

专题：电介质材料和物理

Pt/BiFeO₃/Nb:SrTiO₃ 异质结的光伏效应和光调控整流特性*

刘川川 郝飞翔 殷月伟[†] 李晓光

(中国科学技术大学物理系, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 中科院强耦合量子材料物理重点实验室, 合肥 230026)

(2020年2月24日收到; 2020年3月12日收到修改稿)

铁电薄膜异质结的光伏效应因具有重要的应用前景而备受关注, 而且其中多种光伏效应机制的共存带来了丰富而复杂的物理内涵. 为了研究界面对光伏效应的重要作用, 制备了基于 BiFeO₃ 铁电薄膜的具有“金属/铁电体/半导体”非对称电极结构的 Pt/BiFeO₃/Nb:SrTiO₃ 异质结, 并系统研究了其在不同波长 (365 和 445 nm) 激光照射下的光伏效应. 在 365 nm, 74 mW/cm² 光照下, 异质结的光伏开路电压高达 0.55 V. 而且, 由于光激发和光吸收过程的不同, 365 nm 激光照射下该异质结的开路电压和短路电流比 445 nm 激光照射下的结果显著提高. 随着温度降低, 开路电压单调上升, 而不同波长下的短路电流则表现出不同的变化规律. 另外, 随着光强的提高, 异质结整流效应获得增强, 通过分析, 空间电荷限制电流传导机制对异质结输运有重要贡献, 而光生载流子将通过填充缺陷影响输运特性.

关键词: 光伏效应, 异质结, 整流特性**PACS:** 73.50.Pz, 73.40.Qv, 73.40.Ei**DOI:** 10.7498/aps.69.20200280

1 引言

最近, 氧化物铁电薄膜及其异质结的光伏效应由于在光能源转换^[1-4]、光电探测^[5-8]、信息存储^[9-11]等方面的巨大应用潜力而受到了大量关注. 相较于大部分具有较大带隙 (> 3.0 eV) 的氧化物铁电材料 (如 LiNbO₃, BaTiO₃, (Pb, Zr)TiO₃ 等), 铁酸铋 (bismuth ferrite, BiFeO₃, BFO) 薄膜具有较低的能隙 (约为 2.7 eV) 和较大的铁电极化 (大于 50 μC/cm²)^[12-15], 甚至可以表现出可见光照下的光伏效应^[2,16-19], 因而成为这一研究领域的热点.

一般情况下, 铁电薄膜异质结的光伏效应主要来源于以下方面^[1,20,21]: 1) 体光伏效应. 铁电材料

自身非中心对称的原子晶格排布, 使其晶格中运动的光生载流子具有不对称的动量, 导致对外形成定向的光电流输出. 2) 退极化场效应. 当铁电薄膜与电极接触时, 极化电荷被不完全屏蔽, 导致铁电薄膜体内存在退极化场, 可以驱动光生载流子的分离, 形成光伏效应. 3) 畴壁模型. 光生电子-空穴对在铁电畴内大量复合, 难以迁移出去, 而铁电畴壁处存在很大的局域电场可以使光生电子-空穴对有效地分离, 产生光伏效应, 甚至可以在多个畴壁串联的方向对外表现出超过带隙的大光生电压. 4) 界面效应. 各种存在于界面附近的局域电场, 比如: 铁电薄膜与金属电极形成肖特基接触, 从而界面区域形成肖特基结内建电场, 当光照射结区并产生光生电子-空穴对时, 这些光生载流子会受到该内建电场的牵引而定向运动, 从而对外表现出光伏

* 国家自然科学基金 (批准号: 51790491, 21521001, 51972296) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2016YFA0300103, 2019YFA0307900) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: yyw@ustc.edu.cn

效应. 由于上述光伏效应的复杂作用, 铁电薄膜异质结中可能同时存在多种光伏效应原理. 在这些光伏原理中, 界面效应对铁电光伏器件的小型化特别重要, 因为随着铁电薄膜厚度的降低, 体效应可能随厚度降低而减弱, 畴壁效应也可能因为厚度方向减少的畴壁个数而减弱, 而界面效应的贡献则会更为凸显和重要.

人们已对铁电异质结中界面光伏效应开展了一系列研究. 例如, 在铁电异质结中, 基于铁电极化对界面处局域电场的调控, 可以非常容易地调控光生电流的大小甚至方向^[21]; 利用具有不同功函数的电极材料对铁电异质结界面肖特基势垒的调控, 可以实现对光伏效应的强调制^[22]; 而在 ITO/BFO/Pt 异质结界面处插入一层氧化锌 (ZnO) 薄膜, ITO/ZnO/BFO/Pt 异质结的光生电流得到了明显的提高, 这是源于插入的 ZnO 薄膜可以产生出大量的电子-空穴对, 从而对光电流做出贡献^[14]. 除了利用插层设计, 直接使用半导体电极也可以在半导体电极一侧引入耗尽层从而对光伏效应实施有效调控. 掺入 Nb 的 SrTiO₃ (NSTO, 能隙为 3.2 eV) 是一种广泛被用作钙钛矿材料底电极的半导体材料, 可以直接利用其作为衬底生长 BFO 等铁电薄膜材料并在铁电薄膜上制备金属电极, 从而获得“金属/铁电体/半导体”强非对称铁电异质结, 并开展光伏效应研究^[10,23–26]. 如 Hu 等^[23]使用这种方法制备了 Pt/Sm_{0.1}Bi_{0.9}FeO₃ (3 nm)/NSTO 铁电异质结, 基于波长为 250–385 nm (光子能量 > 3.2 eV) 的光照研究, 发现其隧穿电致电阻可被光调控, 光生电压可达 0.1 V. 基于波长为 405 nm (光子能量 ~3.0 eV) 的光照, 人们在 Pt/Bi_{0.9}Eu_{0.1}FeO₃/Nb:SrTiO₃ 异质结中也研究了铁电极化对光伏效应的影响, 发现其光生电压可达 0.38 V^[10]. 考虑到 BFO (~2.7 eV) 和 NSTO (~3.2 eV) 具有不同的能隙, 若选择具有合适光子能量的辐照分别用于单独激发 BFO (2.7 eV < 光子能量 < 3.2 eV) 和同时激发 BFO 及 NSTO (光子能量 > 3.2 eV), 则不同的界面相关光生载流子激发过程, 很可能带来不同的物理现象, 从而进一步帮助理解铁电异质结中的界面光伏效应.

