

ZnO 不同微结构/ ZnFe_2O_4 复合薄膜光生电荷 热动力学与光电性质研究

赵涛涛

(河南大学 物理与电子学院,河南 开封 475004)

摘 要:采用不同方法分别制备出 ZnO 纳米颗粒、纳米线、纳米棒、纳米管 4 种微结构,以 ZnFe_2O_4 为无机染料敏化剂在 ITO 透明导电玻璃上制备成 ZnO 不同微结构/ ZnFe_2O_4 异质结。XRD 检测结果表明,所有复合结构中两种组分都达到了良好的结晶状态;而且,各复合薄膜体系都呈现出了异质结复合结构的光吸收特性,但光吸收性质差异不明显。稳态表面光电电压谱测试结果表明,各异质结构都呈现出优于单一组分的光伏响应特性;而且,4 种异质结构光伏性质呈现出: ZnO 纳米管/ ZnFe_2O_4 > ZnO 纳米棒/ ZnFe_2O_4 > ZnO 纳米线/ ZnFe_2O_4 > ZnO 纳米颗粒/ ZnFe_2O_4 的特点。在较弱正外电场诱导下,复合薄膜仍然保持稳态下的光伏响应特性;随着外电场逐步提高,ZnO 纳米颗粒/ ZnFe_2O_4 光伏性质增加非常明显,在 +2 V 电压诱导下,ZnO 纳米颗粒/ ZnFe_2O_4 已接近 ZnO 纳米管/ ZnFe_2O_4 的光伏响应强度,并明显高于另外两种异质结构的光伏性质,从光阳极微结构、自由电荷扩散长度、空间电荷区厚度、载流子参数、内建电场和能级匹配几个方面,详细讨论了 ZnO/ ZnFe_2O_4 异质结中光生电荷分离的影响因素以及光生电荷传输机制。

关键词:表面光电电压谱;光伏响应; $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$;异质结

中图分类号:O469

文献标志码:A

目前,根据太阳能电池应用开发情况,第一代单晶硅 p-n 结太阳能电池光电转换效率已达 25%,并占据了大部分光电市场。第二代太阳能电池是利用薄吸收层制备的薄膜太阳能电池,虽然第二代太阳能电池的费用有所降低,但是其光电转换效率却低于第一代太阳能电池。为了同时实现太阳能电池的高光电转换效率和较低的费用,利用半导体纳米颗粒、纳米线、纳米棒和纳米管不同微结构制备的第三代太阳能电池也应运而生。开展太阳能电池的研究,其主要目的是为了实现在高的光电转换效率,其中,光阳极是实现承载染料、有效传输光生电荷、提高光电转换效率的重要载体,选择合适的光阳极已成为提高太阳能电池光电转换效率的关键。一些研究表明,以 ZnO 作为光阳极相对于传统材料有很多优越的方面,特别是对于一维 ZnO 纳米结构,由于其具有利于电荷传输的直接通道和易于捕获太阳光的高比表面积,使其成为制备太阳能电池光阳极的首选^[1-11];目前,单根 ZnO 纳米线的电子迁移率已达到 $1000 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$ 。同样作为新型太阳能材料, ZnFe_2O_4 (ZFO) 具有尖晶石结构和较小光学带隙 (1.9 eV)^[12],特别是纳米晶 ZFO 在光电转换和水中制氢方面都具有潜在的应用价值^[13-14],其优点主要体现在可见光区域有好的光吸收,而且作为光阳极不容易被光腐蚀。近年来,一些成果相继报道了关于 ZFO 纳米颗粒、薄膜和纳米管的制备和光电性质^[15-20]。由于窄带隙 ZFO 可以大大提高异质结构的光活性和光电响应特性,所以对于包含 ZFO 的复合体系,其光伏性质和光催化活性都优于单一组分,如: $\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{SrTi}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ^[21-22]。基于 ZnO 非常高的电子迁移率以及 ZFO 在紫外-可见光区良好的光吸收特性,我们希望通过制备 ZnO 不同微结构/ ZnFe_2O_4 异质结来提高复合体系的光生电荷分离效率;并结合 ZnO 不同微结构特点,进一步研究影响光生电荷分离的关键因素以及

收稿日期:2015-03-14;修回日期:2015-05-05.

基金项目:国家自然科学基金(U1204211, 51372069);河南省高校科技创新团队支持计划(13IRTSTHN017);河南省自然科学基金(2011A140002).

作者简介:赵涛涛(1982-),男,河南浉池人,河南大学实验师,硕士,研究方向:光学工程;通讯地址:河南省开封市河南大学物理与电子学院,E-mail:hdztt@henu.edu.cn.

光生电荷传输机制.

