

# 1540 nm 发光增强: Er 掺杂 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si 薄膜

何久洋 马媛媛 万 英 阿孜古丽·热合曼 艾尔肯·斯地克\*

新疆师范大学物理与电子工程学院新疆矿物发光材料及其微结构实验室, 新疆 乌鲁木齐 830054

**摘要** 为了增强 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>薄膜的发光强度,通过脉冲激光轰击(PLD) $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>和Si靶材沉积于Si(1 1 1)面制备了优质的 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si薄膜,薄膜表面光滑、平整, $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>颗粒尺寸在20~50 nm左右。光致发光(PL)测试显示, $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si薄膜在低温下(20 K)在1540 nm左右的近红外处有一较强发光峰,对应 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>带-带跃迁。对Si层进行掺杂Er<sup>3+</sup>处理,发现处理后的 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si:Er薄膜发光强度得到明显地增强,掺入Er使 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si薄膜非辐射复合中心得到有效地抑制,且 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si:Er薄膜的红外发光来自Er<sup>3+</sup>离子的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>的跃迁和 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>纳米颗粒带带复合的发光叠加。

**关键词** 薄膜; $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si薄膜;Er<sup>3+</sup>;光致发光

中图分类号 O433;O484 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.083101

## 1540 nm Photoluminescence Enhancement in Er Doped $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si

He Jiuyang Ma Yuanyuan Wan Ying Aziguli·Reheman Aierken·Sidike

Key Laboratory of Mineral Luminescent Material and Microstructure of Xinjiang, College of Physics and Electronic Engineering of Xinjiang Normal University, Urumqi, Xinjiang 830054, China

**Abstract** The high quality  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si films whose surfaces are smooth and even on Si (1 1 1) are fabricated by pulsed laser deposition (PLD), and the sizes of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals are about 20~50 nm. Photoluminescence (PL) characteristics of hybrid  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si films are investigated at low temperature (20 K). The  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si films show a relatively PL peak at 1540 nm, which corresponds to the band-band recombination of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Er<sup>3+</sup> is doped into Si layer, and the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si:Er shows increase of PL intensity and is a novel approach to decrease the nonradiative centers. The infrared emission of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si:Er films originates from the stark of <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> in Er<sup>3+</sup> and band-band recombination in  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>.

**Key words** thin films; $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si films;Er<sup>3+</sup>; photoluminescence

**OCIS codes** 310.6860; 310.6188; 160.2540

## 1 引言

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub>是一种性能优良的环境半导体材料,具有很多优良性能,特别是由于其能带在0.80 eV左右,对于红外波段具有极高的吸收率,在1540 nm处的发光特别适合于光纤通信用光源,是硅基发光二极管的有力竞争者,因此吸引了大量研究者进行研究<sup>[1-4]</sup>。然而,由于 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>带隙较窄,而且晶体表面复杂( $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>每个晶胞有48个原子,表面大量Fe、Si原子)易形成非辐射复合中心,导致发光极易淬灭,因此导致 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>薄膜往往发光较弱,只能在极低的温度下才能观测到(一般100 K以下)。对此,提高其发光效率和争取室温下发光是人们研究的重点。人们为了增强其发光效率,采取各种方法:1)提高 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>薄膜的平整度;2)让 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>薄膜在不同环境下退火;3)在 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>薄膜中掺杂适当杂质如Al、Mn等。Akiyama等<sup>[5]</sup>曾对 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si薄膜的Si层进行Al掺杂处理,结果能有效地抑制非辐射复合中心,使得 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>发光得到显著地增强。另一方面,Er<sup>3+</sup>在红外1540 nm波段能观测到由于<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>的跃迁产生的发光。因此,为了增强 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si薄膜的发光效率,合成了 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si:Er薄膜,并研究了其发光效率。

收稿日期:2015-01-29;收到修改稿日期:2015-04-02;网络出版日期:2015-07-28

基金项目:国家自然科学基金(11264040)、新疆师范大学理论物理自治区重点学科招标课题(13XSQZ0603)、新疆师范大学博士启动基金(XJNUBS1409)

