

## Фотолюмінесценція гібридних структур поруватий кремній – марганцехлорид тетраметиламонію

І.Б. Оленич<sup>1,\*</sup>, Л.С. Монастирський<sup>1</sup>, С.А. Свелеба<sup>1</sup>, А.П. Лучечко<sup>1</sup>, Л.І. Ярицька<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

<sup>2</sup> Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, вул. Клепарівська, 35, Львів, Україна

(Одержано 06.10.2017, у відредагованій формі – 21.10.2017, опубліковано online 24.02.2018)

Методом повільного випаровування на поверхні поруватого кремнію вирощені оптично прозорі у видимому діапазоні спектру кристали марганцехлорид тетраметиламонію. За допомогою скануючої електронної мікроскопії та ІЧ Фур'є спектроскопії підтверджено формування гібридної структури поруватий кремній– $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$  та досліджено її компонентний склад. Вивчено спектри збудження і випромінювання фотолюмінесценції отриманих структур в діапазонах 220 – 400 і 400 – 800 нм, відповідно. Встановлено, що багатоколірна фотоемісія утворюється поєднанням смуг люмінесцентного випромінювання наноструктур поруватого кремнію та марганцехлорид тетраметиламонію. Показано можливість керування спектром фотолюмінесценції за рахунок зміни енергії збудження.

**Ключові слова:** Поруватий кремній, Марганцехлорид тетраметиламонію, Гібридна структура, Фотолюмінесценція, ІЧ спектроскопія.

DOI: [10.21272/jnep.10\(1\).01015](https://doi.org/10.21272/jnep.10(1).01015)

PACS numbers: 78.55. – m, 81.07. – b

### 1. ВСТУП

Підвищений інтерес дослідників до створення та дослідження кремнієвих наноструктур з квантовими властивостями зумовлений перспективою розробки нового покоління оптоелектронних пристроїв на їх основі. Доволі простим і контрольованим методом отримання кремнієвих наноструктур є технологія електрохімічного формування поруватого кремнію (ПК) [1, 2]. Значна площа поглинаючої поверхні, збільшена внаслідок квантового обмеження ширина забороненої зони кремнієвих нанокристалів та інтенсивна видима фотолюмінесценція ПК розширюють функціональні можливості кремнієвої технології [3, 4].

Крім того, за рахунок модифікації поруватого шару можна додатково змінювати в широких межах електронні та оптичні властивості матеріалу [5-7]. Завдяки розгалуженій системі пор ПК є ідеальною основою для введення легуючих домішок та осадження наночастинок різної природи. Зокрема, формування гібридних структур на основі ПК шляхом пасивації поверхні поруватого шару полімерними плівками дає змогу впливати на процеси рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду, змінюючи люмінесцентні характеристики таких структур [8, 9].

Поєднання властивостей окремих компонентів гібридних наносистем лежить в основі створення низки багатофункціональних матеріалів квантової електроніки. Перспективними з цієї точки зору є сегнетоелектричні нанокристали. Властивості нанорозмірних сегнетоелектриків привернули до себе значну увагу завдяки ефектам термічної, діелектричної і термооптичної пам'яті. Практична реалізація згаданих ефектів може бути використана у комбінованих опто- і мікроелектронних схемах для індикації фізичних полів, генерування і перетворення електромагнітних коливань, записування та опрацювання інформації [10-13].

Тому мета роботи полягала у створенні гібридних структур на основі нанорозмірного ПК та сегнетоелектричних кристалів марганцехлорид тетраметиламонію і дослідженні їх оптико-люмінесцентних властивостей для створення активних елементів оптоелектроніки. Особлива увага зосереджена на вивченні можливості керування фотолюмінесцентними властивостями гібридних структур ПК– $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ .

### 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Шари ПК для гібридних структур отримували методом фотоелектрохімічного анодування пластин монокристалічного кремнію товщиною 400 мкм, електронного типу провідності з питомим опором 4,5 Ом·см, кристалографічної орієнтації (100) в етанольному розчині фтористоводневої кислоти з об'ємним співвідношенням компонентів  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$ . Густина анодного струму складала 40  $\text{mA}/\text{cm}^2$  і була постійною впродовж всього процесу електрохімічного травлення, тривалість якого становила 20 хвилин. Під час анодного травлення кремнію утворюються вузькі пори, які спрямовані в глибину кремнієвого кристалу (рис. 1). Після електрохімічної обробки зразки ПК промивали дистильованою водою і сушили на повітрі.

