



ITO/Si(n)异质结构的侧向光伏效应研究

刘亚男, 王凌云, 乔双*, 王淑芳, 傅广生

河北大学物理科学与技术学院, 河北省光电信息重点实验室, 保定 071002

*联系人, E-mail: sqiao@hbu.edu.cn

收稿日期: 2016-11-13; 接受日期: 2016-02-07; 网络出版日期: 2017-06-15

国家自然科学基金(编号: 51372064)、河北省青年拔尖人才支持计划、河北省高等学校科学技术研究重点项目(编号: ZD2016036)和河北大学杰出青年基金项目资助

摘要 本文报道了由磁控溅射技术在n型单晶Si衬底上制备不同厚度ITO异质结构的侧向光伏效应. 通过不同波长和不同功率激光照射下侧向光电压的研究发现, ITO/Si(n)异质结构的位置灵敏度随着激光功率和波长增加而增大, 该结果归因于光激发电子-空穴对的数量在相同波长下正比于激光功率, 并且在相同功率下正比于激光波长; 另外, 侧向光伏效应强烈依赖于ITO薄膜的厚度, 随着薄膜厚度的增加, 侧向光电压和非线性度均呈指数下降, 这主要是由于ITO薄膜电阻率减小诱导的表面扩散长度增加所致. 我们的研究表明, 通过合理控制ITO薄膜厚度可以得到灵敏度较高且线性度较好的侧向光电压, 有望实现ITO/Si(n)异质结构在位置灵敏探测器领域的潜在应用.

关键词 ITO/Si(n), 侧向光伏效应, 灵敏度, 薄膜厚度

PACS: 72.40.+w, 73.40.Lq, 73.40.-c

1 引言

侧向光伏效应(Lateral Photovoltaic Effect, LPE)是指点光源照射p-n结、金属半导体结和半导体异质结时, 在材料的同一面测到电压差的现象, 该电压差被称为侧向光电压(Lateral Photovoltage, LPV). 早在1930年时Schottky^[1]就最先在Cu/Cu₂O结构中发现了侧向光伏效应, 随后Wallmark^[2]在Ge p-n结上进行了拓展性研究. 1986年Willens等人^[3,4]用电子束蒸发制备出Si/Ti超晶格结构并在该结构中首次观察到这种现象. 之后掀起一阵对侧向光伏效应的研究热潮, 例如AlGaAs/GaAs

异质结构^[5], 氢化非晶硅肖特基势垒结构^[6-8], 甚至有机半导体聚合物^[9,10]等. 侧向光伏效应的输出电压随光照位置呈线性变化, 利用该特点可以制成位置灵敏探测器(Position Sensitivity Detector, PSD)^[2]. 衡量位置灵敏探测器性能优劣的标准主要有两个指标: 位置灵敏度和非线性度. 位置灵敏度定义为输出电压随光点位移的改变量, 灵敏度越高表明光点移动单位距离时电压变化量越大. 非线性度是指测量结果与拟合直线之间的偏差, 决定位置灵敏探测器的测量稳定性. 一般而言, 对于合格的位置灵敏探测器, 其非线性度不能超过15%.

引用格式: 刘亚男, 王凌云, 乔双, 等. ITO/Si(n)异质结构的侧向光伏效应研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47: 127302
Liu Y N, Wang L Y, Qiao S, et al. The lateral photovoltaic effect in ITO/Si(n) heterojunction (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2017, 47: 127302, doi: 10.1360/SSPMA2016-00479

