

УДК 621.378.35
PACS number(s): 73.20.Dx, 85.42.+m

ІНФРАЧЕРВОНІ СПЕКТРИ ПРОПУСКАННЯ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ГІБРИДНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

Л. Монастирський¹, О. Аксіментьєва¹, І. Оленич¹, Л. Ярицька²

¹Львівський національний університет ім. І.Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

²Львівський державний університет безпеки життєдіяльності
вул. Клепарівська, 35, 79000 Львів, Україна

Методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ) досліджено поверхневий молекулярний склад поруватого кремнію (ПК), термічно та анодно окиснених шарів ПК і нанокомпозитів ПК-полімер. З'ясовано, що основні смуги поглинання у спектрі ПК зумовлені адсорбцією молекул води, гідроксильних груп і фтору в процесі травлення ПК, а також адсорбцією вуглецю внаслідок природного старіння ПК. Визначено, що нові смуги поглинання у композитах ПК-полімер зумовлені поглинанням молекул, які становлять структурну ланку полімера.

Ключові слова: поруватий кремній, спряжений полімер, ІЧ-спектри пропускання, молекулярні комплекси, гібридні композити.

Дослідження спектрів поглинання ПК та композицій спряжений полімер–поруватий кремній в ІЧ ділянці спектра є актуальною темою для дослідників. Вивчення таких спектрів дає інформацію про стан поверхневих молекулярних комплексів ПК чи низькорозмірних гібридних композитів на його основі. Для досліджень обрано низку полімерів зі спряженою системою електронних зв'язків [1, 2] – поліанілін (ПАН), поліепоксіпропілкарбозол (ПЕПК), поліфенілацетилен (ПФА), а також молекулярний органічний напівпровідник – фулерен C₆₀.

Ми дослідили спектри пропускання вихідного монокристалічного кремнію c-Si, поруватого кремнію, анодно та термічно окиснених поруватих шарів і композицій ПФА/ПК/Si, ПАН/ПК/Si, C₆₀/ПК/Si, ПЕПК/ПК/Si. Плівки поліаніліну отримували на поверхні ПК методом електрохімічної полімеризації [1], коли полімер утворюється безпосередньо на поверхні електроду з розчину аніліну. Слід очікувати, що в умовах електрохімічної полімеризації, відбувалось проникнення мономера у пори кремнію і надалі полімеризація відбувалася у порах нанокристалічного кремнію [3]. Осадження полімерів ПЕПК, ПФА та фулерену проводити в атмосферних умовах зануренням зразків поруватого кремнію у розчини хлороформу, пропіленкарбонату та бензолу, відповідно. Вимірювання ІЧ-спектрів проводили на спектрометрі AVATAR у діапазоні 400–4 000 см⁻¹.

У спектрах пропускання c-Si (рис. 1) найвиразнішими були мінімуми на частоті 1 100 см⁻¹ [4], що відповідає валентним коливанням Si–O–Si, та на частоті 620 см⁻¹, яка

швидше відповідає деформаційній моді $Si-H_2$ [5]. Мінімум на частоті $1\,100\text{ cm}^{-1}$ зумовлений окисненням поверхні кремнію, а на частоті 620 cm^{-1} – молекулам води, які є у повітрі.

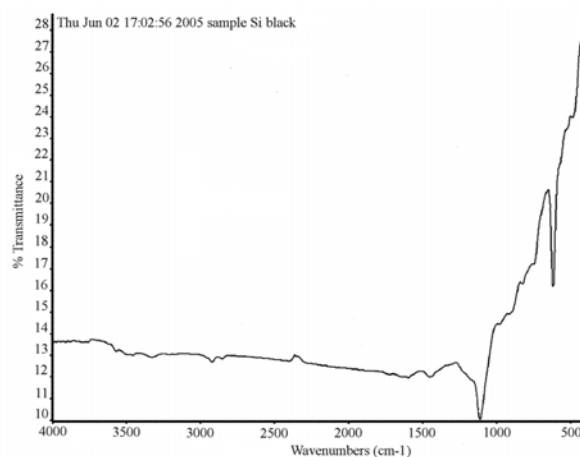


Рис. 1. Інфрачервоний спектр пропускання вихідного с-Si

Для поруватого кремнію спектр пропускання був різноманітнішим, а саме – в ділянках $1\,400\text{--}2\,400\text{ cm}^{-1}$ та $3\,550\text{--}3\,900\text{ cm}^{-1}$. Аналіз смуг довів, що більшість із них належать до молекулярних комплексів, які містять водень. Широка смуга поглинання в інтервалі $3\,550\text{--}3\,900\text{ cm}^{-1}$ відповідає за поглинання на коливаннях $O-H$ зв'язків у молекулах води, які адсорбувалися на поверхні. Незначний внесок у цю смугу роблять коливання пов'язані з гідрогеном. Це також підтвердили спектри пропускання анодно і термічно окисненого поруватого кремнію (рис. 2).

