

离子注入对 ZnTe:O 中间带光伏材料的微观结构及光学特性的影响

甄康 顾然 叶建东 顾书林 任芳芳 朱顺明 黄时敏 汤琨 唐东明 杨焱 张荣 郑有焯

Effect of oxygen implantation on microstructural and optical properties of ZnTe:O intermediate-band photovoltaic materials

Zhen Kang Gu Ran Ye Jian-Dong Gu Shu-Lin Ren Fang-Fang Zhu Shun-Ming Huang Shi-Min Tang Kun Tang Dong-Ming Yang Yi Zhang Rong Zheng You-Dou

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica 63, 237103 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.237103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.237103>

当期内容 View Table of Contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/volumn/home.shtml>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[微流控技术制备 ZnO 纳米线阵列及其气敏特性研究](#)

胡杰, 邓霄, 桑胜波, 李朋伟, 李刚, 张文栋

2014, 63(20): 207102. 全文: [PDF](#) (1079KB)

[4H-SiC 同质外延生长 Grove 模型研究](#)

贾仁需, 刘思成, 许翰迪, 陈峥涛, 汤晓燕, 杨霏, 钮应喜

2014, 63(3): 037102. 全文: [PDF](#) (283KB)

[Ag 掺杂对 p 型 Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te 化合物热电性能的影响规律](#)
余波

2012, 61(21): 217104. 全文: [PDF](#) (1322KB)

[N 掺杂和 N-V 共掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的第一性原理研究](#)

徐金荣, 王影, 朱兴凤, 李平, 张莉

2012, 61(20): 207103. 全文: [PDF](#) (1461KB)

[YFeO₃ 的电子结构和光学性质的第一性原理研究](#)

宋庆功, 刘立伟, 赵辉, 严慧羽, 杜全国

2012, 61(10): 107102. 全文: [PDF](#) (2654KB)

离子注入对 ZnTe:O 中间带光伏材料的微观结构及光学特性的影响*

甄康¹⁾ 顾然¹⁾ 叶建东^{1)2)†} 顾书林^{1)‡} 任芳芳¹⁾ 朱顺明¹⁾ 黄时敏¹⁾
汤琨¹⁾ 唐东明¹⁾ 杨焱¹⁾ 张荣¹⁾ 郑有焯¹⁾

1)(南京大学电子科学与工程学院, 南京 210093)

2)(Department of Electronic Materials Engineering, Research School of Physics and Engineering, the Australian National University, Canberra 2601, Australia)

(2014年5月28日收到; 2014年7月24日收到修改稿)

II-VI 和 III-V 族高失配合金半导体是新型高效中间带太阳能电池的优选材料体系, 但中间带的形成及其能带调控等关键问题仍未得到有效解决. 采用氧离子注入方式, 在非平衡条件下对碲化锌 (ZnTe) 单晶材料实现了等电子掺杂, 深入研究了离子注入对 ZnTe:O 材料的微观结构和光学特性的影响. 研究表明: 注入合适浓度的氧离子 ($2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 将会形成晶格应变, 并诱导 1.80 eV (导带下 0.45 eV) 中间带的产生; 而较高浓度 ($2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 的氧离子会导致 ZnTe 注入层表面非晶化, 并增强与锌空位相关的深能级 ($\sim 1.6 \text{ eV}$) 发光. 时间分辨光致发光结果显示, 离子注入诱导形成的中间带主要是和氧等电子陷阱束缚的局域激发发光有关, 载流子衰减寿命较长 (129 ps). 因此, 需要降低晶格紊乱度和合金无序, 实现电子局域态向扩展态的转变, 从而有效调控中间带能带结构.

关键词: 中间带, 离子注入, 高失配合金, II-VI 族半导体

PACS: 71.20.Nr, 78.20.-e, 78.30.Fs, 78.47.D-

DOI: 10.7498/aps.63.237103

1 引言

中间带太阳能电池作为新型高效的第三代太阳能电池的代表之一, 具有结构简单、成本低廉等显著优点, 同时具有与三级叠层电池相当的极限效率 (聚光条件下可达 63%), 极大地引发了人们对中间带光伏材料的研究兴趣^[1,2]. 美国劳伦斯-伯克利国家实验室率先提出将等电子但电负性差异较大的氧和氮分别对 II-VI 和 III-V 族化合物进行“稀释” (如 ZnTe:O 或 GaAs:N), 从而构建具有中间能带的新型高失配合金体系^[3-6]. 文献^[6-8]利用分子束外延 (MBE) 和脉冲激光沉积

(PLD) 方法在 GaAs 衬底上制备出 ZnTe:O 材料, 发现中间带位于导带底 0.4—0.5 eV, 与利用能带反交叉模型及第一性原理计算的理论值相符合. 同时, 研究发现该中间带具有较低的辐射复合系数 ($1.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) 和较高的价带到中间带的光吸收系数 (约 10^4 cm^{-1})^[9], 而更多的研究显示 ZnTe:O 中位于 1.8 eV 的带内发光是由与氧陷阱相关的束缚激子的发光所导致^[10-13]. Tanaka 等^[14]采用 MBE 方法制备出 p-ZnTe/ZnTe:O/n-ZnO 异质结构, 并发现该结构在导带以下 0.7 eV 仍具有较好的光响应特性; 而 Wang 等^[7]报道的 ZnTe:O 基中间带光伏电池中, 虽然短路电流获得增加, 但开路电压的损失使得整体光电转换效率仍小于 1%.

