

Si-ZnO n-n 이종접합의 구조 및 전기적 특성

이 춘호·박순자

서울대학교 두기재료공학과

(1985년 11월 7일 접수)

The Structure and Electrical Properties of Si-ZnO n-n Heterojunctions

Chun-Ho Lee and Sun-Ja Park

Dept. of Inorganic Mat'l's Eng., S.N.U.

(Received 7 November, 1985).

ABSTRACT

Si-ZnO n-n heterojunction diodes were prepared by r.f. diode sputtering of the sintered ZnO target on n-type Si single crystal wafers, and their structures and electrical properties were studied.

The films were grown orientedly with the c-axis of crystallites perpendicular to the substrate surface at low r.f. power and grown to polycrystalline films with random orientation at high r.f. power.

The crystallite size increased with the increasing substrate temperature.

The oriented texture films only were used to prepare the photovoltaic diodes, and these diodes showed the photovoltaic effect being positive of the ZnO side for the photons in the wavelength range of 380-1450nm. The sign reversal of photovoltage which is the property of isotype heterojunction was not observed because of the degeneration of the ZnO films.

The diode showed the forward rectification, when it was biased with the ZnO side positive. The current-voltage characteristics exhibited the thermal-current type relationship, $J \propto \exp(-qV/nkT)$ with $n=1.23$ at the low forward bias voltage and the tunnelling-current type relationship, $J \propto \exp(\alpha V)$ where α was constant independent of temperature at the high forward bias voltage.

The crystallite size of ZnO films were influenced largely on the photovoltaic properties of diodes: The diodes with the films of the larger crystallites showed the poor photovoltaic properties. This reason may be considered that the ZnO films with the large crystallites could not grow to the electrically continuous films, because the thickness of films was so thin in this experiment.

I. 서 론

현재 이종결합 태양전지(heterojunction solar cell)나 전광표시판(display)과 같은 광전자(optoelectronic devices)의 결도성 투명막으로는 ITO(indium-tin oxide) 박막이나 SnO_2 박막이 주로 사용되고 있으나 ITO 박막은 원료물질인 인듐의 가격이 비싼 단점이 있고

SnO_2 박막은 전기전도성이 좋지 못한 결점이 있는데 ZnO 가 이러한 결점을 모두 해결할 수 있는 재료임 것으로 나타나고 있다¹⁾. 일반적으로 2형 반도체인 ZnO 는 3.2eV의 넓은 금지대폭(band gap)을 갖기 때문에 넓은 파장범위의 광에 대해 투광성을 갖고 Zn 과 O 의 비화학량률(nonstoichiometry)을 조절하여 전기전도성을 크게 개선할 수 있으며 또한 원료의 가격이 싸

고 풍부하여, 박막제작 방법이 다양하고 유동성이 있는 등 많은 전법을 지니고 있다.

ZnO 박막의 제작에 대해서는 전공증착법²⁾, spray pyrolysis 법³⁾ metal organic CVD 법⁴⁾과 sputtering 법^{5), 6)}등에 의해 투광성과 전기전도성이 우수한 박막을 얻기 위한 연구가 진행되어 있으며 태양전지에의 응용 면에서는 Si-ZnO⁷⁾, CdTe-ZnO⁸⁾, InP-ZnO⁹⁾등의 이종접합계에 대한 연구가 이루어져 에너지 변환효율이 8.8%에 이르는 태양전지의 제작이 보고되고 있고 앞으로 기판재료의 선택을 확장하고 ZnO 박막의 특성을 개선하므로써 더욱 우수한 태양전지가 제작될 수 있을 것으로 예상된다.

한편 박막을 이용한 이종접합 태양전지의 경우 박막 증착방법이나 조건에 따라 형성되는 박막의 구조가 크게 달라지는데, 다결정박막이 형성될 경우 입자(grain boundary)의 영향에 의해 소자의 전기적 특성이 크게 멀어지는^{10), 11)}등, 박막의 구조가 소자의 전기적 특성에 미치는 영향이 매우 를 것으로 예상됨에 블구하고 이에 대한 연구는 극히 드문 협회이다.

