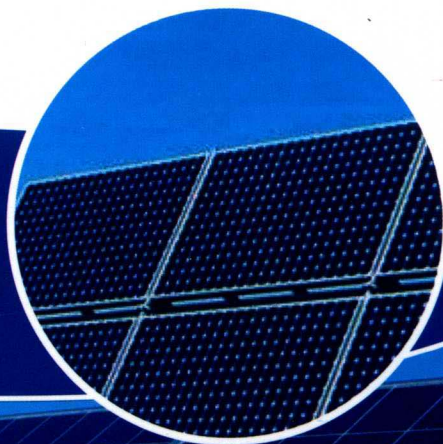


ZnO/Si 异质结的制备 及其光电特性研究

常州工学院 熊超 著

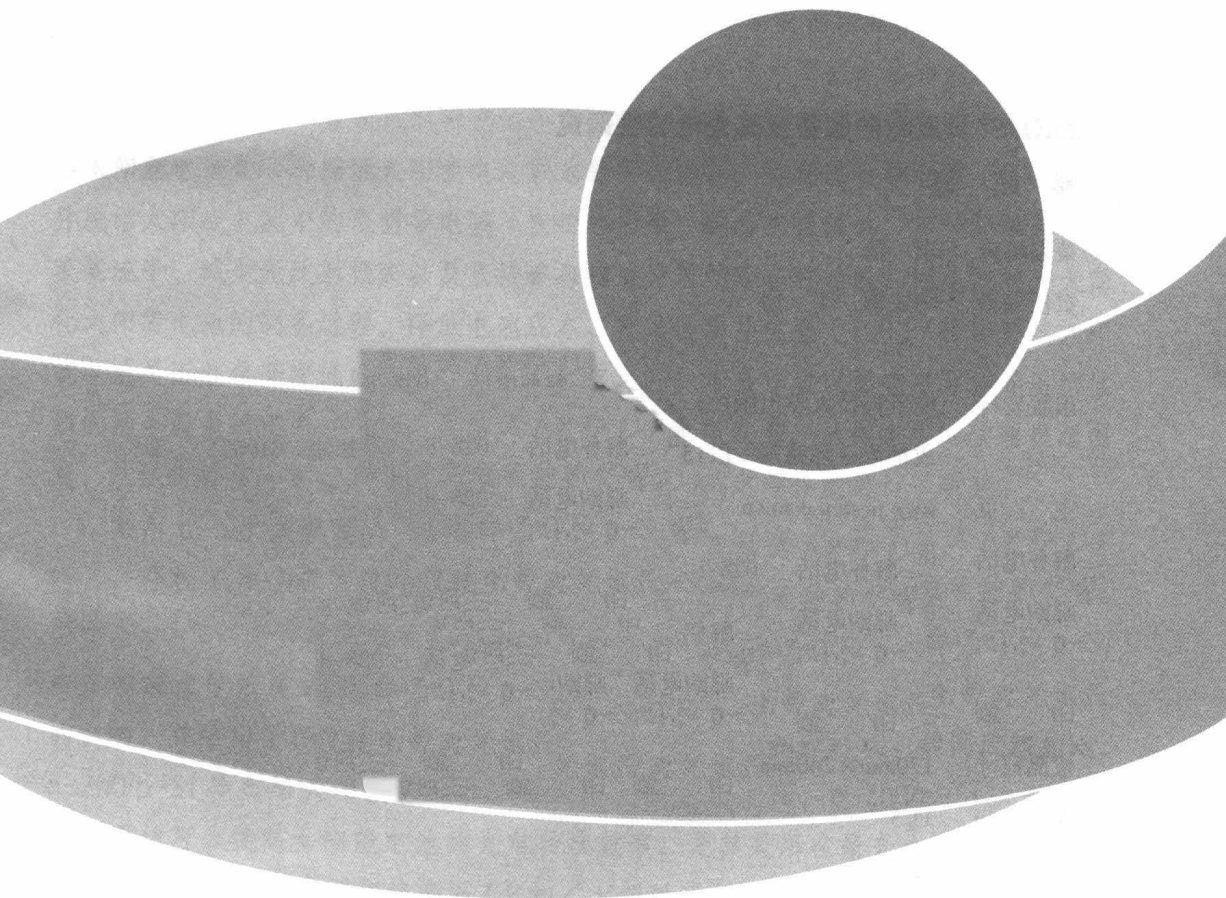


电子科技大学出版社

University of Electronic Science and Technology of China Press

ZnO/Si 异质结的制备 及其光电特性研究

常州工学院 熊超 著



 电子科技大学出版社
University of Electronic Science and Technology of China Press

• 成都 •

图书在版编目(CIP)数据

ZnO/Si异质结的制备及其光电特性研究/熊超著.
-- 成都: 电子科技大学出版社, 2017.12
ISBN 978-7-5647-5359-7

I.①Z… II.①熊… III.①异质结-太阳能电池-研究 IV.①TM914.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第288222号