本文通过生长具有非对称“金属/铁电体/半导体”结构的 Pt/BFO/NSTO 异质结, 并使用不同波长 (365 nm/3.4 eV, 445 nm/2.8 eV) 的光辐照, 研

究了异质结光伏效应、输运特性随温度、光强的变化, 并基于异质结能带结构对不同波长光激发下的物理过程进行了分析, 解释了上述实验结果.

2 实验方法

本文使用磁控溅射技术在 NSTO (001) 单晶衬底上生长 BFO 薄膜, 溅射温度为 680 °C, 生长气氛为氧气与氩气的混合气体 (比例为 1:9), 气压为 1.0 Pa. 为了使 Pt/BFO/NSTO 异质结的界面尽可能地少受外界污染物等影响, 在 NSTO 衬底上生长获得 BFO 薄膜后, 立刻在 BFO 薄膜表面制备厚度约为 10 nm 的半透明 Pt 薄膜, 并利用紫外光刻技术使得顶电极 Pt 尺寸为 30 μm × 30 μm. 与结区相连的顶电极测试引线与 BFO 薄膜间被一层 SiO₂ 绝缘层隔绝开, NSTO 衬底上制备欧姆接触的底电极引线, 正向、负向电压分别施加在 Pt 顶电极、NSTO 底电极上, 如图 1(a) 所示. 使用 X 射线衍射仪 (XRD, Cu Kα1, 波长为 1.540598 Å, Panalytical X'pert) 表征 BFO 薄膜结构; 使用 Radiant Technologies 公司生产的型号 Precision Premier II (Radiant Tech.) 仪器测试 BFO 薄膜的铁电性; 使用 Keithley 2410 源表对 Pt/BFO/NSTO 异质结的伏安特性进行表征; 使用激光二极管作为辐照光源, 波长 (λ) 为 365 和 445 nm. 变温测试在 linkman TMS 94 变温测试平台中完成.

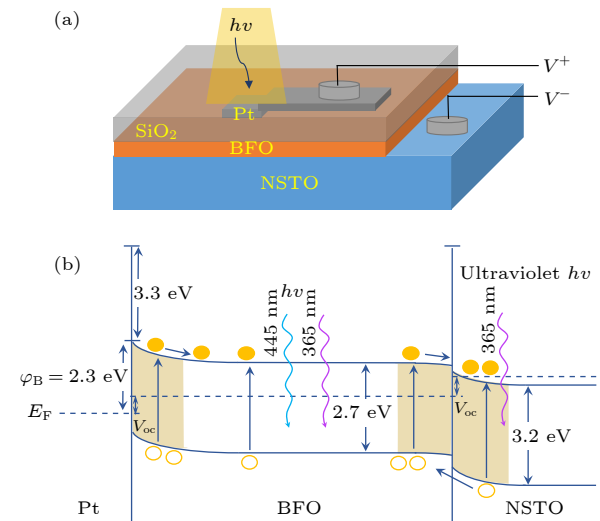


图 1 Pt/BFO/NSTO 异质结 (a) 样品结构示意图; (b) 能带结构示意图

Fig. 1. Pt/BFO/NSTO heterojunction: (a) Schematic illustration; (b) energy band structure diagram.

3 实验结果与分析

3.1 Pt/BFO/NSTO 异质结能带结构分析及结构和铁电表征

Pt/BFO/NSTO 异质结的结构示意图如图 1(a) 所示. 首先对 Pt/BFO/NSTO 异质结光照下的能带结构进行分析, 如图 1(b) 所示. 在该异质结的能带中, 基于 BFO 氧化物薄膜的生长条件 (低氧压 0.1 Pa), 因其中存在难以避免的氧空位, 故可以认为是弱 n 型的半导体 (带隙为 2.7 eV, 电子亲和能是 3.3 eV)^[27,28], 而 NSTO 是重掺杂 (0.7 wt%) 的 n 型半导体 (能隙为 3.2 eV, 电子亲和能是 4.0 eV). 同时, Pt 金属的功函数是 5.6 eV. 基于费米面的连接过程, Pt/BFO 界面处存在一个肖特基势垒 (高度大约为 2.3 eV), 在 BFO 一侧形成耗尽层内建电场区; 而 BFO/NSTO 界面则构成了一个 n⁺-n 结, 在 BFO 和 NSTO 侧均存在耗尽层内建电场区. 上述耗尽层内建电场方向相同. 光照下, 光激发所产生的电子-空穴对会受到界面处内建电场的牵引向相反的方向运动而分离, 从而对外表现出光伏效应. 对于 445 nm 的光照 (光子能量为 2.8 eV), 仅两个界面 BFO 一侧耗尽层中产生电子-空穴对的分离; 而 365 nm 的光照 (光子能量为 3.4 eV) 不但可以在 BFO 中激发电子-空穴对, 还足以在 NSTO 中激发产生电子-空穴对, 从而使其对光伏效应做出贡献^[29]. 这种与界面相关的不同光生载流子激发过程将会影响光伏效应和输运性质.

为了确定 BFO 薄膜的生长质量, 使用 XRD 对 BFO (~60 nm)/NSTO 异质结的结构进行了表征 (图 2(a)). 由图 2(a) 可以看到, 与 NSTO 衬底一样, BFO 薄膜的 XRD 结果中也只有 (00*l*) 峰出现, 未发现其他杂相, 表明 BFO 薄膜具有较好的外延质量与取向. 基于 XRD 数据, 计算得到 BFO 薄膜的赝立方晶胞 *c* 轴方向晶格参数为 4.02 Å, 比 BFO 块材 (3.96 Å) 大, 说明 BFO 薄膜沿面外方向受到拉应变 ($\epsilon_{zz} \sim +1.52\%$). 基于 BFO 的泊松比 $\nu = 0.33$ ^[30,31], 利用泊松方程 $\epsilon_{zz} = -\frac{2\nu}{1-\nu}\epsilon_{xx}$, 计算得到 BFO 薄膜受到的面内压应变 ϵ_{xx} 为 -1.54%. 其之所以受到面内压应变, 是由于 NSTO 衬底的面内晶格参数 (~3.905 Å) 比 BFO 小. 之后在室温对 BFO 薄膜 (200 nm) 的铁电性进行了测试,

结果如图 2(b) 所示. 电极化-电场 (*P*-*E*) 回线图具有典型的铁电回滞线形, 其中, 剩余铁电极化约为 60 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 饱和铁电极化约为 63 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 其铁电性能与之前报道的 (001) 取向的高质量 BFO 薄膜相一致^[19,27], 表明 BFO 薄膜具有良好的铁电性.

