

Eu 掺杂 Si 纳米线的光致发光特性

范志东 周子淳 刘绰 马蕾 彭英才

Photoluminescence properties of Eu doped Si nanowires

Fan Zhi-Dong Zhou Zi-Chun Liu Chuo Ma Lei Peng Ying-Cai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 148103 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.148103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.148103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I14>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

弯曲 Cu 纳米线相干 X 射线衍射图的计算

Calculation of coherent X-ray diffraction from bent Cu nanowires

物理学报.2015, 64(13): 138102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.138102>

AuPd 纳米粒子作为催化剂制备硼纳米线及其场发射性质

Preparation of boron nanowires using AuPd nanoparticles as catalyst and their field emission behaviors

物理学报.2014, 63(4): 048102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.048102>

ZnO 纳米线薄膜的合成参数、表面形貌和接触角关系研究

Relationships between synthesizing parameters morphology and contact angles of ZnO nanowire films

物理学报.2013, 62(21): 218102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.218102>

钒掺杂  $W_{18}O_{49}$  纳米线的室温 p 型电导与  $NO_2$  敏感性能

P-type conductivity and  $NO_2$  sensing properties for V-doped  $W_{18}O_{49}$  nanowires at room temperature

物理学报.2013, 62(20): 208104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.208104>

一种晶体表面水平纳米线生长机理的蒙特卡罗模拟研究

A Monte Carlo simulation study on growth mechanism of horizontal nanowires on crystal surface

物理学报.2012, 61(22): 228101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.228101>

## Eu掺杂Si纳米线的光致发光特性

范志东<sup>1)</sup> 周子淳<sup>2)</sup> 刘焯<sup>2)</sup> 马蕾<sup>2)</sup> 彭英才<sup>2)3)†</sup>

1)(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

2)(河北大学电子信息工程学院, 保定 071002)

3)(北京大学, 介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(2015年1月31日收到; 2015年3月8日收到修改稿)

利用Si(111)衬底, 以Au-Al为金属催化剂, 基于固-液-固生长机理, 在温度为1100 °C, N<sub>2</sub>气流量为1.5 L/min、生长时间为30—90 min等工艺条件下, 制备了直径约为100 nm、长度为数微米的高密度、均匀分布、大面积的Si纳米线( $\sim 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>). 对Si纳米线进行了Eu掺杂, 实验研究了不同长度的Si纳米线以及不同掺杂温度、掺杂时间等工艺参数对Eu离子红光发射的影响, 利用扫描电子显微镜和X射线衍射仪对Si纳米线表面形貌和Eu掺杂后Si纳米线的结晶取向进行了测量和表征; 室温下利用Hitachi F-4600型荧光分光光度计对样品的激发光谱和发射光谱进行了测试和分析. 结果表明: 在Si纳米线生长时间为30 min、掺杂温度为1000 °C、最佳激发波长为395 nm时, 样品最强荧光波长为619 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>); 同时, 还出现了576 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub>), 596 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>), 658 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub>)和708 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub>)四条谱带.

关键词: Si纳米线, Eu掺杂, 光致发光

PACS: 81.07.Gf, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.64.148103

## 1 引言

Eu<sup>3+</sup>发射的荧光具有物理性能稳定、单色性好、量子效率高等特点, 已广泛应用于照明、医学、军事、核物理和辐射场等各种领域的发光材料中<sup>[1-6]</sup>. 目前, 各种Eu掺杂的发光材料和制备方法备受关注. Morishita等<sup>[7]</sup>利用高温烧蚀法将Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺入Ba<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>Si<sub>6</sub>ON<sub>10</sub>中, 研究了不同基质组分时的红光发射特性. Bahl等<sup>[8]</sup>采用共沉淀法成功研制出BaSO<sub>4</sub>:Eu, 观察到当入射光波长为250 nm时可得到374 nm的强紫外光发射. 张诺等<sup>[9]</sup>采用溶胶-凝胶法将Eu掺入纳米TiO<sub>2</sub>, 制成荧光标记探针, 并将其初步应用于植物细胞标记. 李海玲等<sup>[10]</sup>采用共沉淀结合高温分解方法合成了CaO:Eu<sup>3+</sup>红色长余辉发光材料, 并在室温下观察到了强的红色长余辉发射. Yu等<sup>[11]</sup>在850 °C通过燃烧法合成了CaYAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>红光荧光

粉, 指出, Eu<sup>3+</sup>的红光发射强度与Sm<sup>3+</sup>的浓度具有较大的依赖关系. 高杨等<sup>[12]</sup>采用微乳液法合成了不同掺杂浓度和不同烧结温度的CaWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>系列荧光体.

