

Al 掺杂对 ZnO 纳米结构阵列的影响

赵 斌,唐立丹,王 冰

(辽宁工业大学 材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121001)

摘要:采用脉冲电磁场辅助水热合成法制备了高比表面积、高能面暴露的 ZnO 纳米片阵列,通过场发射扫描电镜(FESEM)、X 线衍射(XRD)及 X 线光电子能谱(XPS)等手段测试纳米结构阵列的性能。结果表明,经过 Al 掺杂后的 ZnO 纳米结构由棒状转变为六边形的片状结构,当 Al 的摩尔分数为 1% 时,纳米片彼此交错,组织均匀,垂直于衬底,与传统纳米棒相比,纳米片具有更大的比表面积及更多暴露的高能晶面,并对纳米棒向纳米片的转变机理进行了详细的分析和探讨。

关键词:ZnO; Al 掺杂; 纳米片; 纳米棒; 水热合成

中图分类号:TN78; TM23; TQ174 **文献标识码:**A

Effect of Al Doping on ZnO Nanosheets Array

ZHAO Bin, TANG Lidan, WANG Bing

(School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

Abstract: The Al doped ZnO nanosheet arrays with high surface area and high energy surface exposure had been prepared by hydrothermal methods assisted with pulsed electromagnetic field (PEMF). The properties of Al doped ZnO nanosheet arrays were studied by FESEM, XRD, and XPS. The results showed that the ZnO nano-structure was transformed from the rodlike to the hexagonal flake after Al doping. When the Mole fraction of Al was 1%, the ZnO nanosheets was interlaced with each other regularly and grown on the substrate. Comparing with the conventional nanorod, the ZnO nanosheets have greater surface area and higher energy surface exposure. Furthermore, the formation mechanism of nanosheet was analyzed and discussed in detail.

Key words: ZnO; Al doping; nanosheet; nanorod; hydrothermal methods

0 引言

近年来,染料敏化太阳能电池因其价格低,制作工艺简单及环境好等优点,有望成为未来太阳能电池的主体^[1-2]。然而,染料敏化太阳能电池却面临着转换效率较低的问题。ZnO 作为染料敏化电池光阳极材料,具有较大的电子迁移率,减少了电子在薄膜中的输运时间和复合概率,能够提高电池性能,且 ZnO 原料资源丰富,成本低,无毒性,化学稳定性良好^[3]。因此, ZnO 被认为是最具潜力的染料敏化太阳能电池半导体材料,尤其是引入直线电子传输理论后, ZnO 太阳能电池研究取得了较大的发展^[4-7]。电子传输理论的研究结果表明,与纳米粒子相比,半导体纳米棒在电子传输中具有更优的性能,电子在垂

直于导电基底的单晶阵列结构中传输,具有最低损耗和极高的传输速率,使电荷传输能力及光电转换效率得到了提高^[8]。但基于 ZnO 纳米棒阵列的染料敏化太阳能电池的转化效率仍较低,即

1) 相对较低的比表面积难以吸附大量染料,使光生电子数量减小,光电转化效率降低。

2) 利用有序纳米棒阵列提高电子传输效率的同时,却因为入射光对开放阵列的穿透性降低了电极对光的利用,从而降低光电转化效率^[9-10]。因此,采用较大厚径比及封闭阵列的 ZnO 纳米片结构作为光阳极,可促进光的吸收及入射光的散射,提高电子转移速度及降低光生电子-空穴的复合,从而使染料敏化太阳能电池的光电转换效率增加。本文采用金属 Al

收稿日期:2016-04-28

基金项目:国家教育部重点基金资助项目(2012031);辽宁省自然科学基金资助项目(2015020215);辽宁省高校优秀人才计划基金资助项目(LJQ2015050);辽宁省高等学校创新团队基金资助项目(LT2013014)

