



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101405864 B

(45) 授权公告日 2011. 04. 27

(21) 申请号 200780006811. 0

审查员 闫东

(22) 申请日 2007. 02. 27

(30) 优先权数据

60/777, 131 2006. 02. 27 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 08. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/005361 2007. 02. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02008/063209 EN 2008. 08. 14

(73) 专利权人 洛斯阿拉莫斯国家安全有限责任公司

地址 美国新墨西哥州

(72) 发明人 M·R·布莱克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 李娜 王小衡

(51) Int. Cl.

H01L 29/06 (2006. 01)

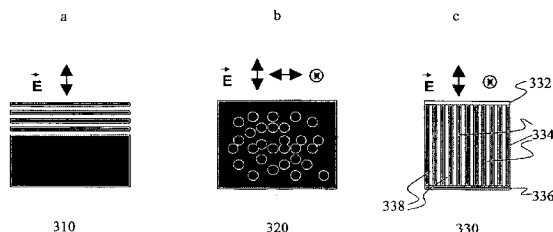
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 4 页

(54) 发明名称

利用具有增强的电子跃迁的材料的光电子器件

(57) 摘要

一种光电子器件,包括具有增强的电子跃迁的材料。该电子跃迁通过在界面处的混合的电子态被增强。该界面可以由纳米阱、纳米点或纳米线形成。



1. 一种光电子器件,该器件包括:
 - a. 透明导体;
 - b. 固态导体;和
 - c. 置于该透明导体和该固态导体之间的材料,使得该材料的至少一部分和该透明导体以及该固态导体电接触,其中该材料具有费米能级、多个载流子袋以及界面,其中在该界面处实现电子态的显著混合,结果得到混合的电子态,其中所述混合的电子态包括小于该费米能级的 kT 或在费米能级的 kT 以内的初始状态,和大于该费米能级的 kT 或在费米能级的 kT 以内的第二状态,其中 k 是波尔兹曼常数, T 是开氏温度。
2. 如权利要求 1 所述的光电子器件,其中该材料包括多个纳米线,使得该多个纳米线中的至少一部分与该透明导体以及该固态导体电接触。
3. 如权利要求 2 所述的光电子器件,其中该多个纳米线中每一个具有达到 200nm 的直径。
4. 如权利要求 3 所述的光电子器件,其中该多个纳米线中的每一个的直径的范围为 50nm 到 200nm。
5. 如权利要求 2 所述的光电子器件,其中该多个纳米线中每一个具有晶向 $\langle hkl \rangle$, 其中 $h+k+l = 0$ 、 $-h+k+l = 0$ 、 $h-k+l = 0$ 或 $h+k-l = 0$, 并且其中 $h \neq 0$ 、 $k \neq 0$ 且 $l \neq 0$ 。
6. 如权利要求 5 所述的光电子器件,其中该多个纳米线包括硅纳米线,并且其中每一个硅纳米线具有在一晶向上的方向,该晶向选自包括 $\langle 1-21 \rangle$ 、 $\langle 211 \rangle$ 、 $\langle 121 \rangle$ 和 $\langle 112 \rangle$ 方向的组。
7. 如权利要求 5 所述的光电子器件,其中该多个纳米线包括铋纳米线,并且其中每一个铋纳米线具有在一晶向上的方向,该晶向选自包括 $\langle 101 \rangle$ 和 $\langle 012 \rangle$ 方向的组。
8. 如权利要求 2 所述的光电子器件,进一步包括置于该多个纳米线之间的绝缘材料。
9. 如权利要求 8 所述的光电子器件,其中该绝缘材料包括氧化铝。
10. 如权利要求 1 所述的光电子器件,其中该材料包括选自包括硅、铋、锌、硫化锌、磷化铟、砷化铟及其组合的组的物质。
11. 如权利要求 1 所述的光电子器件,其中该光电子器件是发光二极管、红外探测器、发射器和太阳能电池之一。
12. 如权利要求 11 所述的光电子器件,其中该发射器是近红外发射器、蓝光发射器、红光发射器和近紫外发射器之一。
13. 如权利要求 11 所述的光电子器件,其中该器件是中间能带太阳能电池。
14. 如权利要求 13 所述的光电子器件,其中该材料包括硅,并且 Γ 点价带到 L 点导带的电子跃迁被增强并且介于 1.65eV 和 2.29eV 之间。
15. 如权利要求 1 所述的光电子器件,其中电子态在界面处的混合使得两个态的空间交迭至少是 7%。
16. 一种由硅制造的中间带隙光伏器件,其中 Γ 到 L 点的跃迁介于 1.65eV 和 2.29eV 之间并且是价带到导带的跃迁,并且在 1.17eV 硅的伽马 (Γ) 到德耳塔 (Δ) 的跃迁是价带到中间能带的跃迁。
17. 一种制造光电子器件的方法,其中该方法包括以下步骤:(a) 为纳米线选择晶向,其结果导致在所述纳米线的界面处获得电子态的显著混合,结果得到混合的电子态,(b) 制

造具有所选择的晶向的纳米线阵列，(c) 在该纳米线阵列的一侧为该纳米线阵列提供透明导体并且在该纳米线阵列的另一侧为该纳米线阵列提供固态导体。

利用具有增强的电子跃迁的材料的光电子器件

[0001] 相关申请

[0002] 该申请要求 2006 年 2 月 27 日提交的美国临时申请 60/777, 131 的优先权。

[0003] 关于政府权利的申明

[0004] 本发明由政府支持, 合同编号 DE-AC51-06NA25396, 由美国能源部授予。政府拥有本发明的确定权利。

技术领域

[0005] 本发明涉及光学材料和器件。尤其是, 本发明涉及发生电子态界面混合的光学材料和器件。尤其是, 本发明涉及包括这种光学材料的纳米线。

背景技术

[0006] 光电子器件例如太阳能电池、辐射探测器和发光二极管, 一般依靠半导体材料的体效应。在这种情况下, 单带隙是容易达到的, 因此这种器件的总效率具有上限值。在其它应用中, 例如辐射探测器或发光二极管中, 带隙决定了发射或探测的能量。具有单带隙的太阳能电池, 例如, 被限制到小于 41% 的效率。

