

PACS numbers: 68.37.Hk, 77.22.Ej, 77.55.fp, 78.55.Hx, 78.55.Mb, 78.67.Rb, 81.07.-b

Фотолюмінесцентні й електретні властивості гібридних структур поруватий кремній/[N(CH₃)₄]₂MeCl₄ (Me = Zn, Cu)

І. Б. Оленич, С. А. Свелеба, І. М. Куньо, Ю. І. Оленич, А. П. Лучечко

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

Методом повільного випаровування на поверхні поруватого кремнію вирошено оптично прозорі у видимому діапазоні спектру кристалічні масиви [N(CH₃)₄]₂MeCl₄ (Me = Zn, Cu). Вивчено спектри збудження та променювання фотолюмінесценції одержаних гібридних структур у діапазонах 220–400 і 400–800 нм відповідно. Встановлено, що багатоколірна фотоemisія утворюється поєднанням смуг люмінесцентного променювання наноструктур поруватого кремнію та вирощених кристалів [N(CH₃)₄]₂MeCl₄ (Me = Zn, Cu). На основі температурних залежностей струмів термостимульованої деполаризації вивчено електретні властивості гібридних структур поруватий кремній/[N(CH₃)₄]₂MeCl₄ (Me = Zn, Cu) і визначено енергії активації процесів релаксації поляризаційного заряду у таких структурах.

Optically transparent crystalline arrays of [N(CH₃)₄]₂MeCl₄ (Me = Zn, Cu) are grown on the surface of porous silicon by means of the slow evaporation method. As revealed using the scanning electron microscopy, obtained crystals form arrays on the porous-layer surface and are partially embedded in the pores. Photoluminescence excitation and emission spectra of the hybrid structures are investigated in the 220–400 and 400–800 nm regions, respectively. As established, the multicolour photoemission is produced by combining the luminescent radiation bands of both porous silicon nanostructures and [N(CH₃)₄]₂MeCl₄ (Me = Zn, Cu) crystals. The possibility of the luminescence-properties' controlling of the obtained nanosystems by changing the excitation energy is demonstrated. Electret properties of porous silicon/[N(CH₃)₄]₂MeCl₄ (Me = Zn, Cu) structures are studied by thermally stimulated depolarization method. Based on the temperature dependences of depolarization current, the activation energy of processes of the polarization charge relaxation in the experimental samples is found. Obtained results widen the perspective of using hybrid structures based on the porous silicon and [N(CH₃)₄]₂MeCl₄ (Me = Zn, Cu) crystals in electronics as components of the information processing and storage systems.

Методом медленного испарения на поверхности пористого кремния выращены оптически прозрачные в видимом диапазоне спектра кристаллические массивы $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cu}$). Изучены спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции полученных гибридных структур в диапазонах 220–400 и 400–800 нм соответственно. Установлено, что многоцветная фотоэмиссия образуется сочетанием полос люминесцентного излучения наноструктур пористого кремния и выращенных кристаллов $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cu}$). На основе температурных зависимостей тока термостимулированной деполяризации изучены электретные свойства гибридных структур пористый кремний/ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cu}$) и определены энергии активации процессов релаксации поляризационного заряда в таких структурах.

Ключові слова: поруватий кремній, гібридна структура, фотолюмінесценція, електрет, термостимульована деполяризація.

Keywords: porous silicon, hybrid structure, photoluminescence, electret, thermally stimulated depolarization.

Ключевые слова: пористый кремний, гибридная структура, фотолюминесценция, электрет, термостимулированная деполяризация.

(Отримано 3 жовтня 2018 р.)

1. ВСТУП

Гібридні наносистеми привертають підвищену увагу дослідників завдяки поліпшенню наявних і появи нових колективних фізичних властивостей у порівнянні з індивідуальними компонентами. Особливий інтерес зосереджено на розробці багатофункціональних матеріалів на основі кремнійових наноструктур, що у значній мірі зумовлено зростаючими потребами у різних галузях — від медицини та біотехнологій до квантової електроніки та телекомунікаційних систем. Доступною та контрольованою методом створення кремнійових наноструктур є технологія електрохімічного одержання поруватого кремнію (ПК) [1, 2]. ПК характеризується специфічними структурними особливостями, що зумовлюють його унікальні властивості, зокрема інтенсивну видиму фотолюмінесценцію (ФЛ) квантово-розмірних нанокристалів ПК [3–5].

