

ZnO/Si 异质结的光电转换特性研究^{*}

张伟英 邬小鹏 孙利杰 林碧霞 傅竹西[†]

(中国科学技术大学物理系,合肥 230026)

(2007 年 11 月 14 日收到,2007 年 12 月 12 日收到修改稿)

利用直流反应溅射方法在 p 型 Si 衬底上生长掺 Al 的 n 型 ZnO 薄膜,测量了由 n 型 ZnO 薄膜和 p 型 Si 衬底组成的异质结在黑暗和光照条件下的 $I-V$ 特性.结果表明该异质结具有优良的整流特性,而且在光照条件下的反向电流迅速增大并很快趋于饱和.通过测量 ZnO 薄膜的光电流和异质结的光电压的光谱响应,初步分析了异质结的光电转换机理.测量结果显示,在入射光波长为 380 nm 时光电流强度明显下降,反映出光电流与 ZnO 薄膜禁带宽度的密切关系.同时还发现,在与 ZnO 禁带宽度相对应的波长前后所产生的光生电压方向相反.推测这一现象与异质结的能带结构密切相关.

关键词: ZnO 薄膜, 异质结, 光电转换, 光谱响应

PACC: 7240, 7340L, 7320A

1. 引 言

为了缓解当前能源危机和减少环境污染,太阳能电池的研究日益引起每个国家的重视.根据所用材料的不同,太阳能电池可分为硅太阳能电池、多元化合物薄膜太阳能电池、聚合物多层修饰电极型太阳能电池、纳米晶太阳能电池四大类.其中硅太阳能电池目前发展最成熟,应用最广泛.

计算和实验结果均证实,用禁带宽度为 0.8 eV—1.5 eV 范围内的半导体材料制作的太阳能电池,对太阳光的利用效率最高,占太阳光投射能量的 50% 左右^[1]. Si 的禁带宽度为 1.1 eV,正好属于上述范围.在以往制备 Si 太阳能电池时,通常采用 TiO 做透明电极, TiO 的制作成本较高,而且对紫外波段有强烈的吸收,影响了对太阳光的充分利用,因而促使人们寻找新的透明电极.作为一种宽禁带半导体材料的 ZnO 薄膜不仅具有很好的导电性,而且从近紫外到红外波段都具有非常高的透过率.因此, ZnO/Si 异质结太阳能电池的研究受到了广泛关注^[2-6].对于此类太阳能电池, ZnO 薄膜的作用和其他 TCO 薄膜在太阳能电池中的作用有所不同^[7-9],它不但可作为透明窗口,而且作为一种 n 型半导体材料与 Si 衬底构成异质结构.由于异质结太阳能电池前后

两种材料的禁带宽度不同,利用这种窗口效应可以提高入射光的收集效率,理论上可以获得比同质结 Si 光电池高很多的转换效率.但目前该类太阳能电池实际所达到的转换效率远低于理论预期的结果,同时还存在重复性差的问题,因此,有必要深入开展光电转换机理的研究,以期找出提高 ZnO/Si 太阳能电池光电转换效率的途径.

本文利用直流反应溅射方法制备了 ZnO/Si 异质结构,研究了样品的光电转换特性,并通过对光生电流和光生电压的光谱响应特性的分析,讨论了 ZnO/Si 的光电转换机理.

2. 实 验

利用直流反应溅射方法在 p 型 Si(100)衬底上制备了掺 Al 的 ZnO 膜,实验所用的 p 型 Si(100)基片的面积为 1 cm × 1.5 cm,电阻率为 6—12 Ω·cm,载流子浓度为 10¹⁵ cm⁻³量级. Si 衬底先经过有机和无机溶剂的超声清洗,以除去表面的有机和无机杂质(包含 SiO₂).然后用去离子水充分清洗干净,最后用干燥的 N₂ 吹干后迅速放入真空室.溅射所使用靶材是由纯度 99.99% 的金属 Zn 片镶嵌 Al 条制作而成,靶与基座的距离为 4 cm.在溅射生长 ZnO 薄膜之

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50532070)和中国科学院三期创新项目(批准号:KJCX3.5YW.W01)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: fuzx@ustc.edu.cn

前,衬底由电阻丝加热到 400℃,高纯的 Ar 和 O₂ 分别为溅射气体和反应气体.溅射电压和溅射电流分别为 2.0 kV 和 5—10 mA,溅射时间为 1.5 h.

