液相沉积法制备 ZnO/CdS 复合纳米棒阵列薄膜及其光电性质

付冬伟 程 轲 庞 山 杜祖亮*

(河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 河南 开封 475004)

摘要: 采用两步化学溶液沉积法在氧化铟锡(ITO)导电玻璃衬底上制备了 ZnO/CdS 复合纳米棒阵列薄膜. 利用 X 射线衍射(XRD)仪、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见(UV-Vis)吸收分光光度计、荧光(PL)光谱仪及表面光电电压谱(SPS)研究了不同 CdS 沉积时间对复合薄膜的晶体结构、形貌、光电性质的影响. 研究表明: ZnO 纳米棒阵列表面包覆 CdS 纳米颗粒后, 其吸收光谱可拓展到可见光区; 与吸收光谱相对应在可见光区出现新的光电电压谱响应区, 这一现象证实, 通过与 CdS 复合可显著提高 ZnO 纳米棒阵列在可见光区的光电转换性能; 随着 CdS 纳米颗粒沉积时间的延长, 复合纳米棒阵列薄膜在大于 383 nm 波长区域的光电压强度逐渐减弱, 而在小于 383 nm 波长区域的光电压强度逐渐增强. 用两种不同的电荷产生和分离机制对这一截然相反的光响应过程进行了详细的讨论和解释.

关键词: ZnO/CdS 纳米棒阵列; 液相沉积法; 表面光电电压谱; 光电特性; 电荷转移过程

中图分类号: O649; O484

Solution Based Synthesis of ZnO/CdS Composite Nanorod Array Film and Its Photoelectric Properties

FU Dong-Wei CHENG Ke PANG Shan DU Zu-Liang*

(Key Laboratory for Special Functional Materials of Ministry of Education, Henan University, Kaifeng 475004, Henan Province, P. R. China)

Abstract: Well-aligned ZnO/CdS composite nanorod array film was grown on an indium tin oxide (ITO) substrate by two-step chemical solution deposition method. The effects of CdS deposition time on the crystal structure, morphology, and photoelectric performance of the ZnO/CdS composite film were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis), photoluminescence spectroscopy (PL), and surface photovoltage spectroscopy (SPS). Results showed that the absorbance of the composite film extended into the visible region compared with the bare ZnO nanorod arrays. SPS also showed a new response region corresponding to the absorption spectrum. This result indicated a remarkable photoelectric conversion efficiency improvement in the visible region. We also found that the SPS response intensity of the composite film decreased gradually above 383 nm with an increase in CdS deposition time. However, the SPS response intensity increased below 383 nm. We interpreted this phenomenon using two distinct photoinduced charge generation and transfer mechanisms.

Key Words: ZnO/CdS nanorod array; Solution deposition; Surface photovoltage spectrum; Photo-electric property; Charge transfer process

ZnO 纳米结构因具有优越的光电子性能已被作为染料敏化太阳能电池(DSSC)的光阳极材料应

用到纳米结构太阳能电池中^[1-4]. 但 ZnO 是一种宽禁带半导体材料($E_g \approx 3.3$ eV), 几乎不能吸收和利用太

Received: March 24; Revised: May 25, 2010; Published on Web: July 21, 2010.

*Corresponding author. Email: zld@henu.edu.cn; Tel: +86-378-3881358.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20773103, 90306010, 10874040).

国家自然科学基金(20773103, 90306010, 10874040)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

阳光谱中可见区域的光. 为了克服 ZnO 自身对可见光利用的局限性, 已有不少小组将其与窄带隙半导体材料复合来改善 ZnO 的光吸收性能^[5-6]. 而用纳米粒子做为电池光阳极材料, 通常认为粒间扩散是纳米颗粒薄膜电子传输的主要机理, 由于粒子之间存在较多的界面势垒, 电子在其中扩散传输时容易在纳米粒子之间的界面发生复合, 从而效率不高^[7-9]. 因此有的研究小组采用一维 ZnO 纳米阵列来充当太阳能电池的阳极材料, 在增大异质结界面的同时, 也为电子传输到相应的电极提供了直接通道, 减小了在纳米晶颗粒之间扩散过程中由于通过太多的粒子界面而造成的复合损失^[10-12].

