

УДК 621.378.35

PACS number: 73.20.Dx, 85.42.+m

## СВІТЛОВИПРОМІНЮВАННЯ ТА ФОТОТЕРМОСТИМУЛЬОВАНА ДЕПОЛЯРИЗАЦІЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

Л. Монастирський, І. Оленич

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна*

Дослідження процесів фототермостимульованої деполаризації (фото-ТСД) гетероструктур (ГС) на основі поруватого кремнію (ПК) засвідчили наявність термоелектретних властивостей ПК. Аналіз спектрів ТСД на основі рівняння Фредгольма дав змогу обчислити числовим методом розподіл густини станів у забороненій зоні ПК. Спектри ТСД і фотолюмінесценції свідчать про появу додаткових заряджених дефектів, спричинених біополімером на поверхні ПК. Зміна спектрів ФЛ та ФТСД ПК під час нанесення біополімерів підтверджує можливість застосування ПК як компоненти біосенсорика.

*Ключові слова:* поруватий кремній, біополімер, термостимульована деполаризація, фотолюмінесценція, енергія активації.

Основою майбутньої нейроелектроніки і біомолекулярної електроніки, біосенсорика та молекулярних діагностичних інструментів буде гібридизація мікроелектронних приладів та біологічних систем. Швидкий розвиток галузі створення штучних органів стимулював розвиток напряму дослідження біосумісності живого та неживого. Сьогодні інтенсивно розвивається оптоелектроніка біосенсорів. Дослідження спрямовані на розробку невроелектронних і біомолекулярних наноелектронних приладів, таких як біосенсори і молекулярні передавачі шляхом інтегрування біологічних матеріалів з мікро- і наноелектронними приладами [1, 2].

Отож, крім прямого використання ПК як матеріалу для світловодів видимої ділянки випромінювання, його дедалі ширше застосовують як нанопорувате середовище, яке в парі з біоорганічним покриттям, має широкий спектр сенсорних властивостей.

Експериментальні шари ПК були формовані методом електрохімічного анодування в гальваностатичному режимі на підкладках монокристалічного кремнію *p*- та *n*-типу легування з питомим опором 10,0 та 4,5  $\Omega \cdot \text{см}$ , відповідно. Густина анодного струму була постійною в часі і становила 5–20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  у різних дослідах. Тривалість процесу анодизації сягає 10–60 хв. Як електроліт у разі анодування типово застосовано етанольний розчин фтористоводневої кислоти зі співвідношенням компонентів  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1$ . Після електрохімічної обробки робочу поверхню промивали дистильованою водою.

Формування ГС полімер-ПК-кремнієва підкладка відбувалось шляхом осадження полімеру на поверхню ПК методом центрифугування з водних розчинів поліметакрилової кислоти (ПМАК). Ми брали водні розчини ПМАК із різними молекулярними масами (10 000–70 000) і різними ступенями іонізації (0–1,0). Швидкість осадження становила 0,8–1 мкм/год. Товщини отриманих шарів ПМАК змінювались у межах 1–10 мкм [3].

Інтерферон та протеїн осаджували на поверхню ПК з водного розчину в атмосферних умовах з подальшим висушуванням за кімнатної температури. Осадження відбувалось при безпосередньому поміщенні ПК у водний розчин біополімеру протягом 5–24 годин.

Одним з суттєвих недоліків світловипромінювальних властивостей ПК є нестабільність спектра ФЛ і його інтенсивності, помітний вплив передісторії зразка, вплив оточуючої атмосфери і опромінення. Час загасання ФЛ змінюється залежно від умов формування ПК і вимірювання в широкому діапазоні від  $10^{-9}$  до  $10^{-3}$  с. З огляду на це були досліджені світловипромінювальні властивості ГС на основі ПК з активними поверхневими шарами полімерів (ПМА) та біополімерів (протеїн, інтерферон).

Ми досліджували люмінесценцію ГС на основі поруватого кремнію, що збуджувалась аргоновим лазером ( $\lambda=488$  нм) та імпульсним азотним лазером ЛГИ-21 ( $\lambda=337$  нм) через оптичний світлофільтр ЖС-17. Для реєстрації спектрів ФЛ використовували монохроматор МДР-12, фотоелектронний помножувач типу ФЕП-77. Спектри фотолюмінесценції досліджувалися в діапазоні 400–900 нм.