이에 본 연구에서는 ZnO target의 r.f. diode sputtering에 의해 n형 Si 기판상에 ZnO 박막을 증착시켜 Si-ZnO n-n 이종접합 태양전지를 제작하고 그 기초적 물성을 조사하였으며 또한 증착조건에 따른 ZnO 박막의 구조 및 전기적 특성의 변화를 살펴보고 ZnO 박막의 구조와 태양전지의 광기전 특성과의 관계를 고찰하였다.

1. 실험

1. ZnO 박막 및 광기전소자의 제작

본 실험에서는 일본 NEVA사 제 FP-21 고주파 이온 sputter 장치를 이용하여 ZnO 박막을 제작하였다. sputtering target은 순도 5N의 ZnO 분말(Rare Metallic Co.)을 성형하여 소결시킨 두께 3mm, 차름 56 mm의 원판형 소결체를 Fig. 1과 같이 cathode에 부착시켜 사용하였다.

광기전소자의 기판재료는 Fig. 2와 같은 doping profile을 갖는 n형 Si(111) wafer를 사용하였는데 bulk의 비저항이 매우 낮아서 소자의 내부직렬저항이 작아지고 결국 부착시 ohmic contact가 잘 되는 잇점이 있다.

Si wafer의 표면 산화층과 불순물을 10% HF 용액과 Acetone 및 이온교환수로 세척하고 N₂ 분위기에서 300°C로 30분간 가열하여 전조시킨 후 sputter 실의 기판 holder에 장착하였다. 이때 target과 기판사이의 거리

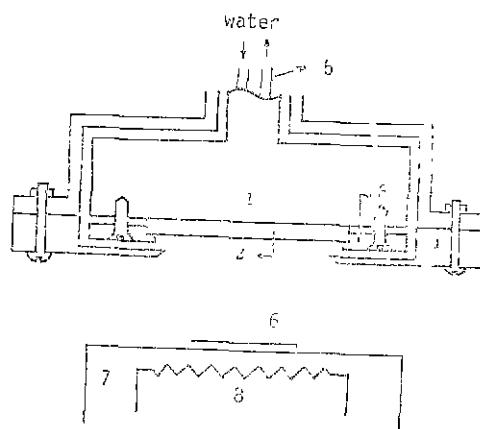


Fig. 1 Schematic diagram of r.f. sputtering apparatus (1. cathode target holder, 2. ZnO target, 3. stainless steel ring, 4. cathode shield, 5. cathode watercooling, 6. substrate, 7. anode substrate holder, 8. substrate heating)

Si wafer	Thickness	Resistivity	$\frac{1}{2} \log \frac{R_{\text{on}}}{R_{\text{off}}} \text{ at } 150^{\circ}\text{C}$
n	40 μm	8 × 10 ⁻³ Ω·cm	1-2 10 ⁻² cm ²
n+	300 μm	8-9 × 10 ⁻² Ω·cm	1-10 ⁻¹ cm ²

Fig. 2 Doping profile of Si wafer used.

는 4 cm로 하였다. sputtering gas를 넣기 전에 sputter 실의 공기를 뽑아 5×10^{-6} torr의 진공도를 유지케 한 뒤 7N의 Ar gas를 주입하여 sputter 실의 압력을 약 0.1 torr 정도로 유지하고 shutter를 닫은 상태에서 약 20노간 예비 sputtering을 행하여 target 표면의 불순물을 제거한 후 shutter를 열고 박막을 증착하였다. 이에 증착시간은 모두 100분으로 하였다. sputtering 시 r.f. power를 15W와 150W의 두 가지로 하여 보았는데 이에 증착속도는 각각 20Å/min와 200Å/min였으며, 15W의 경우에는 투명한 박막이 형성되었으나 150W의 경우에는 불투명한 박막을 이루었다. 이에 따라 r.f. power를 15W로 하여 증착시킨 경우 단 광기전소자로 완성시킬 수 있었다. 한편 증착시 기판의 온도는 30°C에서 300°C까지 5 단계로 변화시키면서 ZnO 박막을 제작하였다. 이와 같은 방법으로 ZnO 박막을 증착시킨 Si wafer 뒷면의 산화막을 10% HF 용액으로 제거한 뒤 사방 1 cm의 크기로 잘라 ZnO 박막쪽에는 In

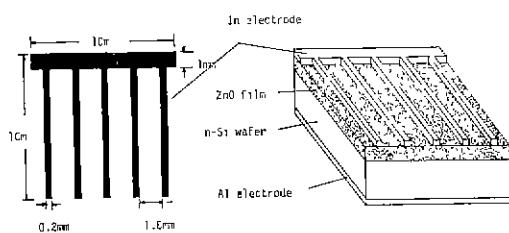


Fig. 3. Junction structure and electrode configuration of Si-ZnO n-n heterojunction solar cell.

