

# 溶胶-凝胶法合成纳米 ZnO : Al 的表征及光学性能

师清奎,李丽华,李 谦,黄金亮,顾永军

(河南科技大学 材料科学与工程学院,河南 洛阳 471023)

**摘要:**以六水硝酸锌和九水硝酸铝分别作锌源和掺杂剂,使用溶胶-凝胶(Sol-Gel)法合成纳米 ZnO : Al。采用 X 线衍射(XRD)分析、透射电子显微(TEM)分析、X 线光电子能谱(XPS)分析、光致发光光谱(PL)分析等方法对纳米 ZnO : Al 进行表征。实验结果表明,Sol-Gel 法合成纳米 ZnO : Al 颗粒为六方纤锌矿型结构,当前驱体摩尔浓度为 0.25 mol/L、热处理 450 °C 和掺杂 Al 摩尔分数为 3% 时,样品的结晶性良好;XPS 也证实 Al<sup>3+</sup> 掺杂进入到 ZnO 晶体中,样品呈类球形,颗粒大小随前驱体浓度的增大而减小;对应的室温 PL 光谱上近紫外发射峰和弱蓝光缺陷峰强度都随浓度的增大而减小。

**关键词:**溶胶-凝胶;纳米 ZnO : Al;六方纤锌矿;类球形;PL 光谱

**中图分类号:**TN304.2;TB383.1 **文献标识码:**A **DOI:**10.11977/j.issn.1004-2474.2019.02.022

## Characterization and Optical Properties of Nano ZnO : Al Synthesized by Sol-Gel Method

SHI Qingkui, LI Lihua, LI Qian, HUANG Jinliang, GU Yongjun

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

**Abstract:** Nano ZnO : Al was prepared by Sol-Gel method using zinc nitrate hexahydrate and aluminum nitrate nonahydrate as zinc source and doping agent respectively. The samples were characterized by the X-ray diffraction analysis(XRD), the transmission electron microscopy(TEM), the X ray photoelectron spectroscopy(XPS) and the photoluminescence spectroscopy(PL). The results indicated that the synthesized samples prepared by Sol-Gel method were hexagonal wurtzite structure and exhibited good crystallinity when the molar concentration of the precursor was 0.25 mol/L, the temperature of the heat treatment was 450 °C and the molar fraction of the doped Al was 3%. The XPS also confirmed that the Al<sup>3+</sup> was doped into the ZnO crystal, the sample was spherical and the particle size decreased with the increase of the precursor concentration while the ultraviolet emission peak and the weak blue light defect peak intensity at the corresponding room temperature PL spectra decreased with the increase of the concentration.

**Key words:** Sol-Gel; nano ZnO : Al ; hexagonal wurtzite; spherical-like; PL spectra

### 0 引言

ZnO 是一种重要的宽禁带半导体材料,在导电薄膜<sup>[1]</sup>、光伏器件<sup>[2]</sup>、光催化材料<sup>[3]</sup>和气体传感器<sup>[4]</sup>等方面应用广。目前,ZnO 材料因其良好的光电稳定性和较高的电子迁移率,在太阳能电池领域已备受关注,成为电子传输层重要的替代材料之一。室温下其禁带宽度可达 3.37 eV,比目前常用的 TiO<sub>2</sub> 材料(3.0 eV)大,因此,学者通过掺杂金属离子(如掺杂 Fe<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ga<sup>3+</sup>和 Al<sup>3+</sup>等)降低禁带宽度,

增加 ZnO 材料的光吸收能力和电子传输效率。因 Al<sup>3+</sup> 半径(0.054 nm)与 Zn<sup>2+</sup> 半径(0.074 nm)相近,且其电负性相近,易进入 ZnO 晶格中形成替代离子或间隙离子,是制备高电子传输效率纳米 ZnO 材料的一个重要研究方向。Ahmad 等<sup>[5]</sup>通过燃烧法制备得到 Al 掺杂 ZnO 纳米颗粒,得到可见光吸收率和电子传输效率增大的趋势。陈淑刚等<sup>[6]</sup>采用均匀沉淀法合成 Al 掺杂 ZnO 超细粉体,合成样品随掺杂含量的增加,电阻率呈降低趋势。D. S. Y. Jayathilake 等<sup>[7]</sup>利用微波辅助法合成高传导、低电

