太阳能电池结构材料中侧向光伏效应的研究进展

乔双*, 刘计红, 傅广生, 王淑芳*

河北大学物理科学与技术学院, 河北省光电信息材料重点实验室, 新能源国家地方联合工程实验室, 保定 071002

* 联系人, E-mail: sqiao@hbu.edu.cn; sfwang@hbu.edu.cn

2020-04-14 收稿, 2020-05-14 修回, 2020-05-27 接受, 2020-06-02 网络版发表

国家自然科学基金(11704094, 51972094)、河北省自然科学基金(F2019201047, F2018201198, F2017201141, E2017201227)、河北省青年拔尖人才和河北省燕赵学者资助

摘要 侧向光伏效应自发现以来, 由于其在高精度光位置灵敏探测领域的重要应用引起了极大关注. 本文主要综述近年来在Si、a-Si:H、铜铟镓硒(CIGS)、 Sb_2S_3 、GaAs/AlGaAs等几种常见太阳能电池结构材料中侧向光伏效应的研究进展, 分析了层结构、厚度、掺杂、电极间距、工作温度、外偏压、光照波长和功率等条件对侧向光伏响应的影响及作用机理, 同时对比了侧向光伏效应和光伏效应在工作原理上的区别和联系, 最后总结了太阳能电池结构材料在光位置灵敏探测器方面所取得的研究结果, 并对其未来发展方向和所面临的挑战进行了探讨和展望.

关键词 半导体, 异质结构, 光伏效应, 侧向光伏效应, 光位置灵敏探测器

在均匀光照射下, 半导体p-n结或异质结上下表面会产生电势差, 即光伏效应, 该效应使其在太阳能器件方面具有广泛应用, 从而引起研究者的广泛关注. 然而, 当非均匀光(即点光源)照射在该结构材料表面时, 在同一侧(表面或背面)光照位置两边不同电极间也能测得电势差(称为侧向光电压), 其典型的特征在于: 当点光源照射位置在两电极间不同位置时, 侧向光电压会随之呈线性变化, 该现象被称为侧向光伏效应. 该效应于1930年由Schottky^[1]首次在Cu/Cu₂O中发现, 但由于当时研究者们并没有意识到其潜在的应用价值, 一直未受到足够的关注和研究. 直到1954年, Wallmark^[2]在Ge p-n结中又发现该效应, 考虑到该效应中侧向光电压与点光源位置间特殊的线性依赖关系, 作者成功将其开发为光位置灵敏探测器(position sensitive detector, PSD). 随后1960年, Lucovsky^[3]推导并得到描述侧向光伏效应的Lucovsky方程, 从而奠定了PSD的理论基础. 自此之后, 大量的研究者开始在不同的材料和结构

中研究侧向光伏效应, 并探索它们在光位置灵敏探测方面的潜在应用. 如1986年, 美国贝尔实验室的Willens等人^[4]在Ti/Si非晶超晶格结构中发现了侧向光伏效应, 并实现了1.5 V/mm的超高位置灵敏度, 但由于其较小的响应尺寸(6 μm)直接限制了该结构在PSD上的进一步应用; 1994年, 美国北卡罗来纳大学Boeringer等人^[5]在多孔硅结构中发现了侧向光伏效应, 虽然其位置灵敏度较低, 但是响应尺寸非常之大, 最大响应范围达到80 mm, 作者认为该材料可以用来研究大尺寸PSD. 然而, 这些研究主要是在不同材料或结构中探寻侧向光伏效应, 如何判断其性能优劣以及是否可以真正应用于PSD却在很长时间内没有统一的标准和规定. 20世纪90年代末到21世纪初, Fortunato和Martins等人^[6-8]基于PSD的应用角度进行了系统的归纳和总结, 得出了衡量侧向光伏效应性能的几项关键参数, 主要包括: (1) 位置灵敏度(position sensitivity), 指在点光源照射位置改变单位距离时相应的侧向光电压变化量, 常用的单

引用格式: 乔双, 刘计红, 傅广生, 等. 太阳能电池结构材料中侧向光伏效应的研究进展. 科学通报, 2020, 65: 2483-2498

Qiao S, Liu J H, Fu G S, et al. Research progress on lateral photovoltaic effect in solar cell structural materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2483-2498, doi: 10.1360/TB-2020-0416

位有 $\mu\text{V}/\mu\text{m}$ 和 mV/mm . 通常情况下, 灵敏度越高代表器件测量准确度越高, 性能越好, 因此, 人们往往期望得到较高的位置灵敏度, 并尝试通过不同的结构设计和调控方法来提高该性能. (2) 非线性度 δ (nonlinearity), 主要用于表征实际测量位置(或侧向光电压)偏离线性拟合理想位置(或侧向光电压)的程度, 即信号的失真度. 其大小可以根据数学表达式 $\delta = \frac{2 \times \text{rms deviation}}{\text{full scale}}$ 进

行计算(full scale为两电极之间的距离或侧向光电压幅值, rms deviation指实际测量值与线性拟合结果之间的均方根差). 据文献[7]报道, 对于一个合格器件, 其非线性度应不超过15%, 但其值越小表明信号输出失真度越低. (3) 空间分辨率(spatial resolution), 指点光源照射位置改变过程中能够分辨的最小距离值. 在侧向光伏效应中, 空间分辨率一般通过计算点光源在不同步长照射下的非线性度来获得有效空间分辨率, 在保证信号输出失真度不影响测量结果时, 对应的分辨率为有效分辨率, 该参数最高可以达到纳米量级. (4) 响应时间(response time), 指在周期性光照射下器件的时间响应. 当点光源瞬时地照射在器件表面, 载流子需要一定的产生、分离和扩散时间, 最后被电极收集进入外电路, 其侧向光电压经历从零逐渐增加至最大值的过程, 定义侧向光电压从最大值的10%~90%的这段时间为上升时间(t_r). 当光源切断后, 载流子同样需要一定的复合时间, 从而使侧向光电压经历从最大值逐渐降低至零的过程, 定义侧向光电压从最大值的90%~10%的这段时间为下降时间(t_f). 通常情况下, 响应时间参数会受到材料种类、异质结构、耗尽层宽度、接触电极和负载电阻等条件的影响. (5) 器件尺寸(device size), 指在保证非线性度许可的情况下, 器件正常工作时两电极间的有效距离. 当涉及不同应用时, 对器件的尺寸要求会有不同, 商业上需要的探测器尺寸通常在2.5~30 mm.

侧向光伏效应最重要的应用就是PSD. 目前, 研究者已经对这些参数的认识和理解形成基本共识, 并据此评判不同结构或材料中侧向光伏效应的响应特性和通过相应的调控方法或手段来提高这些性能参数, 从而实现其在PSD方面的潜在应用. 特别是在当前科学技术高速发展的信息时代, 光探测器已经成为我们日常生产和生活中不可或缺的关键元件, 并且越来越发挥重要作用. PSD作为其中一种探测器件, 则具有其自身独特的特点和优势. 首先, 它是一种基于点光源照射下侧向光伏效应的光电器件, 相比于传统光电二极管

阵列、电荷耦合元件和象限探测器, 对入射光位置极其敏感; 其次, 由于其特殊的工作原理, 非均匀光可以在整个光敏面上随意移动, 这使它不但可以克服阵列型器件分辨率受像元尺寸限制的缺点, 还可以避免因缺陷或其他因素造成的工作死区, 即PSD能够作为一种连续型的模拟输出器件. 同时, 与其他光电位置探测器相比, 光位置灵敏探测器具有分辨率高、光谱响应较宽、响应速度快、对光源和光学系统要求比较低、信号处理简单及能够同时检出位置和光强等特点, 因此, 特别适用于位移、位置、距离、角度以及可以通过位置或位移等间接转化为其他物理量(如形貌高度、平行度、形变量、硬度等)的非接触式高精度快速测量. 基于以上优势, PSD已经在军事、工业检测和监控、三维形貌测量、航空对接、自动对焦、高能物理实验、汽车避障、生物医学和机器人传感等诸多领域获得了广泛应用, 并且由于其在位置检测中无与伦比的特色, 使得其在位置相关探测方面具有广阔应用前景.

