

SiO_x(X≤2)基电致发光体系研究进展

Development on SiO_x(X≤2)-Based Electroluminescence System

张文彬/ZHANG Wen-bin¹, 张开坚/ZHANG Kai-jian^{1,2}, 李新军/LI Xin-jun³, 何明兴/HE Ming-xing¹

1. 攀枝花钢铁研究院, 四川攀枝花 617000
2. 重庆大学经济与工商管理学院, 重庆 400044
3. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640

1. Panzhihua Iron & Steel Research Institute, Panzhihua 617000, Sichuan Province, China
2. College of Economics Business Administration, Chongqing University, Chongqing 400044, China
3. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

[摘要] 近年来, SiO_x(X≤2)基电致发光材料发展迅速。着重讨论了5种具有实用潜力Si基LED包括离子掺杂、Si-nc嵌SiO₂、多孔硅、a-Si(C):H以及MOS结构,并对其电致发光机理以及存在的问题如量子效率低、稳定性差进行了分析,认为电致发光原子SiO_x(X≤2)中发光中心和界面缺陷处载流子的辐射复合。在激子碰撞和电子空穴复合发光体系中,提高载流子的平衡注入能够显著提高量子效率。在对比SiO_x(X≤2)基LED研究的基础上,对下一步发展提出了建议。

[关键词] 氧化硅, 电致发光, 掺杂, 量子效率, 载流子

[中图分类号] TQ050.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)02-0013-06

Abstract: SiO_x (X≤2)-based electroluminescence material has rapidly developed recently, thus it is necessary to review practical Si-based light emitting devices consisting of ion-doped SiO_x, Si-nanocrystal implanted SiO₂, porous silicon, hydrogen amorphous Si(C) and MOS structures in this paper. On the basis of these, electroluminescent mechanism has been discussed and at the same time some problems such as low quantum efficiency and poor stability have been clarified that carrier balance injection is must, in the electroluminescent system with impaction of excitons and recombination of carrier, to improve quantum efficiency. Finally development on SiO_x (X≤2)-based LED are suggested.

Key Words: oxide silicon, electroluminescence, dope, quantum efficiency, carrier

CLC Number: TQ050.4

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)02-0013-06

1 引言

近年来,由于SiO_x(X≤2)基结构电致发光器件很容易应用于大规模集成电路中,因而其构建逐渐引起广泛关注。尽管单晶硅具有间接带隙,不具备直接电致发光能力,但是硅基结构如SiO₂、多空硅(PS)、Si/CaF超晶格(superlattices)、Si基共聚物以及半导体聚合物等都具有电致发光的性能。在电致发光器件构建过程中,量子限域效应和热载流子Fowler-Nordheim隧穿行为多被应用。同时,通过离子掺杂可以改变Si基电致发光器件某些性能,如改变发光颜色,掺杂Ge可以发射紫光;另外,离子掺杂还可以提高材料的稳定性(如掺杂D)以及降低启亮电压(如掺杂Al)。对Si基结构电致发光器件来说,改变激发电流的注入方式、强度也可以实现发光颜色的选择。下面就对Si基电致发光体系研究进展情况作一综述。

2 SiO_x(X≤2)基结构体系

2.1 元素离子/原子掺杂SiO₂结构体系

SiO_x膜含有多种缺陷,通过元素离子/原子掺杂或改变膜沉积

方法可以在膜形成多个宽波段(316~1540 nm)范围的发光中心^[1]。例如Shcheglov等对Si/SiO₂/Si结构进行Ge+掺杂,得到一发光峰位在红外区的宽电致发光光谱。

X. M. Wu等^[2]分别制备了Ge、Al、Si掺杂SiO₂的EL电致发光器件,对其试验发现,掺杂原子的数目严重影响着发光强度,但不会影响发光峰位置。对SiO₂:Ge来说,与Al、Si掺杂不同,热处理温度不会改变发光峰位置,这可能是和Ge掺杂采用的磁电极管溅射方法制备而Al、Si掺杂采用的是Ar气氛下离子束共溅射制备有关。掺杂元素原子Ge、Al是单晶体,Si是无定形的。对单晶原子半导体来说,复合发光有两种途径:一是单晶半导体带隙处电子空穴复合发光;另一是通过其与SiO₂界面处发光中心(LCs,界面缺陷)碰撞发光。对单晶原子来说,由于其带隙较小,因而复合发光的能量较小、不易观测,而是对界面处发光中心能量较大的发光予以观察。对于该3种不同晶型原子掺杂的SiO₂EL器件,其发光峰位置均处于510 nm,且不受偏置电压、热处理温度(对Ge原子掺杂)以及掺杂原子数目和晶型的影响,这说明发光峰主要基于原子掺杂而在其与SiO₂界面及一定深度(靠近

收稿日期: 2005-10-24

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(010873, 32708)

作者简介: 张文彬,男,四川省攀枝花市攀枝花钢铁研究院,工程师,主要研究方向为无机电致发光材料和光催化;

E-mail: winsaint_2004@163.com

SiO₂ 一侧)内形成的强度发光中心(界面缺陷)有关。而对于没有元素原子掺杂的 EL 器件来说,观察不到任何发光现象。M. J. Lu 等^[3]对掺杂 SiO₂ 膜 nc-Ge 的数目及热处理温度只改变 EL 强度而不改变发光峰位置解释为 nc-Ge/SiO₂ 界面固定的发光中心和 GeO 含量的变化。