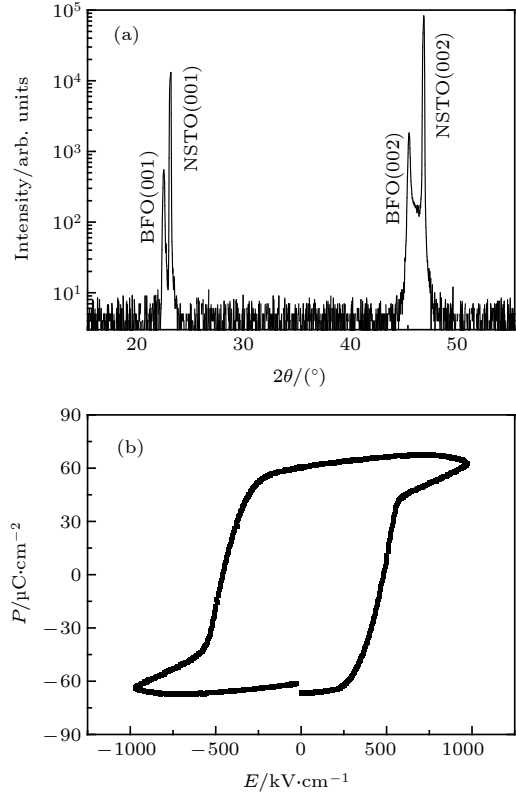


图 2 (a) BFO/NSTO 异质结的 XRD 测试结果; (b) 在 2 kHz 下测量 BFO (200 nm) 薄膜的 *P*-*E* 铁电回滞曲线
Fig. 2. (a) XRD pattern of BFO/NSTO heterojunction; (b) *P*-*E* hysteresis loop of BFO (200 nm) film measured under 2 kHz.

3.2 不同强度光辐照下的光伏效应

接下来系统研究了黑暗及不同光强的 365 和 445 nm 波长光照下 Pt/BFO(60 nm)/NSTO 异质结在室温下的电流密度-电压 (*J*-*V*) 曲线. 从异质结的 *J*-*V* 曲线可以看到, 在不加光照时, 该曲线几乎是线性的, 且关于原点中心对称. 随着照射光强度的增加, 电流密度在正负电压方向都单调增加, 特别是表现出了明显的整流行为: 正向电压下电流密度增长更为显著. 这一实验结果说明, 在光照辅助下, Pt/BFO/NSTO 异质结可以表现出更为显著的二极管效应, 这种光辅助的二极管特性与具有非对称结构的 Pt/BFO/NSTO 异质结中光生载流子的注入有关^[32]. 不同光照下异质结的传导机制

将在 3.4 节中详细讨论.

更为重要地, 通过图 3 的 J - V 曲线, 可以看到 Pt/BFO/NSTO 异质结表现出显著的光伏效应. 图 4 展示了该异质结的室温开路电压 (V_{oc}) 及短路电流密度 (J_{sc}) 随光照强度的变化规律. 如图 4(a) 所示, 在 $\lambda \sim 365$ nm, 74 mW/cm² 的光照下, 开路电压可以达到 0.55 V, 短路电流密度可以达到 208 μ A/cm², 显著高于 445 nm 光照下的 V_{oc} 和 J_{sc} . 作为对比, 文献中基于 NSTO 的铁电异质结在 365 nm 光照下的开路电压、短路电流密度最高仅为 0.54 V, 220 μ A/cm² (153 mW/cm², 光照强度是本文光照强度的 2 倍)^[23–25]. 此外, 图 4(b) 的结果表明, 短路电流密度的大小正比于光照强度, 这是因为在更高强度的光辐照下, 更多的光子会激发出更多的载流子, 从而贡献出更大的光生电流^[1].

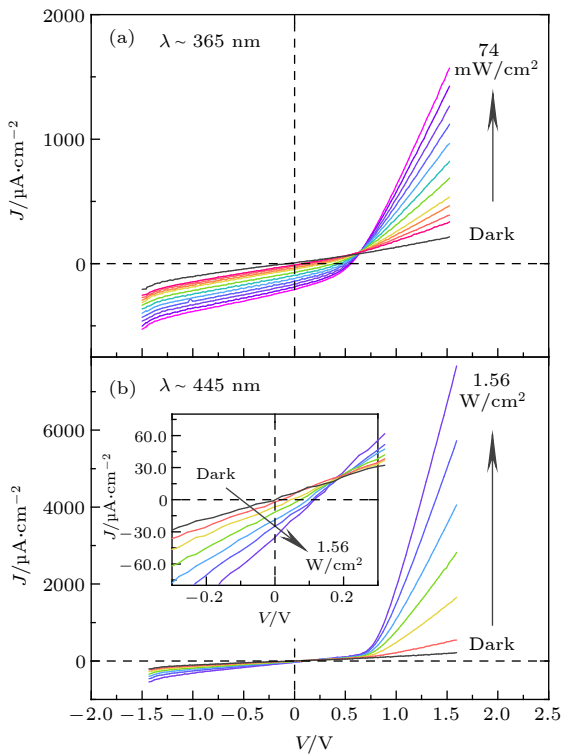


图 3 室温下, 黑暗及不同光强的光照射下 Pt/BFO(60 nm)/NSTO 异质结的 J - V 曲线 (a) 波长 365 nm 光照下的结果; (b) 波长 445 nm 光照下的结果, 插图为低电压区域的放大图像

Fig. 3. J - V curves of Pt/BFO(60 nm)/NSTO heterojunction in the dark and under the laser irradiation with various irradiation intensities at room temperature: (a) $\lambda \sim 365$ nm; (b) $\lambda \sim 445$ nm. The inset of panel (b) shows the magnified image at low voltages.