目前, Si材料和工艺在半导体工艺中仍占有主流地位. 因此, 实现全Si光电子集成与现有半导体工艺相兼容仍具有重要意义. 本文基于Si纳米线基质进行了Eu掺杂, 实验研究了不同纳米线长度以及不同的掺杂工艺参数对样品光致发光(photo-luminescence, PL)的影响. Si纳米线的稀土元素掺杂及其PL特性研究尚未见报道, 故本文对研究Si基材料的发光特性具有一定的参考价值.

## 2 实验

以电阻率为1.1—1.5 Ω·cm的n-(111) Si单晶, 用2%的HF溶液(HF : H<sub>2</sub>O = 1 : 50)对Si片清洗3 min以去除Si片表面的自然氧化层, 并采用常规

† 通信作者. E-mail: fanzhidong@126.com

化学清洗工艺对表面进行严格处理; 然后, 利用真空蒸发镀膜机(DM-300B) 分别蒸发高纯 Al 和 Au 丝, 在 Si 衬底表面沉积 5—15 nm 的金属催化剂; 将沉积好金属催化剂的样品在温度为 1100 °C 和 1.5 L/min 的 N<sub>2</sub> 保护气氛下, 高温生长不同长度的 Si 纳米线; 最后, 在不同温度(900—1100 °C) 和不同掺杂时间(15—60 min) 等工艺条件下对 Si 纳米线进行 Eu 掺杂. 利用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM), X 射线衍射仪(X-ray powder diffraction, XRD) 对 Si 纳米线表面形貌和 Eu 掺杂后的 Si 纳米线的结晶取向进行了测量和表征; 同时, 室温下利用 Hitachi F-4600 型荧光分光光度计测定了样品的激发光谱和发射光谱.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 Si 纳米线形貌表征和 XRD 测试

首先, 对生长 Si 纳米线的样品表面形貌进行 SEM 测试, 结果如图 1(a) 所示. 可见在 Si 衬底表面

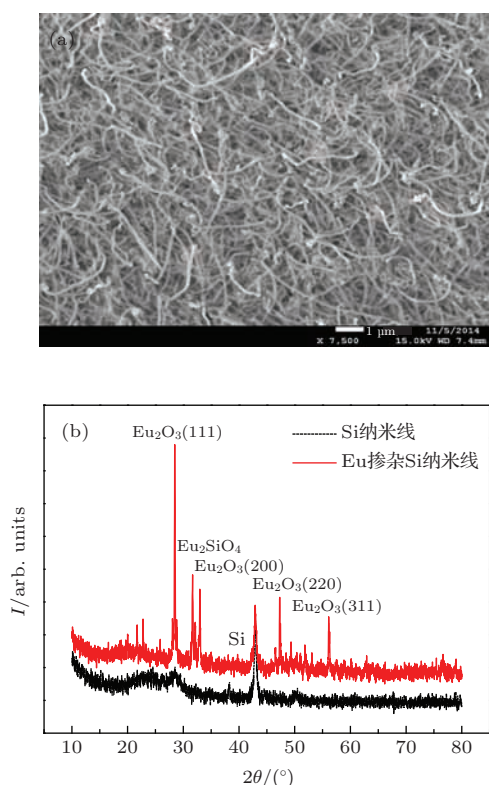


图1 Si 纳米线的 SEM 像和 XRD 谱 (a) 高密度 Si 纳米线形貌 SEM 像; (b) Si 纳米线和 Eu 掺杂 Si 纳米线 XRD 谱  
Fig. 1. The SEM images and XRD spectrum of Si nanowires: (a) the SEM images of high density Si nanowires; (b) the XRD spectrum of Si nanowires and Eu-doped Si nanowires.