Кристали  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$  на поверхні ПК вирощували методом повільного випаровування за кімнатної температури впродовж 6 год з перенасиченого водного розчину перекристалізованих монокристалів марганцехлорид тетраметиламонію. Для створення ростового розчину використовувалась суміш солей тетраметиламонію хлористого  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$  та хлориду марганцю  $\text{MnCl}_2$  у стехіометричному співвідношенні. Попередня перекристалізація вихідного монокристалу забезпечує отримання  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$  на поверхні поруватого шару у формі монокристалів, а не дендритів. Отриманий розчин нагрівався до

\* [iolenych@gmail.com](mailto:iolenych@gmail.com)

температури 330 – 350 К і за допомогою голкоподібного пристрою наносився тонким шаром на охолоджену поверхню ПК, яка слугувала затравкою для росту кристалів марганцехлорид тетраметиламонію.

Мікроструктуру поруватого шару та кристалів  $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$  на поверхні ПК досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) РЕММА-102 (Selmi, Україна). Молекулярний склад вивчали методом ІЧ Фур'є спектроскопії [14]. Вимірювання ІЧ спектрів пропускання проводили на спектрометрі AVATAR в діапазоні 400 – 4000  $cm^{-1}$ . Ідентифікацію смуг поглинання проводили на основі порівняння з літературними даними [9, 15-17].

Оптико-люмінесцентні властивості гібридних структур на основі ПК досліджені за допомогою флуорометра CM2203 (Solar, Білорусь). Спектри оптичного пропускання кристалів  $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$  на скляній підкладці вивчені в спектральному діапазоні 220 – 1000 нм. Спектри збудження люмінесценції експериментальних зразків виміряні в області 220 – 400 нм для максимумів смуг люмінесцентного випромінювання. Спектри фотолюмінесценції досліджені в діапазоні 400 – 800 нм при збудженні УФ випромінюванням зі сторони поруватого шару з вирощеними кристалами марганцехлориду тетраметиламонію. Всі вимірювання здійснювались на повітрі за кімнатної температури.

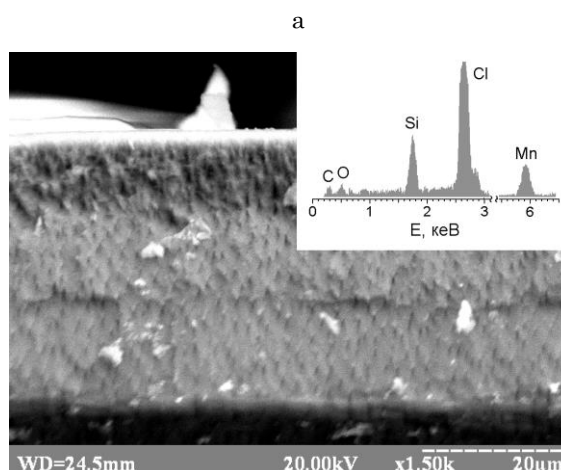
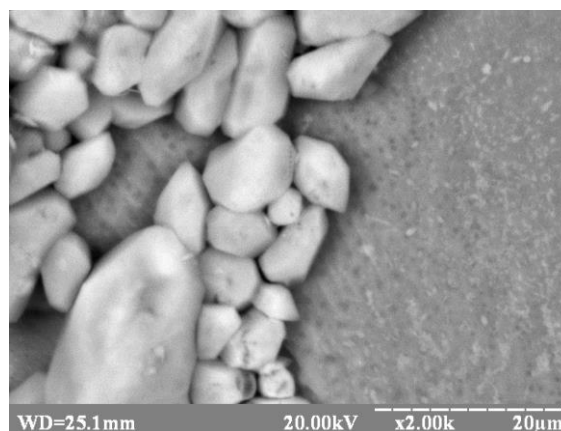
### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження поверхні та поперечного перерізу гібридних структур на основі ПК проводився за допомогою скануючого електронного мікроскопу в режимі вторинних електронів і рентгеноспектрального мікроаналізу (EDS). На СЕМ-зображеннях спостерігалось утворення на поверхні ПК кристалічних масивів марганцехлориду тетраметиламонію (див. рис. 1). Зазвичай розміри вирощених кристалів становили декілька мікрон, хоча спостерігалось також формування на поверхні поруватого шару нанорозмірних кристалів  $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ .

