

DOI:10.3969/j.issn.1003-0972.2016.04.007

异质结光生电荷分离机制与光电性质研究

赵涛涛^{1*}, 史朝阳²

(1.河南大学 物理与电子学院,河南 开封 475004;2.郑州黄河护理职业学院 公共教学部,河南,郑州,450066)

摘要:将不同质量分数还原氧化石墨烯(RGO)与 $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ (CBS)纳米带复合,制备成不同比例复合体系(CBS-RGO).以 ZnO 纳米线为电子受主,CBS 或 CBS-RGO 为电子施主,详细研究了 ZnO/CBS 、 ZnO/CBS-RGO 两类异质结构及对应体相异质结太阳能电池的光电性质.随着 RGO 含量逐步增加,CBS-RGO 对应稳态光伏性质逐渐增强,当 RGO 达到 1.6%时,CBS-RGO 具有最佳光伏响应强度.随后其光伏性质逐渐减弱.此外, ZnO/CBS-RGO 呈现出了优于 ZnO/CBS 的光伏响应特性.在相同正外电场作用下, ZnO/CBS-RGO 同样具有明显优于 ZnO/CBS 的光电性质;逐步提高外电场, ZnO/CBS-RGO 光伏响应增加更为显著.基于 1.6% RGO, ZnO/CBS 、 ZnO/CBS-RGO 两类体相异质结太阳能电池最高光电转换效率分别为 1.5%和 3.6%.从异质结厚度、能级匹配、CBS 与 RGO 接触界面、RGO 导电网络及其优越的电子传输特性几个方面,分析了体相异质结构中光生电荷分离的机制以及多通道协同传输对光电性质的作用.

关键词:光伏响应; ZnO/CBS-RGO ;体相异质结太阳能电池

中图分类号:O469 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-0972(2016)04-0512-07

Study of Separation Mechanism of Photogenerated Charges and Photoelectric Properties in Heterojunction

ZHAO Taotao^{1*}, SHI Zhaoxia²

(1.School of Physics & Electronics, Henan University, Kaifeng 475004 China;

2. Public Teaching Department, Zhengzhou Yellow River Nursing Vocational College, Zhengzhou 450066, China)

Abstract: Reduced graphene oxide (RGO) with various mass percent (0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 and 2.4 wt.%) was incorporated into $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ to fabricate different composites (CBS-RGO). With ZnO nanowires as electron acceptor, CBS-RGO (or CBS nanoribbons) as electron donor, two types of heterojunctions (ZnO/CBS and ZnO/CBS-RGO), as well as bulk heterojunction (BHJ) solar cells were studied in detail. RGO from 0.4 to 1.6 wt.%, the surface photovoltage (SPV) of CBS-RGO increased gradually. There is the highest SPV at RGO of 1.6 wt.%. However, the SPV decreased continuously with RGO in excess 1.6 wt.%. Here, ZnO/CBS-RGO exhibits the higher photovoltaic response than that of ZnO/CBS . Under the same positive bias, ZnO/CBS-RGO also presents the more excellent SPV than that of ZnO/CBS . With the bias increasing, the SPV of ZnO/CBS-RGO improved very quickly. Based on RGO of 1.6 wt.%, two types of BHJ solar cells of ZnO/CBS and ZnO/CBS-RGO exhibit the highest photoelectric conversion efficiencies of 1.5% and 3.6%, respectively. From thickness of film, energy level matching, contact interface of CBS and RGO, RGO conductive network, as well as RGO remarkably high electron mobility, the separation mechanism of photogenerated charges and the effect of multichannel improved transport were analysed in BHJ.

Key words: photovoltaic response; ZnO/CBS-RGO ; bulk heterojunction solar cells

0 引言

对于太阳能电池,必须实现高的光电转换效率和优越的稳定性.第一代单晶硅 p-n 结太阳能电池光电转换效率已达 25%;第二代利用薄吸收层制

备的薄膜太阳能电池,其成本低,但转换效率却低于第一代电池;当前,利用半导体不同微结构制备的第三代太阳能电池研究取得了很大进展.电子受主是实现承载染料、有效传输光生电子、提高光电

收稿日期:2016-03-21;修订日期:2016-06-15;*.通信联系人,E-mail:hdzt@henu.edu.cn
基金项目:河南省科技计划项目(132300410236);河南大学自然科学重点研究项目(2012ZRZD01)
作者简介:赵涛涛(1982—),男,河南浉池人,实验师,硕士,主要从事光电材料和光学工程研究.