形成了直径为 100 nm 左右、长度为数微米的、大面积、高密度的 Si 纳米线. 然后, 对 Si 纳米线以及 Eu 掺杂后的 Si 纳米线进行了 XRD 测试, 结果如图 1(b) 所示. 结果表明, Eu 掺杂后的 Si 纳米线较未掺杂的 Si 纳米线多出了 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 自身的一些晶向外, 还出现了 Eu<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 的特征峰. 分析认为, Eu<sup>3+</sup> 进入到 Si 纳米线中部分结合形成了 Eu<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 结构.

#### 3.2 工艺条件对 Eu 离子红光发射的影响

在初步确定了 Eu 掺杂 Si 纳米线的发射波长后, 对 PL 峰 619 nm 进行了激发光谱的测试, 结果如图 2(a). 可以看出, 在激发谱峰为 395 nm 时, 可以较好地样品的 619 nm 发光谱峰进行激发.

工艺条件对 Eu 掺杂的 Si 纳米线发光强度有着重要的影响. 实验研究了掺杂温度、掺杂时间和纳米线长度等对 PL 的影响. 采用波长为 395 nm 的紫外光作为测试样品的激发光, 室温下对样品进行 PL 测试.

结果表明, 随着掺杂温度的升高, 样品发光强度先增加后减弱, 1000 °C 掺杂时发光强度最大, 如图 2(b) 所示. 江东等<sup>[13]</sup> 认为, 随着退火温度的升高, 将会导致 Eu<sup>3+</sup> 离子所处的配位环境的对称性降低, 因此, 主峰 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 的跃迁强度随着热处理温度的升高而增强. 但在热处理温度太高时, 部分 Eu<sup>3+</sup> 会被还原成 Eu<sup>2+</sup>, 因此导致 Eu<sup>3+</sup> 离子的特征发射强度 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>) 明显下降. 同时, 稀土离子的发光性质不但取决于自身的电子构型, 而且在很大程度上也取决于自身所处的环境. 除了这一因素之外, 稀土离子的浓度不断增加时, 荧光强度反而会降低, 出现荧光自淬灭的现象. 其主要原因是: 虽然 Eu<sup>3+</sup> 掺杂浓度增加, 可以吸收更多的激发能, 以增大发光强度, 但是由于 Eu<sup>3+</sup> 浓度增加会造成相邻 Eu<sup>3+</sup> 间的共振, 从而形成非辐射跃迁<sup>[14–16]</sup>.

从图 2(c) 可见, 样品的发光强度随着掺杂时间的增加而增加. 这是因为随着掺杂时间的延长, 有更多的 Eu 进入到 Si 纳米线中形成 Eu<sup>3+</sup>. 因此, 可以通过调整掺杂时间来控制发光强度.

掺杂温度和掺杂时间对纳米线的发光强度有着较大的影响, 但是, 纳米线本身的性质如纳米线的直径、长度、密度等对发光强度同样具有重要的影响. 本实验初步研究了 Eu 掺杂的不同长度的纳米线的 PL 特性, 结果如图 2(d) 所示. 可见随着纳米线生长时间的增加, 即随着纳米线长度的增加,

