

显微激光诱导电流技术研究进展

吕磊¹, 苏丹^{1,2}, 杨毅¹, 王善江¹, 周桓立¹, 刘肇国¹, 张彤^{1,2,3}

- (1. 东南大学电子科学与工程学院信息显示与可视化国际合作实验室, 江苏南京 210096;
2. 东南大学仪器科学与工程学院微惯性仪表与先进导航技术教育部重点实验室, 江苏南京 210096;
3. 东南大学苏州校区苏州市金属纳米光电技术重点实验室, 江苏苏州 215123)

摘要: 随着光电器件的研究步入微米/纳米尺度, 显微激光诱导电流 (LBIC) 技术作为一种半导体器件的无损、快速、可成像的表征技术得到迅速发展。显微 LBIC 技术可表征局域光照激励下器件的光电转换性能, 起初被用于检测器件中的不均匀性或缺陷。近年来, 将显微 LBIC 技术与其他显微成像技术相关联, 进行器件多物理参量的综合表征, 为研究微纳尺度上的材料-结构-器件性能关系提供了有效手段。基于这一表征手段的进步, 光伏器件中微观晶体结构与性能的关系研究、全新机理的低维光伏/探测器件研究、以及微纳结构的光伏/探测增强研究等均得到了蓬勃发展。文中综述了显微 LBIC 技术的研究进展, 首先介绍显微 LBIC 的基本模型及分类, 随后聚焦于 LBIC 与其他多种显微成像的关联表征技术, 并探讨该类技术在光伏器件和光电探测器件研究方面的应用。最后展望了显微 LBIC 及其关联成像技术的未来发展方向。

关键词: 激光诱导电流; 微纳结构; 光伏器件; 光电探测器件

中图分类号: TN26 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20210424

Research progress of laser-beam-induced current microscopy technology

Lv Lei¹, Su Dan^{1,2}, Yang Yi¹, Wang Shanjiang¹, Zhou Huanli¹, Liu Zhaoguo¹, Zhang Tong^{1,2,3}

- (1. Joint International Research Laboratory of Information Display and Visualization, School of Electronics Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China;
2. Key Laboratory of Micro-Inertial Instrument and Advanced Navigation Technology, Ministry of Education, School of Instrument Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China;
3. Suzhou Key Laboratory of Metal Nano-Optoelectronic Technology, Southeast University Suzhou Campus, Suzhou 215123, China)

Abstract: As the research of optoelectronic devices has stepped into the micro/nano scale, the laser-beam-induced current (LBIC) microscopy technology has developed rapidly as a non-destructive, fast, and imageable characterization technology for semiconductor devices. LBIC microscopy enable studying for photoelectric conversion performance of devices under local illumination excitation, and is initially used to detect inhomogeneities or defects in the devices. In recent years, the LBIC microscopy technology has been correlated

收稿日期: 2021-06-22; 修订日期: 2021-07-16

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (61875241); 国家重点研发计划 (2017YFA0205804); 微波毫米波单片集成和模块电路重点实验室基金 (614280304011901)

作者简介: 吕磊, 男, 博士生, 主要从事显微光电流成像系统方面的研究。

导师简介: 张彤, 男, 教授, 博士, 主要从事微纳光子学方面的研究。

with other microscopic imaging technologies to perform comprehensive characterization of the multi-physical parameters of the device, which provides an effective strategy for studying the relationship between material-structure-device performance at the micro-nano scale. Based on the advancement of this characterization strategy, researches on the relationship between microscopic crystal structure and performance in photovoltaic devices, new mechanisms of low-dimensional photovoltaics and detection devices, and micro/nanostructure for photovoltaics and photodetection enhancement have all been vigorously developed. Herein, the research progress of LBIC microscopy was reviewed, firstly the basic model and classification of LBIC microscopy were introduced, then the technology and its development in correlation with other types of microscopic imaging were focused on. And further the application of this type of technology in photovoltaic devices and photodetectors was discussed. At last, future development directions of LBIC microscopy and the correlated microscopic imaging technology were prospected.

Key words: laser-beam-induced current; micro/nano structure; photovoltaic device; photodetector

0 引言

随着纳米科学、微纳加工及表征技术的迅速发展,光电器件的研究逐步深入到微米、纳米尺度。一方面,宏观的光电器件中可能存在微纳尺度的晶粒和晶界^[1-2],识别并研究器件中微观的结构特征对器件性能的影响有助于提升器件性能;另一方面,低维材料光伏器件和探测器件同样得到迅猛发展,而宏观的测试手段和标准可能不再适用,发展新型低维材料器件同样需要发展相匹配的表征技术^[3]。此外,采用微纳结构增强光伏、探测器件性能研究同样得到了关注与研究^[4-5],而宏观测试难以精确评估微纳结构对器件性能的影响。因此,发展微纳尺度上光电转换的精确表征技术具有迫切需求。

显微激光诱导电流(LBIC)技术是通过光学显微镜或近场光探针将激光光斑缩小到微米甚至纳米尺度,对器件进行局域光激励,进而测试器件光电流的一种方法^[6]。该技术的雏形可追溯到1957年,普林斯顿大学的Wallmark提出利用透镜将光束聚焦在光电池表面研究器件光电压随激励空间位置的变化^[7]。1980年前后,随着光伏和光电探测器件技术的发展,显微LBIC概念被逐步提出^[8-10],并成为研究光电器件性能空间不均匀性和表面缺陷的有效表征方法。21世纪以来,显微LBIC实现形式更为多样,空间分辨率逐步提升到纳米尺度,尤其是LBIC与其他显微成像(结构像,光学像和光电压像等)关联表征技术得到了迅猛发展,可在微纳尺度上建立材料-结构-器件性能之间的关系,对研究微纳尺度的光电转换新机理

及新器件具有重要推动意义。

文中将回顾显微LBIC技术的研究进展,首先介绍显微LBIC的基本模型和分类,随后聚焦于LBIC显微成像与其他类型显微成像的联用技术,并介绍其在光伏、探测器件中的应用,最后将对该技术未来的发展进行展望。

1 显微LBIC技术基本模型及分类

相比于电子束诱导电流技术(Electron-beam induced current, EBIC)^[11]而言,显微LBIC技术不仅可以表征光伏和探测器件载流子收集的过程,还可以表征器件光吸收、光生载流子产生及输运过程,尤其适用于光伏器件及光电探测器件应用。首先描述显微激光诱导电流的基本模型,随后对该技术的分类进行介绍。

1.1 显微LBIC的基本模型

LBIC测试基本模型如图1所示,测试中主要涉及的物理过程包括:(1)光吸收过程;(2)载流子产生与分离过程;(3)载流子提取过程^[12]。在测试中,将激光汇聚到微米或纳米尺度产生局域光激励,被器件吸收;随后,吸收的光子在器件中产生电子-空穴对,在内建电场的作用下,电子和空穴发生分离;此后,经不同的电极实现电子和空穴的收集,从而用仪器可测得光电流。从上述过程来看,显微LBIC测试与宏观测试相比,器件的光电转换过程类似,其主要区别在于LBIC需局域光照,而其他非光照区域处于暗态。其中,器件的光吸收过程用Maxwell方程组进行建模,