ZnO/Si 异质结的制备及其光电特性研究

熊 超 著

策划编辑 李 倩

责任编辑 李述娜 李 倩

出版发行 电子科技大学出版社

成都市一环路东一段159号电子信息产业大厦九楼 邮编 610051

主 页 www.uestcp.com.cn

服务电话 028-83203399

邮购电话 028-83201495

印 刷 三河市华晨印务有限公司

成品尺寸 170mm × 240mm

印 张 11.5

字 数 250千字

版 次 2018年8月第一版

印 次 2018年8月第一次印刷

书 号 ISBN 978-7-5647-5359-7

定 价 41.00元

版权所有, 侵权必究

前 言

能源问题是全人类急需解决的大问题。太阳能作为取之不尽、用之不竭且无污染的绿色能源，成为首选目标之一。太阳能电池是将太阳光能直接转换为电能的一种器件。寻找一种转换效率高、低衰减且成本低、资源丰富无污染、制备工艺简单并适于大面积生产的太阳能电池，是光伏科学界的挑战，也是太阳能光伏发电承担从补充能源到替代能源转换的历史任务优先解决的问题。

需求价格低廉的原材料和简单的制备工艺能够降低太阳能电池的成本，开发低成本的太阳能电池一直是人们研究的热点。在硅基底上沉积透明导电膜形成的异质结太阳能电池是一种降低太阳能电池成本的有效途径。这种透明导电膜(TCO)/硅异质结太阳能电池中的透明导电膜不仅价格低廉、制备工艺简单，而且能够起到收集载流子、减少光反射损失以及直接参与构成异质结等多种功能，因此能够大大简化太阳能电池的制备过程，降低电池成本。开发透明导电膜(TCO)/硅异质结太阳能电池是近些年开发低成本太阳电池的热点之一。本书作者以影响半导体异质结性能的两个最关键因素——能带补偿和界面态为根本出发点，从最本质的物理根源出发，从能带补偿和界面态两个方面对ZnO/Si异质结的电学性能进行了研究。

采用p-n扩散模型和Anderson模型讨论了n-ZnO/p-Si异质结的*I-V*和*C-V*特性，分析了n-ZnO和p-Si中掺杂浓度、能带补偿等因素对异质结性能的影响。基于Shockley p-n结模型，分析在n-ZnO/p-Si异质结耗尽区两侧n-ZnO和p-Si中平衡载流子浓度之间的关系，讨论了n-ZnO/p-Si异质结的内建电势对光电压的影响，并给出了n-ZnO/p-Si异质结太阳能电池*I-V*特性表达式。和同质结相比，n-ZnO/p-Si异质结太阳能电池可以获得更高的开路电压，n-ZnO/p-Si这类结构的异质结可以提高太阳能电池的光电转换效率，尤其是用在聚光太阳能电池。对n-ZnO/n-Si异质结在理想状态下*I-V*和*C-V*特性进行了研究。由于n-ZnO与n-Si两种半导体的费米能级的相对位置不同，构成的n-ZnO/n-Si异质结表现出两种完全相反的整流特性。

在细致平衡理论基础上,针对异质结电池在结处由于能带不连续而形成载流子运动势垒可能对光生载流子的输运存在阻碍作用,建立了异质结太阳能电池的光电转换模型,给出了基于细致平衡理论的异质结太阳能电池的极限效率的计算方法,推导出 $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ 异质结太阳能电池光照下的 $I\text{-}V$ 特性表达式以及最大光电转换效率的求法,并求出在理想情况 AM1.5 的光照下 $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ 异质结太阳能电池最大转换效率可达到 29%。

由于 ZnO/Si 异质结界面处由于晶格不匹配而形成大量的界面态。 CuI 和 CuSCN 是分子晶体,物质特性比较柔软,虽然 CuI 、 CuSCN 的热膨胀系数不同,但分别与 Si 和 ZnO 形成异质结时界面处不会产生较大应力,不会有大量位错和缺陷形成,不会产生大量界面态。为了更好地研究 CuI 和 CuSCN 薄膜的钝化作用,分别制备了 $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$ 、 $p\text{-CuI}/n\text{-Si}$ 和 $p\text{-CuSCN}/n\text{-Si}$ 异质结,其中 CuI 和 CuSCN 薄膜是采用连续离子层沉积法制备的, $n\text{-ZnO}$ 薄膜是化学浴法制备的。制备的 $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$ 异质结二极管具有良好的整流特性,3V 正反电压下测量的整流比达 600,其理想因子与制备的 $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ 异质结相比,要小很多,说明界面态小很多。制备的 $p\text{-CuI}/n\text{-Si}$ 和 $p\text{-CuSCN}/n\text{-Si}$ 异质结都具有良好的整流特性和光电效应。

采用磁控溅射法制备的 ZnO/Si 异质结具有良好的整流特性和光电效应,分别插入 CuI 和 CuSCN 界面钝化层能够减小 $\text{ZnO}/p\text{-Si}$ 异质结的界面态,其中 CuI 效果最好,几乎不形成界面态,测量的表观内建电势与运用功函数计算的內建电势接近。插入 CuI 和 CuSCN 薄膜能够提高 $\text{ZnO}/p\text{-Si}$ 异质结的整流比。但是对于 $\text{ZnO}/n\text{-Si}$ 异质结,插入 CuI 和 CuSCN 界面钝化层后,由于降低了生长的 ZnO 薄膜的质量,从而无法提高异质结的电性能。

本书共八章,第一章主要介绍了 ZnO/Si 异质结的研究背景、研究意义以及国内外研究现状,同时简要介绍了本书的研究内容和组织结构。第二章是理想 $\text{ZnO}/p\text{-Si}$ 异质结的伏安特性研究。第三章是理想状态下 $\text{ZnO}/n\text{-Si}$ 异质结的特性研究。第四章是理想 ZnO/Si 异质结太阳能电池的光电转换效率。第五章介绍连续离子层吸附与反应法制备 ZnO 薄膜及掺铝 ZnO 薄膜。第六章介绍连续离子层吸附与反应法分别制备 ZnO 薄膜和 CuSCN 薄膜构成薄膜型 ZnO/CuSCN 异质结,研究异质结的整流特性,分析异质结的电流输运机制等。第七章 $\text{ZnO}/p\text{-Si}$ 异质结制备与性能研究。第八章 $\text{ZnO}/n\text{-Si}$ 异质结制备与性能研究。

