

07:09

Внедрение сопряженного полимера MDMO–PPV в микрорезонаторы из пористого кремния при избыточном давлении из раствора

© *Е.В. Осипов, И.Л. Мартынов, М.Н. Курьянова, А.А. Чистяков*

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва, Россия

E-mail: evgeniyosipov.mephi@gmail.com

Поступило в Редакцию 14 ноября 2017 г.

Приведены результаты контролируемого внедрения полимера Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MDMO–PPV) в микрорезонаторы на основе пористого кремния из раствора в толуоле при избыточном давлении в диапазоне от 1 до 3 atm. Исследовано поведение люминесценции полимера в зависимости от величины избыточного давления и времени внедрения. Показано, что независимо от величины избыточного давления люминесценция достигает насыщения за характерное время 100 min. Продемонстрировано, что результаты внедрения обладают высокой степенью воспроизводимости. Обсуждено влияние пористости верхнего слоя микрорезонатора на эффективность внедрения полимера.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.09.46066.17120

В настоящее время активно развиваются технологии, связанные с созданием сенсоров взрывчатых веществ. Одними из перспективных в этой области являются оптические сенсоры на базе полимеров с сопряженными связями, в частности активно применяются различные растворимые производные полимера polyphenylene vinylene (PPV), такие как МЕН–PPV, MDMO–PPV, ВЕНР–PPV и другие [1,2]. Работа подобных сенсоров основана на тушении люминесценции полимера в результате фотоиндуцированного переноса электрона с полимерной цепочки на молекулу взрывчатого вещества [3]. Было показано, что параметры таких сенсоров могут быть улучшены за счет их внедрения в микрорезонатор на основе пористого кремния [4]. При этом для достижения необходимого эффекта требуется, чтобы полимер проник

на глубину не менее толщины переднего зеркала микрорезонатора [5]. В связи с отмеченным выше возникает потребность в эффективном и контролируемом методе внедрения полимера в микрорезонаторы из пористого кремния.

В современной литературе описаны различные методы внедрения органических и неорганических веществ, в том числе полимеров, в пористые матрицы. Применительно к пористому кремнию и микрорезонаторам на его основе чаще всего используется метод нанесения на его поверхность небольшого количества раствора полимера, который в дальнейшем проникает в глубь структуры под действием капиллярных сил [6,7]. Для улучшения параметров внедрения дополнительно могут применяться центрифугирование (spin-coating), нагрев [8] и вакуумирование микрорезонатора [7]. Также для ряда полимеров описан метод электрохимической инфильтрации [9]. Вместе с тем представляет интерес альтернативный метод внедрения из раствора при повышенном давлении, который активно применяется для создания других композитов на основе пористых материалов [10,11]. Данный метод позволяет гомогенизировать условия внедрения по поверхности пористого материала и стабилизировать параметры внедрения во времени. В настоящей работе исследована возможность использования данного метода для внедрения полимера poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene](MDMO–PPV) в микрорезонаторы на основе пористого кремния. Продемонстрированы эффективность и высокая повторяемость результатов предложенного подхода.

Использовавшиеся в работе микрорезонаторы были получены путем электрохимического травления пластин монокристаллического кремния p^{++} с удельным сопротивлением $0.03–0.05 \Omega \cdot \text{cm}$ и ориентацией поверхности (100) в спиртовом растворе пятидесятипроцентной плавиковой кислоты в соотношении 3:7. Для задания профиля тока травления использовался программируемый источник-измеритель Keithley 2635A. После изготовления микрорезонаторы подвергались термическому окислению при температуре 600°C . Пример изображения поперечного сечения микрорезонатора, полученного на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi S-5500, приведен на рис. 1. Видно, что изготовленные микрорезонаторы представляют собой два брэгговских зеркала, которые состоят из чередующихся слоев пористого кремния низкой ($\sim 50\%$) и высокой ($\sim 80\%$) пористости, с резонансным слоем