随着侧向光伏效应工作原理的理论建立和其性能参数的不断完善以及其在市场应用中的不断扩大, 基于该方面的研究已经快速发展起来, 有关侧向光伏效应及其在光位置灵敏探测领域应用的研究报道开始逐渐增加. 至今, 人们已经在很多不同的材料和结构系统中开展了侧向光伏效应的研究并且衡量了它们作为PSD的性能, 包括Ti/Si^[4]、Co/Si^[9]、Cu/Si^[10]、Ni/Si^[11]、ZnO/Si^[12]、ITO/Si^[13]、Cu₂O/Si^[14]、SnSe/Si^[15]、Fe₃O₄/Si^[16]、Co_xMn_yO/Si^[17]、SrTiO₃/Si^[18]、La_{0.7}/Sr_{0.3}MnO₃/Si^[19]、Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}/Si^[20]、MoS₂/Si^[21,22]、Graphene/Si^[23]、AlGaAs/GaAs^[24]、LaCaMnO₃/SrTiO₃^[25]、LaSrMnO₃/SrNbTiO₃^[26]、MAPbI₃/ITO^[27]等. 然而, 从过去的报道来看, 研究者多数选择新材料或结构进行研究, 以阐明它们的侧向光伏响应以及在PSD方面的应用潜力, 但是对其基本原理的分析和解释还有待检验、验证和进一步探讨. 另外, 这些材料往往存在制备工艺相对复杂、制备方法不太成熟、性能不够稳定、器件成本高等特点. 当涉及工业生产和商业应用时, 这些材料和结构将面临非常大的挑战, 特别是电子型器件性能稳定和低成本规模化生产的发展需求, 使其很难在短期内得到广泛应用.

通过对这些材料和结构器件的分析和总结可以发现, 它们的一个基本特征是存在内建电场, 这是产生侧向光伏效应的前提条件. 在众多材料体系中, 有一类材料正好满足该条件, 即太阳能电池结构材料, 其工作原

理和制备工艺非常成熟,而且很多结构太阳能电池已经在工业中大规模生产并应用于日常生活,因此,太阳能电池结构材料非常适合侧向光伏效应的研究和PSD的应用.在工作原理上,太阳能电池基于光伏效应,PSD基于侧向光伏效应,这两种效应在原理上可以相互支撑,而且通过侧向光伏效应的研究还可以推进光伏效应的发展;在应用上,该结构材料不仅可以应用于太阳能电池还有望在PSD上发挥重要作用,其在光位置灵敏探测领域的应用可以认为是太阳能电池方面的一种新的应用转型.

本文将综述近几年太阳能电池结构材料中侧向光伏效应方面的研究工作,其目的在于通过这些工作的总结能够使大家对该方面的研究现状及未来发展方向有相对清晰的了解和认识;同时,希望更多的研究者关注和致力于该方面的研究,通过共同努力促进其不断发展.

1 侧向光伏效应的基本原理

当一束波长合适的激光照射在半导体p-n结表面的任意M点位置时,如图1(a)中所示,该点处会激发产生电子-空穴对.在内建电场作用下,电子将向n型侧移动,空穴向p型侧移动,最终导致在n型侧积累大量电子,p型侧积累大量空穴,形成光伏器件中的纵向光伏效应,产生上下表面电势差.但由于是非均匀光照,在同一侧中,载流子会在光照区域和非光照区域间产生载流子浓度差,使其从光照位置处向四周扩散,该扩散过程可以通过半导体物理中的非平衡载流子扩散方程进行描述,在一维情况下方程如下^[39]:

$$D_0 \frac{d^2 n_{P\lambda}(x)}{dx^2} = \frac{n_{P\lambda}(x)}{\tau_0}, \quad (1)$$

其中, D_0 代表扩散系数, τ_0 代表载流子寿命, $n_{P\lambda}(x)$ 代表距离照射位置 x 处激光功率和波长依赖的载流子数密度.通过解式(1)并引入边界条件,得到载流子的分布函数为 $n_{P\lambda}(x) = n_{P\lambda}(0) \exp\left(-\frac{x}{l_0}\right)$, l_0 代表载流子的扩散长度

($l_0 = \sqrt{D_0 \tau_0}$), $n_{P\lambda}(0)$ 代表激光照射处的载流子数密度.

当激光束处于电极间任意 x 位置处时,左端电极A和右端电极B处的载流子密度分别为: $n_{P\lambda\text{left}}(x) = n_{P\lambda}(0) \exp\left(-\frac{|L+x|}{l_0}\right)$ 和 $n_{P\lambda\text{right}}(x) = n_{P\lambda}(0) \exp\left(-\frac{|L-x|}{l_0}\right)$,由于A和B电极处载流子数量存在差异,在两电极间会产生侧向光电压(LPV(x)),如式(2)所示^[39]:

$$LPV(x) = \kappa n_{P\lambda}(0) \left[\exp\left(-\frac{|L+x|}{l_0}\right) - \exp\left(-\frac{|L-x|}{l_0}\right) \right], \quad (2)$$

其中, κ 为相关比例系数.式(2)的理论侧向光电压曲线如图1(b)所示,曲线中的最高点和最低点分别代表电极A和B所在位置.可以看出,在两电极之间,侧向光电压与激光束位置间呈现极好的线性依赖关系($l_0 \gg L$ 时).为使式(2)的这种线性关系更加直观,在 $[-L, L]$ 区间对其进行泰勒展开,并只保留 x 的一次项后化简得到^[39]

$$LPV(x) = \frac{2\kappa n_{P\lambda}(0)}{l_0} \exp\left(-\frac{L}{l_0}\right) x. \quad (3)$$

可以看出,理论上侧向光电压确实具有随激光束位置呈线性变化关系的特点.其中, $n_{P\lambda}(0)$ 、 l_0 和 L 是决定器件侧向光伏响应性能的3个关键参数,分别与材料的种类、异质结类型、界面势垒、载流子寿命、载流子产生和分离效率等因素密切相关.因此,对于不同太阳能电池结构材料,其侧向光伏效应的响应性能会有

图1 (网络版彩色)p-n结中的侧向光伏效应. (a) p-n结中侧向光伏效应工作原理示意图; (b) 理论上侧向光电压随激光光束位置的变化曲线
Figure 1 (Color online) Lateral photovoltaic effect in p-n junction. (a) Schematic diagram of the lateral photovoltaic effect in the p-n junction; (b) lateral photovoltage curve based on the theoretical function

不同,并且这些差异可以通过相应参数的变化进行分析和解释;另外,为实现对其性能的改善或提高,还可以根据特定的材料或结构进行优化和调控来改变这些参数,从而实现不同性能的PSD应用.

2 Si/a-Si:H p-i-n结中的侧向光伏效应

早在1993年, Fortunato等人^[6]就开始对非晶硅(a-Si:H)p-i-n结构中的侧向光伏效应进行研究. 由于其制备工艺相对简单、生产成本低、光电转换效率较高且很容易制备出表面均匀平整的大面积薄膜和产业化,因此,其被认为是一种非常成熟的太阳能电池器件结构. 作者在该结构中实现了最高80 mm×80 mm的超大响应范围,说明该结构可以用来开发大面积薄膜PSD. 但该结构的侧向光伏响应相对较低,且其侧向光伏响应与测量条件(如激光波长、功率、电极间距等)间的依赖关系还有待进一步探索和研究. 2014年时, Qiao等人^[28]开始对Si/a-Si:H p-i-n结构中的侧向光伏效应进行研究. 通过改变激光照射功率测试发现,随激光功率增加,其侧向光电响应逐渐提升,相应的灵敏度呈逐渐增加至饱和的趋势. 通过改变激光波长发现,其光谱响应范围较宽(至少405~980 nm),而且侧向光伏响应明显依赖于激光波长,特别是在较大光功率照射时,随波长增加表现出逐渐增加的趋势. 另外,虽然其非线性度随光功率增加也稍稍增加,但却几乎不依赖于激光波长,且均远远低于合格器件15%的非线性度要求^[7]. 在不同材料体系中,非线性度随光照功率的增加是一个普遍存在的现象,可能是由大功率下严重的热效应所导致^[20,40~42]. 当对该结构改变电极间距时,研究结果表明

该材料体系具有较大的工作距离,在电极间距为24 mm时仍表现出很好的侧向光伏响应和较低的非线性度;另外,作者还发现在不同光功率照射下,侧向光伏响应与电极间距间表现出不尽相同的依赖关系. 低功率下的侧向光伏响应几乎不依赖于电极间距,但随着光功率增加,侧向光伏响应随电极间距减小开始逐渐升高,导致该现象的可能原因是:小功率下,光激发产生的载流子数量较少,当在表面扩散时隧穿再复合几率较小,扩散长度较长,因此,相对较小的电极间距变化影响几乎可以忽略. 随着光功率不断增加,载流子数量开始增多,在扩散过程中隧穿再复合的几率急速增大,扩散长度开始减小,此时电极间距的影响变得非常重要^[43].