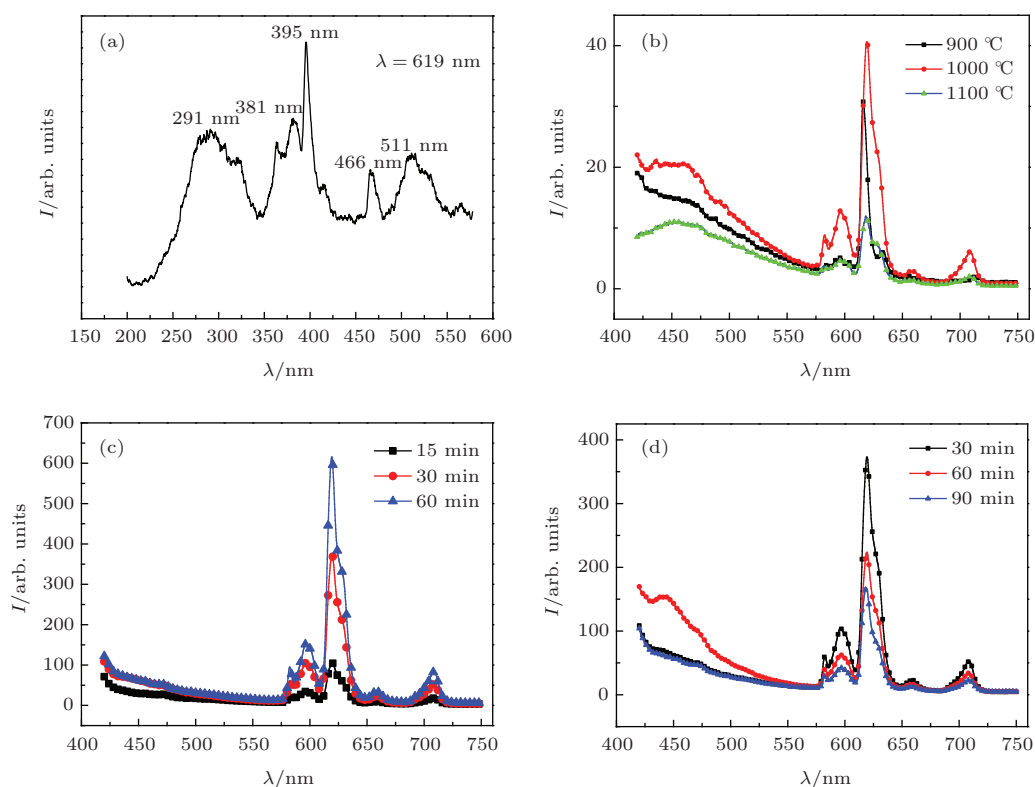


图2 (网刊彩色) Eu 掺杂样品的激发谱和不同工艺条件下的发射光谱 (a) 发光峰 619 nm 时的激发谱; (b) 不同掺杂温度; (c) 不同掺杂时间; (d) 不同纳米线生长时间

Fig. 2. (color online) The excitation spectrum and emission spectrum of Eu doped samples: (a) the excitation spectrum of photoluminescence peak at 619 nm; (b) Eu doped with different temperature; (c) Eu doped with different time; (d) nanowires growth with different time.

发光强度逐渐降低. 分析认为, 随着纳米线长度的增加, 纳米线表面交错较大, 在一定程度上阻碍了  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  和纳米线的充分接触, 进而降低了  $\text{Eu}^{3+}$  进入到 Si 纳米线中, 故发光强度减小. 因此, 纳米线的密度以及直径大小等对 Eu 掺杂 Si 纳米线发光的影响需要进一步研究.

### 3.3 Eu 掺杂的体 Si 和 Eu 掺杂的 Si 纳米线的对比

通过上述工艺参数的优化, 在 Si 纳米线生长时间为 30 min、掺杂温度为 1000 °C、掺杂时间为 60 min 等条件下对 Si 纳米线进行了 Eu 掺杂, 并与 Eu 掺杂的体 Si 样品进行了室温下的 PL 对比, 结果如图 3 所示.

由图 3 可见, 体 Si 衬底在 619 nm 仅有极其微弱的 PL 峰, 而 Eu 掺杂的 Si 纳米线则出现了较强的 PL 峰. 这是因为 Si 纳米线具有较大的比表面积, 增加了 Eu 离子进入到 Si 纳米线中的数量, 从而提高了  $\text{Eu}^{3+}$  浓度, 进而呈现了较强的 PL 特性. 因此, 通过 Eu 掺杂 Si 纳米线可以实现 Si 基材料在发光材

料中的应用.

