ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 3 (2010) С. 690-695

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 3 (2010) P. 690-695

УДК 535.376+539.211+539.217.1+62-405.8

ISSN 1729-4428

О.І. Аксіментьєва[1], Л.С. Монастирський[1], В.П. Савчин[1], П.Й. Стахіра[2], Л.І. Ярицька[3], М.Р. Павлик[1]

Структура і випромінювальні властивості нанорозмірних композитів поруватий кремній – поліфенілацетилен

[1]Львівський національний університет імені Івана Франка вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна, E-mail: aksimen@ukr.net;
[2]Національний університет «Львівська політехніка» вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна, E-mail: stakhira@polynet.lviv.ua;
[3]Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, вул. Клепарівська, 35, Львів, 79017, Україна.

Методами атомно-силової мікроскопії та ІЧ спектроскопії з перетворенням Фур'є вивчено топологію поверхні і структуру гібридних органо-неорганічних композитів на основі поруватого кремнію і поліфенілацетилену, а також спектри фото- і катодолюмінесценції отриманих систем. Показано, що зміна випромінювальних властивостей поруватого кремнію у гібридному композиті може відбуватися в результаті пасивації центрів безвипромінювальної рекомбінації поруватого кремнію за рахунок слабкої ковалентної взаємодії полімер-напівпровідник.

Ключові слова: поруватий кремній, поліфенілацетилен, гібридний композит, структура, фотолюмінесценція, катодолюмінесценція.

Стаття поступила до редакції 15.04.2010; прийнята до друку 15.06.2010.

Вступ

Гетерогенні системи на основі поруватого кремнію знаходять широке застосування в оптоелектроніці та сенсориці [1,2]. Однією з найважливіших властивостей таких структур є їхня здатність до фотолюмінесценції (ФЛ) у видимому та ближньому ІЧ-діапазоні спектра, збудження якої стає можливим завдяки нанометровим розмірам поруватої структури [3,4]. В цьому випадку внаслідок квантово-розмірного ефекту носії заряду набувають додаткової енергії:

$$E_g^{'} = E_{g0} + \frac{\pi^2 \mathbf{h}^2}{2m_n d^2} + \frac{\pi^2 \mathbf{h}^2}{2m_p d^2}$$

де m_n , m_p – ефективні маси електронів і дірок, d – ширина квантової ями, $E_g^{'}$ – ширина забороненої зони наноструктури, E_{g0} – ширина забороненої зони монокристала.

Такий ефект приводить до зміни зонної структури, а саме – збільшення ширини забороненої зони наноструктур ($E_g^{'}$) порівняно з монокристалом цього матеріалу (E_{g0}) і спричиняє появу не тільки "червоної", а й видимої фотолюмінесценції.

На сучасному етапі гостро стоїть проблема створення ефективних випромінюючих гетероструктур, що керуються електричним полем, тобто здатних до електролюмінесценції, що могло би вирішити питання виготовлення дешевих світловипромінюючих діодів на основі широко розвиненої кремнієвої технології. Великий інтерес викликають гібридні гетероструктури, отримані на основі поруватого кремнію (ПК) і поверхневих органічних шарів, серед яких досить активно досліджуються спряжені електропровідні полімери (функціоналізовані поліфенілен-вінілени, політіофен, поліанілін та поліпірол) [5, 6], проте мало уваги приділяється полімерам поліацетиленового ряду, зокрема, поліфенілацетилену (ПФА), який характеризується певною фоточутливістю [7, 8].

Наявність плівки електропровідного полімеру на поверхні поруватого кремнію може слугувати як пасивуючим шаром, так і електропровідним контактом, а при густині струму 0,5 А/см^2 в гетероструктурі поруватий кремній - поліанілін спостерігається „видима" електролюмінесценція [6].

