

溶胶-凝胶法制备 Co 掺杂 ZnO 纳米粉体光学性能

李 嫒,师清奎,张静宜,刘会亮,彭富强,余长坤,吴方丹,邹小龙,李丽华

(河南科技大学 材料科学与工程学院,河南 洛阳 471023)

摘要:以六水硝酸锌、乙二醇甲醚、硝酸钴为原料,乙醇胺为稳定剂,利用溶胶-凝胶法成功地制备了掺杂 Co 离子的氧化锌(ZnO)纳米粉体,研究了过渡金属离子 Co 的掺杂浓度和热处理温度对 ZnO 的晶体结构、形貌、光致发光等性能的影响。结果表明,合成的粉体 ZnO 纤锌矿结构,粒径大小约 $\varnothing(15\sim 20)$ nm,且随热处理温度的增加衍射峰强度逐渐增加,粒度逐渐增大,并在(101)面择优生长。光致发光(PL)谱显示,在紫外-可见光区具有很强的发光峰,随热处理温度和掺杂浓度的不同而发生变化,Zn 离子与掺杂的 Co 离子的摩尔比为 100:2,500 °C 热处理时发光峰强度最高。

关键词: ZnO 粉体; Co 掺杂; 溶胶-凝胶法; 荧光光谱

中图分类号: TN384

文献标识码: A

DOI: 10.11977/j.issn.1004-2474.2018.01.021

Optical Properties of Co-doped ZnO Nanopowder by Sol-Gel Method

LI Man, SHI Qingkui, ZHANG Jingyi, LIU Huiliang, PENG Fuqiang, SHE Changkun,
WU Fangdan, ZOU Xiaolong, LI Lihua

(School of Material Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: The Co-doped ZnO nanopowders were synthesized by Sol-Gel method with analytical grade zinc nitrate hexahydrate $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $C_3H_8O_2$ and cobalt acetate $Co(NO_3)_2$ as raw materials and C_2H_7NO as stabilizers. The effects of the dopant concentration of the transition metal ions Co and the annealing temperature on the crystal structure, morphology and photoluminescence performance of ZnO were investigated. The results indicate that ZnO nanopowders have cubic zinc hexagonal wurtzite structure, and the size of these spherical particles is about $\varnothing(15\sim 20)$ nm. The diffraction peak intensity and particle size will increase gradually as the increasing of annealing temperature which has completed (101) preferred growth. The photoluminescence (PL) spectra showed that there was a strong glow peak in the ultraviolet-visible light which changed with different dopant concentration and annealing temperature. The molar ratio of Zn ions to doped Co ions is 100:2, the peak intensity of luminescence in the highest at 500 °C.

Key words: ZnO powder; Co-doping; Sol-Gel method; fluorescence spectra

0 引言

由于传统能源的匮乏而引起环境污染,清洁、成本低的太阳能电池的发展经历了三代后逐步发展完善,其中第三代以新型薄膜为代表的染料敏化太阳能电池(DSSC)^[1-2]以成本低、工艺设备简单等优点成为研究的热点。敏化染料起吸收可见光并提供电子的作用,液体电解质^[3]虽然效率较高,但易泄露,不稳定,对封装要求较高,使用寿命低等缺点,迫切需要发展新的电池材料以改善其性能。

近几年,出现了一种转换效率高达 21%,在未来太阳能电池市场占据份额的是以金属有机卤化物作为吸光材料的钙钛矿薄膜太阳能电池。其中,作为钙钛矿太阳能电池中的电子传输层主要是将钙钛矿层吸光后产生的电子向电极传输,并且防止电子与空穴的复合湮灭。Sabba Dharani 等^[4]用静电纺丝法制备 TiO_2 纳米纤维获得了 2.14% 的电池转换效率,但又具有在紫外光照射下性能衰退的缺点。 ZnO ^[5]和 TiO_2 能带结构类似,电子迁移率和光透射