转换效率的重要载体,选择合适的电子受主材料已成为提高太阳能电池光电转换效率的关键. ZnO 作为电子受主相对于传统材料具有很多优越特性,特别是一维 ZnO 纳米结构,由于其具有利于电子传输的直接通道和较高的比表面积,已成为研究太阳能电池的重要材料,其中单根 ZnO 纳米线的电子迁移率已达 $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ [1-3].目前,国内在 ZnO 纳米线阵列生长参数及其在染料电池、纳米发电机等方面也取得了一定研究成果[4-6].作为铜基多元硫化复合物中一个重要复合体系,包含有 S 和 Bi 两元素组成的 Cu-Bi-S 化合物在其制备和性质方面吸引了众多关注,其中化学沉积、物理气相沉积和溅射涂膜等方法相继用于制备 Cu-Bi-S 复合物薄膜.Haber[7]等报道了具有较窄光学带隙(1.4 eV)、高光吸收系数(10^5 cm^{-1})以及良好电子传输性质($84 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)的多晶 Cu_3BiS_3 纳米线薄膜;Nair[8]等发现 Cu_3BiS_3 薄膜具有非常优越的光伏响应特性,但 Cu_3BiS_3 纳米线容易出现团聚和不均匀分散问题.然而,基于单晶 $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ (CBS) 纳米线光电子器件呈现出了非常好的光电导响应,其外量子效率已达 $2.9 \times 10^8 \%$.Li[9]等发现 CBS 纳米带具有非常优越的表面光伏响应特性,且呈现出良好的分散性.Liu[10]等以 CBS 纳米带为电子施主制备的异质结太阳能电池表现出了优越的光电性质,表明 CBS 纳米带作为电子施主具有非常好的应用前景.胡靖宇[11]等还对压力诱导的 CBS 纳米带的相变进行了系统研究,叶宗标[12]等研究发现基于石墨烯的复合体系还具有良好的气敏特性.石墨烯或还原氧化石墨烯(RGO)是一个具有二维结构的碳材料[10],具有超高电子迁移率、高比表面积、高热电导性能以及优越机械性能等特点,使得石墨烯在电化学能量存储、光电转换及电子器件等方面引起了巨大关注[13-15].基于上述材料,制备了 ZnO/CBS 、 ZnO/CBS-RGO 两类异质结及对应体相异质结太阳能电池,希望利用 CBS、RGO 接触界面以及 RGO 高电子传输特性来提高复合体系的光生电荷分离效率,并进一步研究影响光生电荷分离的关键因素以及光生电荷传输机制.

1 实验部分

1.1 仪器与药品

所用仪器主要包括:高温退火炉,探针式表面轮廓仪,50 mL 烧瓶,聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜,真空干燥箱,超声波清洗机,搅拌器,旋转涂覆机等.

试验中所用试剂均购置于阿拉丁试剂有限公司,主要包括: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,99.0%), $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ (分析纯, $\geq 99.0\%$), $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ (分析纯, $\geq 99.0\%$), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, $\geq 99.9\%$), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (分析纯, 99.9%), BiCl_3 (高纯,99.99%), CuCl (高纯,99.95%),dodecylamine(分析纯, 98%),toluene(分析纯, $\geq 99.95\%$), CS_2 (无水, $\geq 99\%$),ethanol(分析纯, $> 99.5\%$)等.

1.2 样品制备

水热法制备 ZnO 有序纳米线薄膜:首先,将 0.2 mmol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶入到 50 mL $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ 中,并将 0.2 mmol $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ 加入到该溶液中,60 °C 下不停搅拌该溶液就可以得到透明均一的 ZnO 胶体,将 ZnO 胶体沉积在 ITO 透明导电玻璃($\leq 8 \Omega/\text{cm}^2$,武汉晶格太阳能科技有限公司)上,500 °C 下退火 0.5 h 就可以得到用于制备 ZnO 纳米线有序结构的种子层;其次,将包含 ZnO 种子层的 ITO 放置到 0.1 mol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 混合溶液中,溶液加热到 70 °C,并让 ITO 在此温度下保持 6 h,随后将溶液缓慢冷却至室温;最后,将 ITO 从溶液中取出,用去离子水清洗干净,低温下将 ITO 焙干就可以得到 ZnO 有序纳米线薄膜.此时, ZnO 有序纳米线薄膜厚度为 3.0 μm .

溶胶-凝胶法制备 CBS 纳米带:将 0.5 mmol BiCl_3 、0.5 mmol CuCl 和 0.7 g dodecylamine 一并溶入到含 30 mL toluene、容量为 50 mL 的烧瓶中,70 °C 下不断搅拌 30 min 就可以得到蓝色透明溶液;随后,将 250 μL CS_2 缓慢添加到该混合溶液中,蓝色溶液将逐渐转变成深棕色胶体.将该胶体迅速转移至不锈钢反应釜中,并立即密封;然后将反应釜放置到真空干燥箱中,180 °C 下保持 30 h,缓慢冷却至室温;最后,将得到的 CBS 纳米带用 ethanol 清洗干净,并在 60 °C 真空干燥箱中保持 4 h 就可以得到深棕色 CBS 纳米带.