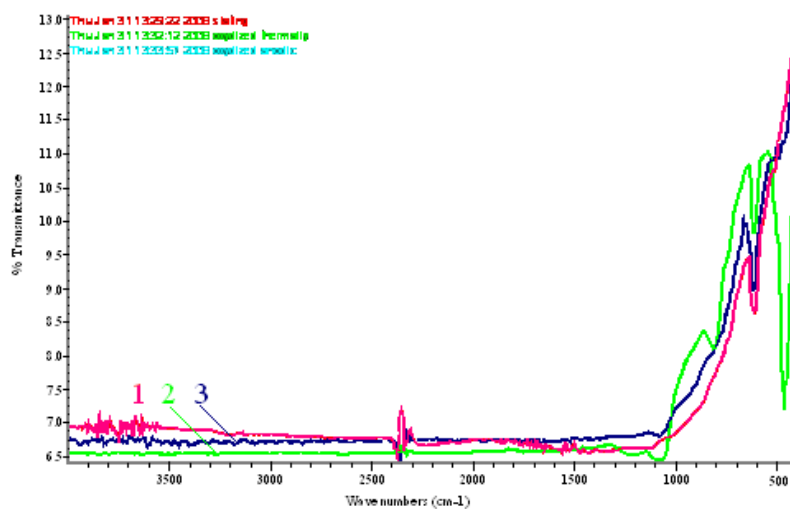


Рис. 2. Інфрачервоний спектр пропускання ПК (1), термічно (2) та анодно (3) окиснених поруватих шарів

Крім того, інфрачервоні спектри ПК мали ті самі два мінімуми, що і *c-Si*. Спектри пропускання ПК мали чіткий мінімум на частоті 620 cm^{-1} . Мінімум на $1\ 100\text{ cm}^{-1}$, який спостерігався у спектрах *c-Si*, для зразків ПК був значно розширений – він знаходився в інтервалі $1\ 050\text{--}1\ 240\text{ cm}^{-1}$, що може бути пов'язано з накладанням декількох смуг поглинання, пов'язаних з адсорбцією вуглецю та молекул води на поверхні поруватого кремнію. Цю гіпотезу підтвердили проведені розрахунки – коливання *Si-O-Si* відповідає смузі поглинання на частоті $1\ 075\text{ cm}^{-1}$, що збігається з науковими даними [6], коливання *C-O* відповідає смузі поглинання на $1\ 111\text{ cm}^{-1}$, коливання *C-C* на $1\ 188\text{ cm}^{-1}$, коливання *CH₂-OH*, *CH-OH* і *C-OH* на $1\ 050$, $1\ 072$ і $1\ 097\text{ cm}^{-1}$, відповідно, та коливання *Si-O-C* на частоті $1\ 240\text{ cm}^{-1}$. Крім цього, спектри пропускання ПК володіли смугами в інтервалах $1\ 450\text{--}1\ 760$, $1\ 450\text{--}1\ 760$ і $2\ 350\text{--}2\ 400\text{ cm}^{-1}$, які відповідають деформаційній моді *C-CH₃* та коливанню *O₃-Si-H*, відповідно [6]. Широка смуга поглинання в інтервалі $2\ 900\text{--}3\ 620\text{ cm}^{-1}$ відповідає за поглинання на коливаннях *O-H* зв'язків у молекулах води, які адсорбувалися на поверхні ПК. Це підтвердили проведені розрахунки: коливання *O-H* зв'язків відповідає частоті $2\ 990\text{ cm}^{-1}$, коливання *Si-O-H* на $3\ 040\text{ cm}^{-1}$. Незначний внесок у цю смугу вклали коливання, пов'язані з гідрогеном. Розраховані коливання для *C-H* зв'язків мають смугу поглинання на $3\ 020\text{ cm}^{-1}$. У спектрах пропускання термічно окисненого ПК смуги $2\ 900\text{--}3\ 620\text{ cm}^{-1}$, пов'язані з *O-H* зв'язками в молекулах води не спостерігались. Крім того, було виявлено смугу поглинання деформаційними коливаннями групи *Si-O* на частоті 490 cm^{-1} .