Режим рентгеноспектрального мікроаналізу дає змогу за енергетичними спектрами визначити елементний склад гібридної структури. Поряд з інтенсивним максимумом з енергією 1,7 кеВ, який характерний для кремнію, спостерігались енергетичні піки поблизу 2,7 кеВ та 5,9 кеВ, що відповідають атомам хлору та марганцю, відповідно. Крім того, були ідентифіковані смуги з енергією 0,3 кеВ та 0,5 кеВ, яка пов'язані з атомами вуглецю і кисню.

Молекулярний склад гібридної структури ПК- $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$  і взаємодія її компонентів було вивчено на основі аналізу ІЧ спектрів пропускання, які показані на рис. 2. В ІЧ спектрі вихідного ПК найбільш виразними були смуги поглинання в області хвильових чисел 620 - 660  $cm^{-1}$ , що відповідає деформаційній моді Si-H<sub>2</sub>, та на частоті 1100  $cm^{-1}$ , яка відповідає валентним коливанням Si-O-Si [9,15]. Поглинання на частоті 460  $cm^{-1}$  характерне для деформаційних коливань групи Si-O. Крім того, спостерігались смуги поглинання на частотах 860 і 2100  $cm^{-1}$ , які пов'язані з молекулярними комплексами, що містять водень: відповідно Si-OH та Si-H.

У спектральному діапазоні 3400 - 4000  $cm^{-1}$  спостерігається низка смуг поглинання малої інтенсивності. Зазвичай поглинання в цій спектральній області пов'язують з адсорбованими поруватим шаром молекулами води і Si-OH групами [15].



б

Рис. 1 – СЕМ зображення поверхні (а) і поперечного перерізу (б) гібридної структури поруватий кремній – марганцехлорид тетраметиламонію. На вставці: діаграма рентгеноспектрального мікроаналізу структури

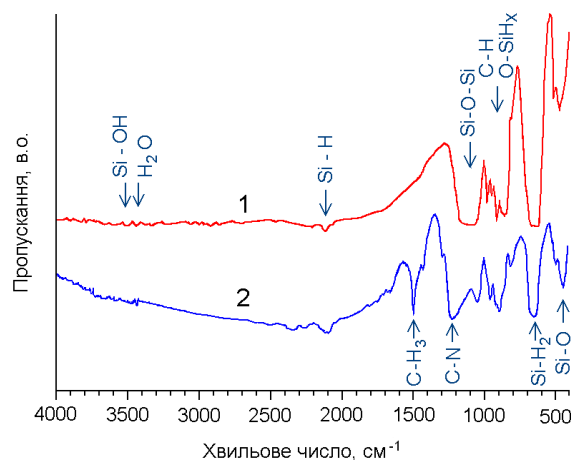


Рис. 2 – ІЧ спектри пропускання вихідного зразка ПК (1) і гібридної структури ПК- $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$  (2)

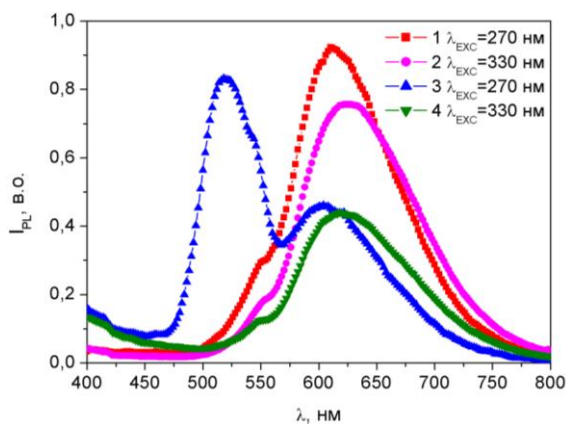
ІЧ спектри пропускання гібридної структури ПК– $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$  характеризувались додатковим поглинанням на частоті  $1490 \text{ см}^{-1}$ , яке пов'язують з молекулярними комплексами тетраметиламонію, зокрема з групою С–Н<sub>3</sub> [16, 17]. Поряд з тим, відбувається трансформація смуги поглинання в спектральному діапазоні  $1100 - 1250 \text{ см}^{-1}$ , що може бути зумовлено як зміною молекулярного покриття нанокристалів ПК, так і коливанням С–Н зв'язків [17].