З іншого боку, використання шару ПК як матриці для вирощування наноструктур іншої природи відкриває нові можливості формування гібридних наносистем з необхідними оптичними, магнетними чи то електрофізичними властивостями. Цілеспрямована зміна мікроструктури ПК дає змогу контролювати розмір і морфологію синтезованих наночастинок та їх агрегатів і, як наслідок, керувати функціональними характеристиками гібридних наноматеріалів на їх основі. Наносистеми, які поєднують ПК і

карбонові нанокластери [6, 7], наноструктури ZnO [8, 9] або металеві наночастинки (наприклад, Pd, Au, Pt та ін. [10, 11]), є перспективними для розробки чутливих елементів сенсорів, фотоелектричних приймачів та інших оптоелектронних пристроїв. У роботі [12] показано, що поєднання смуг люмінесцентного випромінювання наноструктур ПК та кристалів марганцехлориду тетраметиламонію забезпечує багатоколірну фотоемісію, спектром якої можна керувати шляхом зміни енергії збудження. Крім того, нанорозмірні сегнетоелектрики, зокрема й кристали групи $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$, можуть бути використані для індикації фізичних полів, генерування та перетворення електромагнетних коливань, записування й опрацювання інформації [13–16].

Тому мета роботи полягала у створенні гібридних структур на основі нанорозмірного ПК і кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cu}$) та вивченні їхніх оптико-люмінесцентних і термоелектретних властивостей, що може сприяти поліпшенню функціональних характеристик одержаних матеріалів.

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

Матрицею для вирощування кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cu}$) слугували шари ПК, одержані за допомогою анодного щавлення кремнійових пластин товщиною 400 мкм, електронного типу провідності з питомим опором 4,5 Ом·см, в етанольному розчині фтористоводневої кислоти з об'ємним співвідношенням компонентів $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$. Для одержання однорідного поруватого шару на тильну поверхню кремнійової підкладки попередньо було нанесено термовакuumною методом плівку Au, яка також слугувала контактом для подальших вимірювань. Густина струму складала 25–40 мА/см² і була постійною впродовж всього процесу електрохімічного щавлення, тривалість якого становила 5–10 хвилин. Для забезпечення наявності в приповерхневому шарі *n*-Si носіїв заряду позитивного знаку, необхідних для перебігу анодних реакцій і формування ПК [2], робоча поверхня пластини опромінювалась вольфрамовою лампою потужністю 500 Вт. Під час анодного щавлення кремнію утворюються вузькі пори, які спрямовані в глибину кремнійової пластини. Після електрохімічного оброблення зразки ПК промивали дистильованою водою і сушили у вакуумній камері.

Кристали $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cu}$) на поверхні ПК вирощували методом повільного випаровування за кімнатної температури з перенасиченого етанольного розчину відповідних перекристалізованих монокристалів. Ріст розчин за допомогою голкоподібного пристрою наносився тонким шаром на поверхню ПК, яка слугувала зародком для росту кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$

($Me = Zn, Cu$). Одержані гібридні структури досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопу (СЕМ) Selmi PEMMA-102.

Оптико-люмінесцентні властивості гібридних структур на основі ПК досліджені за допомогою флуорометра Solar CM2203. Спектри оптичного пропускання кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ ($Me = Zn, Cu$) на скляній підкладинці вивчено в спектральному діапазоні 220–1000 нм. Спектри збудження люмінесценції експериментальних зразків виміряно в області 220–400 нм для максимумів смуг люмінесцентного випромінювання. Спектри фотолюмінесценції досліджені в діапазоні 400–800 нм при збудженні ультрафіолетовим (УФ) випромінюванням зі сторони поруватого шару з вирощеними кристалічними масивами.