Після нанесення полімерних плівок у всіх випадках зменшувався ступінь пропускання інфрачервоного світла, що може бути пояснено збільшенням товщини досліджуваних зразків. Полімерні фрагменти і фулерен вносили свої моди в довгохвильовому діапазоні, що відповідало молекулярним комплексам вуглець-водень-кремній-кисень. Так, у спектрах пропускання структури ПЕПК/ПК/Si (рис. 3) простежували мінімум на 750 cm^{-1} , який відповідає валентним коливанням *Si-C* [6], і який не спостерігався для зразків ПК.

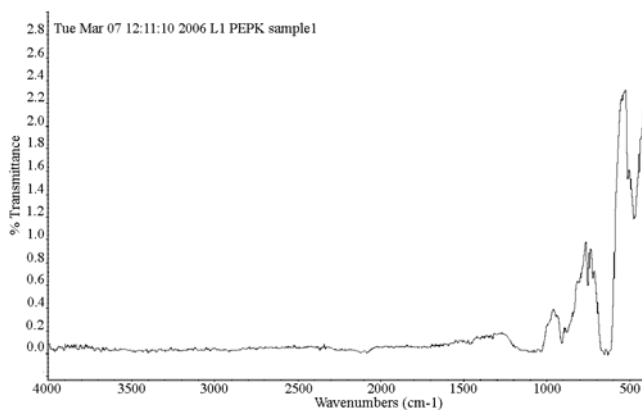


Рис. 3. Інфрачервоний спектр пропускання структури ПЕПК/ПК/Si

Спектр структури ПФА/ПК/Si значно відрізнявся від спектра ПК як за ступенем пропускання, так і за наявністю багатьох нових мінімумів (рис. 4).

В інтервалі $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ було виявлено багато додаткових мінімумів, які не спостерігались у спектрі поруватого кремнію. Найінтенсивніші з них 440 cm^{-1} , 500 cm^{-1} та 520 cm^{-1} швидше за все відповідають коливанням груп *Si-O*. Мінімум на 800 cm^{-1} відповідає валентним коливанням *Si-O-Si*, частота $1\ 770\text{ cm}^{-1}$ швидше за все валентним

коливанням $C=O$ [2]. Група мінімумів на частотах 1 360, 1 395 і 1 485 cm^{-1} найімовірніше відповідають деформаційним коливанням $C-CH_3$ [2]. У ділянці 1 620–2 900 cm^{-1} ідентифіковано смуги поглинання незначної інтенсивності, зумовлені коливаннями зв'язків $C\equiv C$ та $C-H_x$, що можна пояснити пасивацією зв'язків ПК полімерами. Крім цього у спектрі було багато мінімумів в інтервалі 3 400–4 000 cm^{-1} , які відповідають коливанням $O-H$ зв'язків.

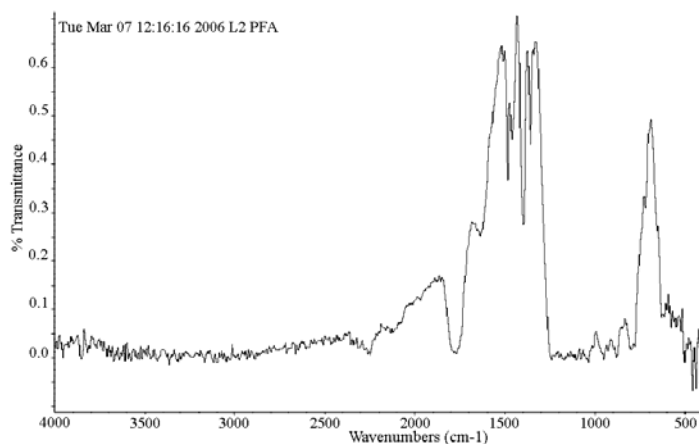


Рис. 4. Інфрачервоний спектр пропускання структури ПФА/ПК/Si

Спектр інфрачервоного пропускання структури ПАН/ПК/Si зображений на рис. 5. Було простежено незначне поглинання в області пропускання 600–950 cm^{-1} , яке зумовлене типами коливань обірваних зв'язків кремнію при травленні із пасивацією воднем і наступним поглинанням на коливних зв'язках $Si-H_2$: 672,3 cm^{-1} – деформаційні коливання і 904,3 cm^{-1} – ножицеподібне коливання [7]. Є смуга поглинання при 978,2 cm^{-1} , що відповідає коливній групі OH .