目前一维 ZnO 纳米阵列结构主要由液相法、气相法及电沉积等方法制备, 并被广泛作为制备纳米棒阵列复合薄膜太阳能电池的阳极材料^[10-15]. 在这些方法中液相法因其低温、低成本、可大规模制备且能制备高密度纳米结构阵列而备受人们青睐与推崇. 最近, Tak 等^[16]详细研究了 CdS 纳米粒子在 ZnO 纳米阵列上的生长动力学过程; Lee 等^[17]基于液相法在 ZnO 纳米棒阵列上制备了 CdS 量子点敏化的太阳能电池. 尽管已经有部分研究小组构筑了 ZnO/CdS 复合纳米棒阵列薄膜, 并对其光电转换能力进行了表征, 但很少有人关注该复合体系中的光生电荷产生、分离和传输过程, 限制了其进一步的应用. 因此在本文中, 我们基于两步液相化学溶液沉积法在 ITO 衬底上制备了 ZnO 纳米棒/CdS 纳米粒子复合阵列薄膜, 考察了不同 CdS 沉积时间对其结构、形貌及光电性能的影响, 并利用表面光电电压谱对该复合体系中光生电荷的产生、分离和传输过程进行了详细的研究, 我们的实验结果对于改善这种复合体系的电荷分离效率, 发展新型的高性能光电器件提供了实验和理论基础.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.5\%$)、乙酸锌 ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$)、六次甲基四胺 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, $\geq 99.0\%$)、乙酸镉 ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.5\%$)、乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\geq 98.0\%$)均为分析纯, 购于天津市科密欧化学试剂有限公司; 硫脲 (H_2NCSNH_2 , $\geq 99.0\%$)为分析纯, 购于天津市精细化工研究所; 无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\geq 99.7\%$)为分析纯, 购于中国医药公司; 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25%–28%)

为分析纯, 购于洛阳化学试剂厂; 实验用水为自制三次蒸馏水.

X 射线衍射仪(XRD)采用荷兰 Philips 公司的 X'Pert Pro MPD 型衍射仪(Cu 靶 K_α); 扫描电子显微镜(SEM)采用日本电子株式会社(JEOL Ltd.)的 JSM5600LV 型扫描电镜; 紫外-可见(UV-Vis)吸收分光光度计采用英国 UNICAM 公司的 HEMIOS α 型紫外-可见吸收分光光度计; 荧光(PL)光谱仪采用美国 SPEX 公司的 SPEX-F212 型荧光光谱仪; 表面光电电压谱(SPS)采用美国 Stanford 公司的 SR830 型光电电压谱仪.

1.2 实验过程

1.2.1 ZnO 纳米棒阵列的合成

基于两步液相化学溶液沉积法在 ITO 衬底上制备一维 ZnO/CdS 复合纳米棒阵列薄膜. ZnO 纳米棒阵列的制备采用类似 Greene 等^[18]报道的方法. 首先, 用乙酸锌($0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的乙醇溶液将洁净的 ITO 衬底润湿后在空气中晾干, 这样重复三次后将包覆有乙酸锌晶粒的 ITO 衬底在大气气氛下 350°C 退火 30 min, 之后再次执行上述步骤, 最终 ITO 被包覆上一层均匀的 ZnO 纳米晶种子层. 然后, 将包覆有 ZnO 种子层的衬底悬置于硝酸锌($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和六次甲基四胺($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的水溶液中 95°C 生长 3 h, 取出并用水完全冲洗获得 ZnO 纳米棒阵列, 最后, 将 ZnO 阵列在空气中 350°C 煅烧 30 min 除掉残留物以备下一步沉积 CdS 纳米粒子用.

1.2.2 ZnO/CdS 复合纳米棒阵列的制备

将生长有 ZnO 纳米棒阵列的衬底悬置于 100 mL 的乙酸镉($0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、硫脲($0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、乙酸铵($0.006 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和氨水($0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)混合的 70°C 水溶液中, 并慢速磁力搅拌沉积 CdS, 之后将样品取出并立即用水冲洗掉残液, 干燥后获得 ZnO/CdS 复合纳米棒阵列薄膜.