2.1 p型层结构改变对侧向光伏效应的影响

为改善和提高c-Si/a-Si:H p-i-n结构的光电转换效率和节约成本,研究者们一直在尝试不同的调控方法,其中一种就是将p型的a-Si:H层替换为p型氢化的微晶硅氧化硅($\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$)^[29]. $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ 的带隙为2.1 eV,相比于a-Si:H 1.7 eV的带隙更宽,因此,有望构建更高的界面势垒及内建电场,从而实现较高的载流子分离和光电转换效率. 该结构光伏性能的测试表明其光电转换效率反而变差,并且出现异常扭曲的光电压-电流密度曲线,如图2(a)所示. 对于太阳能电池来说,由于其填充因子较低,该器件被认为是不合格的. 然而, Qiao等人^[29]对该样品的侧向光伏响应性能研究时发现,其侧向光伏响应相对于p型a-Si:H层样品却得到极大的提升(图2(b)),并且其侧向光电电压曲线始终保持优异的非线性度和相同的大工作距离. 通过能带和纵向体电阻的

图2 (网络版彩色)不同p-i-n结构中的光伏和侧向光伏效应研究结果. (a) a-Si:H p-i-n结构和 $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ p-i-n结构中的电流密度随电压的变化曲线; (b) $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ p-i-n结构中不同电极间距下位置灵敏度随光照功率的变化曲线^[29]

Figure 2 (Color online) Photovoltaic and lateral photovoltaic effect results in different p-i-n structure. (a) Current density-dependent voltage curves for the a-Si:H and $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ p-i-n structure; (b) the position sensitivity-dependent laser power curves under different contact distances in the $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ p-i-n structure^[29]

分析, 作者认为势垒高度的增加和纵向体电阻的减小是造成其侧向光伏响应迅速提升的主要原因. 对于光伏效应来说, 纵向电阻较小时其漏电流比较严重, 不利于载流子在纵向上的收集. 然而, 对于侧向光伏效应, 电阻小时易于载流子纵向的传输, 并且在势垒高度提升后, 分离后的载流子在横向扩散时又不易跃迁回去进行复合^[32,44], 因此具有较好的侧向光伏响应. 考虑到光伏效应与侧向光伏效应两者工作原理间的区别和联系, 该研究表明效率较低的太阳能电池废片可能会变废为宝, 在PSD方面发挥巨大的潜在应用.

2.2 测量温度对侧向光伏效应的影响

半导体的带隙和导电性强烈地依赖于测量温度, 因此, 由半导体材料组成的异质结在不同温度下工作时, 其势垒高度和电输运性能也必将发生改变, 这无疑对异质结器件的光电性能及其在不同环境下的测量稳定性和准确性产生重要影响. 虽然希腊的Skoplaki等人^[45]及新加坡的Dubey等人^[46]对太阳能电池器件中光伏效应随温度的变化关系进行了报道, 但是对于其侧向光伏效应与温度间的依赖关系并不太清楚. Liu等人^[30]通过液氮杜瓦获得了80~295 K间变化的温度范围, 对a-Si:H p-i-n结构在不同温度下的侧向光伏效应进行了详细研究, 结果发现随温度降低, 侧向光伏响应迅速降低, 如图S1(a)所示. 纵向电流-电压曲线(I - V)测试表明器件表现出明显的整流效应, 且整流特性强烈依赖于测量温度, 如图S1(b)所示. 当温度从295 K下降至80 K时, 整流比明显下降, 对应的开启电压也在减小(即内建电场强度不断降低), 因此, 使其对光生载流子的分离效率及侧向光伏响应迅速降低. 另外, 为阐明材料电输运性能随温度变化对表面扩散运动的影响, 又进行了表面横向 I - V 曲线测试, 结果发现ITO层表现出金属特性, 电阻(/电阻率)随温度降低逐渐减小, 如图S1(c)所示. 根据扩散长度与电阻率间 $l_0 = \frac{C}{\sqrt{\rho}}$ 的关系(C 为比例常数, ρ 为电阻率)^[47], 可以得到电阻率依赖的侧向光电压表达式:

$$LPV(x) = \frac{2\kappa\sqrt{\rho}n_{p\lambda}(0)}{C} \exp\left(-\frac{L\sqrt{\rho}}{C}\right)x \quad (-L \leq x \leq L). \quad (4)$$

从式(4)可以看出, 在一定程度上, 电阻率降低也可能是导致侧向光伏响应减弱的另一个原因.

为此, 作者又通过对Si/ITO样品进行变温测量来进一步阐明其作用机理^[31]. 与Si/a-Si:H p-i-n结明显不

同, Si/ITO中的侧向光伏响应随温度降低反而逐渐增加, 如图S1(d)所示. 纵向 I - V 曲线测量结果表明, 随温度降低, 其内建电场高度逐渐升高, 加快了载流子的分离; 而横向 I - V 曲线测量结果表明, 其ITO层的电阻率与Si/a-Si:H p-i-n结具有相同的温度依赖关系, 因此, 确定了内建电场高度是决定其侧向光伏响应的主要原因. 然而, 对其进行非线性度分析时发现, 两个样品却表现出相同的变化趋势(图S1(a)插图和S1(d)). 根据文献^[48]报道, 非线性度与扩散长度之间的关系为 $\delta \propto 1/l_0^2$, 通过将扩散长度与电阻率间的关系代入后得到 $\delta \propto \rho$, 因此, 虽然电阻率随温度降低并不是引起侧向光伏响应变化的主要原因, 但却是导致其非线性度减小的根本原因.

2.3 外偏压调控对侧向光伏效应的影响

通常外加偏压被认为是光电器件性能调控的一种简单而有效方法, 无论是异质结光电探测器还是场效应晶体管器件, 研究者均通过外加偏压实现了其性能的极大提升^[49,50]. 对于侧向光伏效应, 赵昆研究组^[51]和王辉研究组^[44]曾分别利用外加偏压实现了器件性能的改善. 为研究外加偏压对Si/a-Si:H p-i-n结中侧向光伏效应的调控作用, Qiao等人^[32]首先按照如图S2(a)所示的连接方式(称为方法1)进行研究. 结果表明, 其侧向光伏响应随外加偏压增加而急剧提升(图S2(a)), 与王辉研究组^[44]报道的结果非常相似. 但是, 相对于无外加偏压时, 侧向光电电压曲线却出现两个明显的异常现象: (1) 侧向光电电压曲线呈现非对称性; (2) 当外加偏压较小时, 侧向光电电压曲线出现明显的非线性特性, 但随外加偏压增加又逐渐趋于线性. 通过对该偏压连接方式的分析发现, 这主要是由于将左端电极直接作为外加偏压负极所引起, 该连接方式相当于在左端电极处引入了电势为零的附加边界条件. 将该边界条件代入式(3)后侧向光电压方程变化为

$$LPV(x) = \frac{\kappa n_{p\lambda}(0)}{l_0} \exp\left(-\frac{2L}{l_0}\right) + \frac{\kappa n_{p\lambda}(0)}{l_0} \exp\left(-\frac{L-x}{l_0}\right) \quad (-L \leq x \leq L). \quad (5)$$

从式(5)可以看出, 侧向光电电压与激光位置 x 间应该呈现e指数的依赖关系. 随外加偏压的增加, 载流子纵向分离速度和效率均不断提高, 而且在扩散过程中隧穿再复合几率也在减小, 因而具有更长的载流子扩散

长度, 此时, $\frac{L-x}{l_0}$ 可以被看作一个微小变化量. 对式(5)中的e指数项进行泰勒展开, 并约去高次项, 可以得到:

$$LPV(x) \approx \frac{\kappa n_{P\lambda}(0)}{l_0} \exp\left(-\frac{2L}{l_0}\right) + \frac{\kappa n_{P\lambda}(0)}{l_0} \left(1 - \frac{L-x}{l_0}\right) (-L \leq x \leq L). \quad (6)$$

很明显, 式(6)中侧向光电压与激光位置间又变成线性关系. 另外, 考虑到以方法1的异常现象是由单电极处电势为零所引起, Liu等人^[33]又采用了第二种连接方式(称为方法2)进行研究, 如图S2(b)插图所示. 当在电极A和B两侧E和F间对称地构筑双电极后, 侧向光电压曲线又变成从负最大值到正最大值的线性对称变化曲线, 而且随外加偏压增加, 侧向光电响应仍逐渐增强. 由于在方法2中电极两侧引入对称双偏压负极, 此电势为零的边界条件将不会对电极AB间的侧向光电压表达式产生影响, 而且与方法1相同, 外加偏压可以加快载流子纵向分离速度和效率, 从而使侧向光电响应逐渐提升. 然而, 相对于方法1, 方法2中横向扩散过程中会有更多载流子进入电源负极而损失, 从而使AB间收集到的载流子数量整体减小, 电势差降低, 因此, 虽然与无外加偏压时相比, 方法2中的位置灵敏度会有很大程度的提高, 最高达到238.1 mV/mm(提升了12.87倍), 但却低于方法1中的最高灵敏度643.2 mV/mm, 如图S2(c)所示. 但是, 方法2中的非线性度在整个偏压范围内均比较低, 而方法1中的非线性度则强烈依赖于外加偏压大小, 且只有在外加偏压较大时, 非线性度才低于理想器件15%的限制要求^[7], 如图S2(d)所示.