ZnO/CBS 、 ZnO/CBS-RGO 两类异质结及体相异质结太阳能电池制备:将不同质量 RGO 分散到等量的 CBS 胶体中,使 RGO 质量分数分别为 0.4%、0.8%、1.2%、1.6%、2.0% 和 2.4%,不断超声、搅拌数小时,得到均一、分散的 CBS-RGO 胶体.将不同质量配比 CBS-RGO 沉积到 ZnO 纳米线衬底上,同样的过程重复 5 次,即可得到厚度为 3.0 μm 的 CBS-RGO 薄膜;随后,将所有异质结迅速转

移至不锈钢反应釜中,密封;然后将反应釜放置到真空干燥箱中,180 ℃下保持 30 h,缓慢冷却至室温,即可得到不同 ZnO/CBS-RGO 异质结.同样,利用 ZnO 和 CBS 可制备出对应 ZnO/CBS 异质结.由两类异质结组装、制备成 ZnO/CBS 和 ZnO/CBS-RGO 体相异质结太阳能电池.

1.3 样品测试与表征

X-射线衍射仪用于检测异质结构中两组分的结晶状态;场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7001F)用于表征 ZnO、CBS 及 CBS-RGO 两种复合比例的表面形貌;紫外-可见吸收光谱(Varian Cary 5000)用于检测体相异质结及两组份的光吸收特性;探针式表面轮廓测定仪(Dektak 3 profilometer, Veeco)用于测量两种组分以及体相异质结的厚度;两组分 ZnO 和 CBS 的电子功函数和表面势垒由扫描开尔文探针测试系统(SKP370)测量所得;稳态表面光电压谱和电场诱导表面光电压谱用于表征两种组分和体相异质结构的稳态表面光伏响应以及在外电场诱导下的光伏响应特性,直流电压直接加在样品两侧的集流体电极上,通常情况下,当外电场的方向和入射光的方向相反时设定为外电场正方向;利用太阳能电池测试系统(QTest Station 1000ADI)测量两类体相异质结太阳能电池的光电转换效率.

2 结果

2.1 XRD、异质结表面形貌

ZnO/CBS、ZnO/CBS-RGO 两类体相异质结构中 CBS 纳米带和 ZnO 纳米线的 X-射线衍射检测结果如图 1 所示.从图 1 可以看出,异质结构中 ZnO 纳米线和 CBS 纳米带都达到了良好结晶状态,其中 ZnO 纳米线属于六边纤锌矿结构,其 XRD 有效特征峰对应标准谱为 JCPDS No. 36-1451;CBS 纳米带所有特征衍射峰表明: CBS 属于立方正交晶系,对应标准谱为 JCPDS No. 77-1238,晶格参数 $a = 3.1528 \text{ nm}$, $b = 1.1622 \text{ nm}$,

$c = 0.3951 \text{ nm}$,空间群(62).
图 2(a)和 2(b)为 CBS-RGO(RGO 质量分数为 1.6%)扫描电子显微镜形貌,可以看出 CBS 和 RGO 之间形成了非常充分的接触,而且接触非常致密,非常有利于光生电荷在两者的界面处分离,有助于提高光生电荷分离效率.图 2(c)和 2(d)为 CBS-RGO (RGO 质量分数为 2.4%)扫描电子显微镜表面形貌,从图中可以清晰看出 CBS 和 RGO 两者之间仍然形成了非常致密的接触,由于 RGO 较大质量分数,明显表现出 CBS 纳米带深埋在 RGO 褶皱片层中;此外,RGO 在可见光区几乎为透明材料,RGO 较大质量分数并不利于光吸收和产生光生电子-空穴对,进而降低光生载流子数量.