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB302003)、国家自然科学基金 (批准号: 61025020, 60990312, 61274058, 61322403, 61271077, 11104130, 11104134)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK2011437, BK2011556, BK20130013)、江苏省高等学校优势学科发展项目和澳大利亚研究基金会创新项目 (批准号: DP1096918) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yejd@nju.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: slgu@nju.edu.cn

因此要发展高效 ZnTe:O 基中间带光伏电池, 中间带的能带结构调控和载流子的动力学过程等关键科学问题亟需得到解决. 另外, 受氧在 ZnTe 中的固溶度低的限制^[15], 通过 MBE 和 PLD 等非平衡外延方法难以形成理想配比的高失配合金^[7,14,16]. 离子注入方法具有可精确控制掺杂浓度和不受固溶度影响等优点, 已经广泛应用于半导体工业生产. 目前, 有关离子注入 ZnTe:O 光伏材料的研究尚不多见^[17,18], 对氧离子注入 ZnTe 的微观结构和中间带光学特性的研究具有重要的科学意义和实际应用价值.

本文采用氧离子注入 ZnTe 单晶的方式形成 ZnTe:O 高失配合金, 重点分析不同剂量注入的 ZnTe:O 合金的微观结构和光学特性. 研究发现, 离子注入会导致晶格畸变甚至非晶化, 并使得电子-声子耦合相干长度大幅减小. 同时, 合适剂量的氧离子会在 ZnTe:O 合金中形成位于 1.8 eV 的中间带, 并通过时间分辨光致发光 (PL) 谱揭示了与中间带跃迁相关的载流子动力学过程.

2 实验

本实验采用 10 mm × 10 mm × 0.5 mm 尺寸的 p 型 ZnTe(100) 体单晶作为基底材料. 室温下, 采用 O¹⁶ 离子作为注入源, 离子束与 ZnTe(100) 晶向偏离 7° 以避免沟道效应. 为实现注入氧离子的均匀分布, 实验采用三步注入方法, 三次离子注入的能量分别为 40, 100 和 250 keV, 每步注入剂量则根据 SRIM 程序模拟结果进行优化, 如表 1 所列. 图 1 (a) 和 (b) 分别为 SRIM 程序模拟计算得到的氧离子浓度分布及离子注入引起的空位损伤截面. 注入的氧离子及其引起的位移损伤在近表面约 550 nm 范围内分布较为均匀, 另外结合表 1 中给出的注入剂量可推知样品 S1 和 S2 中氧离子的浓度分别为 $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 和 $2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. 考虑 ZnTe 单晶原子密度为 $1.9 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, 则氧的原子浓度比分别为 0.013% 和 1.3%. 未注入氧离子的 ZnTe 单晶表示为样品 S0.

实验采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'pert Pro 型高分辨 X 射线衍射 (HRXRD) 仪对离子注入前后样品的晶格畸变和晶体质量进行表征. 利用显微拉曼光谱仪在非共振和共振条件下检测样品的拉曼散射光谱和 PL 谱, 分别采用 514 nm

氩离子激光和 633 nm He-Ne 激光作为激发光源. 测试采用背散射模式, 为防止热效应, 激发功率小于 0.1 mW. 时间分辨 PL 谱则采用 1046 nm Nd³⁺:YAG 激光器 (型号: Femto TRAIN IC-Yb-2000) 倍频光 (522 nm) 作为激发光源, 激光脉冲宽度为 400 fs, 脉冲频率为 20.8 MHz, 激光聚焦直径约为 1.0 μm. 采用时间相干单光子探测技术检测瞬态 PL 谱, 系统响应极限时间为 40 ps. 所有实验均在室温下进行.

表 1 样品 S1 和 S2 的注入能量和注入剂量参数

注入 次序	注入能量 /keV	注入剂量/cm ⁻²	
		S1	S2
1	40	0.15×10^{14}	0.15×10^{16}
2	100	0.35×10^{14}	0.35×10^{16}
3	250	1.00×10^{14}	1.00×10^{16}