作者简介:何久洋(1983—),男,博士,讲师,主要从事发光材料方面的研究。E-mail: hejiuyang@sina.com

\*通信联系人。E-mail: aierkenjiang@sina.com

## 2 实 验

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si 薄膜通过在脉冲激光沉积在 Si(1 1 1) 片 ( $\rho = 2.5 \sim 3.0 \text{ k}\Omega/\text{cm}$ ) 上生长。靶材通过放入 6 GPa、900 °C 的环境下 3 h 以上制备而成,沉积室真空抽至  $4 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  以下,通过铂电丝加热基体,加热速度为 40 °C/min,加热到 600 °C。基底在沉积过程中以 20 r/min 不停的旋转。激光器功率调为 400 mJ,频率为 10 Hz,激光束与靶材表面成 45°角。Si 薄膜沉积速度大约为 2 nm/min, $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜的沉积速度大约为 1.5 nm/min,其中 Si 靶为纯度在 99.9% 以上购置于北京环球金鑫有限公司,而  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 靶以阿尔法公司产的纯度为 99.9% 的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 粉末在高温高压下压制而成。先沉积 100 nm 的 Si 层,再沉积 30 nm 左右的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 层,沉积结束后,样品自然冷却到室温,然后置入氩气环境中于 900 °C 下退火 12 h,最后得到了  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si 薄膜。 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si:Er 薄膜先把 Er 与 Si 按比例制备成特定的靶材,在按前面过程沉积在 Si 片上,并在同样条件下退火。

样品的形貌用日本 hitach 的 S-4800 扫描电子显微镜(SEM)测试。样品的发射光谱采用引进于英国爱丁堡公司的 FL920 全能型稳态/瞬态荧光光谱仪(英国 Edinburgh Instruments)测量,其测量范围为紫外-可见光部分 200~900 nm,红外部分 800~1700 nm。在测量过程中,用氙灯以及 633 nm 的激光作为激发光源。实验中根据不同需要采用了不同的滤光片,并在观测光栅入口处放置适当的滤光片来消除激发光源的杂散光,发射光谱的测试在低温下完成的。

## 3 结果与讨论

图 1 为  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si 薄膜的场发射 SEM 照片,从图中可看出,薄膜的背景颜色为深灰色,薄膜表面均匀平整的。许多规则较一致的球形小颗粒聚集在一起,这些小颗粒大小大约为 30 nm 左右,但图中也存在一些较大点的颗粒。这些颗粒都成水滴状或球形状,因此,在准分子激光轰击靶材到沉积  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜过程中存在靶材的熔化过程,这些沉积物是熔化的微滴溅射到衬底上凝固后留在基底的表面上形成的。当然薄膜上也有一些较大的颗粒,这是由于准分子脉冲激光束聚焦在靶上后所引起的微爆炸造成的,因为在这一过程中既有电离,也伴随有熔化、气化等热过程出现,所以薄膜中不可避免地存在较大的颗粒<sup>[6]</sup>。另对薄膜中的各种颗粒进行能谱(EDX)分析,发现无论是大小不一、形貌各异的大块颗粒,还是较为规则统一的小颗粒,其 Si 原子比例都稍大于正常的 FeSi<sub>2</sub> 比例,这是由于 Si 衬底引起的。

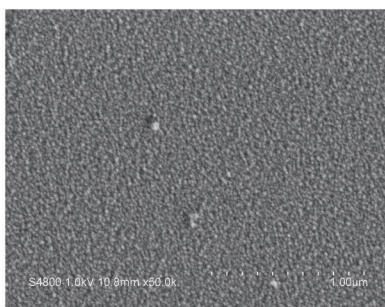


图 1  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜的场发射 SEM 照片

Fig.1 SEM image of the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> films