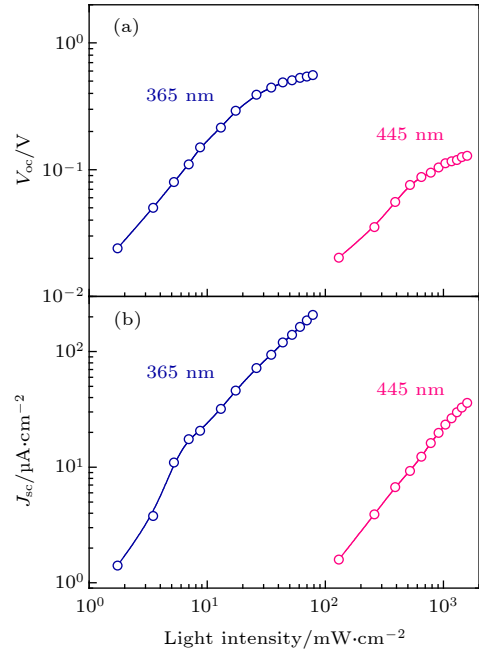


图 4 不同波长光照下的 (a) 开路电压和 (b) 短路电流密度随着光照强度的变化

Fig. 4. Light intensity dependent (a) open-circuit voltage and (b) short-circuit current density under laser irradiation with different wavelengths.

同时, 365 nm 的外量子效率 (每个入射光子可以产生的电子-空穴对数目) 约是 445 nm 的 260 倍 (在约 100 mW/cm² 光照下). 这个巨大的差异正是源自两种波长光照下异质结中不同的光激发机制. 首先, 这是因为 365 nm 的光照 (光子能量为 3.4 eV) 不但可以在 BFO 中激发电子-空穴对, 还足以在 NSTO 中激发产生电子-空穴对, 从而使光伏效应更为显著. 另一方面, Pt/BFO/NSTO 异质结对两种波长光的吸收过程也有很大的区别. BFO 对 445 nm 的光吸收系数 α 为 4×10^4 cm⁻¹, 远小于对 365 nm 光的吸收系数 2.6×10^5 cm⁻¹^[33]. 根据光照强度 $I_0(d)$ 和穿透距离 d 的关系 $I_v(d) = I_0 e^{-\alpha d}$ ^[34], 并且忽略半透明薄 Pt 中的光吸收, 可知 445 nm 的光只有约 21% 会被 BFO 吸收, 而对于 365 nm, 有 79% 的光被 BFO 吸收, 剩余的 21% 被 NSTO 吸收. 只有被材料吸收的光才可能对光生电流产生贡献. 所以, 365 nm 光照时特别大的光生电流也与异质结对其更为显著的光吸收有关.

3.3 不同温度下 Pt/BFO/NSTO 异质结的光伏效应

我们还系统研究了 80 — 300 K 范围内温度依赖的光伏效应 (图 5). 从图 5 可以看到, 在两种波

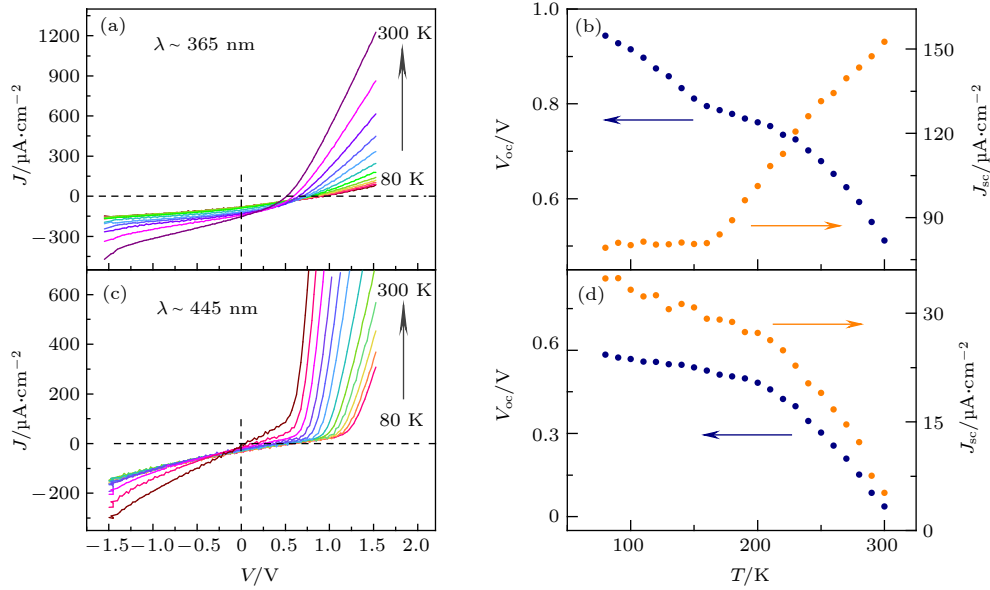


图 5 (a), (c) 不同温度下 Pt/BFO/NSTO 异质结的 J - V 曲线; (b), (d) 开路电压和短路电流密度随温度的变化; (a), (b) $\lambda \sim 365$ nm, 74 mW/cm^2 ; (c), (d) $\lambda \sim 445$ nm, 1.56 W/cm^2

Fig. 5. (a), (c) Temperature dependent J - V curves of Pt/BFO/NSTO heterojunction under laser irradiation; (b), (d) corresponding temperature dependent open-circuit voltage and short-circuit current density. In (a) and (b), $\lambda \sim 365$ nm, 74 mW/cm^2 ; in (c) and (d), $\lambda \sim 445$ nm, 1.56 W/cm^2 .

长光的照射下, 开路电压整体上都随着温度的降低而逐渐增加, 而短路电流密度随着温度的变化趋势则截然相反: 在 365 nm 光照下, J_{sc} 随温度降低而降低; 在 445 nm 光照下, J_{sc} 随温度降低而上升.