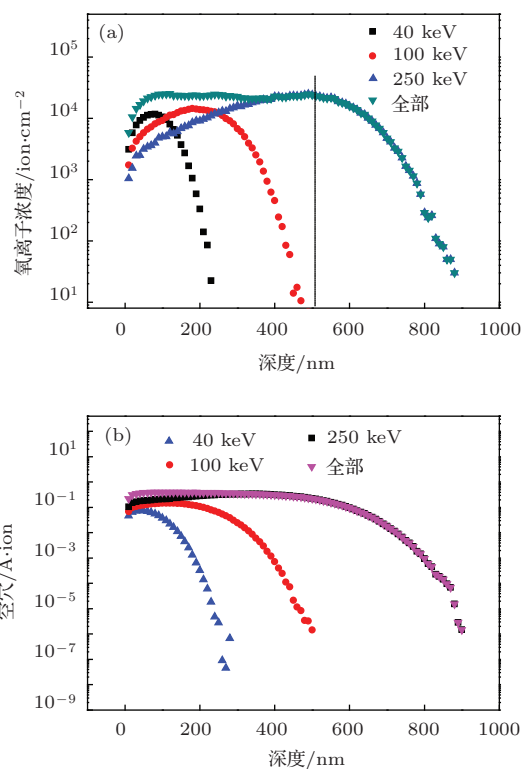


图 1 (网刊彩色) (a) 注入氧离子的深度分布; (b) 离子注入引起的空位损伤深度分布

3 结果与讨论

图 2 为不同剂量氧离子注入的 ZnTe:O 合金和 ZnTe 单晶材料的 HRXRD 图. 中心位于 29.24° 的衍射峰对应于 ZnTe(200) 晶向, 其曲线半宽仅为 0.0054 rad, 表明实验采用的 ZnTe 基底具有很高的

单晶质量. 随着离子注入剂量的增加, ZnTe(200)峰强度逐渐减弱并展宽, 主要是由离子注入引起的晶格无序(或缺陷损伤)所造成. 同时, 即使在高剂量的氧离子注入条件下, 通过XRD测试仍未发现除了ZnTe以外其他物质相的产生. 当氧离子浓度为 $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, 在ZnTe(200)高角度端并未发现明显变化, 而在低角度方向出现一衍射峰($2\theta = 29.22^\circ$), 半宽为0.032 rad. 该衍射峰对应于ZnTe:O离子注入层, 说明晶格在短程范围内仍具有一定完整性. 而(200)晶向的晶格常数显著增大, 则是由离子注入的晶格肿胀所引起. 应变大小为

$$\varepsilon = \frac{a_{\text{layer}} - a_{\text{sub}}}{a_{\text{sub}}} = \frac{\Delta d}{d} \approx -\cot \theta_B \cdot \Delta \theta = 6.7 \times 10^{-4}.$$

通常, 注入离子的高能量会使得晶格原子发生离位, 产生以空位和间隙型缺陷为基础的各种缺陷及其复合体, 同时氧离子更倾向于替代Te形成Zn—O键. 离子注入导致的缺陷损伤可从图1(b)的模拟结果中得到验证. 假设室温下99%的晶体损伤会立刻自我修复, 则样品S1中空位密度约为

$4.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 即损伤程度仅为0.1%. 当注入氧离子浓度为1.3%, 样品S2对应的衍射曲线中晶格应变造成的衍射峰消失, 这是由于样品S2中损伤程度达到10%, 晶格的短程有序进一步被破坏, 空位和间隙型缺陷的聚集效应更加明显, 并逐步出现非晶化. 大量空位的产生和积聚会造成晶格常数减小, 而间隙缺陷的增加则会导致晶格肿胀, 所以在ZnTe主峰两侧出现较宽的衍射带分别是由间隙型缺陷(低角度端)和空位积聚(高角度端)所导致.