J. M. Sun 等^[4]对 B 掺杂 SiO₂/Si 结构进行了讨论,试验和理论计算表明 B 掺杂形成的陷阱可以有效束缚激子;当受缚激子热释为自由激子时能够有效提高具有间接带隙和低带边复合率半导体的电致发光效率。室温下 SiO₂(B)/Si 结构体系的量子效率达到 0.12%。这说明,在 SiOx(X≤2)膜层中掺入临时的具有较长寿命的受缚激子(该激子应具有适当束缚能和低复合速率),如等电子阱、具有 II 型带结构的量子点等,能够显著提高 SiOx 基器件 EL 效率。

V. Ovchinnikov 等^[5]对 B⁺、P⁺掺杂 Si-nc/SiO₂ 进行了研究,当 P 掺杂量为 0.5% 时增加为未掺杂 EL 强度的 10 倍,而 B 掺杂量为 0.01% 时 EL 强度达到饱和(饱和前 EL 强度一直保持增加),发光光谱都出现了不同程度的红移,这主要是离子掺杂引起 SiO₂ 基体软化、Si 散射协同系数增大而导致 Si-nc 平均粒径长大的缘故。

T. Gebel 等^[6]讨论了 Si⁺和 C⁺共掺杂 SiO₂ 薄层的 EL 行为,试验发现 Si/C 共掺杂可以在膜层中形成稳定的网络结构,比 Ge、Sn 掺杂有利于保持器件的稳定性。

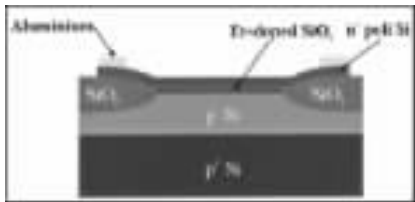


图 1 稀土掺杂 MOS 发光体系示意图

Fig. 1 Schematic cross section of the rare-earth-doped light-emitting MOS device

稀土离子掺杂可以有效提高 EL 强度,但是其 EL 机理与金属离子掺杂不同。Er 离子在 a-Si:H 膜层中的浓度可以达到 10²² at/cm³,从而使得高强度电致发光成为可能(图 1)。O. B. Gusev 等^[7]研究认为电子从 Al 电极注入到 a-Si:H(Er)膜层,而后在 D0 中心被捕获,同时将能量(大约 0.8 eV)转移到 Er 离子。不过,在类似过程中空穴捕获后能量转移较小而常予以忽略。不过,该提法最近受到 A. N. Nazarov 质疑。A. N. Nazarov 等^[8]认为,在低温(≤220 K)和低电压(<3 V)条件下,多层区域间载流子主要为电子跳跃传输的机理是适用的。当增加反相电压时可能会激发多级隧穿。当反相电压≥10 V 时,空穴从 n-Si 载体向 a-Si:H(Er)膜层的注入将导致电子-空穴复合。同样,当温度>220 K 时,电子和空穴隧穿至 a-Si:H(Er)膜层陷阱中,而后分别注入到导带和价带中;在热活性隧穿过程(thermally activation tunneling process)中同时会产生空间电荷限制电流(space charge limited current),在该过程中空穴的传输阻碍了电子-空穴的复合,因此需增加空穴的注入。

同时,A. N. Nazarov 等^[8]对比研究了 n-Si 和 p-Si 载体的空穴注入情况,观测到基于 p-Si 载体的电致发光强度更大。这表明,在 a-Si:H(Er)膜层中能量转移至 Er³⁺是借助电子-空穴的复合来实现的,因此增加空穴的注入能够增加电致发光强度。

D. Pacifici 等^[9]对 Er 离子掺杂的 Si-nc 嵌 SiO₂ 的 EL 行为进行了研究,Si-nc 吸收的能量优先快速转移至附近的 Er 离子上,这样与未掺杂相比,显著增加了 Er 横截面上激子的数目,得到高强度和方向性的窄发光峰,其微腔结构如图 2 所示。