Одним з тестів на проявлення електролюмінесценції в гетероструктурах є випромінювання під дією електронного пучка – катодолюмінесценції (КЛ), збудження якої у напівпровідниках можна здійснювати без нанесення спеціальних контактів [9]. Водночас відомостей про катодолюмінесценцію гетероструктур поруватий кремній - полімер отримано дуже мало. У зв'язку з цим метою роботи стало вивчення структури, морфології поверхні та випромінювальних

властивостей, зокрема, катодо- і фотолюмінесценції, нанорозмірних гібридних гетероструктур на основі поруватого кремнію і поліфенілацетилену.

I. Експериментальна частина

Для одержання поруватого кремнію використовували пластини монокристалічного кремнію (100) товщиною 460 мкм з провідністю n-типу, що мали питомий опір 6,5 Ом·см. Анодування пластин проводили в етанольному розчині плавикової кислоти (40%) при густині струму 10 мА/см^2 та освітленні вольфрамовою лампою потужністю 150 Вт впродовж 20-30 хвилин, після чого пластинку з шаром поруватого кремнію промивали у чистому етанолі і висушували у вакуумі при температурі 373-393 К.

Поліфенілацетилен синтезували методом електрохімічної полімеризації згідно [8], молекулярна маса становила 7000-8000.

Формування гібридних гетероструктур на основі поліфенілацетилену і поруватого кремнію здійснювали шляхом адсорбції полімеру шаром нанопористого кремнію з 0,5 % розчину ПФА в ацетонітрилі при експозиції зразка впродовж 24 годин при T = 293 К. Після завершення процесу адсорбції зразок промивали чистим етанолом і висушували в умовах динамічного вакууму при T = 353-373 К протягом 4-х годин.

При отриманні спектрів фотолюмінесценції джерелом збудження був азотний лазер, що працював в імпульсному режимі генерації випромінювання з λ = 370,1 нм при піковій потужності 40 кВт, тривалістю імпульсів 20 нс і частоті 60 Гц. Катодолюмінесценцію збуджували імпульсним потоком електронів з енергією до Ep = 9 кеВ. Частота повторення імпульсів f = 50 Гц, тривалість τ_{imp} = 3 мкс. Густина струму в електронному пучку досягала j = 1500 А/м^2. Температура вимірів катодолюмінесценції становила 78 К.

Дослідження структури отриманих зразків проводили методом ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є за допомогою спектрофотометра AVATAR-320 у діапазоні 400-4000 см$^{-1}$. Топологію поверхні кремнію вивчали за допомогою атомно-силового мікроскопа "NanoScope IIIa" з програмним забезпеченням PSI, що давало можливість зняття і обробки даних, проведення їх фільтрації та згладжування, а також статистичного аналізу масивів даних, отриманих при скануванні поверхні.

II. Результати і обговорення

Згідно дослідження топології поверхні монокристалічного кремнію за допомогою АСМ встановлено, що на фоні досить високої однорідності полірованої поверхні монокристалу, існує певна кількість поверхневих дефектів (виступів висотою до 2 нм), які можуть слугувати центрами формування структурних неоднорідностей підчас анодизації зразка (рис. 1). Поверхня ПК після анодизації має

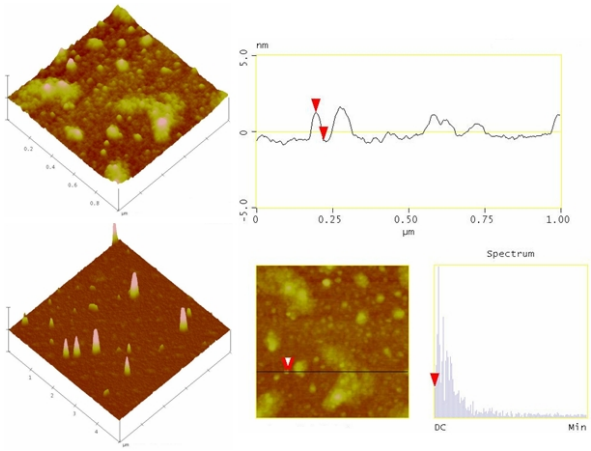


Рис. 1. АСМ зображення і профіль поверхні монокристалічного кремнію.