在本书的编写过程中，参考和吸收了华南理工大学项目组成员万文坚硕士的毕业论文，第五章内容由万文坚博士撰写完成。特别感谢华南理工大学姚若河教授的支持和鼓励。本书收集和引用了有关专家和学者的相关研究资料，在此一并向他们表示衷心的感谢。

本书受到了江苏高校品牌专业建设工程资助项目（项目编号：PPZY2015B129）、“十三五”江苏省重点学科项目—电气工程重点建设学科、2016年度江苏省高校重点实验室建设项目—特种电机研究与应用重点建设实验室、国家自然科学基金项目（项目编号：61540071）、江苏省重点研发计划项目（项目编号 BE2016200）、江苏省“333 高层次人才培养工程”科研项目（项目编号：BRA2016111）、教育部产学研合作协同育人项目（项目编号：201701009056）、常州市科技支撑项目（社会发展）、江苏省“青蓝工程”，以及常州工学院“青年学者支持计划”等项目支持，在此表示感谢！

由于编者水平有限，书中错误之处在所难免，诚请广大师生和读者批评指正。

常州工学院 熊超

2017 年 8 月

目 录

第一章 绪论	001
1.1 研究背景	001
1.2 ZnO/Si 异质结太阳能电池研究现状	002
1.3 章节安排	005
第二章 理想 ZnO/p-Si 异质结的伏安特性	012
2.1 理想状态下 ZnO/p-Si 异质结的 I - V 特性	012
2.2 C - V 法分析 ZnO/p-Si 异质结的内建电势	027
2.3 ZnO/p-Si 异质结的光伏特性	030
2.4 本章小结	036
第三章 理想 ZnO/n-Si 异质结的伏安特性	040
3.1 Anderson 模型分析 ZnO/n-Si 异质结的能带结构	040
3.2 n-Si 的费米能级低于 n-ZnO 费米能级时 ZnO/n-Si 异质结的伏安特性	043
3.3 n-Si 的费米能级高于 n-ZnO 费米能级时 ZnO/n-Si 异质结的伏安特性	048
3.4 C - V 法分析 ZnO/n-Si 异质结的内建电势	050
3.5 本章小结	052
第四章 理想 ZnO/Si 异质结太阳能电池的光电转换效率	054
4.1 基于细致平衡理论的异质结太阳电池的光电转换模型	054
4.2 计算 ZnO/Si 异质结太阳能电池的极限转换效率	059

4.3	计算 CdS/CdTe 异质结太阳能电池的极限转换效率.....	063
4.4	本章小结	069
第五章	异质结材料制备	073
5.1	引言	073
5.2	ZnO, CuI, CuSCN 的基本性质.....	073
5.3	ZnO 薄膜的制备方法	076
5.4	SILAR 制备 Al 掺杂 ZnO 薄膜.....	077
5.5	柱状阵列 ZnO 薄膜制备	086
5.6	本章小结	094
第六章	ZnO/CuSCN (CuI) 异质结制备及其光电特性	099
6.1	ZnO/CuSCN 异质结	099
6.2	p-CuSCN/n-ZnO 纳米管异质结二极管.....	108
6.3	p-CuI/n-ZnO 异质结二极管	115
6.4	本章小结	123
第七章	ZnO/p-Si 异质结的制备与特性研究	128
7.1	ZnO/p-Si 异质结的制备与特性研究	128
7.3	ZnO/CuI/p-Si 与 ZnO/CuSCN/p-Si 异质结的特性	136
7.4	本章小结	140
第八章	ZnO/n-Si 异质结的制备与特性研究	145
8.1	ZnO/n-Si 异质结的制备与特性研究	145
8.2	界面钝化层对 ZnO/n-Si 异质结性能的影响	154
8.3	本章小结	168
结论		170
研究成果		173

第一章 绪 论

1.1 研究背景

能源问题是全人类急需解决的大问题。太阳能作为取之不尽、用之不竭且无污染的绿色能源，成为首选目标之一。太阳能电池是将太阳光能直接转换为电能的一种器件。目前已经商业化的太阳能电池是晶体硅（单晶硅和多晶硅）太阳能电池和非晶硅（a-Si : H）薄膜太阳能电池等硅系列的太阳能电池，但单晶硅太阳能电池的成本价格居高不下，难以大面积生产。而 a-Si : H 太阳能电池虽然克服了晶体硅太阳能电池的上述缺点，但又存在禁带宽度大、转换效率低和光致衰减（S-W 效应）^[1-3] 问题，其他诸多化合物太阳能电池则受资源限制并存在对环境不友善问题。因此寻找一种转换效率高、低衰减且成本低、资源丰富无污染、制备工艺简单并适于大面积生产的太阳能电池，是光伏科学界的挑战，也是太阳能光伏发电承担从补充能源到替代能源转换的历史任务优先要解决的问题。