ZnO 薄膜的厚度是由 TPY-1 型椭圆偏振测厚仪(天津拓普仪器有限公司)测得,其值为 150 nm.利用一个 15 W 的白炽灯从 ZnO 膜一侧入射到样品上,测量了光照前后异质结的 I - V 特性.测量 ZnO 薄膜的光电导和 n-ZnO/p-Si 异质结的光生电压的光谱响应时所用的单色仪型号为 WDS-5,光栅规格为 1200(条/mm)(天津拓普仪器有限公司),光源为北京卓立汉光仪器有限公司型号 LHX15 功率 150 W 的氙灯.

3. 结果与讨论

图 1 显示了 n-ZnO:Al/p-Si 异质结在光照前后的 I - V 特性曲线.在黑暗条件下,异质结呈现明显的整流特性.在光照下,异质结电流-电压特性与黑暗条件下有很大的差别.反向电流急剧增强并很快趋于饱和,在电压为 -5 V 时电流达到 -3 mA.并且发现当偏压为 0 时,外电路中仍然有 -0.67 mA 的电流流过,而在外加偏压为 0.35 V 时外电路中电流为零.

产生上述现象的原因在于,在反向偏压下,势垒区的电场强度增加,破坏了载流子的扩散运动和漂移运动之间的平衡,使漂移电流大于扩散电流,p-n 结的反向电流取决于这种漂移电流.但由于结区内的耗尽层中不存在载流子,它是高阻层,在反向偏压下耗尽层厚度增加,进一步增加了结区的电阻,因而反向电流很小.在光照情况下,由于实验中所用的白炽灯的光谱分布在可见光范围内,因此它将穿过 ZnO 区域而绝大部分被 Si 所吸收,在 Si 区域产生大量的光生电子和空穴,光生电子使 p 区的少数载流子浓度发生很大的变化,这样电子在浓度梯度的作用下迅速向结区移动,当到达结区边界后,在自建电场的作用下立即被拉向 n 区,而光生空穴向 Si 一侧的背电极移动而被其收集进入外电路,这样在异质结内部产生了 n→p 方向的光生电流,并在进入 n 区的光电子和留在 p 区的光空穴之间形成 p→n 方向的光生电动势 V_p .故在外加偏压为 0 时外电路仍可以观察到负方向(n→p)的电流产生.随着反向偏压增加,结区内的电场强度增加,加速了光生载流子的运动,使反向电流迅速增大,但由于可见光在 Si 中

有一定的照射深度(对于 550 nm 的绿光,在 Si 中的穿透深度约为 1 μm),当 p 区的耗尽层厚度大于其穿透深度时,反向电流不再随外加偏压增加而趋于饱和^[10,11].加正向偏压 V 时,由于内建场 V_D 的方向和外加偏压方向相反,异质结的势垒高度降低为 $qV_D - qV$,这时产生正向的扩散电流;在光照的情况下,由于出现与内建场方向相反的光生电动势 V_p ,进一步使结区势垒降低为 $q(V_D - V - V_p)$,所以正向扩散电流的增加速度比在黑暗条件下快.在 p→n 结开路情况下,光生电流和扩散电流相等时,p-n 结两端建立稳定的电势差 V_{oc} ,如图中显示外电路电流为 0 时电压为 0.35 V.

