

文章编号 1004-924X(2015)05-1288-09

硝酸铵诱导电沉积氧化锌纳米柱的 铝掺杂及光学性质操控

汤 洋*, 郭迺达, 张增光, 陈 颀
(北京低碳清洁能源研究所, 北京 102211)

摘要: 为了使新型薄膜太阳能电池结构中的 ZnO 纳米柱阵列能高效捕获光子与收集载流子, 研究了提高 ZnO 纳米柱阵列的电导率和操控其光学性质的方法。使用电沉积方法在溶解有 $Zn(NO_3)_2$ 、 NH_4NO_3 、 $Al(NO_3)_3$ 的水溶液中制备了 Al 掺杂的 ZnO 纳米柱阵列。实验显示, 通过控制电解液中 NH_4NO_3 的浓度可操控所制备的 ZnO 纳米柱阵列的直径、密度和间距。电解液中 NH_4NO_3 浓度的增加会导致所制备的 ZnO 纳米柱中 Al/Zn 的质量比显著增大, 通过控制 NH_4NO_3 在溶液中的添加即可在 3.72~3.76 eV 内调控所制备的 ZnO 纳米柱的光学带隙宽度, 并能够对其透射、反射、吸收等光学性质进行操控。另外, 在电解液中添加 NH_4NO_3 , 可在 377~449 meV 内调控所制备的 ZnO 纳米柱的斯托克斯位移, 从而操控 ZnO 纳米柱内部的非辐射复合。因此, 在电解液中使用 NH_4NO_3 增强所制备的 ZnO 纳米柱中 Al 的含量, 不仅可使 ZnO 纳米柱在保持高迁移率的条件下具有高的电导率, 还可实现对光学性质的操控。

关键词: 薄膜太阳能电池; 氧化锌纳米柱; 铝掺杂; 电沉积; 光学性质操控

中图分类号: TM914.42 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20152305.1288

Aluminium doping and optical property control of electrodeposited zinc oxide nanorods induced by ammonium nitrate

TANG Yang*, GUO Li-da, ZHANG Zeng-guang, CHEN Jie

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China)

* Corresponding author, E-mail: tangyang@nicenergy.com

Abstract: To allow the ZnO nanorod arrays in new thin film solar cells to capture photons and to collect carriers effectively, a method to improve the conductivity of the ZnO nanorods and to control their optical properties was researched. Al-doped ZnO nanorod arrays were prepared by electrodeposition in aqueous solutions with $Zn(NO_3)_2$, NH_4NO_3 and $Al(NO_3)_3$. The experimental results indicate that the properties of ZnO nanorods such as the diameter, density and distance could be adjusted by controlling the NH_4NO_3 concentration in the electrolyte. The use of NH_4NO_3 in the solution leads to an increase of the Al/Zn weight ratio in the ZnO nanorods. By controlling the NH_4NO_3 concentration in the solution, the optical band gap of ZnO nanorod can be adjusted between 3.72—3.76 eV, and the optical properties of the nanorod such as the transmission, reflection and absorption can be controlled. The Stokes shift of the Al-doped ZnO nanorods was in the range of 377—449 meV, indicating the nonradiative recombination in the nanorods. Therefore the use of

收稿日期: 2014-08-28; 修订日期: 2014-10-08.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 61404007)

NH_4NO_3 in the electrolytes has succeeded in enhancing the Al doping in the ZnO nanorods and controlling their optical properties.

Key words: thin film solar cell; zinc oxide nanorod; Al doping; electrodeposition; optical property control