作者简介:赵斌(1992-),女,河北秦皇岛人,硕士生,主要从事光电薄膜材料制备与研究。唐立丹(1979-),女,副教授,主要从事光电薄膜材料应用与研究。

作为掺杂元素,利用脉冲电磁场辅助水热合成法,实现高比表面积、封闭阵列的 ZnO 纳米片结构的制备,Al 元素掺杂可以实现 ZnO 纳米结构的 n 型转变,从而降低光阳极与电极间的接触电阻,有利于提高电池转化效率。此外,该元素原料廉价易得,能够降低电池成本。通过扫描电子显微镜(SEM)、X 线衍射(XRD)及 X 线光电子能谱(XPS)等手段分析了 Al 元素对 ZnO 纳米结构生长的影响,并分析了影响机理,能够进一步促进染料敏化太阳能电池的发展。

1 实验方法

采用脉冲电磁场辅助水热合成法在透明导电玻璃(FTO)沉积 Al 掺杂 ZnO 纳米结构阵列。首先,将 FTO 导电玻璃衬底放入超声波清洗器中清洗 5 min,随后将其取出漂洗并干燥,利用匀胶机在 FTO 导电玻璃上沉积 ZnO 晶种层,将处理好的衬底基片(有晶种层的一面向下)放入反应釜(内胆材料为聚四氟乙烯,内胆材料为不锈钢);其次,采用硝酸锌($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,分析纯)、硝酸铝($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$,分析纯)和六次甲基四胺($C_6H_{12}N_4$,分析纯)作为原料,溶解于适量的去离子水中,配制金属离子浓度为 0.035 mol/L 的反应溶液,其中 $r[(NO_3)^-]:r(C_6H_{12}N_4) = 2:1$ (摩尔比), $r(Al^{3+}):r(Zn^{2+})$ 分别为 0:1,0.01:1 和 0.03:1,对应的实验样品号分别为 1#、2# 和 3#。将配制好的反应溶液通过玻璃棒引流慢慢注入反应釜中,旋紧盖子,对反应釜中的溶液施加脉冲电磁场(PEMF)处理。脉冲电压为 500 V,脉冲频率为 3 Hz,处理时间为 5 min,脉冲电磁场施加方式如图 1 所示。最后将密封好的反应釜放入恒温干燥箱,于 90 °C 反应 4 h 后取出反应釜,冷却至室温后取出基片,用去离子水多次冲洗白色沉淀物,把基片放入烘箱中,60 °C 下保温 2 h 后可得到 ZnO 纳米片薄膜。

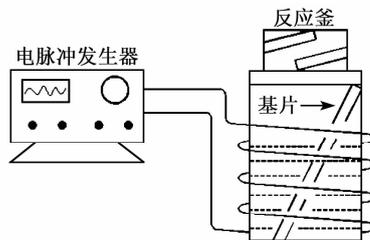


图 1 脉冲电磁场辅助制备 ZnO 纳米棒实验装置图
采用 S-3000N 型场发射电子扫描显微镜

(FESEM)对样品形貌进行表征;采用日本 Rigak D/Max-2500PC 射线衍射仪($CuK\alpha, \lambda = 0.15418 \text{ nm}$)分析样品的结构特性,采用 ESCA-Lab Mark-II 型 XPS 定性分析 ZnO 薄膜化学成分和成键态。

2 结果与讨论

2.1 形貌特征

图 2 为不同 Al 掺杂含量 ZnO 纳米结构阵列的 FESEM 图片。同时采用 Imagetool 软件计算 ZnO 纳米结构的尺寸特征,计算结果如表 1 所示。在无 Al 元素掺杂的情况下(样品:1#),纳米结构为棒状,端面呈六边形,纳米棒基本垂直生长在晶种层上,排列整齐致密,有序度较高,纳米棒的比表面积约为 0.0216。随着 Al 元素的引入(样品:2#),ZnO 的结构发生较大变化,由棒状结构变为片状结构,组织均匀,纳米片呈六边形的圆盘,纳米片也是垂直于衬底生长,该种结构能使纳米粒子间电子传输的晶界势垒和电子传输的损耗得到减小,改善了电荷的传输能力。另外,当纳米片呈交错排列时,提高了入射光的散射和吸收,而通常平行排列的纳米棒,入射光对开放阵列的穿透性降低了电极对光的利用。因此,纳米棒阵列可能更不利于电极对光吸收。由表 1 可知,纳米片的厚度极薄,仅为 19 nm,因此具有较大的比表面积(为 0.11),远高于纳米棒