2 结果与讨论

2.1 ZnO/CdS 复合纳米棒阵列薄膜的结构与形貌

图 1 为 ZnO 纳米棒阵列和不同 CdS 沉积时间后的 ZnO/CdS 复合结构的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 沉积 CdS 之前 ZnO 纳米棒阵列的(002)晶面峰强度远大于其他各晶面峰强度, 表明 ZnO 纳米棒阵列更倾向于沿垂直衬底的 c 轴取向生长^[19]. 沉积 CdS 之后, ZnO 阵列的特征衍射峰仍然存在, 说明在 CdS 沉积过程中, ZnO 纳米棒阵列结构并没有遭到

图 1 70 °C 沉积不同时间 ZnO/CdS 复合纳米棒阵列的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of ZnO/CdS composite nanorod arrays deposited at 70 °C for different time

t/min: (a) 0; (b) 5; (c) 10; (d) 20

强碱性溶液($\text{pH} \approx 11$)的破坏. 另一方面, 随着 CdS 沉积时间的延长, CdS 衍射峰强度也逐渐增强, 但是衍射峰宽化程度逐渐减弱, 说明随着 CdS 沉积时间的增长, 其晶粒尺寸也在逐渐变大^[20].

对 ZnO 纳米棒阵列与 CdS 复合前后的形貌也做了 SEM 表征, 结果如图 2 所示. 由图 2(a)俯视图和图 2(e)截面图可知, ZnO 纳米棒的平均直径约为 160 nm, 长度约为 1.9 μm , 并且它们都几乎垂直于衬底进行生长, 与从 XRD 看到的具有取向生长相一致. 图 2(b–d)分别为 CdS 沉积时间为 5、10 和 20 min 之后的形貌, 与沉积前相比, ZnO 纳米棒阵列结

构并没有受到碱性溶液($\text{pH} \approx 11$)的显著破坏, 这也与 XRD 结果相一致; 由 SEM 图可以清晰地看出, 随着 CdS 沉积时间的延长, ZnO 纳米棒的直径在逐渐增加, 棒与棒的间隙随沉积时间的延长逐渐减小, 沉积 20 min 时有些纳米棒之间的间隙已完全被 CdS 填充. 从图 2(e, f)的截面图已可清晰看出, 沉积前 ZnO 纳米棒比较光滑, 而当沉积 CdS 5 min 后, ZnO 纳米棒的表面已变得十分粗糙, 可以清楚地看出其表面被一层 CdS 纳米粒子所覆盖, 我们的 XRD 结果也证实, 经过 CdS 沉积后, 存在 CdS 的衍射峰, 这说明采用这种水浴沉积的方法可以较好地 将 CdS 纳米粒子和 ZnO 纳米棒阵列进行复合.

2.2 光学性质

由于 CdS 是窄带隙半导体($E_g \approx 2.4 \text{ eV}$), 而 ZnO 的带隙要比 CdS 的宽, 这样通过 ZnO 与 CdS 复合可以改变 ZnO 的光吸收特性. 图 3 给出了 ZnO 纳米棒阵列在沉积 CdS 纳米颗粒前后的 UV-Vis 吸收谱, 由图中可以看出纯 ZnO 在可见光区吸收较弱, 当它与 CdS 复合后其可见区的光吸收性能得到明显提高, 并且吸收强度随着 CdS 沉积时间的延长而逐渐增强. ZnO 纳米棒阵列上沉积 CdS 5 min 后其吸收边已由沉积前近紫外区拓展到了可见光区域 580 nm 附近, 而且随着 CdS 沉积时间的延长, 最终 ZnO/CdS 复合结构的吸收边也逐渐红移至 600 nm 处, 发生红移的原因应归因于沉积过程中 CdS 晶粒尺寸的逐渐增大所导致, 这与 XRD 结果的 CdS 衍

图 2 不同 CdS 沉积时间所得 ZnO/CdS 复合纳米棒阵列的平面和截面 SEM 照片

Fig.2 Plan-view and the cross-section SEM images of ZnO/CdS composite nanorod arrays obtained at different CdS deposition time

t/min: (a, e) 0; (b, f) 5; (c) 10; (d) 20

射峰半峰宽随沉积时间增加而逐渐减小结果相一致, 同样的实验现象也有类似报道^[21].