氧化铟锡(ITO)是一种n型半导体材料, 室温下禁带宽度为3.2 eV, 远大于可见光子能量, 可见光照射不能引起其本征激发, 所以对可见光完全透明. ITO的导电性主要取决于Sn的掺杂浓度, 研究发现 In_2O_3 与 SnO_2 质量比为9:1时, 薄膜透明导电性能最好. 目前, ITO薄膜的制备技术已趋于成熟, 比较常用的主要有化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition)、蒸发(Evaporation)、磁控溅射(Magnetron Sputtering)和喷雾热解法(Spray Pyrolysis). 将ITO薄膜生长在单晶Si上可以形成一种简单的异质结构, 早期对于该结构的研究主要集中在太阳能电池方面, 但由于其效率提高极其有限, 大家的研究热情开始下降. 直到1997年, 保加利亚的Georgiev等人^[11]首次研究ITO/Si(p)异质结构的侧向光伏效应, 发现基于该结构的侧向光伏效应具有很好的线性度. 2012年的de Cesare等人^[12]对ITO/Si异质结构的电学性能进行了深入细致的研究, 发现ITO薄膜与n型Si形成肖特基势垒并且势垒高度从0.3–0.9 eV可调. 相比与之前Georgiev等人在ITO/Si(p)上的研究, ITO/Si(n)可能会表现出更好的侧向光伏效应. 另外, ITO薄膜和单晶硅的制备都已经进入产业化阶段, 且硅基产品的加工、集成工艺已趋于完善, 研究ITO/Si(n)结构侧向光伏效应并将该结构用于PSD, 可以降低PSD成本, 推动其产业化生产, 造福社会. 本文采用磁控溅射技术制备ITO/Si(n)异质结构, 通过改变激光功率、波长和薄膜厚度, 深入研究了激光功率和薄膜厚度对ITO/Si(n)异质结构的侧向光伏效应的影响, 旨在通过对其结构的控制得到灵敏度高且线性度好的PSD.

2 实验

以n型单晶Si(100)基片作为衬底, 厚度为500 μm , 电阻率为 $10 \Omega \text{ cm}$. 将基片依次浸入丙酮和乙醇中, 用超声波清洗干净后固定在样品托上, 送入磁控溅射反应室. 当反应室本底真空度达到 $2.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 时, 升温至 150°C , 然后以20 sccm (1 sccm表示标况下1 mL/min)的流量向腔内充入氩气, 并保持0.4 Pa. 设定基片台转速30 r/min, 此时以40 W的功率起辉, 预溅射5 min后开始生长薄膜.

在制备好的ITO薄膜上制作A, B两个铟电极, 两电极间距3 mm. 电极引线连接Keithley表 (2400 Source Meter), 对样品进行 I - V 曲线测试. 侧向光伏效应测试时, 将激光(波长分别为405, 532, 980 nm)聚焦后垂直照射在固定在平移台的样品表面, 光斑直径约100 μm , 控制样品平移台匀速移动, 实现激光在电极A-B之间的匀速扫描, 并同时记录下光斑位置和用Keithley表记录下相应位置的侧向光电压 V_{AB} .

3 结果与讨论

图1(a)为样品表面两电极的 I - V 曲线测试, ITO厚度为15 nm. 结果表明铟电极与ITO薄膜形成良好的欧姆接触. 固定激光功率5 mW, 沿电极A-B连线扫描, 绘制出侧向光电压随激光光点位置的变化曲线, 如图1(b)所示. 从图中可以看出, 当激光光点靠近A电极时光电电压信号最大, 随着光点移动, 信号单调减小; 光点移到两电极中点时, 信号减小到0; 光点移过中心点后, 信号反向并继续单调减小, 在电极B处取得最小值.

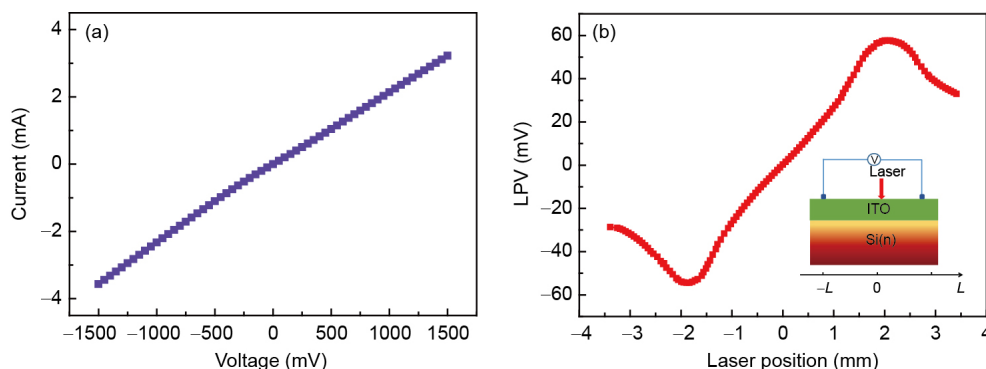


图 1 (网络版彩图) (a) 样品表面两电极之间 I - V 曲线; (b) ITO/Si(n)异质结构的侧向光伏效应, 插图为样品测试示意图
Figure 1 (Color online) (a) I - V curve of the film surface between two contact dots; (b) LPV as a function of the laser position for ITO/Si(n) heterostructure. Insert shows the schematic of measurement system.