收稿日期:2017-04-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(NSFC(51332003-1));河南科技大学 SRTDP 基金资助项目(2016014)

作者简介:李嫒(1995-),女,河南省商丘市人,主要从事纳米材料的研究。通信作者:李丽华(1979-),女,山西孝义人,讲师,副教授,主要从事纳米材料的研究。E-mail:lilihua7818@163.com。

率更高,减少了电子传输时间,提高电荷的传输能力,进而提高光电转换效率。

ZnO 是直接宽禁带氧化物半导体(室温下禁带宽度 $E_g = 3.37$ eV)且激子束缚能很大(60 meV),稳定的是六方纤锌矿晶体结构。目前,ZnO 纳米粉体的制备方法有均匀沉淀法^[6]、水热法^[7]、直接沉淀法^[8]、微乳液法^[9]、溶胶-凝胶(Sol-Gel)法^[10]。均匀沉淀法需加入沉淀剂,沉淀颗粒较大;水热法影响实验结果的因素有规律性差,反应周期长,无法观察粉体的生长过程,对设备的要求高,安全性差等;直接沉淀法较难洗涤原溶液中的阴离子,分散性较差,得到的粒子尺寸较大。本文所采用的 Sol-Gel 法制备工艺简单,不依赖昂贵的设备,反应条件温和,且热处理^[11]可以消除内应力、偏析等缺陷,优化样品结构。Co 是过渡金属元素,二价离子半径略小于 Zn 离子,易以替位形式掺杂进入 ZnO 晶格,能够有效调节 ZnO 电子能态结构进而调控其性能^[12],本文成功掺入不同浓度的 Co^{2+} ,制备出晶体结构和光学性能较好的 ZnO:Co 纳米粉体。

1 实验

1.1 实验过程

以六水硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为锌源,乙二醇甲醚($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$)为溶剂,乙醇胺($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$)为稳定剂,硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)为掺杂剂,原料均为分析纯,固定 Zn 离子的摩尔浓度为 0.25 mol/L,制备一系列不同 Co 掺杂摩尔比的 ZnO 纳米粉体,并在不同温度下进行热处理。

首先,分别取与 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等摩尔量的乙醇胺 20 mL,加入 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配成的浓度为 0.25 mol/L 的溶剂置于烧杯中,用保鲜膜密封后放在磁力搅拌器上在 60 °C 搅拌 2 h,作为母液。然后,将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 晶体按照一定化学计量比配制摩尔浓度为 0.25 mol/L 的溶液,并取其 10 mL 缓慢滴入上述母液中。Zn 离子和 Co 离子的摩尔比分别为 100:1、100:2、100:5,然后在室温下陈化 2 h。下层凝胶在 10 000 r/min 速度下离心 5 min,并分别用去离子水洗涤 3 次,酒精洗涤 2 次。接着用酒精洗涤试管倒入蒸发皿中,将其放入 100 °C 的干燥箱干燥 16 h。最后,将所得凝胶放入坩埚中分别在 450 °C、500 °C、550 °C 下进行热处理,保温 30 min,得到 ZnO:Co 粉体。