首先, 开路电压随温度降低而升高的现象在很多光伏异质结器件中都有所报道^[35-42], 可能与以下因素有关: 1) 开路电压与异质结内建电场密切相关, V_{oc} 的最大值受限于内建电场. 随着温度的降低, 材料费米能级的变化及载流子浓度的变化会导致内建电场的增加, 使得开路电压升高^[35-37,43]; 2) 基于光伏效应 J - V 测试过程, 光照下异质结在 V_{oc} 时电流为零, 可视为 V_{oc} 下的异质结正向电流与光生电流相抵消, 即 V_{oc} 的测试值大小可能受到运输过程的影响. 因此, 温度可以通过影响热电子激发、声子热散射等影响运输, 导致开路电压的变化^[38-42]. 另外, 值得注意的是, 随着温度的降低, 两种波长下的开路电压均是先快速增加, 然后在 200 K 以下增加变缓, 这可能源自不同的 V_{oc} 调制原理, 比如 200 K 以上的温度可能能够激发出更为显著的热电子. 另外, 随着温度的继续降低, 445 nm 波长下的开路电压均匀缓慢地升高, 而 365 nm 波长下的开路电压开始缓慢增大, 然后在低于 170 K 之后快速升高. 这种不同可能源自 365 nm 光照下 NSTO 参与光伏效应, 使得光伏物

理过程更为复杂的原因^[29,44].

更能体现两种波长下光伏物理过程和载流子运输规律不同的, 是截然不同的 J_{sc} 随温度的变化规律. 从图 5(b) 可以看到, 在波长为 365 nm 的光照下, 短路电流密度在 170 K 以下时基本不变, 而在 170 K 以上时随着温度上升急剧增加. 这一结果与其他光伏异质结器件中得到的规律相类似^[36], 随温度上升而增加的 J_{sc} 一般被认为与热激发过程有关, 因此用 Arrhenius 热激活模型^[45-47] 拟合温度依赖的短路电流密度:

$$J_{sc} = A \exp(-\Delta/k_B T), \quad (1)$$

其中, A 是拟合参数, Δ 是相应陷阱能级的激活能, k_B 是玻尔兹曼常数. 图 6 为拟合结果, 从中得到热激活能 (陷阱深度) $\Delta = 20 \text{ meV}$.

与 365 nm 波长的光辐照情况不同的是, 在波长为 445 nm 的光照情况下, 短路电流密度随着温度的上升不断下降. 这种变化规律在以前文献中也有所报道, 可能与以下因素有关: 1) 温度升高时, 半导体中的热扰动及声子散射增强, 导致更低的 J_{sc} ^[48]; 2) 扩散电流和复合电流与光生电流方向相反, 其高温下的增加可导致最后测量得到的 J_{sc} 的降低^[49]; 3) 一般情况下, 光伏异质结的开路电压与短路电流密度有正相关关系 ($V_{oc} \propto \ln J_{sc}$)^[50,51],

随温度上升而下降的光生电压也可能对降低的短路电流有所贡献^[52]. 两种波长下不同的 J_{sc} 随温度的变化规律说明, 在 365 nm 波长引入 NSTO 光伏效应后, 输运特性被极大地调制.

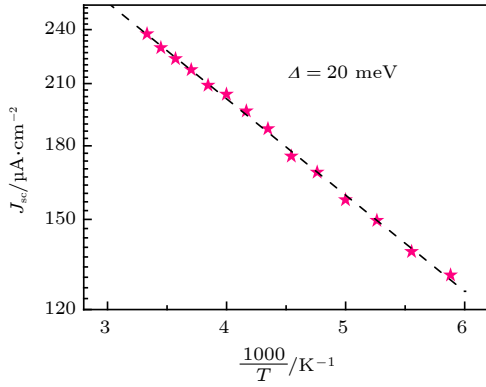


图 6 J_{sc} 随 $1000/T$ 的变化及 Arrhenius 公式拟合

Fig. 6. J_{sc} vs. $1000/T$ and the fitting result by Arrhenius model.

3.4 Pt/BFO/NSTO 异质结的导电机理分析

由上述实验可见, Pt/BFO/NSTO 异质结具有明显的光调控整流效应: 在不加光时, $J-V$ 几乎呈线性变化关系, 而光照下表现出明显的非线性整流型 (见图 3). 为了更加深入地理解这种现象, 需要分析其中的传导机制. 一般情况下, 类似的异质结中可能的传导机制包括肖特基发射模型和空间电荷限制电流 (space-charge limited current, SCLC) 模型等^[53], 两种模型的介绍如下.

1) 肖特基发射模型. 当金属和半导体材料接触时, 费米面重构可能在界面处形成肖特基势垒. 这种情况下, 肖特基发射可能是主要的传导机制, 相应的非线性 $J-V$ 曲线满足下面的关系:

$$J_F = A_0 T^2 \exp\left[-\frac{q\varphi_B}{k_B T}\right] \exp\left[\frac{qV}{nk_B T}\right], \quad (2)$$

其中, A_0 是有效 Richardson 常数, φ_B 是肖特基势垒的高度, q 是电子的电荷量, n 是理想因子, k_B 是玻尔兹曼常数. 利用肖特基发射模型对波长为 365 和 445 nm 光照下的 $J-V$ 曲线 (图 5(a) 和 (图 5(c))) 进行了拟合, 不同温度下的拟合参数如图 7 所示. 在不同温度下, 365 nm 波长下理想因子 n 的值从 14 到 25 变化, 445 nm 波长下理想因子 n 的值从 45 到 150 变化, 远大于 1^[54,55], 说明在本文测试条件下 Pt/BFO/NSTO 异质结的主要传导机制应该不是肖特基发射.

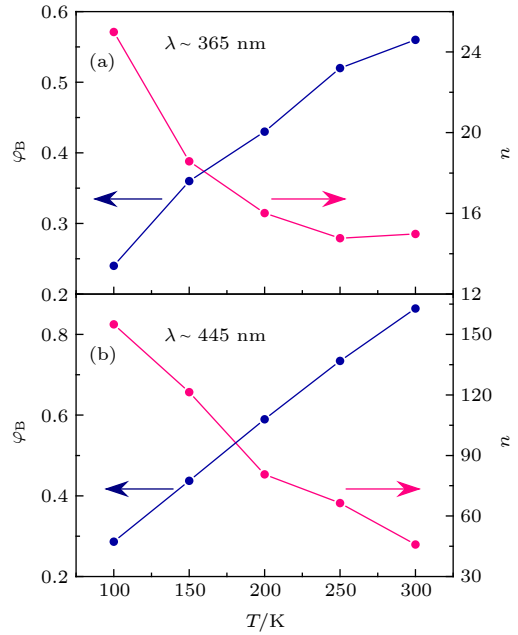


图 7 肖特基势垒高度和理想因子随温度的变化 (a) $\lambda \sim 365$ nm, 74 mW/cm^2 ; (b) $\lambda \sim 445$ nm, 1.56 W/cm^2

Fig. 7. Temperature dependent Schottky barrier height and ideal factor: (a) $\lambda \sim 365$ nm, 74 mW/cm^2 ; (b) $\lambda \sim 445$ nm, 1.56 W/cm^2 .