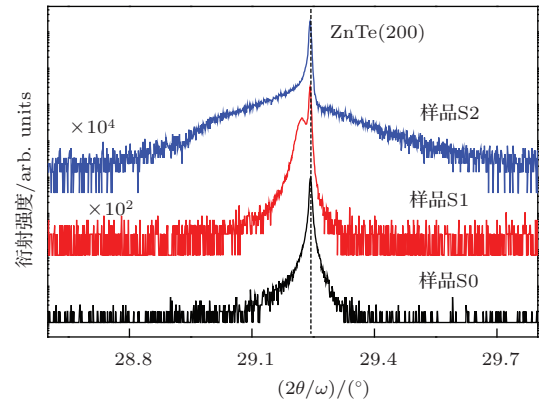


图2 离子注入前后 ZnTe 单晶的 HRXRD 图

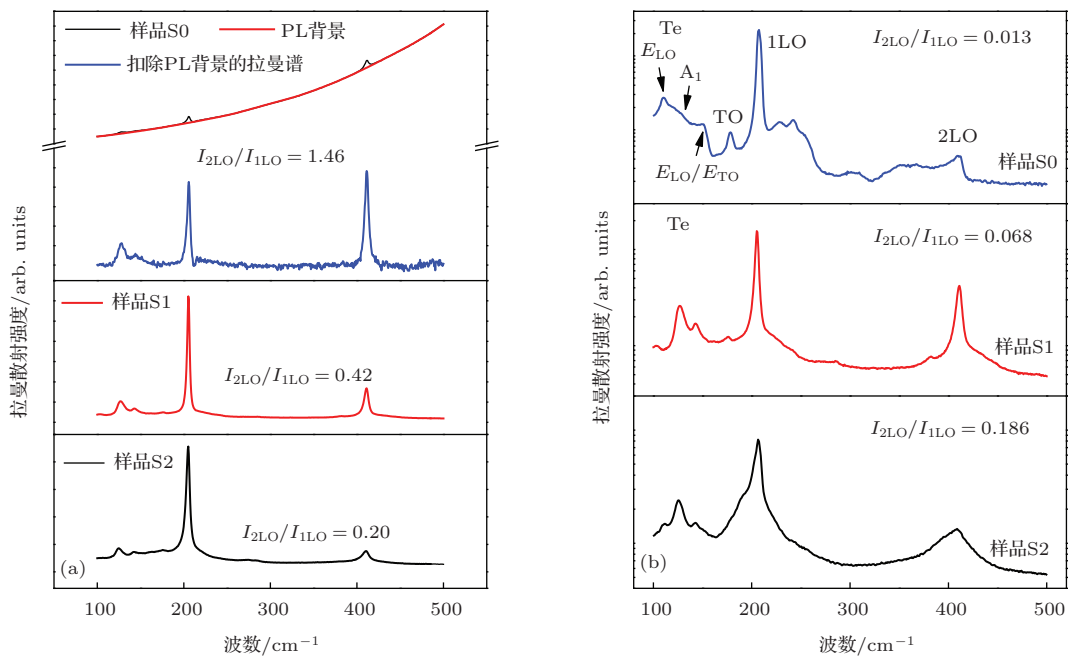


图3 (网刊彩色) 离子注入前后样品 S0—S2 的拉曼散射谱 (a) 激发波长为 514 nm; (b) 激发波长为 633 nm

为进一步研究离子注入造成的微观结构的改变, 对样品进行了拉曼散射光谱的表征, 结果如图3所示. 实验中采用633 nm He-Ne激光($h\omega_1 = 1.96 \text{ eV}$)和514 nm Ar⁺离子激光($h\omega_2 =$

2.41 eV)作为激发源. 已知ZnTe单晶在室温下带隙 $E_g = 2.25 \text{ eV}$, 由于 $h\omega_1 < E_g < h\omega_2$, He-Ne激光和Ar⁺离子激光激发分别处于非共振(off-resonance)和出射共振(outgoing resonance)激发

模式, 因此声子振动特征及载流子跃迁的物理过程不同. 在共振和非共振条件下, 实验都观察到位于 110, 125, 143 cm^{-1} 的拉曼峰, 这些均为与碲 (Te) 单质相关的振动声子模^[19], 而 178, 207, 411 cm^{-1} 处的拉曼峰则分别对应于 ZnTe 的横向光学声子 (TO)、一级纵向光学声子 (1LO) 和二级纵向光学声子模 (2LO)^[20]. 在非共振条件下, 如图 3 (b) 所示, 离子注入使得 Te 相关的振动模得到增强, 是由于离子注入过程中 Te 向表面析出, 这和光电子能谱 (XPS) 测试显示的 (在此未给出) 表面富 Te 的结果相一致^[21]. 随着离子注入的剂量增大, 与声子形变势 (phonon deformation potential) 相关的 TO 声子模减弱并消失, 这是因为离子注入导致了晶格紊乱甚至非晶化. 样品 S1 的 TO 模相对于样品 S0 向低频段移动 3 cm^{-1} , 则是由大量间隙性缺陷导致注入层的晶格常数变化所致. 在非共振条件下, 随着离子注入剂量增加, 1LO 声子模强度减弱且展宽和不对称, 而在背散射几何配置下处于拉曼禁戒的 2LO 声子模则得到显著增强, 这主要是由于晶格平移对称性遭到破坏, 拉曼选择定则在一定程度放松, 不单有布里渊中心 (Γ 点) 的声子参加, 整个布里渊区的声子对拉曼散射均有贡献. 同时离子注入导致的缺陷会在 ZnTe:O 带内形成中间态 (intermediate state), 且中间态密度随注入剂量的增加而增加, 因此在一定程度为拉曼散射提供了电子实跃迁途径, 从而增强电子 (或激子)-LO 声子的 Fröhlich 相互作用, 促进以缺陷中间态为媒介的共振拉曼散射^[22], 因此离子注入后 2LO/1LO 积分强度比得到显著增加^[20].

而在共振条件下, 由于电子-LO 声子相互作用比较强烈, 因此主要表现为多级 LO 声子的增强. 图 3 (a) 显示出随着注入剂量的增大, 2LO/1LO 积分强度比从 1.46 减至 0.20, 这主要是因为 LO 声子相干长度的减小导致激子-声子耦合作用减弱^[23]. Zhang 等^[20] 发现 2LO/1LO 积分强度比随着纳米 ZnTe 晶粒尺寸的增大而增大, 类似现象也见于 CdS 和 ZnO 等 II-VI 族半导体材料中^[22,24]. 2LO/1LO 积分强度比可表示为^[20]

$$\left| \frac{I_{2\text{LO}}}{I_{1\text{LO}}} \right| = \frac{S (E_{\text{ex}} + \hbar\omega_{\text{LO}} - \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2}{2 (E_{\text{ex}} + 2\hbar\omega_{\text{LO}} - \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2},$$

其中, E_{ex} 为激子复合能量, $E_{\text{ex}} = 2.25 \text{ eV}$, 展宽 Γ 约为 65 meV^[24], $\hbar\omega_0$ 为入射光子能量, $\hbar\omega_{\text{LO}}$ 为纵向光学声子能量, S 代表激子-纵向声子耦合强度.

