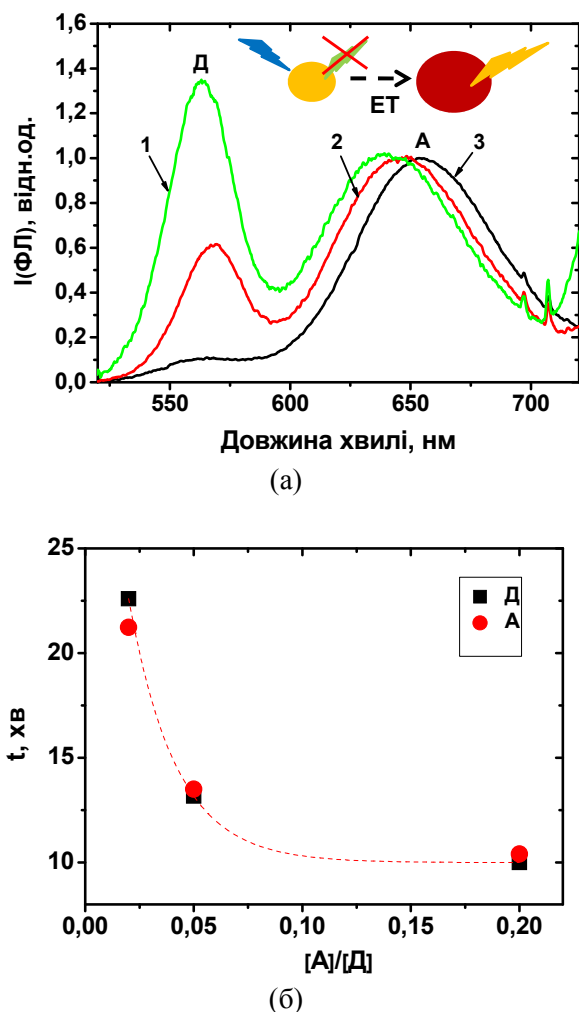


Рис. 6. (а) – нормовані спектри ФЛ гетеродисперсних полімерних плівок, що містять нанокристали CdTe/CdS, діаметром 3,0 нм (донори) та 4,1 нм (акцептори) із різним співвідношенням донорних (Д) і акцепторних (А) частинок у вихідному розчині для нанесення:  $[A]/[D] = 0,2$  (1);  $[A]/[D] = 0,05$  (2);  $[A]/[D] = 0,02$  (3); вставка – схематичне зображення процесу енергетичного трансферу; (б) – залежність часу фотоіндукованого затухання ФЛ донорних (■) та акцепторних (●) КТ у гетеродисперсних плівках від співвідношення їх концентрацій

і акцепторних частинок дещо відрізняється. Менше значення параметра  $t_{сер}$  для акцепторних КТ свідчить про те, що у гетеродисперсній структурі вони окиснюються швидше. Це факт – чітке підтвердження спрямованого енергетичного трансферу від донорних до акцепторних КТ, у результаті якого донори деактивуються, тоді як кількість збуджених акцепторних частинок та імовірність їх фотоокиснення зростає.

## Висновки

Досліджено вплив опромінення на оптичні властивості нанокристалів CdTe/CdS, упродовженних у полімерну матрицю. Показано, що на початкових етапах поромінення має місце 40 – 80 % зростання інтенсивності їх фотолюмінесценції, пов'язане із адсорбцією молекул води на поверхні та компенсацією поверхневих безвипромінювальних пасток. Збільшення тривалості термообробки колоїдних розчинів нанокристалів CdTe та утворення структури ядро-оболонка призводить до значного зростання їх фотостабільності, причому таким методом можна отримати гетероструктури CdTe/CdS, люмінесцентні властивості яких практично повністю зберігатимуться протягом довготривалого опромінення. Виявлено, що зменшення співвідношення Cd:Te та наближення його до стехіометричного призводить до збільшення фотостабільності досліджуваних нанокристалів. Процеси енергетичного трансферу між квантовими точками різного розміру негативно впливають на фотостабільність полімерних композитів – збільшення концентрації акцепторних частинок і ефективності енергетичного трансферу призводить до зменшення часу фотостимульованого затухання люмінесценції досліджуваних композитних структур.

## Список літератури

1. Prospects of Nanoscience with Nanocrystals / M. Kovalenko, L. Manna, A. Cabot [at al] // *ACS Nano*. – 2015,. – V. 9, № 2. – P. 1012–1057
2. Nanocrystals for Luminescent Solar Concentrators / L. R. Bradshaw, K. E. Knowles, S. McDowall, D. R. Gamelin // *Nano Lett.* – 2015. – V. 15, N 2. – P. 1315-1323
3. Enhancement Effect of Illumination on the Photoluminescence of Water-Soluble CdTe Nanocrystals Toward Highly Fluorescent CdTe/CdS Core-Shell Structure / H. Bao, Y. Gong, Z. Li, M. Gao // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 3853-3859
4. Vyhnan N.M. Photooxidation processes of CdTe quantum dots in multilayer polymer films and colloidal solutions / N.M. Vyhnan, T.M. Koval, Yu. B. Khalavka // 3rd International Summer School for young scientists NANOTECHNOLOGY: from fundamental research to innovations. – Yaremche – Lviv, Ukraine – 23 - 30 August, 2014 – P. 31-32.

5. Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals / A.L.Rogach, L.Katsikas, A.Kornowski [at al] // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1996. – V.100, № 11. – P. 1772 – 1778
6. Decher G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites / G. Decher // *Science.* – 1997. – V. 277, № 5330. – P. 1232-1237
7. Photo-Activated Luminescence of CdSe Quantum Dot Monolayers / S. R. Cordero, P. J. Carson, R. A. Estabrook [at al] // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – P. 12137-12142
8. Photo-oxidation-enhanced coupling in densely packed CdSe quantum-dot films / X. Wang, J. Zhang, A. Nazzal, M. Xiao // *APP. PHYS. LETT.* – 2003. – V. 83., № 1. – P. 162-164
9. Environmental Effects on Photoluminescence of Highly Luminescent CdSe and CdSe/ZnS Core/Shell Nanocrystals in Polymer Thin Films / A. Y. Nazzal, X. Wang, L. Qu [at al] // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 5507-5515
10. Blueing, Bleaching, and Blinking of Single CdSe/ZnS Quantum Dots / W. G. J. H. M. van Sark, P. L. T. M. Frederix, A. A. Bol [at al] // *Chem. Phys. Chem.* – 2002. – V. 3. – P. 871-879
11. Role of Solvent-Oxygen Ion Pairs in Photooxidation of CdSe Nanocrystal Quantum Dots / V. W. Manner, A. Y. Kopysov, P. Szymanski [at al] // *ACS-NANO.* – 2012. – V. 6., № 3. – P. 2371-2377
12. Photooxidation and Photobleaching of Single CdSe/ZnS Quantum Dots Probed by Room-Temperature Time-Resolved Spectroscopy / Wilfried G. J. H. M. van Sark, Patrick L. T. M. Frederix, Dave J. Van den Heuvel [at all] // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 8281-8284
13. Time-Dependent Photoluminescence Blue Shift of the Quantum Dots in Living Cells: Effect of Oxidation by Singlet Oxygen / Y. Zhang, J. He, P.-N. Wang [at all] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 13396-13401
14. Bowen Katari J. E. X-ray photoelectron spectroscopy of CdSe nanocrystals with applications to studies of the nanocrystal surface / J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos // *Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 4109-4117
15. Young E. M. Electron-active silicon oxidation / E. M. Young // *Appl. Phys. A: Solids Surf.* – 1988. – V. 47. – P. 259-269
16. Photo-oxidation of germanium nanostructures deposited by the cluster-beam evaporation technique / S. Sato, S. Nozaki, H. Morisaki // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 81. – P. 1518
17. Aqueous phase synthesis of widely tunable photoluminescence emission CdTe/ CdS core/shell quantum dots under a totally ambient atmosphere / Meng-Qiao Dai, Wei Zheng, Zhiwei Huang [at all] // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 16336
18. Forster T. Intermolecular energy transfer and fluorescence / T. Forster // *Ann Physic.* – 1948. – V. 2. – P. 55-75
19. Резонансний безвипромінювальний трансфер енергії в нанорозмірних системах та його практичне застосування / Н.М. Вигнан, Ю.Б. Халавка, П.М. Фочук // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2014. – Т. 15. – № 3. – С. 615-630.

### Summary

Doskaliuk N.M., Khalavka Yu.B., Fochuk P.M.

### EFFECT OF ILLUMINATION ON THE OPTICAL PROPERTIES OF CdTe/CdS QUANTUM DOTS EMBEDDED IN POLYMER MATRIX

The effect of irradiation on the optical properties of CdTe/CdS nanocrystals embedded in polymer matrix was investigated. It has been shown that 40 - 80% increase of the photoluminescence intensity of the quantum dots takes place in the initial stages of irradiation associated with the adsorption of water molecules on the surface and surface non-radiative traps compensation. The long treating of the crude colloidal solutions of CdTe nanocrystals and the formation of core-shell structures leads to a significant increase of their photostability. The fluorescent properties of the CdTe/CdS heterostructures with thick CdS shell are almost completely kept for long-term exposure. It has been shown also that the reduction of Cd:Te ratio and its approximation to stoichiometry increase the photostability of the studied nanocrystals. The energy transfer processes also have a great influence on the quantum dots photostability. The photooxidation rate increases with the increase of the energy transfer efficiency.