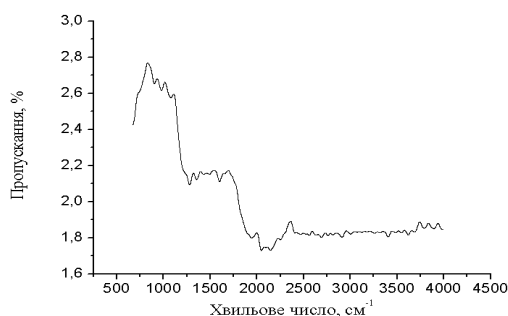


Рис. 5. Інфрачервоний спектр пропускання структури ПАН/ПК/Si

В області 1 000–1 300 cm^{-1} – поглинання, зумовлене ймовірно поглинанням асиметричними коливними модами на зв'язках $Si-O-Si$ і $Si-O-C$: 1 078 cm^{-1} (валентні асиметричні коливання ν_{as} $Si-O-Si$ на пропусканні ПК) та 1 280 cm^{-1} $Si-O-C$. Пік при 1 353 cm^{-1} відповідає поглинанню NO_2 . В області 1 400–1 620 cm^{-1} зареєстровано поглинання, спричинене коливанням бензолного кільця в структурі ПАН на поверхні ПК: 1 428 cm^{-1} – монозаміщене бензолне кільце і при 1 599 cm^{-1} монозаміщене бензолне кільце (NH^I). Наявне значне поглинання в області 2 000–2 400 cm^{-1} хвильових

чисел на зв'язках типу $S-H_x$: SiH_3 ($2\,140\text{ cm}^{-1}$) і O_3-Si-H ($2\,254\text{ cm}^{-1}$), що належить до поглинання на поверхні ПК.

У діапазоні хвильових чисел $2\,400\text{--}2\,800\text{ cm}^{-1}$ є багато смуг, але вони дуже незначні. Проте існує низка смуг поглинання, які ідентифікуються як поглинання на зв'язках $C-H_x$, що пояснюють пасивацією зв'язків ПК із ПАН: $\nu_{as} C-H_3$ ($2\,814\text{ cm}^{-1}$), асиметричні валентні на $C-H_2$ ($2\,919\text{ cm}^{-1}$). При $3\,000\text{ cm}^{-1}$ є поглинання, зумовлене гідроксильною групою $O-H$ ($3\,000\text{ cm}^{-1}$). В області хвильових чисел $3\,400\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$ наявне поглинання, зумовлене гідроксильною групою: $Si-OH$ ($3\,401\text{ cm}^{-1}$) і H_2O ($3\,619\text{ cm}^{-1}$) [7].

Спектр пропускання структури $C_{60}/ПК/Si$ зображено на рис. 6. Мінімум на 620 cm^{-1} , який спостерігався в $s-Si$ та ПК тут дещо зміщений і знаходиться на частоті 630 cm^{-1} . У спектрі наявний мінімум на $2\,100\text{ cm}^{-1}$, який відповідає коливанням $Si-H$ та $Si-H_2$ і який не спостерігався у спектрі поруватого кремнію.

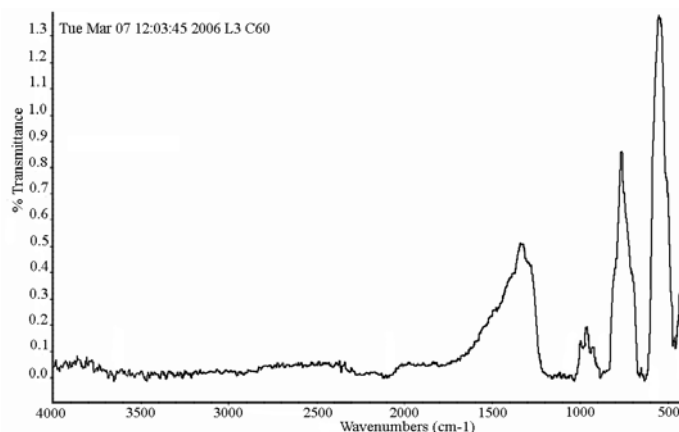


Рис. 6. Інфрачервоний спектр пропускання структури $C_{60}/ПК/Si$

Отож, з'ясовано, що основні смуги поглинання у спектрі ПК зумовлені адсорбцією молекул води, гідроксильних груп і фтору в процесі травлення поруватого кремнію, та адсорбцією вуглецю внаслідок його природного старіння. Визначено, що нові смуги поглинання, які виникали у досліджуваних структурах ПК-полімер зумовлені адсорбцією молекул, які становлять структурну ланку нанесеного полімера.