需求价格低廉的原材料和简单的制备工艺能够降低太阳电池的成本，开发低成本的太阳能电池一直是人们研究的热点^[1-4]。在硅基底上沉积透明导电膜形成的异质结太阳能电池是一种降低太阳能电池成本的有效途径^[5-8]。这种透明导电膜（TCO）/硅异质结太阳能电池中的透明导电膜不仅价格低廉、制备工艺简单，而且能够起到收集载流子、减少光反射损失以及直接参与构成异质结等多种功能，因此能够大大简化太阳能电池制备过程，降低电池成本^[12-15]。开发透明导电膜（TCO）/硅异质结太阳能电池是近些年开发低成本太阳电池的热点之一^[8-18]。

构成 TCO/Si 异质结太阳能电池的透明导电膜有 In_2O_3 、 SnO_2 、ITO 等，这些氧化物半导体具有非常好的电导率和透光性，它们能同时作为电极和减反射的窗口层使用^[19,20]。1993 年，日本的 H. Kobayshi 等开发的钛掺杂的 ITO/Si 异质结太阳能电池转换效率达到 15%^[21]。2006 年他们将这种 ITO/Si 异质结太阳能电池转换效率提高到了 16.2%^[22]。2009 年，俄罗斯的 G. G. Untila 等运用喷雾沉积法将氟

掺杂的氧化铟薄膜 (ITO) 沉积在 p 型硅基底上形成的太阳能电池的转换效率达到 16.6%^[23]。这是目前 TCO/Si 异质结太阳能电池的最高转换效率。但由于地球上铟的含量限制, 铟非常稀少昂贵, 增加了电池成本, 所以很难满足 ITO/Si 异质结太阳能电池的大规模生产的需求。要实现电池大规模使用, 必须使用更便宜的透明导电膜。宽带隙的氧化锌 (ZnO) 薄膜具有非常好的电子和光学性能, 并且价格低廉、无毒、制备薄膜所需的温度很低, 是一种优良的 TCO 薄膜材料^[24-28]。正是由于氧化锌 (ZnO) 薄膜的这些优良特性, 采用氧化锌 (ZnO) 薄膜制备透明导电氧化物膜 / 硅异质结太阳能电池将能够有效降低太阳能电池的成本, 同时由于异质结太阳能电池是一种双能带结构, 和同质结电池相比, 它能更有效地收集太阳光, 在紫外区域的高能量光子被 ZnO 吸收, 透过氧化锌薄膜的那一部分可见光区域的低能量光子被硅吸收。由于这种双能带的异质结构形成的窗口效应能够减小表面复合等影响, 有利于提高 (ZnO/Si) 异质结太阳能电池的光电转换效率。因此, ZnO/Si 异质结太阳能电池是一种非常有潜力的低成本太阳能电池。

解决能源问题的另一个途径就是节约使用能源。开发低成本、高亮度、低功耗的发光二极管也是解决能源问题的一个有效的方法。由于 ZnO 的低成本、高透明性、低电阻率以及激子束缚能比较大 (60meV) 等特性, ZnO 是一种用来制备发光二极管的优良半导体材料; 又由于目前电子器件是 Si 的世界, ZnO/Si 异质结二极管能够实现与 Si 工艺集成, 因此 ZnO/Si 异质结发光二极管成了人们研究的热点^[14-20]。另外 ZnO/Si 异质结还可以用在光电探测、短波光电器件等众多领域^[21-24]。

1.2 ZnO/Si 异质结太阳能电池研究现状

早在 1984 年澳大利亚新南威尔士大学的 T. L. Tansley 等就报道了采用磁控溅射法在 p-Si 和 n-Si 上制备了 ZnO 薄膜构成的 p-n 型和 n-n 型异质结, 并研究了其 $I-V$ 特性, 研究结果表明 ZnO/p-Si 和 ZnO/n-Si 异质结都存在明显的整流效应^[24]。

1994 年, 日本的 H. Kobayashi 等报道采用喷雾热分解的方法在 p-Si 和 n-Si 上沉积 ZnO 薄膜制备了 ZnO/p-Si 和 ZnO/n-Si 异质结太阳能电池, 这是首次关于 ZnO/Si 太阳能电池的报道, 但是报道的 ZnO/p-Si 异质结太阳能电池的开路电压仅为 120mV, 而 ZnO/n-Si 异质结太阳能电池的转换效率为 8.5%, 并且研究了光照和时间对电池效率的影响^[25]。

1999 年韩国的 D. G. Baik 等采用溶胶 - 凝胶法制备的 ZnO/n-Si 异质结太阳能

电池的最高效率达到 5.3%，并且研究了通过在 n-Si 表面进行种掺杂可以高电池的光电转换效率^[26]。

2000 年日本的 A. Miyake 等采用在 Si 上外延 ZnO 薄膜制备了 ZnO/Si 异质结，运用 ZnS 作为界面层，通过 325nm 激光激发并观测到了 ZnO/Si 异质结发射光子能量为 3.35 eV、温度为 20K 的冷光^[27]。同年，日本的 K. Iwata 等采用分子束外延在 Si 上置备了 ZnO，通过 NH₃ 等离子体氮化 Si 表面有利于 ZnO 沿 *c* 轴生长，激光刺激下观测到了异质结发射光子能量为 3.38 eV 的光^[28]。

2001 年中国的傅竹西等制备了 n-ZnO/p-Si 异质结，并研究了其 *I-V* 特性，退火改善 ZnO/Si 异质结晶格界面结构，提高了 n-ZnO/p-Si 异质结电性能^[29]。同年，韩国的 H. Y. Kim 等人通过磁控溅射在不同温度下制备了 n-ZnO/p-Si 和 n-ZnO/n-Si 异质结，暗电流存在明显整流特性，在 670nm 的单色光照下产生光电响应。在反向偏压下光电流更大、光电响应更明显^[30,31]。