光生载流子的输运过程通过连续性方程和泊松方程进行建模, 相关建模方法已进行了系统性讨论^[12-14]。

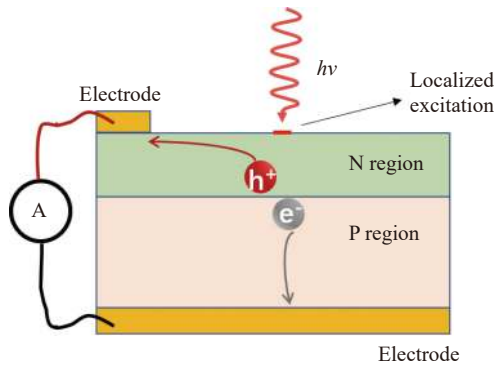


图 1 显微激光诱导电流的基本模型图

Fig.1 Basic model diagram of LBIC microscopy

以单个二极管为例, 光照条件下器件的电流 I 可用公式 (1) 表示^[15]:

$$I = I_{ph} - I_0 \{ \exp[q(V + IR_s)/nkT] - 1 \} - (V + IR_s)/R_{sh} \quad (1)$$

式中: V 为偏置电压; I_{ph} 为光生电流; I_0 为反向饱和电流; q 为元电荷; k 为玻尔兹曼常数; T 为温度; R_s 和 R_{sh} 分别为器件的串联和并联电阻^[15]。在显微 LBIC 测试中, 若与宏观光电测试保持相同量级的辐照度 (例如 AM1.5G 光谱, 辐照度为 1000 W/m^2), 则照射到器件表面的绝对光强度较小, 产生的光电流可视为微弱信号 (多为 nA 或 pA 量级)。由公式 (1) 可知, 此时器件的暗电流不可忽略。通过将入射激光进行调制

并在电信号测试时进行解调, 例如采用激光斩波及电信号锁相放大方法^[4, 16], 可减小器件暗电流的影响。但在部分低维材料器件 (例如二维材料异质结) 中, 由于器件体积较小, 暗电流小于 pA 量级, 无需引入激光调制手段同样可获得较好的测试结果^[17]。

1.2 显微 LBIC 技术的分类

针对不同的器件形式, 需设计相应的显微 LBIC 检测方案, 下面介绍常见的显微 LBIC 技术实现形式及其适用场合。通常而言, 按照光的激励形式, 可分为远场显微物镜聚焦和近场聚焦^[2]; 按电流的收集方式, 可分为器件电极收集和显微导电原子力 (Conductive atomic force microscopy, cAFM) 探针收集^[18]。

图 2(a) 为远场显微物镜聚焦 LBIC 的示意图, 远场显微物镜可将激光光斑最小聚焦到衍射极限量级, 其测试对象通常是带有电极的完整器件。荷兰原子和分子物理学研究所的 Garnett 等人计算了聚焦高斯光束和平面波激励下纳米线光伏器件的吸收, 发现在两种激励条件下器件光吸收基本相同^[19], 因此, 远场显微物镜激励下所测得的光电流特性与宏观器件的光电流特性较为接近。利用电动位移台或振镜可实现样品或激光的位置的逐点移动, 从而对器件光电流进行成像, 其空间扫描范围通常在微米至毫米尺度, 空间分辨率可达到波长量级^[13, 18]。

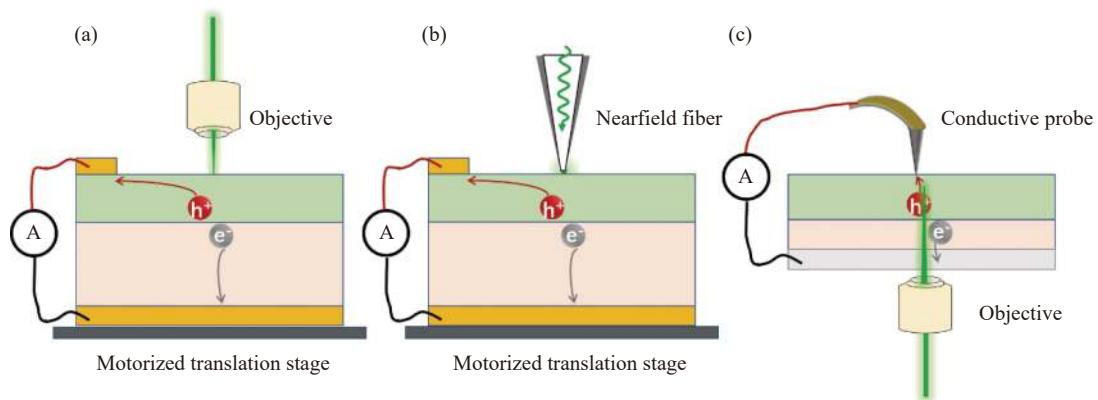


图 2 显微 LBIC 技术的分类。(a) 远场显微物镜激励; (b) 近场光纤锥激励; (c) 显微导电原子力探针收集电流

Fig.2 Classification of LBIC microscopy. (a) Excitation through microscopic objective lens; (b) Excitation through near-field fiber cone; (c) Current collection through conductive AFM probe

图 2(b) 为近场聚焦 LBIC 的示意图, 激光经近场光纤锥在器件表面进行激励, 并通过器件自身的电极进行光电流收集, 将这种方式称为近场光束诱导电流 (Nearfield optical beam induced current, NOBIC)^[2,20]。利用近场区域的倏逝波可突破远场衍射极限, 显著缩小光斑尺寸。在 NOBIC 技术中, 光电流的空间分辨率由近场光纤的光学孔径 (Optical aperture) 和光纤头部与器件表面的距离决定, 近场光纤的光学孔径通常为 60~200 nm, 将近场光纤头部置于距离器件表面 ~10 nm 时, 光电流成像最大空间分辨率可达到 ~50 nm^[20]。采用无孔金属探针作为纳米天线进行样品的激励, 可实现光电流空间分辨率的进一步提高^[21]。当光照射在无孔金属探针上时, 其中自由电子的集体振荡可显著增强金属探针的尖端区域的光子态密度。由于光场在尖端处的高度受限, 纳米尖端的尺寸决定了光激励的尺寸。当无孔探针距离器件表面几个纳米时, 光电流成像空间分辨率达到了 ~30 nm。需要注意的是, 当采用近场聚焦进行激励时, 激励光、近场探针头部及器件表面三者均发生相互作用, 因而近场光电流测试结果的分析需综合考虑近场探针的耦合效率、近场倏逝波分布等多重条件^[2]。