为了进一步了解其光学性质, 我们对样品也做了荧光(PL)测试. 从图 4 明显可以看出, 复合前 ZnO 纳米棒阵列存在两个发光带, 一个发光中心峰位于 386 nm 附近的紫外区, 另一个位于 595 nm 附近的范围较宽的可见光区, 紫外区发光主要源自光生载流子近带边跃迁复合, 而较宽的可见区发光通常认为是由于 ZnO 中存在氧离子空位所导致的表面态发光^[22-23]. 在沉积 CdS 后, 紫外区的发光中心向短波段移动了约 4 nm, 发光峰蓝移通常认为是由于溶液中的硫阴离子被 ZnO 表面的氧空位俘获, 然后进一步向 ZnO 纳米棒内部扩散并作为施主杂质而存在, 这样硫掺杂原子提供的过量载流子就会填充 ZnO 的导带底, 从而导致光学带-带跃迁蓝移的产生, 这种现象在硫和镁掺杂的 ZnO 中都被观察到^[24-25]. 此外, 硫阴离子在 ZnO 纳米棒表面的俘获同时为 CdS 的沉积提供了最初成核位^[16].

2.3 光电特性表征

表面光电压谱(SPS)技术是研究表界面光电分离与传输过程的有效工具^[26-29], 这里用 SPS 对 ZnO/CdS 复合结构进行了表征, 结果见图 5. 从图中可以观察到, 单纯的 ZnO 纳米棒阵列的光电压强度较弱, 只在 383 nm 附近出现了一个光电压的响应峰, 这是由于 ZnO 纳米棒阵列受到光激发而产生的价带-导带电荷跃迁分离所导致^[30], 从吸收光谱可以看出, 纯的 ZnO 纳米棒阵列在可见光区没有光吸收, 与此相对应, 在表面光电压谱表征中, 我们也没有观

图 3 不同 CdS 沉积时间所得 ZnO/CdS 复合阵列薄膜的紫外-可见吸收光谱

Fig.3 UV-Vis absorbance spectra of ZnO/CdS composite nanorod array film obtained at different CdS deposition time
t/min: (a) 0; (b) 5; (c) 10; (d) 20

图 4 不同 CdS 沉积时间所得 ZnO/CdS 复合阵列薄膜的光致发光谱图

Fig.4 Photoluminescence spectra of ZnO/CdS composite nanorod array film obtained at different CdS deposition time
t/min: (a) 0; (b) 5; (c) 10; (d) 20

察到在可见光区的光电响应. 当 ZnO 纳米棒阵列和 CdS 复合后, 光电压强度明显得到增强, 光电响应由原来的近紫外区扩展到了可见光区, 并且随着 CdS 沉积时间的延长, 其光电响应也逐步向长波方向扩展, 这也与 UV-Vis 吸收结果相吻合. 有趣的是我们观察到两者复合之后, 在大于 383 nm 的长波区域, 随着 CdS 沉积时间的延长, 其光电压强度却逐渐减弱; 而在短波区域却随着 CdS 沉积时间的延长, 其光电压强度逐渐增强. 显然这对应两个完全不同的光生载流子的产生、分离与传输过程.

图 6(a)展示了样品测试结构示意图, 对上电极 ITO、样品和衬底 ITO 形成三明治结构进行了 SPS 测试. 由表面光电压谱理论得知, 当激发光波长大于

图 5 不同 CdS 沉积时间所得 ZnO/CdS 复合阵列薄膜的表面光电压谱

Fig.5 Surface photovoltage spectra (SPS) of ZnO/CdS composite nanorod array film obtained at different CdS deposition time
t/min: (a) 0; (b) 5; (c) 10; (d) 20

图6 ZnO/CdS 复合薄膜的光电压测试及光诱导电荷传输示意图

Fig.6 Schematic diagrams of SPS measurement and photo-induced charge transfer process of ZnO/CdS composite film

(a) SPS measurement sketch; (b) energy band diagram and photo-induced electron-hole pair transfer; (c, d) morphology evolution of ZnO/CdS composite nanorod depending on deposition time; CB: conduction band, VB: valence band