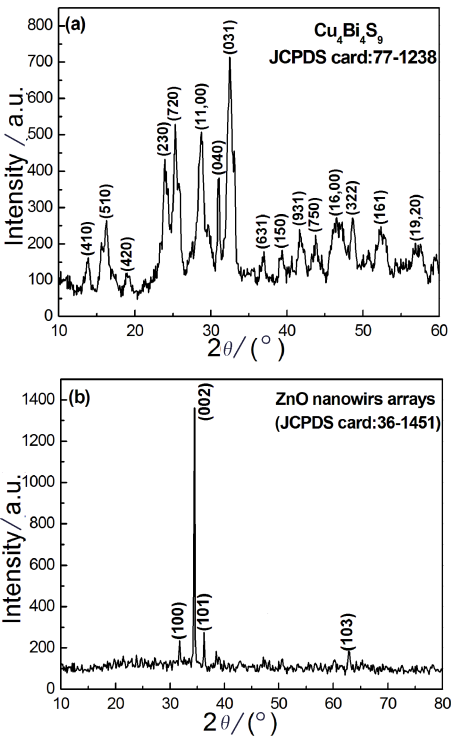


图 1 X-射线衍射检测结果
Fig. 1 The results of XRD pattern
(a) CBS 纳米带, (b) ZnO 纳米线

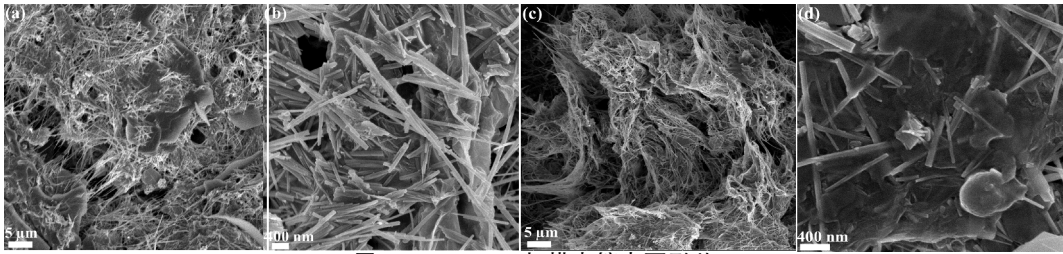


图 2 CBS-RGO 扫描电镜表面形貌
Fig. 2 The SEM images of CBS-RGO
(a)和(b)为 RGO1.6%, (c)和(d)为 RGO2.4%

图 3 分别为 ZnO/CBS、ZnO/CBS-RGO 两类体相异质结扫描电镜截面形貌,从两者形貌图中可以看出两异质结各组分间接触很紧密、分层清晰,均形成了良好的异质结构,非常有利于光生载流子在异质界面处分离和传输,提高光生电荷收集效率和光伏响应。

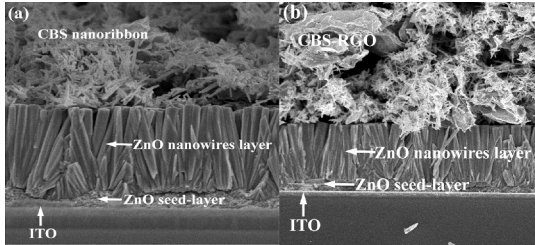


图 3 异质结扫描电镜截面形貌

Fig. 3 The cross-sections of SEM images

(a) ZnO/CBS, (b) ZnO/CBS-RGO (RGO:1.6%)

2.2 紫外-可见光吸收特性

图 4 为 ZnO/CBS、ZnO/CBS-RGO 两类体相异质结及 ZnO 纳米线、CBS 纳米带的光吸收光谱。从图中可以看出,CBS 纳米带薄膜在紫外-可见-近红外区域呈现出了非常宽的光吸收特性。由于 ZnO/CBS、ZnO/CBS-RGO 两类异质结具有非常相似的光吸收性质,文中只给出了 ZnO/CBS-RGO 吸收光谱。此外,ZnO/CBS、ZnO/CBS-RGO 两类体相异质结都呈现出和 CBS 纳米带非常相似的光吸收特性。然而,研究发现两类异质结利用了两组分不同的能带结构特点,使得两异质结体系的光吸收光谱呈现出复合结构的光吸收特性。

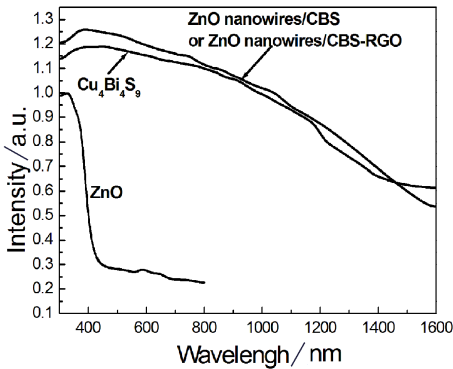


图 4 ZnO、CBS 和 ZnO/CBS-RGO 异质结光吸收光谱

Fig. 4 The UV-Vis spectra of ZnO, CBS and ZnO/CBS-RGO heterojunctions

2.3 稳态表面光伏响应

图 5 (a) 为 CBS-RGO 复合体系中包含不同 RGO 质量分数的表面光电势谱。结果表明:随着 RGO 质量分数从 0.4% 增加到 1.6%,CBS-RGO 表面光伏在不断增强;当 RGO 质量分数为 1.6% 时达到最强光伏响应;随着 RGO 进一步增加,其光