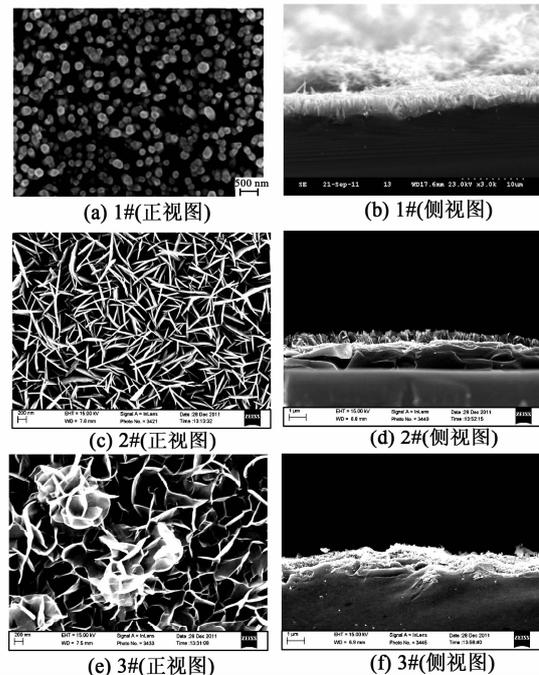


图 2 不同 Al 掺杂含量 ZnO 纳米结构阵列的 FESEM 图

的比表面积。众所周知,染料敏化太阳能电池性能提高主要依赖于光阳极的比表面积,比表面积越大,染料吸附量越大,产生光电子的数量越大,电池性能越佳。但随着 Al 含量的进一步升高(样品:3#),

圆盘形的 ZnO 纳米片,大量片状结构叠合成花朵状,纳米片无法垂直于衬底生长,发生了卷曲,形成了花瓣状,纳米结构的垂直度降低,不利于电子传输。

表 1 不同 Al 掺杂含量的 ZnO 结构的尺寸特征

| 样品 | $x(\text{Al})/\%$ | 形貌 | 平均直径/nm | 平均高度/nm | 比表面积 |
|----|-------------------|-----|-------------------|---------|---------|
| 1# | 0 | 纳米棒 | $\varnothing 190$ | 3 743 | 0.021 6 |
| 2# | 1 | 纳米片 | $\varnothing 19$ | 819 | 0.110 |
| 3# | 3 | 纳米片 | $\varnothing 18$ | 780 | 0.116 |

2.2 结构特征

图 3 为不同 Al 掺杂含量 ZnO 纳米结构阵列的 XRD 图谱。通过 ZnO 的 XRD 标准卡对照,所有的 ZnO 纳米结构均为具有六方纤锌矿结构,且结晶度较好。其中未经过 Al 掺杂 ZnO(1#)的(002)衍射峰强度明显高于其他晶面(见图 3),这说明 ZnO 纳米棒阵列具有较好的 c 轴取向,垂直于衬底。随着 Al 元素含量增加,(002)晶面的衍射峰相对强度降低,而(112)晶面的衍射峰相对强度均增加,这是由于掺杂 Al 元素后,ZnO 的形貌发生较大的变化,导致发生衍射的晶面发生改变。

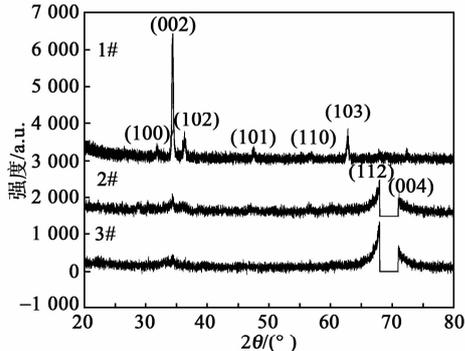


图 3 不同 Al 掺杂含量 ZnO 纳米结构阵列的 XRD 图谱

为了进一步分析 Al 掺杂量对 ZnO 纳米结构阵列结构的影响,分析了不同晶面衍射峰的偏移。表 2 为不同 Al 掺杂量 ZnO 纳米结构阵列的衍射峰位及其偏移。由表可知,未掺杂 ZnO 纳米阵列的不同晶面的衍射角与标准 ZnO 基本一致,这说明 ZnO 纳米结构晶体结构较完整。通过在 ZnO 中掺杂 Al 元素后,衍射峰均发生偏移,这说明 Al 元素已进入 ZnO 晶格。随着 Al 掺杂含量增加,偏移量也增加,这说明 Al 元素在 ZnO 晶格中的位置及含量的不同,Al 元素掺杂已进入 ZnO 晶格中,Al 离子可能处于间隙位置和替代位置,Al 元素掺杂对 ZnO 晶

