

## Люминесцентные свойства полупроводниковых композитных систем, состоящих из молекул трифталоцианина эрбия и щелевой кремниевой структуры, в ближней ИК-области

И. А. Белогорохов<sup>1)</sup>, Д. А. Мамичев<sup>+</sup>, В. Е. Пушкарев<sup>∇</sup>, Л. Г. Томилова<sup>∇</sup>, Д. Р. Хохлов<sup>\*</sup>

ОАО “Гиредмет”, 119017 Москва, Россия

<sup>+</sup> РНЦ “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

<sup>\*</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>∇</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 14 октября 2010 г.

Получены спектры фотолюминесценции органических полупроводников на основе моно-, бис- и трифталоцианина, содержащих эрбий в качестве комплексообразователя, в диапазоне  $1 \div 1.8$  мкм. Сравнение спектральных характеристик показало, что трифталоцианин эрбия имеет самый высокий квантовый выход фотолюминесценции на длине волны 1.5 мкм. Для усиления эффекта были синтезированы композитные материалы на основе трифталоцианина эрбия и щелевой кремниевой структуры, в которых наблюдался дополнительный рост сигнала фотолюминесценции в области 1,14 мкм. В то же время, в области длин волн вблизи 1.5 мкм сигнал фотолюминесценции отсутствовал, что можно объяснить, принимая во внимание взаимодействие молекул трифталоцианина эрбия с центрами адсорбции кремниевой матрицы.

**Введение.** Органические полупроводники являются перспективным материалом для современной оптоэлектроники [1]. Эти вещества включают в себя не только узкоспециализированные системы, но также классы материалов, чьи свойства можно легко изменять с помощью вариации центральных и периферийных групп. Типичным представителем такого типа органических полупроводников являются фталоцианиновые молекулярные комплексы, симметрия и топология которых позволяет варьировать излучательные [2], оптические [3], транспортные [4] и магнитные [5] свойства путем замены находящегося в центре органического лиганда иона комплексообразователя или замены молекулярных групп, располагающихся на периферии фталоцианинового лиганда. Особый интерес представляет введение ионов эрбия в качестве комплексообразователя, поскольку длина волны излучения, соответствующая внутрицентровому переходу  $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$  в данном редкоземельном элементе, составляет около 1.5 мкм и находится вблизи спектрального максимума оптического пропускания оптоволоконных линий связи. В настоящей работе рассматривались два способа усиления сигнала фотолюминесценции, соответствующего такому переходу. Первый из них связан с возможностью синтеза комплексов фталоцианина эрбия различной конфигу-

рации. В монофталоцианине ион металла находится вблизи центра плоской молекулы, в бисфталоцианине он расположен посередине между двумя плоскими молекулярными фталоцианиновыми структурами, параллельными друг другу, а в системах типа трифталоцианина два иона лантанида находятся между тремя параллельными друг другу молекулами фталоцианина. Концентрация атомов эрбия и их расположение относительно окружающих органических структур в случае перечисленных фталоцианиновых систем различается, следовательно, можно ожидать, что и спектральные характеристики люминесценции тоже будут различаться.

Вторая возможность усиления люминесценции связана с идеей создания полупроводниковых композитных структур на основе кремния. Такие структуры используются в современной микроэлектронике для создания на их основе светоизлучающих устройств [6–8]. Наибольший интерес вызывают материалы с уменьшенным коэффициентом отражения в спектральной области 550–700 нм, которые применяются для улучшения параметров солнечных батарей [9]. Композитные системы на основе щелевых кремниевых структур (ЩКС) могут быть использованы для создания фотонных кристаллов и многослойных диэлектрических зеркал [10, 11]. Для этого применяется технология вертикального анизотропного травления кремния ориентации (110), кото-

<sup>1)</sup> e-mail: jugqwerty@mail.ru

рая позволяет получать одномерные фотонные кристаллы с высоким контрастом показателя преломления. Хотелось бы расширить рамки использования подобных структур. В частности, нанесение полупроводниковых материалов на их поверхность может усилить интенсивность люминесценции. Смещение спектральной области функционирования таких структур в ближний инфракрасный диапазон сдерживается недостаточной механической прочностью тонких кремниевых стенок. Сейчас можно получать ШКС, состоящие из 50 пор глубиной 114 мкм и толщиной кремниевых стенок 1.8 мкм, при этом период самой структуры может составлять от 6 до 8 мкм [12]. Система на основе ШКС может вести себя как отрицательный одноосный кристалл, ось которого перпендикулярна стенкам [12].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании двух указанных выше способов усиления люминесценции в полупроводниковых композитных системах на основе ШКС и молекул бутилзамещенного фталоцианина эрбия.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Фталоцианиновые комплексы изготавливались согласно стандартным схемам [13]. Измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ) в полупроводниковых гетеросистемах на основе ШКС и молекул трифталоцианина эрбия при возбуждении излучением Nd:YAG-лазера с длиной волны 1.06 мкм проводились на фурье-спектрометре Bruker IFS 66 v/S с приставкой комбинационного рассеяния света FRA-106 FT.

