

Л.С. Монастирський, І.Б. Оленич, О.В. Гальчинський

Видиме світловипромінювання та фототермостимульована деполяризація гетерокомпозицій біополімер-поруватий кремній

*Львівський національний університет ім. Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, E-mail: monastyr@yahoo.com*

Дослідження процесів фототермостимульованої деполяризації гетерокомпозицій на основі поруватого кремнію (ПК) засвідчили наявність термоелектретних властивостей ПК. Аналіз спектрів ТСД на основі рівняння Фредгольма дав змогу розрахувати числовим методом розподіл густини станів у забороненій зоні ПК. Спектри ТСД і фотолюмінесценції вказують на появу додаткових заряджених дефектів, спричинених біополімером на поверхні ПК. Зміна спектрів ФЛ та ФТСД ПК при нанесенні біополімерів підтверджує можливість застосування ПК як компоненти біосенсорика.

Стаття постуила до редакції 16.05.2005; прийнята до друку 15.11.2005.

Вступ

Майбутня нейроелектроніка і біомолекулярна електроніка, біосенсорика та молекулярні діагностичні інструменти базуються на гібридизації мікроелектронних приладів та біологічних систем. Швидкий розвиток галузі створення штучних органів стимулював розвиток напрямку дослідження біосумісності живого та неживого. Сьогодні інтенсивно розвиваються оптоелектроніка на базі електроніки для біосенсорів та біоелектронних застосувань. Це зокрема ДНК-сенсори на основі поруватого кремнію (ПК), прилади для експрес – діагностики лейкозу, СНІДу, нанокристалічні хімічні сенсори. Таким чином, крім прямого використання ПК як матеріалу для світловодів видимої ділянки світла, його все ширше застосовують як нанопорувате середовище, яке в парі з біоорганічним покриттям, має широкий спектр сенсорних властивостей і знайде застосування в медицині, харчовій та інших видах промисловості.

Сьогодні дослідження спрямовані на розробку невроелектронних і біомолекулярних наноелектронних приладів, таких як біосенсори і діагностичні молекулярні датчики шляхом інтегрування біологічних матеріалів з мікро – і наноелектронними приладами. Введення трансмембранних протеїн в мікроелектронні пристрої для детектування біомолекул. Це вимагає нанесення плоских ліпідних біошарів як матрицю для введення протеїнів [1,2].

І. Експеримент.

Експериментальні шари ПК формувались методом електрохімічного анодування в гальваностатичному режимі на підкладках монокристалічного кремнію р- 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 mA/cm^2 в різних дослідах. Тривалість процесу анодизації – 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.

Гетероструктури ПК-протеїн отримували шляхом нанесення рідкого білка на поверхню ПК з подальшим висушуванням його при кімнатній температурі. Білок α -інтерферон попередньо розводився дистильованою водою у співвідношенні 1:1.

Нами досліджувалось люмінесценція гетероструктур поруватого кремнію, що збуджувалась імпульсним азотним лазером ЛГИ-21 ($\lambda = 337 \text{ nm}$) через оптичний світлофільтр ЖС-17. Для реєстрації спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) використовувався монохроматор МДР-12, фотоелектронний помножувач типу ФЕП-51.

У випадку дослідження термостимульованої деполяризації (ТСД) зразок ПК попередньо поляризували, тобто вмикали електричне поле (напруга поляризації $U = 8-25 \text{ V}$) при кімнатних

температурах і далі охолоджували до температур рідкого азоту. При досягненні потрібних температур, вимикали електричне поле і, лінійно нагріваючи зразок, досліджували залежність струму деполяризації від температури [3].

II. Результати та обговорення

Вимірювання спектрів фотолюмінесценції проводились у вакуумі і на повітрі, суттєвої різниці між цими спектрами не зауважили. Спектри досліджувались як на ПК, так і на гетероструктурах білок-ПК-кремнієва підкладка. Спектри ФЛ ПК досліджувались в діапазоні 400-950 нм. Зразки володіють інтенсивною фотолюмінесценцією при збудженні азотним лазером. Спектри мають вигляд широких смуг, створених накладанням великої кількості гаусіан.

У видимій ділянці спектру ПК мав широку смугу люмінесценції 500-750 нм з максимумом в оранжевій ділянці – 625 нм (рис. 1). Гетероструктура протейн-ПК також володіє випромінювальними властивостями, але спектр випромінювання змістився у короткохвильову область 460-750 нм і з'явився короткохвильовий пік при $\lambda \sim 500$ нм. Основний пік при цьому не змінив свого положення 625 нм (рис. 2), інтенсивність свічення в максимумі зменшилась у 1,5 раза.

Люмінесценція гетероструктури інтерферон – ПК володіла широкою смугою 460-775 нм з двома чіткими максимумами при 480 нм та 600 нм (рис. 3), але з ще меншою інтенсивністю.

Таким чином, випромінювальні властивості ПК змінюються при нанесенні плівок протейну та інтерферону, що робить ПК перспективним для біосенсорного застосування.