通过声子的空间相干模型可以判断无序激活声子的红移、展宽和非对称等特征是由于声子的相干长度减小所导致, 即注入层在离子轰击作用下形成纳米晶化甚至非晶化^[23], 这和 XRD 结果完全符合. 比较本文和文献^[20] 中 2LO/1LO 积分强度比, 不难判断离子注入导致 ZnTe 晶粒尺寸达到纳米量级. 当电子-空穴局域在尺寸较小的纳米晶粒中, 组成激子的电子-空穴对波函数叠加部分增强, 因此晶格振动 (声子) 引起的电场难以极化和影响激子, 即激子-LO 声子耦合强度减弱, 从而造成 2LO/1LO 积分强度比降低.

图 4 为离子注入前后样品 S0—S2 的室温时间积分 PL 谱图, 激发光源为 522 nm 脉冲激光器和 633 nm 连续波激光器. 研究显示, 离子注入导致 2.25 eV 附近的带边激子复合发光减弱, 并向高能方向发生移动. 激子发射湮没则是由离子注入引入的大量缺陷导致非辐射复合占据主导地位, 而带边峰的蓝移主要归结于离子注入导致的纳米晶化引起的量子限制效应. 对于深能级的发光, 两种激光激发下的发光谱则有明显不同, 对应不同缺陷能级之间的跃迁, 亦是由激光透射深度的不同所导致. ZnTe 单晶在 2.375 eV 处 (波长为 522 nm) 的吸收系数约为 $4.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ^[25], 其透射深度为 250 nm, 因此 522 nm 激光主要反映注入层近表面的辐射发光, 而 633 nm 小于 ZnTe 带隙, 吸收系数很小, 因此测量得到的深能级发光反映整个注入层和部分非注入层的缺陷发光. 因此采用不同激光测试有利于揭示不同深度分布缺陷的能级位置. 对于 ZnTe 单晶材料, 如图 4 (a) 所示, 522 nm 激光激发的深能级发光主要是以 1.6 eV 为中心的发光 (标注为 D2), 在 ~1.8 eV 附近有相对较弱的发光带 (标注为 D1). 而 633 nm 激光激发的深能级发光主要由 ~1.6 eV 和 ~1.4 eV (D3) 辐射发光为主. 研究显示, ~1.8 eV 对应的发光带主要是由氧引入的等电子陷阱导致的发光, 普遍出现在 ZnTe:O 材料及 ZnTe 表面氧化层中^[10-13,26,27]. 文献^[6, 7] 研究认为, 该能级是由氧的等电子掺杂在 ZnTe 导带和价带之间引入的中间能带, 和能带反交叉模型理论计算较符合. 本课题组曾根据密度泛函理论, 采用第一性原理方法计算了氧在 $\text{ZnY}_{1-x}\text{O}_x$ ($Y = \text{S, Se, Te}$) 合金薄膜中的中间能级及对应的光吸收系数^[8], 和本工作的实验结果符合得很好. 理论和实验结果均表明, 中间带的引入有效增强了 ZnTe:O 基中间带太阳能电池对低

能光子的吸收, 将有助于提高整体光电转换效率. D2 发光带 (~1.6 eV) 则归结为 ZnTe 单晶材料中的 Zn 空位 (V_{Zn}) 为主的本征缺陷复合体 (如 $V_{Zn}-Te_i$ 或者 $V_{Zn}-Te_{Zn}$ 等) 之间的辐射跃迁 [28-30]. ~1.4 eV 的发光则可能是与 V_{Te} 等缺陷相关的深能级辐射复合 [28]. 通过 XPS 测试结果可以判断 ZnTe 处于富 Te 状态, 尤其是在近表面层. 理论计算富 Te 条件下受主 V_{Zn} 的形成能较低, 大量 V_{Zn} 存在于 ZnTe

中, 并且间隙型缺陷 (Te_i) 或者反替位缺陷 (Te_{Zn}) 等容易在带内形成较为稳定的深能级 [31,32], 因此推论, ZnTe 单晶中 D2 (~1.6 eV) 的发光可能是由与 Zn 空位相关的复合体如 $V_{Zn}-Te_i$ 或 $V_{Zn}-Te_{Zn}$ 等复合发光所致. 而 Te 向表面的析出亦会导致离表面更深的 ZnTe 材料中出现 Te 空位, 因此在 633 nm 激发的 ZnTe 单晶发光谱中 ~1.4 eV 的发光占据主导地位.