Формирование ШКС осуществлялось с помощью двух методов: 1) анизотропного жидкостного химического травления кристаллического кремния (с-Si) в водном растворе гидроксида калия (KOH) [14, 15]; 2) глубокого реактивного ионного травления с-Si в плазме на основе шестифтористой серы ( $SF_6$ ) с добавлением  $C_4F_8$  [16–20]. В первом случае использовались подложки с-Si:B (*p*-тип проводимости) с удельным сопротивлением 1–10 Ом·см и 25–45 мОм·см, а также пластины с-Si:As (*n*-тип проводимости) с удельным сопротивлением 1 ÷ 10 мОм·см с ориентацией поверхности (110). Толщина подложек с-Si составляла 200 мкм и 380 мкм. Во втором случае использовались подложки с-Si:As (*n*-тип) с удельным сопротивлением 10 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Толщина подложки с-Si в этом случае составляла 440 мкм.

Формирование периодической структуры ШКС осуществлялось в два этапа. Сначала методом фотолитографии на подложку с-Si наносилась маска нужного периода *A*; затем в случае анизотропного жид-

костного химического травления подложка с-Si с нанесенной на нее маской помещалась в водный 44%-ный раствор гидроксида калия (KOH).

Процедура травления осуществлялась при температуре 70 °С в течение 1 ÷ 4 ч. Вследствие анизотропии химического травления (отношение скоростей травления вдоль различных кристаллографических направлений равно 400 : 200 : 1 = <110> : <100> : <111>) в ШКС щели и кремниевые стенки располагаются вдоль направления <111>.

При получении щелевой структуры методом глубокого реактивного ионного травления подложка с нанесенной на нее маской помещалась в установку для реактивного ионного травления Adixen AMS 100, в которой происходило анизотропное травление кремниевой пластины со скоростью ~ 2 мкм/мин в течение 10 мин. Этот процесс представляет собой циклический процесс, состоящий из травления и пассивации кремния, в результате которого происходит анизотропное травление подложки с-Si с высокой селективностью к стандартным фоторезистивным маскам. В данном процессе в качестве изотропного растворителя кремния используются радикалы, образующиеся в плазме  $SF_6$ , а  $C_4F_8$  используется для пассивации кремниевых стенок, тем самым препятствуя их дальнейшему травлению, что и приводит к анизотропии травления. Таким образом, получается двухслойная система: слой ШКС, образованный чередующимися кремниевыми стенками и щелями, – подложка с-Si. Толщины кремниевых стенок и щелей измерялись с помощью растрового электронного микроскопа фирмы LEO 1455 VP, глубина щелей и толщина подложки с-Si измерялись в оптическом микроскопе ЛОМО Метам РВ-22.

На рис.1 представлены изображения поверхности ШКС в электронном сканирующем микроскопе. На рисунке хорошо видна периодическая структура ШКС. Также необходимо отметить, что в ШКС, полученных методом анизотропного жидкостного травления, имеются (рис.1а) широкие полосы непротравленного кремния (опорные балки), оставленные для сохранения механической прочности ШКС. Такие полосы непротравленного кремния направлены под углом 75° к основной периодической структуре и имеют период 375 мкм.

**Результаты и обсуждение.** Среди ряда фталоцианиновых соединений молекулярный комплекс типа трифталоцианина был выбран в качестве внедряемого компонента, поскольку данный тип соединений, имея ион эрбия в качестве комплексообразователей, может обладать интенсивным сигналом ФЛ в области 1300–1600 нм.