在 20 K 下测试了  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si 薄膜的光致发光(PL)光谱,如图 2 所示。在 632 nm 的激光激发下, $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜在 1540 nm 处有一明显的发光峰,其半峰全宽大约为 60 nm。1540 nm 处的发光可能起源于  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的带-带复合或硅基片的位错、氧化层的激发等<sup>[7]</sup>。对  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜用氢氟酸溶液腐蚀掉外层的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 层,只留下 Si 衬底,同样置于 20 K 下测量,没有发现其发光峰,因此基本可以排除 Si 衬底位错。事实上,Si 位错所产生的发光极其微弱,在低温环境下也不易被观测到<sup>[7]</sup>。以发光峰位和激发光能量为变量作图,如图 3 所示,发现发光峰位不随激发光能量的变化而改变,只有当激发光能量达到一定量级时才有显著地改变,这证明了  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜的发光起源于  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的导带至价带的跃迁,然而,其发光还是较弱。在同一条件下测量了  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si:Er 薄膜,其有两个明显的发光峰,一个峰位于 1530 nm 处附近,这是对应于 Er<sup>3+</sup> 的 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的跃迁,有很多研究者对此进行过细致的研究<sup>[8-9]</sup>。另一个峰位于 1540 nm 处,属于  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的导带至价带的跃迁,因为同样用 HF 酸溶液腐蚀掉  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 层后, $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si:Er 薄膜只呈现了在 1530 nm 处,且半峰全宽相对较窄的发光。另外, $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si:Er 薄膜的发光强度却远大于  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si 薄膜,原因可能有两点:1) 是 Er<sup>3+</sup> 离

子的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁和 $\beta\text{-FeSi}_2$ 纳米颗粒的发光叠加;2)是Er离子的掺入能有效降低 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的非辐射复合中心。图2(a)是分别检测两个不同样品1540 nm处发光得到的激发光谱。实线光谱图是未掺Er的激发光谱,没有观测到明显的特征峰,这是由于样品的发光对应于 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的带带复合,这是典型半导体激发谱。虚线图在522,625 nm处有两个较弱的激发谱,分别对应于 $\text{Er}^{3+}$ 的 $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 、 $^2P_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ 跃迁<sup>[10]</sup>,这表明掺Er的样品一部分发光来源于 $\text{Er}^{3+}$ 的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁。

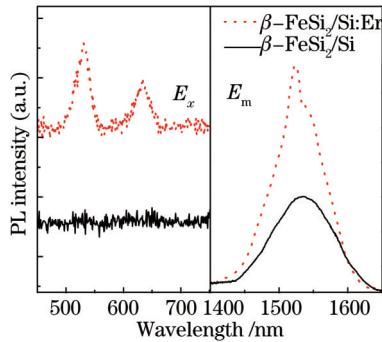


图2  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ 薄膜(实线)和 $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si:Er}$ 薄膜(点线)的激发光谱(a)和发射光谱(b)( $T=20\text{ K}$ )

Fig.2 Excitation (a) and emission (b) spectra of  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$  films (solid line) and  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si:Er}$  films (dots line) ( $T=20\text{ K}$ )

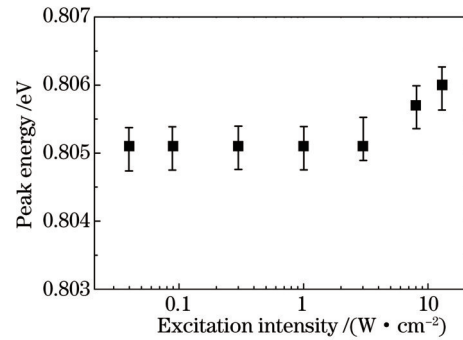


图3  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ 发光峰位置与激发光强度的关系( $T=20\text{ K}$ )

Fig.3 Position of  $\beta\text{-FeSi}_2$  band peak as function of excitation power for  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$  films ( $T=20\text{ K}$ )