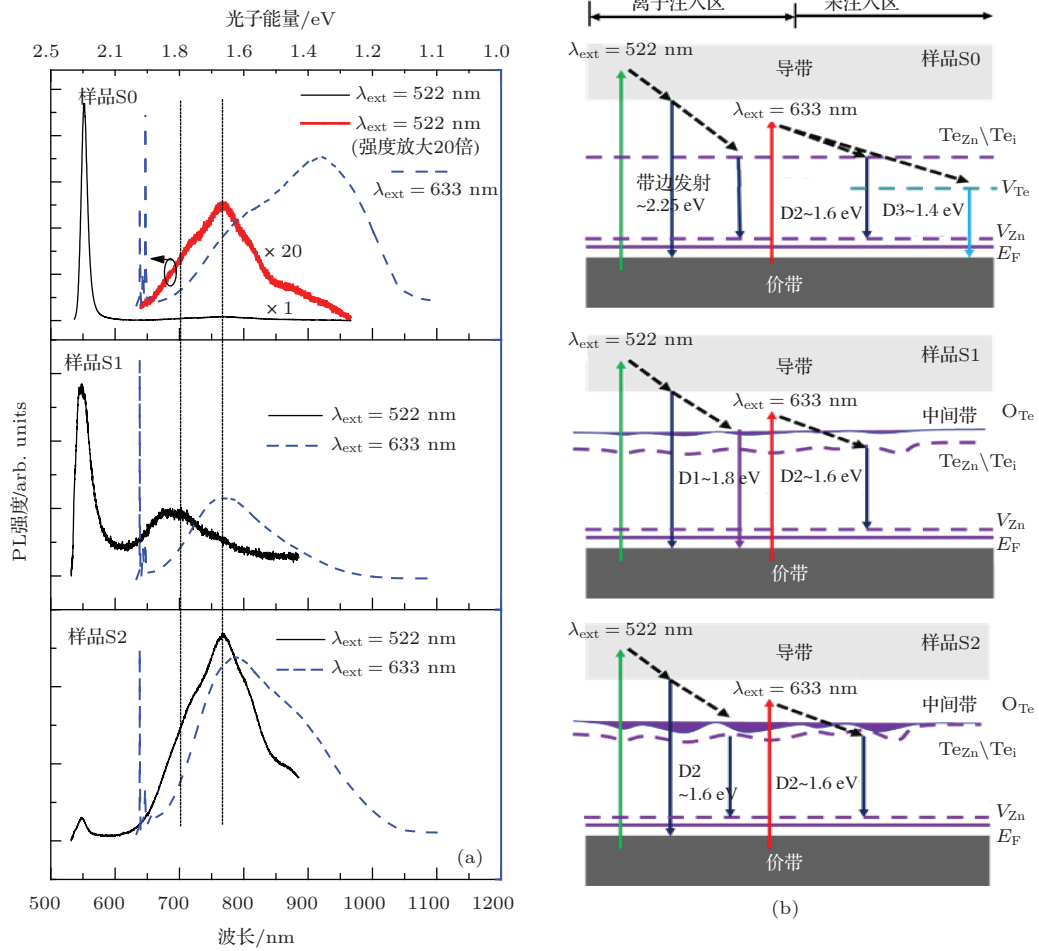


图4 (网刊彩色) 不同激光激发 (522 nm 脉冲激光和 633 nm 连续激光) 的 PL 谱及跃迁示意图 (a) PL 谱; (b) 跃迁示意图

当氧离子浓度为 $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, 氧易于替代 Te 位置, 形成 O_{Te} 等电子陷阱, 但材料质量未受到严重破坏, 因此束缚于氧缺陷的激子辐射跃迁使得样品 S1 中 ~1.8 eV 的中间带发光得到增强. 氧离子注入的不均匀分布会造成 ZnTe:O 合金的中间带能带起伏 (potential fluctuation), 因此引起中间带的展宽. 而 633 nm 激发的样品 S1 则以 ~1.6 eV 的 D2 发光带为主, ~1.4 eV 的 D3 发光消失. 这说明在离子注入的较深区域, V_{Zn} 相关的发光仍占据主导

地位, 而 D3 带的消失是由于中间带的形成有效增大了光吸收系数 (据报道可高达 10^4 cm^{-1}), 使得激发光无法探测较深的未注入层. 当氧离子浓度为 $2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时, 材料质量受到严重破坏, 甚至非晶化, 此时 ~1.8 eV 中间带的发光几乎被湮没. 同时, 如样品 S2 的能带图所示, 中间带能带起伏更明显, 空位密度增大亦导致深能级展宽, 光生电子容易由中间带弛豫到 Te_i 等形成的深能级, 造成 ~1.6 eV 发光得到明显增强. 因此, 要形成较好的

中间带用于光伏电池, 其 ZnTe:O 合金必须保持一定的晶体质量, 可通过后续热退火或 ZnTe:O 原位掺杂实现.