을 Si 쪽에는 Al을 전용증착하여 전극으로 하였는데 이들은 모두 각각의 물질에 대해 ohmic contact를 하는 것으로 알려져 있다. 전극증착시 사용한 mask는 photoetching에 의해 빛살무늬의 형태로 제작한 금속 mask이다. 이상의 방법에 의해 제작된 소자의 형태는 Fig. 3과 같다.

2. 박막구조 분석

ZnO 박막의 형성여부 및 박막을 형성하는 결정립들의 성장방위를 확인하기 위해 Rigaku X-ray diffractometer를 사용하였다. 이때 ZnO 박막의 표면이 X-ray diffractometer의 시료 holder 면과 일치하도록 하였으며 박막의 두께가 얇은 점을 고려하여 전압을 25kV로 낮추어 사용하였다.

ZnO 박막의 미세구조는 JEOL JSM-35형 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 박막의 표면을 관찰하여 알아보았으며 낙타의 두께는 Si 기판상에 증착된 ZnO 박막의 일부를 불산으로 부식시켜 제거하고 Taylor-Hobson Talystep으로 측정하였다.

3. 전기적 특성의 측정

ZnO 박막의 비저항은 Kokusai Electric VR-20 resistivity Test System을 이용하여 측정하였다.

Si-ZnO 이종접합의 광기전효과를 알아보기 위해 tungsten filament 200W 광원을 사용하여 소자의 ZnO 박막쪽으로 광을 조사(照射)하고 open circuit voltage와 short circuit current를 측정하였다. 이 때 조사하는 빛의 세기는 YEW lux-meter를 사용하여 3,000lux가 되도록 소자와 광원사이의 거리를 조절하였다. 또한 분광특성은 shimadzu MPS-5000 spectrophotometer로 쟠 350~1,500nm의 파장영역에서 photovoltage를 측정하여 알아보았다.

Si-ZnO 이종접합의 I-V 특성은 YEW DC voltage current standard로 소자의 양단에 전압을 가지고 Weston DC microammeter로 전류를 측정하였으며 이때

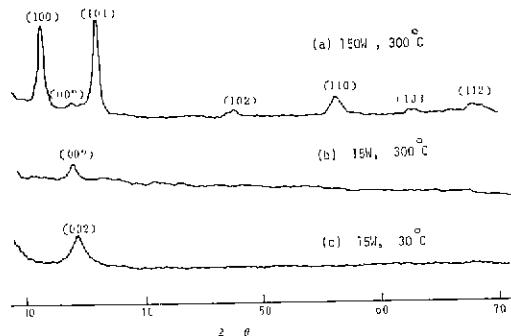


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of ZnO thin films sputtered at various r.f. powers and substrate temperatures

소자의 전류수송기구를 규명하기 위해 여러 온도에서 I-V 특성을 측정하여 보았다.

III. 결과 및 고찰

1. ZnO 박막의 특성

Fig. 4의 (a)는 r.f. power를 150W로 하여 기판온도 300°C에서 증착시킨 ZnO 박막에 대한 X선회절결과로서 박막을 구성하는 결정립들이 무질서하게 성장한 다결정박막을 이루고 있음을 알 수 있다.