为了验证上面的推论,测量了 $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ 薄膜和 $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si:Er}$ 薄膜1540 nm处发光与温度的关系(如图4所示)。两种薄膜随着温度的上升,发光强度都明显地减弱, $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ 薄膜在100 K时发光已基本消失, $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si:Er}$ 薄膜在180 K左右发光消失,这是由于发光过程中非辐射复合导致的。发光淬灭过程可以根据以下公式拟合<sup>[11]</sup>:

$$I(T) = I_0 / [1 + C_1 \exp(-E_{a1}/k_B T) + C_2 \exp(-E_{a2}/k_B T)], \quad (1)$$

式中 $I(T)$ 、 $C_1$ 和 $C_2$ 是与温度相关的系数。 $E_{a1}$ 和 $E_{a2}$ 分别是浅杂质激活能和非辐射复合路径。通过图4以及(1)式分别拟合出以下结果: $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ 薄膜中, $C_1$ 、 $E_{a1}$ 、 $C_2$ 和 $E_{a2}$ 分别是20.5 eV、40435和72 eV;而 $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si:Er}$ 薄膜中, $C_1$ 、 $E_{a1}$ 、 $C_2$ 和 $E_{a2}$ 分别是32.7 eV、87742和108 eV。从结果中可以看出,掺入Er后的薄膜的 $E_{a2}$ 明显大于未掺入Er杂质的,表明Er离子的掺入能有效减少 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的非辐射复合中心。当然,很多金属杂质的掺杂对 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的非辐射复合中心的减少都有帮助。Akiyama等<sup>[5]</sup>对 $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ 薄膜的Si层做Cu掺杂处理,使 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜的发光大大增强;Terai等<sup>[12]</sup>发现Co、Mn、Al等金属也有同样的效果。掺入Er离子,一方面使 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜的非辐射复合中心得到抑制,另一方面 $\text{Er}^{3+}$ 在1530 nm左右有较强的发光,这样 $\text{Er}^{3+}$ 与 $\beta\text{-FeSi}_2$ 两者发光的叠加使整个结构的发光强度得到显著增强。

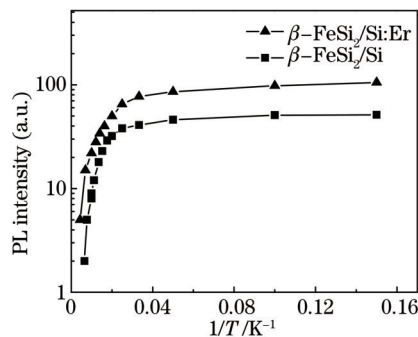


图4  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si:Er}$ 薄膜和 $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ 薄膜在1540 nm处发光强度与温度的关系

Fig.4 1540 nm band peak intensities as a function of temperature for films on  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si:Er}$  films and for  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$  films

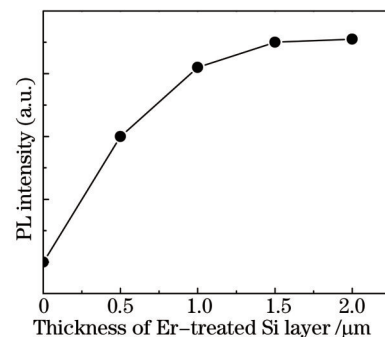


图5  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si:Er}$ 在1540 nm发光强度与Er处理Si层厚度的关系( $T=20\text{ K}$ )

Fig.5 PL intensity of 1540 nm band of  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si:Er}$  films as a function of Er-treated Si layer's thickness ( $T=20\text{ K}$ )

分析了Er处理Si层厚度对 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si:Er薄膜发光的影响(在20 K环境下测试)。如图5所示,发现随着经Er处理Si层厚度的增加,1540 nm处发光也随着增强,当其厚度为2  $\mu$ m时,发光强度达到最大。正如前文所述, $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si:Er薄膜发光起源于 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>的带带复合和Er<sup>3+</sup>的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>跃迁,当Si:Er层厚度增加时,一方面 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>的非辐射复合中心减少,另一方面Er发光也随着增强,使薄膜发光得到增强,而Si:Er层为2  $\mu$ m时,发光达到了饱和。