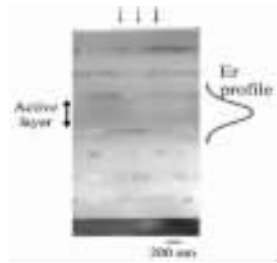


图 2 Er 掺杂 Si 微腔透射电镜图

Fig. 2 Cross sectional TEM view of an Er-doped Si nc microcavity

Vlasenko 等^[10]讨论了 RE(RE=Tb, Eu, Sm, Tm, Dy)掺杂 SiOx 薄膜 EL 器件,其采用 SiO 和 RE₂O₃ 分别作为蒸气源或共蒸发方法制备了无定形 SiOx:RE₂O₃ 薄膜,该方法可以简化膜沉积操作,并降低昂贵原材料损耗。以该薄膜为发光层制备的 ITO/SiOx:RE₂O₃/Al 电致发光光谱与 RE³⁺离子能级符合得很好,为一系列直线,但这些线均比较宽,半峰波宽在 10 nm 左右,这可能与 RE³⁺的非平衡态和对称性以及 SiOx 的无定形态有关。该 EL 器件最大发光强度为 B>10³ cd/m²,发光效率为 0.41 m/w,量子效率为 0.1%,波峰位置为 540 nm (⁵D₄→⁷F₃)。其 EL 机理可能是基体原子和掺杂原子出现了换位,同时 TbF₃(以 Tb 为例)分子在沉积过程中发生裂解导致 Tb 置换 SiO₄ 中的 Si 而原子 F 渗透到 Si 键结构中,从而优化了基体微观结构;该微观结构在焙烧热处理后形成发光中心点 Tb³⁺导致电致发光。因此 Didenko 认为结构转化的结果是形成了发光中心(LCs),而不是优化电势场下自由载流子聚集碰撞的条件。最近,通过厚电介质 SiOx:TbF₃ 和 BaTiO₃ 绝缘层构建 EL 器件实现了绿光到紫外光(385 nm, ⁵D₃→⁷F₆)的转变。

2.2 Si-nc/SiO₂ 结构体系

Si-nc/SiO₂ 结构体系 EL 电致发光器件在室温下可以发射高强度的可见光,且耐高温、化学稳定性能好,与 CMOS 工艺相容。在电致发光中,Si-nc/SiO₂ 界面发挥重要作用,一方面可以通过界面处的表面辐射状态;另一方面是通过在纳米晶及其周围极性物质产生的电子-空穴对之间的相互作用如电子振动等。B. Garrido 等^[11]借助界面处 Si-O-Si 的电子振动增加了辐射复合的途径。由于在 SiO₂/Si-nc 界面处存有易于非辐射复合的缺陷,因此必需对 SiO₂/Si-nc 进行热处理。S. Cheylan 等^[12]在氢气气氛下对 Si-nc/SiO₂ 界面缺陷进行了钝化热处理,量子效率明显增加。不过,在不同气体氛围下进行热处理效果差别较大。

B. Garrido^[11]对 Si-nc/SiO₂ 结构进行优化(图 3),当 Si-nc 的粒径在 3 nm 且其分布密度在 10¹⁹/cm³ 时量子效率最高。通过优化电子空穴对 Si-nc 的注入,可以在室温得到稳定的红色光,I-V 特性曲线证实电流和纯隧穿过程有关。当电场≤5 mV/cm,观察不到 Fowler-Nordheim 注入。限制热载流子的注入,有利于制备高效稳定的 EL 器件。

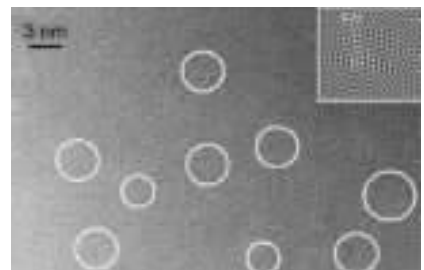


图 3 Si/SiO₂ 高分辨率电镜图

Fig.3 High resolution electron microscopy picture with the Si nanocrystals embedded in SiO₂

对比 SiO₂/Si-nc EL 器件的 EL 和 PL 光谱可以确定,注入的载流子的复合发生在纳米晶硅的限域内,该电致发光亮度较大,且在低极化状态下不会降解。SiO₂ 膜层内的缺陷点也有助于复合发光,启亮电压低(40 nm 厚度 SiO₂ 膜层, Si 过量 15%, 启亮电压 7 V, 势场 5 mV/cm)。当电压>10~12 V 时,EL 器件为 Fowler-Nordheim 状态,即 EL 强度不再随电压的增大而增强,同时器件组分开始出现降解现象,此时 ln(电流/能量)随能量作线性变化。需要注意的是,由于注入的是冷载流子,因此电流不是热活性的,这与隧穿传输是不同的。

V. Ovchinnikov 等^[13]采用惰性气体离子束共混法沉积制备了 Si-SiO₂ 多层堆叠结构,该方法可以精确控制 Si-O 的化学计量关系,保证掺杂膜形态深度方向的同一性以及减小 EL 对器件(n+-Si/SiO₂/Si-nc/p-Si)引发的降解破坏等。对该器件在 1 000~1 100℃范围内进行热处理可以在可见光区域和近红外区得到很强的电致发光。

I. Balberg 等^[14]讨论了共溅射法制备的 Si-SiO₂ 纳米晶混合物中大块 Si 聚集体解限载流子行为和 Si 含量变化诱导 EL 湮灭行为的竞争关系。

J. Dela. Torre 等^[15]对 Si-nc 基 LEDs 的电荷传输机理进行探讨,认为载流子在相距 1.4 nm 的隧道中心之间进行跳跃移动。

2.3 多孔硅(porous silicon,PS)结构体系

1990 年,Canham 在室温下观察到多孔硅可见光发光现象,打破了硅作为间接带隙材料不能高效率电致发光的限制。

多孔硅主要由微小的硅量子点和量子线组成,因而具有很大的比表面积和很多的表面态。根据量子限制效应,这些将导致多孔硅的带隙大于 c-Si,并且在带隙内部包含着许多不同的能级;反映在能谱图上,PS 和 c-Si 能带出现弯曲。在外置偏压下,硅量子点能带发生偏移(如图 4,图中 A、B 分别表示不同的电子传输途径),这样就增加了 PS 中载流子数目。但是,由于载流子产生区域电场强度很大,电子空穴对在电场作用下很快地向相反方向运动,这样反而降低了电子-空穴的辐射复合几率,不利于 EL 强度的增加。倪梦莹等^[16]讨论了不同温度下 PS 的 I-V 关系,认为随着温度的升高,大部分载流子可以跃迁到势垒顶层,出现纯粹的热发射,电流强度明显增大。