1 引言

氧化锌(ZnO)是一种宽禁带直接带隙半导体材料,其禁带宽度约为 3.3 eV,室温下激子束缚能高达 60 meV^[1-2]。多年来 ZnO 材料因具有广泛的应用前景而在金属氧化物半导体研究领域备受关注^[3-10]。与其薄膜结构相比,ZnO 纳米柱的缺陷态密度更低,光学质量更为优异,因而近年来基于 ZnO 纳米柱的薄膜太阳能电池等光电器件成为研究热点。在基于 ZnO 纳米柱的新型薄膜太阳能电池中,植入的 ZnO 纳米柱阵列一方面可作为光散射单元结构吸收层,增加入射光在吸收层中的有效光程,以便制备厚度更小的吸收层,从而进一步降低太阳能电池的成本。在将具备光子操纵功能的 ZnO 纳米柱阵列作为光散射单元植入传统薄膜太阳能电池器件的过程中,操控 ZnO 纳米柱阵列的透射、反射、吸收等光学性质以实现纳米柱阵列在器件中的光学增益作用是重要的研究内容之一。另一方面,植入的 ZnO 纳米柱将载流子的收集电极置于更靠近载流子收集效率大的位置处,即光生载流子的产生区域,以增强光生载流子的收集,进而提高太阳能电池的短路电流密度,提升电池的转换效率。为提升 ZnO 纳米柱阵列在新型薄膜太阳能电池中的载流子收集与输运性能,进一步提升 ZnO 纳米柱的电导率至关重要。对本征半导体材料进行掺杂是一种提高其电导率的有效途径。Zn 元素属于 II 主族,在 ZnO 晶格中掺入 Al, Ga, In 等 III 主族元素替代 Zn 原子格位,能够形成施主杂质能级,从而有效提高 ZnO 纳米柱中的载流子浓度,并进一步提升 ZnO 纳米柱的电导率。因此制备 Al 等 III 主族元素掺杂的 ZnO 纳米柱阵列,并对其光学性质进行有效操控是非常令人关注的研究课题。此外,Al 掺杂 ZnO 材料在发光二极管、紫外激光器、紫外探测器、表面声波器件、气体传感器等领域也都具有广泛的应用前景。

目前,制备高质量 Al 掺杂 ZnO 材料有多种方法,例如化学气相沉积^[11]、原子层沉积^[12]、脉冲激光沉积^[13]、溶胶-凝胶法^[14]、水热法^[15]、磁控

溅射^[16]、电沉积法^[17]等。其中,电化学沉积法是低温溶液路线生长 ZnO 纳米结构的常用方法之一,电解液中的 Zn 来自于锌盐溶液,比如 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 或 ZnCl_2 电解液^[18-20]。在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 电解液中添加 NH_4NO_3 可得到高光学质量与高迁移率的 ZnO 纳米柱阵列,其迁移率是未使用 NH_4NO_3 所制备的纳米柱的 2.6 倍^[17]。因此在该电解液配方体系下对 ZnO 纳米柱进行 III 主族元素的掺杂,将有可能进一步提升其电导率。本文在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 与 NH_4NO_3 电解液中添加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$,成功得到了可调控间距的 Al 掺杂 ZnO 纳米柱阵列,增加电解液中 NH_4NO_3 的浓度使所制备的 ZnO 纳米柱中的 Al 含量显著增强。最后通过控制 NH_4NO_3 的浓度还实现了对 ZnO 纳米柱光学性质的操控。

2 实验

为研究 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 对所制备的 ZnO 纳米柱阵列形貌与物理性质的影响,使用不同的电解液配方制备了 6 个样品。样品 1 至样品 6 中均含有 5 mmol/L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 。其中样品 2 的电解液中添加有 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 。制备样品 3 至样品 6 的电解液中除含有 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 外,还分别添加有 5, 25, 50, 100 mmol/L 的 NH_4NO_3 。生长 ZnO 纳米柱阵列的衬底为浮法玻璃,其上覆盖有一层厚度约为 1 100 nm 的 Al 掺杂 ZnO 薄膜,该薄膜由物理气相沉积法对含有 98% ZnO 与 2% Al_2O_3 (重量比)的靶材溅射制备得到,所有衬底均被切割成 1.5 cm \times 3.5 cm。将衬底依次在丙酮、乙醇、超纯水(18.2 M Ω \cdot cm)中各超声清洗 2 min 并使用氮气吹干后移入电化学沉积池中。电化学沉积采用三电极方式,衬底为工作电极,铂为对电极及参比电极。电化学沉积使用恒电位模式,电位为 -1.31 V,生长时间为 1 100 s,沉积温度控制在 75 $^\circ\text{C}$ 。在沉积过程中,需在磁力搅拌器上对电解液进行持续搅拌。生长结束后,使用超纯水清洗衬底以除去样品表面残留的盐类。使用扫描电子显微镜观察样品形貌,通过能量色散 X 射线光谱确定样品所含的元素种