收稿日期:2018-06-06

基金项目:国家自然科学基金子课题资助项目(51332003-1);河南科技大学 2015 年度高级别科研项目培育基金资助项目(2015GJB005);河南省自然科学基金资助项目(162300410088)

作者简介:师清奎(1992-),男,河南濮阳人,硕士生,主要从事钙钛矿太阳能电池纳米材料的研究。E-mail: 824281184@qq.com。通信作者:李丽华(1979-),女,山西孝义人,副教授,主要从事纳米材料和新能源材料的研究。E-mail: lilihua7818@163.com。

阻率的 Al 掺杂纳米 ZnO 材料。刘武涵等<sup>[8]</sup>用等离子喷涂法制备 Al 掺杂纳米 ZnO 薄膜,增大了材料的光吸收率和光催化特性。Lee 等<sup>[9]</sup>采用沉淀法掺杂 Al 的摩尔分数为 3% 时,ZnO 材料的光催化性能最强。因此,制备性能稳定的纳米 ZnO : Al 材料是目前光电材料研究方向的重点。

由于目前 ZnO 材料的研究方向多应用于光催化、生物降解和发光二极管等领域,太阳能电池电子传输层材料的研究较少,本文采用溶胶-凝胶(Sol-Gel)法合成纳米 ZnO : Al 材料,着重研究了前驱体摩尔浓度对纳米 ZnO : Al 材料形貌和光学性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验过程

根据前驱体摩尔浓度的不同,以六水硝酸锌 $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 作锌源,溶于乙二醇甲醚溶剂中,配制成摩尔浓度分别为 0.25 mol/L、0.50 mol/L、0.75 mol/L 的前驱体溶液;根据 Al 掺杂摩尔分数( $x(Zn^{2+}) : x(Al^{3+})$ )和前驱体浓度的不同,以九水硝酸铝 $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 为溶质,乙二醇甲醚作溶剂,配制得到相对应掺杂含量的掺杂溶液。

首先量取 25 mL 前驱体溶液倒入小烧杯中,称取与  $Zn^{2+}$  等物质的量的乙醇胺溶液作稳定剂;将小烧杯放置在搅拌器上于 60 °C 搅拌 2 h,同时将掺杂溶液倒入滴定管中缓慢滴加进小烧杯中完成掺杂,随后室温冷却、静置 2 h;将上清液移除,对溶胶进行离心,并使用去离子水 and 无水乙醇各清洗 2~3 次,随后于 100 °C 干燥 12 h 成为凝胶;将凝胶放置于马弗炉中,分别在设定温度 450 °C、500 °C 和 550 °C 下进行热处理,升温速率设定为 5 °C/min,并保温 0.5 h,随炉冷却得到样品。实验过程中前驱体摩尔浓度为 0.25 mol/L,凝胶在进行 550 °C 热处理时,发现凝胶从黄色变为淡蓝色,随 Al 掺杂含量的增加,颜色加深,同时热处理后颗粒更细化,密度变大。

### 1.2 表征手段

采用 D8 ADVANCE 型 X 线衍射(XRD)仪来表征纳米 ZnO : Al 材料的物相结构,扫描范围( $2\theta$ )为 25°~80°;采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)检测样品中各离子存在形式。

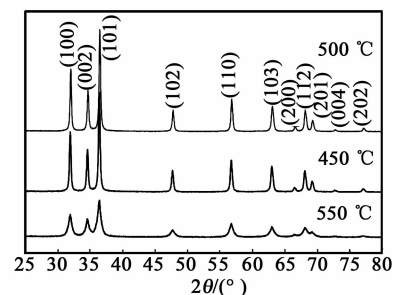
称取一定量样品放入离心管中,加入无水乙醇并震荡 15 min,吸取 3~4 滴溶液滴到铜网上并室温干燥,使用 JEM-2100 型透射电子显微镜观察纳

米 ZnO : Al 材料的颗粒大小及形貌。

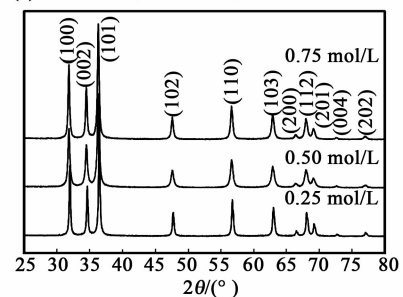
称取 0.002 g 样品放入离心管中,加入酒精于 30 °C 震荡 5 min,随后倒入特定玻璃器皿中,利用 F-280 型 PL 光谱对纳米 ZnO : Al 材料的荧光特性进行表征,于室温 325 nm 激发波长下测试样品的 PL 谱。