1 实验部分

1.1 样品制备

溶胶-凝胶法制备 ZnO 胶体、ZnO 纳米颗粒和种子层. 首先, 将 0.2 mmol Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O 和 0.2 mmol C₂H₇NO 一并溶入到 50 mL C₃H₈O₂ 溶液中, 60 °C 下不停搅拌就可以得到均一、透明的 ZnO 胶体. 其次, 用旋涂法将 ZnO 胶体沉积在 ITO 透明导电玻璃上, 500 °C 下退火 0.5 h 就可以得到用于制备 ZnO 有序微结构的种子层. 另外, 将 ZnO 胶体沉积在 ITO 透明导电玻璃上, 500 °C 下快速退火 10 min, 同样的过程重复 10 次, 并在 500 °C 下退火 0.5 h 就可以得到用于制备异质结的 ZnO 纳米颗粒薄膜.

水热法制备 ZnO 纳米线、纳米棒和纳米管有序结构. 首先, 将 3 份包含 ZnO 种子层的 ITO 导电玻璃分别放置到 0.1 mol/L 的硝酸锌和环六亚甲基四胺混合溶液中. 第 1 份和第 2 份 ZnO 种子层分别在 70 °C 和 90 °C 下保持 6 h 和 10 h, 随后将溶液缓慢冷却至室温; 第 3 份 ZnO 种子层在 90 °C 下保持 3 h, 随后将溶液降低至 60 °C, 并在此温度下放置 20 h. 其次, 将 3 份 ITO 导电玻璃从溶液中取出, 并用去离子水清洗干净, 低温下将 3 份 ITO 导电玻璃焙干就可以得到 ZnO 纳米线、纳米棒和纳米管有序薄膜. 实验过程中所得 ZnO 纳米颗粒以及 ZnO 纳米线、纳米棒、纳米管有序薄膜的厚度均为 2.0 μm.

以柠檬酸为配位剂、乙二醇为溶剂, 溶胶-凝胶法制备 ZFO 胶体. 首先, 柠檬酸和乙二醇按照 1:4 的摩尔比配置成 100 mL 混合溶液. 其次, Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 和 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 按照化学计量比一并溶入到柠檬酸和乙二醇的混合溶液中, 要求整个溶液中柠檬酸的摩尔总量应等于金属硝酸盐的摩尔总量. 最后, 用氢氧化铵将溶液的 pH 值调节至 1.9. 整个反应过程中, 混合溶液在 80 °C 下不停搅拌就可得到均一、透明的 ZFO 胶体.

ZnO 不同微结构/ZnFe₂O₄ 复合异质结构的制备. 用旋涂法将 ZFO 胶体分别沉积在 ZnO 不同微结构衬底上, 并在 200 °C 下快速退火 10 min, 同样的过程重复 10 次即可得到厚度为 2.0 μm 的 ZFO 薄膜. 将所有异质结构在 600 °C 下退火 2 h, 即可得到结晶良好的 ZnO 不同微结构/ZnFe₂O₄ 复合异质结.

1.2 样品测试与表征

X-射线衍射仪用于测量两组分的结晶状态, 紫外-可见吸收光谱(Varian Cary 5000)用于检测各组份及复合薄膜的光吸收特性. 场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7001F)用于表征 ZnO 不同微结构表面形貌. 采用探针式表面轮廓仪(Dektak 3 profilometer, Veeco)测量两种组分以及复合薄膜的厚度, 并用扫描开尔文探针测试系统(SK370)测量 ZnO 和 ZFO 的电子功函数和表面势垒. 利用 N₂ 吸附/脱附等温装置(BET)检测 ZnO 不同微结构的比表面积. 稳态表面光电电压谱和瞬态表面光电电压谱用于测量两种组分和复合结构的表面光伏响应以及在外电场诱导下的光伏响应特性, 由于检测信号较弱, 采用锁相放大器(SR-830)对光伏响应信号进行处理, 以提高信号检测精确度和灵敏度. 其中, 外电场直接加在样品两边的 ITO 导电玻璃电极上, 当外电场的方向和入射光的方向一致时设定为外电场的负方向. 表面光电电压谱测试系统不但可以直接测量样品的表面光伏响应特性, 还可以反映出光生电荷在界面及内部的分离和传输情况, 是一种灵敏、高效、对样品污染小的有效检测手段.

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射和 SEM 表面形貌

几种异质结构中两组分 ZFO 和不同微结构 ZnO 的 X-射线衍射检测结果如图 1 所示. 从图 1(a)和 1(b)中可以看出, 复合体系中不同微结构 ZnO 和 ZFO 都达到了良好结晶状态. 其中 ZnO 纳米颗粒和 ZFO 薄膜的特征峰分别对应于标准谱(JCPDS No. 36-1451)和(JCPDS No. 22-1012). 对于 ZnO 三种有序结构, XRD 有效特征峰(2θ 值)主要分布在 31.77, 34.42, 36.25 和 62.88, 分别对应于 ZnO(JCPDS No. 36-1451)的(100)、(002)、(101)、(103)四个晶面, 其中沿(002)面生长的特征峰非常显著, 表明沿 c 轴方向、垂直于衬底表面生长易于生成 ZnO 有序阵列结构. 由于 ZnO 不同微结构是在不同的条件下制备而成, 所以对应于不

同微结构的结晶程度也在发生变化,其中 ZnO 纳米颗粒结晶性最好,几种有序结构结晶度呈现出 ZnO 纳米棒优于 ZnO 纳米管、ZnO 纳米管优于 ZnO 纳米线的特点.