[0007] 利用中间带隙材料提高效率的概念被提出。得到该方法的方法包括通过在主材料内结合量子点提供中间带。

[0008] 在体态中的中间带隙是难以达到的。利用中间带隙材料制造器件的尝试需要复杂的材料组装技术并且迄今不能成功。因此, 包括中间带隙材料的光电器件是需要的。

发明内容

[0009] 本发明通过提供光电子器件满足这些和其它要求, 在该光电子器件中, 有意地增强了在体材料中被认为微弱的电子跃迁。通过在界面处的混合电子态达到这些电子态, 该所述混合电子态可以形成在纳米阱、纳米点或纳米线中。在一个实施例中, 该光电子器件包括中间带隙材料。

[0010] 因此, 本发明的一方面提供一种光电子器件。该器件包括: 透明导体; 固态导体; 和置于该透明导体和该固态导体之间的材料, 使得该材料的至少一部分与该透明导体以及该固态导体电接触。该材料包括具有费米能级的材料。该材料具有界面处的混合电子态和多个载流子袋 (carrier pocket), 所述载流子袋包括低于该费米能级的 kT 或在该费米能级的 kT 以内的初始状态, 和大于该费米能级的 kT 或在该费米能级的 kT 以内的第二状态, 其中 k 是波尔兹曼常数, T 是开氏温度。该材料在界面处具有预定对称性中断。

[0011] 本发明的第二方面提供增强了电子跃迁的材料。该材料具有费米能级。该中间带隙材料具有界面处的混合电子态和多个载流子袋, 所述载流子袋包括小于费米能级的 kT 或在费米能级的 kT 之内的初始状态, 和大于费米能级的 kT 或在费米能力的 kT 之内的第二状态, 其中 k 是波尔兹曼常数, T 是开氏温度。该中间带隙材料在界面处具有预定对称性中断。

[0012] 本发明的第三方面是提供一种光电子器件。该光电子器件包括：透明导体；固态导体；和置于该透明导体和该固态导体之间的多个纳米线，该多个纳米线的至少一部分和该透明导体以及该固态导体电接触。该多个纳米线包括具有增强的电子跃迁的材料。该材料具有费米能级、在界面处的混合电子态和多个载流子袋，所述载流子袋包括低于该费米能级的 kT 或在费米能级的 kT 以内的初始状态，和大于该费米能级的 kT 或在费米能级的 kT 以内的第二状态，其中 k 是波尔兹曼常数， T 是开氏温度。该材料在界面处具有预定对称性中断，并且该多个纳米线中每一个具有在预定的晶向上的方向。

[0013] 本发明的这些和其它方面、优点和特征将通过下面的详细描述、附图和权利要求体现。

附图说明

[0014] 图 1 是 a) 纳米阱；b) 纳米点；和 c) 纳米线结构的示意图，示出了电场的方向，由于表面效应该电场将引起态的混合；

[0015] 图 2a 是铋中的 T 价带， Γ 带和 $\langle 012 \rangle$ 取向；图 2b 是铋的电子带结构的示意图；以及

[0016] 图 3 是锌的电子带结构的示意图。

具体实施方式

[0017] 在下列描述中，附图中的同样的参考符号代表贯穿多个视图的同样或相应的部分。术语，例如“顶部”、“底部”、“向外”、“向内”等是为了方便而使用的词并且不被解释为限制。另外，只要一个组被描述为包括一组元素中的至少一个和其组合，或由一组元素中的至少一个或其组合组成，应该理解为该组可能包括任意数目个上述元素，或由任意数目个上述元素组成，上述元素单独地或者互相组合。

[0018] 一般涉及到附图，应该理解为图解的目的是描述本发明的特定实施例和特征，并且本发明不限于此。

[0019] 在中间带隙光伏器件或中间带隙材料中，中间带可以捕获次带隙 (sub-band-gap) 辐射，因此增加产生光电流的光子的能量范围。如果自由载流子在中间能级存在足够长的时间，第二光子可以将电子从中间能级激发到能带边缘，从而增加电流，而开电流电压损失很少或无损失。基于 A. Luque 等人 (“Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate levels”, Phys. Rev. Lett. 78(26) (1997) pp. 5014-5017) 提出的计算，此处引入作为参考，通过利用中间能带可以得到最大效率约为 63%。要达到该效率，需要带隙为 1.95eV，缺陷能级为 0.71eV 或 1.24eV。然而，对于很多带隙，可以达到大于约 60% 的效率。

[0020] 纳米结构的材料可能增强原本弱的电子跃迁，因此允许探测器、发射器和太阳能电池的设计有更多的自由。对于其它类型的光电子器件，例如发射器和探测器，通过混合电子态可以达到新的发射和探测能量。通过增强所选择的电子跃迁，本发明提供的发射器和探测器用于中红外和远红外 (约 $10\ \mu\text{m}$)；蓝光和近紫外 (约 310-420nm)；和红光 (约 550-700nm) 波长。

[0021] 如此处所述，得到中间带隙太阳能电池的新途径利用在界面处电子态的混合。首

先提出了用于进行态混合的模型。将从该模型得出的结论应用于中间能带太阳能电池的设计中。尽管下述模型有助于解释或描述本发明,但本发明不限于该解释。因此其它模型或理论也可以同样适用。

[0022] 此处所使用的术语“界面”指晶序的任何中断。该界面的例子包括但不限于,晶界、相界、晶面之间的界面,包括不同晶相之间的界面,晶体和非晶材料之间的界面,固相和气相之间的界面,以及固相和液相之间的界面等。

[0023] 在异质结处,周期性的边界条件被打断。在体材料中,具有不同动量值的电子波函数是正交的,这样,在很简化的一维(这里称为“1-D”)情况下,

$$[0024] \quad \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1(x) \Psi_2(x) dx = 0. \quad (1)$$