Гібридна структура ПК– $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$  володіє інтенсивною фотолюмінесценцією у видимому спектральному діапазоні (рис. 3). Спектри фотолюмінесценції характеризуються трьома смугами видимого випромінювання, інтенсивність яких залежить від довжини хвилі збудження. Широка смуга з максимумом в області  $630 - 680 \text{ нм}$ , ймовірно, пов'язана з ПК. Вона утворюється в результаті випромінювальної рекомбінації фотогенерованих електронно-діркових пар в квантово-розмірних кремнієвих нанокристалах [4]. Вирощені на поверхні поруватого шару кристали  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$  дещо зменшують інтенсивність випромінювання червоної смуги люмінесценції ПК, що може бути пов'язано з додатковим розсіюванням та поглинанням світла кристалічними масивами марганцехлориду тетраметиламонію.

Поряд з червоною смугою фотолюмінесценції гібридної структури спостерігаються дві зелені смуги випромінювання в спектральній області  $500 - 530 \text{ нм}$ , які частково перекриваються і ймовірно пов'язані з іонами  $\text{Mn}^{2+}$  в кристалах  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ . Зокрема, атоми марганцю слугують активаторами зелених смуг люмінесценції кристаллофосфорів [18-20].

Зміна енергії збудження зумовлює перерозподіл інтенсивності смуг фотолюмінесценції, що підтверджує різну природу люмінесцентних центрів у гібридній структурі ПК– $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ . У випадку зменшення довжини хвилі збуджуючого люмінесценцію УФ випромінювання спостерігається збільшення інтенсивності зеленої смуги фотолюмінесценції, яка пов'язана з випромінювальною рекомбінацією в кристалах марганцехлориду тетраметиламонію (див. рис. 3).

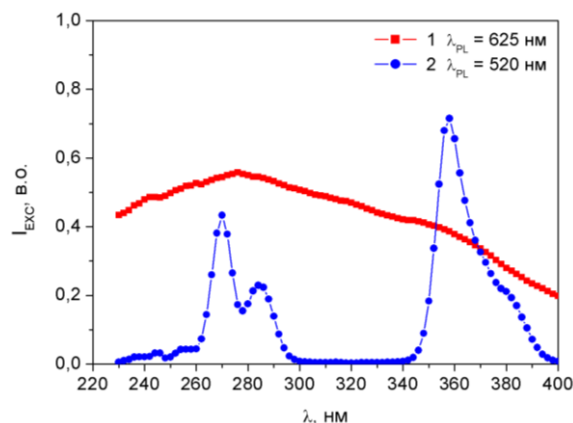
Для отримання додаткової інформації про природу фотолюмінесценції гібридної структури



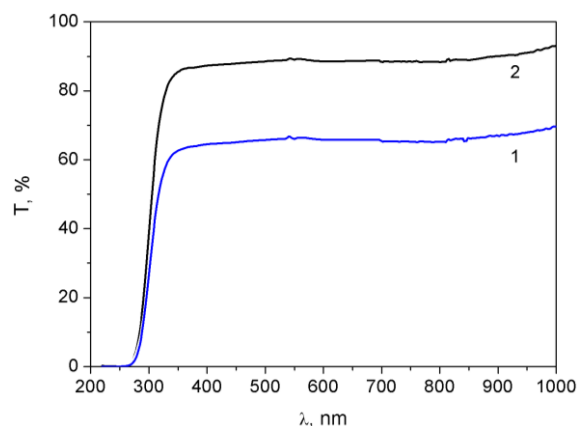
**Рис. 3** – Спектри фотолюмінесценції ПК (1,2) і гібридної структури ПК– $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$  (3,4) при збудженні УФ світлом з довжиною хвилі  $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ нм}$  (1,3) та  $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ нм}$  (2,4)

ПК– $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$  були вивчені спектри її збудження для максимумів смуг люмінесцентного випромінювання, які показані на рис. 4. Спектр збудження для  $\lambda_{PL} = 625 \text{ нм}$  характеризувався широкою смугою з пологим максимумом в УФ області та був подібним до спектра збудження люмінесценції ПК [9]. Спектр збудження фотолюмінесценції для  $\lambda_{PL} = 520 \text{ нм}$  володів більш складним характером. Зокрема, спостерігалися смуги в спектральних діапазонах  $265 - 275$ ,  $280 - 290$ ,  $355 - 365$  і  $375 - 385 \text{ нм}$ , які пов'язують з електронними переходами з основного стану  ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  іонів  $\text{Mn}^{2+}$  у збуджені стани  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ ,  ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$ ,  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$  та  ${}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$ , відповідно [20].