3 单晶Si p-n结中的双极性侧向光伏效应

对于半导体p-n结样品, p型层和n型层的多数载流子分别为空穴和电子, 当激光照射p-n结产生的电子-空穴对被内建电场分离时, 在p型层光照位置处将积累大量空穴, 而在n型层光照位置处积累大量电子, 因此, 根据侧向光伏效应的工作原理, 在p型侧和n型侧产生的侧向光电压应该出现极性相反的信号. 然而, 从之前的报道来看, 研究者往往只研究其中一侧的侧向光电压信号, 且很少关注载流子类型与侧向光电压极性之间的关系, 对p-n结两侧侧向光电压极性和大小的关系并不清楚. 为此, Qiao等人^[34]选择传统的单晶Si p-n结为研究对象, 详细研究了该结构两侧的侧向光伏效应, 如

图3(a)所示. 当激光束从ITO侧照射时, 分别对上表面AB间和下表面CD间的侧向光电压进行了测量, 确实得到了极性相反的侧向光电压, 如图3(b)所示. 另外, 他们还发现当激光从p型侧表面照射时, p侧的位置灵敏度要高于n侧的位置灵敏度, 且两侧的位置灵敏度分别高于从n型侧表面照射时的位置灵敏度, 如图3(c), (d)所示. 对于p侧照射时侧向光电压响应高于n侧照射时的侧向光电压响应, 这主要是因为p型层为扩散掺杂层, 厚度相对较薄(<1 μm), 因此, 光生载流子可以很快地扩散进入p-n结内建电场而被分离, 其复合几率相对较小. 而对于p型侧的侧向光电压响应低于n型侧则可能是由于电子迁移率高于空穴迁移率, 当载流子被内建电场分离后, 电子可以很快地到达样品背面进行横向扩散, 而空穴则相对较慢地达到样品表面进行再扩散, 这也可能是硅p-n结太阳能电池通常选择n型侧为光照面的原因.

然而, 除上述极性相反的情况外, p-n结两侧的侧向光电压也存在极性相同的情况. 如2007年, 中国科学院物理研究所金奎娟研究组^[25]分别对激光照射下La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃/SrNb_{0.01}Ti_{0.99}O₃ p-n结和La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/Si p-n结两侧的侧向光伏效应进行了详细研究, 结果发现两侧的光电压出现了相同的极性. 他们认为这主要归因于光生非平衡载流子中的电子迁移率大于空穴迁移率, 使光生载流子在扩散速度上存在差异, 从而导致光照位置两侧产生横向电场, 称为Dember效应. 此外, 2011年, 上海交通大学王辉研究组^[14]在Cu₂O/Si p-n结两侧同样发现了极性相同的光电压. 他们则解释为光诱导产生的电子数量小于Si中的本征载流子数量, 而光诱导产生的空穴数量则远大于Cu₂O中的本征载流子数量. 当激光束照射在样品表面时, 在Cu₂O层中, 载流子会正常侧向扩散; 而对于硅中, 由于电子迁移率远大于空穴迁移率, 载流子会首先进行重新分布达到新的平衡态. 由于Cu₂O层中光照位置处具有较多的空穴载流子, 空穴与Si中电子再复合率较高, 使光照位置处电子浓度降低, 出现与p层中方向相同的电场分布, 从而产生极性相同的侧向光电压. 无论如何, 这两种结果均对传统半导体p-n结中的光电理论提出了巨大挑战和新的发展机遇, p-n结两侧出现极性相同光电压信号的物理机理仍亟须进一步分析和解释, 特别是p-n结在具有极性相同或相反的光电压信号时需满足的条件, 以及两侧不同侧向光电压大小与光伏效应中光电转换效率间的对应关系和影响作用.

图3 (网络版彩色)硅p-n结中的侧向光伏效应研究结果. (a) 硅p-n结中的侧向光伏效应测量示意图; (b) p-n结上下表面典型的侧向光电电压随激光位置的变化曲线; 激光从p型面(c)和n型面(d)照射时上下表面侧向光电电压随激光位置的变化曲线^[34]

Figure 3 (Color online) Lateral photovoltaic effect results in the Si p-n junction. (a) The measurement diagram of lateral photovoltaic effect in Si p-n junction; (b) the typical laser position-dependent lateral photovoltage curves in the up and down surface of the p-n junction; laser position-dependent lateral photovoltage curves in the up and down surface when illuminating from p-type layer (c) and n-type layer (d)^[34]

4 Cu(In,Ga)Se₂异质结中的侧向光伏效应及调控

Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)是以CuInSe₂黄铜矿结构为基体的复式晶格结构,属于直接带隙半导体,其光吸收系数高达 10^5 cm^{-1} ^[52],并且通过掺入适量Ga替代In的位置,能够改变晶体的晶格常数及原子之间的作用力,从而实现带隙在1.04~1.67 eV的调控^[53~55].由于其具有带隙合适、光吸收系数大、抗辐射能力强、生产成本低和光电转换效率高等优点^[56~58],被广泛应用于薄膜太阳能电池领域.美国能源部公布的2019年度太阳能电池数据显示,CIGS薄膜太阳能电池最高效率已经达到23.4%,然而,对于该材料的研究仍主要集中于光伏效应.

4.1 CIGS结构的稳态和瞬态侧向光伏响应

Qiao等人^[35]以玻璃衬底上制备的CIGS异质结为研究对象,其结构和各层厚度如图4(a)所示.首先对电极间距为1.8 mm的样品进行了研究,532 nm激光在不同

功率照射下的测试结果表明,该结构表现出很好的侧向光伏响应,灵敏度高达200.9 mV/mm,非线性度低于1%,如图4(b)所示.不同波长激光在恒定功率照射下的测试结果表明,该结构具有从紫外到近红外的宽波段侧向光伏响应,且响应大小明显依赖于激光波长,如图4(c)所示.当激光波长从405增加到808 nm时,侧向光伏响应不断提高并达到极值,之后随波长再增加至980 nm时,侧向光伏响应开始逐渐降低.不同波长激光下改变照射功率的研究结果表明,其侧向光伏响应表现出相同的波长依赖关系,肯定了该结构波长依赖的本征属性.随后,通过改变不同电极间距,得到该结构具有较大的工作距离,在最大电极间距为28 mm时其侧向光电电压曲线仍低于15%的非线性度要求^[7],并且其侧向光伏响应随电极间距减小呈指数关系迅速提升,在电极间距为0.4 mm时,最高位置灵敏度达到431.6 mV/mm,如图4(d)所示.

通过与上述硅基太阳能电池结构材料研究结果的对比发现,由于光伏效率较高,两者均表现出较好的侧

图4 (网络版彩色)CIGS异质结中的侧向光伏效应研究结果. (a) CIGS异质结的结构和侧向光伏效应测量示意图; (b) 不同功率下侧向光电压随激光位置的变化曲线; (c) 不同波长下侧向光电压随激光位置的变化曲线; (d) 不同波长下最大位置灵敏度随电极间距的变化曲线^[35]
Figure 4 (Color online) Lateral photovoltaic effect results in the CIGS heterojunction. (a) The schematic structure of CIGS heterojunction and the measurement diagram of lateral photovoltaic effect in it; (b) laser position-dependent lateral photovoltage curves under illumination of different powers; (c) laser position-dependent lateral photovoltage curves under illumination of different lasers; (d) the distance-dependent position sensitivity curves for different lasers^[35]

向光伏效应. 然而, 相对于硅太阳能电池结构, CIGS太阳能电池结构的侧向光伏响应相对更高. 这主要是因为两个结构中, 表层均为ITO传导层, 但是CIGS结构具有阶梯状的复杂能带结构、且势垒高度相对较大, 光生载流子在纵向分离和传输上较快, 且在横向扩散过程中不易隧穿回去再复合, 从而导致其有效扩散载流子数量相对较多.

4.2 ITO层厚度对CIGS结构中侧向光伏效应的调控

在侧向光伏效应中, 光生载流子既需要纵向传输, 又需要横向扩散, 而且其传输和扩散过程通常与异质结中层的厚度密切相关, 因此, 改变层厚被认为是侧向光伏性能调控的一种简便易行方法. 然而, 对于传统的异质结材料, 其结构往往由两层组成^[9,15,20,27,59-63], 其一层既充当与另一层形成内建电场的功能层, 又作为光生载流子的传输和扩散层, 当改变层厚时, 其纵向传输和横向扩散均会受到影响, 因此, 很难将两者的功能区分开来. 与传统异质结材料不同, CIGS异质结属于多层

结构, 其光生载流子的分离和传输主要发生在CIGS和CdS层界面, 而上表面的ITO层则只作为载流子的收集和扩散层, 几乎不影响载流子的纵向传输性能, 因此, 理论上改变ITO层厚度能够实现对其横向扩散过程的单独调控, 从而衡量扩散过程对异质结侧向光伏性能的影响作用. 另外, 对于CIGS异质结太阳能电池来说, 研究者往往希望ITO层或Al-ZnO层越厚越好^[64,65], 其目的是保证任意两条栅线间具有相同的电势, 提高其光电转换效率. 与此完全不同, 侧向光伏效应恰恰是希望两电极间存在电势差, 且电势差越大越好, 因此, 减小ITO层厚度不但可以节约宝贵的材料资源, 而且更重要的是可以提高其侧向光伏响应.