## 2 结果与讨论

图 1 为不同制备条件合成的纳米 ZnO : Al 的 XRD 图谱。图中合成的纳米 ZnO : Al 样品均为六方纤锌矿型结构,在 31.930°、34.543°、36.430° 分别对应(100)、(002)、(101)特征衍射峰,其余峰值也与标准 ZnO(JCPDS card No. 36-1451)的峰相吻合。在图谱中均未发现其他衍射峰,说明  $Al^{3+}$  进入到 ZnO 晶格中,形成置换型固溶体(见图 2(d))。图 1(a)是前驱体摩尔浓度 0.25 mol/L、Al 掺杂摩尔分数为 3%、不同热处理温度合成样品的 XRD 图谱。由图可知,随着热处理温度的增加,样品(101)晶面的衍射峰强度呈减小趋势,这可能是由于热处理温度越高,晶格发生晶格畸变的趋势越明显,在 550 °C 时(101)晶面的衍射峰强度达到最低。



(a) 0.25 mol/L, 掺杂量3%, 热处理温度不同



(b) 前驱体浓度不同, 掺杂量3%, 热处理温度450 °C

图 1 不同制备条件下合成纳米 ZnO : Al 的 XRD 图谱

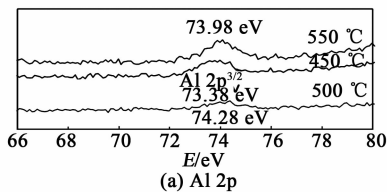
表 1 为不同制备条件下合成纳米 ZnO : Al 的(101)晶面参数变化。由表可看出,随热处理温度的增加,(101)晶面  $2\theta$  先增大后减小。运用谢乐公式<sup>[10]</sup>计算可得,颗粒直径呈先增大后减小趋势。图 1(b)为 450 °C、掺杂量 3%、不同前驱体浓度合成样

品的 XRD 图谱。表 1 中,随前驱体摩尔浓度升高,(101)晶面的  $2\theta$  左移,颗粒直径呈减小趋势,由此可知,前驱体摩尔浓度的增加不利于晶粒的长大。

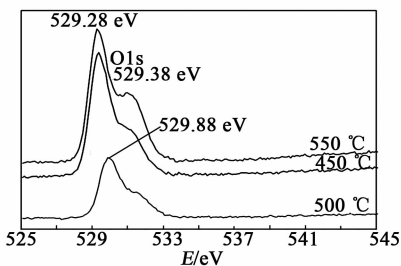
表 1 不同制备条件下合成纳米 ZnO: Al 的 (101)晶面参数变化

制备条件			$2\theta/(\circ)$	半高宽/ ( $\circ$ )	颗粒 直径/nm
摩尔浓度/ (mol · L <sup>-1</sup> )	Al 摩尔 分数/%	热处理 温度/°C			
0.25	3	550	36.430	0.534	∅15.52
0.25	3	500	36.474	0.281	∅29.46
0.25	3	450	36.452	0.315	∅28.87
0.50	3	450	36.310	0.371	∅27.20
0.75	3	450	36.309	0.309	∅26.73