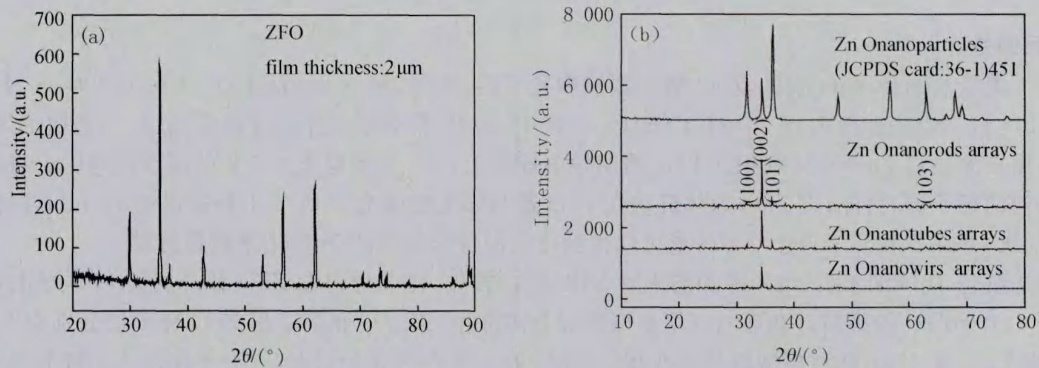
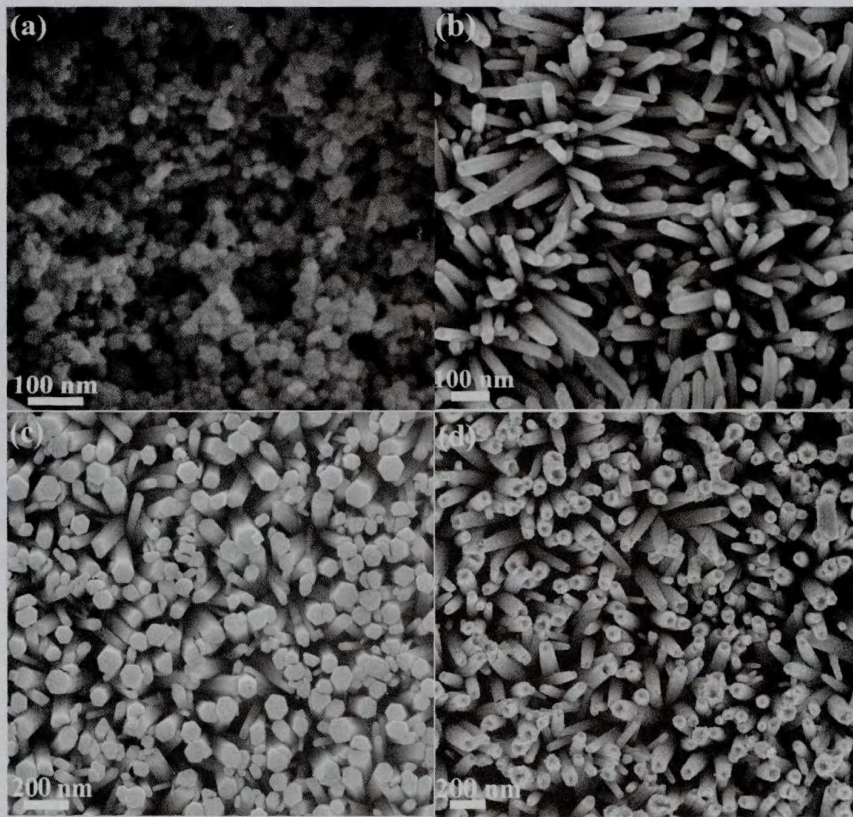


图1 ZnO/ZnFe₂O₄异质结构中(a) ZnFe₂O₄和(b) ZnO不同微结构(纳米颗粒、纳米线、纳米带、纳米管)X-射线衍射图

图 2(a)–(d)为 ZnO 不同微结构的场发射扫描电镜形貌图,从图 2(a)中可以看出,ZnO 纳米颗粒分布非常均匀,平均粒径小于 100 nm. 对于 ZnO 几种有序结构,从图 2(b)–(d)中可以发现三种薄膜都形成了良好的有序阵列结构,而且阵列结构中纳米线、纳米棒和纳米管分布均匀;此外,ZnO 纳米线、ZnO 纳米棒和 ZnO 纳米管对应的直径分布分别在 20~50 nm、40~120 nm 和 60~120 nm.