Зміна спектрів пропускання під час окиснення та адсорбції газів може бути застосована для стабілізації поверхні ПК та для створення чутливих оптичних газових сенсорів на основі низькорозмірних композитів поруватого кремнію.

1. Аксіментьєва О.І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. Львів: Світ, 1998. 145 с.
2. Aksimentyeva O., Lupsak N., Konopelnik O., Grytsiv M. Effect of electrosynthesis conditions on the structure and optical properties of the polyphenylacetylene films // *Molec. Cryst.&Liqued Cryst.* 2002. Vol. 385. P. 79–84.
3. Misra S., Bhattacharya R., Angelucci R. Integrated polymer thin film macroporous silicon microsystems // *J. Indian Inst. Sci.* 2001. Vol. 81. P. 563–567.
4. Бабич В.М. Кислород в монокристаллах кремнія. К.: Інтертранс ЛТД, 1993. 215 с.
5. Балагуров Л.А., Павлов В.Ф. и др. Исследование пористого кремния и его старения методами полного внешнего отражения рентгеновских лучей и инфракрасной спектроскопии // *Физ. и техн. полупроводн.* 1997. Т. 31. № 8. С. 957–960.

6. *Копылов А.А., Холодильов А.Н.* Инфракрасное поглощение в пористом кремнии, полученном в электролитах, содержащих этанол // Физ. и техн. полупроводн. 1997. Т. 31. № 5. С. 556–558.
7. *Белогорохов А.И., Белогорохова Л.И.* Оптические свойства слоев пористого кремния, полученных с использованием электролита // Физ. и техн. полупроводн. 1999. Т. 33. № 2. С. 198–204.

TRANSMISSION INFRARED SPECTRA OF LOW DIMENSION HYBRID COMPOSITES ON A POROUS SILICON BASE

L. Monastyrskyj¹, O. Aksimentyeva¹, I. Olenych¹, L. Yarytska²

¹*Ivan Franko L'viv National University, Dragomanova, 50, L'viv, Ukraine*

²*L'viv State University of Vital Activity Safety, Kleparivska, 35, L'viv, Ukraine*

By the infrared transmission spectroscopy it was investigated surface molecules composition of natural porous silicon (PS), thermo- and anodic oxidized PS layers and nanocomposites PS–polymer. It was shown that basic bands of adsorption in PS spectra was connected with adsorption of water molecules, OH – groups and fluorine during etching process of PS and carbon adsorption after its natural aging. It was shown than new bands of adsorption in PS–polymer composites were connected with adsorption of molecules from deposition polymer structure.

Key words: porous silicon, polymer coating, IR transmission spectra, molecular complex, hybrid composites.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПРОПУСКАНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Л. Монастырский¹, Е. Аксiмeнтъева¹, И. Оленич¹, Л. Ярицька²

¹*Львовский национальный университет им. И. Франко*

ул. Драгоманова, 50, Львов, Украина

²*Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности*

ул. Клепаровская, 35, Львов, Украина

Методом инфракрасной спектроскопии исследовано поверхностный молекулярный состав пористого кремния (ПК), термически и анодно окисленных слоев ПК и нанокomпозитов ПК–полимер. Установлено, что основные полосы поглощения в спектре ПК обусловлены адсорбцией молекул воды, гидроксильных групп и фтора в процессе травления ПК, и адсорбцией углерода вследствие его природного старения. Установлено, что новые полосы поглощения в композитах ПК–полимер обусловлены поглощением молекул, которые составляют структурные звенья нанесенного полимера.

Ключевые слова: пористый кремний, сопряженный полимер, ИК-спектры пропускания, молекулярные комплексы, гибридные композиты.

Стаття надійшла до редколегії 23.04.2009

Прийнята до друку 20.07.2009