У ході досліджень термостимульованої деполяризації (ТСД) експериментальні зразки розміщувались у кріостаті, де підтримувався вакуум 10^{-3} мм рт.ст. Температура в кріостаті вимірювалася з точністю ± 1 К і могла змінюватися від 80 К до 350 К. Зразки були попередньо поляризовані (напруга поляризації складала 5 В) за кімнатної температури й охолоджені до температури рідкого азоту. Дослідження температурної залежності струму деполяризації проводилися за відсутності зовнішнього електричного поля при лінійному нагріві зразків до 350 К зі швидкістю у 0,1 К/с. Аналіза спектрів ТСД здійснювалася на основі феноменологічної теорії струмів деполяризації для неупорядкованих діелектриків за допомогою регуляризаційного алгоритма Тихонова [17].

4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

СЕМ-дослідження поперечного перерізу гібридних структур на основі ПК проводилося в режимах вторинних електронів і рентгеноспектральної мікроаналізи (рис. 1). Спостерігалось утворення на поверхні ПК кристалічних масивів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ ($Me = Zn, Cu$). Використання етанолу як розчинника вихідних монокристалів забезпечує ефективніше проникнення розчину в пори ПК у порівнянні з водним розчином [12]. Як наслідок, кристали $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ ($Me = Zn, Cu$) утворюються у вигляді масивів не лише на поверхні поруватого шару, але й частково проникають у пори.

Визначення елементного складу гібридних структур здійснювали за їх енергетичними спектрами в режимі рентгеноспектральної мікроаналізи. Поряд з інтенсивним максимумом з енергією 1,7 кеВ, який характерний для кремнію, спостерігався енергетичний пік поблизу 2,7 кеВ, що відповідає атомам Хлору. Спектральні максимуми з енергіями 1,0 та 8,6 кеВ пов'язані з атомами Цинку (рис. 1, а), а смуги 0,9 і 8,1 кеВ — з атомами Купруму

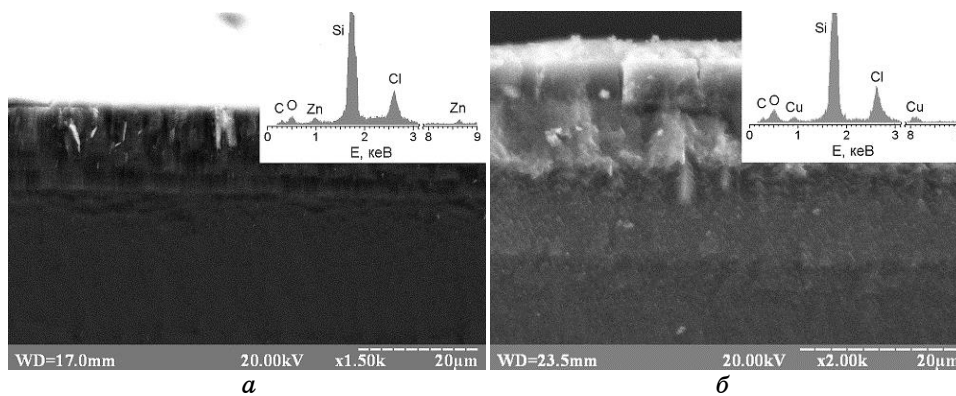


Рис. 1. СЕМ-зображення поперечного перерізу структур ПК/[N(CH₃)₄]₂ZnCl₄ (а) і ПК/[N(CH₃)₄]₂CuCl₄ (б). На вставках: діаграми рентгеноспектральної мікроаналізи гібридних структур.¹