Таким чином, інтегральна інтенсивність фотолюмінесценції експериментальної структури ПК– $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$  буде максимальною у випадку збудження УФ випромінюванням в діапазоні  $265 - 275 \text{ нм}$ . Крім того, керувати фотолюмінесцентними властивостями гібридних структур можна за допомогою зміни довжини хвилі збуджуючого УФ випромінювання.



**Рис. 4** – Спектри збудження фотолюмінесценції гібридної структури ПК– $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$  для  $\lambda_{PL} = 625 \text{ нм}$  (1) і  $\lambda_{PL} = 520 \text{ нм}$  (2)



**Рис. 5** – Спектральна залежність коефіцієнта пропускання кристалів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$  на скляній підкладці (1) та вихідної підкладки (2)

Слід зазначити, що кристали  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$  можна ефективно використовувати як “вікно” для збуджуючого і генерованого ПК випромінювання. На рис. 5 показана спектральна залежність коефіцієнта пропускання кристалів марганцехлориду тетраме-

тиламонію на скляній підкладці та вихідної підкладки. У видимій та ближній УФ області спектра отримані кристали мають високий коефіцієнт оптичного пропускання.

#### 4. ВИСНОВКИ

У роботі отримані фотолюмінесцентні гібридні структури ПК-[N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> шляхом вирощування на поверхні поруватого шару прозорих у видимому діапазоні спектру кристалів марганцехлорид тетраметиламонію. Методами рентгеноспектрального мікроаналізу та ГЧ Фур'є спектроскопії вивчено компонентний склад і взаємодію компонентів отриманих гібридних структур. Зокрема, експериментально встановлено, що основні смуги ГЧ поглинання пов'язані з комплексами, які містять водень і кисень, а також, з молекулярними комплексами тетраметиламонію.

Показано, що поєднання фотолюмінесцентних властивостей наноструктур ПК і кристалів марганцехлорид тетраметиламонію дозволяє спостерігати багатосмугове випромінювання, що може розширити перспективу застосування гібридного матеріалу для створення випромінювачів білого світла.

На підставі комплексних досліджень спектрів збудження і випромінювання фотолюмінесценції показана можливість управління люмінесцентними властивостями структур ПК-[N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> за рахунок зміни енергії збудження.

На підставі комплексних досліджень спектрів збудження і випромінювання фотолюмінесценції показана можливість управління люмінесцентними властивостями структур ПК-[N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> за рахунок зміни енергії збудження.

### Фотолюмінесценція гібридних структур пористий кремній - марганцехлорид тетраметиламонія

І.Б. Оленич<sup>1</sup>, Л.С. Монастирський<sup>1</sup>, С.А. Свелеба<sup>1</sup>, А.П. Лучечко<sup>1</sup>, Л.І. Ярицька<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка, ул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

<sup>2</sup> Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, ул. Клепаровська, 35, 79007 Львів, Україна

Методом медленного испарения на поверхности пористого кремния выращены оптически прозрачные в видимом диапазоне спектра кристаллы марганцехлорид тетраметиламмония. С помощью сканирующей электронной микроскопии и ИК Фурье спектроскопии подтверждено формирование гибридной структуры пористый кремний-[N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> и исследован ее компонентный состав. Изучены спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции полученных структур в диапазонах 220 – 400 и 400 – 800 нм, соответственно. Установлено, что многоцветная фотоэмиссия образуется сочетанием полос люминесцентного излучения наноструктур пористого кремния и марганцехлорид тетраметиламмония. Показана возможность управления спектром фотолюминесценции за счет изменения энергии возбуждения.

**Ключевые слова:** Пористый кремний, Марганцехлорид тетраметиламмония, Гибридная структура, Фотолюминесценция, ИК спектроскопия.