[0025] 其中 $\Psi_1(x)$ 和 $\Psi_2(x)$ 是与时间无关的电子波函数,并且是布洛赫(Bloch)函数($u_{nk}(x)$)和包络函数($e^{ik \cdot x}$)的乘积,因此

$$[0026] \quad \Psi(x) = e^{ik \cdot x} u_{nk}(x) \quad (2)$$

[0027] 但是,当晶格为有限的时,方程(1)不再正确,并且不同的波函数不再表现为正交。波函数之间的空间交迭(V)成为

$$[0028] \quad V = \int_0^{Na} e^{ik_1 \cdot x}(x) e^{ik_2 \cdot x}(x) dx \quad (3)$$

[0029] 其中N是结构中原子点阵的数目,a是x方向的晶格常数。在方程(3)中,对于状态1和2都设置 $k' = k + K$,由此明确地包括布洛赫函数,其中k是晶格动量,K是倒易点阵矢量。对于 $N < \infty$,方程(3)中的积分可以不等于零,反映了伴随着维度减少波函数的正交性被破坏。

[0030] 当计算在区域边界和区域中心的1-D有限点阵的交迭值时,电子波函数的本征值是余弦和正弦。计算两个状态的交迭函数得到余弦和正弦的三种可能组合:两个波函数都是余弦;两个波函数都是正弦;一个波函数是余弦且一个波函数是正弦。波函数的这三种组合得到如下交迭值

$$[0031] \quad V = \int_0^{Na} \sqrt{\frac{2}{Na}} \cos((K_1 + k_1)x) \sqrt{\frac{2}{Na}} \cos((K_2 + k_2)x) dx$$

$$[0032] \quad = \frac{2}{Na} \left[\int_0^{Na} \frac{\sin((K_1 - K_2 + k_1 - k_2)x)}{2(K_1 - K_2 + k_1 - k_2)} + \frac{\sin((K_1 + K_2 + k_1 + k_2)x)}{2(K_1 + K_2 + k_1 + k_2)} \right], \quad (4)$$

$$[0033] \quad V = \int_0^{Na} \sqrt{\frac{2}{Na}} \sin((K_1 + k_1)x) \sqrt{\frac{2}{Na}} \sin((K_2 + k_2)x) dx$$

$$[0034] \quad = \frac{2}{Na} \left[\int_0^{Na} \frac{\sin((K_1 - K_2 + k_1 - k_2)x)}{2(K_1 - K_2 + k_1 - k_2)} - \frac{\sin((K_1 + K_2 + k_1 + k_2)x)}{2(K_1 + K_2 + k_1 + k_2)} \right], \quad (5)$$

[0035] 或

$$[0036] \quad V = \int_0^{Na} \sqrt{\frac{2}{Na}} \sin((K_1 + k_1)x) \sqrt{\frac{2}{Na}} \cos((K_2 + k_2)x) dx$$

$$[0037] \quad = \frac{2}{Na} \left[\int_0^{Na} \frac{\cos((K_1 - K_2 + k_1 - k_2)x)}{2(K_1 - K_2 + k_1 - k_2)} - \frac{\cos((K_1 + K_2 + k_1 + k_2)x)}{2(K_1 + K_2 + k_1 + k_2)} \right]. \quad (6)$$

[0038] $\sqrt{\frac{2}{Na}}$ 是 $K + k = k' \neq 0$ 时波函数的标准化因子。

[0039] 在布里渊区的中心 ($k = 0$) 和布里渊区的边缘 ($k = \pm \frac{\pi}{a}$), 方程 (4) 和 (5) 中的正弦项均为 0, 且交迭也为 0。因此, 当初始状态和最终状态均在所述区域边缘或区域中心且均为正弦或均为余弦时, 该正交假设保持有效, 且在界面处没有引入额外的耦合。但是, 当一个波函数是正弦, 另外一个为余弦时, 交迭函数变得显著。在简单材料的色散关系中, 当两个电子带在所述区域边缘或区域中心交叉时, 简并分裂且两个能带中较大的是余弦, 同时较小的能带是正弦。这些能带对出现在能带边缘或能带中心。这个概括是过度简单化的, 因为在实际材料中复杂的几何结构混合了这两个态。但是, 该计算表明如果初始状态是能带对中较大的能量, 则该状态会和能带对中具有较小能量的状态最强地耦合 (归因于表面处态的混合)。

[0040] 因为 K_1 和 K_2 均为 $2\pi/a$ 的倍数, 它们的值不会改变方程 (6) 中余弦项的值。此外, 当该结构具有偶数个原子, 则 a 是偶数, 且余弦项一直是 1。因此, 如果该结构具有偶数个原子, 方程 (6) 中括号内的表达式的值在 $x = 0$ 和 $x = Na$ 时是相等的。因此当该结构具有偶数个原子时交迭为 0。

[0041] 当该结构具有奇数个原子 (a 是奇数) 并且两波函数均在所述区域边界或在所述区域中心时, 则 $k_1' - k_2'$ 是 $\frac{2\pi}{a}$ 的倍数。因此, 方程 (6) 的余弦项均为 1, 且方程 (6) 中的积分为 0, 这意味着所述状态将不会有增强的耦合。但是, 当该结构具有奇数个原子, 并且初始状态或最终状态在所述区域中心且另一个状态在所述区域边界时, 方程中的余弦项在 $x = Na$ 时为 -1, 在 $x = 0$ 时为 1。因此, 如果 a 是奇数, 且一个波函数在所述区域中心, 一个在所述区域边界, 则方程 (6) 计算的电子态之间的空间交迭不是零。概括该模型, 只有在如下情况下, 在所述区域边界或所述区域边缘的初始状态和最终状态存在额外耦合, 在所述情况中: 1) 初始状态或最终状态中一个是正弦, 另一个状态是余弦, 2) 该结构中原子数为奇数, 并且 3) 一个波函数在所述区域边界, 一个波函数在所述区域中心。这些结论仅用于高对称点, 也就是在所述区域中心或所述区域边界的状态。