上述两种方式的电流采集均是通过完整器件的电极进行, 其中光生载流子通常需经过横向输运, 进而被器件上的电极收集。cAFM 探针可以作为器件的局部上电极进行光电流测量^[22], 测试无需完整器件, 如图 2(c) 所示。在 cAFM 探针的 LBIC 测试中, 激光既能从器件底侧通过透明电极进行激励, 也可从器件的正面斜入射实现激励。利用 cAFM 探针进行测试时, 还需利用另一束定位激光斜照射 cAFM 悬臂, 并反射至四象限探测器中, 通过显微镜的反馈系统调节悬臂和导电探针的高度, 实现导电探针随器件表面的起伏而升降^[2], 进而同时获得器件的表面高度信息和局域光电流信息。在 cAFM 探针测试中, 其局域光电流与载流子扩散长度、探针与器件的接触面积等有关, 空间分辨率可达 20 nm 以下。

针对不同器件的性质, 显微 LBIC 的测量条件和方法的研究也逐步深入。针对纳米线光伏器件, 澳大利亚国立大学的 Parkinson 等人提出利用非线性的双光子激光诱导电流方法, 实现了纳米线器件光电流的

三维亚微米分辨率成像^[23]; 针对电化学池中微纳结构的热电子响应研究, 电流可通过电化学池中的工作电极 (WE) 和对电极 (CE) 引出^[24]。显微 LBIC 的测试形式的多样化也推动了该技术在不同器件中的应用。

2 显微 LBIC 与其他显微成像的关联表征技术

若将显微 LBIC 单独使用, 通常仅能够用于评估光伏器件光电转换性能的不均性或分析器件中的缺陷^[25]。近年来, 显微 LBIC 与其他显微成像的关联表征技术快速发展, 促进了微纳尺度的材料-结构-光电转换等性能关系的研究, 成为认识和探索微纳尺度的光电转换机理, 发展新型微纳光电转换器件的重要手段。

2.1 显微 LBIC 与结构成像的关联表征

通过将显微 LBIC 成像与结构成像相关联, 可分析表面结构及形貌对器件光电流的影响。在早期研究中, 澳大利亚纽卡斯尔大学 McNeill 等人将 AFM 像与显微 LBIC 成像相关联, 对有机材料 poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylenediamine)(PFB) 和 poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzodithiazole)(F8BY) 构成的体异质结器件中材料-光电流关系进行研究^[26], 通过 AFM 成像中的高度信息判断特定位置是 PFB 富集区域或 F8BT 富集区域, 并在同一区域进行 LBIC 成像, 如图 3(a) 所示, 发现 PFB 材料富集区域的光电流最大。显微扫描近场光学 (Scanning nearfield optical microscopy, SNOM) 探针可以同时实现结构像、反射像和光电流像的采集, 相对于远场激励方式, 在结构关联成像方面具有一定优势。捷克布尔诺理工大学 Tománek 等人采用无孔 SNOM 探针研究了硅太阳能电池的响应^[27], 通过高度像-反射像-NOBIC 像对比分析, 如图 3(b) 所示, 发现在晶体硅电池表面的凹陷区域, 光反射率低, 光电流大, 而“金字塔”尖端区域光反射率高, 光电流低。AFM 和 SNOM 可在深度方向上提供纳米级的精度, 而扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM) 可在横向方向上提供纳米级分辨率。2020 年, 苏州大学的倪卫海等人通过显微 LBIC 和 SEM 关联成像手段研究了金纳米颗粒-二

氧化钛结构中的表面等离子激元热载流子响应^[24], 首先对金纳米颗粒的 SEM 像进行表征, 并通过标记定位, 随后在暗场光学显微镜下找到同一区域, 分别获得暗场光学像 (Darkfield microscope, DFM) 和 LBIC 像, 将三类图像进行位置关联, 可确定纳米颗粒尺寸

与散射强度、光电流之间的关系, 如图 3(c) 所示, 金纳米颗粒区域的背向散射和光电流均有显著增强, 还进一步得到了热电子响应随纳米颗粒尺寸的变化规律。

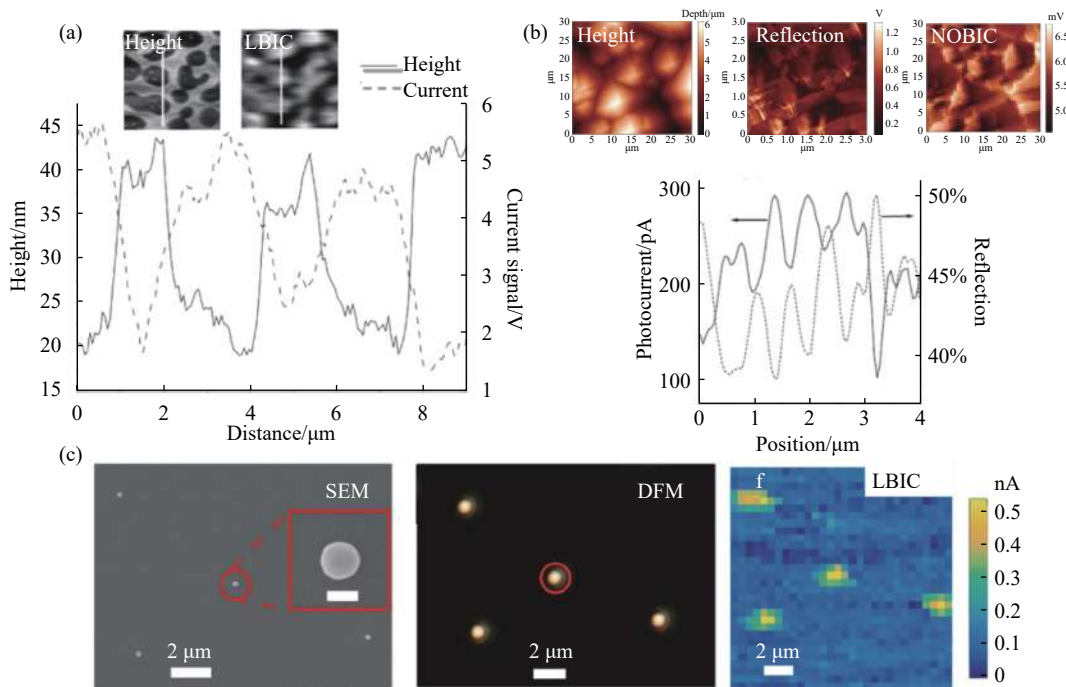


图 3 显微 LBIC 与结构显微成像技术相关联。(a) 与 AFM 关联^[26]; (b) SNOM 探针同时采集高度、反射和光电流^[27]; (c) 与 SEM 关联^[24]