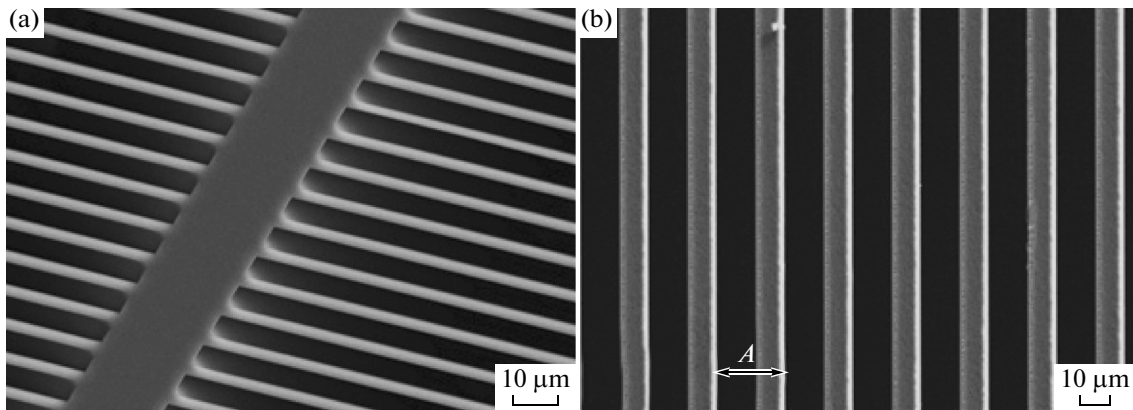


Рис.1. Изображение участка поверхности ШКС в сканирующем электронном микроскопе: (а) ШКС, полученная методом жидкостного травления ( $A = 7 \mu\text{м}$ ); (б) ШКС, полученная методом реактивного ионного травления ( $A = 24 \mu\text{м}$ )

В работе было проведено сравнение спектров и интенсивности ФЛ ряда фталоцианиновых соединений, имеющих в составе эрбий в качестве центрального атома и окруженных одинаковой группой радикалов на периферии молекулы (в данной работе использовались бутильные группы). Полученные результаты приведены на рис.2. Хорошо видно, что

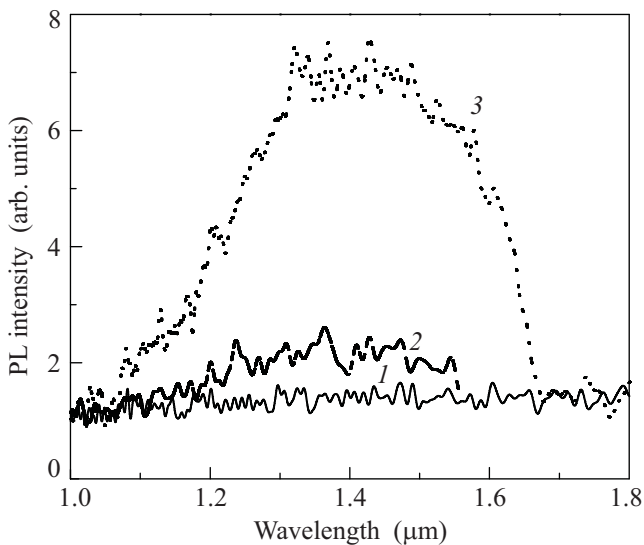


Рис.2. Спектры фотолюминесценции органических полупроводников на основе бутилзамещенных фталоцианиновых комплексов эрбия. Кривая 1 – монофталоцианин эрбия; 2 – бисфталоцианин эрбия; кривая 3 – трифталоцианин эрбия

во фталоцианиновых комплексах эрбия наблюдается интенсивная фотолюминесценция в диапазоне 1–1.8 мкм. Основной пик сигнала ФЛ приходится на 1.4–1.5 мкм, что соответствует внутривалентному переходу  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  в электронной оболочке лантанида. Сравнение экспериментальных кривых 1 и

3 рис.2 и 2 и 3 рис.2 показывает, что наиболее интенсивный сигнал ФЛ наблюдается в системах типа трифталоцианина эрбия, а величина пика ФЛ трифталоцианина в 3 раза выше, чем у гомологичных систем. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что интенсивность ФЛ бисфталоцианина эрбия несколько выше, чем у монофталоцианина. Полученные результаты можно объяснить разным количеством ионов эрбия, входящих в каждую молекулу органического полупроводника.

Для выяснения возможности дальнейшего усиления сигнала ФЛ были сформированы композитные системы, состоящие из трифталоцианина эрбия и ШКС. В качестве матрицы были выбраны структуры типа ШКС, поскольку в них может наблюдаться усиление локальных колебаний молекул, адсорбированных в щели [21]. Спектры ФЛ указанных композитных систем представлены на рис.3.