Zhang等人^[36]在150~10 nm间改变ITO层厚度, I - V 曲线测试表明, 随厚度减小, ITO层电阻明显迅速提升, 但是电极始终保持良好的欧姆接触(图S3(a)). 通过对不同ITO层厚度样品的侧向光伏效应研究发现, 其侧向光伏响应随厚度减小快速升高(图S3(b)). 根据之前的研究结果, 侧向光电压比例系数和扩散长度是影响侧向光伏响应的两个关键因素, 分别与层电阻和电阻率直

接相关^[24,47],然而,经计算发现,虽然ITO层电阻随厚度减小迅速升高,但是其电阻率却几乎保持不变,因此,作者认为该侧向光伏响应的升高并不是因为电阻率依赖的扩散长度改变,而是由电阻相关的 K 比例系数引起($K=CR$)^[24].另外,作者还对其侧向光伏效应的响应速度进行了研究,结果发现其响应时间几乎不依赖于ITO层厚度,这归因于其纵向传输上具有相同的速度,而在横向扩散时ITO层电阻率相同,仍保持优异的传导特性((图S3(d)).该结果表明在CIGS异质结中改变ITO层厚度能够实现其侧向光伏响应的大幅度提升,同时又不降低其响应速度,因此,在多层异质结中扩散层厚度改变是调控侧向光伏性能的一种非常简单有效的方法.

4.3 CIGS异质结中的侧向光电阻效应

对于PSD,其灵敏度越高则测量的准确性和稳定性相对越好,因此,研究者一直在探索不同的调控方法和结构优化来改善其位置灵敏度性能^[10,20,22,30,32,37,38,44,47].然而,Qiao等人^[41,66]通过对其工作原理分析发现,限制测量准确性的根本原因在于传统PSD基于光电压或光电流为基础的工作方式,其信号容易受到工作环境、电磁信号等干扰,出现较大的背景噪音,从而导致测量出现误差.如果能够开发出基于材料本征特性——即电阻为基础的工作方式,则将大大提高其测量准确性,并且可能不再受到大位置灵敏度参数要求的限制.当在两电极间加上外电压时,材料中的本征载流子将产生漂移运动,而考虑到侧向光伏效应中光生载流子会在表面导电层中产生定向的扩散运动及扩散流,因此,该漂移运动必然会受到光生载流子扩散运动的散射影响,从而有望实现对层电阻的有效调控,其工作原理示意图如图S4(a)所示. ITO层为金属型导电的半导体,多数载流子为电子,当在A端加电源正极, B端加电源负极时,电子将在外加电场的作用下从B端向A端做漂移运动,此时,在两电极间加上一束激光照射样品,在光激发产生的电子-空穴对中,电子将会被分离至ITO层中作侧向扩散运动,并且在激光束左侧扩散电子与漂移电子具有相同的运动方向,使左侧电导率增加,而在激光束右侧扩散电子与漂移电子的运动方向相反,导致该侧电导率减小.当激光束在两电极间不同位置时,其电导率增加和减小的区域长度会相应改变,因此,测量得到的AB段电阻也强烈依赖于激光束位置,特别是在电压和激光功率大小合适时,电阻会表现出与激光束位置的线性依赖关系,而且当外加电源反向接通时

(即B端为正极, A端为负极),测量得到的电阻正好表现出与正向接通时相反的激光束位置依赖关系(称为双极性侧向光电阻效应)^[66,67],如图S4(b)所示.另外,研究还发现,无论电源正向接通还是反向接通,在合适的电压和激光功率范围内,电阻均会随激光束位置改变而线性变化,且其侧向光电阻响应会随激光束功率增加或外电源电压减小逐渐升高,但当激光功率过高或外电源电压过小时,其扩散电子数量可能超过漂移电子数量,从而使运动方向相反的一侧电导率急剧增加,侧向光电阻曲线开始由线性关系变为非线性关系,在非线性质度小于5%的情况下,其电阻位置灵敏度最高为 $63.07\ \Omega/\text{mm}$,如图S4(c)所示,并且保持极好的稳定性.

考虑到激光照射不同位置时电阻的不同,以及电阻大小明显依赖于外加电压的极性,该效应可能还可以用来研发基于光照辅助的电压调控电阻存储器件^[68].当激光以一恒定功率照射在样品表面时,通过周期性的改变外电压的极性,可以得到电阻随时间周期性变化的曲线,如图S4(d)所示.当改变不同光照波长、功率以及外加电压大小时,同样可以得到周期性的电阻变化曲线,但其电阻响应幅值会相应发生改变,因此,还可以通过调控激光波长、功率及外电压大小来实现不同功能的电阻存储器件.另外,对于存储器,存储密度是一个非常重要的关键参数^[69],由于光照不同位置时其电极两端电阻会有不同,为了判断该效应中的存储密度,作者在机械位移台最小 $1\ \mu\text{m}$ 步长下对光照射两相邻位置时的电阻进行测量,如图S4(e)所示,得到明显分辨的不同电阻.

5 Sb_2S_3 异质结中的侧向光伏效应

硫化锑(Sb_2S_3)是V-VI族化合物半导体材料,带隙为 $1.5\sim 1.7\ \text{eV}$ ^[70],在紫外和可见光波段光吸收系数均大于 $10^4\ \text{cm}^{-1}$ ^[71],具有环境友好和结构稳定的特点,并且理论上预言其太阳能电池的光电转换效率可以高达32%^[72],因此,被认为是一种较为理想的薄膜太阳能电池材料,从而引起研究者的广泛关注.然而,目前该方面的研究正处于起步阶段,并且实验室中已经实现的光电转换效率仍相对较低,低于10%^[73~75],这与较为成熟的CIGS和CdTe结构太阳能电池还有很大差距,因此,研究者正在对该材料太阳能电池的性能进行探索和调控.考虑到侧向光伏效应与光伏效应之间的区别与联系,该结构材料可能具有很好的侧向光伏响应性能,从而在PSD方面实现重要应用.另外,通过侧向光伏效应

的研究还有望对其光伏效应中光电转换效率的提升提供相应的借鉴和支撑。

Qiao等人^[37]以典型的glass/FTO/CdS/Sb₂S₃/Au太阳能电池结构为研究对象,研究了Sb₂S₃薄膜厚度对其侧向光伏响应的影响,厚度变化为350~1100 nm。通过质构系数计算得到,随厚度增加样品逐渐开始呈 c 轴择优取向。由于其特殊的结构特征,当薄膜表现为 c 轴取向时,其纵向(链内)载流子传输性能较好,但横向(链间)载流子传输性能降低,即载流子扩散长度较小,因此,当两电极间距超过其扩散长度时,侧向光电电压曲线出现明显的非线性特征^[48],但随电极间距减小,侧向光电电压与激光位置间又变为线性依赖关系,如图5(a)所示。特别是对不同厚度的样品,由于 c 轴取向程度的不同,其保持线性关系的最大电极间距也存在差异,如图5(b)所示。随着厚度的增加, Sb₂S₃薄膜将吸收更多的光能量和产生更多的光生电子-空穴对,但这些载流子需要扩散到界面内建电场区域才能够被分离。作者通过对不同厚度Sb₂S₃样品进行改变激光功率的详细测试发现, Sb₂S₃层厚度

为800 nm时的样品具有最好的侧向光伏响应,在0.6 mm的电极间距下其最高位置灵敏度达到空前的2230.4 mV/mm,如图5(c)所示。然而,该结构太阳能电池器件的光电转换效率仅为2.86%,远远低于其他相似结构器件中的光电转换效率(如CIGS、CdTe),但该结构PSD的位置灵敏度却远远高于目前报道的其他任何太阳能电池结构和异质结器件^[5~12,14~25,28~31,38,39,41~43,47,48,60~62],这主要是由于光伏效应与侧向光伏效应工作原理的不同。侧向光伏效应既需要纵向分离和传输又需要横向扩散,而Sb₂S₃的一维链状结构能够促进光生载流子在纵向上的分离和传输,但是较差的链间传输性能又使其横向扩散距离较短,这两个特性均是大侧向光伏响应亟需的。另外,该研究也表明由于该材料横向扩散距离较短,其太阳能电池背面电极间不易形成等势,因此,可以考虑做成背面电极间距较小的条状电极。最后,其时间响应特性的研究表明,800 nm厚度的Sb₂S₃薄膜具有相对较好的 c 轴取向,且纵向分离和传输距离又适中,该样品具有最快的响应速度,其上升时间为1.12 ms,下降时