伏性质在逐渐减弱。

图 6 的能带结构图表明 CBS、RGO 之间满足能级匹配条件,CBS 纳米带中光激发产生的光生载流子可以迁移到 CBS、RGO 界面,并在界面处分离,光生电子跃迁到 RGO,而光生空穴留在 CBS,在 CBS、RGO 界面内建电场作用下形成有效的光生电荷分离。由于 RGO 具有非常高的电子迁移率^[13-15],分离后的光生电荷可以快速地被两侧集流体收集,形成明显的光伏响应。随着 RGO 质量分数不断提高,更多光生电子可以迁移到 RGO 并被集流体收集,形成逐渐增强的光伏响应。当 RGO 质量分数超过 1.6% (尤其达到最大质量分数 2.4%) 时,由于此时 CBS 深埋在 RGO 褶皱片层中,而且 RGO 在近紫外-可见光区几乎为透明材料,提高 RGO 质量分数将使更多入射光透过 CBS-RGO 复合体系,其对应光吸收强度和产生的光生电子-空穴对数量将不断下降,进而影响其光生电荷分离效率,使得复合体系光伏性质逐渐减弱。

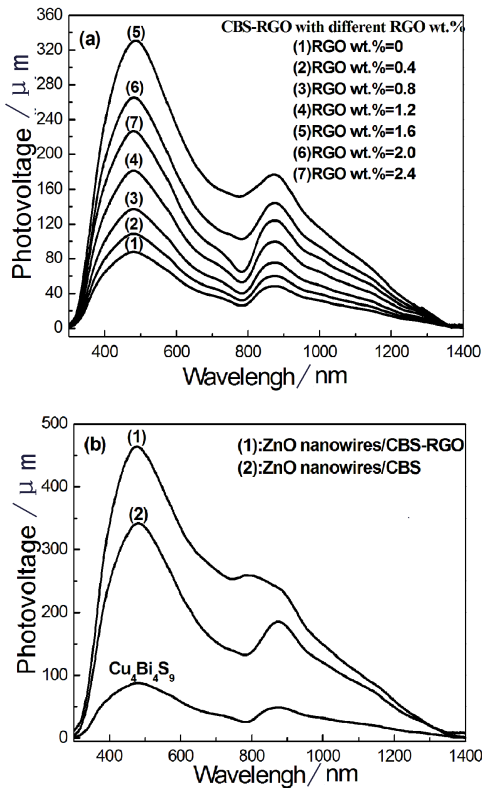


图 5 (a) CBS-RGO 随 RGO 质量分数逐渐增加时表面光伏响应,(b) ZnO/CBS、ZnO/CBS-RGO 两类异质结光伏响应

Fig. 5 (a) The SPVs of CBS-RGO with various RGO wt.%, (b) The SPVs of CBS, ZnO/CBS and ZnO/CBS-RGO under the same conditions

图 5(b) 为 ZnO/CBS、ZnO/CBS-RGO 两类体

相异质结的表面光伏响应,ZnO/CBS-RGO 具有明显优于 ZnO/CBS 的光伏响应特性.对于 ZnO/CBS,虽然 ZnO、CBS 满足能级匹配条件,CBS 中产生的光生电荷可以在两者界面处分离,光生电子迁移到 ZnO 导带、光生空穴留在 CBS,在界面电场作用下实现分离,产生表面光伏响应.但由于 CBS 纳米带具有非常高的光生电荷复合率,多数光生载流子在迁移到 ZnO、CBS 界面之前已经复合,无法实现有效分离.对于 ZnO/CBS-RGO,图 6 的能带结构图表明:暗态下 ZnO 和 RGO 并未满足能级匹配,但在光照条件下两者可满足能级匹配条件.由于 CBS、RGO 之间形成了非常致密的接触,CBS 中产生的光生载流子在复合之前可以有效地迁移到两者的界面,在界面内建电场作用下形成光生电荷分离.CBS 中光生电荷的分离不但可以提高 RGO 中自由电子浓度和费米能级,还使得 ZnO/CBS-RGO 三种组分之间(CBS 和 RGO、CBS 和 ZnO、RGO 和 ZnO)均满足能级匹配条件.由于 RGO 非常高的电子迁移率以及 RGO、ZnO 间的能级匹配,可以促进 RGO 中聚集的光生电子快速传输到 ZnO 导带,并被集流体收集.此外,ZnO、CBS 间的能级匹配使得 CBS 中产生的光生载流子可以直接在两者的界面处分离,光生电子迁移到 ZnO 导带.由于 CBS、ZnO 之间有限的接触面积以及 CBS 中高的光生电荷复合率,在两者界面处不能形成明显的光生电荷分离,所以对 ZnO/CBS-RGO 整体光伏响应贡献并不明显.