Fig.3 Correlated LBIC with topography microscopic imaging technology. (a) Correlated with AFM^[26]; (b) SNOM probe collects height, reflection and photocurrent at the same time^[27]; (c) Correlated with SEM^[24]

2.2 显微 LBIC 与光学成像的关联表征

2.1 节中已经提及了光电流像与反射像的联用, 由于远场的物镜的数值孔径限制和近场光纤的耦合效率限制, 难以实现反射光的精确测量。2016 年, Garnett 等人提出采用带有积分球的显微镜精确测量器件的全角度散射光^[19], 从而精确测量器件的吸收, 通过将吸收-LBIC 关联成像, 可确定纳米线光伏器件内量子效率的空间分布情况, 如图 4(a) 所示。

通过将光致发光 (Photoluminescence, PL) 成像和显微 LBIC 成像相关联, 可以区分不同材料的组分对于光电流的影响。2011 年, 剑桥大学的 McNeill 等人通过 PL-LBIC 关联成像技术对 PFB-F8BT 有机聚合物太阳能电池进行了表征, 从而探究光电流的产生和聚合物材料之间的关系^[28], 如图 4(b) 所示, 由于 PFB

的发光波段位于 435~475 nm, 而 F8BT 的发光波段位于 535~565 nm 波段, 因此不同波段的荧光成像可以清晰区分两种材料在器件中的空间分布, 通过显微 LBIC 成像可确定 F8BT 富集区域中产生了更大光电流, 该结论与他们前期的研究结论相反^[26], 这是由于此前的研究中从高度判断材料特性并非直接手段, 而 PL-LBIC 关联成像为微纳尺度上建立材料-光电流关系提供了直观的方法。在光伏器件的 Shockley-Queisser 效率极限中仅存在辐射复合, 因此对局域的非辐射复合位点进行成像可以提供局域效率损耗的直接信息。2016 年, Garnett 等人对纳米线光伏器件也进行了 PL 成像研究, 并通过荧光量子效率判断纳米线器件的开路电压达到了热力学极限电压的 73%^[19]。与荧光成像类似, 拉曼 (Raman) 和 LBIC 关联成像同样

可以表征器件中不同材料对于光电流贡献^[29], 新墨西哥大学的 Grey 等人在有机聚合物太阳能电池中采用 Raman-显微 LBIC 关联手段, 判断了聚合物的聚集状态 (Aggregation state) 与器件光电流的关系^[30], 聚合程度的大小可以采用 Raman 信号的相对强度 (R) 确定, 如图 4(c) 所示, 区域中 poly-(3-hexylthiophene) (P3HT) 的聚集程度越大, 光电流越小。

除了稳态过程外, 将显微 LBIC 与瞬态过程相关联可以研究器件中的局域载流子动力学对于器件光电流的影响。例如, 通过超快非线性光谱可记录时间域上激发态电子的响应, 常用的是瞬态吸收光谱技术 (也称为泵浦-探测技术)^[31]。2014 年, 新加坡南洋理工大学的 Sum 等人采用瞬态吸收-LBIC 关联表征方法研究纳米线对有机光伏器件的影响^[32], 研究表明纳米线区域的瞬态吸收及光电流均具有偏振依赖性, 当时偏振方向垂直于纳米线时, 载流子的瞬态吸收衰减较快, 器件光电流小, 而当偏振方向平行于纳米线时, 瞬态吸收衰减较慢, 器件光电流大, 并说明了纳米线引

起的光伏器件的吸收增强是器件性能提升的主要原因, 而表面等离激元-激子耦合会造成器件性能的降低。此外, 荧光寿命显微成像 (Fluorescence life-time imaging microscopy, FLIM) 技术可表征载流子的辐射跃迁动力学, 因而 FLIM-LBIC 关联表征可说明缺陷态对于器件光电流的影响。2018 年, 瑞典隆德大学 Pullerits 等人采用时间相关光子计数法测量了钙钛矿晶体不同位置的荧光寿命, 并与光电流测试相关联^[33], 从而研究钙钛矿晶体中的光电流变化的机理, 发现光电流较高的位置荧光寿命更长, 而光电流较低的位置荧光寿命较低, 他们推测是缺陷态导致了载流子复合, 从而引起了光电流的下降。同年, 美国国家可再生能源实验室和圣母大学的 Kuno 等人采用 FLIM-LBIC 关联成像的方式^[34], 证明了在钙钛矿电池中光电流的空间不均匀性与其中电子陷阱密度的局域变化相关, 如图 4(d) 所示, 局域电子缺陷可捕获电子从而降低器件荧光寿命和强度, 因此, 荧光寿命越大的区域, 荧光强度越强, 光电流也越大, 该实验和理论分

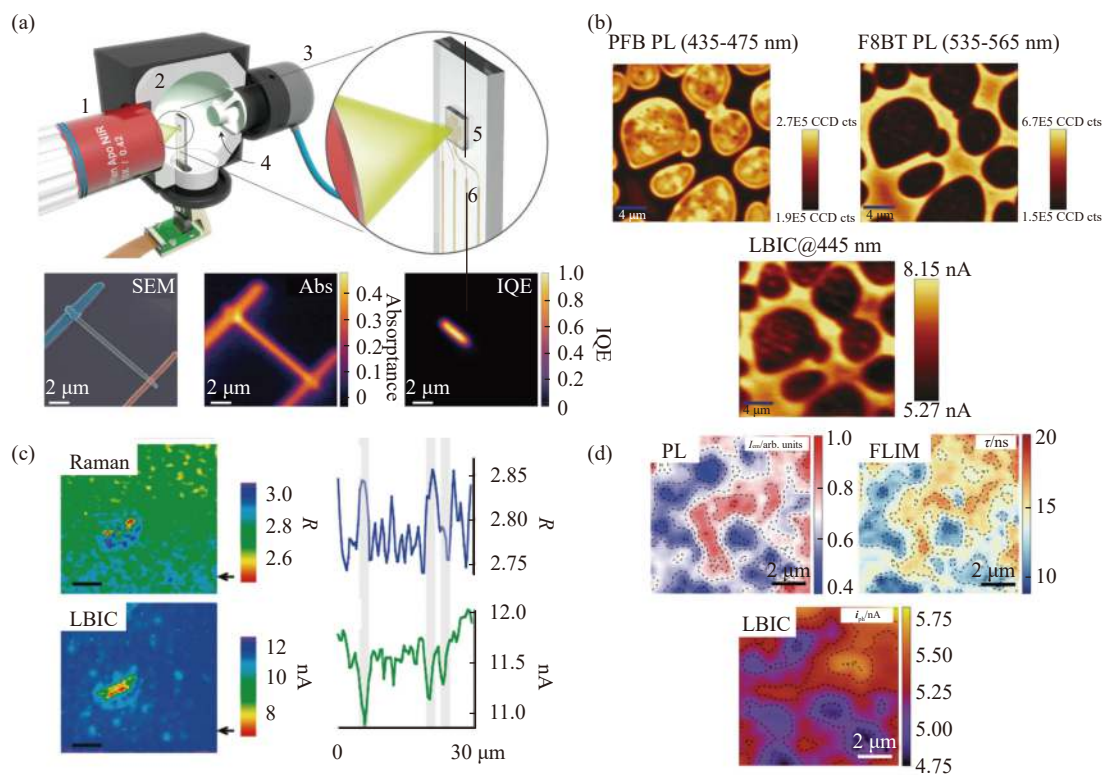


图 4 显微 LBIC 与光学成像关联表征技术。(a) 吸收-LBIC 关联成像^[19]; (b) PL-LBIC 关联成像^[28]; (c) Raman-LBIC 关联成像^[30]; (d) FLIM-LBIC 关联成像^[31]