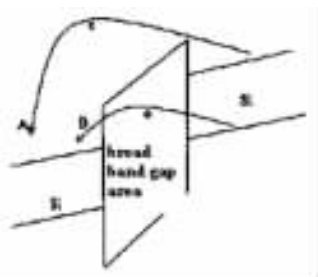


图 4 PS 发光二极管载流子产生机理示意图

Fig. 4 Diagram of carrier generation mechanisms in PS LED

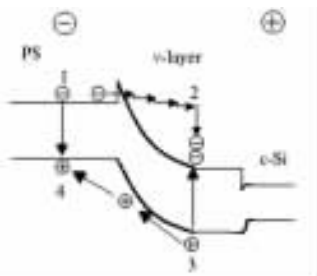


图 5 PS/m-(c-Si)电致发光机理图

Fig. 5 Electroluminescence mechanism in PS/m-(c-Si)

D. F. Timokhov 等^[17]讨论了 Al/PS-(c-Si)/Al 结构体系 EL 发光机理,如图 5 所示。在电场中,电子获得足够能量振荡离域化,生成电子空穴对(1-2,2-3);在外电场的作用下,电子空穴对分离,空穴注入多孔硅膜层(3-4)与电子复合而发光,而电子被限制在 c-Si 膜层内(量子限制效应)。在该结构中,V 层(0.1~1.2 μm)中大量电荷限制了电子隧穿 PS-v 隔离层。在高强度的双载流子注入条件下,发光强度与电路电流成线性关系。

D. A. Kim 等^[18]采用电化学阳极化学刻蚀技术在 P 型 Si 晶片(001)制得 30~40 nm 厚度的多孔硅结构膜层(在 PS 膜层中含有 5~10 nm 纳米晶的聚集体),然后以其为活化层制备了 ITO/PS/P-Si/Al 电致发光器件,图 6 为多孔硅的 SEM 图。PS 的孔径和孔深随刻蚀电流的变化而改变。一般来讲,孔径和孔深随刻蚀电流的增大而增加,但是,当孔径达到一定程度(~3.5 μm)时,孔径不再随电流的增大而变化,而孔深会一直随电流的增大而成比例地持续增大(Beale 模型)。EL 光谱呈现 450~950 nm(~30 V),电致发光强度随多孔硅刻蚀电流的增大而增加。

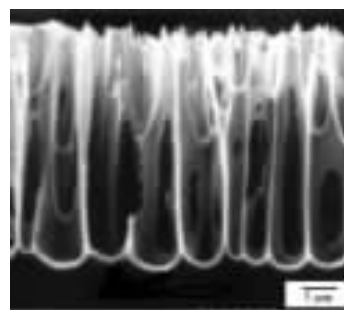


图 6 多孔硅扫描电镜图

Fig. 6 Cross-section SEM image of the PS; the sample was prepared by electrochemical anodic etching of a p-type Si wafer at 50 mA/cm² for 10 min

比较该结构 EL 器件 EL 和 PL 光谱,可以观察到其最大发射光波峰的位置非常接近,这说明由于在 PS 表面出现 5~10 nm 的纳米晶聚集体使得 EL 光谱受到空间量子限制电荷的影响。因此,EL 光谱可以提供 Si 纳米晶有关粒径以及表面性状等信息。

但是,基于多孔硅的电致发光稳定性差,且只有在高偏压下才观察到电致发光,同时其制备技术——电化学刻蚀技术与现代硅平板显示技术并不相容,这严重限制了 PS 基 EL 研究的发展。

2.4 a-Si(C):H 结构体系

a-SiC:H 膜可以直接应用在各种光电子器件上,因而引起人们极大兴趣。控制 a-SiC:H 结构体系中 C 的含量,其光学带宽在 1.8~3.2 eV 之间调节,可以实现可见光的全色显示。一般来讲,a-SiC:H 膜制备多选择甲烷作为碳源。但是由于甲烷含有-CH₃(表示为烷基),特别是当 C 含量较高时,会导致 a-SiC:H 膜层中出现大量可以显著弱化 EL 的微孔。Y. Hamakawa 等试验观察到 EL 强度随 a-SiC:H 膜层(以甲烷作为碳源)中 C 含量的增加而显著减小。为解决这个问题,研究者对乙烯、甲基硅烷、二甲苯等碳源进行了筛选试验,效果有不同程度的改善。

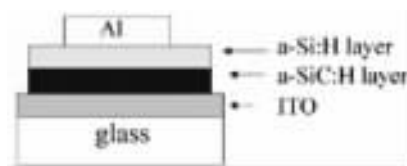


图 7 二甲苯基 a-SiC:H 膜发光结构示意图

Fig. 7 The device structure of the xylene-based a-SiC:H films for EL measurements