类及其重量百分比。采用分光光度计测试样品的透射率与反射率,测试波长为 240~2 400 nm,使用积分球收集样品的透射光与反射光。通过光致发光测试研究 ZnO 纳米柱中激子复合的光学性质,光致发光测试的激发光源采用波长为 325 nm 的 He-Cd 激光,测试环境温度为室温。

3 结果与讨论

图 1 为所制备样品的扫描电子显微镜图。根据扫描电子显微镜的测试结果统计了 ZnO 纳米柱的直径、密度与间距,如表 1 所示。其中直径为对纳米柱进行统计所得的平均值及标准差。纳米柱阵列密度为选取典型区域得到的密度。纳米柱间距为依据上述直径与密度的数值,使用纳米柱整齐排列的方形阵列模型计算的间距。由图 1(a)可见,在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 电解液中制备的样品 1 的 ZnO 纳米柱阵列密度非常高,纳米柱紧靠在一起形成 0 间距的纳米柱膜结构,纳米柱的平均直径为 47 nm,标准差为 10 nm。电解液中添加 10 $\mu\text{mol/L}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 制备的样品 2 的 ZnO 纳米柱阵列密度几乎没有变化,而添加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 导致纳米柱阵列中生长出片状纳米结构,该片状纳米结构有可能为 ZnO 纳米片或是 Zn-Al 层状双羟基复合金属氧化物^[21]。样品 2 中 ZnO 纳米柱

的平均直径为 46 nm,标准差为 12 nm,与样品 1 相比没有明显变化。电解液中添加 5 mmol/L NH_4NO_3 制备的样品 3 中的 ZnO 纳米柱阵列的密度与样品 1 相比也没有显著改变,仍为 0 间距的纳米柱膜结构。样品 3 中 ZnO 纳米柱的平均直径为 48 nm,标准差为 11 nm,与样品 1 与样品 2 的数值相近。样品 4~6 中 ZnO 纳米柱阵列的密度随电解液中 NH_4NO_3 浓度的增大而减小,纳米柱间距亦随之增大。电解液中添加 25 mmol/L NH_4NO_3 制备的样品 4 中的 ZnO 纳米柱阵列的密度降低至 $2.2 \times 10^9/\text{cm}^2$,纳米柱间距增加至 102 nm。样品 4 中 ZnO 纳米柱的平均直径增大至 111 nm,标准差为 36 nm。电解液中添加 50 mmol/L NH_4NO_3 制备的样品 5 中的 ZnO 纳米柱阵列的密度降低至 $1.7 \times 10^9/\text{cm}^2$,纳米柱间距增加至 144 nm。样品 5 中 ZnO 纳米柱的平均直径为 99 nm,标准差为 27 nm。继续在电解液中添加 NH_4NO_3 至 50 mmol/L,所制备的样品 6 中的 ZnO 纳米柱阵列的密度降低至 $6.4 \times 10^8/\text{cm}^2$,纳米柱间距增加至 227 nm。样品 5 中 ZnO 纳米柱的平均直径为 168 nm,标准差为 44 nm。样品 4~6 中 ZnO 纳米柱直径及其标准差均大于样品 1~3 中数值,表明电解液中 NH_4NO_3 的添加在降低 ZnO 纳米柱密度与增大其直径的同时,也使纳米柱直径尺寸分布的不均匀性略为增加。

表 1 样品 1~6 的电解液配方以及所制备的 ZnO 纳米柱的直径、密度、间距和 Al/Zn 质量比(样品的电解液中均含有 5 mmol/L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)

Tab. 1 Electrolyte recipes for fabricating samples 1—6 and ZnO nanorods' diameter, density, distance and Al/Zn weight ratio(5 mmol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ is included in all electrolyte recipes)