Fig.4 LBIC correlated with optical imaging characterization technology. (a) Absorption-LBIC correlated imaging^[19]; (b) PL-LBIC correlated imaging^[19]; (c) Raman-LBIC correlated imaging^[30]; (d) FLIM-LBIC correlated imaging^[31]

析结果为未来的钙钛矿器件效率提升提供了指引方向。

2.3 显微 LBIC 与光电电压成像的关联表征

除了光电流以外, 光伏器件的光电压参数也同样重要, 二者均决定光伏器件的性能。因此, 显微激光诱导电压 (Laser-beam-induced voltage, LBIV) 技术也被用于器件微区性能的研究^[14, 35-37]。2016 年, 美国华盛顿大学的 Ginger 等人采用共聚焦显微镜, 将钙钛矿光伏器件的 PL 成像、显微 LBIC 和 LBIV 成像结果相关联, 如图 5(a)~(c) 所示, 以期建立器件效率与其荧光的局域变化之间的联系^[35], 他们进一步将荧光像定量分为三个区间, 即高 PL 强度区、中 PL 强度区、低 PL 强度区, PL 定量分布如图 5(d) 所示。光电压成像的判定方式是取一个相对大的偏压 ($V_0=0.547$ V), 然后判定器件不同局域位置的光电流是大于零、等于零还是小于零, 从而判定该局域位置的光电压是小于 V_0 、等于 V_0 还是大于 V_0 , 由于微米区域中光电流收集过程相近, 因而认为填充因子也相类似, 通过逐点判定光电流光电压的值, 绘制出了器件效率 (Power conversion efficiency, PCE) 的成像图 (见图 5(e)), 并将 PL 和 PCE 成像结果进行重叠 (见图 5(f)), 发现荧光大

的区域效率相对小, 而荧光小的区域效率反而大, 他们猜测这种荧光和器件效率的反相关性源于钙钛矿材料与电荷提取层的电子耦合, 上文已介绍了 2018 年 Kuno 等人的工作中, 钙钛矿电池中的荧光与光电流的强度呈正相关^[31]。因此, 即便是在同一类器件中, 由于器件加工和结构的区别, 器件光电流的影响机制也可能发生变化, 相关的机理机制仍然存在争议。

稳态-瞬态光电信号关联成像可对载流子的产生和输运过程进行研究。2017 年, 英国国家物理实验室的 Castro 等人以有机电池中引入的绝缘颗粒为例, 通过对比稳态光电流和瞬态光电流区分光散射缺陷和电荷提取缺陷, 并发现其中光散射缺陷会造成器件稳态光电流的提升, 而不会显著改变瞬态光电流的衰减时间; 而电荷提取缺陷将造成稳态光电流的下降和瞬态光电流衰减时间的提升^[38]。

从上述介绍中可知, 显微 LBIC 与显微结构成像、光学成像、光电压成像等关联表征技术的发展, 使得 LBIC 的应用不仅限于光伏器件不均匀性或缺陷的测试, 其应用的深度和广度均得以拓展, 可助力微米尺度上光电转换新机理和新器件的发现。

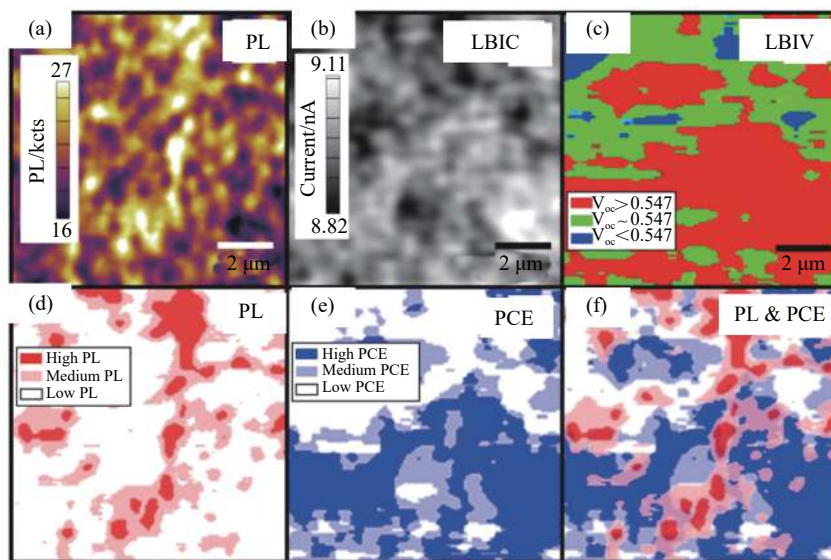


图 5 钙钛矿太阳能电池的显微 LBIC、PL 和 LBIV 关联成像^[35]。(a) PL 成像; (b) LBIC 成像; (c) LBIV 成像; (d) PL 强度的定量分布; (e) PCE 的定量分布; (f) PL 成像和 PCE 成像的重叠

Fig.5 Correlated imaging of LBIC, PL and LBIV of perovskite solar cells^[35]. (a) PL imaging; (b) LBIC imaging; (c) LBIV imaging; (d) Quantitative distribution of PL intensity; (e) Quantitative distribution of PCE; (f) Overlapping of PL imaging and PCE imaging

3 显微 LBIC 关联成像在光伏和探测器件中的应用

下面介绍显微 LBIC 关联成像技术的几种典型应用,包括宏观光伏器件中的晶界、缺陷研究,低维的光伏和探测器件研究,以及采用微纳结构实现光伏/探测器件增强应用的研究等。

3.1 宏观光伏器件中的晶界、缺陷

绝大多数光伏器件中均存在微米尺度的晶粒和晶界,显微 LBIC 及其关联成像技术可用于解释晶粒与晶界对于光伏器件的影响,包括多晶硅电池^[37]、碲化镉 (CdTe) 电池^[39]、铜铟镓硒电池^[40]和钙钛矿电池^[1]等均有相关研究。例如,美国马里兰大学的 Zhitenev