Xiaohui Huang 等^[19]采用常规等离子化学气相沉积法并以二甲苯作为碳源制备了 a-SiC:H 膜, 然后组装了 Al/a-Si:H/ a-Si1-xCx:H/ITO/透明玻璃 EL 器件(图 7)。发光能量在 2.03~2.43 eV 范围变化, 试验认为电致发光主要源自 SiC 基体基态能带处的发光复合。试验过程中还发现, 碳含量的增加, 可能会在能隙间形成局域限制点或(和)原位界面缺陷能级的不连续, 这将会增加 EL 行为的复杂性。在启亮电压下, 注入的电子空穴隧穿至 a-SiC:H 膜层, 其中一部分载流子进行能量交换(碰撞)后从激发态返回基态, 而另一部分进入 a-SiC:H 膜层有机结构的分离能级, 在其中复合发光。

a-Si:H 膜层可以降低 a-SiC:H/Al 电极之间的势垒 (Al<4.3 eV>/ a-Si:H<1.95 eV>/ a-SiC:H<1.1 eV>), 有利于空穴的注入。与 Al/ a-SiC:H/ITO/透明玻璃结构体系相比, 加入空穴注入 a-Si:H 膜层可以明显增加 EL 强度, 同时增加了该结构体系的稳定性。

最重要的硅基电致发光结构为表面组织结构硅基 LED 和富含错位 p-n 结硅基 LED, 近年来通过抑制非辐射复合得到高效率 EL, 如 W. L. Ng 等^[20]对高纯度的硅漂移区(floating-zone)进行高效表面钝化, M. A. Green 等^[21]借助应力诱导错位环(dislocation loops)周围电势限制载流子传输得到高达 1% 的外量子效率等。以 Si 基 p-n 结为基础构建 ZnO/a-Si:H(n+)/c-Si(p)/BSF 异质结构 EL 器件, 当 $V > V_s = 0.5$ V (启亮电压) 时, EL 光谱呈现为典型硅能带边发光谱线。在该结构中 a-Si:H(n+) 的厚度应<10 nm, 过厚会强烈吸收辐射能量而降低发光强度。M. S. Bresler 等^[22]对该异质结构器件界面性能优化后量子效率预计可达到 1%。

2.5 MOS 结构体系

在 M/SiO₂/p-Si (MOS 结构体系) 隧穿二极管中, SiO₂ 膜层表面粗糙度决定着垂直于 Si 载体生长方向的空穴扩散/分布, 因而相对 (100)p-Si 载体来说, 在 (110)p-Si 载体上有更多的电子空穴发生辐射复合, 所以电致发光强度更大。

T. Suominen 等^[23]设计并制备了如图 8 所示的电致发光器件。对热氧化物 EL(图 8b)来讲, EL 主要是由受热载流子控制的电子 Fowler-Nordheim 隧穿实现的, 而对于多层膜结构(微腔)体系的 EL 器件(图 8a)来说, EL 源自 SiO₂ 层中陷阱间电子的跳跃传输(Poole-Frenkel 型传输), 在该结构体系中, 电荷主要被限制在 SiO₂/Si 界面靠近 SiO₂ 一侧 3 nm 或更深处。Projo 等^[24]借助 CCD Camera 测定多层结构膜表面发光点密度为 2 500/mm², T. Suominen 采用 EFM 技术得到了同样结果。这个结果也表明, 小于 2 μm 的单个电荷点发光不能被观测到。对多层结构 EL 体系来说, 量子限制模型(quantum confinement model)并不适用, 这一方面和多层结构尺寸较大有关, 另一方面可能和硅聚物中硅颗粒向 SiO₂ 层渗入有关。

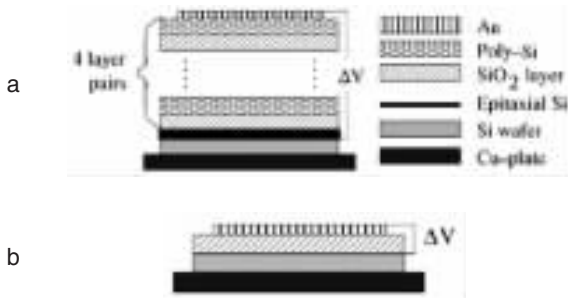


图 8 多层电致发光器件结构图(a)和热氧化物电致发光器件结构图(b)

Fig. 8 Structures of the multilayer (a) and the thermal oxide (b)samples. ΔV represents the voltage difference between the p-Si and the Au-electrode

MOS 二极管的稳定性可以通过改变氧化物 SiO₂ 粗糙结构来改善。根据这个观点, 降低 SiO₂/Si 界面正交方向上的粗糙参数, 就很难在 SiO₂/Si 界面形成非辐射复合缺陷。MOS 结构体系传统上多采用高真空预焙烧技术 (high vacuum prebake technology), 近年来发展了不同的制备方法。

氧化物 SiO₂ 采用液相沉积 (Liquid-phase deposition, LPD) 生长方法制备可以显著提高 MOS 带隙电致发光效率^[25]。液相沉积生成的 SiO₂ 膜层具有 10~20 nm 微观结构, 椭圆偏振光法测其厚度为 1.2 nm。这种大范围具有横向取向的粗糙组织结构使得对提高 MOS 电致发光效率有着不同的解释。首先 LPD 法生成的 SiO₂ 薄膜有着比更厚 SiO₂ 薄膜更大的电势梯度, 因此其与 Si 之间的键合能更强, 使得 SiO₂/Si 界面处除生长方向外还会生成大量势阱, 并导致空穴在此大量聚集; 在 MOS 中, 陷阱的出现(生成)和 SiO₂/Si 界面处由于热电子的注入而导致的氢原子释放以及电极/热空穴注入有关。其次, 与更厚 SiO₂ 膜层相比, MOS 结构体系有更多的电子隧穿 SiO₂ 薄膜层进入 Si 导带, 因此电子和空穴同时被限域在~10 nm 范围内, 其带边量子效率>10⁻⁵。