Численні спектри ТСД для різних зразків хоч і відрізнялись у низькотемпературних частинах спектрів, проте мали однаковий характер: їм властива

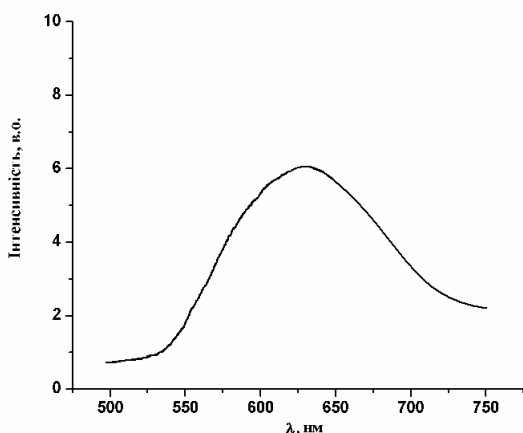


Рис. 1. Спектр фотолюмінесценції поруватого кремнію.

емісія зарядів при термостимулюванні за азотні температури, далі простежувалося зростання струму ТСД з піком в ділянці середніх температур та широка смуга наростання струму з наближенням до кімнатних температур (рис. 4). Поверхнєве покриття (протейн, інтерферон) впливає на ділянку спектру ТСД в області середніх температур при вимірюванні дипольризацийних струмів, орієнтованих в площині ПК. Особливі відмінності – це зсув високотемпературного піку з $T \sim 260$ К до $T \sim 220$ К та поява нового піку інвертованої полярності при $T \sim 270$ К.

При дослідженні спектрів ТСД було зафіксовано вплив електромагнітного випромінювання на рух заряджених дефектів у низькорозмірних структурах ПК (рис. 5). У випадку опромінення ультрафіолетовим світлом простежувалась зміна спектрів ТСД. При дослідженні спектру ФТСД без суттєвих змін по формі залишається спектр ПК без покриття. Спектр системи інтерферон – ПК у високотемпературній ділянці (інвертований пік) зсувається до температури ~ 320 К. Новий інвертований пік з'являється для гетероструктури протейн – ПК при $T \sim 290$ К, а не інвертований пік зсувається з температури ~ 27 К до $T \sim 240$ К (рис. 5).

На підставі спектрів ТСД розраховано 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 регуляриційного алгоритму Тихонова [4] (рис. 6). 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 показав існування кількох різних енергетичних смуг зональних дефектів. Енергія активації дефектів в системі ПК складала $\sim 0,57$ eV, в системі протейн – ПК спостерігались невеликий пік $\sim 0,2$ eV та значний $\sim 0,45$ eV, а в системі інтерферон – ПК спостерігались смуги $\sim 0,35$ eV та $\sim 0,55$ eV (рис. 6).

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

Таким чином, густини заповнених станів як функція енергії змінюються в залежності від типу біополімеру на поверхні ПК, і крім того, ультрафіолетове опромінення змінює залежність рівнів у системах біополімер – ПК.

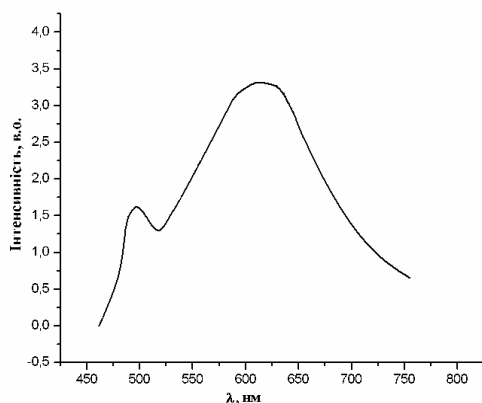


Рис. 2. Спектр фотолюмінесценції гетероструктури протеїн – ПК.

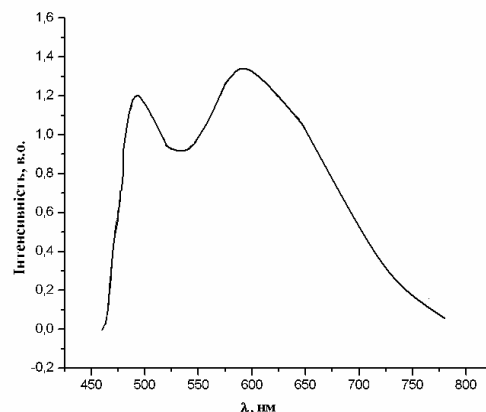


Рис. 3. Спектр фотолюмінесценції гетероструктури інтерферон – ПК.