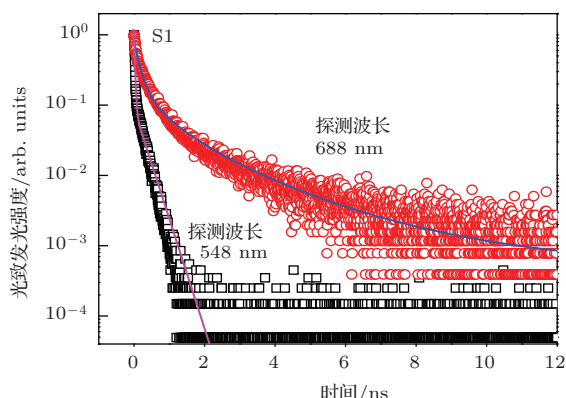


图5 (网刊彩色) 室温下样品 S1 的 ZnTe 带边和中间带的时间分辨 PL 谱图(激发波长 522 nm, 室温测试)

将 ZnTe:O 合金真正用于中间带光伏电池, 不仅要形成较好的中间能带, 而且中间带电子态应具有扩展态特点. 通过瞬态光谱可进一步了解 ZnTe:O 中间能带的光生载流子动力学过程. 图 5 为室温下样品 S1 的 ZnTe 带边和中间带的时间分辨 PL 谱图. ZnTe:O 合金的带边 (~2.25 eV) 载流子衰减呈现明显的双指数衰减关系, 这和时间分辨测试系统的响应谱相同, 说明在具有扩展态的导带中, 载流子寿命小于系统响应时间, 即 $\tau_1 < 40$ ps. 载流子的快速衰减主要和 ZnTe:O 中导带-价带之间的直接跃迁辐射复合相关. 而对应于 D1 (~1.8 eV) 的载流子衰减过程已明显不是指数衰减, 而是一种扩展性指数衰减关系 (stretched exponential decay), 即 $I_{PL}(t) = I_0 \exp[-(t/\tau)^\beta]$ [32,33]. 通常该衰减定律用于讨论无序系统, 来源于光生载流子在不同局域态之间的弥散分布. 其中, β 是与局域中心维数有关的参数, 其范围为 $0 < \beta < 1$; τ 是载流子浓度最大时的复合寿命. 局域的载流子可通过散射或扩散至发光中心, 改变载流子复合动力学过程, 形成扩展性指数衰减特征. 通过对实验数据拟合可得 $\tau = 129$ ps, $\beta = 0.535$. 对比发现, 其载流子衰减寿命远大于上述导带-价带载流子衰减寿命. 这是因为空间分布不同的载流子的扩散输运可通过局域态 (能量低于迁移率边) 向扩展态 (能量高于迁移率边) 的相互跃迁实现 [34]. 离子注入会导致晶格紊乱和合金无序, 导致氧等电子陷阱所形成的中间带能带起伏, 从而对激子形成局域态. 束缚于氧等电子陷阱的激子的俘获和释放两个不同过

程具有一定的分布. 因此, 离子注入在 ZnTe:O 中形成的中间带仍以局域态为主, 需要通过后续热处理等方法使得中间带电子态向扩展态转变, 从而有利于最终中间带光伏电池中光生载流子的输运和快速分离, 提高光电转换效率.

4 结 论

我们采用不同剂量氧离子注入 ZnTe 单晶材料中形成 ZnTe:O 高失配合合金, 研究了离子注入对微观结构和中间能带形成的影响. 研究发现, 适量的氧离子浓度 ($2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 会导致晶格肿胀和晶畴尺寸减小, 减弱电子-纵向光学声子耦合强度, 同时在导带下 ~0.45 eV (即 ~1.8 eV) 形成以氧等电子陷阱为主的中间能带, 与能带反交叉理论计算结果非常符合. 较高的氧离子浓度 ($2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 则使得注入层非晶化, 并且造成中间能带辐射复合发光的湮没, 而增强与本征空位复合体相关的深能级发光. 另外, 时间分辨 PL 谱研究表明, 中间带辐射复合的载流子动力学过程呈现扩展性指数衰减特征, 主要与晶格紊乱和合金无序造成的局域电子态有关. 因此优化氧的注入条件并减小系统无序度有利于中间带电子态由局域态向扩展态过渡, 从而为 ZnTe:O 基中间带光伏电池的实现奠定基础.

参考文献

- [1] Luque A, Marti A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 5514
- [2] Luque A, Marti A, Stanley C 2012 *Nat. Photon.* **6** 146
- [3] Luque A, Marti A 2011 *Nat. Photon.* **5** 137
- [4] Walukiewicz W, Shan W, Yu K M, Ager III J W, Haller E E, Miotkowski I, Seong M J, Alawadhi H, Ramdas A K 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1552
- [5] Wu J, Walukiewicz W, Yu K M, Ager III J W, Haller E E, Hong Y G, Xin H P, Tu C W 2002 *Phys. Rev. B* **65** 241303
- [6] Yu K M, Walukiewicz W, Wu J, Shan W, Beeman J W, Scarpulla M A, Dubon O D, Becla P 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 246403
- [7] Wang W M, Alwver S L, varPhillips J D 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 011103
- [8] Wu K P, Gu S L, Ye J D, Tang K, Zhu S M, Zhou M R, Huang Y R, Zhang R, Zheng Y D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 107103
- [9] Wang W M, Alwver S L, varPhillips J D, Metzger W K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 261107
- [10] Seong M J, Miotkowski I, Ramdas A K 1998 *Phys. Rev. B* **58** 7734