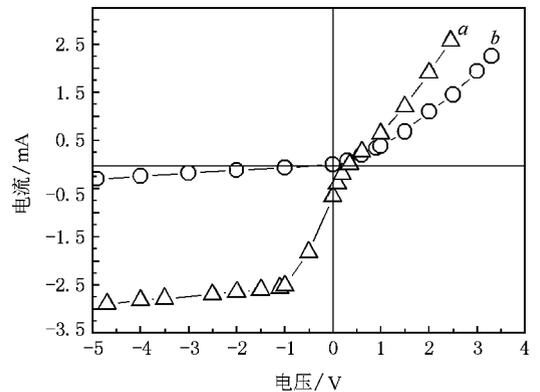


图 1 ZnO:Al/p-Si 异质结在光照(曲线 a)和黑暗(曲线 b)条件下的 I - V 特性曲线

光电流响应谱对于研究材料的禁带宽度,材料中的深能级缺陷,特别是多元化合物半导体材料组分都具有十分重要的意义^[12,13].本实验研究了 ZnO 薄膜的光电流响应谱与 ZnO 禁带宽度的关系.图 2 是测量光电导谱时 ZnO 表面电极的 I - V 特性曲线,由此可以判断电极有很好的欧姆接触.图 3 为 ZnO 薄膜的光电流响应谱,由图中曲线可以看出当入射光波长小于 380 nm 时,ZnO 薄膜对光的响应强度比较剧烈,有很高的电导率,而当波长从 380 nm 逐渐增大时,样品的电导率陡然下降.波长 380 nm 的光子能量 3.26 eV 与 ZnO 的禁带宽度 3.37 eV 比较接近;当光子的能量达到和超过禁带宽度能量时,入射光子可以将价带的电子激发到导带,在 ZnO 中产生自由电子和空穴,这两种载流子都参与导电,从而使电导率大幅度提高.而当入射光波长增大进入可见光区域时,可见光光子能量 $h\nu$ 远小于 ZnO 的禁带宽度,不能引起电子从价带到导带的跃迁,因此电导率迅速下降.

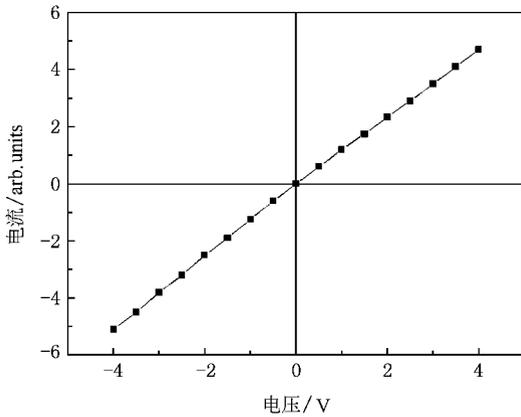


图2 ZnO 表面电极的欧姆接触特性

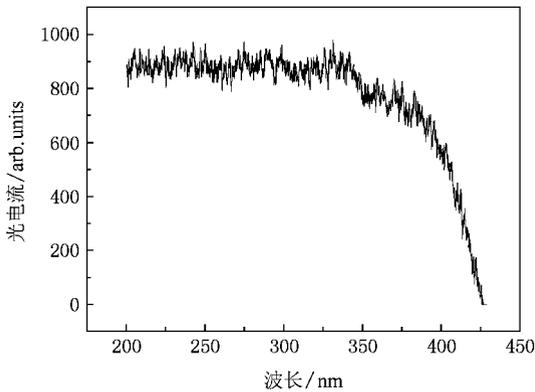


图3 ZnO 薄膜的光电流响应谱

光生电压特性不仅能反映材料的光谱响应能力,而且也能提供材料的能带结构及其光跃迁和载流子运输等信息^[14].图4显示了 n-ZnO :Al/p-Si 异质结的光生电压的光响应谱,所用光源为氙灯,从 ZnO 膜一侧入射.结果发现:入射光波长在 300 nm 至 380 nm 时,异质结的光生电压基本不变,从 380 nm 起逐渐减小至零,而当波长大于 400 nm 时,光电电压的方向改变并且强度随波长逐渐增大.这一现象可以由异质结的能带结构的特点得到解释.图5所示的是 n-ZnO/p-Si 异质结能带示意图,由于 ZnO 和 Si 材料的禁带宽度相差很大($E_{gZnO} = 3.3 \text{ eV}$, $E_{gSi} = 1.1 \text{ eV}$),造成异质结中导带和价带势垒高度有很大不同,使得 ZnO 一侧的电子注入到 p 区比 Si 一侧的空穴注入到 n 区容易得多.