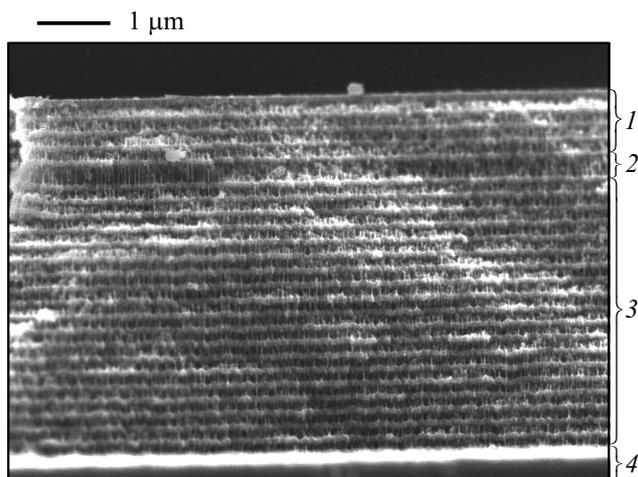


Рис. 1. РЭМ-изображение поперечного скола микрорезонатора на основе пористого кремния. 1 — переднее брэгговское зеркало, 2 — резонансный слой, 3 — заднее брэгговское зеркало, 4 — монокристаллический кремний.

высокой пористости между ними. Переднее зеркало состоит из 4.5 пар слоев, заднее — из 20 пар слоев. В переднем зеркале на основании данных [6] первый слой намеренно был выбран низкой пористости. Толщина отдельных слоев микрорезонатора составляет порядка 100 нм. Пористость отдельных слоев была определена исходя из величины тока травления и данных работы [12]. Параметры травления и окисления микрорезонатора были подобраны таким образом, чтобы его собственная мода приходилась на длину волны ~ 550 нм вблизи максимума люминесценции пленки полимера и имела ширину на полувысоте не более 7 нм.

Для внедрения использовался полимер MDMO-PPV, приобретенный в компании Sigma-Aldrich. Данный полимер, так же как и другие PPV-производные полимеры, чувствителен к нитроароматическим соединениям [3].

Во время внедрения микрорезонатор располагался в герметичной металлической емкости, в которой находилось 1.5 ml раствора MDMO-PPV в толуоле с концентрацией 0.1 mg/ml. Для создания избыточного давления в емкость нагнетался азот чистотой 99.6%. Для

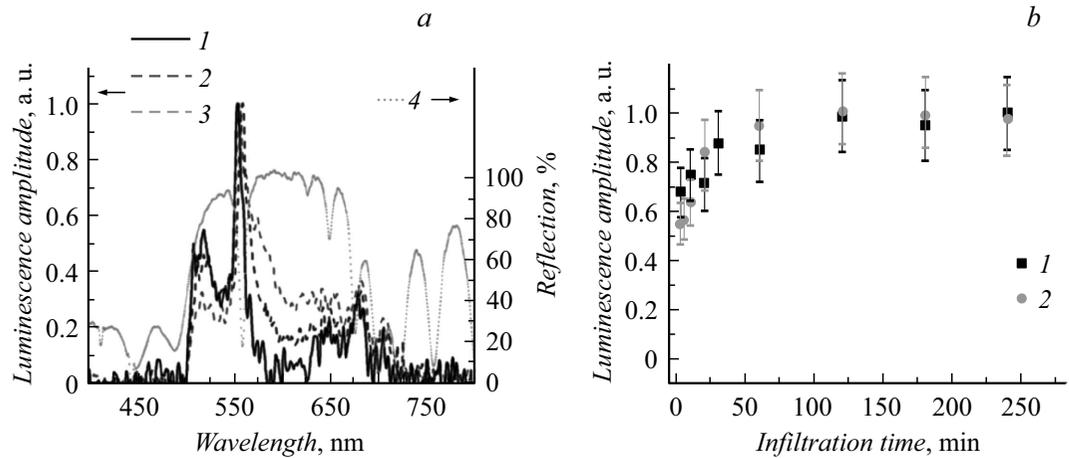


Рис. 2. *a* — спектр люминесценции MDMO–PPV в микрорезонаторе при времени внедрения 30 (1), 120 (2), 240 min (3) и спектр отражения микрорезонатора (4); *b* — зависимость амплитуды люминесценции MDMO–PPV от времени внедрения в микрорезонатор при избыточном давлении 1 (1) и 3 atm (2).