Сравнение спектров ФЛ исходной ШКС и полупроводниковой гетеросистемы на основе ШКС и молекул трифталоцианина эрбия показывает, что в области 1.14 мкм наблюдается усиление сигнала фотолюминесценции, что обусловлено процессами межзонных переходов, происходящих в самой щелевой структуре (кривые 1 и 2). Действительно, энергия фотонов накачки  $h\nu_L = 1.165 \text{ эВ}$  превышает ширину запрещенной зоны c-Si ( $E_g = 1.12 \text{ эВ}$ ) и может вызывать фотогенерацию электронно-дырочных пар, межзонная излучательная рекомбинация которых приводит к появлению ФЛ. Так как монокристаллический кремний является непрямозонным материалом, то фотогенерация носителей заряда будет происходить с участием в этом процессе фононов.

При заполнении исходной ШКС молекулами трифталоцианина эрбия интенсивность сигнала ФЛ увеличилась в 1.4 раза в случае структур, получен-

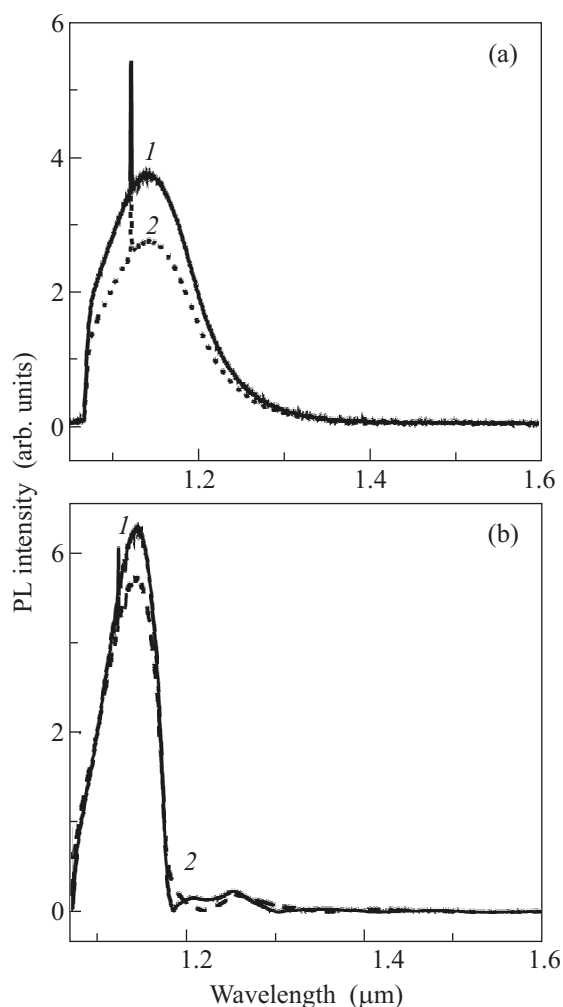


Рис.3. Спектры ФЛ полупроводниковых композитных систем ЦКС-трифталоцианин: (а) – для ЦКС, полученная методом жидкостного травления; (б) – для ЦКС, полученной методом реактивного ионного травления. Кривая 1 – спектр ФЛ ЦКС с трифталоцианином эрбия; кривая 2 – спектр ФЛ ЦКС

ных методом жидкостного травления, и в 1.15 раза для ЦКС, выращенной методом реактивного ионного травления. Следует отметить, что при этом спектральное положение главного максимума не изменялось, а имело место лишь увеличение интенсивности сигнала ФЛ. Из сравнения спектральных зависимостей можно видеть, что форма линии, характеризующей главный максимум ФЛ полупроводниковой гетеросистемы ЦКС – трифталоцианин эрбия, также не претерпевает никаких искажений. Наблюдаемое явление можно объяснить проявлением эффекта слабой локализации излучения в кремниевых стенках, играющих роль плоских волноводов для падающего и рассеянного излучений [22].