(a)纳米颗粒;(b)纳米线;(c)纳米棒;(d)纳米管的扫描电镜表面形貌

图2 ZnO不同微结构

2.2 紫外-可见光吸收

图 3 为 ZnO 不同微结构/ZFO 异质结以及 ZnO、ZFO 两种组分光吸收光谱.由于 ZnO 不同微结构及对

应 ZnO/ZFO 异质结光吸收性质非常相近,文中只提供了 ZnO 纳米颗粒及对应异质结的吸收光谱.从图 3 中可以看出,ZnO/ZFO 异质结具有优越于单一组分的光吸收特性.但对于复合结构而言,ZnO 微结构的改变并没有影响复合体系的紫外-可见光吸收.此外,我们还发现复合结构具有和 ZFO 相似的光吸收光谱,但仍然呈现出复合薄膜结构的吸收特性,该结果表明异质结构利用了两组分不同的能带结构差异性,使得复合体系具有更为优越的紫外-可见光吸收.

2.3 稳态表面光伏响应

图 4 为 ZnO 不同微结构/ZFO 异质结以及 ZnO、ZFO 两种组分稳态表面光伏响应情况.从图 4 中可以看出,两种单一组分 ZnO 和 ZFO 都具有良好的表面光伏响应特性,但 ZFO 具有明显优于 ZnO 的表面光伏性质,表明在 ZFO 中具有较高的光生电荷分离效率以及良好的光电性质.ZnO 不同微结构/ZFO 异质结构表面光伏响应情况表明,各复合薄膜都具有优越于单一组分的表面光伏响应特性,表明复合结构更有利于光生电荷的分离和传输.根据表 1 中所测 ZnO 和 ZFO 电子功函数(Φ)和表面电势(Φ_0)结果,采用如下关系式可计算得出:

$$\chi = \Phi - \Phi_0.$$

在弱酸和弱碱条件下制备的 ZFO 和 ZnO 导带低分别在 -0.19 eV 和 -0.17 eV,表明 ZnO 和 ZFO 在能级结构上满足能级匹配的条件.一方面,ZnO 中产生的光生电子-空穴对可以分别传输至两个 ITO 电极,形成表面电势差;同时,ZFO 中产生的光生电子可以迅速地转移至 ZnO 的导带,并转移至 ITO 电极,空穴转移至另一 ITO 电极,大大提高了在 ZFO 中产生的光生电子-空穴对的分离效率,引起更好的表面光伏响应.从图 4 中我们还可以发现,随着 ZnO 微结构的改变,对应复合薄膜的光伏性质也在不断发生变化,光伏响应呈现出: ZnO 纳米管/ZnFe₂O₄ > ZnO 纳米棒/ZnFe₂O₄ > ZnO 纳米线/ZnFe₂O₄ > ZnO 纳米颗粒/ZnFe₂O₄ 的特点.从 ZnO 不同微结构 XRD 和表 2 中比表面积测试结果中可以发现,ZnO 纳米管具有最高的比表面积(70.2 m²/g)以及较好的结晶质量,在界面处可以和 ZFO 形成较大面积的接触,也易于 ZFO 的胶