한편 Fig. 4의 (b)와 (c)는 r.f. power를 15W로 하여 20Å/min의 매우 느린 증착속도로 각각 기판온도 30°C와 300°C에서 성장시킨 박막의 경우로서 2θ가 34.4°인 (002)peak 단이 나타나 있다. 이는 ZnO 박막을 구성하는 결정립들이 기판에 수직한 방향으로 [001] 우선방위(preferred orientation)를 가지고 성장하였음을 의미한다. 이와같은 집합조직(fiber texture)은 homopolar bond를 갖는 금속과 반도체에서 주로 생겨나는 것으로 알려져 있으나, 이에 대한 정확한 이론은 정립되어 있지 못하다. ZnO의 경우에 대해서는 C.R. Aita 등에 의해 증착조건에 따른 바닥의 성장방위에 대해 계계적으로 연구되어 높은 기판온도와 느린 증착속도가 ZnO 박막의 [001] texture에 유리하다고 보고되었다¹²⁾.

그에 따르던 빠른 증착속도의 경우 기판상에 응착된 입자들이 회전에너지지를 갖는 배열—ZnO의 경우에는 (002)면으로의 배열—to 할 충분한 시간을 갖지 못하고, 또한 r.f. power의 증가에 따라 기판에 도달되는 ZnO 입자에 대한 Zn 입자의 비가 증가함을 GDMS(Glow Discharge Mass Spectroscopy)로 관찰하였는데 Zn 형태로 기판에 응착된 입자는 산화하는 또 하나의

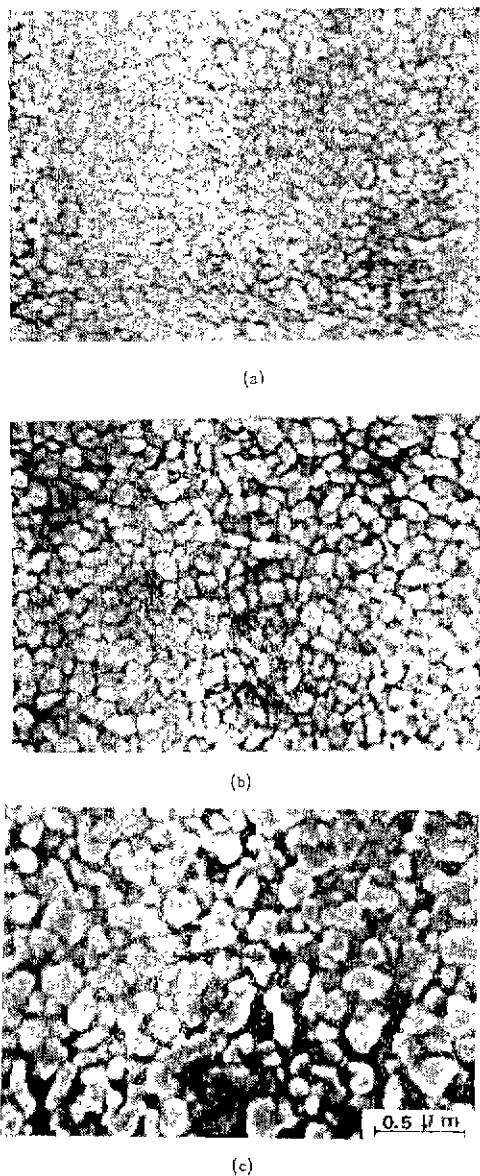


Fig. 5. Scanning electron micrograph of ZnO thin film sputtered at r.f. power 15W and substrate temperature (a) 30°C (b) 100°C (c) 300°C

단계를 거쳐야 함으로 r.f. power 가 클 경우 낮은 에너지 상태로의 배열이 어려워진다고 말하고 있다.

본 실험의 경우 r.f. power 를 15W로 한 경우에는 증착속도가 약 20Å/min로 기판에 응착된 입자가 최저 에너지 배열을 하는데 충분한 시간을 가졌다고 생각되며 기판온도는 별로 영향을 끼치지 못했음을 알 수 있다.

Fig. 5의 (a)~(c)는 r.f. power 를 15W로 하여 여러 기판온도에서 증착한 ZnO 박막의 표면을 SEM 으로 관찰한 사진으로서 증착시의 기판온도가 높을수록 박막을 구성하는 결정립들의 크기가 증가하여 porous 한 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

증착박막의 성장과정은 일반적으로 기판표면에 응착된 몇개의 원자 및 분자들이 모여 핵을 형성하고 핵의 성장 또는 응집(agglomeration)에 의해 3차원적 구조를 갖는 고립된 island 를 형성하며 island 들이 만나게 되면 합체(coalescence)에 의해 그물구조(network) 단계를 거쳐 완전히 연결된 박막을 이루게 된다고 알려져 있다¹³⁾. 따라서 박막을 구성하는 결정립들의 크기는 핵 생성속도 및 핵의 성장 및 학개속도, island 의 성장속도 등 여러가지 요인에 의해 영향을 받을 것으로 예상할 수 있다.