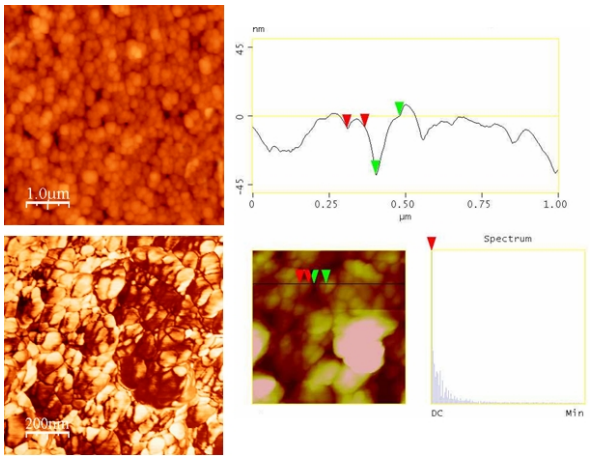
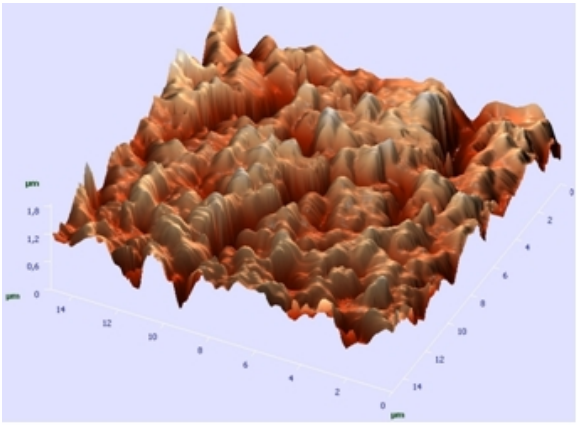


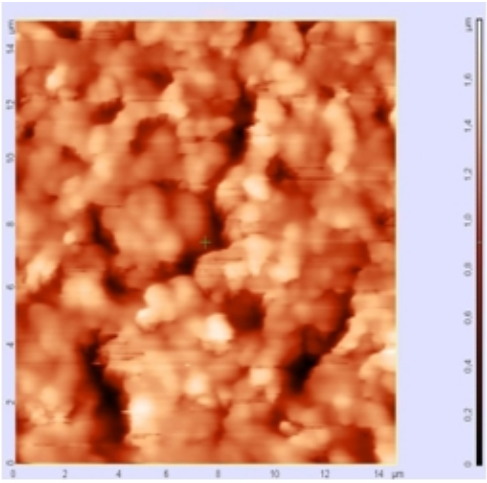
Рис. 2. АСМ зображення і профіль поверхні поруватого кремнію.

вигляд вертикальних циліндричних виступів, утворених в результаті електрохімічного травлення окремих місць поверхні монокристалічного кремнію (рис. 2). В результаті профільного аналізу АСМ зображень визначено, що глибина цих виступів у ПК досягає 45-50 нм при загальній товщині протравленого шару близько 5 мкм.

При вивченні хімічного складу поверхні зразків для монокристалічного кремнію виявлено смуги поглинання при 1100 см$^{-1}$ (валентні коливання Si-O-Si) та 620 см$^{-1}$ (деформаційна мода Si-H_2 [12]). В ІЧ спектрі ПК поряд з цим спостерігаються смуги коливання С-С зв'язку при 1188 см$^{-1}$ та груп CH_2-OH, CH-OH та C-OH (1050, 1072 і 1097 см$^{-1}$, відповідно). Широка смуга в інтервалі 2900-3620 см$^{-1}$ відповідає поглинанню коливань O-H зв'язків в молекулах води, які адсорбувалися на поверхні ПК [12]. Смуга при 835-890 см$^{-1}$ пов'язана з адсорбцією фтору та молекул води. Смуги поглинання, які спостерігаються при 940 і 980 см$^{-1}$ можуть бути пов'язані з коливанням гідрогену та гідроксильної групи, як представлено у таблиці. Смуги поглинання в спектрах можуть бути також пов'язані із поверхневими фононними модами нанокристалів



а



б

Рис. 3. АСМ зображення топології поверхні поруватого кремнію з плівкою ПФА (а) та поверхневого шару гетероструктури ПК-ПФА (б).