A. Irrera 等^[26]采用改进等离子化学气相沉积法制备了 M/SiOx(x<2)/p-Si 电致发光结构体系, 对 SiOx(x<2)/p-Si 高温热处理 (1 100~1 250℃) 在基体中生成 Si-nc 和(或)无定形 Si 纳米聚集体, 导致 Si 和 SiOx 相分离。该结构 EL 器件在室温下可以发出光峰位在 900 nm 的强光, 增大 SiOx 中 Si 的含量(始终 x<2), 发光强度随之增大。RE 离子掺杂可以改变发光波长。A. Irrera 等讨论了 RE 离子 Er(7×10¹⁴/cm²), Tm(1×10¹⁵/cm²), Yb(6×10¹⁴/cm²) 掺杂体系 EL 情况, 观察其发光峰位分别变化至 1 540 nm(⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}), 780 nm(³F₄→³H₆), 980 nm(²F_{5/2}→²F_{7/2}), 这主要是在 RE 离子掺杂激发过程中, Si 纳米聚集体借助热载流子碰撞与 RE 离子发生了高能量转移的缘故。

针对 MOS 器件中超细氧化膜稳定性问题, DiMaria 和 Cartier 提出“HR 模型”, 认为 Si/SiO₂ 界面由于电子空穴的注入导致脱氢行为的发生, 使氧化膜内形成陷阱而降低稳定性; 选择以 D 代替 H 对氧化膜钝化可以提高稳定性。但是, 该模型受到 C. H. Lin 等^[27]质疑, 其认为在电场作用下, 钝化 SiO₂/Si 界面释放的氢原子向块状 Si 基体移动, 而不是氧化硅膜(图 9)。Asli. N 等^[28]讨论了氧化硅膜厚度在 2~2.5 nm 的 MOS 降解, 表现为注入电子的平均注入能量降低, 以及能量的再分配等。

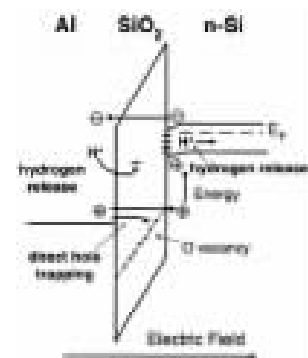


图 9 PMOS 发光器件中陷阱形成机理图

Fig.9 The speculative mechanism of the trap formation in the oxide of the PMOS device under hole injection stress

Pucker G 等^[29]设计制备的 Au/SiO₂(4.5 nm)/Si(1.1 nm) 结构电致发光器件的发光峰位在 550 nm, 湮灭时间≤0.7 μs, 这可能是源自热电子弛豫效应, 同时作者提出降低 SiO₂ 阻隔层的厚度

($d \leq 2$ nm)或(和)增加电子空穴的端侧注入来提高量子效率的建议。

Toshihiro Matsuda 等^[30]设计并制备了 Au/SiO₂/p-Si MOS 电容器(Si 嵌 SiO₂ 膜层厚 50 nm),当 Si 分布密度为 $3 \times 10^{16}/\text{cm}^2$,观察到发光峰位在 450 nm 的蓝色光。MOS 电容器 EL 光谱对应 5 种不同发光能量:1.25 eV (源自 Si 纳米晶)、1.6 eV (Si 掺杂而在 SiO₂ 形成的辐射陷阱)、1.9 eV (热氧化物的辐射缺陷)、2.5 eV (氧空位缺陷)和 2.8 eV (Si 掺杂产生的陷阱),其分别可以由高斯分布函数进行描述:

$$G = M_i \exp[-(h\nu - h\nu_0)/2(\Delta h\nu_0)^2]$$

其中, M_i 、 $h\nu_0$ 、 $\Delta h\nu_0$ 分别表示最大发光强度、中心光子能量和 HWHM。

3 结语

除上面提到的 SiO_x 基结构体系,EL 器件还有 p-Si/SiGe 量子瀑布 (quantum cascade, QC) 异质结构^[31]、p-Si/Se 量子梯或超晶格结构^[32]、Si-nanodots 嵌入 a-SiN_x 的类 MOS 结构^[33]以及以 n-和 p-Si 为基体,Ag、Au、Al 为电极,sp-Si(spark-processed Si)为发光层^[34]的 EL 器件。这些研究在量子限制、载流子平衡注入以及提高载流子辐射复合等方面进行了有益探索。

但是,目前 SiO_x 基电致发光外量子效率只有 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ (量子效率多表示为百分数或小数形式,由于该量子效率较低,故表示为指数形式,等同于小数形式),离实际应用还为时尚早。Si-nc/SiO₂ 纳米复合物的量子效率还很低,甚至远低于 RE 离子掺杂的 SiO_x 基发光器件,要解决这个问题,必须突破纳米复合物中高效电子泵效率低这个瓶颈。EL 器件的优化一是要提高量子效率,量子效率的提高必须借助热载流子的激发;另一就是提高器件的稳定性,延长其使用寿命。但就目前技术而言,很难同时达到这两个目标^[35]。这些问题的成功解决,必将促进 SiO_x 基 LED 在信息传输、平板显示、生物传感、照明等方面的潜在应用获得重大进展。