等人研究了 CdTe 电池中的晶粒和晶界对光电流的影响^[39],如图 6(a)~6(b)所示,CdTe 光伏器件中对于不同波长的光吸收系数不同,因而在器件中的光程也不同,通过 SNOM 原位采集高度像,如图 6(c)所示,可以清晰分辨器件表面的晶粒和晶界,通过图 6(d)~6(i)所示变波长光电流成像表征,发现在晶界处可产生更大的光电流,而长波段(尤其是带隙附近的波段)晶界处的光电流相对于晶粒内部更大,他们将这种光电流变化解释为两个原因:一方面是晶界的缺陷会捕获空穴,产生了内建电场,有利于载流子的分离和提取;另一方面是晶界处较小的局域带隙造成了长波段更显著的光电流变化。

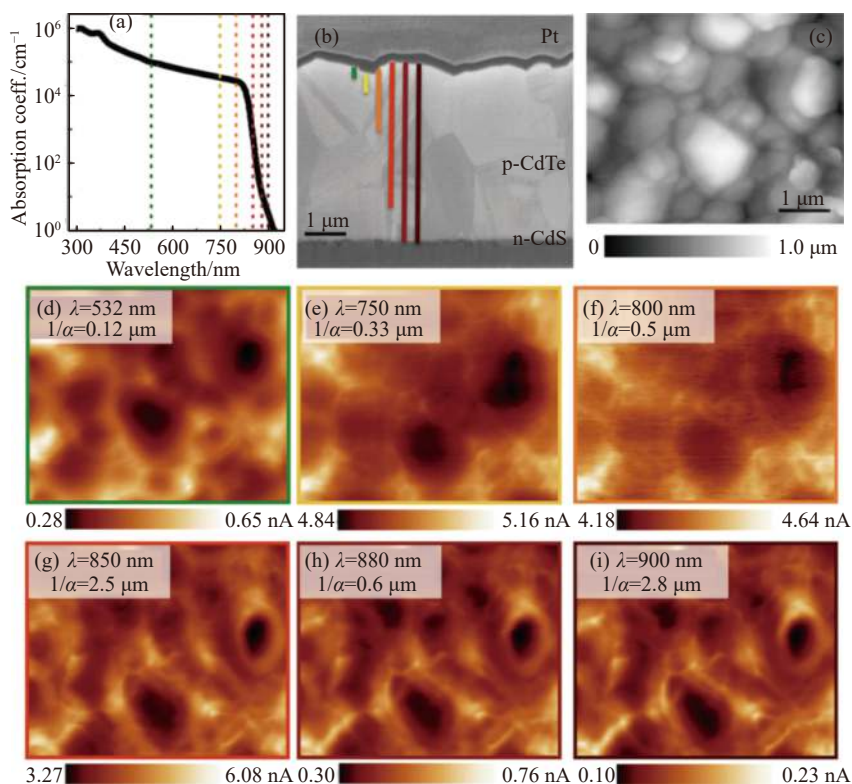


图 6 CdTe 光伏器件中晶粒和晶界对器件性能影响^[39]。(a) CdTe 的吸收系数;(b) 截面 SEM 图;(c) 表面 SEM 图;不同波长激励下显微 LBIC 成像 (d) 532 nm, (e) 750 nm, (f) 800 nm, (g) 850 nm, (h) 880 nm, (i) 900 nm

Fig.6 The influence of crystal grains and grain boundaries on device performance in CdTe photovoltaic devices^[39]. (a) Absorption coefficient of CdTe; (b) Interface SEM image; (c) Surface SEM image; Microscopic LBIC imaging under different wavelength excitation (d) 532 nm, (e) 750 nm, (f) 800 nm, (g) 850 nm, (h) 880 nm, (i) 900 nm

3.2 低维探测/光伏器件中的应用

在低维材料器件中,显微 LBIC 关联成像技术被广泛用于研究碳纳米管、半导体纳米线、二维材料器

件的能带结构,载流子弛豫动力学和探测局域的缺陷等研究^[20]。2008年,德国马普所的 Kern 等人通过 AFM-光学显微像 (Optical microscopy, OM)-LBIC 关联

成像^[41],如图 7(a)所示,发现二维材料与金属构成的双极型器件中,光电流主要分布在二维材料与电极接触的位置,他们将光电流的空间分布归因于接触区域的静电势梯度。2012年,德国慕尼黑大学的 Hartschuh 等人利用无孔 SNOM 探针,实现了碳纳米管器件的高度像-Raman 像-NOBIC 像的关联^[21],如图 7(b)所

示,由于该技术具有较高的空间分辨率,观察到较长的碳纳米管中存在电流信号的多次改变,推测光电流主要是源于局域内建电场导致的载流子分离,而非热电响应。2013年,荷兰代尔夫特理工大学 Gomez 等人同样通过变波长显微 LBIC 成像^[42],证明了二硫化钼材料具有较大的塞贝克系数和热电响应。

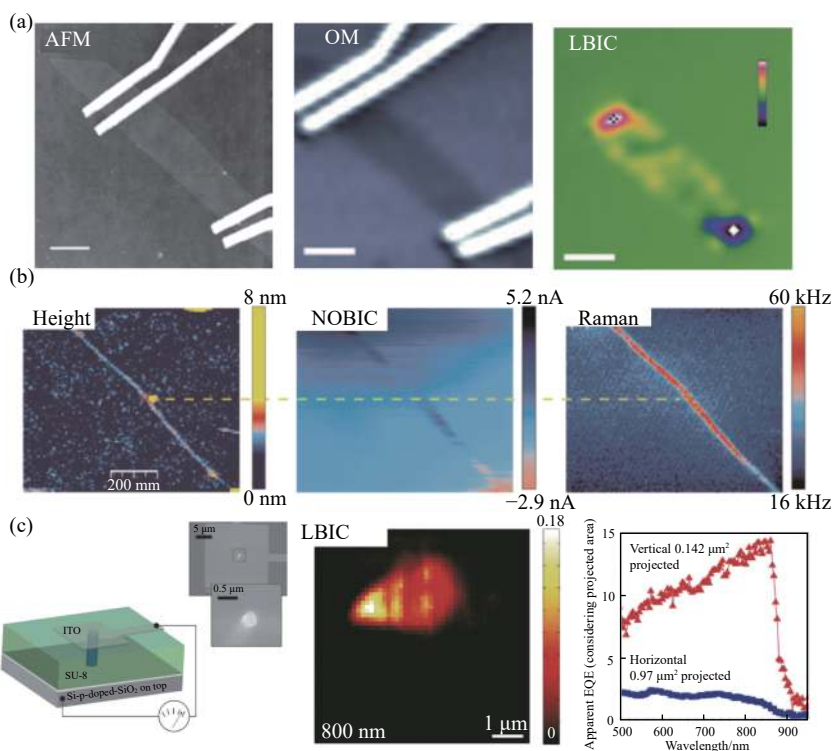


图 7 低维探测/光伏器件。(a) 石墨烯器件^[21]; (b) 碳纳米管器件^[42]; (c) 纳米线光伏器件^[3]