CdS 的带隙而小于 ZnO 的带隙时, 只有 CdS 可以受到光激发而产生光生电子-空穴对, 并且由于 ZnO 的导带低于 CdS 的导带位置而形成交叉型能带排布, 如图 6(b)所示^[5], 这种结构可以使 CdS 导带上的光生电子注入到 ZnO 的导带, 并沿 ZnO 纳米棒进行传输, 实现电子-空穴对的有效分离而产生表面光电压信号. 并且由 SEM 结果可知, 在沉积 CdS 5 min 时, ZnO 纳米棒表面包覆的 CdS 纳米粒子较薄, 这时 CdS 纳米粒子内的光生电子就很容易注入到 ZnO 纳米棒中进行传输, 从而实现电子-空穴对很好的分离, 进而产生较强的表面光电压信号, 电荷传输示意图如图 6(c)所示. 然而, 随着沉积时间的延长, CdS 纳米粒子的沉积量大大增加如图 6(d)所示, 这样表面的 CdS 受到激发而产生的电子-空穴对要传输到 ZnO 纳米棒阵列上需要多次通过 CdS 纳米颗粒的界面, 由于界面势垒的存在导致部分光生电子-空穴对在 CdS 纳米颗粒的界面处发生复合^[8-9], 从而使传输到 ZnO 纳米棒中的净电荷数量减少而最终导致光电压强度减小^[29]. 这样我们就很好地解释了在长波区域随着 CdS 沉积时间的延长而表面光电压谱信号减弱的原因.

而在波长小于 383 nm 的短波一侧, 我们观察

到光电压变化却随 CdS 沉积时间延长而增强, 与长波区域的变化趋势截然不同. 我们认为这是由于在短波区域 ZnO 与 CdS 两者都可以被激发而发生电荷跃迁, 当 CdS 沉积量相对较少时, 激发光很容易就可以透过 CdS 沉积层使 ZnO 纳米棒自身受到激发而发生电荷跃迁, 此时 ZnO 自身的部分导带能级被占据, 导致 CdS 中产生的部分电子不能跃迁到 ZnO 的导带而发生分离后传输到 ITO 电极, 因此其光电压信号较弱; 而随着 CdS 沉积量增多, 激发光很难穿过 CdS 覆盖层使 ZnO 得到激发, 此时 CdS 内的光生电子则可以比较容易地注入到 ZnO 纳米棒而发生光生电子-空穴对的有效分离, 导致其在短波区域的光电压信号强度的增强.

3 结 论

利用两步液相化学溶液沉积法在 ITO 衬底上制备了 ZnO/CdS 复合纳米棒阵列薄膜, 并对不同沉积时间的复合薄膜进行了光电性质研究. 结果表明, 在 CdS 沉积 5 min 时, ZnO 纳米棒表面已被一层 CdS 纳米粒子所包覆. 通过与 CdS 的复合, ZnO 的光响应拓展到了可见光区. 其光电响应也得到了增强和扩展, 这说明两者之间发生了界面电荷转移, 提高了光电转换效率. 观察到了在长波区和短波区出现了两种截然不同的光电响应, 随着 CdS 纳米颗粒沉积时间的延长, 复合纳米棒阵列薄膜在大于 383 nm 波长区域的光电压强度逐渐减弱, 而在小于 383 nm 波长区域的光电压强度逐渐增强.

References

- Otsuka, A.; Funabiki, K.; Sugiyama, N.; Yoshida, T.; Minoura, H.; Matsui, M. *Chemistry Letters*, **2006**, *35*(6): 666
- Zhang, Q. F.; Chou, T. P.; Russo, B.; Jenekhe, S. A.; Cao, G. Z. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2008**, *47*: 2402
- Zhang, Y. Z.; Wu, L. H.; Liu, Y. P.; Xie, E. Q. *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **2009**, *42*: 085105
- Chu, J. B.; Huang, S. M.; Zhang, D. W.; Bian, Z. Q.; Li, X. D.; Sun, Z.; Yin, X. J. *Appl. Phys. A*, **2009**, *95*: 849
- Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*: 6834
- Ganesh, T.; Mane, R. S.; Cai, G.; Chang, J. H.; Han, S. H. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*: 7666
- Dloczik, L.; Ileperuma, O.; Lauermaun, I.; Peter, L. M.; Ponomarev, E. A.; Redmond, G.; Shaw, N. J.; Uhlendorf, I. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*: 10281
- Duzhko, V.; Timoshenko, V. Y.; Koch, F.; Dittrich, T. *Phys. Rev. B*, **2001**, *64*: 075204
- Pang, S.; Xie, T. F.; Zhang, Y.; Wei, X.; Yang, M.; Wang, D. J.;