2002 年，新南威尔士大学的宋登元等采用磁控溅射法制备的 n-ZnO /n-Si 异质结太阳能电池的最高转换效率达到 8.2%^[32]。通过测量 *I-V* 特性、*C-V* 特性研究了异质结的特性，不同温度下测量异质结正向 *I-V* 特性显示，陷阱辅助的多步隧道效应是主要的载流子输运机制^[33]。韩国 J. Y. Lee 等采用磁控溅射法制备了 n-ZnO/p-Si 异质结光电二极管，并讨论了最佳的溅射温度^[34]。

2003 年韩国的 J. Y. Lee 等通过在 ZnO/p-Si 异质结的 ZnO 中植入 Si⁺ 离子实现了宽带光谱响应，在 650 nm 获得最大量子效率达 70%^[35]。

2004 年西班牙的 R. Romero 等报道了采用喷雾分解法制备了 n-ZnO/p-Si 和 n-ZnO/n-Si 异质结，并采用 *C-V* 法测量了它们的内建势垒高度。与运用功函数计算得到的结果相比较，发现对于 n-ZnO/p-Si 异质结两者计算结果一致，但对于 n-ZnO/n-Si 异质结却偏差较大，这是由于 n-ZnO/n-Si 异质结界面的大量界面态引起 n-Si 表面费米能级的钉杂效应^[36]。

2005 年德国的 U. Meier 和 C. Pettenkofer 研究了 ZnO/Si 异质结的界面形态和化学成分，在磁控溅射法制备 ZnO/Si 异质结的过程中会在界面生成 SiO_x 和 Zn₂SiO₄ 相，如果在氢气气氛下，则有 Zn-OH_x 相生成^[37]。吉林大学的刘大力等通过 MOCVD 法在 p-Si 上制备了 ZnO，*I-V* 特性表明存在整流特性，漏电流非常小^[38]。同年中国科技大学的傅竹西等通过溶胶-凝胶法在 Si 上制备纳米晶 ZnO 薄膜，并研究其光致发光特性，通过测量不同温度下的 *C-V* 以及 *I-V* 特性研究了界面态对异质结电性能的影响^[39, 40]。

2006 年埃及的 A. A. Ibrahim 等报道了在 p-Si 上采用喷雾热分解法沉积 ZnO 薄膜来制备 ZnO/p-Si 太阳能电池，制备的电池的转换效率达到 6.3%^[41]。香港大学

的科研人员通过在 ZnO 掺 N 制备的 n-ZnO/p-Si 异质结, $I-V$ 特性呈现出 $I \propto V^2$ 的特性, 并采用空间电荷限制电流模型解释^[42]。北京大学的研究者通过水溶液法在 p-Si 上生长 ZnO 纳米点制备的 ZnO/p-Si 异质结, 并研究其发光特性^[43]。南京大学的研究者在常温下实现了 ZnO/p-Si 异质结电致发光^[44]。中国科技大学的傅竹西课题组采用溶胶-凝胶法制备了纳米晶 ZnO/p-Si 异质结, $I-V$ 特性表现整流特性^[45]。同年, Wilson W. Wenas 和 Syarif Riyadi 运用金属/绝缘体/半导体(MIS)结构类型的太阳能电池模型对 n-ZnO/n-Si 异质结太阳能电池的载流子输运机理进行了研究, 计算得到这种电池的最高转换效率可以达到 26% 以上^[46]。

2007 年, 印度 D. Basak 等制备了 ZnO 纳米线/p-Si 异质结, 研究了溶胶-凝胶法制备 n-Si/p-Si 异质结的紫外和可见光的光电响应^[47,48]。Dhananjay J. 等通过氧化金属 Zn 在 p-Si 上制备 ZnO 薄膜而实现了 ZnO/Si 异质结, 并且 $I-V$ 曲线表现出良好的整流特性^[49]。同年挪威 T. H. Breivik 等发表了在 ZnO/p-Si 异质结电池的界面间加入非晶硅中间层的论文, 研究结果表明插入非晶硅中间层后 ZnO 薄膜质量比较好^[50]。浙江大学的科研人员对 ZnO/p-Si 异质结的紫外电致发光特性进行了研究, 对于轻掺杂的 p-Si 形成的 ZnO/p-Si 异质结存在好的整流特性, 但无论在正向电压还是在反向电压下都观测不到电致发光; 但对于重掺杂的 p-Si 形成的 ZnO/p-Si 异质结不存在整流特性, 在足够大的正向电压下发出可见光, 反向偏压下发射紫外光^[51]。

2008 年, 中国科技大学的张英伟、傅竹西等采用磁控溅射制备了 n-ZnO/p-Si 异质结太阳能电池, 并研究了 ZnO 薄膜厚度、薄膜沉积条件对电池性能的影响^[52,54]。印度的 R. S. Ajimsha 等采用脉冲激光沉积法制备了 n-ZnO/p-Si 异质结二极管, 在正负 5V 电压下, 获得了比较高的整流比 1 000^[55]。印度 D. Basak 等采用溶胶-凝胶法制备了 p-ZnO/n-Si 异质结, 并研究了其光电响应和电子输运机制^[56]。伊拉克的 Raid A. Ismail 等采用喷雾热分解法制备了 n-ZnO:Al/n-Si 异质结光电二极管^[57]。