[0042] 在三维中, 情况是相似的, 但是更复杂。例如, 需要考虑表面重建。另外, 这个简单计算使用了无限边界的假设, 其导致在晶格外没有波函数概率, 且在界面的另外一侧没有与该材料的耦合。该 1-D 和无限边界假设均不能表示真实的晶体, 但通过考虑这个简化的模型可以很直观。

[0043] 对于奇数个原子, 并且一个波函数在所述区域中心, 一个波函数在所述区域边界, 则方程 (6) 可以简化为

$$[0044] \quad V = \frac{2}{Na} \left(-\frac{1}{K_1 - K_2 + k_1' - k_2'} - \frac{1}{K_1 + K_2 + k_1' + k_2'} \right) \quad (7)$$

[0045] 带入 $m_1 = k_1' \frac{a}{\pi}$ 和 $m_2 = k_2' \frac{a}{\pi}$, 得出

$$[0046] \quad V = \frac{2}{N\pi} \left(-\frac{1}{m_1 - m_2} - \frac{1}{m_1 + m_2} \right) \quad (8)$$

[0047] 用方程 (8) 计算得到动量值为 $m_1 = -1, 0, 1$ 和 13 的初始状态的空间交迭值。当 $m_1 - m_2$ 是偶数时, 该交迭为 0, 表明如果两个状态均在所述区域中心, 或均在所述区域边缘, 则由于有限点阵, 没有引起附加的耦合。此外, 由于表面效应而具有最大交迭, 并且因此具

有最大附加耦合的状态,具有仅相差 π/a 的动量值。正交假设的破坏是显著的。尤其是,当 m_1 和 m_2 之间的差减小至 1 时,波函数的空间交迭增加并变得和 $0.85/N$ 一样大。这也可以从方程 (8) 的第一项中看出,该项仅与 m_1-m_2 相关,因此当 $m_1-m_2 = 1$ 时,该项最大。没有计算 $m_1 = m_2$ 的情况,因为这是无意义的情况,此情况下一状态和自身交迭。

[0048] 这些计算也说明对于偶数 m_1-m_2 个状态,交迭值为 0。因此,如上所述,只有在一个状态在能带中心且另一个状态在能带边缘时状态才耦合。此外,随着 m_1 值的增大,交迭的最大值减小。随着状态数目的增加,对于 $|m_1-m_2| = 1$,交迭值收敛到值 $\frac{2}{\pi} \frac{1}{N}$ 。在这个限制下,方程 (7) 中的第一项起主要作用,第二项逼近 0。取决于具有较大 k' 值的状态是正弦还是余弦函数,方程 (7) 的第二项加上或减去第一项的值。因此较高阶能带的正弦和余弦项之间将具有较小的差值,但是在动量差为 $\frac{\pi}{a}$ 的状态之间其仍然具有显著的耦合。

[0049] 对于纳米结构,波函数的正交的破坏变得显著。例如,硅量子点的直径近似为 5nm。在晶格常数为 5.43Å 时,这对应于大约 7-9 个原子的跨度,取决于方向。以此为基础,结合在此处描述的模型,从伽马 (Γ) 价带 (5th 能带, $m_1 = 10$) 到布里渊区边缘导带 (6th 能带, $m_2 = 11$) 电子波函数之间的交叠,从方程 (8) 计算为 7% (对于 9 个原子),以及 9% (对于 7 个原子)。

[0050] 为了观察量子限制效应,量子点、阱或线的维度必须小于或近似于德布罗意波长和自由载流子 (或在某些情况下为激子) 的平均自由程二者。但是,为了在界面处具有显著的能带混合,仅需要大的表面面积和体积的比率,不需要量子限制效应。因此,唯一的长度尺度要求是平均自由程。因此,材料的维度可以大于德布罗意波长。德布罗意波长由自由载流子的有效质量决定,该有效质量由电子能带的 E 和 k 的关系推导得到。平均自由程依赖于材料和感兴趣的能带,以及缺陷、掺杂剂和温度。在很多材料中,平均自由程在微米量级,而德布罗意长度尺度一般在几十个埃的范围内,并且在有效质量很小的材料中高至约 500Å。因此,利用该表面效应并不需要象由量子限制导致的那些效应所需的那样小的维度。这一点对于光伏应用是关键的,因为当器件的维度减小时,电池的成本增加。

[0051] 表面处的状态混合具有很多暗示,并且具有影响多种不同应用的潜力。因此,本发明提供一种纳米线太阳能电池,其使用该效应从本质上制造双带隙材料,从而增加光伏效率的理论最大值。

[0052] 通过利用界面处体状态的混合,可设计中间能带太阳能电池。在设计中间太阳能电池时需要考虑多个方面。

[0053] 第一,为了利用界面处体能带状态的混合,入射光的电场需要垂直于界面。仅对于具有垂直于表面的动量分量的那些状态,才发生表面处电子态的混合。对平行于表面的电子态,无限点阵近似仍保持有效,因此所述状态保持正交,并且体状态仍旧是好的特征向量。对于用传统方法生长的纳米阱 110,量子方向垂直于样品平面。因此需要从纳米阱 110 的侧面入射光线,如图 1a 所示。这样,纳米阱 110 样品不仅具有小的吸收横截面积,而且仅对于具有在一个方向上的电场的入射光子具有能带混合 (图 1a)。在纳米点 120 中,示于图 1b 中,电场一直和界面垂直。但是光伏器件需要顶电极和底电极之间的传导。纳米点 120 有通过隧穿或跳跃发生导电的缺点。因此,纳米点 120 中自由载流子的迁移率较低。另一方面,对准的纳米线 (图 1c) 既满足连续的传导路径的要求,也满足所有入射光子有垂直于

界面的电场的要求。

[0054] 图 1c 示意性地示出了包括多个纳米线 134 的光电子器件 130, 例如太阳能电池、LED 等。对准的纳米线 134 置于透明导体 132 和固态导体 136 之间。透明导体 132 和固态导体 136 由现有技术中公知的材料形成。绝缘材料 138, 例如氧化铝, 可置于纳米线 134 之间。