기판의 온도가 높아지면 기상과 기판과의 사이에 파프화도가 떨어지게 되어 핵 생성속도는 감소하되 임계 핵의 크기는 커지게 된다.

또한 높은 기판온도는 기판에 응착된 adatom 과 cluster 의 표면이동도(surface mobility)를 증가시켜 핵의 성장 및 합체속도를 증가시킬 것이며 결과적으로 island 의 성장속도를 증가시켜 큰 결정립으로의 성장을 가능케 하였다고 본다.

Fig. 6는 r.f. power 를 15W로 하여 증착한 경우 ZnO 박막의 비저항을 기판온도에 따라 도시한 것이다. 30°C에서 증착시킨 ZnO 박막의 비저항이 가장 커서 $3.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 이고 기판온도가 증가하면 급격히 감소하여 240°C의 경우 $3.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 감소하였다.

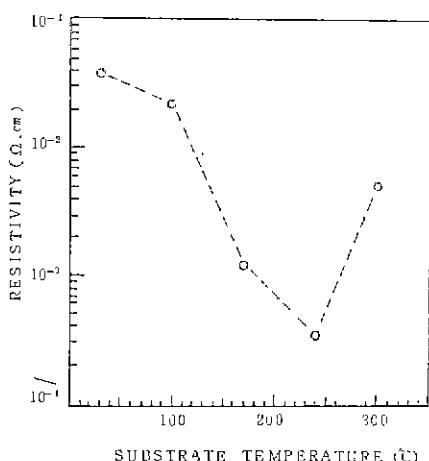


Fig. 6. Resistivity variance of ZnO thin film with substrate temperature,

ZnO 박막의 전기전도도는 $\sigma = ne\mu_e$ 로 표시할 수 있으며 여기서 n 은 전자의 수이고 μ_e 는 전자의 이동도(mobility)이다. 다결정반도체박막에 있어서 일계는 다수단체(majority carrier)의 이동에 대한 장벽으로 작용하므로 결정립의 크기가 커질수록 전자의 이동에 대한 장벽의 수가 감소하여 μ_e 는 증가하게 된다. 또한 일정한 산소분압에서 nonstoichiometric oxide의 stoichiometry로부터의 이탈온 defect의 양이 많아질수록 커지므로¹⁴⁾ 박막제작시의 기관온도가 높을수록 ZnO 결정내의 defect의 양이 많아져 전자의 수가 증가하게 된다. 따라서 기관온도의 증가에 따라 전자의 수가 증가하고 또한 결정립의 크기가 증가하였으므로 전자의 이동도도 증가하여 비저항은 감소하게 되었다고 볼 수 있다.

한편 300°C에서 증착시킨 ZnO 박막의 비저항은 다시 증가하였는데 이는 앞의 Fig. 5로 미루어 보아 결정립이 전기적으로 완전히 연결된 박막을 이루지 못하고 그물구조의 단계에 떠돌게 됨으로써 전자의 이동도가 떨어져 비저항이 증가했다고 생각된다.

2. Si-ZnO n-n 이종접합의 전기적 특성

Si와 ZnO는 결정구조가 다르고 원자간거리 mismatch가 Si(111)면과 ZnO(002)면에 대해 17%에 이르므로 두 물질의 접합계면에는 많은 비결합전자(dangling electron)가 생겨나게 되고 이들이 계면준위(interface state)로 작용하므로써 Si-ZnO n-n 이종접합의 경우 double depletion model이 적용될 수 있다^{15), 16)}. 이 모델에 따르면 Si-ZnO n-n 이종접합은 Si 측 면준위 그리고 ZnO 측 면준위간의 접합인 두 Schottky diode가 back-to-back으로 접합되어 있는 것으로 볼 수 있으며 따라서 Si-ZnO n-n 이종접합은 Si 측 diode와 ZnO 측 diode의 특성에 따라 광기전 특성을 나타낼 것이다.