исследования спектров отражения микрорезонаторов и спектров люминесценции внедренных полимеров использовалась модульная установка на основе портативного спектрометра Ocean Optics usb2000+. Для возбуждения люминесценции применялся полупроводниковый лазер с длиной волны 445 nm. В качестве критерия эффективности внедрения полимера использовались амплитуда и форма люминесцентного сигнала [5].

По результатам исследований установлено, что при использовании избыточного давления в диапазоне от 1 до 3 atm в спектре люминесценции структуры наблюдается возникновение узкого пика на длине волны собственной моды (рис. 2, *a*). Согласно литературным данным [5,6], этот эффект однозначно указывает на внедрение люминофора в микрорезонатор из пористого кремния на глубину не менее толщины переднего зеркала. Для характеристики процесса внедрения были измерены зависимости амплитуды люминесценции полимера на длине волны собственной моды микрорезонатора от времени внедрения при различной величине избыточного давления (рис. 2, *b*). Установлено, что в первоначальный момент времени наблюдается интенсивный рост люминесценции полимера, что свидетельствует об увеличении количества полимера около резонансного слоя. В дальнейшем интенсивность пика люминесценции выходила на насыщение. Характерное время выхода на насыщение не зависело от величины избыточного давления и составляло ~ 100 min. Дальнейшее увеличение времени внедрения сопровождалось постепенным уширением люминесцентного пика (рис. 2, *a*), что косвенно свидетельствует о постепенном насыщении структуры полимером и образовании полимерной пленки на поверхности микрорезонатора [5].

Следует отметить, что определяющую роль в процессе внедрения, как и при использовании метода нанесения раствора на поверхность микрорезонатора, играют капиллярные силы [6]. Избыточное внешнее давление при этом, по всей видимости, играет вспомогательную роль, позволяя инициировать процесс внедрения и стабилизировать его параметры. В подтверждение данного предположения были проведены два контрольных эксперимента. В рамках первого изучалась возможность внедрения полимера в микрорезонатор из раствора в отсутствие избыточного давления. Для этого микрорезонатор выдерживался в растворе полимера в течение различного времени (от одного часа до суток). В таком режиме внедрение полимера не наблюдалось. В рамках

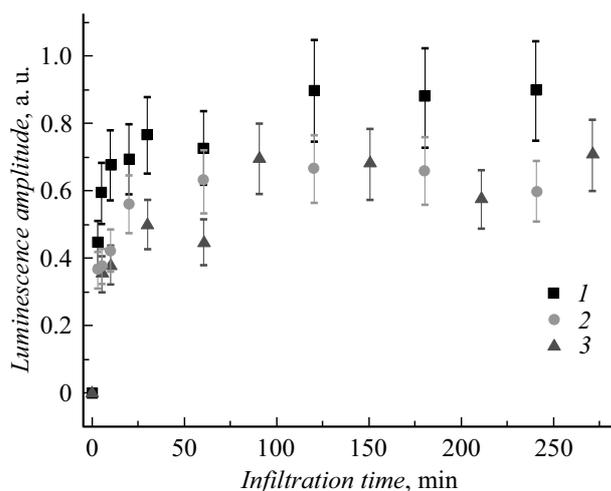


Рис. 3. Зависимости амплитуды люминесценции MDMO–PPV от времени внедрения в микрорезонатор при избыточном давлении 3 atm. Кривые 1–3 соответствуют различным образцам микрорезонаторов идентичной структуры.