Гетероструктура ПМА-ПК-nSi, як ПК-nSi, мала світловипромінювальні властивості. Спектр ФЛ ПК змінився завдяки взаємодії між ПМА і поверхнею ПК. Криві ФЛ мали гаусівську форму з одним широким максимумом, який за кімнатної температури зсунувся на 70–80 нм у ділянку коротких хвиль порівняно зі спектром ФЛ ПК без полімерного покриття. Максимум смуги люмінесценції знаходився в області 600–625 нм. Люмінесценція в максимумі зменшилась приблизно у 2 рази (рис. 1).

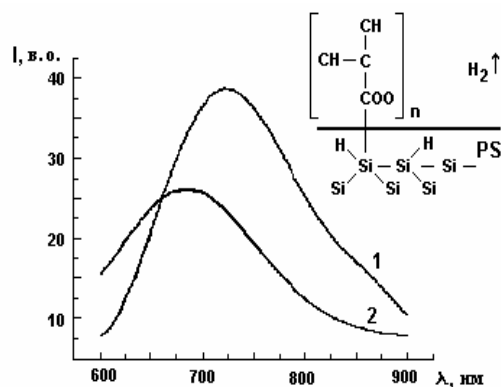


Рис. 1. Спектри ФЛ ПК (1) і гетероструктури ПМА-ПК-nSi (2) у випадку збудження аргоновим лазером. На вставці: можлива схема адсорбції ПМА на поверхні ПК

Природу ФЛ ПК з плівками ПМА можна пояснити, спираючись на модель

діелектричної проникності в середовищі ПМА між квантовими нитками, або, інакше кажучи, впливом ПМА на світловипромінювальні центри ПК. Зменшення інтенсивності ФЛ може бути зумовлене поглинанням плівкою випромінювання [4].

ГС протеїн-ПК також володіла люмінесцентними властивостями, але спектр випромінювання змістився у короткохвильову область (460–750 нм) і з'явився короткохвильовий пік при  $\lambda \sim 500$  нм (рис. 2 (2)). Основний пік не змінив свого положення 625 нм, інтенсивність свічення в максимумі зменшилась в 1,3 раза.

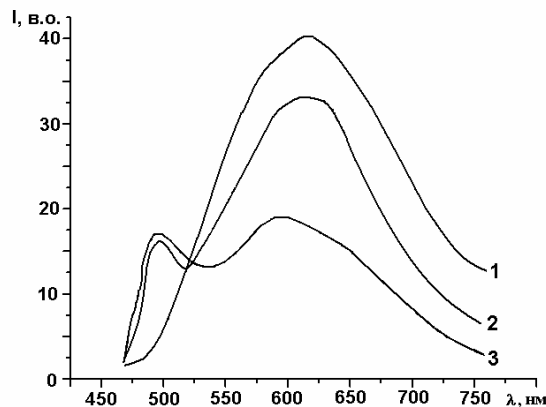


Рис. 2. Спектр фотолюмінесценції структур: ПК – (1), протеїн – ПК (2) та інтерферон–ПК (3) у випадку збудження азотним лазером

Люмінесценція ГС інтерферон-ПК становили широку смугу 460–775 нм з двома чіткими максимумами при 480 та 600 нм (рис. 2 (3)), але з ще меншою інтенсивністю.

Отож, випромінювальні властивості ПК змінювались за умови нанесення плівок протеїну та інтерферону, що робить ПК перспективним для біосенсорного застосування.

У випадку дослідження термостимульованої деполяризації зразок ПК попередньо поляризували, тобто вмикали електричне поле (напруга поляризації  $U=12$  В) за кімнатних температур, і далі охолоджували до температури рідкого азоту. У разі досягнення потрібних температур, вимикали електричне поле і, лінійно нагріваючи зразок, досліджували температурну залежність струму деполяризації.

Спектри ТСД для різних зразків хоч і відрізнялись у низькотемпературних частинах, проте були схожими: їм властива слабка емісія зарядів за термостимулювання при низьких температурах, далі простежували зростання струму ТСД з піком у ділянці середніх температур та широку смугу наростання струму з наближенням до кімнатних температур (рис. 3). Поверхнєве покриття (протеїн, інтерферон) впливало на ділянку спектра ТСД в області середніх температур під час вимірювання деполяризаційних струмів, орієнтованих в площині ПК. Особливі відмінності – це зсув високотемпературного піку з  $T \sim 260$  К до  $T \sim 220$  К і поява нового піку інвертованої полярності при  $T \sim 270$  К.