Fig.7 Low-dimensional detection/photovoltaic devices. (a) Graphene devices^[21]; (b) Carbon nanotube devices^[42]; (c) Nanowire photovoltaic devices^[3]

在纳米尺度的光伏器件研究方面,丹麦哥本哈根大学的 Morral 等人通过 SEM-显微 LBIC 关联成像技术进行表征^[3],发现单根纳米线中的表观光电转换效率可突破单结电池的 Shockley-Queisser 效率极限,如图 7(c)所示,结合仿真发现纳米线的光吸收截面远大于其几何截面,器件实测的光电流相比于 Lambert-Beer 定律预测得到的光电流大一个数量级,尤其对于竖直的纳米线器件而言,其最大表观量子效率可接近 15。

在新机理的纳米异质结光探测器件研究方面,2018年,加州理工学院的 Atwater 等人通过反射-LBIC 关联表征的方法研究了 Au-GaN 肖特基结的内量子效率^[43],发现表面等离激元的激发不影响热载流子器件中的电子过程,而金属的能带结构和载流子输运决

定了热载流子器件中的光电流分布。

3.3 微纳结构实现光伏、探测器件的性能增强方面的应用

由于光伏、探测器件中通常会存在光反射等光损失,通过设计微纳结构实现光场的操控,有望进一步增强光伏、探测器件的吸收,从而提升器件性能。2008年,美国莱斯大学的 Naomi J. Halas 课题组提出利用 AFM-LBIC 关联表征,研究了介质-金属球纳米结构对光电流的影响^[4],如图 8(a)所示,在单个金属球壳中,在 785 nm 和 980 nm 波长光电流有所提升,532 nm 和 633 nm 波长激励下器件光电流有所下降,而团聚结构引起的光电流在宽波段均有下降的现象。2019年,美国国家标准与技术研究院的 Zhitenev 等人采用 NOBIC 技术研究了二氧化硅小球对于光伏

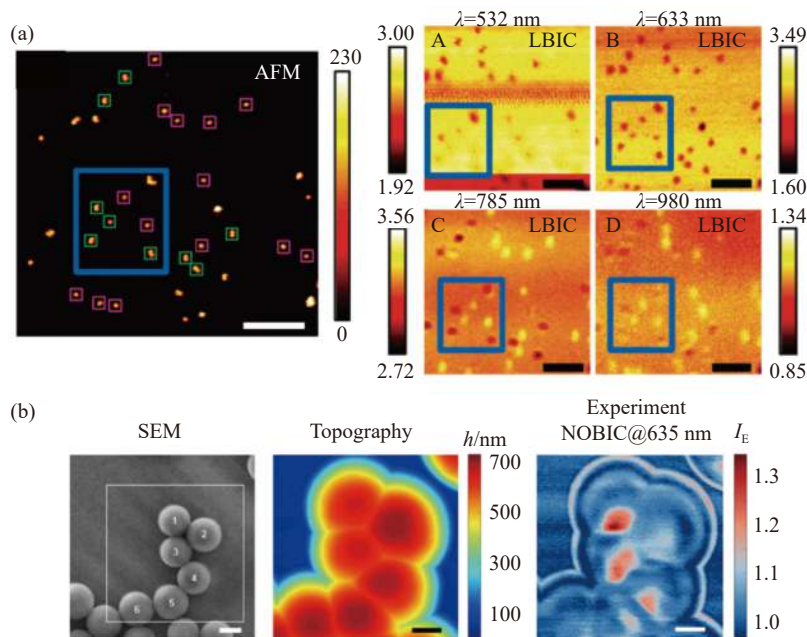


图 8 微纳结构的光伏/探测器件增强研究。(a) 金壳纳米结构对砷化镓光伏器件光电流的影响^[4]; (b) 二氧化硅微球增强效应的 NOBIC 表征^[44]
 Fig.8 Application of micro-LBIC correlation characterization technology for the enhancement effect of bulk-material photovoltaic devices. (a) The effect of gold shell nanostructures on photocurrent of GaAs photovoltaic devices^[4]; (b) NOBIC characterization of the enhancement effect of SiO₂ micro-beads^[44]

器件的增强效应^[44],如图 8(b)所示,发现二氧化硅小球的光电流增强位点位于二氧化硅小球的间隙处或边缘处。

4 总结与展望

通过将显微 LBIC 与其他多种微区成像手段相结合,已经成为解释微纳尺度上光电转换机理、构造全新微纳光电转换器件的最为有效的研究方法之一。

显微 LBIC 及其关联成像技术已分别实现了不同空间尺度和时间范围上的测试,更高时间和空间分辨率、跨越更大空间尺度和时间域上实现快速、精确测试是未来的发展方向之一。此外,将微纳尺度的多物理参数图像相关联,其中涉及到的数据采集、数据特征提取、数据处理等工作量较大,引入大数据、机器学习和人工智能等数据处理方法是该领域的另一发展趋势^[18, 45]。在应用层面,除了光伏器件和探测器件的表征,显微 LBIC 的关联表征还在储能器件^[46]、分子反应成像^[47]等领域有所应用,相信未来该技术还将应用于光-电-热等多物理过程和新型器件的研究。

参考文献:

[1] Tennyson E M, Doherty T A S, Stranks S D. Heterogeneity at

multiple length scales in halide perovskite semiconductors [J]. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4(9): 573-587.

[2] Tennyson E M, Howard J M, Leite M S. Mesoscale functional imaging of materials for photovoltaics [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(8): 1825-1834.

[3] Krogstrup P, Jørgensen H I, Heiss M, et al. Single-nanowire solar cells beyond the Shockley-Queisser limit [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(4): 306-310.

[4] Sundararajan S P, Grady N K, Mirin N, et al. Nanoparticle-induced enhancement and suppression of photocurrent in a silicon photodiode [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(2): 624-630.

[5] Ha D, Gong C, Leite M S, et al. Demonstration of resonance coupling in scalable dielectric microresonator coatings for photovoltaics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(37): 24536-24542.

[6] Hennessy J, Mcdonald P. Simple modeling techniques for analysis of laser beam induced current images [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1990, 8(2): 1127-1132.

[7] Wallmark J T. A new semiconductor photocell using lateral photoeffect [J]. *Proceedings of the IRE*, 1957, 45(4): 474-483.