В то же время сигнал ФЛ на длине волны 1.5 мкм, напротив, полностью отсутствовал, в отличие от ФЛ структур на плоской подложке. Отсутствие сигнала ФЛ на длине волны 1.5 мкм можно объяснить взаимодействием адсорбированных в ЦКС молекул трифталоцианина эрбия со стенками пор. В работах [23, 24] было показано, что в случае заполнения пористых систем молекулами типа фталоцианина доминантный вклад в сигнал ФЛ, полученный от композитной системы пористый материал – фталоцианин, будет вносить сама матрица. Как показано в работе [23], характер данного эффекта во многом зависит от взаимодействия молекул трифталоцианина эрбия с центрами адсорбции ЦКС (матрицы). В случае рассматриваемых композитных систем возможны реализации двух вариантов указанных взаимодействий. Первый из них связан с прямым взаимодействием молекул трифталоцианина эрбия со стенками пор ЦКС. Второй механизм обусловлен взаимодействием с центрами адсорбции в ЦКС молекул растворителя. Взаимодействие молекул растворителя с матрицей ведет к изменению их ориентаций в сольватной оболочке трифталоцианина, что проявляется в изменении спектральных свойств трифталоцианина эрбия [23].

**Заключение.** Полученные результаты позволили установить, что сигнал фотолюминесценции органического полупроводника на базе трифталоцианина эрбия обладает наибольшим значением интенсивности в области 1.4 – 1.5 мкм, что соответствует внутрицентровому переходу  $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$  в электронной оболочке лантанида. Результаты исследований люминесцентных свойств композитных систем, сформированных на основе трифталоцианина эрбия и щелевой кремниевой структуры, показали усиление сигнала фотолюминесценции на длине волны 1.14 мкм, что обусловлено межзонными переходами в указанной структуре. Напротив, люминесценция, связанная с внутрицентровыми переходами, гасится при нанесении трифталоцианина эрбия на ЦКС.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (контракт #02.740.11.0139) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 09-02-00698-а).

1. Ч. Пул-Мл., Ф. Оуэнс, *Мир материалов и технологий. Нанотехнологии*, М.: Техносфера, 2009.
2. D. D. Diaz, H. J. Bolink, L. Cappelli et al., *Tetrahedron Letters* **48**, 4657 (2007).
3. S. M. Contakes, S. T. Beatty, K. K. Dailey et al., *Organometallics* **19**, 4767 (2000).

4. D. Dündar, H. Can, D. Atilla et al., *Polyhedron* **27**, 3383 (2008).
5. N. Ishikawa, M. Sugita, and W. Wernsdorfer, *J. AM. CHEM. SOC.* **127**, 3650 (2005).
6. B. Gonz'alez-D'iaz, R. Guerrero-Lemus, N. Marrero et al., *J. of Physics D: Applied Physics* **39**, 631 (2006).
7. J. Xu and A. J. Steckl, *IEEE Electron Device Letters* **15**, 507 (1994).
8. J. Xu and A. J. Steckl, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 1221 (1995).
9. L. Schirone, G. Sotgiu, A. Parisini and A. Montecchi, *Solid State Phenomena* **54**, 59 (1997).
10. В. А. Толмачев, Л. С. Границына, Е. Н. Власова и др., *ФТП* **36** 996 (2002).
11. F. Genereux, S. W. Leonard, and H. M. van Driel, *Phys. Rev. B* **63**, 161101 (2001).
12. Е. В. Астрова, Т. С. Перова, В. А. Толмачев и др., *ФТП* **37**, 417 (2003).
13. V. E. Pushkarev, M. O. Breusova, E. V. Shulishov, and Yu. V. Tomilov, *Russian Chemical Bulletin, International Edition* **54**, 2087 (2005).
14. B. Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer, 2<sup>nd</sup> Eds. 2004, p.204.
15. D. L. Kendall, *Ann. Rev. Mater. Science* **9**, 373 (1979).
16. H. Jansen, H. Gardeniers, M. De Boer et al., *J. Micromech. Microeng.* **6**, 14 (1996).
17. H. F. Winters, *J. Appl. Phys.* **49**, 5165 (1978).
18. G. S. Oehrlein, *Reactive ion etching: Handbook of plasma processing technology*, Ed. S. M. Rossnagel, Park Ridge, NJ: Noyes, 1990, p.196.
19. H. V. Jansen, J. G. E. Gardeniers, J. Elders et al., *S& A A* **41**, 136 (1994).
20. R. W. Liptak, B. Devetter, J. H. Thomas III et al., *J. Nanotechnology* **20**, 035603 (2009).
21. А. В. Зотеев, Л. А. Головань, Е. Ю. Круткова и др., *ФТП* **41**, 989 (2007).
22. D. A. Mamichev, V. Yu. Timoshenko, A. V. Zoteyev et al., *Phys. Status Solidi (b)* **246**, 173 (2009).
23. С. А. Багнич, *ФТТ* **42**, 1729 (2000).
24. S. Subbiah and R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B* **109**, 5079 (2005).