### Photoluminescence of the Porous Silicon - Tetramethylammonium Manganese Chloride Hybrid Structures

I.B. Olenych<sup>1</sup>, L.S. Monastyrskii<sup>1</sup>, S.A. Sveleba<sup>1</sup>, A.P. Luchechko<sup>1</sup>, L.I. Yarytska<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ivan Franko National University of Lviv, 50, Dragomanov Str., 79005 Lviv, Ukraine

<sup>2</sup> Lviv State University of Live Safety, 35, Kleparivska Str., 79007 Lviv, Ukraine

By slow evaporation method, optically transparent crystals of tetramethylammonium manganese chloride were grown on the surface of porous silicon. By means of scanning electron microscopy and FTIR spectroscopy, the formation of the hybrid structure of porous silicon-[N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> has been confirmed and its composition has been investigated. Photoluminescence excitation and emission spectra of the obtained hybrid structures were investigated in 220 – 400 and 400 – 800 nm regions, respectively. It was established that multicolor photoemission is produced by combining the luminescent radiation bands of porous silicon nanostructures and tetramethylammonium manganese chloride. The possibility of photoluminescence spectra modification by changing the excitation energy is demonstrated.

**Keywords:** Porous silicon, Tetramethylammonium manganese chloride, Hybrid structure, Photoluminescence, FTIR spectroscopy.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse, *Mater. Sci. Eng. R* **39**, 93 (2002).
2. H. Föll, J. Carstensen, M. Christophersen, G. Hasse, *phys. status solidi a* **182**, 7 (2000).
3. B.C. Chakravarty, J. Tripathi, A.K. Sharma, R. Kumar, K.N. Sood, S.B. Samanta, S.N. Singh, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **91**, 701 (2007).
4. O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000).
5. M. Chiesa, G. Amato, L. Boarino, E. Garrone, F. Geobaldo, E. Giamello, *Angew. Chem. Int. Edit.* **42**, 5032 (2003).
6. N.V. Gaponenko, *Acta Phys. Polonica, A* **112**, 737 (2007).
7. T.S. Amran, M.R. Hashim, N.K. Al-Obaidi, H. Yazid, R. Adnan, *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 35 (2013).
8. I.B. Olenych, O.I. Aksimentyeva, L.S. Monastyrskii, M.R. Pavlyk, *J. Appl. Spectrosc.* **79**, 495 (2012).
9. I. Karbovnyk, I. Olenych, A. Kukhta, A. Lugovskii, G. Sasnouski, Yu. Olenych, A. Luhechko, A.I. Popov, L. Yarytska, *Radiat. Meas.* **90**, 38 (2016).
10. X. Liu, Y. Liu, W. Chen, J. Li, L. Liao, *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 285 (2012).
11. A.L. Pirozerskii, E.V. Charnaya, *Phys. Solid State* **52**, 620 (2010).
12. S.A. Sveleba, I.V. Karpa, I.N. Katerynychuk, Yu.M. Furgala, O.V. Semotyuk, I.M. Kunyo, E.I. Fitsych, Yu.I. Pankivskiy, *Crystallogr. Rep.* **58**, 122 (2013).
13. I. Karbovnyk, *Ferroelectrics* **317**, 15 (2005).
14. I. Karbovnyk, S. Piskunov, I. Bolesta, S. Bellucci, M. Cestelli Guidi, M. Piccinini, E. Spohr, A.I. Popov, *Eur. Phys. J. B* **70**, 443 (2009).
15. A. Plummer, V.A. Kuznetsov, J.R. Gascooke, J. Shapterac, N.H. Voelcker, *RSC Adv.* **7**, 7338 (2017).
16. A.L. Andrade, J.D. Fabris, J.D. Ardisson, M.A. Valente, J.M.F. Ferreira, *J. Nanomater.* **2012**, 454759 (2012).
17. A. Ouasri, A. Rhandour, M.C. Dhamelincourt, P. Dhamelincourt, A. Mazzah, *Spectrochim. Acta A* **58**, 2779 (2002).
18. H. You, J. Zhang, G. Hong, H. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **111**, 10657 (2007).
19. A. Luhechko, O. Kravets, L. Kostyk, O. Tsvetkova, *Radiat. Meas.* **90**, 47 (2016).
20. I. Bolesta, Yu. Furgala, I. Kityk, *Phase Transitions* **56**, 1 (1996).