样品	NH_4NO_3 /(mmol · L ⁻¹)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ /($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	直径/nm	密度 /(10 ⁹ · cm ⁻²)	间距/nm	Al/Zn 质量比/%
ZnO: Al	—	—	—	—	—	1.17
1	—	—	47±10	—	0	0
2	—	10	46±12	—	0	0.52
3	5	10	48±11	—	0	1.31
4	25	10	111±36	2.2	102	2.72
5	50	10	99±27	1.7	144	3.01
6	100	10	168±44	0.64	227	3.27

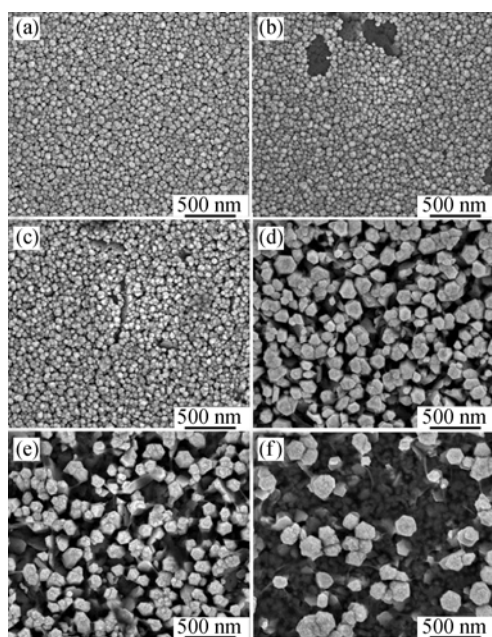


图1 样品1~6的扫描电子显微镜图(样品的电解液中均含有5 mmol/L的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)。样品1为从未添加 NH_4NO_3 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的电解液中制备的 ZnO 纳米柱。样品2为从添加有10 $\mu\text{mol/L}$ 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 电解液中制备的 ZnO 纳米柱。样品3~6为从添加有5~100 mmol/L的 NH_4NO_3 和10 $\mu\text{mol/L}$ 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 电解液中制备的 ZnO 纳米柱。

Fig. 1 Scanning electron microscopy images of samples 1—6 (5 mmol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ is included in all electrolyte recipes. The sample 1 was prepared from the electrolyte without NH_4NO_3 and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. The sample 2 was prepared from the electrolyte with 10 $\mu\text{mol/L}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ as an additive. The samples 3—6 were prepared from the electrolyte with 5—100 mmol/L NH_4NO_3 and 10 $\mu\text{mol/L}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ as additives.

根据能量色散X射线光谱测试所得到的样品中Al/Zn质量比也列于表1中。 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 薄膜衬底的Al/Zn质量比为1.17%。图2为样品1与样品6的能量色散X射线光谱,图谱中在Zn信号的最强处对数据进行了归一化处理。由图2可见,电解液中没有添加 NH_4NO_3 与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 所制备的样品1中没有观察到来自Al的信号,Al/Zn质量比为0。电解液中没有添加 NH_4NO_3 的条件下添加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 制备的样品2中Al/Zn质量比为0.52%。电解液中添加5 mmol/L NH_4NO_3 制备的样品3中Al/Zn质量比为1.31%, NH_4NO_3 的添加使所制备的 ZnO 纳米柱

中Al信号极大增强。电解液中分别添加25 mmol/L与50 mmol/L NH_4NO_3 制备的样品4中Al/Zn质量比进一步增加至2.72%与3.01%。

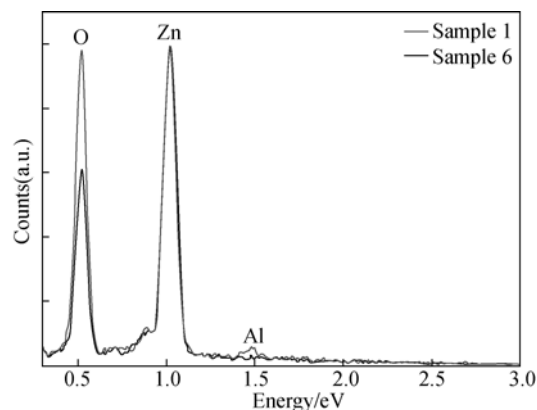
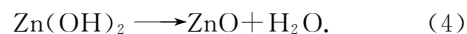
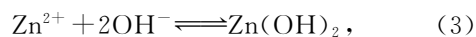
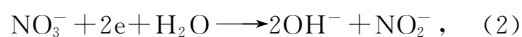
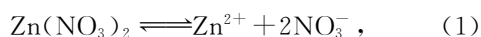