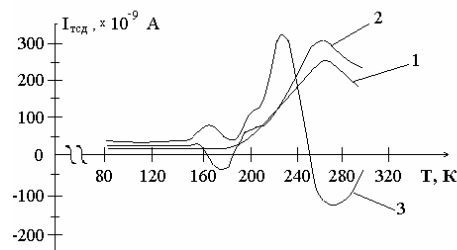


Рис. 3. Спектри ТСД структур: 1 – ПК; 2 – протеїн – ПК; 3 – інтерферон – ПК

У випадку дослідження спектрів ТСД було зафіксовано вплив електромагнітного випромінювання на рух заряджених дефектів у низькорозмірних структурах ПК (рис. 4).

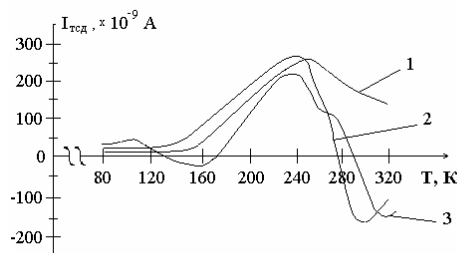


Рис. 4. Спектри фото-ТСД у випадку опромінення ультрафіолетовим світлом структур: 1 – ПК; 2 – протеїн – ПК; 3 – інтерферон – ПК

У випадку опромінення ультрафіолетовим світлом простежували зміну спектрів ТСД. Спектр системи інтерферон–ПК у високотемпературній ділянці (інвертований пік) зсувається до температури  $\sim 320$  К. Новий інвертований пік з'являється для гетероструктури протеїн–ПК при  $T \sim 290$  К, а неінвертований пік зсувається з температури  $\sim 270$  до  $T \sim 240$  К (рис. 4). Без суттєвих змін по формі залишався спектр ПК без покриття.

На підставі спектрів ТСД обчислено енергії активації та ступені заповнення рівнів захоплення іонізованих дефектів в структурах на основі ПК. Розрахунки енергетичного розподілу  $g(E)$  густини заповнення станів виконано на підставі феноменологічної теорії струмів ТСД для неупорядкованих діелектриків за допомогою регуляризаційного алгоритму Тихонова [5].

Енергетичний спектр електрично активних дефектів має не дискретні значення енергій, а певний розподіл, що пов'язано з напорядкованістю фрактальної структури низькорозмірного ПК. Розрахунок густини заповнених станів на основі температурної залежності спектрів ТСД засвідчив існування кількох різних енергетичних смуг зональних дефектів. Енергія активації дефектів у системі ПК становила  $\sim 0,57$  eV, у системі протеїн–ПК простежували невеликий пік  $\sim 0,2$  та значний  $\sim 0,45$  eV, а в системі інтерферон–ПК простежували смуги  $\sim 0,35$  та  $\sim 0,55$  eV (рис. 5).

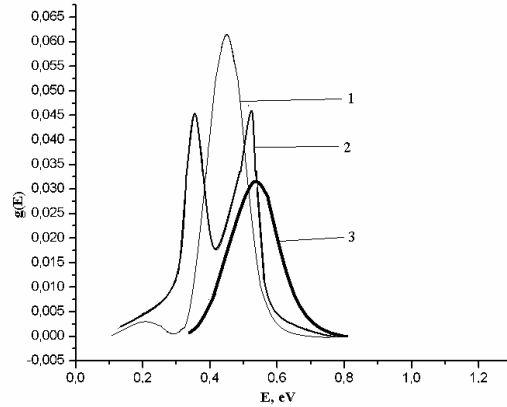


Рис. 5. Енергетичний розподіл густини заповнення станів за енергією активації (без освітлення): 1 – система протеїн – ПК; 2 – інтерферон – ПК; 3 – ПК

Під дією ультрафіолетового опромінення енергетичні розподіли густини заповнення станів для досліджуваних систем змінювались, зокрема в системі протеїн–ПК (рис. 6) з'явився невеликий додатковий пік в ділянці  $\sim 0,7$  eV, для систем інтерферон–ПК зникали смуга станів з енергією активації  $\sim 0,55$  та  $\sim 0,35$  eV, а з'являлася смуга з енергією активації  $\sim 0,45$  eV.