2009 年, 上海大学的马忠权等发表了关于对 ITO/Al 掺杂 ZnO(AZO)/SiO₂/p-Si 异质结的特性研究的相关论文, 主要研究了光照和暗条件下的 $I-V$ 特性^[58]。同年, 美国的 O. Lupan 等发表关于采用连续化学溶液沉积法制备纳米 ZnO:Al/p-Si 异质结太阳能电池的最大的稳定转换为 6.8%, 这是目前 n-ZnO/p-Si 异质结太阳能电池的最高转换效率^[59]。新南威尔士大学的宋登元博士等研究了 n-ZnO/SiO_x/n-Si 异质结电池的电特性和载流子的输运机制, 主要讨论了界面间 SiO_x 层的作用, 以及 n-ZnO/n-Si 界面态引起 n-Si 表面费米能级钉扎效应^[60]。

从目前报道的研究成果来看, 虽然 ZnO/Si 异质结是光电、电光转换领域近几年研究的热点, 但是大多数研究都处在对描述实验现象和制备方法、工艺上, 比

如 ZnO 薄膜或纳米态的 ZnO 制备及其形貌、ZnO 薄膜电导率的提高、发光性能方面的研究；对 ZnO/Si 异质结最基础的理论研究还不多，对其基本的导电机理还处在拟合实验数据阶段，还没有完整的系统理论，对许多特性及相关作用机理的理论研究还是不成熟。到目前为止，n-ZnO/n-Si 异质结最高光伏转换效率仅为 8.5%，n-ZnO/p-Si 异质结最高光伏转换效率仅为 6.8%，与 IFO/Si 异质结太阳能电池的转换效率相比还相差很远，与 HIT 的转换效率相比，差距就更大了；ZnO/Si 异质结的发光特性还处在实验现象描述阶段，量子效率都不高，离实际应用还有很多问题要解决。对于目前 ZnO/Si 异质结光电转换效率和发光效率低下的现状，还没有有效的方法来改进^[61,66]。因此对 ZnO/Si 异质结的特性研究还处在起步阶段，还有很多问题有待进一步解决。

1.3 章节安排

鉴于 ZnO/Si 异质结的广泛应用前景和目前的研究现状，本书从 ZnO/Si 异质结基础理论出发，研究了理想状态下 ZnO/Si 异质结的 I - V 特性、 C - V 特性；在此理论的基础上，采用磁控溅射法在 Si 上沉积 ZnO 薄膜，制备出了 ZnO/Si 异质结，并通过在 ZnO/Si 异质结界面分别生长 CuI 与 CuSCN 薄膜界面钝化层以减小 ZnO/Si 异质结界面的晶格不匹配，减小界面态，提高异质结的性能。

本书的主要章节安排如下：

第二章是理想 ZnO/p-Si 异质结的特性研究。运用 Anderson 扩散模型研究 ZnO/p-Si 异质结的能带结构， I - V 和 C - V 特性，分析 ZnO 和 p-Si 掺杂浓度、能带补偿以及温度等因素对 I - V 特性的影响，并讨论异质结界面态对其内建势垒、导电机制以及 I - V 特性的影响；并针对 ZnO/p-Si 异质结在太阳能电池中的应用，研究 ZnO/p-Si 异质结光伏效应的基本原理，分析光照下电池的 I - V 特性，短路电流、开路电压的大小，探讨电池开路电压与电池内建势垒高度的关系。

第三章是理想状态下 ZnO/n-Si 异质结的特性研究。运用 Anderson 扩散模型研究 ZnO/n-Si 异质结的能带结构， I - V 和 C - V 特性，分析 ZnO 和 n-Si 掺杂浓度、能带补偿以及温度等因素对 I - V 特性的影响，并讨论异质结界面态对其内建势垒、导电机制以及 I - V 特性的影响；并针对 ZnO/n-Si 异质结在太阳能电池中的应用，研究 ZnO/n-Si 异质结光伏效应的基本原理，分析光照下电池的 I - V 特性，短路电流、开路电压的大小，探讨电池开路电压与电池内建势垒高度的关系。

第四章是理想 ZnO/Si 异质结太阳能电池的光电转换效率。基于细致平衡理论

建立 n-ZnO/Si 异质结的光电转换模型, 计算 ZnO/Si 异质结太阳能电池的极限光电转换效率, 分析提高 ZnO/Si 异质结太阳能电池性能的方法和可行性。将建立的理论模型运用到 CdS/CdTe 异质结太阳能电池, 从计算的结果可知, 在理想情况 AM1.5 的光照下, CdS/CdTe 异质结太阳能电池最大转换效率可达到 29%, 虽然这个理想转换效率很难实现, 但对实际 CdS/CdTe 太阳电池的研究、制备及生产有很好的指导意义。根据半导体材料 CdS 和 CdTe 的典型值计算出 CdS/CdTe 异质结的内建势垒为 0.95 eV, 而对应的最大转换效率为 25%, 只要能够有效减小界面态, 对于 25% 的转换效率还是可以实现。

第五章是连续离子层吸附与反应法制备 ZnO 薄膜及掺铝 ZnO 薄膜。研究掺杂浓度及退火处理对薄膜结晶性能的影响, 找出制备 ZnO 薄膜最佳工艺参数; 两步化学浴沉积制备 ZnO 柱状阵列多晶薄膜, 研究不同种子层数以及不同 Al 掺杂浓度 ZnO 种子层对后续生长的 ZnO 柱状阵列薄膜的影响。