본 실험에서 제작한 Si-ZnO n-n 이종접합은 ZnO 박막측으로 백색광을 조사할 경우 ZnO 측이 positive인 광기전력이 발생했다. 또한 각 파장의 분광을 조사했을 때 ZnO의 에너지 캡인 3.2eV에 해당하는 파장인 380nm로부터 1,450nm에 이르는 범위에서 광기전력이 발생했다. 광기전력의 분광감응을 Fig. 7에 도시하였는데 약 900nm에서 peak를 보이며 동형 이종접합(isotype heterojunction)의 특성인 광기전력의 부호 반전¹⁶⁾은 나타나지 않았다. 이로부터 ZnO 측 diode는 소자의 광기전특성에 영향을 주지 못했음을 알 수 있다. 본 실험에서 제작한 ZnO 박막은 비저항이 $10^{-2} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 에 불과하므로 degenerate 되어 있다고 볼 수

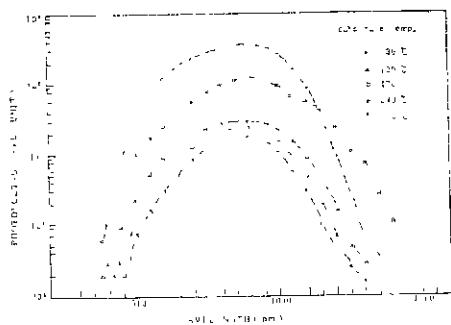


Fig. 7. Photovoltaic spectral response of Si-ZnO n-n heterojunctions

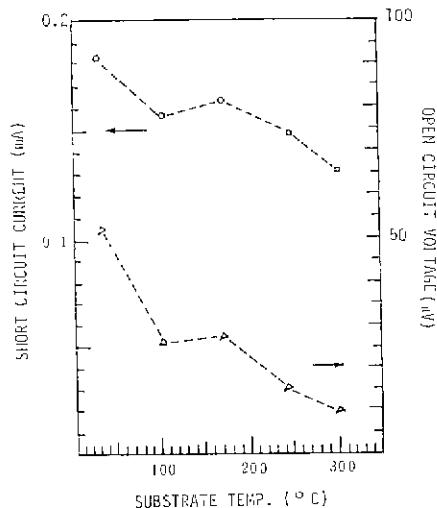


Fig. 8. Photovoltaic effect variance of Si-ZnO n-n heterojunction with substrate temperature

있으나 따라서 junction barrier는 모두 Si 측에 형성되고 ZnO 박막은 단지 Si 측 diode에 대한 전도성투명전극의 역할을 하였다고 생각된다.

Fig. 8은 각 소자의 ZnO 박막측으로 3,000 lux의 광을 조사했을 때의 open circuit voltage와 short circuit current를 ZnO 박막제작시의 기관온도에 따라 도시한 것이다. 기관온도 30°C에서 제작한 소자의 특성이 가장 우수하여 52mV의 open circuit voltage와 0.183mA의 short circuit current를 얻을 수 있었으며 기관온도가 높을수록 광기전 특성이 떨어졌는데 이는 박막구조에 기인하는 현상으로 예상된다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 기관의 온도가 높을수록 결정립의 크기는 증가하

있고 결경립 사이에 ZnO 입자로 채워지지 못한 Si의 자유표면(free surface)이 증가하였다. 이에 따라 Si측에 흡수된 광에 의해 생겨난 전자—정공쌍들중 Si자유표면의 표면준위에서 재결합되어 광전류에 기여하지 못하는 전자의 수가 늘어나 광기전 특성이 떨어지게 되었다고 생각된다.