参考文献(References)

- [1] HELM M, SUN J M, POTFAJOVA J, et al. Efficient silicon based light emitters[J]. Microelectronics Journal, 2005: 1–6.
- [2] WU X M, ZHUGE L J, TANG N Y, et al. Strong green electroluminescence from silicon based oxide films[J]. Surface and Coating Technology, 2002(154): 82–87.
- [3] LU M J, WU X M, YAO W G. Correlation between microstructural and electroluminescent properties of Ge–SiO₂ composite films[J]. Materials Science and Engineering B, 2003(100): 152–155.
- [4] SUN J M, DEKORSY T, SKORUPA W, et al. Efficient silicon light emitting diodes by boron implantation: the mechanism[J]. Optical Materials, 2005(27): 1 041–1 045.
- [5] OVCHINNIKOV V, NOVIKOV S, TOIVOLA T, et al. Electroluminescence from B- and P-doped silicon nanocluster[J]. Microelectronics Journal, 2005(36): 502–505.
- [6] GEBEL T, REBOHLE L, SUN J, et al. Electroluminescence from thin SiO₂ layer after Si- and C-coimplantation[J]. Physica E, 2003(16): 366–369.
- [7] GUSEV O B, KUZNETSOV A N, TERUKOV E I, et al. Room-temperature electroluminescence of erbium-doped amorphous hydrogenated silicon [J]. Applied Physics Letters, 1997, 70(2): 240–242.
- [8] NAZAROV A N, VOVK Ja N, LYSSENKO V S, et al. Charge transport, trapping and electroluminescence in erbium doped a-Si: H/n-Si light-emitting heterodiodes [J]. Materials Science and Engineering B, 2003(105): 61–64.
- [9] PACIFICI D, IRRERA A, FRANZO G, et al. Erbium-doped

- Sinanocrystals: optical properties and electroluminescent devices [J]. Physica E, 2003(16): 331–340.
- [10] VLASENKO N A, DENISOVA Z I, KHORNCHENKO V S. Electroluminescence of SiO_x–LnF₃ thin films[J]. Phys. Stat Sol. (a), 1984(81): 657–660.
- [11] GARRIDO B, LOPEZ M, RODRIGUEZ A P, et al. Optical and electrical properties of Si-nanocrystals ion beam synthesized in SiO₂[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2004(216): 213–221.
- [12] CHEYLAN S, ELLIMAN R G. The effect of hydrogen on the photoluminescence of Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix [J]. Applied Physics Letters, 2001(78): 1 225–1 227.
- [13] OVCHINNIKOV V, SOKOLOV V, FRANSSILA S. Luminescence study of silicon nanostructures prepared by ion beam mixing[J]. Microelectronics Journal, 2003(34): 579–581.
- [14] BALBERG I, SAVIR E, JEDRZEJEWSKI J. The mutual exclusion of luminescence and transport in nanocrystalline silicon networks [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2004(338–340): 102–105.
- [15] TORRE J D, SOUFI A, LEMITI M et al. Optical and electrical transport mechanisms in Si-nanocrystal-based LEDs[J]. Physica E, 2003, 17: 604–606.
- [16] 倪梦莹,李清山,李媛媛,等.多孔硅发光二极管的载流子传输特性研究 [J]. 液晶与显示, 2004, 19(4): 308–321.
- [17] TIMOKHOV D F, TIMOKHOV F P. Influence of injection level of charge carrier in nanostructured porous silicon on electroluminescence quantum efficiency [J]. Microelectron Engineering, 2005, 81(2–4): 288–292.
- [18] KIM D A, SHIM J H, N H. Cho. PL and EL features of p-type porous silicon prepared by electrochemical anodic etching [J]. Applied Surface Science, 2004(234): 256–261.
- [19] HUANG XiaoHui, MA TianFu, XU Jun, et al. Visible electroluminescence from amorphous hydrogenated silicon carbide prepared by using organic carbon source [J]. Diamond and Related Materials, 2003(12): 1 932–1 935.
- [20] NG W L, LOURENCO M A, GWILLIAM R M, et al. An efficient room-temperature silicon based light emitting diode [J]. Nature, 2001(410): 192–194.
- [21] GREEN M A, ZHAO J, WANG A, et al. Efficient silicon light-emitting diodes[J]. Nature, 2001(412): 805.
- [22] BRESLER M S, GUSEV O B, TERUKOV E I, et al. Electroluminescence from amorphous –crystalline silicon heterostructures[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004(338–340): 440–443.
- [23] SUOMINEN T, PATURI P, HUHTINEN H, et al. Conductivity and distribution of charge on electroluminescent Si/SiO₂ structures investigated by electrostatic force microscopy [J]. Applied Surface Science, 2004(22): 131–137.
- [24] PORJO N, KUUSELA T, HEIKKILA L. Characterization of photonic dots in Si/SiO₂ thin film structures [J]. Journal of Applied Physics, 2001(89): 4 902–4 906.
- [25] LIN Ching-Fuh, SU Ting-Wien, CHUNG Peng-Fei, et al. Enhancing electroluminescence from metal-oxide-silicon tunneling diode by nanostructures of oxide grown by liquid phase method[J]. Mater. Chem. Phys., 2002(77): 430–433.
- [26] IRRERA A, IACONA F, FRANZO G, et al. Correlation between electroluminescence and structural properties of Si nanoclusters [J]. Optical Materials, 2005(27): 1 031–1 040.
- [27] LIN C H, YUAN F, HSU B C, et al. Isotope effect of hydrogen release in metal/oxide/n-silicon tunneling diodes [J]. Solid-State Electronics, 2003(47): 1 123–1 126.
- [28] ASLI N, SHULEKIN A F, YOKER P D, et al. Impact of oxide damage on the light emission properties of MOS tunnel structures