这一现象可采用传统侧向光伏效应机制解释^[13]. 由于单晶Si(n)的功函数高于ITO的功函数^[14,15], 如图2(a)所示, 所以当Si(n)与ITO紧密接触形成异质结时, 电子将从Si(n)向ITO流动, 形成从Si(n)指向ITO的内建电场^[16]. ITO作为一种宽禁带半导体材料, 对可见和红外波段的光具有为良好的透过性, 当波长为532 nm的激光照射样品表面时, 激光会透过ITO薄膜激发半导体Si(n)内部产生电子-空穴对, 如图2(b)所示, 在内建电场作用下, 光生空穴会注入ITO层, 光生电子则留在半导体Si(n)内. 由于ITO层光照区域的空穴浓度远远高于非光照区域, 空穴从光照区域向非光照区域扩散, 产生侧向光伏效应.

为了研究侧向光伏效应随激光功率的变化, 我们采用光学衰减片对激光功率进行调节, 实现从0.1 mW到50 mW连续可调. 随着激光功率的增加, 侧向光电压值不断增加, 如图3(a)所示. 图3(b)绘制出灵敏度和非线性度随激光功率的变化. 激光功率为0.1 mW时, 灵敏度只有3.6 mV/mm, 随着激光功率增加, 灵敏度几乎呈线性增长, 3 mW时达到33 mW/mm, 然而当激光功率继续增加时, 灵敏度增长速度开始减慢并逐渐趋于饱和, 50 mW时达到最大值52.6 mV/mm.

通常灵敏度可用以下公式表示^[17]:

$$\kappa = \frac{2KN}{l_0} \exp\left(-\frac{L}{l_0}\right), \quad (1)$$

式中, $N = P/h\nu$ 是单位时间内光生电子空穴对的产生数目, 其中 P 是激光功率, h 是普朗克常量, ν 是激光频率. K 是与载流子碰撞复合几率 r 相关的比例系数, 可以表示为 $K = 1 - r$, l_0 是载流子扩散长度, L 是电极

距离长度的一半. 根据公式(1)可知: 当激光功率较低时(≤ 3 mW), 半导体Si(n)内部的光生电子-空穴对数目较少, 载流子碰撞次数较少, 寿命较长, 复合几率 r 很小, 比例系数 K 可以认为是一个常数, 灵敏度随激光功率线性增长. 当激光功率继续增加时(≥ 3 mW), 光生电子-空穴对数目增加, 更多的空穴在内建电场作用下注入ITO层, 两电极A-B的空穴浓度差异增大, 侧向光电压值不断增大, 与此同时载流子碰撞几率也大大增加, 寿命变短, 复合几率 r 增大, 比例系数 K 下降. 另外, 恒定的内建电场高度使得载流子分离能力有限. 综合上述因素, 灵敏度必然先急剧增长, 然后逐渐变缓.

非线性度是衡量位置灵敏探测器好坏的另一个重要因素, 非线性度又叫位置探测误差, 定义如下^[6]:

$$\delta = \frac{2 \times \text{均方根值}}{\text{测量范围}}. \quad (2)$$

根据公式(2)计算得到不同功率下的非线性度, 如图2(b)所示. 随激光功率增加, 非线性度波动上升最后趋于稳定, 最大值为7.1%, 远远小于合格器件非线性度标准15%的限制.

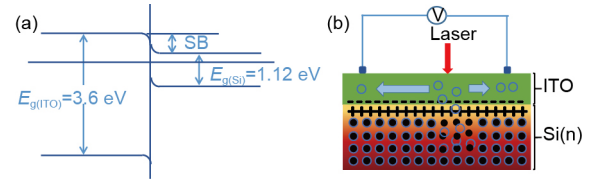


图2 (网络版彩图) (a) ITO/Si异质结构能带结构示意图; (b) 光照下空穴漂移和扩散示意图

Figure 2 (Color online) (a) Diagram of energy-band for ITO/Si structure; (b) schematic of holes transition and diffusion under a spot illumination.