2) 基于 SCLC 模型, $J-V$ 曲线满足如下关系^[53,56]:

$$J \propto V^m, \quad (3)$$

其中 m 是拟合参数. 图 8(a) 展示了波长为 445 nm 的不同光强辐照下的 $J-V$ 曲线 (图 3(b)) 的拟合结果. 在低电压下, $J-V$ 曲线会表现出接近线性电阻的行为 ($J \propto V$), 这时在电场驱动下的载流子有相当一部分会填充在浅陷阱 (shallow traps) 内. 随着电压的增大, 当到达转变电压 V_{tran} 时, 浅陷阱逐渐被完全填充, 在这之后, 部分被填充的深陷阱 (deep traps) 开始在传导过程中占据主导地位, 此时, $J \propto V^m$, 且 $m > 2$. 在更高的电压 ($> V_{\text{tran}}$) 下, 深陷阱将被逐渐完全填充, 于是深陷阱的自由传导机制开始起作用, 此时 $J \propto V^2$.

随着光强的增加, V_{tran} 和 V'_{tran} 单调降低, 如图 8(b) 所示, 这与更多的光生载流子填充缺陷有关. 基于 SCLC 模型, 转变电压 V_{tran} 满足如下关系^[53]:

$$V_{\text{tran}} = \frac{q(H_a - p_t)d^2}{2K}, \quad (4)$$

其中, H_a 是缺陷密度, p_t 是被俘获的载流子密度, d 是样品厚度. 因此, 当光生载流子增加时, 相同外加电压下缺陷俘获载流子浓度 p_t 将会有效增加, 导致转变电压 V_{tran} 降低. 这不但解释了不同光强下 $J-V$ 曲线的变化, 也佐证了 SCLC 模型对样品

的适用性. 而对于 365 nm 的光照情况, SCLC 模型不能很好地拟合, 这源自在 365 nm 光照下, 更强的光子能量 (3.4 eV) 足以引发 NSTO (能隙为 3.2 eV) 参与光伏效应, NSTO 光激发的加入使得异质结传导机制变得更为复杂. 两种波长下传导机制的不同可能是导致图 5 中 J_{sc} 随温度变化规律不同的原因之一.

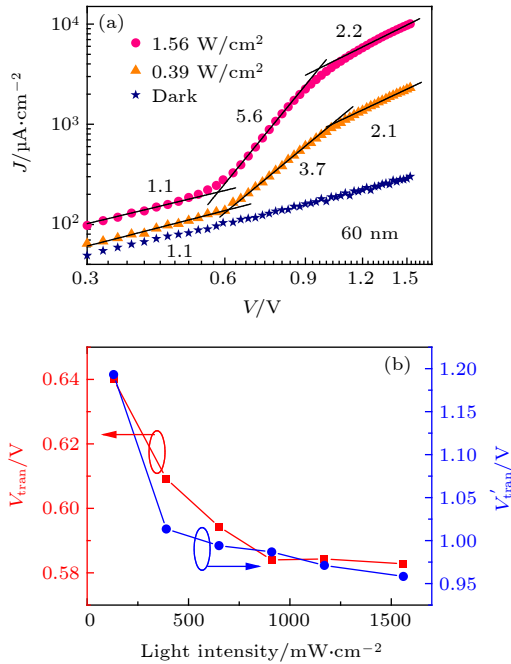


图 8 (a) 在 445 nm 光照和不加光时 Pt/BFO/NSTO 异质结的 J - V 曲线, 黑色实线是根据 SCLC 模型拟合的结果; (b) V_{tran} 和 V'_{tran} 随光强的变化关系

Fig. 8. (a) J - V curves of Pt/BFO/NSTO heterojunction in the dark and under the laser irradiation with different irradiation intensities for 445 nm wavelength. The black solid lines are fitting results by SCLC model. (b) Light intensity dependent V_{tran} and V'_{tran} .

最后, 需要注意的是, 在 BFO 异质结或单晶样品中, 有报道发现 BFO 的铁电极化方向翻转可以调控异质结的二极管效应和光伏效应^[10,19,23,57]. 这种现象一般被归结于退极化场的调控、氧空位的移动或者铁电场效应对界面势垒的调节等^[23,57,58]. 但是, 本文中的 Pt/BFO(60 nm)/NSTO 样品由于 BFO 薄膜较为导电 (可能源自较为丰富的氧空位), 在施加电压达到铁电极化翻转电压前被击穿, 未能获得铁电性对整流效应和光伏效应的影响.

4 结论

本文采用磁控溅射技术, 构建了由 60 nm 的

BFO 薄膜构成的 Pt/BFO/NSTO 异质结, 并研究了该异质结在波长为 365 和 445 nm 的光辐照下的光伏效应和光调控整流效应. 在波长 365 nm 的光激发下, 异质结表现出显著增强的开路电压和短路电流 (74 mW/cm^2 光照强度下两者分别达到 0.55 V, $208 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$), 而且其短路电流随温度下降而下降的变化趋势与 445 nm 光照下的变化趋势相反. 上述结果与不同波长下异质结不同的光激发载流子过程和光吸收过程有关. 另外, 通过对 Pt/BFO/NSTO 异质结传导机制的分析, 发现波长 445 nm 的不同光强光照下异质结的线性到非线性的伏安输运特性, 可以被 SCLC 传导模型描述. 这些结果有利于人们进一步理解具有不同界面的铁电异质结中的光伏效应, 有助于设计与光电效应相关的异质结器件.