- [11] Hopfield J J, Thomas D G, Lynch R T 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 312
- [12] Felici M, Polimeni A, Capizzi M, Nabetani Y, Okuno T, Aoki K, Kato T, Matsumoto T, Hirai T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 101910
- [13] Moon S R, Kim J H, Kim Y 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 10368
- [14] Tanaka T, Miyabara M, Nagao Y, Saito K, Guo Q, Nishio M, Yu K M, Walukiewicz W 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 052111
- [15] Cuthbert D, Thomas D G 1967 *Phys. Rev.* **154** 763
- [16] Pak S W, Suh J Y, Lee D U, Kim E K 2012 *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** 01AD04
- [17] Merz J L 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 2463
- [18] Yu K M, Walukiewicz W, Wu J, Beeman J W, Ager III J W, Haller E E, Miotkowski I, Ramdas A K, Becla P 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1571
- [19] Pine A S, Dresselth G 1971 *Phys. Rev. B* **4** 356
- [20] Zhang Q, Zhang J, Utama M, Peng B, Mata M, Arbiol J, Xiong Q H 2012 *Phys. Rev. B* **85** 085418
- [21] Larramendi E M, Berth G, Wiedemeier V, Husch K P, Zrenner A, Woggon U, Tschumak E, Lischka K, Schikora D 2010 *Semicond. Sci. Technol.* **25** 075003
- [22] Ye J D, Tripathy S, Ren F F, Sun X W, Lo G Q, Teo K L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 011913
- [23] Schmidt R L, McCombe B D, Cardona M 1975 *Phys. Rev. B* **11** 746
- [24] Wang R P, Xu G, Jin P 2004 *Phys. Rev. B* **69** 113303
- [25] Sato K, Adachi S 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 926
- [26] Yu Y M, Nam S G, Lee K S, Choi Y D, Byungsung O 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 807
- [27] Biao Y, Azoulay, George M A, Burger A, Collins W E, Silberman E, Su C H, Volz M E, Szofran F R, Gillies O C 1994 *J. Cryst. Growth* **138** 219
- [28] Norris C B 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 5172
- [29] Norris C B 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 1998
- [30] Shigaura G, Ohashi M, Ichinohe Y, Kamamori M, Kimura Na, Kimura No, Sawada T, Suzuki K, Imai K 2007 *J. Cryst. Growth* **301–302** 297
- [31] Wei S H, Zhang S B 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155211
- [32] Carvalho A, Oberg S, Briddon P R 2011 *Thin Solid Films* **519** 7468
- [33] Holst J C, Hoffmann A, Rudloff D, Bertram F, Riemann T, Christen J, Frey T, As D J, Schikora D, Lischka K 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2832
- [34] Bartel T, Dworzak M, Strassburg M, Hoffmann A, Strittmatter A, Bimberg D 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1946

Effect of oxygen implantation on microstructural and optical properties of ZnTe:O intermediate-band photovoltaic materials*

Zhen Kang¹⁾ Gu Ran¹⁾ Ye Jian-Dong^{1)2)†} Gu Shu-Lin^{1)‡} Ren Fang-Fang¹⁾
 Zhu Shun-Ming¹⁾ Huang Shi-Min¹⁾ Tang Kun¹⁾ Tang Dong-Ming¹⁾ Yang Yi¹⁾
 Zhang Rong¹⁾ Zheng You-Dou¹⁾

1) (School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

2) (Department of Electronic Materials Engineering, Research School of Physics and Engineering, the Australian National University, Canberra 2601, Australia)

(Received 28 May 2014; revised manuscript received 24 July 2014)

Abstract

Group II-VI and III-V highly mismatched alloys are promising material systems in the application of high efficiency intermediate-band solar cell (IBSC), however, the key issues including band engineering of intermediate band still remain challenging. In this study, ZnTe:O alloys have been produced by isoelectric oxygen implantation into ZnTe single crystal, and the influences of implantation on the microstructural and optical properties of ZnTe:O have been investigated in detail. It is found that a proper dose of oxygen ions can lead to a compressive strain in the lattice and induce the formation of intermediate band located on the energy level of ~ 0.45 eV below the conduction band. While a high dose of oxygen ions causes ZnTe surface layer to become amorphous and enhances the deep level emission around 1.6 eV, which is related to Zn vacancies. Results of resonant Raman and time-resolved photoluminescence spectra indicate that implantation induced intermediate band is related to the localized exciton emission bound to oxygen isoelectric trap, and the associated photo excited carriers have a relatively long decay time. This suggests that the reduction of lattice distortion and alloy disorder may be needed for converting localized states of the intermediate band into extended states, which is crucial to realize high efficiency ZnTe:O based IBSCs.

Keywords: intermediate band, ion implantation, highly mismatched alloys, group II-VI semiconductors

PACS: 71.20.Nr, 78.20.-e, 78.30.Fs, 78.47.D-

DOI: 10.7498/aps.63.237103

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB302003), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61025020, 60990312, 61274058, 61322403, 61271077, 11104130, 11104134), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant Nos. BK2011437, BK2011556, BK20130013), the Priority Academic Development Program of Higher Education Institutions of Jiangsu Province, China, and the Australian Research Council Discovery Project (Grant No. DP1096918).

† Corresponding author. E-mail: yejd@nju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: slgu@nju.edu.cn