광기전 특성에서 고찰하였듯이 본 실험에서 제작한 소자는 n-Si와 degenerate 된 ZnO 박막과의 사이에 이루어진 schottky barrier diode 라 볼 수 있다. 일반적으로 schottky diode의 암전류(dark current)는 $J = J_s [\exp(qV/\eta kT) - 1]$ 로 주어지며 J_s 는 역방향 포화전류(reverse bias saturation current)이다. 따라서 $\ln J$ 를 가해준 전압 V 에 대해 도시하면 기울기는 $q/\eta kT$ 로 주어지고 이때 η (ideality factor)는 diode의 전류수송기구(current transport mechanism)에 따라 달라진다. 즉 diode의 전류가 이상적으로 다수단체(majority carrier)의 thermionic emission에 의해 흐른다면 $\eta=1$ 이지만 소수단체 주입전류(minority carrier injection current), tunnelling current, 계면준위에 의해 재결합전류(recombination current)등의 영향에 의해 η 는 2 또는 그 이상의 값을 갖게 되는 것이 실험결과 밝혀지고 있다^{17,18)}

Fig. 9는 본 실험에서 제작한 소자의 대표적인 전류—전압 특성곡선으로서 양호한 정류성 전압임을 보여준다. 역방향 bias에서 J_s 가 일정한 프화값을 갖지 못하고 계속 증가하는 것은 계면준위에 의한 재결합전류

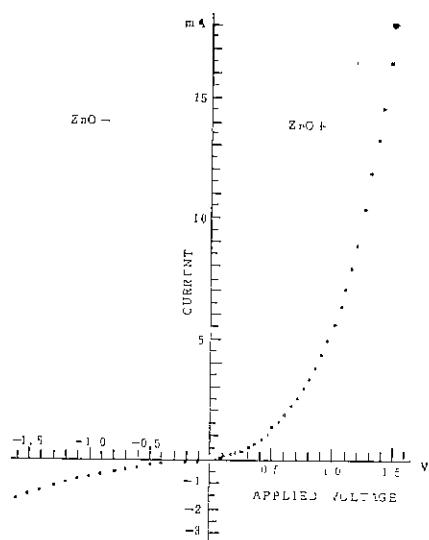


Fig. 9. Typical I-V characteristics of Si-ZnO n-n heterojunction prepared in this experiment

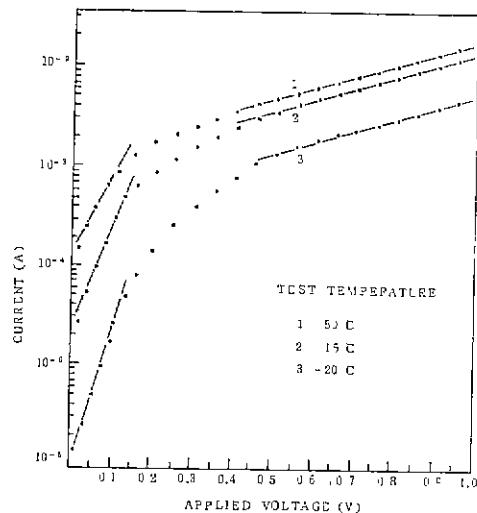


Fig. 10. Forward I-V characteristics of Si-ZnO n-n heterojunction at various temperature.

의 영향때문이라고 생각된다.

Fig. 10은 소자의 순방향 전류—전압특성을 조사한 결과로서 0.1V 이하의 전압에서는 축정온도가 낮아짐에 따라 $\ln J$ 대 V 의 기울기가 증가하니 ideality factor는 $\eta=1.23$ 정도를 나타내고 있다. 그러나 0.5V 이상의 높은 전압에서는 축정온도에 관계없이 일정한 기울기를 나타냈다. 이와 같은 전류—전압특성은 Van Opdorp에 의해 tunnelling model을 도입하여 $J = J_s(T) \exp(aV)$ 의 관계식으로 설명되었는데 $J_s(T)$ 는 온도에 따라 약간씩 증가하는 할수이고 a 는 온도에 무관한 상수이다¹⁹⁾.

의의 결과로부터 본 실험에서 제작한 소자의 전류수송기구는 낮은 전압에서는 thermionic emission current가 지배적이지만 전압이 높아지면 tunnelling current가 지배적임을 알 수 있다.

N. 결론

r.f. diode sputtering에 의해 n-Si 기판상에 ZnO 박막을 성장시켜 Si-ZnO n-n 이종결합을 제작하였다.

