

# ZnO/p-Si 异质结的光电转换特性\*

段 理 林碧霞 傅竹西 蔡俊江 张子俞

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 通过直流反应溅射制备了整流特性良好的 ZnO/p-Si 异质结,并在该异质结上观察到了明显的光电转换特性.研究表明 ZnO 薄膜中的电子浓度在一个合适的数值( $1.6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ )时光电流最强,另外晶粒尺寸越大光电流越强.分析表明,电子浓度和晶粒直径对光电流的影响规律在很大程度上是载流子散射导致的.此外,还发现 ZnO 薄膜存在一个临界厚度,当薄膜厚度大于该临界厚度时,异质结的光电压和光电流都急剧衰减并很快接近于 0.实验表明,这个临界厚度和 ZnO 薄膜(001)面最大晶粒直径一致.

**关键词:** ZnO; 异质结; 光伏效应

**PACC:** 6855; 8115C; 7340L

**中图分类号:** O447

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2005)10-1963-05

## 1 引言

近年来,由于光电子器件的巨大市场,光电材料的研究已成为学术界新的焦点.作为宽禁带半导体,ZnO 备受关注.过去人们较深入地研究了 ZnO 的发光<sup>[1~6]</sup>和作为透明导电薄膜材料(TCO)方面的性质<sup>[7,8]</sup>,近年来又大量从事 ZnO 纳米材料<sup>[9,10]</sup>的研究.最近有文献报道 ZnO/Si 异质结能产生强的光伏效应,因此它有望作为一种新的光电转换材料.同时由于 ZnO 制备工艺简单,性能稳定,和 Si 等传统的光电转换材料相比,在成本上有显著优势,因此 ZnO 在太阳能电池<sup>[10~15]</sup>或紫外探测器件<sup>[16,17]</sup>等光电转换领域具有巨大的应用前景.

关于 ZnO 的研究已经相当广泛,但其光电转换机制的实验和理论探索还仅仅处于起步阶段.至今只有少数科研工作者注意到了 ZnO 在光电转换功能方面的重要性并作出了一些相关报道,但需要继续深入研究.大部分报道都集中在对 ZnO/Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub><sup>[11,12]</sup>,高掺杂 n-ZnO/n-Si 肖特基的研究<sup>[13,14]</sup>.本课题组早在 1999 年就报道了关于 n-ZnO/p-Si 异质结光电效应的研究<sup>[15]</sup>,但到目前为

止,尚未有人对 n-ZnO/p-Si 的异质 p-n 结的光电转换机理进行研究.本文在之前的研究基础上,对 n-ZnO/p-Si 异质结的光电转换特性进行了进一步的系统研究,重点探讨了影响样品生长条件和光电转换性能的关系,为今后提高 n-ZnO/p-Si 异质结光电转换特性提供了实验和理论依据.

## 2 实验

样品采用直流反应溅射方法在 p-Si 单晶基片上生长未掺杂的 ZnO 膜,靶材为纯度 99.99% (重量百分比)的 Zn;采用 p 型 Si(100)作基片,电阻率为  $18 \sim 24 \Omega \cdot \text{cm}$ .分别用有机溶剂和酸溶液预先处理 Si 基片,去除表面的有机和无机杂质,并用氢氟酸溶液去除 Si 基片表面的 SiO<sub>2</sub>.生长薄膜时,在真空反应室中将基片加热后通入氩气和氧气,然后用 2.0kV 的电压溅射 30min.溅射电流为 5~10mA,得到 ZnO/p-Si 异质结样品.这样得到的 ZnO 由于本征缺陷的原因显示出 n 型特性<sup>[18]</sup>.通过改变氧氩比(总气压 10Pa)和生长温度(100~400 °C)等实验条件,可以得到不同浓度本征缺陷和不同结晶状况的 ZnO 薄膜.为研究 ZnO 的载流子浓度和电阻率

\*国家自然科学基金(批准号:90201038,50472009,10474091),科学院知识创新方向性课题(批准号:KJ-CX2-SW-04-02)资助项目

段 理 男,1979 年出生,博士研究生,现从事氧化锌光电信息功能材料的研究.

林碧霞 女,副教授,现从事宽禁带半导体光电特性的研究. Email:bxlin@ustc.edu.cn

2005-02-19 收到,2005-06-13 定稿

随氧氩比的变化规律,在溅射 Si 基片的同时放入一片石英基片.