参考文献

- [1] Tan Z W, Hong L Q, Fan Z, Tian J J, Zhang L Y, Jiang Y, Hou Z P, Chen D Y, Qin M H, Zeng M, Gao J W, Lu X B, Zhou G F, Gao X S, Liu J M 2019 *NPG Asia Mater.* **11** 20
- [2] Nechache R, Harnagea C, Li S, Cardenas L, Huang W, Chakrabartty J, Rosei F 2014 *Nat. Photonics* **9** 61
- [3] Grinberg I, West D V, Torres M, Gou G Y, Stein D M, Wu L Y, Chen G N, Gallo E M, Akbashev A R, Davies P K, Spanier J E, Rappe A M 2013 *Nature* **503** 509
- [4] Chakrabartty J, Harnagea C, Celikin M, Rosei F, Nechache R 2018 *Nat. Photonics* **12** 271
- [5] Wang J, Ma J, Yang Y B, Chen M F, Zhang J X, Ma J, Nan C W 2019 *ACS Appl. Electron. Mater.* **1** 862
- [6] Li J K, Ge C, Jin K J, Du J Y, Yang J T, Lu H B, Yang G Z 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 142901
- [7] Wang X D, Wang P, Wang J L, Hu W D, Zhou X H, Guo N, Huang H, Sun S, Shen H, Lin T, Tang M H, Liao L, Jiang A Q, Sun J L, Meng X J, Chen X S, Lu W, Chu J H 2015 *Adv. Mater.* **27** 6575
- [8] Wang P, Wang Y, Ye L, Wu M Z, Xie R Z, Wang X D, Chen X S, Fan Z Y, Wang J L, Hu W D 2018 *Small* **14** e1800492
- [9] Guo R, You L, Zhou Y, Shih L Z, Zou X, Chen L, Ramesh R, Wang J L 2013 *Nat. Commun.* **4** 1990
- [10] Wei M C, Liu M F, Yang L, Xie B, Li X, Wang X Z, Cheng X Y, Zhu Y D, Li Z J, Su Y L, Li M Y, Hu Z Q, Liu J M 2020 *Ceram. Int.* **46** 5126
- [11] Thakoor S 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 3319
- [12] Liu C C, Sun H Y, Ma C, Chen Z W, Luo Z, Su T S, Yin Y W, Li X G 2020 *IEEE Electron Device Lett.* **41** 42
- [13] Liu Y K, Yao Y P, Dong S N, Yang S W, Li X G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 075113
- [14] Fan Z, Yao K, Wang J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 162903
- [15] Basu S R, Martin L W, Chu Y H, Gajek M, Ramesh R, Rai R C, Xu X, Musfeldt J L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 091905
- [16] Chen B, Zheng X J, Yang M J, Zhou Y, Kundu S, Shi J, Zhu K, Priya S 2015 *Nano Energy* **13** 582
- [17] Zhao R D, Ma N, Qi J, Mishra Y K, Adelung R, Yang Y 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1800791

- [18] Yang T, Wei J, Guo Y, Lü Z, Xu Z, Cheng Z 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 23372
- [19] You L, Zheng F, Fang L, Zhou Y, Tan L Z, Zhang Z Y, Ma G H, Schmidt D, Rusydi A, Wang L, Chang L, Rappe A M, Wang J L 2018 *Sci. Adv.* **4** eaat3438
- [20] Yuan Y B, Xiao Z G, Yang B, Huang J S 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 6027
- [21] Cai T Y, Ju S 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157801 (in Chinese) [蔡田怡, 隗胜 2018 物理学报 **67** 157801]
- [22] Zhang J J, Su X D, Shen M R, Dai Z H, Zhang L J, He X Y, Cheng W X, Cao M Y, Zou G F 2013 *Sci. Rep.* **3** 2109
- [23] Hu W J, Wang Z H, Yu W L, Wu T 2016 *Nat. Commun.* **7** 10808
- [24] Quattropiani A, Makhort A S, Rastei M V, Versini G, Schmerber G, Barre S, Dinia A, Slaoui A, Rehspringer J L, Fix T, Colis S, Kundys B 2018 *Nanoscale* **10** 13761
- [25] Jin K X, Zhai Y X, Li H, Tian Y F, Luo B C, Wu T 2014 *Solid State Commun.* **199** 39
- [26] Qu T L, Zhao Y G, Xie D, Shi J P, Chen Q P, Ren T L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 173507
- [27] Feng L, Yang S W, Lin Y, Zhang D L, Huang W C, Zhao W B, Yin Y W, Dong S N, Li X G 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 26036
- [28] Huang W C, Liu Y K, Luo Z, Hou C M, Zhao W B, Yin Y W, Li X G 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 234005
- [29] Wang X J, Zhou Q, Li H, Hu C, Zhang L L, Zhang Y, Zhang Y H, Sui Y, Song B 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 122103
- [30] Yang M M, Zhao X Q, Wang J, Zhu Q X, Zhang J X, Li X M, Luo H S, Li X G, Zheng R K 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 052902
- [31] Biegalski M D, Dörr K, Kim D H, Christen H M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 151905
- [32] Lord K, Hunter D, Williams T M, Pradhan A K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 052116
- [33] Dong H F, Wu Z G, Wang S Y, Duan W H, Li J B 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 072905
- [34] Sze S M, Ng K K 2006 *Physics of Semiconductor Devices* (3rd Ed.) (Hoboken: John Wiley & Sons Inc) p53
- [35] Cao R N, Xu F, Zhu J B, Ge S, Wang W Z, Xu H T, Xu R, Wu Y L, Ma Z Q, Hong F, Jiang Z M 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 188801 (in Chinese) [曹汝楠, 徐飞, 朱佳斌, 葛升, 王文贞, 徐海涛, 徐闰, 吴杨琳, 马忠权, 洪峰, 蒋最敏 2016 物理学报 **65** 188801]
- [36] Riedel I, Parisi J, Dyakonov V, Lutsen L, Vanderzande D, Hummelen J C 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 38
- [37] Kemerink M, Kramer J M, Gommans H H P, Janssen R A J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 192108
- [38] Snaith H J, Mende S L, Grätzel M, Chiesa M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045306
- [39] Elumalai N K, Uddin A 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 391
- [40] Katz E A, Faiman D, Tuladhar S M, Kroon J M, Wienk M M, Fromherz T, Padinger F, Brabec C J, Sariciftei N S 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5343
- [41] Sun J R, Shen B G, Sheng Z G, Sun Y P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3375
- [42] Hao F X, Zhang C, Liu X, Yin Y W, Sun Y Z, Li X G 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 131104
- [43] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2008 *The Physics of Semiconductors* (7th Ed.) (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) p183 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 2008 半导体物理学(第7版) (北京: 电子工业出版社) 第183页]
- [44] Shen J X, Qian H Q, Wang G F, An Y H, Li P G, Zhang Y, Wang S L, Chen B Y, Tang W H 2013 *Appl. Phys. A* **111** 303
- [45] Menzinger M, Wolfgang R 1969 *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8** 438
- [46] Schuller S, Schilinsky P, Hauch J, Brabec C J 2004 *Appl. Phys. A* **79** 37
- [47] Zhang L M, Ye X F, Boloor M, Poletayev A, Melosh N A, Chueh W C 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 2044
- [48] Steiner M A, Geisz J F, Friedman D J, Olavarria W J, Duda A, Moriarty T E 2011 *37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* Seattle, WA, USA, June 19–24, 2011 p002527
- [49] Krawczyk S K, Jakubowski A, Żurawska M 1981 *Sol. Cells* **4** 187
- [50] Kabulov R R, Matchanov N A, Umarov B R 2018 *Appl. Sol. Energy* **53** 297
- [51] Wu C Y, Chen J F 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 3852
- [52] Mihailetchi V D, Koster L J A, Hummelen J C, Blom P W M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 216601
- [53] Lee D, Baek S H, Kim T H, Yoon J G, Folkman C M, Eom C B, Noh T W 2011 *Phys. Rev. B* **84** 125305
- [54] Janardhanam V, Lee H K, Shim K H, Hong H B, Lee S H, Ahn K S, Choi C J 2010 *J. Alloys Compd.* **504** 146
- [55] Chang S T, Lee J Y M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 655
- [56] Nana R, Gnanachelvi P, Awaah M A, Gowda M H, Kamto A M, Wang Y, Park M, Das K 2010 *Phys. Status Solidi A* **207** 1489
- [57] Guo Y P, Guo B, Dong W, Li H, Liu H Z 2013 *Nanotechnology* **24** 275201
- [58] Choi T, Lee S, Choi Y J, Kiryukhin V, Cheong S W 2009 *Science* **324** 63