[0055] 对于纳米线, 即使对于正常的入射光, 光子的电场一直与界面垂直, 只有很特殊的表面方向才能增强渴望的能带的混合。因此, 需要优化纳米线的方向。这点将在下面讨论。

[0056] 也需要考虑形成中间能带太阳能电池的材料。除生产和成本问题之外, 应该选择导带和中间能带的边缘都具有可接受的能量的材料。也就是说, 该中间能带和该导带 (相对于价带) 的能量必须被结合, 在该结合中可以获得高效率。此外, 应该选感兴趣的电子能带不具有非辐射复合通道, 或者至少只具有很慢的复合通道的材料。例如, E 对 k 图表中的鞍点不能用作中间能带。尽管这个要求很快的排除了一些材料, 但只有实验证据可以确凿地证实非辐射复合通道的不存在。

[0057] 对于中间能带太阳能电池, 能级接近理想的一种材料是硅。另外, 在硅中感兴趣的能带之间不具有明显的非辐射复合通道。硅的伽马 (Γ) 到德耳塔 (Δ) 的间接带隙是 1.17eV, 然而 Γ 到 L 点跃迁是介于约 1.65eV 到约 2.29eV 之间。

[0058] 为了最小化低能量带隙中吸收的高能光子的百分比, 纳米线直径必须足够小, 以使得较大能隙的能量之上的吸收由更高能量的能带占主导地位。高能量能带吸收的这种增强将确保所具有的能量大于两个能隙中较大一个的光子被吸收到高能量能带, 而不是低能量能带中, 其中过剩能量损失为辐射。

[0059] 距离表面的距离大于一个平均自由程的电子 (或空穴) “看”不到该表面, 并且因此不会经历体状态的混合。因此吸收系数在距表面的距离大于平均自由程的地方仅仅是体材料的值。对电场垂直于表面的光, 有效吸收系数可通过表面吸收系数和体吸收系数的加权和近似得到。对于 1-D 表面 (纳米阱), 估计的有效吸收系数通过积分得到

$$[0060] \quad A_{tot}(\omega) = \frac{A_{bulk}(\omega)d + \int_0^d A_{surface}(\omega) \exp\left(\frac{-x}{MFP}\right) dx}{d}, \quad (9)$$

[0061] 其中 $A_{tot}(\omega)$ 、 $A_{bulk}(\omega)$ 和 $A_{surface}(\omega)$ 分别是有效吸收系数、体吸收系数和表面吸收系数, MFP 是自由载流子的平均自由程, 并且 d 是材料厚度。

[0062] 充分地增强从高能能带的光学吸收所需的线直径可通过方程 (9) 确定。但是, 高阶能带的平均自由程、体中较高能量能带的吸收 (通过耦合相关)、和可能在界面处两个状态的混合一般是未知的。因此, 所述线直径阈值很可能需要在理论的导引下用实验方法确定。

[0063] 也必须小心选择纳米线 134 的方向。如这里所用, 纳米线 134 的方向是指纳米线 134 沿着其主轴 (也就是长度) 的晶向。在中间能带太阳能电池中, 当不同能带跃迁的吸收系数交迭时, 较大能带跃迁的吸收应该比两个较小能带跃迁的吸收系数更强。因此, 希望增强较大能带跃迁 (也就是价带到导带的跃迁) 的吸收, 且不增强较小能带跃迁 (也就是价带到中间带以及中间带到导带的跃迁) 的吸收。

[0064] 对于硅, 需要增强 Γ 点价带到 L 点导带的电子跃迁。 Γ 点是布里渊区中的 $\langle 000 \rangle$,

而 L 点是在 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle -111 \rangle$ 、 $\langle 1-11 \rangle$ 和 $\langle 11-1 \rangle$ 晶向的电子袋 (electronpockets) 的四重简并。为了让纳米线 334 的表面打破这种跃迁的对称要求, 该表面的法线必须和两个高对称点的方向之差的方向上的矢量平行。对于硅, 这意味着纳米线 334 的方向必须垂直于晶向 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle -111 \rangle$ 、 $\langle 1-11 \rangle$ 或 $\langle 11-1 \rangle$ 。对于主轴或长度在 $\langle hk1 \rangle$ 晶向上的线, $h+k+1=0$ 、 $-h+k+1=0$ 、 $h-k+1=0$ 或 $h+k-1=0$ 。另外, 纳米线 334 不应该垂直于 Γ 点和 Δ 点之差的方向, 从而不增强从 Γ 点价带到 Δ 点中间能带的电子跃迁。因而, 纳米线 340 不应该垂直于晶向 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$ 或 $\langle 001 \rangle$, 这对应于 $h \neq 0$ 、 $k \neq 0$ 且 $l \neq 0$ 的情况。这两个要求也确保中间能带到导带未被增强, 如下列方程式所证明:

$$[0065] \quad \vec{W} \cdot (\vec{V} - \vec{C}) = 0 \quad (10a)$$

$$[0066] \quad \vec{W} \cdot (\vec{V} - \vec{I}) \neq 0 \quad (10b)$$

$$[0067] \quad \vec{W} \cdot (\vec{C} - \vec{I}) = \vec{W} \cdot ((\vec{V} - \vec{I}) - (\vec{V} - \vec{C})) = \vec{W} \cdot (\vec{V} - \vec{I}) \neq 0, \quad (10c)$$

[0068] 其中, $\vec{W}$ 是所述线轴向上的矢量, 且 $\vec{V}$ 、 $\vec{C}$ 和 $\vec{I}$ 分别是价带、导带和中间电子袋 (electric poctets) 方向上的矢量。方程 (10a), 表示所述线轴向垂直于价带和导带之差的方向的条件。方程 (10b) 表示所述线轴向不垂直于价带和中间能带之差的方向的条件。方程 (10c) 示出了, 给定方程 (10a) 和 (10b), 纳米线 334 的轴向也必须不垂直于价带和中间能带之差的方向。满足这些要求的硅纳米线方向的例子包括 $\langle 1-21 \rangle$ 、 $\langle 211 \rangle$ 、 $\langle 121 \rangle$ 和 $\langle 112 \rangle$ 方向。应当注意到对于一个给定的线方向, 四个 Γ 点到 L 点跃迁中只有一个被增强。