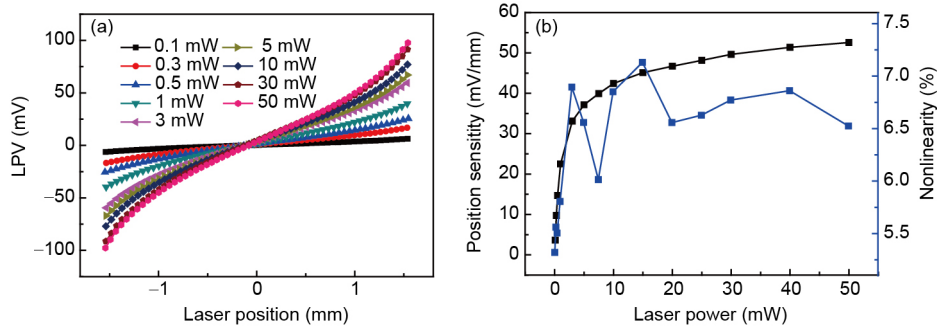


图3 (网络版彩图) (a) 不同功率下侧向光电压随激光光点位置的变化; (b) 位置灵敏度和非线性度随激光功率的变化

Figure 3 (Color online) (a) LPVs as a function of laser position with different laser power; (b) the position sensitivity and nonlinearity as a function of laser power.

通常一个实用的位置灵敏探测器需要有较宽的光谱响应范围,也就是对于不同的波长都可以具有较高的灵敏度和非线性度. 为此,我们选取了3个比较常见的激光波长(405, 532和671 nm),测试了灵敏度和非线性度随激光波长和功率的变化. 图4(a)给出了不同波长激光照射下灵敏度随功率的变化情况,插图对比了功率为5 mW时LPV的变化. 发现不同波长照射下的灵敏度具有相同的变化趋势,先急剧增加然后逐渐趋于饱和;同一功率下,灵敏度随激光波长增加而增大. 图4(b)对比了非线性度的变化情况,3个波长照射下的灵敏度随激光功率变化趋势一致,先波动增加然后趋于稳定.

由波长和频率的关系 $\nu = c/\lambda$,代入公式(1),可得

$$\kappa = \frac{2KP\lambda}{l_0hc} \exp\left(-\frac{L}{l_0}\right), \quad (3)$$

式中, c 是真空中光速, λ 是激光波长. 由公式(3)可知,灵敏度随波长增加而增加,与我们的实验结果一致. 显然,相同功率下,波长越长具有的光子数目越多,激发的电子空穴对也就越多,从而灵敏度也就越高.

不同厚度的薄膜的性能通常会有很大差异,为了研究ITO薄膜厚度对侧向光伏效应的影响,我们通过控制生长时间,制备出不同厚度的ITO薄膜. 固定激光功率为5 mW,对样品逐一进行扫描,绘制出其侧向光电电压随激光光点位置的变化曲线,如图5(a)所示. 从图中可以看出侧向光电电压值与ITO薄膜的厚度紧密相关,随着薄膜厚度增加侧向光电电压减小. 图5(b)绘制出灵敏度和非线性度随ITO薄膜厚度的变化. 随着ITO薄膜厚度的增加,灵敏度呈指数下降. ITO薄膜厚度为7.5 nm时,灵敏度最高,为47.8 mV/mm;薄膜厚度增加到150 nm时,灵敏度下降到6.0 mV/mm. 非线性度随薄