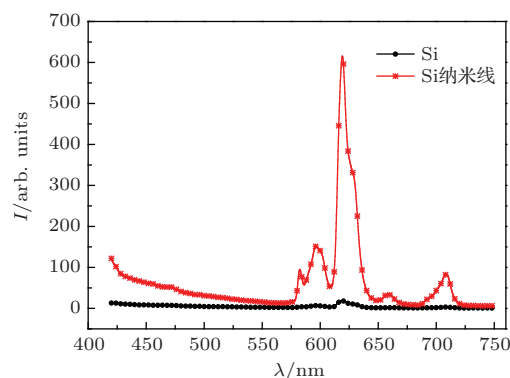


图3 (网刊彩色) Si 和 Si 纳米线的 PL 谱

Fig. 3. (color online) Si and SiNWs PL spectrum.

### 3.4 Eu 离子能级分析

$\text{Eu}^{3+}$  的电子壳层结构为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$ . 在形成  $\text{Eu}^{3+}$  的过程中, 失去的是 6s 壳层的 2 个电子和 4f 壳层的 1 个电子, 其能级结构如图 4 所示 [17].  $\text{Eu}^{3+}$  的基态是  $^7F_j$  ( $j = 0-6$ ), 4f 的最低激发态是  $^5D_0$ . 电子从基态

或低能级向较高能级的跃迁是吸收激发能的过程, 而从较高能级向较低能级或基态的跃迁是荧光发射的过程, 能级跃迁直接影响着稀土离子的发光特性. 三价稀土  $\text{Eu}^{3+}$  的光谱特性是窄带发射, 如果它在晶体格位中占据反演中心, 产生  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  的跃迁辐射(橙光); 如果它不处于反演中心, 则产生  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (红光) 和  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (红外光) 的跃迁辐射 [18].

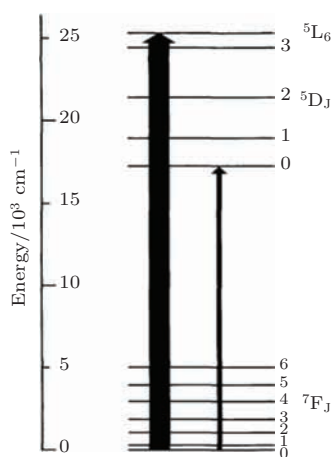


图4 Eu离子能级图

Fig. 4. Energy level of Eu ion.

## 4 结 论

本文研究了Eu掺杂的Si纳米线在不同掺杂温度、不同纳米线长度和不同掺杂时间等条件下的室温PL特性, 并与Eu掺杂的体Si进行了对比. 结果表明, 在Si纳米线生长时间为30 min、掺杂温度为1000 °C, 最佳激发波长为395 nm时, 样品最强荧光波长为619 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ). 同时, 以Si纳米线为基质的Eu掺杂较以体Si为衬底的Eu掺杂出现了较强的红光发射, 这是因为纳米线具有较大的比表面积. Si纳米线的直径、密度、形貌等参数以及掺杂气氛等对Eu掺杂的影响有待于进一步的实验研究.