[0069] 本发明探究通过形成具有大表面积的材料来增强间接跃迁耦合的机制。该增强归因于正交性假设的破坏 (breakdown), 该假设通常用于推导 E 对 k 图表。观察该效应所需的维度由平均自由程决定, 其不像量子效应, 由平均自由程和得布罗意波长中最小的那个决定。因此, 该效应不要求纳米结构的材料的维度和量子限制效应所需的一样小。该机制的模型示出了当初始或最终状态是正弦且另一个状态是余弦, 表面方向上的原子数目是奇数, 并且一个电子态在所述区域边界且另一个态在所述区域中心时, 能带之间的耦合被增强。该增强仅针对具有垂直于表面的电场的成分的光子和其中表面方向允许耦合的那些电子跃迁。当初始状态和最终状态的 k' 的差为 $\pm \frac{\pi}{a}$ 时该增强最大。

[0070] 归因于态的混合的吸收增强被应用于光伏器件。利用界面处能带的混合, 设计了如图 1c 所示的中间带隙太阳能电池。该器件包括在 $\langle 121 \rangle$ 方向排列的纳米线 340。纳米线 340 包括硅。

[0071] 下述预测性实施例说明了本发明的特征和优点, 但是决不将本发明限制在其中。

[0072] 实施例 1 使用铋的 Mid-IR (中红外) 探测器或发射器

[0073] 铋是窄带隙半金属, 具有很不寻常的能带结构, 如图 2b 所示。T 点价带与费米能 (E_F) 交叉, 使得能带边缘在费米能之上, 留下许多空电子的状态 (空穴)。L 点价带边缘在费米能之下, 因此主要由电子填充。因为这两个状态均在同一个方向弯曲 (与价带和导带对相反), 所以态的联合密度 (joint density) 大。另外, 因为在 T 点有空穴袋 (hole pocket), L 点有电子袋, 很多电子可以从 L 点价带被激发到 T 点价带。但是, 在铋体材料内这种跃迁是间接且微弱的, 该跃迁在室温下预测约为 0.13eV。

[0074] 在铋纳米线内, 对称理由被破坏, 并且允许 L 点到 T 点的跃迁。因此, 铋纳米线具有很大且很强的由 L 点的电子激发到 T 点空穴所引起的光吸收。在具有 $\langle 101 \rangle$ 和 $\langle 012 \rangle$ 方

向的纳米线中(图 2a),观测到这个强而且窄的吸收为 0.12eV。这两个线方向具有垂直于 T-L 方向的界面。L 和 T 点方向是 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle -111 \rangle$ 、 $\langle 1-11 \rangle$ 和 $\langle 11-1 \rangle$,其中这些方向之一是 T 点方向,其它三个是 L 点方向。T 点的选择是随机的。例如, $\langle 111 \rangle - \langle -111 \rangle = \langle 200 \rangle$,其和所述线方向 $\langle 012 \rangle$ 垂直。又例如, $\langle 111 \rangle - \langle 1-11 \rangle = \langle 020 \rangle$,其和所述线方向 $\langle 101 \rangle$ 垂直。因此,两个线方向 $\langle 101 \rangle$ 和 $\langle 012 \rangle$ 应当耦合 L 和 T 点。

[0075] L 和 T 点之间的强耦合可以被用作制造中红外探测器或发射器的方法。在铋纳米线中,仅测量了强吸收,然而还没有研究发光和光电导。但是由于 L 到 T 电子跃迁,铋纳米线也很可能发光,并且可用于发光应用中。发射能预期在 0.12eV (10 μm) 吸收峰左右,这是环境监测的重要波长。因此,为了在低能态(L 点价带)产生空位,该器件很可能必须被泵浦以将电子从 L 点价带激发到 L 点导带。

[0076] 之前已经通过电化学填充(electrochemically filling)多孔阳极氧化铝和压力注入技术(pressure injection technique)制造纳米线。因为已经观察到直径大到 200nm 的纳米线在 0.12eV 的吸收峰,并且因为纳米线直径分布可以很大,所以可以使用更容易的制造技术。例如,可以购买孔尺寸在 200 到 50nm 之间的阳极氧化铝模板。另外,可以采用标准光刻技术制造铋纳米线阵列。

[0077] 此处给出的所有实施例,本发明的范围包括具有透明顶部导电接触 332 和导电背接触 336 的、在一个特殊方向排列的纳米线阵列。

[0078] 实施例 2. 使用利用界面混合效应的硅纳米线红光发射器(Red emitter)

[0079] 许多研究都观察了硅量子结构中的光致发光。这些结构包括非晶硅,其显示包括量子点。

[0080] 已经提出了许多理论解释在硅中观察到的 550nm 到 700nm 之间的光致发光,但是没有理论可以解释所有数据。很可能是界面混合增强了伽玛(Γ)点和 L 点之间的耦合,且这个跃迁引起了观察到的光致发光。如果这是真实的原因,最大化这种发光的理想结构将包括,具有在 $\langle 111 \rangle$ 方向的界面和仅轻微掺杂能级的高纯度硅,因为太高的掺杂会减小观察到光致发光所需的直径。

[0081] 实施例 3:使用利用界面混合的硅纳米线的中间能带太阳能电池

[0082] 已经提出的制造中间能带太阳能电池的一种方法是:在两个半导体之间夹入量子点。但是得到与量子点的电接触是困难的。通过利用界面混合,可使用单一材料在太阳能电池中提供两个能级。通过改变纳米线 134 的方向和直径,可以为太阳能电池效率优化基态和两个激发态之间的耦合强度。巧合的是,硅具有两个带隙,都很接近中间能带太阳能电池的最佳能量。最小的带隙在 X 方向上的德尔塔点是 1.12eV。存在于 L 点的另一个载流子袋预计在 1.6eV 和 2.1eV 之间。基于计算,预计中间带隙太阳能电池具有在 1.12eV 和 1.9eV 的带隙,且具有大于 60%的效率。