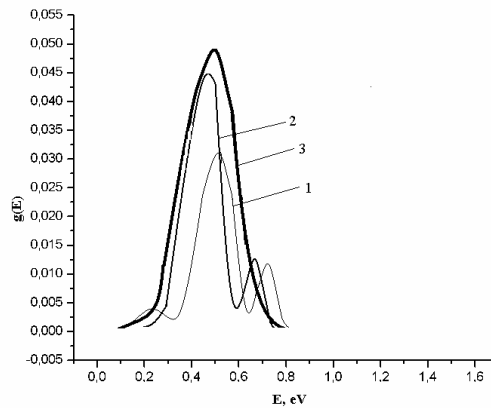


Рис. 6. Енергетичний розподіл густини заповнення станів за енергією активації (у випадку ультрафіолетового опромінення): 1 – система протеїн–ПК; 2 – інтерферон–ПК; 3 – ПК

Отже, густини заповнених станів як функція енергії змінюються залежно від типу біополімеру на поверхні ПК, і, крім того, ультрафіолетове опромінення змінює енергетичну залежність густини станів у системах біополімер–ПК.

Реєстрація явища термостимульованої деполаризації ПК свідчить про його термоелектретні властивості. Складний спектр ТСД дав змогу виявити існування

різних типів заряджених дефектів у ПК. Біополімерне покриття на поверхні поруватого кремнію дає свій вклад в спектри ТСД і фотоТСД ПК. Розрахунок енергії активації і ступеня заповнення рівнів захоплення іонізованих дефектів свідчить про появу додаткових заряджених дефектів у структурі, спричинених біополімером.

Спектри фотолюмінесценції ПК та гетероструктур біополімер (протеїн, інтерферон)–ПК свідчать про те, що наявність біополімеру гасить інтенсивність ФЛ, змінює положення основного максимуму 650 нм та спричинює появу нових короткохвильових максимумів з довжиною хвилі випромінювання ~ 500 нм. Зміна спектрів ФЛ та ФТСД ПК у разі нанесення біополімерів протеїну та інтерферону підтверджує можливість застосування ПК як компоненти біосенсорки.

- 
1. *Tilg. H.* New insights into the mechanisms of interferon alfa // *Gastroenterology*. 1997. Vol. 112. P. 1017–1021.
  2. *Laurell T., Rosengren L., Drott J.* Silicon wafer integratid enzyme reactors // *Biosensors & Bioelectronics*. 1995. Vol. 10. P. 289–299.
  3. *Monastyrskii L.S., Lesiv T.I., Olenych I.B.* Composition and properties of thin solid films on porous silicon surface // *Thin Solid Films*. 1999. Vol. 343–344. P. 335–337.
  4. *Collins R.T., Fauchet P.M., Tischler M.A.* Porous silicon: from luminescence to LEDs // *Physics Today*. 1997. Vol. 1. P. 24–31.
  5. *Гороховатский Ю., Бордовский Г.* Термостимуляционная спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.

**LIGHTEMITTING AND PHOTOTHERMOSTIMULATED DEPolarISATION  
OF HETEROSTRUCTURES ON THE POROUS SILICON BASE****L. Monastyrskii, I. Olenych***Ivan Franko L'viv National University,  
Dragomanova Str., 50, 79005 L'viv, Ukraine*

Presence of thermoelectret state in heterostructures on the porous silicon (PS) base due to the investigations of photothermostimulated depolarisation (TSD) investigations was fixed. Porous silicon TSD spectra on the base of Fredholm equation give the possibility to calculate by numerical method the distribution of state density in the porous silicon band gap and to identify types of the electrical defects caused by the presence of the polymer on the PS surface. The change of photoluminescence and photothermostimulated depolarisation spectra generates due to the presence of biopolymers can be applied as biosensor on the the PS base.

*Key words:* porous silicon, biopolymer, thermostimulated depolarisation, photoluminescence, activation energy.

Стаття надійшла до редколегії 17.05.2006

Прийнята до друку 26.02.2007