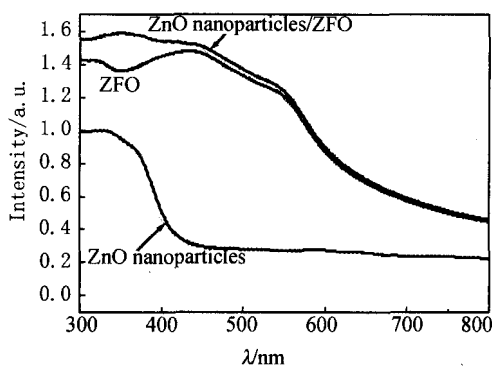


图3 ZnO纳米颗粒、ZnFe₂O₄以及ZnO纳米颗粒/ZnFe₂O₄异质结的光吸收特性

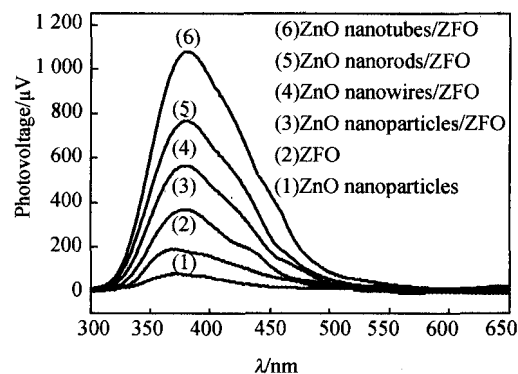


图4 ZnO纳米颗粒、ZnFe₂O₄以及ZnO/ZnFe₂O₄异质结(ZnO纳米颗粒、纳米线、纳米带、纳米管)稳态表面光伏响应

体渗入到 ZnO 纳米管的内部,非常有利于在 ZFO 中产生的光生电子转移至 ZnO 的导带,提高光生电荷分离效率和光伏响应强度.ZnO 纳米棒、ZnO 纳米线和 ZFO 形成的异质结构中,虽然 ZnO 纳米线的比表面积(16.9 m²/g)高于 ZnO 纳米棒的比表面积(8.6 m²/g),但 ZnO 纳米棒具有明显优于 ZnO 纳米线的结晶质量.较高的比表面积虽然可以提高 ZnO 纳米线和 ZFO 的直接接触,但 ZnO 纳米线最差的结晶质量并不利于光生电荷的传输,在这种综合效应中,使得 ZnO 纳米棒异质结具有比 ZnO 纳米线更好的光伏响应.同样条件下,ZnO 纳米颗粒/ZnFe₂O₄ 异质结具有最弱的表面光伏,ZnO 纳米颗粒在几种微结构中具有最好的结晶质量和较高的比表面积(52.3 m²/g).较高的比表面积虽可改善 ZnO 和 ZFO 的直接接触,好的结晶质量也利于光生电荷的传输,但在 ZnO 纳米颗粒薄膜中具有大量的晶粒间界和界面势垒,可以有效阻碍光生电荷的分离和传输,影响了 ZnO 纳米颗粒异质结中的光伏响应^[23-28].此外,实验中还检测了 ZnO 几种微结构的载流子相关参数.由于按水热法制备的 ZnO 几种微结构中包含有高浓度的晶粒间界,载流子在传输过程中

非常容易被陷阱或缺陷态捕获,无法用霍尔效应测试系统来精确测量几种微结构薄膜中的载流子浓度和迁移率.采用电化学和电容测量系统对 ZnO 4 种不同微结构薄膜进行了检测,检测结果表明 ZnO 纳米颗粒、纳米线、纳米棒和纳米管的载流子浓度分别为 $7.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $3.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $2.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 和 $3.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; 而 ZnO 纳米颗粒、纳米线、纳米棒和纳米管薄膜中的载流子迁移率分别为 $293 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$, $687 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$, $796 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$ 和 $698 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$. 根据上述测量结果,几种微结构中载流子浓度和迁移率都有明显差异,较高的载流子浓度和迁移率可以提高光生电荷的分离效率.该结果进一步表明 ZnO 不同微结构中表面光伏是其结晶质量、比表面积、载流子浓度和迁移率等因素共同作用的结果.

表 1 ZnO、ZFO 和 ITO 导电玻璃对应功函数和电子亲和势

Material	ZFO	ZnO	ITO
Work function/eV	4.50	4.45	4.36
Electron affinity/eV	4.41	4.43	4.36

表 2 ZnO 不同微结构(纳米颗粒、纳米线、纳米棒和纳米管)对应比表面积

Material	Surface area/(a^2/g)
ZnO nanoparticles	52.3
ZnO nanowires arrays	16.9
ZnO nanorods arrays	8.6
ZnO nanotubes arrays	70.2

2.4 场诱导表面光伏响应

图 5(a)–(f)为 ZnO 不同微结构/ZFO 异质结以及 ZnO 纳米颗粒、ZFO 薄膜两种组分在正的外电场诱导下的表面光伏响应情况.从图 5(a) 和 5(b)中可以看出,ZnO 纳米颗粒、ZFO 两种组分在逐步提高外电场情况下,表面光伏响应强度在不断增强,而且响应起始边有明显的红移,说明在外电场诱导下可以大大提高光生电荷的分离效率.响应起始边的红移表明在外电场作用下,低于光学本征带隙的激发光也可以引起带一带跃迁.从图 5(c)、(d)、(e)和(f)中还发现 ZnO 不同微结构/ZFO 异质结在外电场诱导下具有更加优越的光伏响应,表明正电场可以促使光生电子从 ZFO 的导带向 ZnO 导带的传输,并迅速转移至 ITO 电极,大大降低了在两组分中以及界面处光生电子—空穴对的复合几率,提高了光生电荷分离效率^[23–28].同时,我们还发现在较弱正外电场诱导下,ZnO 不同微结构/ZFO 异质结仍然保持稳态下的光伏响应特点.随着外电场逐步提高,ZnO 纳米颗粒/ZnFe₂O₄ 光伏性质增加非常明显,在 +2 V 电压诱导下,ZnO 纳米颗粒/ZnFe₂O₄ 已接近 ZnO 纳米管/ZnFe₂O₄ 光伏响应强度,并明显高于 ZnO 纳米棒/ZnFe₂O₄ 和 ZnO 纳米线/ZnFe₂O₄ 两种异质结的光伏性质.该结果表明在同样的外电场诱导下,ZnO 纳米管/ZnFe₂O₄ 具有最好的光伏性质仍然和 ZnO 纳米管的最高比表面积、较好的结晶质量以及较高的载流子浓度和迁移率有关.ZnO 纳米颗粒/ZnFe₂O₄ 光伏性质的显著增强表明,随着外电场的逐步提高可以明显中和在 ZnO 纳米颗粒薄膜中的微区界面电场,降低界面势垒,提高在 ZnO 纳米颗粒薄膜中的电子迁移率,进而明显改善在 ZnO 纳米颗粒/ZnFe₂O₄ 异质结中的光生电荷分离效率;此外 ZnO 纳米颗粒薄膜中有非常高的载流子浓度,在外电场作用下也将促进光生电荷的分离和传输,提高光伏响应强度.因此,ZnO 纳米颗粒/ZnFe₂O₄ 呈现出比 ZnO 纳米棒/ZnFe₂O₄ 和 ZnO 纳米线/ZnFe₂O₄ 更优越的光伏性质.在负外电场诱导下,ZnO 纳米颗粒、ZFO 两种组分以及 ZnO 不同微结构/ZFO 异质结光电性质都在减弱,表明两组分和复合结构都具有 n 型半导体的性质,负的外电场不利于光生电荷的分离和传输.