图2 样品1与样品6的能量色散X射线光谱图(样品的电解液中均含有5 mmol/L的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)。样品1为从未添加 NH_4NO_3 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的电解液中制备的 ZnO 纳米柱。样品6为从添加有100 mmol/L NH_4NO_3 和10 $\mu\text{mol/L}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的电解液中制备的 ZnO 纳米柱。

Fig. 2 Energy dispersive X-ray spectra of sample 1 and sample 6 (5 mmol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ is included in both electrolyte recipes). The sample 1 was prepared from the electrolyte without NH_4NO_3 and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. The sample 6 was prepared from the electrolyte with 100 mmol/L NH_4NO_3 and 10 $\mu\text{mol/L}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ as additives.

由图2可见,电解液中继续添加100 mmol/L NH_4NO_3 得到的样品6中Al信号明显增强,Al/Zn重量比为3.27%。由此可见,在电解液中添加的 NH_4NO_3 能够有效地促进Al在所制备的 ZnO 纳米柱阵列中的含量。Al在 ZnO 中的典型掺杂情况有3种:一是Al替代Zn的晶格位置;二是Al作为间隙原子进入 ZnO 晶格之中;三是Al在 ZnO 中生成新的分相物质。第一种情况下,Al掺杂是稳定的。由于间隙原子极易在晶格中发生变化,第二种情况的Al掺杂是不稳定的。第三种情况并没有得到无分相的Al掺杂 ZnO 材料。电沉积 ZnO 纳米柱的化学反应过程如下:



ZnO 中的 Zn 来源于溶解的 Zn^{2+} 离子, O 来源于 NO_3^- 离子的还原。在电解液中没有 NH_4NO_3 加入的情况下, Zn 源与 O 源的供给相对处于平衡状态或是贫 O 源的状态。Zn 与 O 可形成接近 1:1 化学配比的晶格或是带有 O 空位的晶格。在这种情形下, Al 离子进入晶格中替代 Zn 的晶格位置需要克服非常高的动力学势垒, 因此难以使 Al 有效掺杂进 ZnO 晶格之中。电解液中加入 NH_4NO_3 使溶液中 NO_3^- 离子的浓度增加, 而没有增大 Zn^{2+} 离子的浓度, Zn 源与 O 源的供给相对处于富 O 的状态。在这种情形下, Al 进入晶体中替代 Zn 晶格位置的动力学势垒随之降低, 使 Al 能够有效地掺杂进 ZnO 之中。随着电解液中 NH_4NO_3 浓度的增大, 阻碍 Al 离子的动力学势垒随之进一步降低, 令更多的 Al 进入晶格中, 导致 ZnO 纳米柱阵列中 Al 含量持续地增大。

由于电解液中引入 $Al(NO_3)_3$, Al^{3+} 离子在 ZnO 纳米柱成核与生长过程中进入本征 ZnO 的晶格之中, 将对 ZnO 纳米柱内部的缺陷态产生影响。图 3 为样品 1~6 的室温光致发光图谱。从图 3 中可见, 相比于较弱的可见光波段的缺陷态发射, 样品 1~6 的近带发射强度均居于主导地位, 表明所制备的 ZnO 纳米柱阵列具有较高的光学质量。由 $Zn(NO_3)_2$ 电解液中制备的样品 1 的近带边发射强度与缺陷态发射强度之比为 14.3。样品 1 的近带边发射峰位为 370.7 nm (3.345 eV), 发射峰的半高全宽为 20.5 nm。电解液中添加 10 μ mol/L $Al(NO_3)_3$ 制备的样品 2 中 ZnO 纳米柱的近带边发射强度与缺陷态发射强度之比为 12, 与样品 1 的强度之比相比略有降低。样品 2 的近带边发射峰位为 370.7 nm (3.345 eV), 发射峰的半高全宽为 20.1 nm, 与样品 1 中 ZnO 纳米柱的数值相比没有明显的变化。在制备样品 2 的电解液中添加 5 mmol/L NH_4NO_3 所制备的样品 3 的近带边发射强度与缺陷态发射强度之比为 8.3, 低于样品 1 与样品 2 的强度比值。样品 3 的近带边发射峰位为 374.5 nm (3.311 eV), 发射峰的半高全宽为 20.9 nm。样品 3 的近带边发射峰相比样品 1~2 的近带边发射峰红移 3.8 nm (34 meV)。样品 3 的近带边发射峰的半高全宽相比样品 1 和 2 略有增大。在电解液中继续添加 25 mmol/L NH_4NO_3 所制备的样品 4 的近带边发射强度与