кремнію, форма яких є близькою до циліндричної, що утворюються у процесі отримання поруватого кремнію. Крім цього, такі фонони виявлені у циліндричних нитках GaP, SiC [13] та інших сполук.

Доцільність застосування ПФА як органічного напівпровідника у структурі з поруватим кремнієм зумовлена низкою причин: цей матеріал прозорий для випромінювання, яке генерується у поруватому кремнії [7,8], отже його можна використовувати як вікно для виводу випромінювання; ПФА дає змогу отримати високоефективну інжекцію неосновних носіїв у ПК; висока фоточутливість в області поглинання поширює спектральну чутливість гетероструктури, зокрема, при застосуванні ПФА в гетероструктурі з InSe можливе розширення спектральної чутливості в УФ області [10]. Крім того, розроблені методи синтезу та легування ПФА дозволяють суттєво змінювати його провідність.

Плівки ПФА, отримані на поверхні ПК, в загальному повторюють рельєф поверхні, формуючи неперервне полімерне покриття (рис. 3, а), при цьому у поверхневому шарі зберігається глобулярна структура ПФА (рис. 3, б).

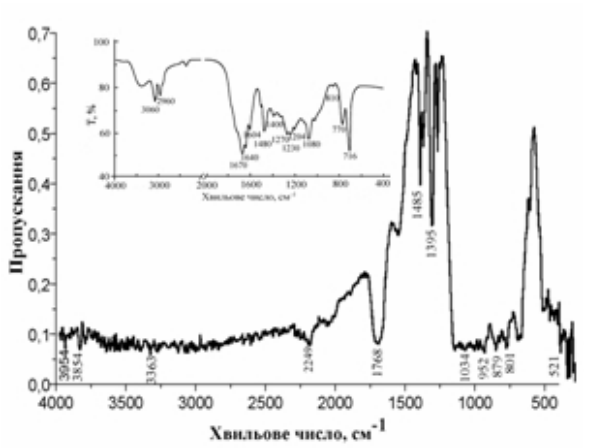


Рис. 4. ІЧ спектр гібридного шару ПК-ПФА. На вставці: ІЧ – спектр ПФА.

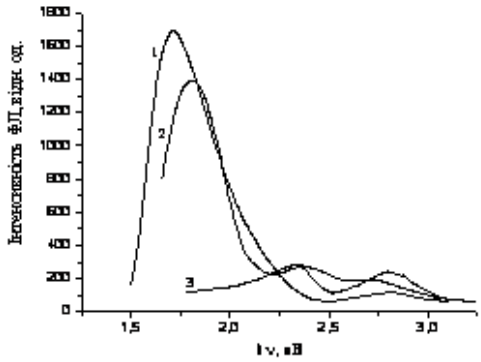


Рис. 5. Спектри фотолюмінесценції ПК (1), гібридного шару ПК- ПФА (2), плівки ПФА на поверхні кварцу (3).

Молекулярна структура електрохімічно синтезованого ПФА підтверджена ІЧ-спектроскопією (рис. 4, вставка) за наявністю смуг поглинання, зумовлених валентними коливаннями С-Н бензольного кільця (3060, 2960, 1600, 1504, 1390 см$^{-1}$), спряженого подвійного зв'язку (1680, 850, 760 см$^{-1}$). Додаткові смуги малої інтенсивності 706, 1000, 1030, 1185, 1250-1260, 1320 см$^{-1}$, характерні для деформаційних коливань атомів водню ($\delta_{\perp C\text{-}H}$) моно-заміщеного і пара-дизаміщеного бензольного кільця, та смуга 2320 см$^{-1}$, яку можна віднести до кінцевого алкіну [11], дає змогу припустити, що поряд із сполученням елементарних ланок через розкриття потрійного зв'язку, в структурі ПФА наявні фрагменти, в яких можливе сполучення феніл-феніл ("хвіст-хвіст") та алкін-феніл ("голова-хвіст"). Можливо, присутність таких фрагментів спричиняє фотолюмінесценцію електрохімічно синтезованого ПФА.