光生伏特效应的测定是用一固定光强的白炽灯作光源,用 SG-701-S 型光电流计和 JDS- 型电压表测量样品的开路光电压和短路光电流.测量中样品受光照的圆面直径为 6mm. ZnO 薄膜的电极用银铟合金制备,测量表明形成了良好的欧姆接触.样品的电阻率和载流子浓度用 Van der Pauw 四探针法和霍耳效应测量,并在此基础上得到 ZnO 薄膜的电子迁移率.薄膜厚度和表面形貌用台阶仪和扫描电镜(SEM)测得.

### 3 结果和分析

对样品的霍耳效应测量表明,溅射得到的 ZnO 虽然尚未进行掺杂,但是本征缺陷使其呈现 n 型导电特征,载流子浓度为  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  量级.这是因为 ZnO 的 n 型本征缺陷如  $V_o$  和  $Zn_i$  的形成焓比其 p 型本征缺陷如  $V_{zn}$  等要低得多的原因造成的<sup>[18]</sup>. ZnO/p-Si 异质结在无光照和光照下的  $I-V$  曲线如图 1(a) 所示,把正电压加在 Si 基片一侧定为正向电压,光从 ZnO 面照射.结果显示样品呈现出了典型 p-n 结(而非肖特基结)的整流特征并显示出相当强的光伏效应(光生电压为 270mV).图 1(b)是银铟合金/ZnO/银铟合金的  $I-V$  曲线,说明电极是欧姆接触.

为了研究样品的载流子浓度和光电转换之间的关系,通过改变生长条件得到载流子浓度不同的 ZnO 薄膜.把生长时的总气压固定为 10Pa,生长温度固定为 400 ,每次采用不同的氧氩比溅射(从 3 1 到 1 7 不等),从而得到一组样品,并测量了对应的载流子浓度、光电流和光电压.结果表明,异质结产生的光电压几乎和电子浓度无关,始终稳定在 270mV 左右.但光电流受 ZnO 中电子浓度影响很大(如图 2 曲线 a 所示).当氧氩比为 1 3 时,样品 ZnO 薄膜中的电子浓度约为  $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,光生短路电流达到最大值,为 30 $\mu\text{A}$ .

载流子浓度的增加可以增加光生电流是容易理解的,但载流子浓度进一步增加时,光电流反而减小.这是因为 ZnO 中载流子浓度增加是通过增加 ZnO 中的本征缺陷如  $V_o$  和  $Zn_i$  等的浓度而导致的结果.当本征缺陷浓度过高时,ZnO 薄膜内部载流子的散射加剧,从而使光生电流减弱.我们测量了样

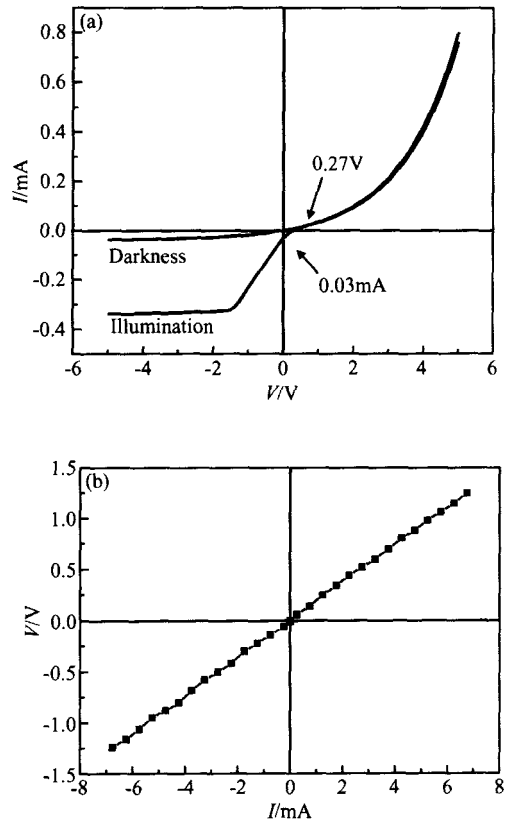


图 1 (a) n-ZnO/p-Si 异质结在无光照和光照下的  $I-V$  曲线;(b) ZnO 薄膜上的银铟合金电极的欧姆接触  
Fig. 1 (a)  $I-V$  curves of n-ZnO/p-Si heterojunctions in illumination and dark;(b)  $I-V$  curve of Ag/In alloy on ZnO film