第六章是连续离子层吸附与反应法分别制备 ZnO 薄膜和 CuSCN 薄膜构成薄膜型 ZnO/CuSCN 异质结, 研究异质结的整流特性, 分析异质结的电流输运机制; 两步化学浴沉积制备 ZnO 柱状阵列薄膜和连续离子层吸附与反应法制备 CuSCN 薄膜构成柱状阵列 ZnO/CuSCN 异质结, 研究异质结的整流特性, 分析异质结的电流输运机制, 并和薄膜型 ZnO/CuSCN 异质结的性能进行比较, 找出两种类型异质结存在的差异。制备了 ZnO/p-CuI 异质结宽带二极管, 并对其性能进行了测试与分析, 研究异质结的整流特性, 分析异质结的电流输运机制。

第七章是 ZnO/p-Si 异质结制备与性能研究。采用磁控溅射法在 Si 片上沉积 ZnO 薄膜的方法制备 ZnO/p-Si 异质结, 研究有光照和无光照下 ZnO/p-Si 异质结的 $I-V$ 特性, 结合 $C-V$ 特性分析载流子的输运机制; 并试图通过在 ZnO/p-Si 异质结界面分别生长 CuI 与 CuSCN 薄膜界面钝化层以减小 ZnO/p-Si 异质结界面的晶格不匹配, 减小界面态, 分别研究 CuI、CuSCN 薄膜界面钝化层对 ZnO 薄膜的晶相结构和 ZnO/p-Si 异质结的 $I-V$ 特性、 $C-V$ 特性的影响, 并对实验结果进行分析讨论。

第八章为 ZnO/n-Si 异质结制备与性能研究。采用磁控溅射法在 Si 片上沉积 ZnO 薄膜的方法制备 ZnO/n-Si 异质结, 研究有光照和无光照下 ZnO/n-Si 异质结的 $I-V$ 特性, 结合 $C-V$ 特性分析载流子的输运机制; 分别研究 CuI 与 CuSCN 薄膜界面钝化层对 ZnO 薄膜的晶相结构、方块电阻以及 ZnO/n-Si 异质结的 $I-V$ 特性、 $C-V$ 特性的影响, 并对实验结果进行分析讨论; 另外制备了 n-Si/p-CuI、n-Si/p-CuSCN 异质结二极管, 并对其性能进行了研究。

最后一章为结论, 总结本书研究项目的工作, 指出还需要进一步改进的地方。

参考文献

- [1] KLENK R, KLAER J, SCHEER R, et al. Solar cells based on CuInS₂ - an overview [J]. Thin Solid Films, 2005, 480-481: 509-514.
- [2] VERSLUYS J, CLAUWS P, NOLLET P, et al. Characterization of deep defects in CdS/CdTe thin film solar cells using deep level transient spectroscopy [J]. Thin Solid Films, 2004, 451-452: 434-438.
- [3] MORTEANI A C, SREEARUNOTHAI P, Herz L M, et al. Exciton Regeneration at Polymeric Semiconductor Heterojunctions [J]. Physics Review Letters, 2004, 92(24): 247402-1 -247402-4.
- [4] AL-IBRAHIM M, ROTH H K, SENSFUSS S. Efficient large-area polymer solar cells on flexible substrates [J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(9):1481 - 1483.
- [5] ASHOK S, SHARMA P P, FONASH S J. Spray-deposited ITO—Silicon SIS heterojunction solar cells [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 1980, 27(4):725-730.
- [6] SHEWCHUN J, DUBOW J, WILMSEN C W, et al. The operation of the semiconductor -insulator-semiconductor solar cell: Experiment [J]. Journal of Applied Physics. 1979, 50(4): 2832-2839.
- [7] MANIFACIER J C, SZEPESSY L. Efficient sprayed In₂O₃:Sn n-type silicon heterojunction solar cell [J]. Applied Physics Letters, 1977, 31(7):459-462.
- [8] BALASUNDARAPRABHUA R, MONAKHOV E V, MUTHUKUMARASAMY N, et al. Effect of heat treatment on ITO film properties and ITO/p-Si interface [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114 (1): 425 - 429.
- [9] LING B, SUN X W, ZHAO J L, et al. Electroluminescence from a n-ZnO nanorod/p-CuAlO₂ heterojunction light - emitting diode [J]. Physica E, 2009, 41: 635-639.
- [10] BAGNALL D M, CHEN Y F, Zhu Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. Applied Physics Letters, 1997, 70 (17):2230-2232.
- [11] TANG Z K, WONG G K L, YU P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. Applied Physics Letters, 1998, 72 (25): 3270-3272.
- [12] LUPAN O, SHISHIYANU S, Chow L, et al. Nanostructured zinc oxide gas sensors by successive ionic layer adsorption and reaction method and rapid photothermal processing [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(10): 3338-3345.
- [13] LI H D, YU S F, LAU S P, et al. Simultaneous formation of visible and ultraviolet random lasings in ZnO films [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89 (2): 021110-1-3.
- [14] JEONG I S, KIM J H, IM S. Ultraviolet-enhanced photodiode employing n-ZnO/p-Si