[0083] 为了相对于 Γ 到 Δ 点跃迁提高 Γ 到 L 点跃迁的耦合,需要垂直于 $\langle 111 \rangle$ (L) 方向,且不在 $\langle 100 \rangle$ (X) 方向上的界面。对于主轴或长度在 $\langle hkl \rangle$ 晶向上的纳米线, $h+k+l=0$ 、 $-h+k+l=0$ 、 $h-k+l=0$ 或 $h+k-l=0$,且 $h \neq 0$ 、 $k \neq 0$ 和 $l \neq 0$ 。例如,在 $\langle 11-2 \rangle$ 方向上的线将 Γ 点耦合到 L 点,而不将 Γ 点耦合到 X 点。随着所述线直径减小,耦合强度增加。之前已发现光致发光需要具有大约 5nm 或更小的纳米尺度(nano-dimension)的纳米颗粒。但是,纳米颗粒由掺杂样品组成,其中掺杂剂分开大约 5nm 的距离。有可能是掺杂剂

散射了电子,因而有效地屏蔽了来自界面的电子。通过减小掺杂水平或通过应用例如德尔塔掺杂(其中掺杂剂在有源区之外)的技术,可以增加临界直径以使得制造更容易。如果该直径确实需要接近 6nm,其它制造技术,例如采用金属纳米点作为掩模并用反应离子刻蚀来蚀刻硅、先进的电子束光刻(lithography)、电化学填充多孔阳极氧化铝等等都可使用。

[0084] 实施例 4. 锌纳米线蓝光或近紫外发射器

[0085] 锌是一种具有相当复杂的电子能带结构的金属。相关能带示于图 3 中。基于图 3 的能带图,由于界面混合,纳米结构锌中 Γ 导带到 L 点导带之间的跃迁有望表现出强吸收和发光。与在铋中相同,初始状态和最终状态均在同一个方向弯曲,这样形成了大的态密度。同样与在铋中相同,能带之一跨过费米能(E_F)使得出现了可用于这种电子激发的多个态。在锌中, Γ 点导带跨过费米能,这使得能带边缘充满电子。L 点导带在费米能之上,并因此充满了适合于电子被激发进入的空态。此外,这些袋在 Γ 和 L 点,所以界面需要在 $\langle 111 \rangle$ 方向上。这种跃迁的能量大约是 3eV。对于其主轴或长度在 $\langle hkl \rangle$ 晶向的线, $h+k+l=0$ 、 $-h+k+l=0$ 、 $h-k+l=0$ 或 $h+k-l=0$,其中 $h \neq 0$ 、 $k \neq 0$ 且 $l \neq 0$ 。

[0086] 尽管锌纳米晶体需要多小才能观察这个效应还不清楚,但是预期锌纳米晶体的维度与铋的和硅的相比,与铋的更相似,因为锌和铋两者均为金属性的。因此,这里之前描述的较容易的制造方法可以用来制造探测器或发射器。

[0087] 尽管已经描述了硅、铋和锌在界面处的电子态的混合,但是预期在其它材料,例如硫化锌、磷化铟、砷化铟等中也存在相似行为。

[0088] 尽管之前为了解释的目的已经描述了四个典型实施例,但不应认为前述描述是本发明保护范围的限制。另外本领域技术人员在不脱离本发明的精神和范围内,可以对本发明进行不同的修改、改编和变形。