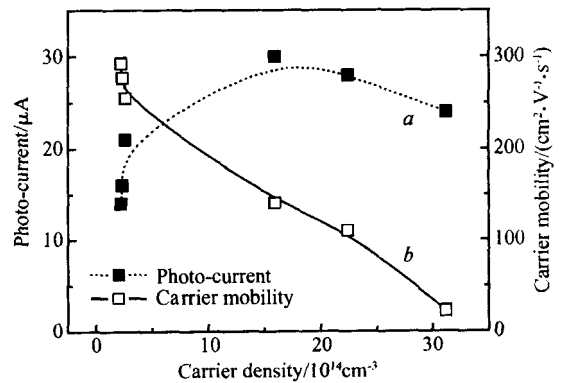


图 2 载流子浓度对光电流和迁移率的影响  
Fig. 2 Dependences of photo-currents and carrier mobilities on the carrier densities

品的电阻率,由以下公式计算得到相应的迁移率随电子浓度变化:

$$\mu = 1 / \rho n_e$$

其中  $\mu$  是电子迁移率;  $\rho$  是电阻率;  $n$  是电子浓度.

表明在载流子浓度最高时比浓度最低时的迁移率大了一个量级以上(如图 2 中曲线 b 所示). 我们认为这是造成图 2 中曲线 a 所示光电流下降的原因.

实验还表明,ZnO 薄膜的结晶状况对 ZnO/p-Si 异质结光伏效应有非常大的影响. X 射线衍射(XRD)测试表明,所得到的 ZnO 薄膜都是具有良好 c 轴取向的多晶,其衍射花样如图 3 所示.

图 4 是在不同基片温度下制得样品的扫描电镜照片,表 1 列出 ZnO 的晶粒尺寸和 n-ZnO/p-Si 异质结光生电流的关系. 我们发现,光生电压随晶粒直径的变化很微弱,仍然保持在 270mV 左右,但光生电流随晶粒直径的增大而增大的趋势很明显. 最优生长温度为 400 ,如表 1 所列. 图 4 (a) 中晶粒很小,相应的光生电流也非常小. 这种光生电流和晶粒大小一致的现象,说明 ZnO 薄膜中晶界散射是影响光生电流的重要因素. 我们知道,半导体多晶薄膜中

的晶粒越大,晶界势越低,晶界散射就越小,光生电流也相应越强.

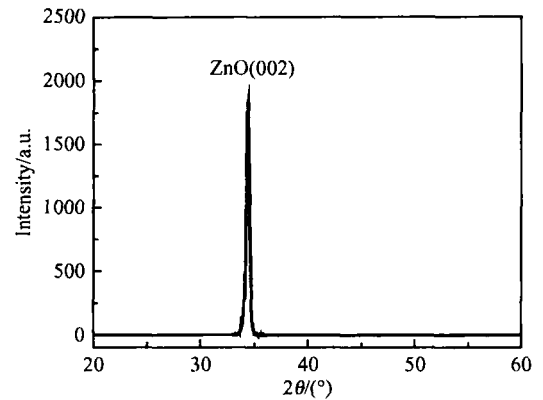


图 3 p-Si 基片上的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射花样  
Fig. 3 XRD pattern of the ZnO films on p-Si

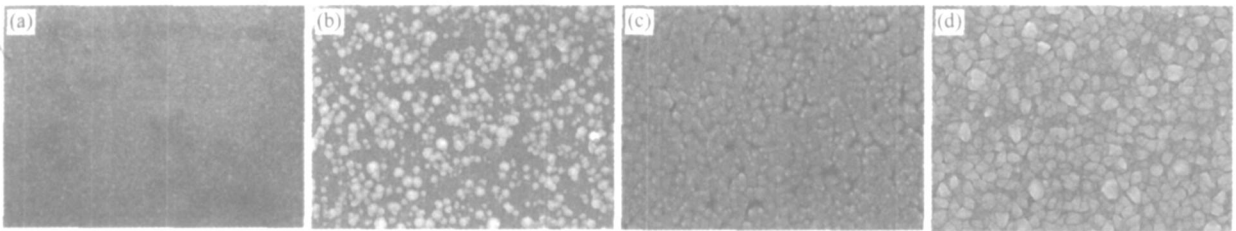


图 4 不同生长温度的 ZnO 薄膜扫描电镜图像 (a) 100 ;(b) 200 ;(c) 300 ;(d) 400

Fig. 4 SEM pictures of ZnO films grown in different temperatures (a) 100 ;(b) 200 ;(c) 300 ;(d) 400