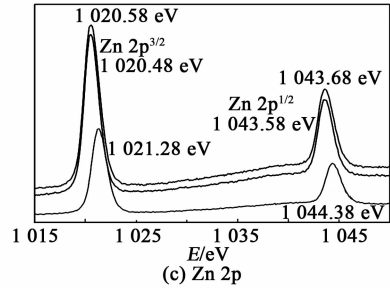
图 2 为前驱体摩尔浓度 0.25 mol/L、掺杂 Al 摩尔分数 3%,经不同热处理温度后合成样品的 XPS 图谱。由图 2(a)可看出,Al 2p 在 (74.38 ± 0.4) eV 处出现能量峰,与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰基本一致<sup>[11]</sup>,这说明 Al 元素成功掺杂进入到 ZnO 晶体中。在其他制备条件相同时,随着热处理温度的增加,Al 2p 的峰强先减小后逐步增加。由图 2(b)可以看出,O 1s 在 (529.38 ± 0.5) eV 处出现能量峰,归因于 ZnO 晶格中的二价氧离子<sup>[12]</sup>,在晶体内部形成 O—Zn 化学键。同时,随着热处理温度升高,O 1s 能量峰强也先减小后增大,在 550 °C 达到最大。由图 2(c)可看出,Zn 2p<sup>3/2</sup> 和 Zn 2p<sup>1/2</sup> 分别在 (1 020.48 ± 0.9) eV 和 (1 043.58 ± 0.8) eV 处出现 2 个对称的能量峰,与纯 ZnO 中 Zn 峰位基本一致<sup>[13]</sup>,说明纳米 ZnO: Al 中 Zn 以二价离子形式存在,且并未破坏 ZnO 的晶体结构。由图 2(c)还可知,Zn 峰强随热处理温度升高呈先减小后增大的趋势。



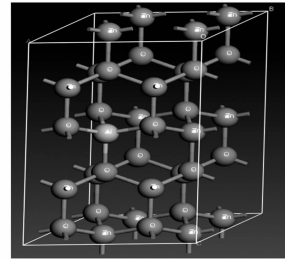
(a) Al 2p



(b) O 1s



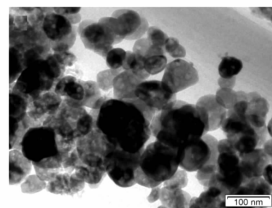
(c) Zn 2p



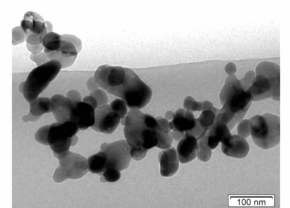
(d) Al 掺杂 ZnO 晶胞示意图

图 2 0.25 mol/L、掺杂摩尔分数 3% 及不同热处理温度合成样品的 XPS 图和 Al 掺杂 ZnO 晶胞示意图

图 3 为热处理温度 450 °C、Al 掺杂摩尔分数 3% 和不同前驱体摩尔浓度下合成纳米 ZnO: Al 材料的透射电镜 (TEM) 和电子衍射 (SAED) 照片。由图可看出,不同制备条件下合成的样品形貌均为不规则球形,颗粒大小随前驱体摩尔浓度的增加而减小,这与谢乐公式计算所得趋势一致。由图 3(a)可知,前驱体浓度为 0.25 mol/L 时,颗粒平均粒径约 ∅80 nm。由图 3(b)可知,前驱体摩尔浓度为 0.50 mol/L 时,颗粒平均粒径约为 ∅60 nm。由图 3(c)可知,摩尔浓度为 0.75 mol/L 时,颗粒粒径约 ∅45 nm。由图 3(d)可知晶体可能为多晶结构,颗粒粒径随浓度增大而减小,原因可能是摩尔浓度较小时,ZnO 晶核生长空间充足,液相体系的能量足够使颗粒一直长大;当浓度较大时,聚集的晶核数量越多,晶界的数量增加,在生长空间里相互竞争,从而使 ZnO 颗粒的粒径随前驱体浓度增加呈减小趋势。合成样品颗粒的形貌呈不规则球形,可能是当合成的样品粒径尺寸较小时,表面原子数目增加导致在一定范围内产生量子尺寸效应<sup>[14]</sup>。