缺陷态发射强度之比为 3, 比样品 1~3 降低很多。样品 4 的近带边发射峰位为 375.0 nm (3.316 eV), 发射峰的半高全宽为 22.1 nm。样品 4 的近带边发射峰相比样品 1 和 2 的近带边发射峰红移 4.3 nm (38 meV)。样品 4 的近带边发射峰的半高全宽相比样品 1~3 有所增大。在电解液中添加 50 mmol/L NH_4NO_3 所制备的样品 5 的近带边发射强度与缺陷态发射强度之比继续下降为 2.5。样品 5 的近带边发射峰位为 370.9 nm (3.343 eV), 发射峰的半高全宽增大至 25.4 nm。继续在电解液中添加 NH_4NO_3 至 50 mmol/L 所制备的样品 6 的近带边发射强度与缺陷态发射强度之比为 2。样品 6 的近带边发射峰位为 369.8 nm (3.343 eV), 发射峰的半高全宽增大至 25.4 nm。样品 4~6 中能够观察到近带边发射居于主导地位, 表明样品中 ZnO 含量仍占主要部分, $Zn(OH)_2$ 以少量杂质形式存在。

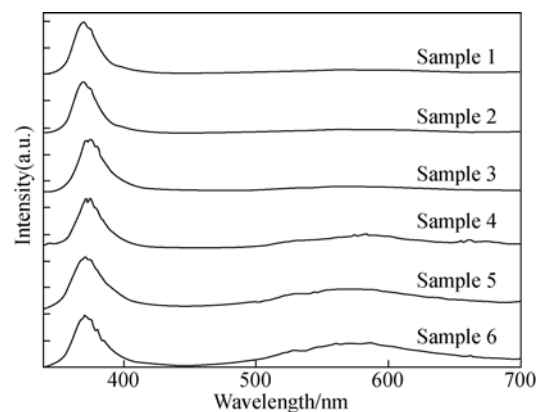


图 3 样品 1~6 的室温光致发光图谱(样品的电解液中均含有 5 mmol/L $Zn(NO_3)_2$)。样品 1 为从未添加 NH_4NO_3 和 $Al(NO_3)_3$ 的电解液中制备的 ZnO 纳米柱。样品 2 为从添加有 10 μ mol/L $Al(NO_3)_3$ 的电解液中制备的 ZnO 纳米柱。样品 3~6 为从添加有 5~100 mmol/L NH_4NO_3 和 10 μ mol/L $Al(NO_3)_3$ 的电解液中制备的 ZnO 纳米柱。

Fig. 3 Photoluminescence spectra of samples 1-6 at room temperature (5 mmol/L $Zn(NO_3)_2$ is included in all electrolyte recipes). The sample 1 was prepared from the electrolyte without NH_4NO_3 and $Al(NO_3)_3$. The sample 2 was prepared from the electrolyte with 10 μ mol/L $Al(NO_3)_3$ as an additive. The samples 3-6 were prepared from the electrolyte with 5-100 mmol/L NH_4NO_3 and 10 μ mol/L $Al(NO_3)_3$ as additives.