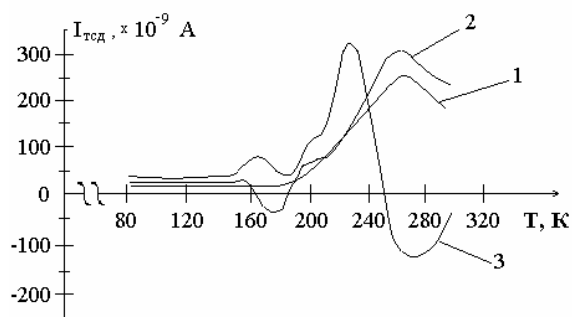


Рис. 4. Спектри ТСД структур: 1 – ПК; 2 – протеїн – ПК; 3 – інтерферон – ПК.

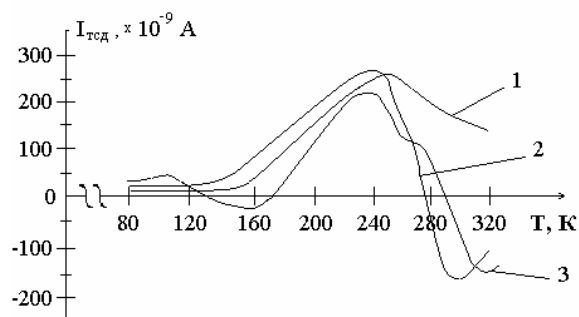


Рис. 5. Спектри ФТСД у випадку опромінення ультрафіолетовим світлом структур: 1 – ПК; 2 – протеїн – ПК; 3 – інтерферон – ПК.

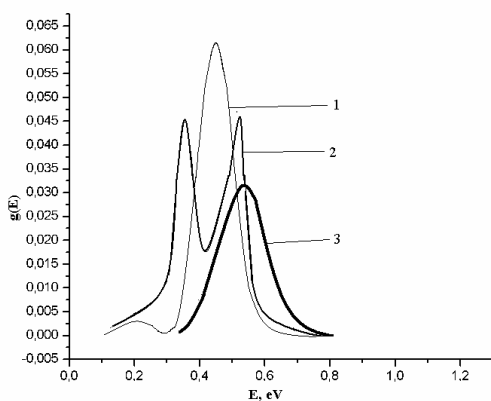


Рис. 6. Енергетичний розподіл густини заповнення станів за енергією активації (без освітлення): 1 – система протеїн – ПК; 2 – інтерферон – ПК; 3 – ПК.

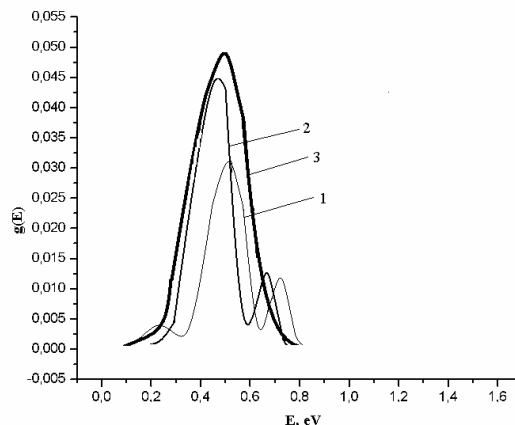


Рис. 7. Енергетичний розподіл густини заповнення станів за енергією активації (при ультрафіолетовому опроміненні): 1 – система протеїн – ПК; 2 – інтерферон – ПК; 3 – ПК.

Висновки

Регстрація явища термостимульованої деполяризації 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 вказує на появу додаткових заряджених дефектів в структурі, спричинених біополімером.

Спектри фотолюмінесценції ПК та гетероструктур біополімер (протеїн, інтерферон) –

ПК показують, що наявність біополімеру гасить інтенсивність ФЛ, змінює положення основного максимуму 650 нм та приводить до появи нових короткохвильових максимумів з довжиною ~ 500 нм. Зміна спектрів ФЛ та ФТСД ПК при нанесенні біополімерів протеїну та інтерферону підтверджує можливість застосування ПК як компоненти біосенсорики.

Монастирський Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Оленич І.Б. – аспірант;

Гальчинський О.В. – аспірант.

- [1] H. Tilg. New insights into the mechanisms of interferon alfa: ... // *Gastroenterology*, **112**, pp. 1017–1021 (1997).
- [2] T. Laurell, L. Rosengren, J. Drott. Silicon wafer integratid enzyme reactors // *Biosensors & Bioelectronics*, **10**, pp. 289-299 (1995).
- [3] L.S. Monastyrskii, T.I. Lesiv, I.B. Olenych. Composition and properties of thin solid films on porous silicon surface // *Thin Solid Films*, **343-344**, pp. 335-337 (1999).
- [4] Ю. Гороховатский, Г. Бордовский. Термостимуляционная спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. Наука, М., 248 с. (1991).

L.S. Monastyrskii, I.B. Olenych, O.V. Galchynskii

Biopolymer-porous silicon heterocomposition visible lightemitting and photothermostimulated depolarisation

Ivan Franko L'viv National University, 50, Dragomanov str., L'viv, 79005, E-mail: monastyr@yahoo.com

Presence of thermoelectret state in heterocomposition on the porous silicon (PS) base due to the investigations of photothermostimulated depolarisation 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.