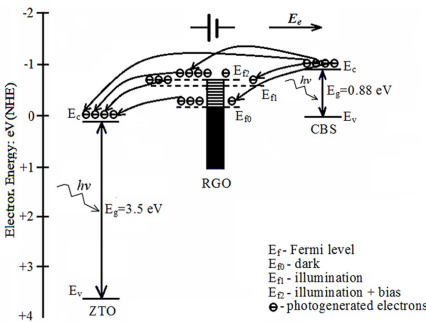


图 6 ZnO/CBS、ZnO/CBS-RGO 两类异质结在光照和偏压作用下光生电荷的分离与传输机制

Fig. 6 The transport mechanism of photogenerated charges under zero and positive bias for ZnO CBS and ZnO/CBS-RGO heterojunctions

图 7 分别为 ZnO/CBS、ZnO/CBS-RGO 两类异质结在 485 nm 处最大光伏响应随异质结厚度增加时表面光伏变化曲线(ZnO 纳米线衬底上逐渐提高 CBS 和 CBS-RGO 厚度),从图中可以看出两类

异质结随厚度增加呈现出同样变化规律,两者在厚度为 6.0 μm 均达到最大光伏响应,随厚度进一步增加光伏响应都在逐渐减弱^[10,16-20].

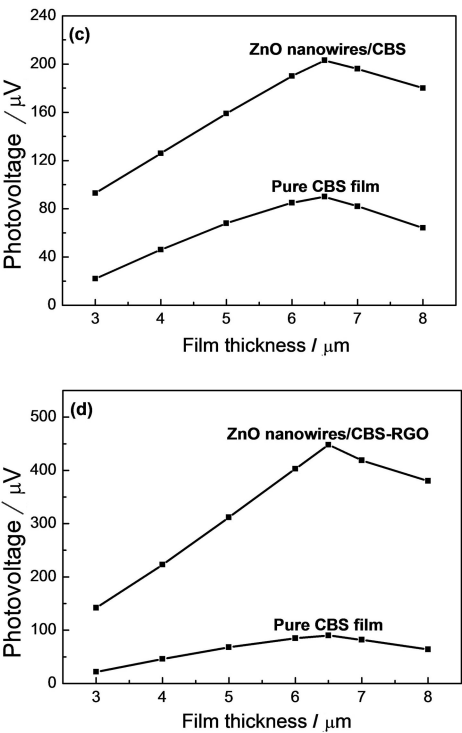


图 7 ZnO/CBS、ZnO/CBS-RGO 两类异质结光伏响应(485 nm)随厚度变化关系曲线

Fig. 7 The relation curves of SPVs with the thin film for ZnO/CBS and ZnO/CBS-RGO heterojunctions

2.4 电场诱导表面光伏响应

图 8 为 ZnO/CBS、ZnO/CBS-RGO 两类异质结在正的外电场诱导下表面光伏响应情况.随着外加电场逐步提高,ZnO/CBS、ZnO/CBS-RGO 两类异质结的表面光伏响应在不断增强,而且响应起始边有一定红移.一方面,正外电场诱导下可以大大提高光生电荷的分离效率;另一方面,外电场作用下低于光学本征带隙的激发光也可以引起带-带跃迁,产生光生载流子,光生载流子分离之后可以拓展光伏响应起始边,引起光伏响应红移.图 8 表明 ZnO/CBS、ZnO/CBS-RGO 两类异质结在同样外电场作用下,ZnO/CBS-RGO 具有明显优于 ZnO/CBS 的光伏性质.根据 ZnO、CBS 能带结构特点,ZnO、CBS 虽满足能级匹配条件,CBS 中产生的光生载流子可以在两者的界面处分离,在界面内建电场作用下产生表面光伏响应.但由于 CBS 纳米带具有非常高的光生电荷复合率以及两者间有限接触面积,外电场也无法促进光生电子-空穴对迁移,CBS 中多数光生载流子在复合之前无法迁移到