图5 (网络版彩色)Glass/FTO/CdS/Sb₂S₃/Au结构中的侧向光伏效应研究结果。(a)不同电极间距下的侧向光电电压曲线;(b)不同Sb₂S₃薄膜厚度样品的侧向光电电压曲线;(c)不同Sb₂S₃薄膜厚度样品的位置灵敏度随激光功率的变化曲线;(d)800 nm厚度Sb₂S₃样品的瞬态侧向光电电压曲线^[37]

Figure 5 (Color online) Lateral photovoltaic effect results in the glass/FTO/CdS/Sb₂S₃/Au. (a) Laser position-dependent lateral photovoltage curves under different contact distances; (b) laser position-dependent lateral photovoltage curves for Sb₂S₃ devices with different thicknesses; (c) laser power-dependent position sensitivity curves for Sb₂S₃ devices with different thicknesses; (d) the transient lateral photovoltage curve for 800 nm-thick Sb₂S₃ device^[37]

间为2.11 ms, 如图5(d)所示。

6 GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As异质结中的侧向光伏效应

对于光伏效应和侧向光伏效应, 载流子寿命和内建电场高度是决定其性能的两个重要关键参数, 因此, 研究者一直希望通过不同的调控方法或掺杂技术来提高内建电场高度和改善载流子寿命^[76,77]。然而, 这两者的提升往往却不能同时发生。与此不同, 对于III-V族化合物半导体来说(如GaAs), 由于存在Schockley-Read-Hall效应^[78], 随着掺杂浓度增加, 载流子寿命会先缓慢增加, 当载流子浓度接近 10^{18} cm^{-3} 时, 寿命达到极值, 之后随载流子浓度增加, 寿命开始逐渐减小, 然而在该掺杂过程中异质结界面势垒高度则始终保持增强, 因此, 通过该系列材料异质结样品的研究可以阐明势垒高度和载流子寿命各自对器件性能的影响和作用。Liu等人^[38]以GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As为研究对象, 其结构示意图如图6(a)

所示, n型Al_{0.3}Ga_{0.7}As层中载流子浓度分别为 0.6×10^{18} , 1.2×10^{18} 和 $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 通过计算得到其势垒高度随掺杂浓度增加而升高。通过对该系列样品进行不同波长下的侧向光伏效应研究发现, 当光子能量能够被Al_{0.3}Ga_{0.7}As或GaAs吸收时, 其侧向光伏响应较强, 并且随波长增加, 其光位置灵敏度逐渐升高。但当研究激光功率变化时, 其光位置灵敏度在不同功率下表现出不同的掺杂浓度依赖关系。对于载流子浓度为 0.6×10^{18} 和 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的两个样品来说, 在整个功率测量范围内, 载流子浓度较高样品的光位置灵敏度始终高于载流子浓度较低样品的光位置灵敏度。而对于 1.2×10^{18} 和 $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的两个样品来说, 在小功率下, 载流子浓度较高样品的光位置灵敏度稍高于载流子浓度较低的样品, 但随激光功率增加, 两者之间的差距逐渐减小, 甚至后者有反超的趋势, 如图6(b)所示。为对此现象进行解释, 又对不同泵浦功率下各样品中载流子的寿命进行了研究, 结果发现, 随泵浦功率增加, 载流子寿命均快速

图6 (网络版彩色)GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As结构中的侧向光伏效应研究结果。(a) GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As二维电子气的结构和侧向光伏效应测量示意图;(b)不同样品中位置灵敏度随激光功率的变化曲线;(c)不同泵浦功率下载流子寿命随掺杂浓度的变化曲线;(d)样品3和2间势垒高度、载流子寿命和位置灵敏度的相对变化随激光功率的变化曲线^[38]

Figure 6 (Color online) Lateral photovoltaic effect results in the GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As. (a) Structure sketch of GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As and the measurement diagram of the lateral photovoltaic effect in it; (b) laser power-dependent position sensitivity curves for #1, #2 and #3 samples; (c) carrier density-dependent carrier lifetime curves under different pump powers; (d) the laser power-dependent relative changing of barrier height, carrier lifetime and position sensitivity curves between sample #2 and sample #3^[38]

减小,但始终保持随掺杂浓度增加先升高后降低的变化关系,如图6(c)所示.因此,对于载流子浓度较低的两个样品来说,由于其势垒高度和载流子寿命均随载流子浓度增加而提高,其侧向光伏响应的增加显而易见.当载流子浓度再增加时,其势垒高度仍提升,但载流子寿命却开始下降,导致侧向光伏响应随激光功率增加出现不同的载流子浓度依赖关系.为更加直观地得到载流子浓度和势垒高度的贡献大小,对后两个载流子浓度样品间的相对势垒高度、载流子寿命和光位置灵敏度变化进行了计算和总结,如图6(d)所示.忽略光生载流子对样品中载流子浓度的影响作用,势垒高度差始终保持不变,但随激光功率增加,载流子寿命相对变化一直在增加,而光位置灵敏度相对变化一直在减小,这说明在激光功率较小时,光激发的载流子数量相对较少,寿命较长的载流子能够被分离的概率较大,即载流子寿命发挥着关键作用;随激光功率增加,越来越多的载流子被激发产生,导致扩散到界面处的载流子数量也急剧增加,但由于有限的内建电场高度,不能将这些载流子全部有效分离,即内建电场开始呈现主导作用.

7 总结与展望

侧向光伏效应是一种新型的光电效应,由于光照位置与所测电压间线性关系的特点,在高精度PSD上具有重要应用,并且它具有分辨率高、响应速度快、对光源和光学系统要求低等优势,因此,近年来受到科研界和产业界的广泛关注.本文着重介绍了侧向光伏效应在Si、a-Si:H、CIGS、 Sb_2S_3 、GaAs/AlGaAs等几种无机太阳能电池结构材料中的最新研究进展,包括侧向光伏效应的工作原理、影响因素、调控机理和其作为PSD的性能参数等.与光伏效应相同,侧向光伏效应的响应性能强烈依赖于太阳能电池材料的种类、异质结类型、界面势垒、载流子寿命、载流子产生和分离效率等因素.通常情况下,在较强的界面势场、较大的载流子寿命和迁移率以及较高的光吸收系数下,其太阳能电池的光电转换效率较高,这对侧向光伏效应的产生是极其有益的.然而,不仅如此,侧向光伏效应不仅需要界面光生载流子的产生、分离和传输还需要表面横向扩散,当太阳能电池结构材料的横向传输特性优异时,其扩散长度较长和表面电阻较小,虽然有利于大尺寸PSD的开发,但是会降低其侧向光伏响应;而当横向传输特性较差时,其扩散长度较短且表面电阻

较大,虽然能够实现较大的侧向光伏响应,但是其PSD的工作尺寸却非常有限,因此,为获得合适的PSD,需要综合考虑其表界面传输特性.研究表明侧向光伏效应和光伏效应在工作原理上既有区别又有联系,而且通过侧向光伏效应的研究已经初步验证了太阳能电池结构材料在光位置灵敏探测器方面的应用转型.然而,这些研究均处于基础研究阶段,与太阳能电池广泛的研究和成熟的生产工艺相比,其PSD的构筑和应用尚有很大差距和很多问题需要解决:(1)器件的侧向光伏响应性能均在理想的单波长条件下测量得到,但对于太阳能电池结构材料来说,其光谱响应范围通常很宽,而且侧向光伏响应强烈依赖于测量波长,如何避免测量过程中其他非均匀光照射引起的测量误差;另外,其结构本身就存在光伏效应,在附加均匀光照射下,光伏效应对侧向光伏效应的影响作用未知.(2)太阳能电池结构材料中不仅存在侧向光伏效应,还存在侧向光电流和光电阻效应,但是对后两者的研究甚少,特别是光电压、光电流和光电阻之间存在很大关联和区别,通过该方向的研究能够扩展PSD的相关功能和其他应用,因此,亟须进一步挖掘和开发.(3)太阳能电池类型可以分为块状和薄膜两种,一些薄膜太阳能电池还具有柔性可弯曲的特点,然而,目前的研究主要集中于刚性结构材料,对于柔性弯曲、弯折等应力和形变则很少涉及,考虑到未来多功能化柔性光电子器件发展的重要趋势,需要加强形变条件下材料和电极结构变化与光反射损失不同的影响作用研究,同时有必要建立一套标准化的性能表征和评价体系.(4)目前,这些器件的开发仍停留在不成熟的实验室探索阶段,为加快其应用步伐,需要进一步对器件进行封装处理以及性能测量和表征.如封装前后的响应变化和环境稳定性,特别是侧向光伏效应中表面横向扩散作用的影响至关重要,需要选择合适的封装层材料及制备方法.(5)太阳能电池结构中表界面的物理化学性质比较复杂,而且其复合和传输过程是影响器件性能的关键,目前有些机制还很不清晰,揭示其表界面态的微观物理机理至关重要.侧向光伏效应方面的研究能够对太阳能电池结构表界面特性有更加深入的认识和理解,使光伏效应和侧向光伏效应在原理上可以相互支撑,促进太阳能结构材料在两方面应用的发展.此外,随着新型太阳能电池材料的不断发现和兴起,侧向光伏效应的研究也必然会为该领域带来新机遇.