Вигляд ІЧ спектру гібридної структури ПК-ПФА значно відрізняється від спектру поруватого кремнію та ПФА як за інтенсивністю поглинання, так і за наявністю низки нових смуг поглинання (рис. 4, таблиця). В інтервалі 400-600 см$^{-1}$ спостерігаються смуги поглинання, які відповідають коливанням груп моно-заміщеного бензолу та подвійного зв'язку –

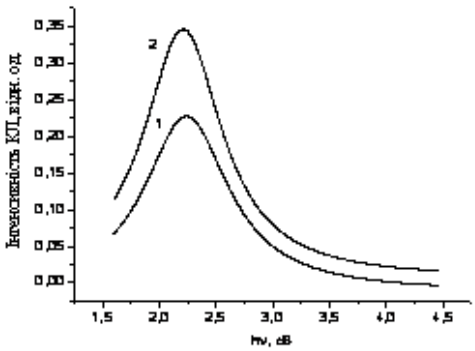


Рис. 6. Спектри катодолюмінесценції поруватого кремнію (1) та гібридної структури ПК - ПФА (2).

$CH = CH_2$ [11]. Смуга поглинання 775 $см^{-1}$ може відповідати коливанням >C=CH–, 1280 $см^{-1}$ – коливанням ⬡–OH, а поглинання при 1770 $см^{-1}$ відповідає валентним коливанням C = O [12]. В ІЧ спектрі гетероструктури ПК-ПФА, як і в спектрі поруватого кремнію, спостерігаються смуги поглинання в інтервалі 3400-4000 $см^{-1}$, які відповідають коливанням O-H зв'язків [11].

Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) отриманих зразків ПК характеризуються інтенсивним «червоним» свіченням з максимумом при енергії випромінювання E = 1,71 еВ (рис. 5, крива 1). Присутність полімеру, інтегрованого в пори кремнію, спричиняє суттєву зміну спектра ФЛ (рис. 5, крива 2). При цьому спостерігається зміщення найбільш інтенсивної смуги випромінювання в бік більших енергій E = 1,80 еВ, та поява додаткових смуг ФЛ з максимумами E = 2,38 та 2,80 еВ. Отримані результати вказують на досить сильний вплив органічного компонента на випромінювальні властивості поруватого кремнію, при цьому інтенсивність «власного» випромінювання ПФА досить низька (рис. 5, крива 3).

Відомо, що монокристалічний кремній не генерує спектрів електролюмінесценції і катодолюмінесценції (КЛ) навіть за дуже високих енергій збудження і низьких температур. Водночас, наявність нанорозмірного шару поруватого кремнію робить можливим виникнення випромінювання під дією катодного пучка. Таке випромінювання спостерігалось в праці [14], де була зафіксована смуга КЛ с максимумом 1,83 еВ, що добре співпадає з результатами, отриманими в нашій роботі.

Для поруватого кремнію спектр катодолюмінесценції в діапазоні енергій 1,5-4,5 еВ, (рис. 6, крива 1) складається з елементарної смуги з максимумом при E = 2,15 еВ і має досить малу інтенсивність. Наші дослідження показали, що наявність в порах кремнію полімеру (ПФА) може суттєво змінити випромінювальні властивості гібридного шару. Знайдено, що для сформованої гетероструктури ПК-ПФА інтенсивність КЛ зростає у порівнянні з інтенсивністю КЛ поруватого кремнію у 1,5-1,7 рази (рис. 6, крива 2), при цьому положення максимуму смуги дещо зміщується в бік більших енергій (E = 2,20 еВ).