(a) 0.25 mol/L 样品的 TEM 照片



(b) 0.50 mol/L 样品的 TEM 照片

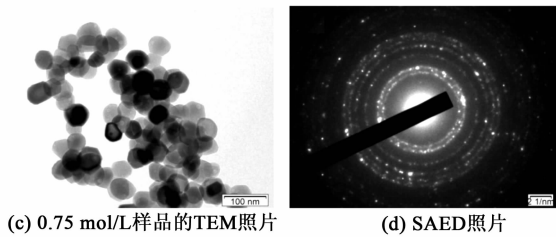


图3 热处理温度 450 ℃、掺杂摩尔分数 3%及前驱体摩尔浓度不同时合成样品的 TEM 和 SAED 照片

图4为其他合成条件相同时,前驱体摩尔浓度分别为 0.25 mol/L、0.50 mol/L、0.75 mol/L 下合成样品的 PL 光谱。由图可知,随着前驱体浓度的增大,发射峰强度呈现增大趋势,前驱体浓度为 0.25 mol/L 时峰值最低。在设定光谱范围内,纳米 ZnO:Al 材料分别在 399.7 nm 和 468.9 nm 出现 2 个较明显的发射峰:399.7 nm 处为导带与价带引发的近紫外发射峰,可能因导带或导带边缺陷能级上的电子与价带或价带边缺陷能级上的空穴发生辐射复合引起的<sup>[15-17]</sup>。468.9 nm 处为弱蓝光发射峰,可能由于间隙锌和氧空位等缺陷引起电子从氧空位浅施主能级/间隙锌到价带顶或导带底到锌空位的浅受主能级的复合导致的<sup>[18]</sup>。较强的近紫外发光峰表明样品的结晶质量良好。Al<sup>3+</sup> 进入到 ZnO 晶格中形成置换固溶体,会降低其禁带宽度,导致能带偏移。Al 3p 轨道电子具有比 Zn 4s 轨道电子更低的能量,Al 3p 轨道电子与 O 2p 轨道电子形成的类 p 的反键具有比未掺 Al 时更低能量,Al 3p 轨道向低能方向移动,导致禁带宽度下降<sup>[19]</sup>。引起原有吸收峰位置发生偏移,从而出现红移现象。

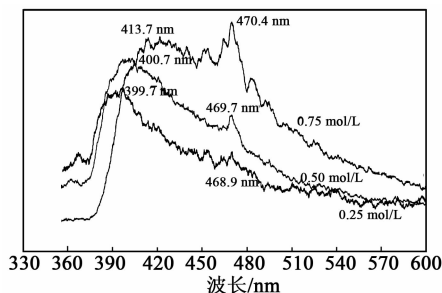


图4 不同前驱体浓度、3%和热处理温度 450 ℃下合成的纳米 ZnO:Al 的 PL 光谱

由图4可看出,发射峰强度随前驱体浓度的增大呈增大趋势,表明样品中激子复合发光效应和缺陷浓度均增大<sup>[20]</sup>。这可能是由于样品的前驱体浓度增大时,样品在晶核长大时晶界增多,导致样品 ZnO 晶体中点缺陷(氧空位、锌空位、间隙锌、间隙

氧)的浓度增大,从而引起缺陷峰强度增强。由图4还可看出,前驱体摩尔浓度为 0.75 mol/L 时,样品的近紫外发射峰宽化,普遍认为近紫外发射峰半高宽展宽是由所得纳米颗粒的尺寸不够均匀导致的<sup>[21]</sup>。表2为不同前驱体摩尔浓度下合成样品的 PL 光谱峰值。由表可看出,随着前驱体摩尔浓度的增大,样品的近紫外发射峰值和弱蓝光发射峰值均发生一定程度的红移,0.75 mol/L 条件下合成样品的近紫外发光峰红移明显。一般情况,室温下纳米 ZnO 半导体带边发射为自由激子发射,根据有效质量理论,当纳米颗粒尺寸远大于激子半径时,可忽略量子效应造成的蓝移影响<sup>[19]</sup>。纳米颗粒的激子限域效应将增大材料的激子束缚能,从而使样品光谱产生红移。

表2 不同前驱体摩尔浓度下合成样品的 PL 光谱峰值

前驱体摩尔浓度/ (mol · L <sup>-1</sup> )	近紫外发射 峰位置/nm	弱蓝光缺陷 峰位置/nm
0.25	399.7	468.9
0.50	400.7	469.7
0.75	413.7	470.4

### 3 结束语

采用溶胶-凝胶法合成六方纤锌矿型的纳米 ZnO:Al 材料,Al 掺杂摩尔分数 3%时,Al<sup>3+</sup> 进入到 ZnO 晶体中,且并未改变 ZnO 晶体原有晶型。当前驱体摩尔浓度为 0.25 mol/L、热处理温度 450 ℃和 Al 掺杂摩尔分数为 3%时,样品的结晶性最好。其他制备条件相同时,不同前驱体摩尔浓度下合成的样品形貌为不规则球形,且样品颗粒大小随前驱体摩尔浓度的增大而减小;PL 光谱中弱蓝光缺陷峰强随前驱体摩尔浓度的增加而增加,在摩尔浓度为 0.25 mol/L 时最低,表明样品中电子空穴复合的概率降低。因此,选择适宜的前驱体摩尔浓度合成纳米 ZnO:Al 材料,可降低材料的电子复合概率。