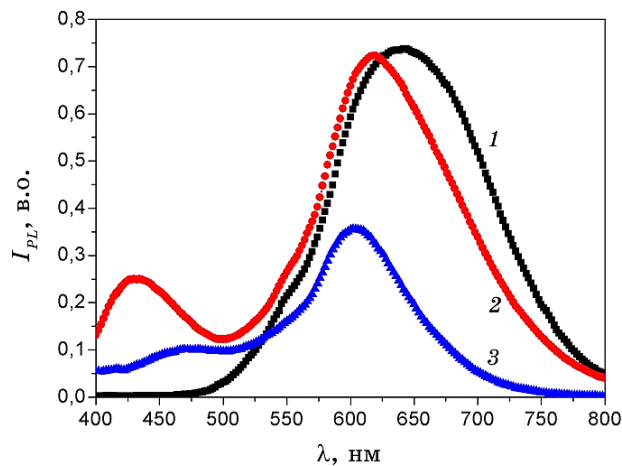


Рис. 2. Спектри ФЛ ПК (1), гібридних структур ПК/[N(CH₃)₄]₂ZnCl₄ (2) і ПК/[N(CH₃)₄]₂CuCl₄ (3) при збудженні УФ-світлом з довжиною хвилі $\lambda_{\text{exc}} = 270$ нм.²

(див. рис. 1, б). Крім того, були ідентифіковані смуги з енергією 0,3 і 0,5 кеВ, які відповідають атомам Карбону й Оксигену відповідно.

Гібридні структури ПК/[N(CH₃)₄]₂MeCl₄ (Me = Zn, Cu) володіють інтенсивною ФЛ у видимому спектральному діапазоні (рис. 2). Спектри ФЛ характеризуються двома смугами видимого випромінювання різної інтенсивності. Широку смугу з максимумом в області 630–680 нм можна пов'язати з ПК. Вона утворюється в результаті випромінювальної рекомбінації фотогенераційних елек-

тронно-діркових пар у квантово-розмірних кремнійових нанокристаллах [3]. Спектральне положення іншої смуги ФЛ залежить від природи йонів металу у вирощених кристалах $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$. Зокрема, у спектрах ФЛ структури ПК/ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ поряд з червоною смугою випромінювання спостерігається смуга з максимумом в околі 430 нм, а смуга ФЛ у спектральній області 450–500 нм характерна для гібридної структури ПК/ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$. Синьо-зелені смуги ймовірно пов'язані з йонами Zn^{2+} та Cu^{2+} у відповідних кристалах $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cu}$), оскільки йони Цинку та Купруму слугують активаторами схожих смуг ФЛ інших матеріалів [18–20].

Для одержання додаткової інформації про природу ФЛ гібридних структур на основі ПК були вивчені спектри її збудження для максимумів смуг люмінесцентного випромінювання, яких показано на рис. 3. Спектер збудження для $\lambda_{\text{PL}} = 625$ нм нанокристалів ПК характеризувався широкою смугою з пологим максимумом в УФ-області. Спектер збудження ФЛ структури ПК/ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ для $\lambda_{\text{PL}} = 430$ нм володів більш складним характером. Зокрема, спостерігалися смуги в спектральних діапазонах 270–280 і 350–370 нм, які ймовірно пов'язані з електронними переходами у збуджені стани йонів Zn^{2+} . Смуга невеликої інтенсивності в околі 270 нм спостерігалась у спектрі збудження ФЛ гібридної структури ПК/ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ для $\lambda_{\text{PL}} = 470$ нм. Таким чином, інтегральна інтенсивність ФЛ структур ПК/ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cu}$) буде максимальною у випадку збудження УФ-випроміненням в діапазоні 265–280 нм. Крім того, керувати фотолюмінесцентними