второго контрольного эксперимента исследовалась возможность внедрения полимера в микрорезонатор, у которого верхний слой переднего брэгговского зеркала обладает высокой пористостью, а следующий за ним — низкой. Ранее было продемонстрировано, что в такой конфигурации капиллярные силы препятствуют внедрению полимера [12]. В результате было установлено, что в пределах избыточного давления до 9 atm внедрение полимера в микрорезонатор не наблюдается, что подтверждает предположение о преимущественной роли капиллярных сил в процессе внедрения полимера.

Для исследования воспроизводимости предложенного метода внедрения были измерены зависимости амплитуды люминесцентного сигнала полимера от времени при одинаковом избыточном давлении для нескольких микрорезонаторов, созданных при идентичных токах травления (рис. 3). Видно, что кривые амплитуды люминесцентного сигнала совпадают в пределах погрешности. Кроме того, было установлено, что предложенный метод позволяет производить достаточно однородное внедрение по всей поверхности структуры, так как отклонение интенсивности люминесценции полимера от среднего составляет

порядка 15%, а разброс по длинам волн пика люминесценции связан с неоднородностью структуры микрорезонатора, но не превышает значений 5–7 nm.

Таким образом, в работе на примере MDMO–PPV продемонстрирован эффективный метод внедрения органических полимеров в микрорезонатор из пористого кремния, обладающий высокой степенью воспроизводимости. Полученные результаты могут быть использованы на практике при разработке оптических сенсоров взрывчатых веществ.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-4937.2016.2. Часть работы, связанная с получением изображений образцов на растровом электронном микроскопе, проведена с использованием оборудования ЦКП „Протеом человека“ в рамках соглашения № 14.621.21.0017, поддержанного Министерством образования и науки РФ (уникальный идентификатор работ RFMEFI62117X0017), при непосредственном участии С.Л. Канашенко (serkanash@mail.ru) и Ю.Д. Иванова.

Список литературы

- [1] *Toal S.J., Trogler W.C.* // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. N 28. P. 2871–2883.
- [2] *Chu F., Tsiminis G., Spooner N.A., Monro T.M.* // Sensors Actuators B: Chem. 2014. V. 199. P. 22–26.
- [3] *Sun X., Wang Y., Lei Y.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. N 22. P. 8019–8061.
- [4] *Jarzab D., Lu M., Nicolai H.T., Blom P.W.M., Loi M.A.* // Soft Matter. 2011. V. 7. N 5. P. 1702–1707.
- [5] *Dovzhenko D.S., Martynov I.L., Samokhvalov P.S., Mochalov K.E., Chistyakov A.A., Nabiev I.* // Proc. SPIE. 2016. V. 9885. P. 988507.
- [6] *Tokranova N.A., Novak S.W., Castracane J., Levitsky I.A.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. N 44. P. 22667–22676.
- [7] *Cheylan S., Sychev F.Y., Murzina T., Trifonov T., Maydykovskiy A., Puigdollers J., Alcubilla R., Badenes G.* // Proc. SPIE. 2007. V. 6593. P. 65931K.
- [8] *De Stefano L., Rotiroli L., De Tommasi E., Rea I., Rendina I., Canciello M., Maglio G., Palumbo R.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. N 2. P. 023109.
- [9] *Harras F.A., Salem A.M.* // Scripta Mater. 2013. V. 68. N 9. P. 683–686.
- [10] *Belogorlov A.A., Bortnikova S.A., Mingalev P.G.* // Phys. Procedia. 2015. V. 72. P. 33–36.
- [11] *Dobránszky J., Orbulov I.N., Németh Á.* // Mater. Sci. Test. Informatics IV. 2008. V. 589. P. 137–142.
- [12] *Осипов Е.В., Мартынов И.Л., Довженко Д.С., Ананьев П.С., Котковский Г.Е., Чистяков А.А.* // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 122. № 1. С. 81–86.