4 结论

采用不同方法分别制备出 ZnO 纳米颗粒、纳米线、纳米棒、纳米管 4 种微结构薄膜,并以 ZnFe₂O₄ 为染料制备成 ZnO 不同微结构/ZnFe₂O₄ 异质结.检测结果表明,对于所有 ZnO 不同微结构/ZnFe₂O₄ 异质结都呈现出优于单一组分的表面光伏特性,但 ZnO 纳米管/ZnFe₂O₄ 具有最好的稳态和电场诱导下的光伏性质;

随着外电场进一步提高, ZnO 纳米颗粒/ZnFe₂O₄ 已接近 ZnO 纳米管/ZnFe₂O₄ 的光伏响应, 并明显高于 ZnO 纳米棒/ZnFe₂O₄ 和 ZnO 纳米线/ZnFe₂O₄ 两种异质结构. 该研究结果表明 ZnO 不同微结构/ZnFe₂O₄ 异质结中某一方面因素虽然可以影响其光伏响应, 但这种表面光伏是其结晶质量、比表面积、载流子浓度、迁移率以及能级匹配等因素共同作用下的一个综合效应. 此外, 从内建电场和能级匹配两个方面还详细讨论了光生电荷传输的热动力学. 该成果为系统研究异质结中光生电荷分离影响因素和传输机制奠定了实验基础, 并为固态染料敏化电池的市场开发提供了理论支持.