SPECIAL TOPIC—Dielectric materials and physics

Photovoltaic effect and photo-assisted diode behavior in Pt/BiFeO₃/Nb-doped SrTiO₃ heterojunction*Liu Chuan-Chuan Hao Fei-Xiang Yin Yue-Wei[†] Li Xiao-Guang*(CAS Key Laboratory of Strongly-Coupled Quantum Matter Physics, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)*

(Received 24 February 2020; revised manuscript received 12 March 2020)

Abstract

The photovoltaic effect of ferroelectric BiFeO₃ (BFO)-based heterojunction has been one of hot subjects of theoretical and experimental studies due to its important application prospects, and the coexistence of varieties of photovoltaic effect mechanisms (bulk photovoltaic effect, domain wall effect, interfacial barrier effect, etc.) can bright rich and complicated physics nature. In order to investigate the important role that the interface plays in the photovoltaic effect, we prepare the Pt/BFO(60 nm)/Nb:SrTiO₃ (NSTO) heterojunction with an asymmetric metal/ferroelectric/semiconductor structure, and systematically investigate the photovoltaic effect under laser irradiation with different wavelengths (365 nm and 445 nm). The heterojunction exhibits much stronger open-circuit voltage (V_{oc} , ~ 0.55 V at 74 mW/cm²) and short-circuit current density (J_{sc} , ~ 208 μ A/cm² at 74 mW/cm²) for the laser irradiation with 365 nm wavelength than those for the laser irradiation with 445 nm wavelength, and the V_{oc} and J_{sc} are both strengthened with the increase of light intensity. This is because the 365 nm light with the photon energy ~ 3.4 eV can stimulate photon-induced carriers in both BFO (band gap ~ 2.7 eV) and NSTO (band gap ~ 3.2 eV) at both the Pt/BFO interface and the BFO/NSTO interface, while the 445 nm light with the photon energy ~ 2.8 eV can only generate carriers in BFO. Thus the photovoltaic voltage is much bigger for the 365 nm light. Furthermore, the laser absorption process is much more efficient for the 365 nm light (79% absorbed in BFO and 21% absorbed in NSTO) than for the 445 nm light (21% absorbed in BFO). In addition, the temperature dependent V_{oc} and J_{sc} are also investigated. It is found that for the 365 nm and 445 nm laser irradiation, the V_{oc} increases with temperature decreasing, which is possibly due to the variations of the built-in potential, concentration of thermal charge carriers, and/or electron-phonon scatterings. The sharper variation of V_{oc} above ~ 200 K may suggest the more significant role of thermal charge carriers at high temperatures. Interestingly, the temperature dependent J_{sc} behaves differently for the 365 nm and 445 nm light. Under the 365 nm laser irradiation, the J_{sc} remains almost unchanged below 170 K and increases sharply with temperature increasing above 170 K, which may be related to the dominant role of thermal excitation for the 365 nm light. While for the 445 nm light, the J_{sc} decreases with temperature increasing, which follows the variation trend of its V_{oc} . What is more, the conduction mechanism of Pt/BFO/NSTO heterojunction under laser irradiation is also studied. It is found that the conduction for the 445 nm light can be nicely described by the space-charge-limited bulk conduction (SCLC) model and the photon-generated carriers may fill the traps and thus leading the transition voltage to decrease. While for the 365 nm light, the conduction is more complicated and cannot be described by the SCLC model. Our findings may be helpful in understanding the photovoltaic effect in transition-metal oxide based heterojunctions and designing photovoltaic devices.

Keywords: photovoltaic effect, heterojunction, rectification characteristics**PACS:** 73.50.Pz, 73.40.Qv, 73.40.Ei**DOI:** 10.7498/aps.69.20200280

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51790491, 21521001, 51972296) and the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2016YFA0300103, 2019YFA0307900).

[†] Corresponding author. E-mail: yyw@ustc.edu.cn