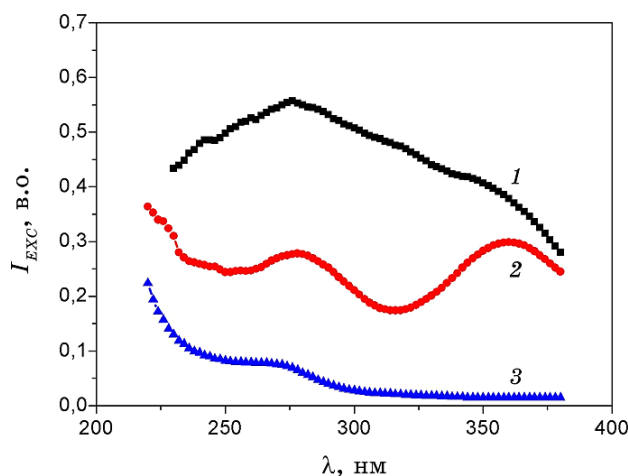


Рис. 3. Спектри збудження ФЛ ПК для $\lambda_{\text{PL}} = 625$ нм (1), структури ПК/ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ для $\lambda_{\text{PL}} = 430$ нм (2) і структури ПК/ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ для $\lambda_{\text{PL}} = 470$ нм (3).³

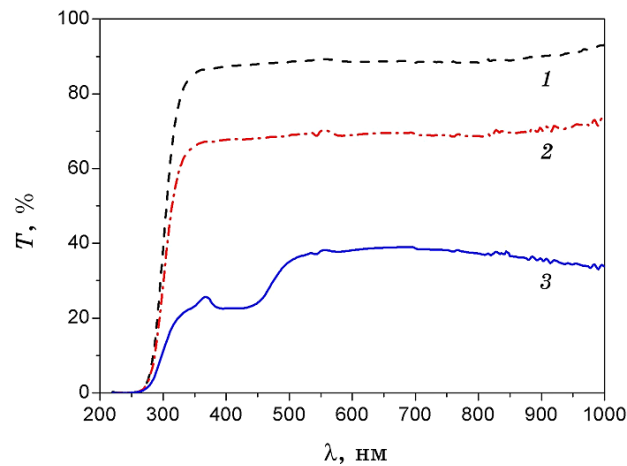


Рис. 4. Спектри оптичного пропускання скляної підкладки (1), кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ (2) та $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ (3) на скляній підкладці.⁴

властивостями гібридних структур можна за допомогою зміни довжини хвилі збуджувального УФ-випромінення.

Слід зазначити, що вирощені на поверхні поруватого шару кристали $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cu}$) дещо зменшують інтенсивність випромінювання низькоенергетичної частини червоної смуги ФЛ ПК, що може бути зумовлено як додатковим розсіюванням та поглинанням світла кристалічними масивами, так і зміною пасивації поверхні кремнійових нанокристалів. Водночас порівняльна аналіза спектральних залежностей коефіцієнта пропускання кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cu}$) показує, що їх можна ефективно використовувати як «вікно» для збуджувального та генерованого ПК випромінення (рис. 4). У видимій і близькій УФ-області спектру одержані кристалічні масиви мають високий коефіцієнт оптичного пропускання.

Вивчення електричних властивостей гібридних структур ПК/ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cu}$) здійснювали за допомогою методи ТСД. Спектр ТСД вихідного ПК характеризується незначною емісією носіїв заряду у разі термостимулювання від азотних температур, збільшенням струму деполяризації з ростом температури і широкою смугою з максимумом у температурній області 260–290 К (рис. 5). У результаті аналізу одержаної температурної залежності струму ТСД виявлено рівні захоплення носіїв заряду, різні за природою й енергією активації в діпазонах 0,2–0,3, 0,4–0,45 та 0,5–0,6 еВ. Смуга 0,2–0,3 еВ відповідає енергії активації йонів Гідрогену H^+ у неупорядкованих структурах ПК, а рівні захоплення в енергетичних діпазонах 0,4–0,45 та 0,5–0,6 еВ зазвичай пов'язують з електрично активними дефектами