1.2 表征

用德国布鲁克公司 D8 Advance X 线衍射

(XRD)仪分析粉体的晶型结构,利用 Cu 靶的 $\text{K}\alpha$ 辐射源,滤波波长 $\lambda = 0.154\ 06$ nm,扫描范围为 25°~80°,扫描速度 6 (°)/min,分析晶相组成和生长取向。采用透射电子显微镜(TEM)观察显微结构和晶体形貌。用 F-280 荧光分光光度计测定粉体的光致发光光谱(PL)图,室温下 $\lambda = 325$ nm 的氙灯作激发光源。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1、2 为纯 ZnO 粉体和不同制备条件下 ZnO:Co 粉体的 XRD 图谱。由图可知,ZnO:Co 粉体出现了(100)、(002)、(101)等较强的衍射峰,峰位与 ZnO 标准卡片(JCPDS. No. 36-1451)衍射峰吻合,为六方纤锌矿结构 ZnO,说明 Co 的掺杂使 ZnO 未在 ZnO 中形成杂相。二价 Co 离子半径(72 pm)略小于 Zn 离子半径(74 pm),因此较易以替位形式掺杂占据 ZnO 晶格中的 Zn^{2+} 。另外,随着热处理温度增加,图 1 峰位向右偏斜 1°~2°,使晶面间距减小,由布喇格方程可知衍射角向高角度方向移动。两 XRD 图谱中(101)衍射峰的强度明显增大,表现出一定的择优取向生长。随着掺杂摩尔浓度和热处理温度的升高,各粉体试样衍射峰的半高宽逐渐减小,强度逐渐增强,说明粉体颗粒不断长大,结晶度逐渐提高。

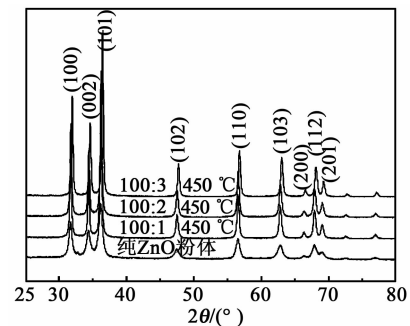


图 1 纯 ZnO 与不同 Co 掺杂摩尔比的 XRD 图谱

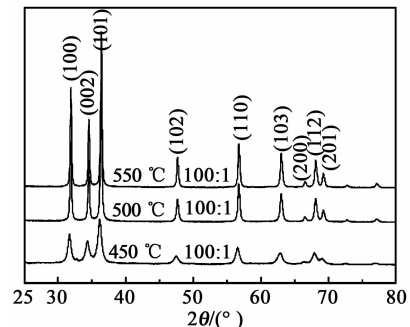


图 2 掺杂摩尔比为 100:1 时不同退火温度的 XRD 图谱

2.2 TEM 分析

图 3 为退火温度 450 °C, ZnO:Co 粉体的摩尔比分别为 100:1、100:2、100:3 的 TEM 图片,由图可知,粉体的颗粒尺寸较均匀,粒径为 \varnothing (15~30) nm 且随浓度的增加颗粒尺寸稍微变大,出现团聚现象更严重,是因为随着 Co^{2+} 替代更多的 Zn^{2+} ,晶面间距减小更多,结晶差,粒子热运动使颗粒粘结,出现团聚。

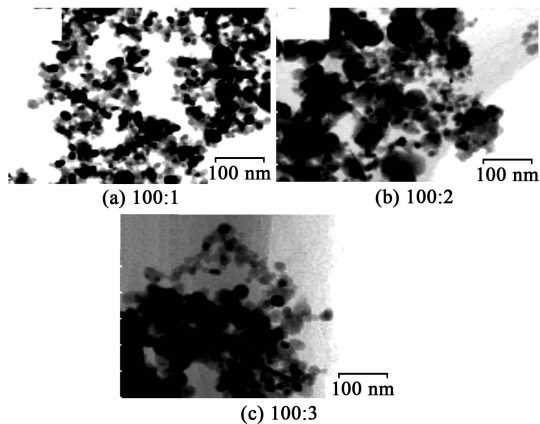


图 3 450 °C 不同掺杂摩尔比的 ZnO:Co 粉体的 TEM 照片

2.3 SAED 分析

图 4 为热处理温度 450 °C 时, ZnO:Co 粉体的摩尔比分别为 100:1、100:2、100:3 时对上述 TEM 的某一区域的选区电子衍射 SAED 花样。随着 Co 掺杂浓度的增加,衍射图逐渐由衍射环向斑点转换,说明 ZnO 粉体的晶型由多晶向单晶转换。