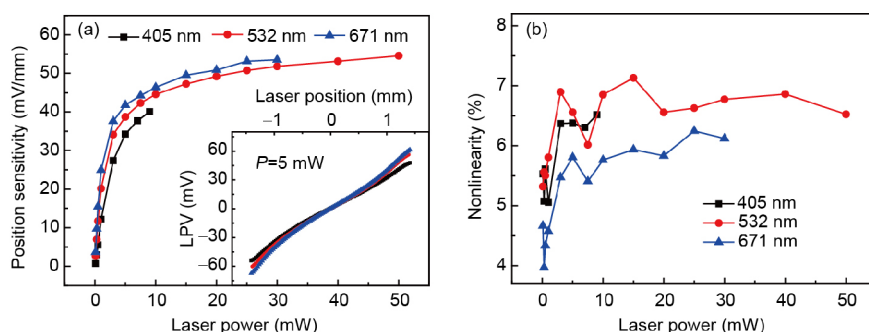


图4 (网络版彩图) (a) 灵敏度随激光功率和波长的变化情况, 插图为功率5 mW时的LPV对比图; (b) 非线性度随激光功率和波长的变化情况

Figure 4 (Color online) (a) Position Sensitivity as a function of laser power as well as wavelength. The LPVs of different wavelengths at a fixed laser power of 5 mW. (b) the nonlinearity as a function of laser power as well as wavelength.

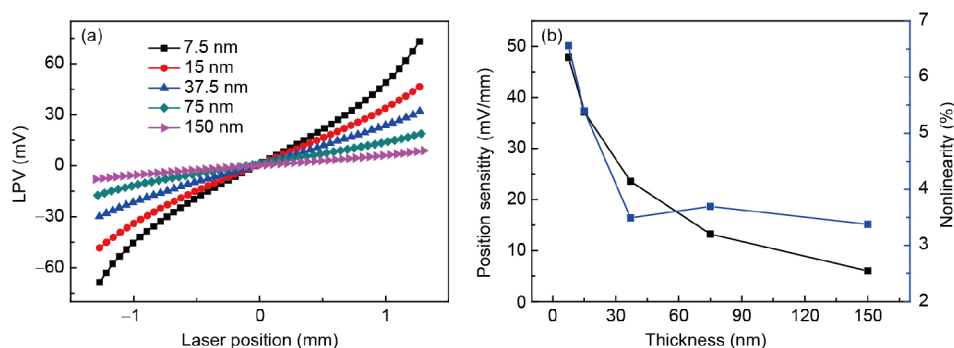


图5 (网络版彩图) (a) 不同厚度ITO薄膜的侧向光电电压随激光光点位置的变化; (b) 位置灵敏度和非线性度随ITO薄膜厚度的变化

Figure 5 (Color online) (a) LPVs as a function of laser position with several different thickness of ITO films; (b) the position sensitivity and nonlinearity as a function of film thickness.

膜厚度增加先迅速下降,而后趋于稳定,最大值出现在薄膜厚度7.5 nm时,为6.6%.灵敏度和非线性度随薄膜厚度的变化趋势基本相同,也就是说灵敏度增加的同时非线性度也在上升.位置灵敏探测器需要在尽可能保证其准确度(低的非线性度)的前提下追求更高的灵敏度,因此,尽管ITO薄膜厚度7 nm的样品具有最高的灵敏度却不是制作位置灵敏探测器的最佳选择.当ITO薄膜厚度为15 nm时,虽然灵敏度为37.1 mV/mm,低于7 nm样品的灵敏度47.8 mV/mm,但非线性度却下降到5.3%.相比之下,ITO薄膜厚度15 nm的样品可能更适合用于位置灵敏探测器.我们尝试了生长更薄的样品,但薄膜表面分布不均匀,无法与电极形成欧姆接触.

由以上测量结果可知,ITO薄膜厚度对ITO/Si(n)异质结构的侧向光伏效应至关重要.我们认为,薄膜厚度的变化会引起透明导电层电阻率的变化,从而导致侧向光伏效应的变化^[18].当ITO薄膜比较厚时,电阻率较低,激光照射产生的非平衡载流子可以很快地从光照区域扩散到非光照区域,使得两电极处的载流子浓度都比较高,产生较小的侧向光电压.随着薄膜厚度降低,电阻率逐渐上升,非平衡载流子从光照区域向非光照区域的扩散速度减慢,两电极处收集到的载流子浓度差值逐渐增加,侧向光电压幅值增大.