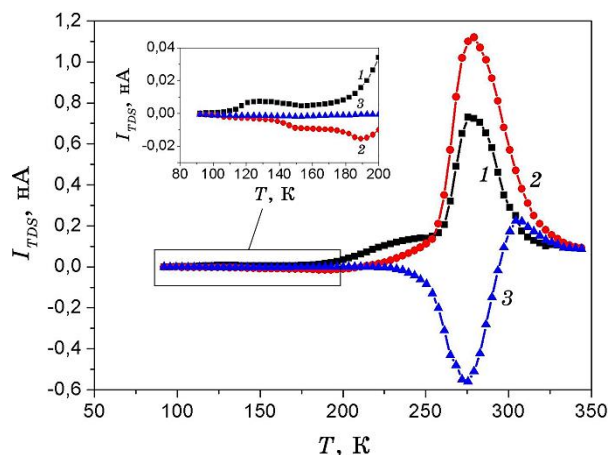


Рис. 5. Температурна залежність струму ТСД ПК (1), гібридних структур ПК/[N(CH₃)₄]₂ZnCl₄ (2) і ПК/[N(CH₃)₄]₂CuCl₄ (3).⁵

на інтерфейсі Si–SiO_x [21].

Температурні залежності струму деполяризації гібридних структур володіють більш складним характером: їм властиві піки релаксації заряду різної полярності, що може свідчити про різні механізми, відповідальні за вияв електричного ефекту. Зокрема, у низькотемпературній ділянці їхніх спектрів спостерігаються негативні значення струму ТСД, які в діапазоні температур 260–300 К змінюються інтенсивним додатнім піком для структури ПК/[N(CH₃)₄]₂ZnCl₄, що корелює з температурними межами сегнетоелектричної фази кристалів [N(CH₃)₄]₂ZnCl₄ [22]. Можна припустити, що в результаті поєднання термоелектричних властивостей ПК і дипольної релаксації з енергією активації близько 0,58 еВ у сегнетоелектричних кристалічних масивах спостерігаються більші значення струму деполяризації порівняно з ПК. Спектр ТСД структури ПК/[N(CH₃)₄]₂CuCl₄ у цьому температурному діапазоні володіє різнополярними смугами з максимумами в околі 275 і 305 К. Значення енергії активації процесів релаксації поляризаційного заряду, які відповідають цим пікам, складають 0,5 і 0,57 еВ відповідно. Складний спектр ТСД може бути зумовлений утворенням сегнетоелектричної фази в кристалах [N(CH₃)₄]₂CuCl₄ внаслідок впливу прикладеного електричного поля [23] чи зменшення їх розмірів [24].

5. ВИСНОВКИ

Поєднання фотолюмінесцентних властивостей наноструктур поруватого кремнію та кристалів [N(CH₃)₄]₂MnCl₄ (Me = Zn, Cu) дає

змогу спостерігати багатосмугове випромінення, що може розширити перспективу застосування гібридного матеріалу для створення випромінювачів білого світла. На підставі комплексних досліджень спектрів збудження та випромінювання фотолюмінесценції показана можливість управління люмінесцентними властивостями структур ПК/[N(CH₃)₄]₂MnCl₄ (Me = Zn, Cu) за рахунок зміни енергії збудження.