## 4 结 论

通过对脉冲激光沉积制备的 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si薄膜和 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si:Er薄膜PL测试、变温测试,发现对Si层进行掺杂Er处理后的 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si:Er薄膜发光强度得到明显地增强。通过拟合,认为掺入Er使 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>的非辐射复合中心得到有效地抑制。且 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si:Er薄膜里来自Er<sup>3+</sup>的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>跃迁和 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>纳米颗粒带带复合的发光的叠加使 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si:Er薄膜的红外发光得到进一步增强。

## 参 考 文 献

- 1 Kenji Y, Kazuki M, Luminescent FeSi<sub>2</sub> crystal structures induced by heteroepitaxial stress on Si(111)[J]. Phys Rev Lett, 2001, 86(28): 6006-6609.
- 2 Terai Y, Yoneda K, Noda K, *et al.*. Effect of residual impurities on transport properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> epitaxial films grown by molecular beam epitaxy[J]. J Appl Phys, 2012, 112(1): 013702.
- 3 Sun C M, Tsang H K, Wong S P, *et al.*. Rapid thermal annealing of ion beam synthesized  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanoparticles in Si[J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(21): 211902.
- 4 Yan Wanjun, Zhang Chunhong, Gui Fang, *et al.*. Electronic structure and optical properties of stressed  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(7): 0716001.  
闫万珺, 张春红, 桂 放, 等. 应力调制下 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>电子结构及光学性质[J]. 光学学报, 2013, 33(7): 0716001.
- 5 Kensuke A, Satoru K, Hiroshi F, *et al.*. 1.54  $\mu$ m photoluminescence from  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> as-deposited film[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(7): 071903.
- 6 Wang Zhuangbing, Li Xiang, Yu Yongqian, *et al.*. The deposition mechanism of MgZnO films by PLD with high pulse energy[J]. Chin J Lumin, 2009, 30(3): 344-350.  
汪壮兵, 李 祥, 于永强, 等. 高脉冲功率能量PLD法制备MgZnO薄膜中的沉积机理[J]. 发光学报, 2009, 30(3): 344-350.
- 7 Martinelli L, Grilli E, Migas D B, *et al.*. Luminescence from  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates in Si. II: Origin and nature of the photoluminescence[J]. Phys Rev B, 2002, 66(8): 085320.
- 8 Zhou Yuanhang, Lü Shuchen. Luminescent properties of Er<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped nanocrystalline CaWO<sub>4</sub>[J]. Chin J Lumin, 2010, 31(3): 378-384.  
周远航, 吕树臣. Er<sup>3+</sup>及Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>掺杂纳米晶CaWO<sub>4</sub>的发光性质[J]. 发光学报, 2010, 31(3): 378-384.
- 9 Fujii M, Yoshida M, Kanzawa Y, *et al.*. 1.54  $\mu$ m photoluminescence of Er<sup>3+</sup> doped into SiO<sub>2</sub> films containing Si nanocrystals: Evidence for energy transfer from Si nanocrystals to Er<sup>3+</sup>[J]. Appl Phys Lett, 1991, 71(9): 1198-1200.
- 10 Shi Zhaopu, Meng Jianxin, Xie Guowei. Hydrothermal synthesis of near-infrared phosphor NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Ln (Ln=Er, Nd) with spherical particle[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2007, 25(5): 545-548.  
时朝璞, 孟建新, 谢国伟. 水热法制备近红外发光NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Ln(Ln=Er,Nd)球形粒子的研究[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(5): 545-548.
- 11 Pankove J I. Optical Process in Semiconductor[M]. NJ: Dover Press, 1971: 130-132.
- 12 Terai Y, Maeda Y. Photoluminescence enhancement in impurity doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>[J]. Optical Materials, 2005, 27(6): 925-928.

栏目编辑: 张浩佳