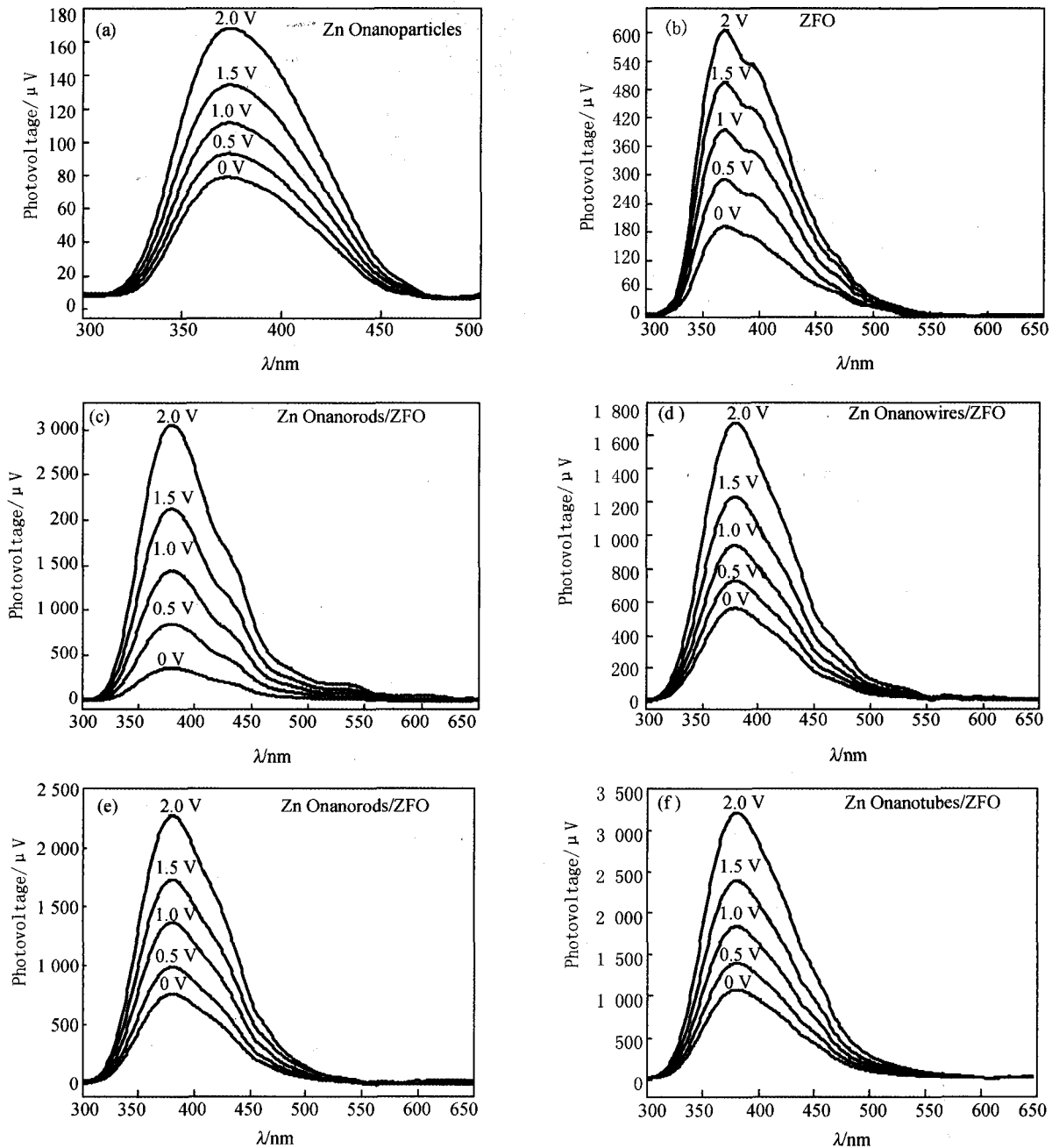


图5 (a)ZnO纳米颗粒; (b)ZnFe₂O₄以及ZnO/ZnFe₂O₄异质结中; (c)ZnO纳米颗粒; (d)纳米线; (e)纳米带; (f)纳米管在正的外电场诱导下表面光伏响应.

参 考 文 献

- [1] Zhao JianHua, Wang AiHua, Green M A. 24.5% efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency PERL cells on FZ substrates[J]. Prog Photovolt: Res Appl, 1999, 7(6): 471-474.
- [2] Green M A. Consolidation of thin-film photovoltaic technology: the coming decade of opportunity[J]. Prog Photovolt: Res Appl, 2006, 14(5): 383-392.
- [3] Shah V, Schade H, Vanecek M, et al. Thin-film silicon solar cell technology[J]. Prog Photovolt: Res Appl, 2004, 12(2/3): 113-142.
- [4] Hochbaum A I, Yang Ping-Dong. Semiconductor nanowires for energy conversion[J]. Chem Rev, 2010, 110(1): 527-546.
- [5] Nozik A J. Nanoscience and nanostructures for photovoltaics and solar fuels[J]. Nano Lett, 2010, 10(8): 2735-2741.
- [6] Park W I, Kim D H, Jung S-W, et al. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods[J]. Appl Phys Lett, 2002, 80: 4232.
- [7] Soci C, Zhang Ai, Bao Xue-Ying, et al. Properties and application of ZnO nanowire and photodetectors based on ZnO nanowire[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2010, 10(8): 1430-1439.
- [8] Zhai Tian-You, Li Liang, Wang Xi, et al. Recent developments in one-dimensional inorganic nanostructures for photodetectors[J]. Adv Funct Mater, 2010, 20(24): 4233-4248.
- [9] Cheng Ying, Liu Xin-Jun. Resonance effects in broadband acoustic cloak with multilayered homogeneous isotropic materials[J]. Appl Phys Lett, 2008, 93: 071903.
- [10] Wang Zhong-Lin, Song Jian-Hua. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays[J]. Science, 2006, 312: 242-246.
- [11] Huang Min-Hua, Mao Shen, Feick H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers[J]. Science, 2001, 8: 1897-1899.
- [12] Pailhe N, Wattiaux A, Gaudon M, et al. Correlation between structural features and vis-NIR spectra of α -Fe₂O₃ hematite and AFe₂O₄ spinel oxides (A=Mg, Zn)[J]. J Solid State Chem, 2008, 181(6): 1040-1047.
- [13] Lu Gong-Xuan, Li Shu-Ben. Hydrogen production by H₂S photodecomposition on ZnFe₂O₄ catalyst[J]. Int J Hydrogen Energy, 1992, 17(10): 767-770.
- [14] Liu Jing-Jing, Lu Guo-Xuan, He Hong-Lin, et al. Preparation of ZnFe₂O₄ nanoparticles, absorption, and the photoelectric properties[J]. Mater Res Bull, 1996, 31(6): 1049-1056.
- [15] Ehrhardt H, Campbell S J, Hofmann M. Magnetism of the nanostructured spinel zinc ferrite[J]. Scripta Mater, 2003, 48(7): 1141-1146(6).
- [16] Bid S, Pradhan S K. Preparation of zinc ferrite by high-energy ball-milling and microstructure characterization by rietveld's analysis[J]. Mater Chem Phys, 2003, 82(1): 27-37.
- [17] Qiu Jian-Xun, Wang Cheng-Yu, Gu Ming-Yuan. Photocatalytic properties and optical absorption of zinc ferrite nanometer films[J]. Mat Sci Eng, B, 2004, 112(1): 1-4.
- [18] Liu Fei-Fei, Li Xin-Ying, Zhao Qi-Dong, et al. Structural and photovoltaic properties of highly ordered ZnFe₂O₄ nanotube arrays fabricated by a facile sol-gel template method[J]. Acta Mater, 2009, 57(9): 2684-2690.
- [19] Brahimi R, Bessekhouad Y, Bouguelia A, et al. CuAlO₂/TiO₂ heterojunction applied to visible light H₂ production[J]. J Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 2007, 186(2): 242-247.
- [20] Derbal A, Omeiri S, Bouguelia A, et al. Characterization of new heterosystem CuFeO₂/SnO₂ application to visible-light induced hydrogen evolution[J]. Int J Hydrogen Energy, 2008, 33(16): 4274-4282.
- [21] Boumaza S, Boudjemaa A, Bouguelia A, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation[J]. Appl Energ, 2010, 87(10): 2230-2236.
- [22] Yuan Zhi-Hao, Zhang Li-De. Synthesis and characterization, and photocatalytic activity of ZnFe₂O₄/TiO₂ nanocomposite[J]. J Mater Chem, 2001, 11: 1265-1268.
- [23] Liu Xian-Sheng, Liu Xiang-Yang, Li Guo-Qiang, et al. Enhancement of photogenerated charges separation in α -Fe₂O₃ modified by Zn₂SnO₄[J]. J phys D: Appl Phys, 2009, 42: 245405.
- [24] Liu Xiang-Yang, Zheng Hai-Wu, Zhang Zhen-Long, et al. Effect of energy level matching on the enhancement of photovoltaic response about oxide/Zn₂SnO₄ composites[J]. J Mater Chem, 2011, 21: 4108-4116.
- [25] Liu Xiang-Yang, Liu Jin, Zheng Hai-Wu, et al. Separation mechanism of photogenerated charges for p-type α -Bi₂O₃ nanoparticles with surface states[J]. Appl Surf Sci, 2012, 10: 4240-4245.
- [26] Zheng Hai-Wu, Liu Xiang-Yang, Diao Cun-Li, et al. A separation mechanism of photogenerated charges and magnetic properties for BiFeO₃ microspheres synthesized by a facile hydrothermal method[J]. Phys Chem Chem Phys, 2012, 14(3): 8376-8381.
- [27] Liu Xiang-Yang, Zheng Hai-Wu, Li Yong, et al. Factors on the separation of photogenerated charges and the charge dynamics in oxide/ZnFe₂O₄ composites[J]. J Mater Chem C, 2013, 1(2): 329-337.
- [28] Liu Xiang-Yang, Zheng Hai-Wu, Zhang Ji-Wei, et al. Photoelectric properties and charge dynamics for a set of solid state solar cells with Cu₄Bi₄S₉ as the absorber layer[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(12): 10703-10712.