성장된 박막은 증착속도가 느릴 경우 기판에 수직한 방향으로 [001]우선방위를 갖는 texture 박막이었으며 증착속도가 빠를 경우에는 결경립들이 입의의 방위를 가지고 성장한 다결정박막이었다. 결경립의 크기는 기판온도가 높을수록 증가하였다.

박막의 비저항은 증착시의 기판온도에 따라 $3.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 부터 $3.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 변하였으며 기판

온도가 높을수록 비자항이 낮아졌다.

제작된 Si-ZnO n-n 이종결합은 380~1,450nm 파장 범위의 광에 대해 ZnO 층이 positive인 광기전 효과를 보였으며 ZnO 박막은 degenerate되어 schottky barrier diode의 투명전극과 같은 역할을 하였다.

광기전 특성은 30°C의 기판온도에서 제작한 소자에서 가장 우수하여 52mV의 open circuit voltage와 0.183mA의 short circuit current를 얻을 수 있었으며 기판온도가 높아질수록 소자의 광기전 특성이 떨어졌다.

Reference

1. H. Nanto, T. Minami, S. Shoji, and S. Takata, "Electrical and optical properties of zinc oxide thin films prepared by r.f. magnetron sputtering for transparent electrode applications", *J. Appl. Phys.*, **55**(4), 1029-1034 (1984).
2. P. Petrou, R. Shigh, and D.E. Brode, "The use of ZnO in transparent type MIS solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 930 (1979).
3. J.A. Aranovich, A. ortiz, and R.H. Bube, "Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications," *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(4), 994 (1979).
4. A.P. Roth and D.F. Williams, "Properties of zinc oxide films prepared by the oxidation of diethyl zinc," *J. Appl. Phys.*, **52**(11), 6685 (1981).
5. P.S. Nayer and A. Catalano, "Zinc phosphide-Zinc oxide heterojunction solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 105 (1981).
6. J.B. Webb, D.F. Williams, and M. Buchanan, "Transparent and highly conductive films of ZnO prepared by r.f. reactive magnetron sputtering" *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 640 (1981).
7. K. Wasa and S. Hayakawa, "Electrical and opt-ical properties of sputtered n-p ZnO-Si heterojunc-tions", *J. Appl. Phys.*, **10**, 1732 (1971).
8. J.A. Aranovich, D. Golmayo, A.L. Fahrenbruch, and R.H. Bube, "Photovoltaic properties of ZnO/CdTe heterojunction prepared by spray pyrolysis", *J. Appl. Phys.*, **51**(8), 4260(1980).
9. K.P. Pande and C.N. Manikopoulos, "Zinc oxide-(p-type) indium phosphide heterojunction solar cells", *Sol. Cells*, **4**(2), 147 (1981)
10. H.J. Hovel, "Semiconductor and semimetals", vol. 11, pp. 103, Academic Press, N.Y. (1975).
11. H.C. Card and E.S. Yang, "Electronic pro-cesses at grain boundaries in polycrystalline semiconductors under optical illumination", *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **V. ED-24** (4), 397 (1977).
12. C.R. Aita and R.J. Lad, "The effect of r.f. power on reactively sputtered zinc oxide", *J. Appl. Phys.*, **51**(12), 6405 (1980).
13. K.L. Chopra, "Thin film phenomena", pp. 163, Mc Graw-Hill, N.Y. (1969).
14. J.M. Jarzebski, "Oxide semiconductors", pp. 11 5, Pergamon Press
15. W.G. Oldham and A.G. Milnes, "n-n Semiconductor heterojunctions", *Solid State Electron.*, **6**, 121 (1963).
16. H.K. Lee and W.T. Kim, "Electrical and optical properties of Si-ZnO n-n heterojunctions", *New Physics*, **15**(3), 176 (1975).
17. C.Y. Chang and S.M. Sze, "Carrier transport across metal-semiconductor barriers", *Solid State Electron.*, **13**, 727 (1970).
18. H.J. Hovel, "Semiconductors and semimetals", vol. 11, pp. 124 Academic Press, N.Y. (1975).
19. B.L. Sharma and R.K. Purohit, "Semiconductor heterojunctions", pp. 9, Pergamon Press, N.Y. (1974).