参考文献

- 1 Schottky W. On the origins of photoelectrons in Cu_2O -Cu photocells. *Phys Z*, 1930, 31: 913
- 2 Wallmark J. A new semiconductor photocell using lateral photoeffect. *Proc IRE*, 1957, 45: 474–483
- 3 Lucovsky G. Photoeffects in nonuniformly irradiated p - n junctions. *J Appl Phys*, 1960, 31: 1088–1095
- 4 Willens R H, Levine B F, Bethea C G, et al. High-resolution photovoltaic position sensing with Ti/Si superlattices. *Appl Phys Lett*, 1986, 49: 1647–1648
- 5 Boeringer D W, Tsu R. Lateral photovoltaic effect in porous silicon. *Appl Phys Lett*, 1994, 65: 2332–2334
- 6 Fortunato E, Vieira M, Lavareda G, et al. Material properties, project design rules and performances of single and dual-axis a-Si:H large area position sensitive detectors. *J Non-Cryst Solids*, 1993, 164-166: 797–800
- 7 Fortunato E, Lavareda G, Martins R, et al. Large-area 1D thin-film position-sensitive detector with high detection resolution. *Sens Actuat A-Phys*, 1996, 51: 135–142
- 8 Fortunato E, Ferreira I, Giuliani F, et al. Flexible large area thin film position sensitive detectors. *Sens Actuat A-Phys*, 2000, 86: 182–186
- 9 Yu C Q, Wang H. Large near-infrared lateral photovoltaic effect observed in Co/Si metal-semiconductor structures. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 171102
- 10 Zhou P, Gan Z, Huang X, et al. Nonvolatile and tunable switching of lateral photo-voltage triggered by laser and electric pulse in metal dusted metal-oxide-semiconductor structures. *Sci Rep*, 2016, 6: 32015
- 11 Huang X, Mei C, Hu J, et al. Potential superiority of p -type silicon-based metal-oxide-semiconductor structures over n -type for lateral photovoltaic effects. *IEEE Electron Device Lett*, 2016, 37: 1018–1021
- 12 Lu J, Wang H. Large lateral photovoltaic effect observed in nano Al-doped ZnO films. *Opt Express*, 2011, 19: 13806–13811
- 13 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
- 14 Du L, Wang H. Large irreversible lateral photovoltaic effect in Cu_2O /Si heteroepitaxial junction. *IEEE Electron Device Lett*, 2011, 32: 539–541
- 15 Wang X, Zhao X, Hu C, et al. Large lateral photovoltaic effect with ultrafast relaxation time in SnSe/Si junction. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 023502
- 16 Wang X, Song B, Huo M, et al. Fast and sensitive lateral photovoltaic effects in Fe_3O_4 /Si Schottky junction. *RSC Adv*, 2015, 5: 65048–65051
- 17 Xiao S Q, Wang H, Zhao Z C, et al. Large lateral photoeffect observed in metal-semiconductor junctions of $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}$ films and Si. *J Phys D-Appl Phys*, 2007, 40: 5580–5583
- 18 Zhao K, Huang Y, Zhou Q, et al. Ultraviolet photovoltage characteristics of $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ /Si heterojunction. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 221917
- 19 Lu H B, Jin K J, Huang Y H, et al. Picosecond photoelectric characteristic in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ /Si p - n junctions. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 241915
- 20 Qiao S, Chen M, Wang Y, et al. Ultrabroadband, large sensitivity position sensitivity detector based on a $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ /Si heterojunction and its performance improvement by pyro-phototronic effect. *Adv Electron Mater*, 2019, 5: 1900786
- 21 Cong R, Qiao S, Liu J, et al. Ultrahigh, ultrafast, and self-powered visible-near-infrared optical position-sensitive detector based on a CVD-prepared vertically standing few-layer MoS_2 /Si heterojunction. *Adv Sci*, 2018, 5: 1700502
- 22 Qiao S, Zhang B, Feng K, et al. Large lateral photovoltage observed in MoS_2 thickness-modulated ITO/ MoS_2 / p -Si heterojunctions. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 18377–18387
- 23 Wang W, Yan Z, Zhang J, et al. High-performance position-sensitive detector based on grapheme-silicon heterojunction. *Optica*, 2018, 5: 27–31
- 24 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
- 25 Jin K J, Zhao K, Lu H B, et al. Dember effect induced photovoltage in perovskite p - n heterojunctions. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 081906
- 26 Zhou W, Jin K, Guo H, et al. Significant enhancement of photovoltage in artificially designed perovskite oxide structures. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 131109
- 27 Ashar A Z, Ganesh N, Narayan K S. Hybrid perovskite-based position-sensitive detectors. *Adv Electron Mater*, 2018, 4: 1700362
- 28 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 Surf Sci*, 2015, 356: 732–736
- 29 Qiao S, Chen J, Liu J, et al. Large lateral photovoltaic effect in $\mu\text{c-SiO}_x\text{H/a-Si:H/c-Si}$ p - i - n structure. *Appl Phys Express*, 2016, 9: 031301
- 30 Liu Y, Liu J, Zhang Z, et al. Power-dependent lateral photovoltaic effect in a-Si:H/c-Si p - i - n structure at different temperatures. *Mater Lett*, 2016, 176: 257–260
- 31 Qiao S, Liu J, Liu Y, et al. Large near-infrared lateral photovoltaic effect of ITO/Si structure observed at low temperature. *IEEE Trans Electron Devices*, 2016, 63: 3574–3577

- 32 Qiao S, Liu Y, Liu J, et al. Large lateral photovoltaic effect in a-Si:H/c-Si p-i-n structure with the aid of bias voltage. *Appl Phys Express*, 2015, 8: 122201
- 33 Liu J, Liu Y, Qiao S, et al. Voltage-modulated position sensitivity and nonlinearity in a-Si:H/c-Si p-i-n structure by different connection methods. *IEEE Electron Device Lett*, 2016, 37: 1162–1165
- 34 Qiao S, Liu Y, Liu J, et al. The reverse lateral photovoltaic effect in boron-diffused Si p-n junction structure. *IEEE Electron Device Lett*, 2016, 37: 201–204
- 35 Qiao S, Feng K, Li Z, et al. Ultrahigh, ultrafast and large response size visible-near-infrared optical position sensitive detectors based on CIGS structures. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 4915–4922
- 36 Zhang Z, Qiao S, Wang Y, et al. Conductive layer thickness enhanced lateral photovoltaic performances in the Cu(In, Ga)Se₂-based multilayer heterostructure. *IEEE Trans Electron Devices*, 2019, 66: 3887–3890
- 37 Qiao S, Liu J, Li Z Q, et al. Sb₂S₃ thickness-dependent lateral photovoltaic effect and time response observed in glass/FTO/CdS/Sb₂S₃/Au structure. *Opt Express*, 2017, 25: 19583–19594
- 38 Liu J H, Qiao S, Liang B L, et al. Lateral photovoltaic effect observed in doping-modulated GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As. *Opt Express*, 2017, 25: A166
- 39 Yu C, Wang H. Large lateral photovoltaic effect in metal-(oxide)-semiconductor structures. *Sensors*, 2010, 10: 10155–10180
- 40 Wang S, Bai Z, Yan G, et al. The enhancement of photo-thermo-electric conversion in tilted Bi₂Sr₂Co₂O₇ thin films through coating a layer of single-wall carbon nanotubes light absorber. *Opt Express*, 2013, 21: 18336–18343
- 41 Qiao S, Liu J, Fu G, et al. Laser-induced photoresistance effect in Si-based vertical standing MoS₂ nanoplate heterojunctions for self-powered high performance broadband photodetection. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 10642–10651
- 42 Qiao S, Liu J, Yan G, et al. Magnetic field-modulated photo-thermo-electric effect in Fe/GaAs film. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 182402
- 43 Lu J, Wang H. Significant infrared lateral photovoltaic effect in Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconducting film. *Opt Express*, 2012, 20: 21552–21557
- 44 Zhang B, Du L, Wang H. Bias-assisted improved lateral photovoltaic effect observed in Cu₂O nano-films. *Opt Express*, 2014, 22: 1661–1666
- 45 Skoplaki E, Palyvos J A. On the temperature dependence of photovoltaic module electrical performance: A review of efficiency/power correlations. *Sol Energy*, 2009, 83: 614–624
- 46 Dubey S, Sarvaiya J N, Seshadri B. Temperature dependent photovoltaic (PV) efficiency and its effect on PV production in the world—A review. *Energy Proc*, 2013, 33: 311–321
- 47 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
- 48 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
- 49 Ma W Q, Yang X J, Chong M, et al. Voltage tunable two-color InAs/GaAs quantum dot infrared photodetector. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 013502
- 50 Chen B, Zuo Z, Liu Y, et al. Tunable photovoltaic effects in transparent Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ capacitors. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 173903
- 51 Li X M, Zhao K, Ni H, et al. Voltage tunable photodetecting properties of La_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃ films grown on miscut LaSrAlO₄ substrates. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 044104
- 52 Theodoropoulou S, Papadimitriou D, Anestou K, et al. Optical properties of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ quaternary alloys for solar-energy conversion. *Semicond Sci Technol*, 2009, 24: 015014
- 53 Jaffe J E, Zunger A. Anion displacements and the band-gap anomaly in ternary ABC₂ chalcopyrite semiconductors. *Phys Rev B*, 1983, 27: 5176–5179
- 54 Jaffe J E, Zunger A. Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂. *Phys Rev B*, 1983, 28: 5822–5847
- 55 Persson C. Anisotropic hole-mass tensor of CuIn_{1-x}Ga_x(S,Se)₂: Presence of free carriers narrows the energy gap. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 072106
- 56 Djurišić A B, Li E H. Modeling the optical constants of CuGaSe₂ and CuInSe₂. *Appl Phys A*, 2001, 73: 189–192
- 57 Benmir A, Aida M S. Analytical modeling and simulation of CIGS solar cells. *Energy Proc*, 2013, 36: 618–627
- 58 Xu C, Zhang H, Parry J, et al. A single source three-stage evaporation approach to CIGS absorber layer for thin film solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2013, 117: 357–362
- 59 Wang C, Jin K, Zhao R, et al. Ultimate photovoltage in perovskite oxide heterostructures with critical film thickness. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 181101
- 60 Hao L, Xu H, Dong S, et al. SnSe/SiO₂/Si heterostructures for ultrahigh-sensitivity and broadband optical position sensitive detectors. *IEEE Electron Device Lett*, 2018, 40: 55–58
- 61 Song B, Wang X, Li B, et al. Near-ultraviolet lateral photovoltaic effect in Fe₃O₄/3C-SiC Schottky junctions. *Opt Express*, 2016, 24: 23755–23764
- 62 Liu S, Wang H, Yao Y, et al. Lateral photovoltaic effect observed in nano Au film covered two-dimensional colloidal crystals. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 111110