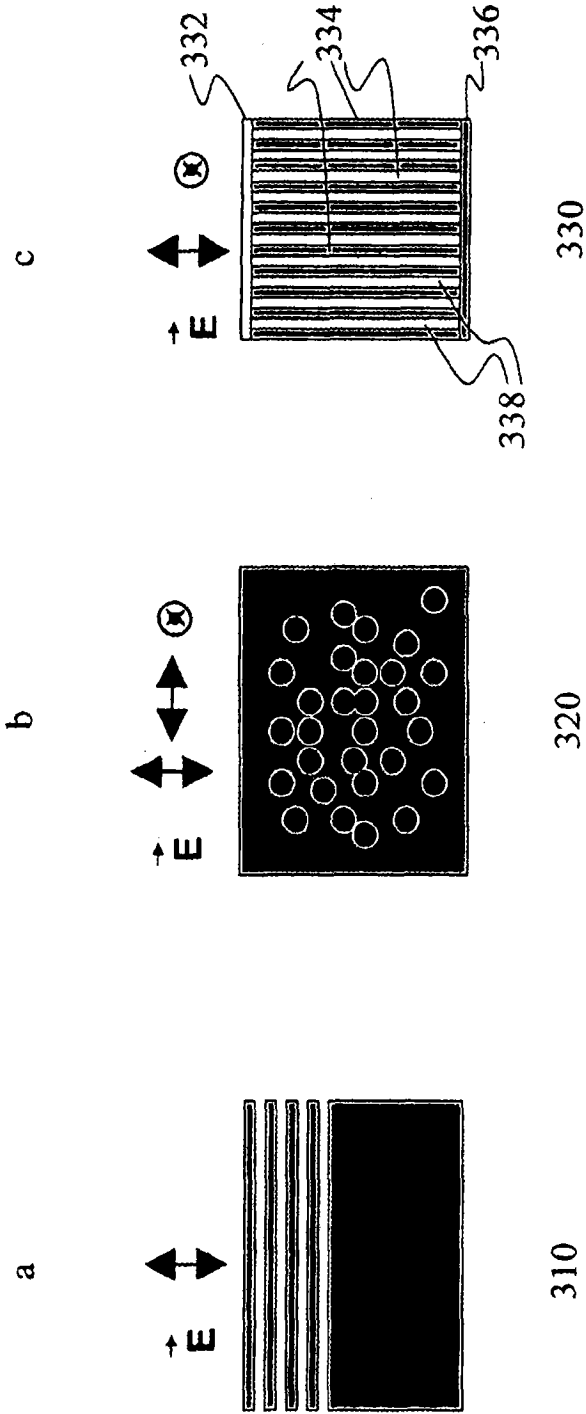


图 1

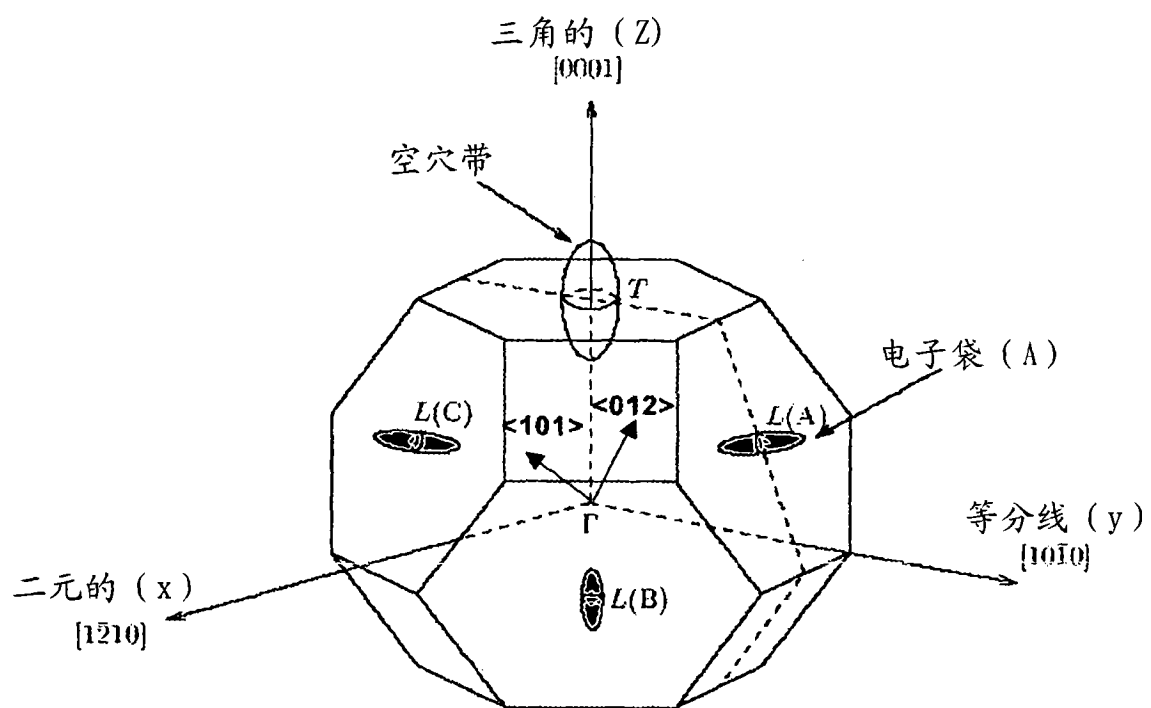


图 2a

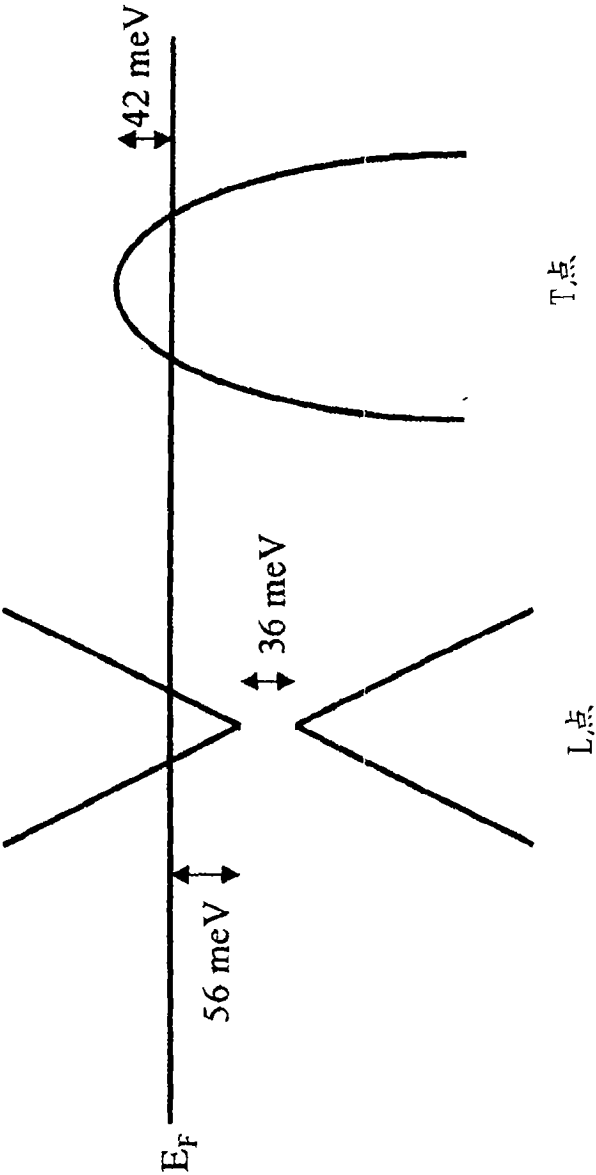


图 2b

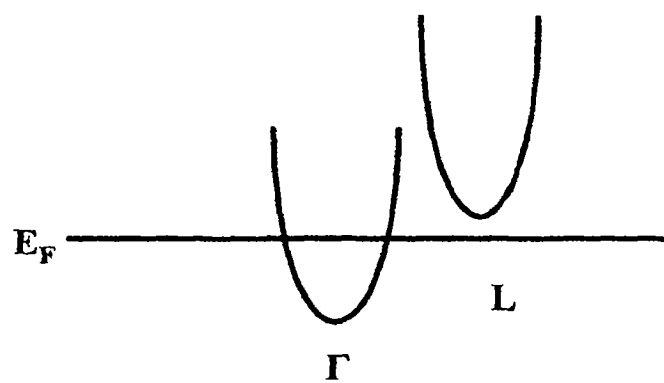


图 3