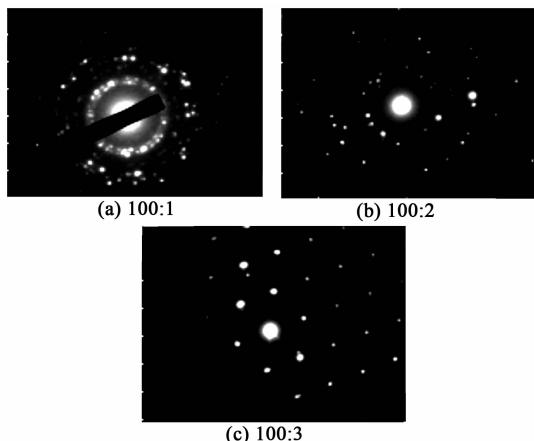


图 4 450 °C 不同掺杂摩尔比的 ZnO:Co 粉体的 SAED 花样

2.4 PL 谱分析

图 5 为热处理温度 450 °C,不同 Co 离子掺杂浓度的荧光光谱图。由图可知,荧光光谱中出现了 390 nm 处和 450~500 nm 之间的主要发射峰。ZnO 激子束缚能为 60 meV,高于室温热离化能

26 meV 是电子的带间跃迁,自由激子本征发光,光在六方结构的边界间折射,相干光增强使强度增加,故室温下能够观察到 390 nm 的 ZnO 的带边发光峰。460 nm 略小的蓝光发光峰是深能级发光,由于氧空位等内部缺陷和其他缺陷带间跃迁或带边激子复合发光,即锌氧比失衡,充当部分电子陷阱,将发光峰移至可见光区。随着 Co 离子掺杂摩尔浓度的增加,强度先增大后减小,Co 离子掺杂摩尔比为 100:2 时发光强度最高,是因为 Co 均匀分散在 ZnO 晶格中,在带隙中形成交替的缺陷能级,导致禁带宽度减小,电子在吸收较低能量时即可发生跃迁,使发光范围拓宽,提高紫外光利用率。图 6 是 ZnO:Co 掺杂摩尔比为 100:1,退火温度分别为 450 °C、500 °C、550 °C 时的荧光光谱图。随着热处理温度的增加,荧光发射峰强度先增大后减小。其原因是热处理影响 ZnO 晶体中的本征缺陷种类和密度,其中占主导地位的是氧空位,热处理可以说是一个再结晶的过程,晶格中点缺陷密度小,减少了氧空位,使粉体结晶度提高,带边跃迁增强,但当温度过高时,缺陷浓度增加,粉体结晶度变差,带边跃迁差,导致紫外发光强度下降。由 100:5 的曲线经 500 °C 退火后,紫外发光峰增强,因为本征缺陷得到了一定程度的修复。

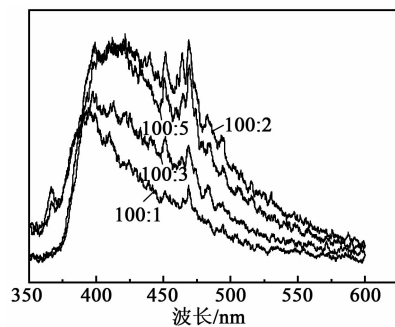


图 5 450 °C 不同掺杂摩尔浓度 ZnO:Co 的荧光光谱

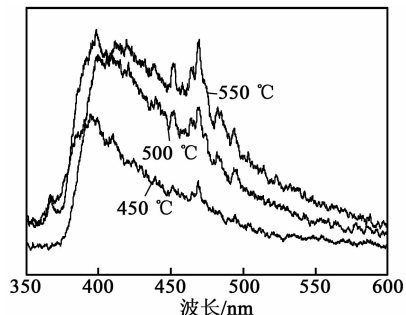


图 6 掺杂摩尔比 100:1 时不同温度的粉体荧光光谱

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法制备出了纤锌矿 Co 离子

掺杂 ZnO 的纳米粉体,且随热处理温度的增加衍射峰强度逐渐增加,粒度逐渐增大,并出现一定的定向生长。

2) ZnO 粉体为纳米颗粒,粒度为 $\varnothing 10\sim 15$ nm,掺杂浓度越高粒子间团聚越严重。

3) 荧光光谱中出现了 390 nm 处和 450 ~ 500 nm 之间的主要发射峰。随着 Co 离子掺杂摩尔浓度的增加,强度先增大后减小,ZnO:Co 的摩尔比为 100:2 时发光强度最高;随着热处理温度的增加,荧光发射峰强度先增大后减小。