体结构影响较小,具有较完整的晶格结构。

表 2 不同 Al 掺杂量 ZnO 纳米结构阵列的衍射峰位及其偏移

| 样品 | (002)偏移/(°) | (112)偏移/(°) | (004)偏移/(°) |
|--------|-------------|-------------|-------------|
| 标准 ZnO | 34.42 | 67.95 | 72.56 |
| 1# | 34.42/0 | 67.96/0.01 | 72.56/0 |
| 2# | 34.32/0.10 | 67.98/0.10 | 71.14/1.42 |
| 3# | 34.83/0.41 | 68.12/0.84 | 70.94/1.62 |

图 4 是 Al 掺杂含量为 1% 的 ZnO 纳米结构阵列的 XPS 谱图,图中标出了各峰位对应的元素。由图可看出,O 和 Zn 元素对应的光电子峰,而 Al 元素由于质量含量较少,在全谱图上未出现 Al 元素的峰。针对 Al 元素进行了高分辨扫描,图 4 中的插图是 Al 元素对应的光电子能谱峰。由图还可看出,在 73.15 eV 处,有一光电子能谱峰对应 Al2p,即 Al 处于氧化状态,+3 价,这说明 Al 元素已成功掺杂进入 ZnO 晶格中,替代 Zn 的晶格位置。实现了 Al 元素的有效掺杂。

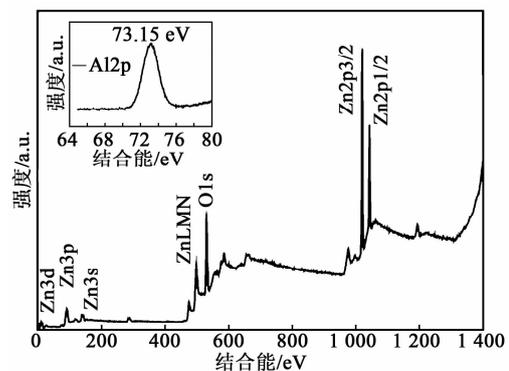


图 4 $x(\text{Al})=1\%$ 时,ZnO 纳米结构阵列的 XPS 图谱

2.3 Al 掺杂对 ZnO 纳米片生长机理分析

基于上述结果可知,垂直于基底生长的一维 ZnO 纳米棒阵列,经过 Al 元素掺杂后,却生长出二

维的 ZnO 纳米片阵列。所以,我们有理由推断,Al 离子的存在导致了 ZnO 二维纳米片的形成。在本实验中,选用硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和六次甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ 作为原料,经过水溶液反应生成 ZnO 晶体。ZnO 晶体中每个 Zn 原子与其相邻的 4 个 O 原子构成 $[\text{Zn}(\text{O}_4)]^{6-}$ 配位四面体结构,ZnO 的四面体生长基元 $[\text{Zn}(\text{O}_4)]^{6-}$ 由于中心原子(Zn)的非对称分布,即 ZnO 晶体在 c 轴上的 Zn 原子与 O 原子的分布具有非对称和典型偶极子特性,因此 ZnO 表现出极性晶体的特征^[11]。正是由于 ZnO 是极性晶体,因此各晶面的表面能存在一定的差异。ZnO 各个晶面的生长速度不同,即^[12]: $v(0001) > v(01\bar{1}1) > v(01\bar{1}0) > v(000\bar{1})$ (v 为速度)。通过晶面生长速度可知,ZnO 的正极面(0001)方向的生长速度最快,柱面方向的生长速度次之,负极面(000 $\bar{1}$)方向的生长速度最慢,因此 ZnO 易生长成棒状^[13]。