[8] Szedon J R, Temofonte T A, O'keeffe T W. Scanned laser response studies of metal-insulator-silicon solar cells in polycrystalline czochralski silicon [J]. *Solar Cells*, 1980, 1(3):

- 251-259.
- [9] Marek J. Light - beam - induced current characterization of grain boundaries [J]. *Journal of Applied Physics*, 1984, 55(2): 318-326.
- [10] Bajaj J, Bubulac L O, Newman P R, et al. Spatial mapping of electrically active defects in HgCdTe using laser beam - induced current [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1987, 5(5): 3186-3189.
- [11] Chen J, Sekiguchi T, Yang D, et al. Electron-beam-induced current study of grain boundaries in multicrystalline silicon [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(10): 5490-5495.
- [12] Mukhopadhyay S, Das A J, Narayan K S. High-resolution photocurrent imaging of bulk heterojunction solar cells [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(1): 161-169.
- [13] Qiu W, Hu W. Laser beam induced current microscopy and photocurrent mapping for junction characterization of infrared photodetectors [J]. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2014, 58(2): 1-13.
- [14] Li Y, Hu W, Ye Z, et al. Direct mapping and characterization of dry etch damage-induced PN junction for long-wavelength HgCdTe infrared detector arrays [J]. *Optics Letters*, 2017, 42(7): 1325-1328.
- [15] Kwarikunda N, Van Dyk E E, Vorster F J, et al. Application of LBIC measurements for characterisation of triple junction solar cells [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2014, 439: 122-125.
- [16] Liu F, Kar S. Quantum Carrier Reinvestment-induced ultrahigh and broadband photocurrent responses in graphene -silicon junctions [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10270-10279.
- [17] Reuter C, Frisenda R, Lin D-Y, et al. A versatile scanning photocurrent mapping system to characterize optoelectronic devices based on 2D materials [J]. *Small Methods*, 2017, 1(7): 1700119.
- [18] Schubert M C, Mundt L E, Walter D, et al. Spatially resolved performance analysis for perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(26): 1904001.
- [19] Mann S A, Oener S Z, Cavalli A, et al. Quantifying losses and thermodynamic limits in nanophotonic solar cells [J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(12): 1071-1075.
- [20] Burghard M, Mews A. High-resolution photocurrent mapping of carbon nanostructures [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(7): 5752-5756.
- [21] Rauhut N, Engel M, Steiner M, et al. Antenna-enhanced photocurrent microscopy on single-walled carbon nanotubes at 30 nm resolution [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(7): 6416-6421.
- [22] Coffey D C, Reid O G, Rodovsky D B, et al. Mapping local photocurrents in polymer/fullerene solar cells with photoconductive atomic force microscopy [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(3): 738-744.
- [23] Parkinson P, Lee Y H, Fu L, et al. Three-dimensional in situ photocurrent mapping for nanowire photovoltaics [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1405-1409.
- [24] Zhu H, Xie H, Yang Y, et al. Mapping hot electron response of individual gold nanocrystals on a TiO₂ photoanode [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(4): 2423-2431.
- [25] Larmande Y, Vervisch V, Delaporte P, et al. LBIC measurement optimization to detect laser annealing induced defects in Si [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2012, 177(18): 1628-1632.
- [26] Meneill C R, Frohne H, Holdsworth J L, et al. Near-field scanning photocurrent measurements of polyfluorene blend devices: Directly correlating morphology with current generation [J]. *Nano Letters*, 2004, 4(12): 2503-2507.
- [27] Tománek P, Skarvada P, Senderáková D, et al. Nanooptics of locally induced photocurrent in monocrystalline Si solar cells [C]//Photonics, Devices, and Systems IV, SPIE, 2008, 7138: 713829.
- [28] Brenner T J K, Meneill C R. Spatially resolved spectroscopic mapping of photocurrent and photoluminescence in polymer blend photovoltaic devices [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(39): 19364-19370.
- [29] Rao G, Freitag M, Chiu H Y, et al. Raman and photocurrent imaging of electrical stress-induced p-n junctions in graphene [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(7): 5848-5854.
- [30] Gao Y, Martin T P, Thomas A K, et al. Resonance raman spectroscopic- and photocurrent imaging of polythiophene/fullerene solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2009, 1(1): 178-182.
- [31] Zhu T, Snaider J M, Yuan L, et al. Ultrafast dynamic microscopy of carrier and exciton transport [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2019, 70(1): 219-244.
- [32] Liu X, Wu B, Zhang Q, et al. Elucidating the localized plasmonic enhancement effects from a single Ag nanowire in organic solar cells [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10101-10110.
- [33] Yang B, Chen J, Shi Q, et al. High resolution mapping of two-photon excited photocurrent in perovskite microplate photodetector [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(17): 5017-5022.
- [34] Draguta S, Christians J A, Morozov Y V, et al. A quantitative and spatially resolved analysis of the performance-bottleneck in high efficiency, planar hybrid perovskite solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(4): 960-969.

- [35] Eperon G E, Moerman D, Ginger D S. Anticorrelation between local photoluminescence and photocurrent suggests variability in contact to active layer in perovskite solar cells [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(11): 10258-10266.
- [36] Leblebici S Y, Leppert L, Li Y, et al. Facet-dependent photovoltaic efficiency variations in single grains of hybrid halide perovskite [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(8): 16093.
- [37] Tennyson E M, Frantz J A, Howard J M, et al. Photovoltage tomography in polycrystalline solar cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(5): 899-905.
- [38] Tennyson E M, Garrett J L, Frantz J A, et al. Nanoimaging of open-circuit voltage in photovoltaic devices [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(23): 1501142.
- [39] Leite M S, Abashin M, Lezec H J, et al. Nanoscale imaging of photocurrent and efficiency in CdTe solar cells [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(11): 11883-11890.
- [40] West B M, Stuckelberger M, Guthrey H, et al. Grain engineering: How nanoscale inhomogeneities can control charge collection in solar cells [J]. *Nano Energy*, 2017, 32: 488-493.
- [41] Lee E J, Balasubramanian K, Weitz R T, et al. Contact and edge effects in graphene devices [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(8): 486-490.
- [42] Buscema M, Barkelid M, Zwiller V, et al. Large and tunable photothermoelectric effect in single-layer MoS₂ [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(2): 358-363.
- [43] Tagliabue G, Jermyn A S, Sundararaman R, et al. Quantifying the role of surface plasmon excitation and hot carrier transport in plasmonic devices [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 3394.
- [44] Ha D, Yoon Y, Zhitenev N B. Nanoscale imaging of photocurrent enhancement by resonator array photovoltaic coatings [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(14): 145401.
- [45] West B M, Stuckelberger M, Nietzold T, et al. Machine learning and correlative microscopy: How 'Big Data' techniques can benefit thin film solar cell characterization [C]//Proceedings of the 2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2017: 3309-3314.
- [46] Tennyson E M, Gong C, Leite M S. Imaging energy harvesting and storage systems at the nanoscale [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(12): 2761-2777.
- [47] Nilsson Z, Van Erdewyk M, Wang L, et al. Molecular reaction imaging of single-entity photoelectrodes [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(5): 1474-1486.