## 参考文献

- [1] Li X, Guan L, An J Y, Jin L T, Yang Z P, Yang Y M, Li P L, Fu G S 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 027805
- [2] Liu H L, Hao Y Y, Xu B S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 108504 (in Chinese) [刘红利, 郝玉英, 许并社 2013 物理学报 **62** 108504]
- [3] Hazra C, Mahalingam V 2013 *RSC Adv.* **24** 9197
- [4] Hasna K, Kumar S S, Komath M, Varma M R, Jayaraj M K, Kumar K R 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 8106
- [5] Kesavulu C R, Kiran K K, Vijaya N, Lim K S, Jayasankar C K 2013 *Mater. Chem. Phys.* **141** 903
- [6] Kumar V, Kumar V, Som S, Duvenhage M M, Ntwaeaborwa O M, Swart H C 2014 *Appl. Surf. Sci.* **308** 419
- [7] Morishita H, Delsing A C A, Hintzen H T, Kuwahara H, Itatani K 2014 *Key Eng. Mater.* **617** 149
- [8] Bahl S, Lochab S P, Pandey A, Kumar V, Aleynikov V E, Molokanov A G, Kumar P 2014 *J. Lumin.* **149** 176
- [9] Zhang N, Ding H, Fu D G 2010 *J. Funct. Mater.* **3** 530 (in Chinese) [张诺, 丁卉, 付德刚 2010 功能材料 **3** 530]
- [10] Li H L, Wang Y H, Zhang W X, Wang X S, Zhao H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 227802 (in Chinese) [李海玲, 王银海, 张万鑫, 王显盛, 赵慧 2012 物理学报 **61** 227802]
- [11] Yu H L, Yu X, Xu X H, Jiang T M, Yang P H, Jiao Q, Zhou D C, Qiu J B 2013 *Chin. Phys. B* **22** 098503
- [12] Gao Y, Lü Q, Wang Y, Liu Z B 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 077802 (in Chinese) [高杨, 吕强, 汪洋, 刘占波 2012 物理学报 **61** 077802]
- [13] Jiang D, Hu X Y, Zhang D K, Ma Y P, Zheng X L, Zhang X, Fan J 2009 *Chin. J. Lumin.* **2** 247 (in Chinese) [江东, 胡晓云, 张德恺, 马益平, 郑新亮, 张昕, 樊君 2009 发光学报 **2** 247]
- [14] Costa V C, Lochhead M J, Bay K L 1996 *Chem. Mater.* **8** 783
- [15] Sharma P K, Nass R, Schmidt E L 1998 *Opt. Mater.* **10** 161
- [16] Selvan S T, Hayakawa T, Nogami M 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 7064
- [17] Campostrini R, Carturan G, Ferrari M, Montagna M, Pilla O 1992 *J. Mater. Res.* **7** 745
- [18] Werts M H, Jukes R T, Verhoeven J W 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 1542



# Photoluminescence properties of Eu doped Si nanowires

Fan Zhi-Dong<sup>1)</sup> Zhou Zi-Chun<sup>2)</sup> Liu Chuo<sup>2)</sup> Ma Lei<sup>2)</sup> Peng Ying-Cai<sup>2)3)†</sup>

1) (College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

2) (College of Electronic and Information Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China)

3) (State Key Laboratory of Mesophysics, Beijing University, Beijing 100871, China)

( Received 31 January 2015; revised manuscript received 8 March 2015 )

## Abstract

High-density ( $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) silicon nanowires are grown directly from n-(111) single crystal silicon based on solid-liquid-solid mechanism by using Au-Al films as metallic catalyst. The results indicate that the optimal parameters to realize Si nanowires with high density and uniform distribution are as follows. The thickness of Au-Al film is between 5 and 15 nm, the temperature is 1100 °C, and the flow of  $\text{N}_2$  is 1.5 L/min. The diameters and lengths of the formed Si nanowires are 100 nm and from several micrometers to several tens of micrometers, respectively. Then Eu-doped Si nanowires are studied. The influences of the different lengths of Si nanowires, doping temperature (900–1100 °C), and doping time (15–60 min) on the luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  are experimentally investigated. The morphologies and microstructures of the SiNWs, the photoluminescence properties and growth crystal orientations are characterized and analyzed by the scanning electron microscopy, the Hitachi F-4600 fluorescence spectrophotometer and X-ray powder diffraction. The results show that the Eu-doped Si nanowires have a strongly red luminescent with an emission peak position at 619 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) when the doping temperature is 1000 °C, the grow time of SiNWs is 30 min, and the optimal excitation wavelength is 395 nm. At the same time, there are four emission bands of 576 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ), 596 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ), 658 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ), and 708 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ) that are observed. Compared with the scenario of the silicon substrate, the Eu-doped Si nanowires present strong red light emission. The photoluminescence properties of Eu-doped Si nanowires have potential applications in the lighting and the silicon optoelectronic integration. However, the parameters of Si nanowires such as diameter, density, surface morphology have great influences on the photoluminescence properties of Eu-doped Si nanowires, which are necessary to be further studied.

**Keywords:** Si nanowires, Eu doped, photoluminescence

**PACS:** 81.07.Gf, 78.55.-m

**DOI:** 10.7498/aps.64.148103

† Corresponding author. E-mail: [fanzhidong@126.com](mailto:fanzhidong@126.com)