通过在水热反应液中加入六水合硝酸铝,因 Al 本身是一种两性金属,在水溶液中六水合硝酸铝发生离解,与溶液中的 OH^- 反应生成 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ^[14]。ZnO 中正极面(0001)和负极面(000 $\bar{1}$)处于亚稳状态,是外延生长或化学溶解的活性晶面^[15]。因此,带负电的 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 极易吸附在 ZnO 的正极面,即(0001)晶面上,或取代正极(0001)晶面上显露的 OH^- 悬键。吸附 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 的 ZnO 生长基元在(0001)晶面上快速叠合生长受到阻碍,并使该晶面生长也受到阻碍,因而 ZnO 晶体中生长速度最快的应为柱面方向的生长速度。ZnO 晶体的正负极面的生长速率降低,正、负极面都得到了保留,最终形成了二维的片状结构。据此可推断,随着 Al 掺杂含量的增加,ZnO 的正、负极面受到更多 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 的吸附和限制,因此,纳米片的厚度减小,与前面的实验结果吻合。该纳米片结构主要由正、负极性面生长,而正、负极性面均属于高能面,更易吸附染料分子,因此,高能面暴露的纳米片结构更有利于电池性能。

3 结束语

本文采用脉冲电磁场辅助水热合成法制备了 Al 掺杂 ZnO 纳米片阵列。Al 元素掺杂对 ZnO 晶体结构影响较小,ZnO 纳米结构阵列均具有六方纤锌矿结构。然而 Al 元素掺杂对 ZnO 晶体的形貌影响较大,当 $x(\text{Al}) = 1\%$ 时,ZnO 纳米结构交错排列

的片状结构,垂直于衬底,纳米片的厚仅为 19 nm,比表面积约为 0.11,较纳米棒结构提高约 5 倍,初步分析了 Al 掺杂后对 ZnO 纳米结构生长的影响机理,由于 Al 离子的存在限制了 ZnO 晶体的正、负极面的晶体生长,正、负极面均得以保留,形成了二维的片状结构。正、负极性面均属于高能面,更易吸附染料分子,因此,高能面暴露、高比表面积的纳米片结构更有利于提高电池性能。

参考文献:

- [1] GRÄTZEL M. Photoelectrochemical cells[J]. Nature, 2001,414(6861):338-344.
- [2] GRÄTZEL M. The advent of mesoscopic injection solar cells[J]. Prog Photovolt: Res Appl, 2006, 14(5): 429-442.
- [3] 杨帆,周昕,何明灿,等. Al 掺杂对 ZnO 薄膜结构和光学性能的影响[J]. 湖南工业大学学报, 2014, 28(3): 88-92.
YANG Fan, ZHOU Xin, HE Mingcan, et al. The effect of Al-doped on the structure and optical properties of ZnO thin films[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2014, 28(3): 88-92.
- [4] QIN Z, LIAO Q L, HUANG Y H, et al. Effect of hydrothermal reaction temperature on growth, photoluminescence and photoelectrochemical properties of ZnO nanorod arrays[J]. Mater Chem Phys, 2010, 12(2/3): 811-815.
- [5] QIN Z, HUANG Y, LIAO Q L, et al. Stability improvement of the ZnO nanowire array electrode modified with Al_2O_3 and SiO_2 for dye-sensitized solar cells [J]. Mater Lett, 2012, 70(3): 177-180.
- [6] QIN Z, HUANG Y, QI J, et al. Surface destruction and performance reduction of the ZnO nanowire arrays electrode in dye sensitization process [J]. Mater Lett, 2011, 65(23): 3506-3508.
- [7] LIU B, ZENG H C. Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(15): 4430-4432.
- [8] HUYNH W U, DITTMER J J, ALIVISATOS A P. Hybrid nanorod-polymer solar cells [J]. Science, 2002, 295(5564): 2425-2427.
- [9] WEI Yaguang, WEINTRAUB B, WANG Zhonglin. Optical fiber/nanowire hybrid structures for efficient three-dimensional dye-sensitized solar cells [J]. Chem Int Ed, 2009, 48(47): 8981-8985.