- structure [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(14): 2946–2948.
- [15] MANDALAPU L J, YANG Z, CHU S, et al. Ultraviolet emission from Sb-doped p-type ZnO based heterojunction light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92 (12):122101– 122103.
- [16] ZHANG Yang, LIN Bixia, SUN Xiankai, et al. Temperature-dependent photoluminescence of nanocrystalline ZnO thin films grown on Si (100) substrates by the sol - gel process [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(13):131910–131912.
- [17] WEI Z P, LU Y M, SHEN D Z, et al. Room temperature p-n ZnO blue-violet light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(4):042113–042115.
- [18] CHEN Chengpin, LIN Peihuan, CHEN Liangyi, et al. Nanoparticle-coated n-ZnO/p-Si photodiodes with improved photoresponsivities and acceptance angles for potential solar cell applications [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20 (24): 245204–245209.
- [19] 李香萍, 张宝林, 申人升, 等. LP2MOCVD 法制作 n-ZnO/p-Si 异质结及其电致发光研究 [J]. *光电子·激光*, 2009, 20(5): 601–604.
- [20] JEONG I S, KIM J H, PARK H H, et al. n-ZnO/p-Si UV photodetectors employing AlO_x films for antireflection [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 447–448:111–114.
- [21] MRIDHA S, BASAK D. Ultraviolet and visible photoresponse properties of n-ZnO/p-Si heterojunction [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 110(8): 083102– 083106.
- [22] MRIDHA S, DUTTA M, BASAK D. Photoresponse of n-ZnO/p-Si heterojunction towards ultraviolet/visible lights: thickness dependent behavior [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2009, 20:S376 – S379.
- [23] ZHANG C T, GUO Y, MEI Z X, et al. Visible-blind ultraviolet photodetector based on double heterojunction of n-ZnO/insulator-MgO/p-Si [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(11): 113508.
- [24] TANSLEY T L, OWEN S J T. Conductivity of Si-ZnO p-n and n-n heterojunctions [J]. *Journal of Applied Physics*, 1984, 55 (2):454–459.
- [25] KOBAYASHI H, MORI H, ISHIDA T, et al. Zinc oxide/n-Si junction solar cells produced by spray-pyrolysis method [J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77 (3):1301–1307.
- [26] BAIK D G, CHO S M. Application of sol-gel derived films for ZnO/n-Si junction solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 354:227–231.
- [27] MIYAKE A, KOMINAMI H, TATSUOKA H, et al. Luminescent properties of ZnO thin films grown epitaxially on Si substrate [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 214/215: 294–298.
- [28] IWATA K, FONS P, NIKI S, et al. ZnO growth on Si by radical source MBE [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 214/215:50–54.

- [29] 林鸿生, 马雷, 傅竹西. n -ZnO/p-Si 异质结 J-V 特性的实验研究 [J]. 光电子技术, 2001, 21(1):36-38.
- [30] KIM H Y, KIM J H, PARK M O, et al. Photoelectric, stoichiometric and structural properties of n -ZnO film on p-Si [J] Thin Solid Films, 2001, 398/399:93 - 98.
- [31] KIM H Y, KIM J H, KIM Y J, et al. Photeresponse of Si detector based on n -ZnO/p-Si and n -ZnO/n-Si structure [J]. optical materials, 2001, 17:141-144.
- [32] SONG Dengyuan, ABERLE A G, XIA J. Optimisation of ZnO:Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application [J]. Applied Surface Science, 2002, 195: 291 - 296.
- [33] SONG Dengyuan, NEUHAUS D H, XIA J, et al. Structure and characteristics of ZnO:Al / n -Si heterojunctions prepared by magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2002, 422:180 - 185.
- [34] LEE J Y, CHOI Y S, KIM J H, et al. Optimizing n -ZnOyp-Si heterojunctions for photodiode applications [J]. Thin Solid Films, 2002, 403/404:553 - 557.
- [35] PARK C H, JEONG I S, KIM J H, et al. Spectral responsivity and quantum efficiency of n -ZnO/p-Si photodiode fully isolated by ion-beam treatment [J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(22):3973-3975.
- [36] ROMERO R, LÓPEZ M C, LEINEN D, et al. Electrical properties of the n -ZnO/c-Si heterojunction prepared by chemical spray pyrolysis [J]. Materials Science and Engineering B, 2004, 110:87 - 93.
- [37] MEIER U., PETTENKOFER C. Morphology of the Si - ZnO interface [J]. Applied Surface Science, 2005, 252:1139 - 1146.
- [38] ZHANG Yuantao, DU Guotong, ZHANG Baolin, et al. Properties of ZnO thin films grown on Si substrates by MOCVD and ZnO/Si heterojunctions [J]. Semiconductor Science and Technology, 2005, 20:1132 - 1135.
- [39] ZHANG Yang, LIN Bixia, SUN Xiankai, et al. Temperature-dependent photoluminescence of nanocrystalline ZnO thin films grown on Si (100) substrates by the sol - gel process [J]. Applied Physics Letters, 2005, 86:131910.
- [40] LEI Huan, LIU Cihui, LIN Bixia, et al. Inuence of Interface Charge on Electrical Properties of ZnO/Si Heterojunction [J]. Chinese Physics letter, 2005, 22(1):185-187.
- [41] IBRAHIM A A, ASHOUR A. ZnO/Si solar cell fabricated by spray pyrolysis technique [J]. Journal of Materials Sciencece: Materials in Electronics, 2006, 17: 835-839.
- [42] CHEN X D, LING C C, Fung a. S., et al. Current transport studies of ZnO/p-Si heterostructures grown by plasma immersion ion implantation and deposition [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88:132104.
- [43] SUN Hui, ZHANG Qifeng, WU Jinlei. Electroluminescence from ZnO nanorods with an n -ZnO/p-Si heterojunction structure [J]. Nanotechnology, 2006, 17:2271 - 2274.