参考文献:

- [1] HAGFELDT A, GERRIT B, SUN L. Dye-sensitized solar cells[J]. Chem Rev, 2010, 110: 6595-6663.
- [2] 于哲勋,李冬梅,秦达,等.染料敏化太阳能电池的研究与发展现状[J].中国材料进展,2009,28(增刊1):8-15.
YU Zhexun, LI Dongmei, QIN Da, et al. Reserch and development of dye-sensitized solar cell[J]. Materials China, 2009, 28(suppl. 1): 8-15.
- [3] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organom-etal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [4] DHARANI S, SHWETA A, SUBODH M, et al. Amaskless synthesis of TiO₂-nanofiber-based hierarchical structures for solid-state dye-sensitized solar cells with improved performance[J]. Nanoscale Pesearch Letters, 2014, 9(1): 1-9.
- [5] WANG Z L. Zinc oxide nanostructures: Grouth, properties and applications [J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2004, 16(25): 829-858.
- [6] 贾晓林,张海军,谭伟,等.均匀沉淀法制备 ZnO 纳米粉体[J].稀有金属材料与工程,2004,33(9):992-995.
JIA Xiaolin, ZHANG Haijun, TAN Wei, et al. Preparation of ZnO nano powders by homo-geneous precipitation method[J]. Rare Metal Material and Engineering, 2004, 33(9): 992-995.
- [7] WANG Y, LI M. Hydrothermal synthesis of single-crystalline hexagonal prism ZnO nanorods[J]. Materials Letters, 2006, 60(2): 266-269.
- [8] 曹建明.直接沉淀法制备 ZnO 超细粉末及其性质测定[J].广州化学,2005,30(1):5-11.
CAO Jianming. Preparation and characteri-zation of ultrafine ZnO powders by direct precipitation method [J]. Guangzhou Chemistry, 2005, 30(1): 5-11.
- [9] 何秋星,刘蕤,杨华.微乳液法制备纳米 ZnO 粉体[J].甘肃工业大学学报,2003,29(3):72-75.
HE Qiuxing, LIU Rui, YANG Hua. Preparation of nanometer ZnO powder by microemulsion method[J]. Journal of Gansu University of Technology, 2003, 29(3): 72-75.
- [10] XU Z Q, DENG H, LI Y, et al. Characterist-ics of Al-dopedc-axis orientation ZnO thin films prepared by the Sol-Gel method[J]. Materials Research Bulletin, 2006, 41(2): 354.
- [11] XUE S W, ZU X T, ZHOU W L, et al. Effects of post-thermal annealing on the optical constants of ZnO thin film[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 448(1/2): 21-26.
- [12] GAUDON M, TOULEMONDE O, DEMOURGUES A. Green coloration of Co-doped ZnO explained from structural refinement and bond consider-ations[J]. Inorganic Chemisty, 2007, 46(26): 10996-11002.

《压电与声光》广告免费咨询卡

姓名:_____ 职务:_____ 职称:_____ 单位:_____

地址:_____ 邮编:_____ 电话:_____

您对本刊_____年_____期的 彩色 黑白 刊花广告

_____公司(厂家)_____产品/技术感兴趣

希望:索取公司资料 索取产品资料 询问价格 建立业务联系 其他_____

请将卡片寄往(或传真):《压电与声光》编辑部 读者服务部

通讯地址:重庆南坪 2513 信箱(400060) 电话:023-62919570 传真:023-62803425

复印有效