### 参考文献:

- [1] CHEN Huizhai, ZHANG Rongjun. Effects of Al doping on the properties of ZnO thin films deposited by atomic layer deposition[J]. Nano Express, 2016, 11 (407):1-8.
- [2] HE WW, YE C H. Flexible transparent conductive films on the basis of Ag nanowires: design and applica-

- tions; a review [J]. *Mater Sci Technol*, 2015, 31: 581-588.
- [3] KUMARESAN S, VALLALPERUMAN K. Synthesis and systematic investigations of Al and Cu-doped ZnO nanoparticles and its structural, optical and photocatalytic properties[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 28(13):9199-9205.
- [4] SANKARGANESH R, NAVANEETHAN M. Influence of Al doping on the structural, morphological, optical, and gas sensing properties of ZnO nanorods[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 698 (25): 555-564.
- [5] AHMAD M, AHMED E, ZHANG Xuewei, et al. Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis[J]. *Curr Appl Phys*, 2013, 13(4):697-704.
- [6] 陈淑刚,许林峰. 铝掺杂超细氧化锌粉体的制备与性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2013, 42(2):322-327.
- [7] JAYATHILAKE D S Y, NIRMAL P T A, JAGDEEP S S, et al. Microwave assisted synthesis and processing of Al, Ga and Al,Ga co-doped ZnO for the pursuit of optimal conductivity for transparent conducting film fabrication[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017:1-27.
- [8] LIU Wuhan, SHI Fusheng. AZO photocatalytic coating deposited by plasma thermal spraying with shell-type feedstock powder[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(8):2857-2869.
- [9] LEE H J, KIM J H, PARK S S, et al. Degradation kinetics for photocatalytic reaction of methyl orange over Al-doped ZnO nanoparticles[J]. *J Ind Eng Chem*, 2015 (25):199-206.
- [10] 陈建刚,郭常新. 一步溶液法制备 ZnO 亚微米晶体棒及其发光性能[J]. *发光学报*, 2006, 27(1):59-65.
- [11] LI L, FANG L, ZHOU X J, et al. X-ray photoelectron spectroscopy study and thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films[J]. *J Electron Spectrosc Relat Phenomena*, 2009, 173:7-11.
- [12] FIRSOV N. Electronic structures of  $\text{MRhO}_2$ ,  $\text{MRh}_2\text{O}_4$ ,  $\text{RhMO}_4$  and  $\text{Rh}_2\text{MO}_6$  on the basis of X-ray spectroscopy and ESCA data[J]. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 1982, 26:65-78.
- [13] STROHMEIER B R, HERCULES D M. Surface spectroscopic characterization of the interaction between zinc ions and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *J Catal*, 1984, 86:266-279.
- [14] REZA M, TALES S S A. Sol-Gel synthesis, structural and enhanced photocatalytic performance of Al doped ZnO nanoparticles[J]. *Advanced Powder Technology*, 2017, 28(5):1418-1425.
- [15] ABED C, BOUZIDI C. Mg doping induced high structural quality of Sol-Gel ZnO nanocrystals: application in photocatalysis[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 349(15):855-863.
- [16] SHEWALE P S, YU Y S.  $\text{H}_2\text{S}$  gas sensing properties of undoped and Ti doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 684(5):428-437.
- [17] WANG J, YANG J. Effect of surfactant on morphology of ZnO nanopowders and their application for photodegradation of rhodamine B[J]. *Powder Technol*, 2015, 286:269-275.
- [18] 徐迪,段学臣. 水热法制备掺铝氧化锌纳米棒阵列及其光学特性[J]. *功能材料*, 2008, 39(4):695-697.
- [19] 侯清玉,董红英. Al 高掺杂浓度对 ZnO 禁带和吸收光谱影响的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2012, 61(16):1-6.
- [20] 王萧阳,商世广. 形貌可控纳米 ZnO 的制备及其光学性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(12):3548-3552.
- [21] 张雯,贺永宁. ZnO 纳米线阵列的籽晶控制生长及其紫外探测性能[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(1):12-16.