ZnO、CBS 界面形成有效分离,使得 ZnO/CBS 的光

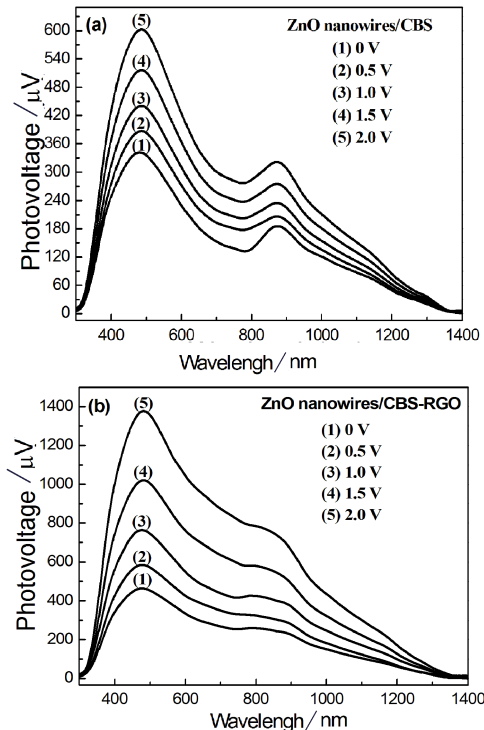


图 8 不同正外电场诱导下表面光伏响应
Fig. 8 The SPVs under different positive bias
(a) ZnO/CBS 和 (b) ZnO/CBS-RGO

伏性质无明显提高.对于 ZnO/CBS-RGO,在光照或光照与外电场共同作用下,三种组分之间(CBS 和 RGO、CBS 和 ZnO、RGO 和 ZnO)均满足能级匹配条件.CBS 中产生的光生载流子将有效迁移到 CBS、RGO 的界面,在界面内建电场作用下形成光生电荷分离.由于 RGO、ZnO 之间也满足能级匹配,外电场的作用可以促进 RGO 中聚集的光生电子快速传输到 ZnO 导带和一侧集流体,CBS 中的光生空穴快速迁移到另一侧集流体.此外,CBS 中产生的部分光生载流子可以直接在 CBS、ZnO 界面处分离,在外电场作用下使得光生电子和空穴迅速迁移到两侧集流体,同样可以提高光生电荷分离

效率,增强光伏响应^[15-20].在负的外电场诱导下,ZnO/CBS、ZnO/CBS-RGO 两类异质结的光伏响应都在明显减弱,表明 ZnO、CBS 两组分以及两类异质结都具有 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.

2.5 两类体相异质结太阳能电池光电转换效率
为保证同样对比条件,ZnO/CBS、ZnO/CBS-RGO 两类体相异质结太阳能电池中电子施主和电子传输层都具有同样的厚度.在标准入射光(AM 1.5 G, 100 mW/cm²)作用下,ZnO/CBS-RGO 太阳能电池的光电转换效率为 3.6%,而 ZnO/CBS 太阳能电池的光电转换效率只有 1.5%.表明 ZnO/CBS-RGO 电池具有明显高于 ZnO/CBS 电池的光生电荷分离效率和光电转换效率.对于 ZnO/CBS-RGO 电池,由于 CBS、RGO 间充分接触、组分间能级匹配(CBS 和 RGO、CBS 和 ZnO、RGO 和 ZnO)以及 RGO 高的电子迁移率,使得 CBS 中的光生载流子可以快速分离与传输,并迅速被两侧集流体收集,提高光电转换效率.由于 CBS 纳米带内部非常高的光生电荷复合效率,CBS 中产生的光生载流子不能实现快速分离,也不能被集流体有效收集,导致 ZnO/CBS 电池呈现出较弱的光电转换效率.

3 结论

以 CBS 为电子给体、RGO 为电子受体、ZnO 为电子传输层制备了 ZnO/CBS、ZnO/CBS-RGO 两类异质结及太阳能电池,从异质结厚度、能级匹配、组分间接触特性以及 RGO 高的电子迁移率等方面讨论了各影响因素的综合作用.通过对两类异质结太阳能电池研究发现:异质结体系中引入 RGO 可提供光生电荷有效分离的 CBS/RGO 界面,RGO 内部超高的电子迁移率也可促进光生电荷迁移,并显著提高光生载流子的收集效率.然而,两类电池光电转换效率并不是很理想,其主要原因在于体系中缺乏单独的空穴传输层以阻碍光生电荷在界面的复合.