- Du, Z. L. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 18417
- 10 Law, M.; Greene, L. E.; Johnson, J. C.; Saykally, R.; Yang, P. *Nature Mater.*, **2005**, **4**: 455
- 11 Leschkies, K. S.; Divakar, R.; Basu, J.; Pommer, E. E.; Boercker, J. E.; Carter, C. B.; Kortshagen, U. R.; Norris, D. J.; Aydil, E. S. *Nano Lett.*, **2007**, **7**(6): 1793
- 12 Cao, X.; Chen, P.; Guo, Y. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**: 20560
- 13 Tang, Y.; Hu, X.; Chen, M.; Luo, L.; Li, B.; Zhang, L. *Electrochimica Acta*, **2009**, **54**: 2742
- 14 Pasquier, A. D.; Chen, H.; Lu, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **89**: 253513
- 15 Zaera, R. T.; Katty, A.; Bastide, S.; Clément, C. L. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**: 1626
- 16 Tak, Y.; Hong, S. J.; Lee, J. S.; Yong, K. *Crystal Growth & Design*, **2009**, **9**(6): 2627
- 17 Lee, W.; Min, S. K.; Dhas, V.; Ogale, S. B.; Han, S. H. *Electrochemistry Communications*, **2009**, **11**: 103
- 18 Greene, L. E.; Law, M.; Tan, D. H.; Montano, M.; Goldberger, J.; Somorjai, G.; Yang, P. *Nano Lett.*, **2005**, **5**(7): 1231
- 19 Cheng, K.; Cheng, G.; Wang, S.; Li, L.; Dai, S.; Zhang, X.; Zou, B.; Du, Z. *New Journal of Physics*, **2007**, **9**: 214
- 20 Xu, D.; Gao, A. M.; Deng, W. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(7): 1219 [许迪, 高爱梅, 邓文礼. 物理化学学报, **2008**, **24**(7): 1219]
- 21 Chang, C. H.; Lee, Y. L. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **91**: 053503
- 22 Meng, X. Q.; Zhao, D. X.; Zhang, J. Y.; Shen, D. Z.; Lu, Y. M.; Fan, X. W.; Wang, X. H. *Materials Letters*, **2007**, **61**: 3535
- 23 Han, D.; Zhang, S. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(3): 539 [韩冬, 张树朝. 物理化学学报, **2008**, **24**(3): 539]
- 24 Geng, B. Y.; Wang, G. Z.; Jiang, Z.; Xie, T.; Sun, S. H.; Meng, G. W.; Zhang, D. L. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, **82**(26): 4791
- 25 Wei, Q.; Li, M. K.; Yang, Z.; Cao, L.; Zhang, W.; Liang, H. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(5): 793 [魏强, 李梦轲, 杨志, 曹璐, 张威, 梁红伟. 物理化学学报, **2008**, **24**(5): 793]
- 26 Kronik, L.; Shapira, Y. *Surface Science Reports*, **1999**, **37**: 1
- 27 de Souza, C. F.; Ruda, H. E.; Fafard, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2003**, **559**: 49
- 28 Cheng, K.; He, Y. P.; Miao, Y. M.; Zou, B. S.; Wang, Y. G.; Wang, T. H.; Zhang, X. T.; Du, Z. L. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 7259
- 29 Ji, Y. L.; Cheng, K.; Zhang, H. M.; Zhang, X. T.; Li, Y. C.; Du, Z. L. *Chinese Science Bulletin*, **2008**, **53**(1): 46
- 30 Belaidi, A.; Dittrich, T.; Kieven, D.; Tornow, J.; Schwarzburg, K.; Kunst, M.; Allsop, N.; Lux-Steiner, M. C.; Gavrilov, S. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2009**, **93**: 1033