当波长大于 400 nm 的光照射在异质结上时,与用白炽灯照射样品测量 $I-V$ 曲线时的情况相同,此时在异质结内部形成了 $p \rightarrow n$ 的光生电压.当波长小于 380 nm 的光照射在异质结上时,由图4可知 ZnO

对此波段的光有很强的本征吸收,而且由于氙灯在此波段发射强度较弱,可以认为它将完全被 ZnO 所吸收.因此,在 ZnO 一侧产生光生电子和空穴,光空穴在内建场的作用下被拉向 p-Si 一侧,造成结两侧的势垒高度降低;导致 ZnO 一侧的电子向 p 区扩散,而 Si 一侧的空穴向 n 区扩散.根据图5所示的异质结特点,n 区向 p 区注入的电子远大于 p 区向 n 区注入的空穴,使 p 区表现出负的带电类型而 n 区带正电,从而形成 $n \rightarrow p$ 方向的光生电压,因而观察到光电电压反向的现象.

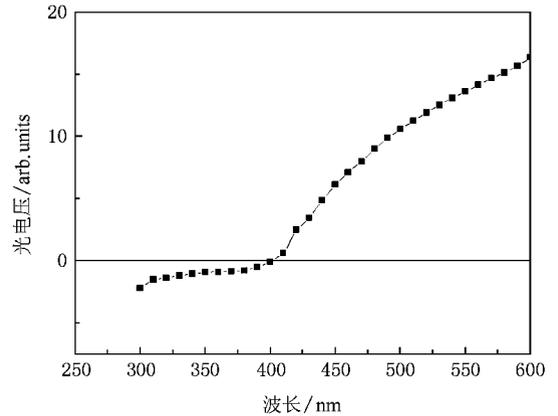


图4 ZnO :Al/p-Si 异质结的光电电压响应谱

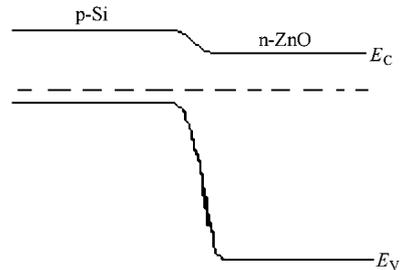


图5 ZnO :Al/p-Si 异质结的能带结构示意图

以上分析表述了 ZnO/Si 异质结光电转换效率低的原因,同时也为进一步提高样品的光伏特效提供了探索的途径:可以通过增加过渡层的方法提高异质结的光电转换效率.如果在 Si 与 ZnO 之间增加一层晶格常数和禁带宽度都介于两者之间的半导体材料,一方面利用这种带宽渐变的多能带结构可以提高太阳光的利用率;此外,还能实现在各个区域产生的光谱响应的方向相同,提高太阳能电池的转换效率.另一方面可以缓解两者的晶格失配提高 ZnO 薄膜的晶体质量,提高载流子的迁移率并且抑制异质结的衰减.

4. 结 论

本文采用直流反应溅射方法在 Si 衬底上沉积掺 Al 的 ZnO 薄膜,制备了具有优良整流特性的异质结.对比光照和黑暗条件下异质结的 $I-V$ 特性曲线,发现二者有很大的差别,这是由于在光照下, Si 侧产生的大量光生电子和空穴严重影响了异质结的 $I-V$

特性,尤其是在反向偏压下,反向电流是黑暗条件下的 10 多倍.此外,通过测量 ZnO 薄膜的光电流响应谱及异质结的光电压响应谱,初步分析了光电转换效应的机理,指出了这种简单异质结构转换效率低的原因.为了提高光电电池的转换效率,应考虑做多层能带结构的异质结构,提出了一些有意义的可行性方案.这为以后工作指明了努力的方向.