Люмінесцентні властивості ПК-ПФА гетеропереходів, можливо, посилюються завдяки особливостям електронної структури полімеру [7], здатного до фотолюмінесценції, або внаслідок формування поверхневого гібридного шару.

Внаслідок специфічної адсорбції полімеру може відбуватись активація або навіть розрив деяких його зв'язків (наприклад, -C=C-H- для ПФА) і створення нових пасивуючих комплексів з поверхневими зв'язками кремнію. Свідченням такої взаємодії є зсув смуг поглинання Si-O-Si від 1100 до 1050 $см^{-1}$ та від 1240 до 1250 $см^{-1}$ (див. таблицю), так само як і поява нових смуг, які не спостерігаються у спектрі полімеру, з максимумами поглинання при 1188 (C-C), 1280 (Ar-0H) і 1770 (C = O) $см^{-1}$ (таблиця). Ці смуги можуть бути віднесені до формування слабких ковалентних зв'язків між полімером і

Таблиця

Основні смуги поглинання, виявлені в ІЧ-спектрах монокристалічного, поруватого кремнію, поліфенідацетилену і гетероструктури ПК-ПФА

Моно-Si	ПК	ПК-ПФА	ПФА	Віднесення смуг
-	-	470, 520, 880, 950, 1470	850, 1680	C_6H_5- -CH=CH_2
620	620	-	-	Si-H_2
-	-	775	760	>C=CH-
-	835-890	-	-	Si-F
-	940, 980	-	-	-OH, -H
-	1050, 1097	-	-	CH_2-OH, CH-OH
1100	1100 , 1240	1050, 1250	-	Si-O-Si
-	-	1188	-	C-C
-	-	1280	-	⬡–OH
-	-	470, 520,	-	⬡–
-	-	1770	-	C=O
-	-	-	1600, 504,1390	-CH ⬡–
-	-	-	2320	-C=CH-
-	2900-3620	3400 – 4000	-	-O-H

напівпровідником внаслідок хемосорбції полімеру на активних центрах Si-O-Si поверхні поруватого кремнію, можливо, з формуванням світловипромінюючих комплексів [4,12].

Якщо рекомбінація відбувається вздовж випромінювальних каналів нанокристалічних зерен, у поруватому кремнії при контакті з полімером може суттєво змінюватись рекомбінаційний механізм. Можна припустити, що за наявності ПФА на поверхні поруватого кремнію зменшується швидкість безвипромінювальної поверхневої рекомбінації за рахунок пасивуючої дії полімеру [15]. Внаслідок цього, ймовірно, зростає випромінювальна складова рекомбінації і відповідно, збільшується інтенсивність катодолюмінесценції. З іншого боку, зростання інтенсивності катодолюмінісценції в гібридному шарі може бути спричинене також міжзонною випромінювальною рекомбінацією в електропровідному полімері, осадженому в порах кремнію [10,15].

Аксіментьєва О.І. – доктор хімічних наук, головний науковий;
Монастирський Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Савчин В.П. **–** доктор фізико-математичних наук, професор;
Стахіра П.Й. – доктор технічних наук, професор;
Ярицька Л.І. **–** кандидат фізико-математичних наук, доцент**;**
Павлик М.Р. – аспірант.