为了进一步解释上述实验结果,我们测试了不同厚度薄膜的*I-V*曲线,计算得到的电阻率如表1所示,可以看出随着薄膜厚度的增加,电阻率不断下降,但下降速率有所不同,薄膜厚度从7.5 nm增加到15 nm时,薄膜电阻率下降很快,从 $4.29 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 迅速下降到 $2.60 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$,当薄膜厚度继续增加时,电阻下降变得缓慢,从 $2.51 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 逐渐下降到 $1.61 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$.

根据文献^[13]可知电子扩散长度可以用以下公式表示:

$$l_0 = \sqrt{D\tau}, \quad (4)$$

式中, $D = k_0 T / (n^2 q^2 \rho)$ 是电子的扩散系数, k_0 是玻尔兹曼常数, n 是ITO层的电子浓度, q 是电子电量, T 是温度, ρ 是ITO薄膜的电阻率, τ 是电子寿命.令 C 代替常数项 $k_0 T / (n^2 q^2)$, D 可以简单记作 $D = C / \rho$.

于是,式(4)可以改写为

表1 不同厚度ITO薄膜的电阻率对比

Table 1 The comparison of ITO resistivity under different thicknesses

薄膜厚度 (nm)	电阻率 ($10^{-6} \Omega \text{ cm}$)
7.5	4.29
15	2.60
37.5	2.51
75	1.78
150	1.61

$$l_0 = \sqrt{\frac{C\tau}{\rho}}. \quad (5)$$

将式(5)代入式(1)可得

$$\kappa = 2KN \sqrt{\frac{\rho}{C\tau}} \exp\left(-L \sqrt{\frac{\rho}{C\tau}}\right). \quad (6)$$

从式(6)可以得知,灵敏度随电阻率先增大后减小,与王辉教授小组^[18]的报道相符.然而本实验室中灵敏度随电阻率并没有出现先增大后减小的变化,而是单调减小.这是因为在王辉教授小组^[18]报道的TiO₂/Ti/Si结构中,TiO₂电阻率的变化同时影响载流子纵向的传输和横向的扩散.虽然增加电阻率可以增加载流子横向分布梯度,但是同时也会阻碍载流子的纵向隧穿,因此在这两种作用的竞争下,随TiO₂厚度的增加,该结构存在一个LPV值的最优厚度.而本实验中最薄的ITO薄膜(7.5 nm)也要大于金属Ti薄膜(6.2 nm),且ITO为很好的透明导电材料,电阻率远低于TiO₂材料,因此本实验中随ITO厚度只会影响载流子的横向扩散,而不会影响纵向传输,在该厚度范围内灵敏度随电阻率只能单调减小.

4 结论

本文研究了ITO/Si(n)异质结构的侧向光伏效应.实验发现侧向光伏效应灵敏度与激光功率、波长以及薄膜厚度有着密切联系.当激光功率较小时,灵敏度随激光功率急剧上升,几乎呈线性增长,当激光功率继续增大时,灵敏度随功率增长减缓并接近饱和.灵敏度随波长增加而增加,随薄膜厚增加而降低.非线性度最高为7.1%,远低于合格器件非线性度标准15%的限制.综合灵敏度和非线性度两个因素考虑,15 nm样品最适合用于制作位置灵敏探测器.