Застосування термоактиваційної спектроскопії дало змогу встановити низку закономірностей у процесах релаксації поляризаційного заряду в гібридних структурах ПК/[N(CH₃)₄]₂MnCl₄ (Me = Zn, Cu). Електретні властивості ПК та вирощених на його поверхні кристалічних масивів формують складний спектр струмів ТСД. На основі одержаних температурних залежностей струму деполіаризації проаналізовано можливі механізми релаксації зарядів і визначено енергії їх активації. Гібридні наноструктури на основі ПК і кристалів [N(CH₃)₄]₂MeCl₄ (Me = Zn, Cu) з керованою ФЛ і цікавими електретними властивостями є перспективними не лише як люмінофори, хемічні чи то біологічні сенсори, але й як складові систем обробки та зберігання інформації.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, and G. Hasse, *Mater. Sci. Eng. R*, **39**: 93 (2002).
2. A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.*, **82**: 909 (1997).
3. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.*, **38**: 1 (2000).
4. B. C. Chakravarty, J. Tripathi, A. K. Sharma, R. Kumar, K. N. Sood, S. B. Samanta, and S. N. Singh, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **91**: 659 (2007).
5. I. B. Olenych, *Ukr. J. Phys. Opt.*, **12**: 54 (2011).
6. J. Kim, S. S. Joo, K. W. Lee, J. H. Kim, D. H. Shin, S. Kim, and S. H. Choi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**: 20880 (2014).
7. H. G. Shiraz, F. R. Astaraei, S. Fardindoost, and Z. S. Hosseini, *RSC Adv.*, **6**: 44410 (2016).
8. D. Yan, S. Li, S. Liu, M. Tan, D. Li, and Y. Zhu, *J. Solid State Electr.*, **20**: 459 (2016).
9. L. Martinez, O. Ocampo, Y. Kumar, and V. Agarwal, *Nanoscale Res. Lett.*, **9**: 437 (2014).
10. A. A. Ensafi, M. M. Abarghoui, and B. Rezaei, *Sensor. Actuat. B Chem.*, **204**: 528 (2014).
11. Е. Ф. Венгер, С. И. Кириллова, И. М. Кизяк, Э. Г. Манойлов, В. Е. Примаченко, *Физика и техника полупроводников*, **38**: 117 (2004).
12. І. Б. Оленич, Л. С. Монастирський, С. А. Свелеба, А. П. Лучечко, Л. І. Ярицька, *Журнал нано- та електронної фізики*, **10**: 01015 (2018).
13. X. Liu, Y. Liu, W. Chen, J. Li, and L. Liao, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**: 285 (2012).
14. А. Л. Пирозерский, Е. В. Чарная, *Физика твердого тела*, **52**, № 3: 572 (2010).

15. С. А. Свелеба, І. В. Карпа, І. Н. Катеринчук, Ю. М. Фургала, О. В. Семотюк, І. М. Куньо, Е. І. Фицыч, Ю. І. Панківський, *Кристаллографія*, **58**: 113 (2013).
16. I. Karbovnyk, *Ferroelectrics*, **317**: 15 (2005).
17. Ю. А. Гороховатский, Г. А. Бордовский, *Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков* (Москва: Наука: 1991).
18. A. R. Mahjoub, M. Movahedi, E. Kowsari, and I. Yavari, *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, **22**: 1 (2014).
19. A. Artesani, F. Gherardi, A. Nevin, G. Valentini, and D. Comelli, *Materials*, **10**: 340 (2017).
20. A. A. Bol, J. Ferwerda, J. A. Bergwerff, and A. Meijerink, *J. Lumin.*, **99**: 325 (2002).
21. I. Olenych, B. Tsizh, L. Monastyrskii, O. Aksimentyeva, and B. Sokolovskii, *Solid State Phenom.*, **230**: 127 (2015).
22. H. Z. Cummins, *Phys. Rep.*, **185**: 211 (1990).
23. Д. Г. Санников, В. А. Головкин, *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **53**: 1251 (1989).
24. І. Карпа, С. Свелеба, І. Катеринчук, І. Куньо, О. Фіцич, *Електроніка та інформаційні технології*, **5**: 50 (2015).