[1] В.Е. Примаченко, Я.Ф. Кононец, Б.М. Булах, и др. Электронные и излучательные свойства пористого кремния, легированного золотом *// ФТП*, **39**(5), сс. 595-601 (2005).
[2] S.C.K. Misra, R. Bhattacharya, R. Angelucci. Integrated polymer thin film macroporous silicon microsystems *// J. Indian. Inst. Sci.*, **81**, pp. 563-569 (2001).
[3] L.T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers *// Appl. Phys. Lett.*, **57**, p. 1046 (1990).
[4] В.Ф. Агекян, А.Ю. Степанов. О механизме излучения в красной полосе фотолюминесценции пористого кремния *// ФТТ*, **45**(10), сс. 1800-1805 (2003).
[5] M. Jayachandran, M. Paramasivam, K.R. Murali, D.C. Trivedi, M. Radhavan. Synthesis of porous silicon nanostructures for photoluminescent devices *// Mater. Phys. Mech.*, **4**, pp.143-147 (2001).
[6] D.P. Halliday, J.M. Eggleston, P.N. Adams, I.A. Pentlant, A.P. Monkman. Visible electroluminescence from a polyaniline - Porous silicon junction *// Synth. Met.*, **85**, p. 1245 (1997).
[7] O.I. Aksimentyeva, O.I. Konopelnik, P.Y. Stakhira, B.R. Tsizh. Doping-induced absorption in the polyphenylacetylene films *// Ukr. J. Phys. Opt.*, **6**(3), pp. 114-119 (2005).
[8] O. Aksimentyeva, N. Lupsak, O. Konopelnyk, et al. Effect of electrosynthesis conditions on the structure and optical properties of the polyphenylacetylene films // *Molec. Cryst. & Liqued Cryst.*, **385**, pp. 79-84 (2002).
[9] J.I. Pankove. *Optical processes in semiconductors*. Prentice-Hall., Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, p. 398 (1971).
[10] P.Y. Stakhira, O.I. Aksimentyeva, O.B. Dorosh, V.P. Savchyn, V.V. Cherpak, O.I. Konopelnyk. The Properties of Heterojunctions Based on Inorganic and Organic Semiconductors: Polyphenylacetylene-InSe(:Ag) Heterostructure // *Ukr. J. Phys.*, **49**(11), pp.1193-1198 (2004).
[11] Л.И. Тарутина, Ф.Ю. Позднякова. *Спектральный анализ полимеров*. Ленинград: Химия, с. 248 (1986).
[12] А.А. Копылов, А.Н. Холодилов. Инфракрасное поглощение в пористом кремнии, полученном в электролитах, содержащих этанол // *ФТП*, **31**(5), с. 556 (1997).
[13] А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова. Оптические фононы в цилиндрических нитях пористого GaP // *ФТТ*, **43**(9), с. 1693 (2001).
[14] Z. Yong, J. Yi, N. Yong. Visible light emitting from the surface layer on a porous layer // *J. Luminescence*, **60-61**, pp. 404-408 (1994).
[15] O.I. Aksimentyeva, P.Y. Stakhira, L.S. Monastyrskyi, B.M. Savchyn, B.R. Tsizh. Electronic processes in conducting polymer-porous silicon interface // *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, **467**, pp. 73-83 (2007).

O.I. Aksimentyeva[1], L.S. Monastyrsky[1], V.P. Savchyn[1], P.Y. Stakhira[2], L.I. Yarytska[3], M.R. Pavlyk[1]

Structure and Luminescence Properties of the Hybrid Composites: Porous Silicon – Polyphenylacetylene

[1]Ivan Franko National University of Lviv, 6/8 Kyryla I Mefodia str., 79005 Lviv, Ukraine; E-mail: aksimen@ukr.net;
[2]National University of "Lvivska polytechnika", 12 Bandery str., 79013 Lviv, Ukraine, E-mail: stakhira@polynet.lviv.ua;
[3]Lviv State University of Vital Activity Safety, 35 Kleparivska str., 79017, Lviv, Ukraine.

Using atomic-force microscopy and Fourier transform IR spectroscopy methods the topology of the surface and structure of the organic-inorganic hybrid composites based on porous silicon and polyphenylacetylene has been studied, as well as spectra of photo- and cathodoluminescence of obtained systems. It was shown, that change in radiation properties of porous silicon in hybrid composites can occur as a result of passivation the irradiative recombination centers of porous silicon in result of low covalent interaction in polymer semiconductor system.

Key words: porous silicon, polyphenylacetylene, hybrid composite, structure, photoluminescence, cathodoluminescence.