- 63 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 [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]
- 64 Calnan S, Tiwari A N. High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 2010, 518: 1839–1849
- 65 Islam M M, Ishizuka S, Yamada A, et al. Thickness study of Al:ZnO film for application as a window layer in Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin film solar cell. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 4026–4030
- 66 Liu J, Zhang Z, Qiao S, et al. Lateral bipolar photoresistance effect in the CIGS heterojunction and its application in position sensitive detector and memory device. *Sci Bull*, 2019, 65: 477–485
- 67 Yu C, Wang H. Light-induced bipolar-resistance effect based on metal-oxide-semiconductor structures of Ti/SiO₂/Si. *Adv Mater*, 2010, 22: 966–970
- 68 Gan Z, Zhou P, Dong A, et al. A laser and electric pulse modulated nonvolatile photoelectric response in nanoscale copper dusted metal-oxide-semiconductor structures. *Adv Electron Mater*, 2018, 4: 1800234
- 69 Lee M J, Park Y, Suh D S, et al. Two series oxide resistors applicable to high speed and high density nonvolatile memory. *Adv Mater*, 2007, 19: 3919–3923
- 70 Salem A M, Soliman Selim M, Salem A M. Structure and optical properties of chemically deposited Sb₂S₃ thin films. *J Phys D-Appl Phys*, 2001, 34: 12–17
- 71 Versavel M Y, Haber J A. Structural and optical properties of amorphous and crystalline antimony sulfide thin-films. *Thin Solid Films*, 2007, 515: 7171–7176
- 72 Kondrotas R, Chen C, Tang J. Sb₂S₃ solar cells. *Joule*, 2018, 2: 857–878
- 73 Deng H, Yuan S, Yang X, et al. Efficient and stable TiO₂/Sb₂S₃ planar solar cells from absorber crystallization and Se-atmosphere annealing. *Mater Today Energy*, 2017, 3: 15–23
- 74 Choi Y C, Lee D U, Noh J H, et al. Highly improved Sb₂S₃ sensitized-inorganic-organic heterojunction solar cells and quantification of traps by deep-level transient spectroscopy. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 3587–3592
- 75 Jiang C, Tang R, Wang X, et al. Alkali metals doping for high-performance planar heterojunction Sb₂S₃ solar cells. *Sol RRL*, 2019, 3: 1800272
- 76 Green M A. Do built-in fields improve solar cell performance? *Prog Photovoltaics*, 2009, 17: 57–66
- 77 Ma J, Kuciauskas D, Albin D, et al. Dependence of the minority-carrier lifetime on the stoichiometry of CdTe using time-resolved photoluminescence and first-principles calculations. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 067402
- 78 Lush G B, MacMillan H F, Keyes B M, et al. A study of minority carrier lifetime versus doping concentration in *n*-type GaAs grown by metalorganic chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 1992, 72: 1436–1442

补充材料

图S1 不同工作温度下的侧向光电电压响应和电流-电压曲线测量结果

图S2 不同方式偏压下侧向光伏效应的研究结果

图S3 CIGS异质结构中ITO层厚度依赖的侧向光伏效应

图S4 CIGS异质结中侧向光电阻效应的研究结果

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “太阳能电池结构材料中侧向光伏效应的研究进展”

Research progress on lateral photovoltaic effect in solar cell structural materials

Shuang Qiao^{*}, Jihong Liu, Guangsheng Fu & Shufang Wang^{*}

National & Local Joint Engineering Laboratory of New Energy Photoelectric Devices, Hebei Key Laboratory of Optic-Electronic Information and Materials, College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

^{*} Corresponding authors, E-mail: sqiao@hbu.edu.cn; sfwang@hbu.edu.cn

Since the discovery of lateral photovoltaic effect, it has aroused significant interest due to its great potential application in high precision light position sensitive detector. Till now, the lateral photovoltaic effect has been studied in a number of different materials and structures and their performance as position sensitive detectors has been evaluated. However, based on the past studies, most researchers tended to choose new materials or structures to study, their preparation methods and techniques were usually not mature and relatively complex, and the working principles were still in need of further discussion and explanation, making them difficult to be widely used in a short period of time. Through the analysis and summary of the previous reported materials and structures, it is found that one of common characteristics of these devices is the presence of built-in electric field, which is a prerequisite for the generation of lateral photovoltaic effect. Fortunately, in all of the research material systems, there is one kind of material system that just meets this condition: that is the solar cell structure material. The working principles and the preparation techniques of it are well known and very mature, and even many structural solar cells have been mass-produced in industry and used in our daily life. Besides, in terms of working principle, solar cell is based on the photovoltaic effect, and the light position sensitive detector is based on the lateral photovoltaic effect, the two effects are closely connected and support each other in principle, more importantly, the research on the lateral photovoltaic effect can further promote the development of the photovoltaic effect; in terms of applications, the solar cell structure material can not only be used in solar cells, but also in position sensitive detector, so that it can be said that the application of this structure material in light position sensitive detectors is a new application transformation of the solar cells. In this work, we give a brief review of our recent work on the lateral photovoltaic effect in several common solar cell structural materials. Firstly, the basic principle of lateral photovoltaic effect is introduced and the theoretical formulas, as well as the key parameters determining the lateral photovoltaic response, are deduced. Then, the lateral photovoltaic effect in Si, a-Si:H, CIGS, Sb₂S₃, GaAs/AlGaAs structures are discussed. The effects of layer structure, thickness, doping, electrode spacing, operating temperature, external bias, laser wavelength and power on the lateral photovoltaic response and the corresponding mechanisms are analyzed. By comparing the difference and connection between the working principle of photovoltaic effect and lateral photovoltaic effect, the application transformation of solar cell structure material in light position sensitive detector is verified. However, these researches are all at the beginning of the study, the construction and application of the light position sensitive detectors still have a long way to go and a lot of problems are urgently needed to be solved as compared with the wide research and the mature production technology of solar cells. Finally, we discuss the challenges of the application of solar cell structural materials in light position sensitive detectors, and also prospect the future development direction.

semiconductor, heterostructure, photovoltaic effect, lateral photovoltaic effect, light position sensitive detector

doi: [10.1360/TB-2020-0416](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0416)