参考文献:

[1] NOZIK A J. Nanoscience and nanostructures for photovoltaics and solar fuels[J]. Nano Lett, 2010, 10(8):2735-2741.
[2] ZHAI Tianyou, LI Liang, WANG Xi, et al. Recent developments in one-dimensional inorganic nanostructures for photodetectors[J]. Adv Funct Mater, 2010, 20(24):4233-4248.
[3] CHENG Ying, LIU Xinjun. Resonance effects in broadband acoustic cloak with multilayered homogeneous isotropic materials[J]. Appl Phys Lett, 2008, 93(7):071903.
[4] 卢红霞,於秀君,韩艳丽,等. 水热法可控合成 ZnO 纳米棒及其光催化性能研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2012, 33(2):55-58.
LU Hongxia, YU Xiujun, HAN Yanli, et al. Study on controllable synthesis of ZnO nanorods with hydrothermal method and photocatalytic activity[J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2012, 33(2):55-58.
[5] 仇凌燕,梁 瑶,王佳楠.ZnO 纳米线阵列生长参数及光学性质[J]. 大连理工大学学报, 2015, 36(1):106-109.

- QIU Lingyan, LIANG Yao, WANG Jianan, et al. Growth parameters and optical properties of ZnO nanowires arrays[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2015, 36(1):106-109.
- [6] 郝锐, 邓霄, 杨毅彪, 等. ZnO 纳米线/棒阵列的水热法制备及应用研究进展[J]. 化学学报, 2014, 72(8): 1199-1208.
HAO Rui, DENG Xiao, YANG Yibin, et al. Research progress on ZnO nanowires/nanorods of hydrothermal method and application [J]. Journal of Chemistry, 2014, 72(8): 1199-1208.
- [7] GEREIN N J, HABER J A. Synthesis of Cu_3BiS_3 thin films by heating metal and metal sulfide precursor films under hydrogen sulfide [J]. Chem Mater, 2006, 18(26):6289-6296.
- [8] ESTRELLA V, NAIR M, NAIR P K. Semiconducting Cu_3BiS_3 thin films formed by the solid-state reaction of CuS and bismuth thin films[J]. Semicond Sci Technol, 2003, 18(3):190-194.
- [9] LI Hongxing, ZHANG Qianliang, PAN Anlian, et al. Single-crystalline $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ nanoribbons: facile synthesis, growth mechanism, and surface photovoltaic properties[J]. Chem Mater, 2011, 23(11):1299-1235.
- [10] LIU Xiangyang, ZHENG Haiwu, ZHANG Jiwei, et al. Photoelectric properties and charge dynamics for a set of solid state solar cells with $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ as the absorber layer[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(36):10703-10712.
- [11] HU Jingyu, LI Jing, ZHANG Sijia, et al. Pressure-induced phase transitions in single-crystalline $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ nanoribbons[J]. Chin Phys B, 2013, 22(11):116201.
- [12] 叶宗标, 郑伟健, 太惠玲, 等. 石墨烯/氧化钛复合氨敏感材料的制备与特性研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2016 (doi:10.3969/j.issn.1671-6833.201511043).
YE Zongbiao, ZHENG Weijian, TAI Huiling, et al. Study on fabrication and characteristic of compound ammonia sensitive material for graphene/ TiO_2 [J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2016 (doi:10.3969/j.issn.1671-6833.201511043).
- [13] GUO Shaojun, DONG Shaojun. Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, energy and analytical applications[J]. Chem Soc Rev, 2011, 40(5):2644-2672.
- [14] SUN Yiqing, WU Qiong, SHI Gaoquan. Graphene based new energy materials hyperlink[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(4):1113-1132.
- [15] ZHU Jixin, YANG Dan, YIN Zongyou, et al. Graphene and graphene-based materials for energy storage applications[J]. Small, 2014, 10(17):3480-3498.
- [16] LIU Xiangyang, ZHENG Haiwu, ZHANG Zhenlong, et al. Effect of energy level matching on the enhancement of photovoltaic response about oxide/ Zn_2SnO_4 composites[J]. J Mater Chem, 2011, 21(12):4108-4116.
- [17] LIU Xiangyang, ZHENG Haiwu, LI Yong, et al. Factors on the separation of photogenerated charges and the charge dynamics in oxide/ ZnFe_2O_4 composites [J]. J Mater Chem C, 2013, 1(2):329-337.
- [18] LIU Xiangyang, WANG Shun, ZHANG Jingwei, et al. Photoelectric properties and charge dynamics in ZnO nanowires/ $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ and ZnO nanowires/ In_2O_3 / $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ heterostructures[J]. J Appl Phys, 2014, 116:245101.
- [19] LIU Xiangyang, CHENG Xiuying, WANG Shun, et al. Transport of photogenerated charges and photoelectric properties in two types of heterostructures with different ZnO microstructures[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(26):17041-17052.
- [20] LIU Xiangyang, WANG Shun, ZHENG Haiwu, et al. Chemical charges separation and photoelectric properties of flexible solar cells with two types of heterostructures[J]. Appl Phys Lett, 2015, 107:243901.

责任编辑:任长江