沙漠甲虫 *Stenocara* 与空气取水

Desert Beetle and Water Extraction from Air

张欣茹/ZHANG Xin-ru, 姜泽毅/JIANG Ze-yi, 张欣欣/ZHANG Xin-xin, 柳翠翠/LIU Cui-cui,
杨怡菲/YANG Yi-fei

北京科技大学机械工程学院, 北京 100083

Department. of Mechanical Engeering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China

[摘要] 空气取水是解决淡水匮乏的有效方法之一, 但较低取水率限制了其广泛应用。结合英国生物学家 Andrew 发现的沙漠甲虫 *Stenocara* 利用其特殊背部表面从空气中获取饮用水的现象, 通过分析现有空气取水技术, 指出了制作 *Stenocara* 甲虫背部仿生表面以应用在空气取水中, 有可能在提高空气取水的取水率方面提供新的思路, 这也有望成为今后大型化、人工空气取水的基础。

[关键词] 空气取水, *Stenocara* 甲虫, 仿生, 表面特性, 冷凝

[中图分类号] TK124

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)02-0018-04

Abstract: *Stenocara* beetles in the Namib Desert collect drinking water from the air on their backs. Water extraction from air (WEA) is an effective solution for water shortage, but the low water collection rate is a restriction to its wide application. Based on the analysis of the present WEA technology, the conclusion that the application of the beetle's bionic surface to WEA may increase the water collection rate is drawn in the paper. This provides new ideas for the WEA technology and might become the basis for the large-scale artificial schemes to gathering water from the air.

Key Words: water extraction from air, *Stenocara* beetle, bionic, surface characteristic, condensation

CLC Number: TK124

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)02-0018-04

水是生命的源泉, 是社会发展的血液, 是经济建设的命脉, 是人类不可替代的宝贵资源。目前, 全球范围内越来越严峻的淡水匮乏不仅严重制约了社会和经济的发展, 而且也对人类的生存提出了前所未有的挑战^[1-4]。然而, 自然界的多姿多彩与生物体的独特魅力, 却往往能给我们带来柳暗花明的感觉, 并提供出解决问题的办法。

近来, 英国生物学家 Andrew 发现: 纳米比亚沙漠中的小甲虫 *Stenocara* 之所以能在炎热干旱环境中生存下来的一个关键, 就是它具有有一种能获取空气中水分的特殊背部表面^[2-6]。甲虫 *Stenocara* 利用特殊背部表面向空气要水的方式给我们提供了一种淡水获取的新思路, 即高效空气取水, 并可由此解决某些特殊情况下淡水获取困难的问题。

收稿日期: 2005-12-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(5050600)

作者简介: 张欣茹, 女, 北京海淀区学院路 30 号北京科技大学机械工程学院热能工程系, 硕士生, 研究方向为现代传热传质、空气取水技术; E-mail: zhang_xin_ru@163.com

张欣欣(通讯作者), 男, 北京科技大学机械工程学院热能工程系, 教授, 研究方向为现代传热传质及热物性测试;

E-mail: xxzhang@me.ustb.edu.cn

[J]. Solid-State Electronics, 2004(48): 731-737.

[29] PUCKER G, BELLUTI P, CAZZANELLI M, et al. Si/SiO₂ multilayers and microcavities for LED applications [J]. Optical Materials, 2001(17): 27-30.

[30] MATSUDA T, NISHIHARA K, KAWABE M, et al. Blue electroluminescence from MOS capacitors with Si-implanted SiO₂ [J]. Solid-State Electronics, 2004(48): 1 933-1 941.

[31] KELSAL R W, IKONIC Z, HARRISON P, et al. Optical cavities for Si/SiGe tetrahertz quantum cascade emitters [J]. Optical Materials, 2005(27): 851-854.

[32] BATES R., LYNCH S A, PAUL D J, et al. Intersubband lasing lifetimes of SiGe/Si and GaAs/AlGaAs multiple quantum well

structures [J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(20): 4 092-4 904.

[33] PEI Z, HWANG H L. Science and prospects for non-stoichiometry in dielectrics[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2003(6): 339-342.

[34] SHEPHERD N, HUMMEL R E. A model for the electroluminescence on spark-processed Si [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003(64): 967-974.

[35] SOPINSHYY M, KHOMCHENKO V. Electroluminescence in SiOx films and SiOx-film-based systems [J]. Current Opinion in solid State and Materials Science, 2003(7): 97-109.

(责任编辑 黄永明)