表 1 ZnO 的晶粒尺寸对 n-ZnO/p-Si 异质结光生电流的影响  
Table 1 Dependence of photo-current of n-ZnO/p-Si heterojunctions on grains size

生长温度/	100	200	300	400
晶粒平均尺寸/ nm	-	57	103	139
光生电流/ $\mu$ A	2	11	24	30

图 5 是在最优生长条件下得到的 ZnO 薄膜(其最大晶粒直径约 300nm,见图 4 (d))的厚度和其光电转换能力之间的关系. 通过改变溅射时间,得到一组不同厚度的薄膜. 我们研究了该组样品的光生电流和光生电压随厚度变化的规律.

图 5 显示出了一个很特别的现象,即在 ZnO 的厚度大于 300nm 时,其光生电流和电压都急剧衰减至 0. 这个临界尺度和对应样品 ZnO 的最大晶粒直径一致. Liao 等人<sup>[19]</sup>在对多晶 Si 太阳能电池上模拟计算得到类似这种临界厚度的结论,但尚未有人对多晶 ZnO 进行过类似研究. 我们认为 ZnO/p-Si

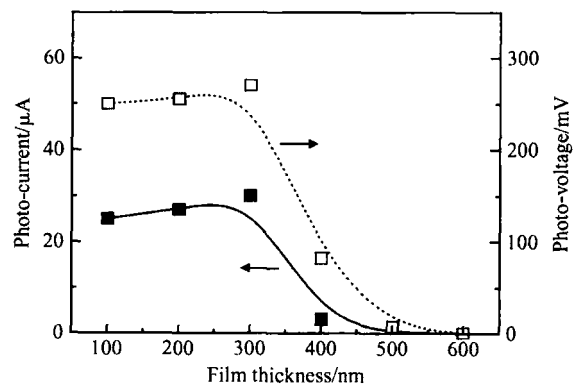


图 5 光电压/光电流和 ZnO 薄膜厚度的关系

Fig. 5 Dependences of photo-current and photo-voltage on the thickness of ZnO films

异质结产生这种现象的原因可能和 ZnO 多晶薄膜受光照时电子从一个表面移动到另一个表面过程中所发生的晶界散射有关,但具体机理仍需进一步探讨.

## 4 结论

用直流反应溅射法在 p-Si 上制备得到了高取向的 ZnO 薄膜,从而获得了 n-ZnO/p-Si 异质结.我们观察到在该异质结上产生了明显的光电转化现象.霍耳效应测量表明 ZnO 薄膜中的电子浓度在  $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  时光电流最强,电子迁移率是随着电子浓度的增加而减小的.扫描电镜分析表明,生长温度越高,晶粒尺寸越大,光电流越强.我们认为,电子浓度和晶粒直径对光电流的影响规律在很大程度上是载流子散射导致的.此外,我们还发现 ZnO 薄膜存在一个临界厚度,当薄膜厚度大于该临界厚度时,异质结的光电压和光电流都急剧衰减并很快接近于 0.实验表明,这个临界厚度在数值上等同于 ZnO 薄膜中(001)面的最大晶粒直径.