Study of Thermodynamics of Photogenerated Charges and Photoelectric Properties in Different Microstructures ZnO/ZnFe₂O₄ Composite Films

ZHAO Taotao

(School of Physics & Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: ZnO films with several microstructures including nanoparticles, nanowires arrays, nanorods arrays and nanotubes arrays were prepared with different methods. With ZnFe₂O₄ as inorganic sensitizer, different microstructures ZnO/ZnFe₂O₄ heterojunctions were fabricated on ITO conductive glass. The results of XRD show that ZnO and ZnFe₂O₄ components can be indexed as the well-crystallized structures for each heterostructure. Moreover, all of composite films present the absorption characteristics of the composite structure, but there is not the obvious difference for these absorption spectra. The signals of steady state surface photovoltage spectroscopy indicate that all of composite heterostructures exhibit the higher photovoltaic response than two components. For different ZnO/ZnFe₂O₄ heterojunctions, the photovoltaic responses present that ZnO nanotubes/ZnFe₂O₄ is higher than ZnO nanorods/ZnFe₂O₄, ZnO nanorods/ZnFe₂O₄ higher than ZnO nanowires/ZnFe₂O₄, ZnO nanowires/ZnFe₂O₄ higher than ZnO nanoparticles/ZnFe₂O₄. Under the lower positive bias, all of composite films exhibit the same photovoltaic signal as the steady state. With the bias increasing, the surface photovoltage of ZnO nanoparticles/ZnFe₂O₄ enhances quickly. Under the bias of +2 V, the photovoltaic signal of nanoparticles/ZnFe₂O₄ is similar with ZnO nanotubes/ZnFe₂O₄, and higher than other heterojunctions. From the microstructures of anodes, diffusion length of free charge, thickness of surface space charge region, carrier parameters, built-in electric field and energy level matching, we analysed in detail the separation process and the transport mechanism of photogenerated charges in ZnO/ZnFe₂O₄ heterojunctions.

Keywords: surface photovoltage spectroscopy; photovoltaic response; ZnO/ZnFe₂O₄; heterojunction