-
- [1] Huang B S 2002 *Chemistry Education* **7**—**8** 7 (in Chinese) [黄宝圣 2002 化学教育 **7-8** 7]
- [2] Baik D G , Cho S M 1999 *Thin Solid Films* **354** 227
- [3] Fu Z X , Lin B X , Liao G H 1999 *Chin . Phys . Lett .* **16** 753
- [4] Duan L , Lin B X , Fu Z X , Cai J J , Zhang Z Y 2005 *Chinese Journal of Semiconductors* **26** 1963 (in Chinese) [段 理、林碧霞、傅竹西、蔡俊江、张子俞 2005 半导体学报 **26** 1963]
- [5] Kobayashi H , Mori H , Ishida T , Nakato Y 1995 *J . Appl . Phys .* **77** 1301
- [6] Song D Y , Aberle A G , Xia J 2002 *Appl . Surf . Sci .* **195** 291
- [7] Shukri Z A , Yip L S , Qiu C X , Shih I , Champness C H 1995 *Sol . Energy Mater . Sol . Cells* **37** 395
- [8] Kessler J , Ruckh M , Velthaus K O , Schock H W 1993 *Appl . Phys . Lett .* **62** 597
- [9] Jasenek A , Rau U , Weinert K , Kötschau I M , Hanna G , Voorwinden G , Powalla M , Schock H W , Werner J H 2001 *Thin Solid Films* **387** 228
- [10] Mridha S , Basak D 2007 *J . Appl . Phys .* **101** 083102-1
- [11] Jeong I S , Kim J H , Park H H , Im S 2004 *Thin solid films* **447-448** 111
- [12] Yuan J S , Ch G D 2007 *Acta Phys . Sin .* **56** 4218 (in Chinese) [苑进社、陈光德 2007 物理学报 **56** 4218]
- [13] Fang J X , Li N , Lu W , Pei H Y , Shen X C , Shi G L , Yuan X Z 2001 *Acta Phys . Sin .* **50** 775 (in Chinese) [方家熊、李 宁、陆 卫、裴慧元、沈学础、史国良、袁先漳 2001 物理学报 **50** 775]
- [14] He Z , Kang Y , Tang Y W , Li X , Fang J X 2006 *Chin . Phys .* **15** 1325

Study on the photovoltaic conversion of ZnO/Si heterojunction ^{*}

Zhang Wei-Ying Wu Xiao-Peng Sun Li-Jie Lin Bi-Xia Fu Zhu-Xi[†]

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

(Received 14 November 2007 ; revised manuscript received 12 December 2007)

Abstract

ZnO :Al films have been prepared on p-type Si substrates by DC reactive sputtering. Hall measurement showed that the ZnO :Al films exhibited apparent n type conductivity. I - V characteristics in darkness and under illumination have been performed. It was found that the illumination reverse current increased rapidly with the applied voltage and was saturated at -1 V , which was obviously different from that in darkness. This phenomenon resulted from the photovoltaic effect of heterojunction. Furthermore , in order to investigate the mechanism of photovoltaic conversion , photoconductivity and photovoltage response spectra have been studied. It was found that the photocurrent decreased sharply when the wavelength was 380 nm , and the direction of photovoltage response also changed at this point. It was presumed that this phenomenon has a close relationship with the energy band structure of the heterojunction.

Keywords : ZnO films , heterojunction , photovoltaic conversion , spectrum response

PACC : 7240 , 7340L , 7320A

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50532070) , and the Funds of the Chinese Academy of Sciences for Knowledge Innovation Program (Grant No. KJ CX3.5YW.W01).

[†] Corresponding author. Email : fuzx@ustc.edu.cn