## 参考文献

- [ 1 ] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Appl Phys Lett*, 1997, 70:2230
- [ 2 ] Cao H, Zhao Y G, Ho S T, et al. Random laser action in semiconductor powder. *Phys Rev Lett*, 1999, 82:2278
- [ 3 ] Makino T, Tuan N T, Sun H D, et al. Temperature dependence of near ultraviolet photoluminescence in ZnO/(Mg, Zn)O multiple quantum wells. *Appl Phys Lett*, 2001, 78:1979
- [ 4 ] Wu X L, Siu G G, Fu C L, et al. Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films. *Appl Phys Lett*, 2001, 78:2285
- [ 5 ] Reynolds D C, Look D C, Jogai B, et al. Polariton and free-exciton-like photoluminescence in ZnO. *Appl Phys Lett*, 2001, 79:3794
- [ 6 ] Ip K, Baik K H, Overberg M E, et al. Effect of high-density plasma etching on the optical properties and surface stoichiometry of ZnO. *Appl Phys Lett*, 2002, 81:3546
- [ 7 ] Hu J, Gordan R. Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition. *J Appl Phys*, 1992, 71:880
- [ 8 ] Look D C, Reynolds D C, Hemsley J W. Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO. *Appl Phys Lett*, 1999, 75:811
- [ 9 ] Park W I, Jun Y H, Jung S W, et al. Excitonic emissions observed in ZnO single crystal nanorods. *Appl Phys Lett*, 2003, 82:964
- [ 10 ] Kim K W, Kim H W. Synthesis of ZnO nanorod on bare Si substrate using metal organic chemical vapor deposition. *Physica B*, 2003, 328:368
- [ 11 ] Nakada T, Ohbo T, Kunioka A, et al. Improved Cu(In, Ga)-(S, Se)<sub>2</sub> thin film solar cells by surface sulfurization. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1997, 49:285
- [ 12 ] Jaseneka A, Rau U, Weinert K, et al. Radiation resistance of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> solar cells under 1-MeV electron irradiation. *Thin Solid Films*, 2001, 387:228
- [ 13 ] Baik D G, Cho S M. Application of sol-gel derived films for ZnO/n-Si junction solar cells. *Thin Solid Films*, 1999, 354:227
- [ 14 ] Song D Y, Aberle A G, Xia J. Optimisation of ZnO-Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application. *Appl Surf Sci*, 2002, 195:291
- [ 15 ] Fu Z X, Lin B X, Liao G H. The photoelectric effect of ZnO/Si heterostructure. *Chin Phys Lett*, 1999, 16(10):753
- [ 16 ] Studenikin S A, Golego N, Cocivera M. Carrier mobility and density contributions to photoconductivity transients in polycrystalline ZnO films. *J Appl Phys*, 2000, 87:2413
- [ 17 ] Liang S, Sheng H, Zuck A. ZnO Schottky ultraviolet photodetectors. *J Cryst Growth*, 2001, 225:110
- [ 18 ] Zhang S B, Wei S H, Zunger A. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Phys Rev B*, 2001, 63:075205
- [ 19 ] Liao H, Lin L B, Liu Z M, et al. Polycrystalline silicon thin film solar cells. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2003, 24:2 (in Chinese) [廖华, 林理彬, 刘祖明, 等. 多晶硅薄膜太阳能电池厚度和晶粒尺寸对其性能的影响. *太阳能学报*, 2003, 24:2]

## Undoped ZnO/p-Si Heterojunction and Its Photo Voltage Characteristics \*

Duan Li, Lin Bixia, Fu Zhuxi, Cai Junjiang, and Zhang Ziyu

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** High-quality ZnO films were prepared on Si substrates using DC reaction sputtering technology. The photo-voltage characteristics of the ZnO/p-Si heterojunction were observed. The results show that the photo-current of the ZnO/Si achieves the maximum value when the carriers concentration in undoped the ZnO is  $1.6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ . And it shows that with the increasing of the size of ZnO crystal grain, the photo-current is enhanced. These can be attributed to the influence of the intrinsic defect of ZnO scattering. It is also found that when the thickness of ZnO films is reduced to 300nm, the photovoltage and photocurrent will decrease and almost disappear.

**Key words:** ZnO; heterojunctions; photovoltage

**PACC:** 6855; 8115C; 7340L

**Article ID:** 0253-4177(2005)10-1963-05

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 90201038, 50472009 and 10474091) and the Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences (No. KJ-CX2-SW-04-02)

Duan Li male, was born in 1979, PhD candidate. His current research interests focus on ZnO materials and their applications.

Lin Bixia female, associate professor. She is engaged in research on opto-electronic characterization of wideband semiconductor materials.

Email: bxlin@ustc.edu.cn

Received 19 February 2005, revised manuscript received 13 June 2005

© 2005 Chinese Institute of Electronics