REFERENCES

1. H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, and G. Hasse, *Mater. Sci. Eng. R*, **39**: 93 (2002).
2. A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.*, **82**: 909 (1997).
3. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.*, **38**: 1 (2000).
4. B. C. Chakravarty, J. Tripathi, A. K. Sharma, R. Kumar, K. N. Sood, S. B. Samanta, and S. N. Singh, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **91**: 659 (2007).
5. I. B. Olenych, *Ukr. J. Phys. Opt.*, **12**: 54 (2011).
6. J. Kim, S. S. Joo, K. W. Lee, J. H. Kim, D. H. Shin, S. Kim, and S. H. Choi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**: 20880 (2014).
7. H. G. Shiraz, F. R. Astarai, S. Fardindoost, and Z. S. Hosseini, *RSC Adv.*, **6**: 44410 (2016).
8. D. Yan, S. Li, S. Liu, M. Tan, D. Li, and Y. Zhu, *J. Solid State Electr.*, **20**: 459 (2016).
9. L. Martinez, O. Ocampo, Y. Kumar, and V. Agarwal, *Nanoscale Res. Lett.*, **9**: 437 (2014).
10. A. A. Ensafi, M. M. Abarghoui, and B. Rezaei, *Sensor. Actuat. B Chem.*, **204**: 528 (2014).
11. E. F. Venger, S. I. Kirillova, I. M. Kizyak, É. G. Manoïlov, and V. E. Primachenko, *Semiconductors*, **38**: 113 (2004).
12. I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii, S. A. Sveleba, A. P. Luchechko, and L. I. Yarytska, *J. Nano-Electron. Phys.*, **10**: 01015 (2018).
13. X. Liu, Y. Liu, W. Chen, J. Li, and L. Liao, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**: 285 (2012).
14. A. L. Pirozerski and E. V. Charnaya, *Fizika Tverdogo Tela*, **52**: 572 (2010).
15. S. A. Sveleba, I. V. Karpa, I. N. Katerynychuk, Yu. M. Furgala, O. V. Semotyuk, I. M. Kunyo, E. I. Fitsych, and Yu. I. Pankivskyi, *Crystallogr. Rep.*, **58**: 122

- (2013).
16. I. Karbovnyk, *Ferroelectrics*, **317**: 15 (2005).
 17. Yu. A. Gorokhovatskiy and G. A. Bordovsky, *Thermoactivated Current Spectroscopy of High-Resistance Semiconductors and Dielectrics* (Moscow: Nauka: 1991) (in Russian).
 18. A. R. Mahjoub, M. Movahedi, E. Kowsari, and I. Yavari, *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, **22**: 1 (2014).
 19. A. Artesani, F. Gherardi, A. Nevin, G. Valentini, and D. Comelli, *Materials*, **10**: 340 (2017).
 20. A. A. Bol, J. Ferwerda, J. A. Bergwerff, and A. Meijerink, *J. Lumin.*, **99**: 325 (2002).
 21. I. Olenych, B. Tsizh, L. Monastyrskii, O. Aksimentyeva, and B. Sokolovskii, *Solid State Phenom.*, **230**: 127 (2015).
 22. H. Z. Cummins, *Phys. Rep.*, **185**: 211 (1990).
 23. D. G. Sannikov and V. A. Golovko, *Izv. AN USSR Ser. Fis.*, **53**: 1251 (1989) (in Russian).
 24. I. V. Karpa, S. A. Sveleba, I. N. Katerynychuk, I. M. Kunyo, E. I. Fitsych, *Electronics and Information Technologies*, **5**: 50 (2015) (in Ukrainian).

*Ivan Franko National University of Lviv,
50, Drahomanov Str.,
79005 Lviv, Ukraine*

¹ Fig. 1. SEM images of cross section of PS/[N(CH₃)₄]₂ZnCl₄ structure (a) and PS/[N(CH₃)₄]₂CuCl₄ structure (b). In insets: x-ray surface microanalysis (EDS) of hybrid structures.

² Fig. 2. PL spectra of the PS (1), PS/[N(CH₃)₄]₂ZnCl₄ (2), and PS/[N(CH₃)₄]₂CuCl₄ (3) hybrid structures excited by UV radiation ($\lambda_{exc} = 270$ nm).

³ Fig. 3. PL excitation spectra of the PS for $\lambda_{PL} = 625$ nm (1), PS/[N(CH₃)₄]₂ZnCl₄ structure for $\lambda_{PL} = 430$ nm (2), and PS/[N(CH₃)₄]₂CuCl₄ structure for $\lambda_{PL} = 470$ nm (3).

⁴ Fig. 4. Optical transmission spectra of the glass substrate (1), crystals of [N(CH₃)₄]₂ZnCl₄ (2) and [N(CH₃)₄]₂CuCl₄ (3) on the glass substrate.

⁵ Fig. 5. Temperature dependence of depolarization current of the PS (1), PS/[N(CH₃)₄]₂ZnCl₄ (2), and PS/[N(CH₃)₄]₂CuCl₄ (3) hybrid structures.