参考文献

- 1 Schottky W. Ueber den entstehungsort der photoelektronen in Kupfer-Kupferoxydul-photozellen. *Phys Z Leipzig*, 1930, 31: 913–925
- 2 Wallmark J T. A new semiconductor photocell using lateral photoeffect. *Proc IRE*, 1957, 45: 474–483
- 3 Willens R H. Photoelectronic and electronic properties of Ti/Si amorphous superlattices. *Appl Phys Lett*, 1986, 49: 663–665
- 4 Levine B F, Willens R H, Bethea C G, et al. Lateral photoeffect in thin amorphous superlattice films of Si and Ti grown on a Si substrate. *Appl Phys Lett*, 1986, 49: 1537–1539
- 5 Tabatabaie N, Meynadier M H, Nahory R E, et al. Large lateral photovoltaic effect in modulation-doped AlGaAs/GaAs heterostructures. *Appl Phys Lett*, 1989, 55: 792–794
- 6 Henry J, Livingstone J. Thin-film amorphous silicon position-sensitive detectors. *Adv Mater*, 2001, 13: 1022–1026
- 7 Henry J, Livingstone J. Optimizing the response of Schottky barrier position sensitive detectors. *J Phys D-Appl Phys*, 2004, 37: 3180–3184
- 8 Henry J, Livingstone J. Improved position sensitive detectors using high resistivity substrates. *J Phys D-Appl Phys*, 2008, 41: 165106
- 9 Kabra D, Shriram S, Vidhyadhiraja N S, et al. Charge carrier dynamics in organic semiconductors by position dependent optical probing. *J Appl Phys*, 2007, 101: 064510
- 10 Kabra D, Singh T B, Narayan K S. Semiconducting-polymer-based position-sensitive detectors. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 5073–5075
- 11 Georgiev S S, Sueva D, Nedev N. A position sensitive detector based on an ITO-Si structure. *J Phys-Condens Matter*, 1997, 9: 4995–5001
- 12 de Cesare G, Caputo D, Tucci M. Electrical properties of ITO/crystalline-silicon contact at different deposition temperatures. *IEEE Electron Device Lett*, 2012, 33: 327–329
- 13 Yu C Q, Wang H, Xiao S Q, et al. Direct observation of lateral photovoltaic effect in nano-metal-films. *Opt Express*, 2009, 17: 21712–21722
- 14 Allen F G, Gobeli G W. Work function, photoelectric threshold, and surface states of atomically clean silicon. *Phys Rev*, 1962, 127: 150–158
- 15 Park Y, Choong V, Gao Y, et al. Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 2699–2701
- 16 Liu Y, Liu J, Qiao S, et al. Bias voltage-modulated lateral photovoltaic effect in indium tin oxide (ITO)/Si(n) structure. *Mater Lett*, 2015, 161: 747–750
- 17 Qiao S, Chen J, Liu J, et al. Distance-dependent lateral photovoltaic effect in *a*-Si:H(p)/*a*-Si:H(i)/*c*-Si(n) structure. *Appl Surface Sci*, 2015, 356: 732–736
- 18 Yu C Q, Wang H, Xia Y X. Enhanced lateral photovoltaic effect in an improved oxide-metal-semiconductor structure of TiO₂/Ti/Si. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 263506–263509

The lateral photovoltaic effect in ITO/Si(n) heterojunction

LIU YaNan, WANG LingYun, QIAO Shuang^{*}, WANG ShuFang & FU GuangSheng

*Hebei Key Laboratory of Optoelectronic Information Materials, College of Physical Science and Technology,
Hebei University, Baoding 071002, China*

The ITO/Si heterojunction has been studied as a solar cell longtime ago, but seldom done on the lateral photovoltaic effect (LPE). In this paper, we reported a new finding of lateral photovoltaic effect (LPE) in the ITO/Si(n) heterojunctions. The ITO films were prepared directly on the n-type single crystal Si substrate with different thicknesses by magnetron reactive sputtering technology. When we measured the lateral photovoltages in the ITO/Si structures as a function of laser position under illumination of different laser powers and different laser wavelengths, it was found that the LPE increased with both laser power and laser wavelength, which can be ascribed to the increased number of electron-hole pairs resulting from the increased laser power for a constant laser wavelength or the increased laser wavelength for a constant laser power. Moreover, the position sensitivity decreased dramatically with increasing the thickness of ITO thin films, but the nonlinearity seems to be improved gradually, both of which can be successfully explained by the increased carrier diffusion length induced by the decreased resistivity of ITO layer. The ITO/Si(n) heterojunction possesses good position sensitivity and suitable nonlinearity simultaneously when the thickness of ITO layer is 15 nm. Our results may provide important insight that one can obtain a suitable LPE in the ITO/Si(n) heterojunction with higher position sensitivity and lower nonlinearity by controlling the thickness of the ITO thin films, and also suggest that the ITO/Si(n) heterojunction is a potential candidate for developing novel and multifunctional optical sensors.

ITO/Si(n), lateral photovoltaic effect, position sensitivity, film thickness

PACS: 72.40.+w, 73.40.Lq, 73.40.-c

doi: [10.1360/SSPMA2016-00479](https://doi.org/10.1360/SSPMA2016-00479)