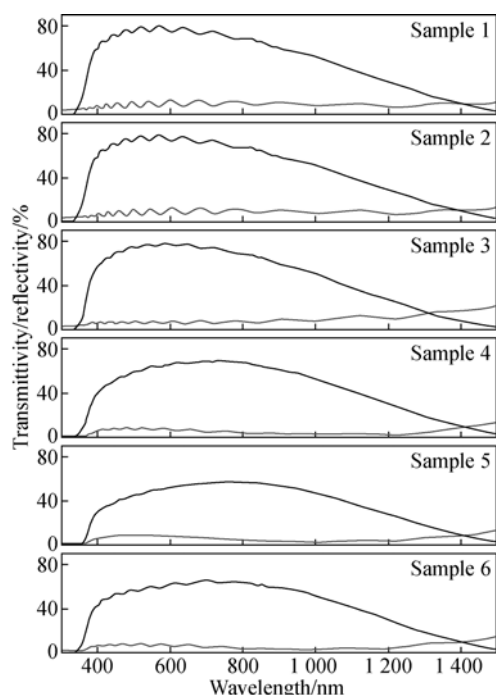


图4 ZnO:Al薄膜与样品1~6的透射光谱(样品的电解液中均含有5 mmol/L的 $Zn(NO_3)_2$),实线为样品透射率曲线,虚线为样品反射率曲线。样品1为从未添加 NH_4NO_3 和 $Al(NO_3)_3$ 的电解液中制备的ZnO纳米柱。样品2为从添加有10 $\mu\text{mol/L}$ $Al(NO_3)_3$ 的电解液中制备的ZnO纳米柱。样品3~6为从添加有5~100 mmol/L NH_4NO_3 和10 $\mu\text{mol/L}$ $Al(NO_3)_3$ 的电解液中制备的ZnO纳米柱。

Fig. 4 Transmission spectra of ZnO:Al thin film and samples 1—6 (5 mmol/L $Zn(NO_3)_2$ is included in all electrolyte recipes), the solid curve corresponds to the transmission and the dash curve corresponds to the reflection. The sample 1 was prepared from the electrolyte without NH_4NO_3 and $Al(NO_3)_3$. The sample 2 was prepared from the electrolyte with 10 $\mu\text{mol/L}$ $Al(NO_3)_3$ as an additive. The samples 3—6 were prepared from the electrolyte with 5—100 mmol/L NH_4NO_3 and 10 $\mu\text{mol/L}$ $Al(NO_3)_3$ as additives.

图4为所制备样品的透射与反射图谱。在由 $Zn(NO_3)_2$ 电解液中制备的样品1、电解液中添加10 $\mu\text{mol/L}$ $Al(NO_3)_3$ 制备的样品2、电解液中添加5 mmol/L NH_4NO_3 与10 $\mu\text{mol/L}$ $Al(NO_3)_3$ 所制备的样品3的可见光区透射反射光谱中存在明显的干涉条纹,样品3的透射反射光谱图中表现出的干涉条纹效应略弱于样品1与样品2。由上述的ZnO纳米柱阵列的形貌可知,样品1~3的纳米柱阵列密度非常高,无缝隙紧密排列的纳

米柱阵列形成了纳米柱膜结构,因此纳米柱膜结构在透射反射光谱中也表现出与薄膜结构类似的干涉条纹。电解液中添加25 mmol/L NH_4NO_3 制备的样品4中的纳米柱阵列的密度得以降低,纳米柱膜结构消失,在样品4的透射反射光谱中,可见光区的干涉条纹也随之减弱。电解液中添加50 mmol/L NH_4NO_3 制备的样品5中的纳米柱阵列的密度进一步降低,在样品5的透射反射光谱中,可见光区的干涉条纹消失。继续在电解液中添加100 mmol/L NH_4NO_3 所制备的样品6的反射透射光谱中再次呈现明显的干涉条纹,表明样品6中过低密度的ZnO纳米柱阵列将无法抵消来自于衬底薄膜产生的干涉条纹。从样品的透射图谱中可见,样品4~6的透射图谱在可见光区(400~800 nm)相比样品1~3明显降低。由于样品4~6在该波段范围内的反射率并没有显著增大,因此样品4~6透射率的降低并非来自反射率的提高。根据样品的透射与反射图谱数据计算样品1~6在400~800 nm的平均吸收率分别为16.5%,17.2%,19.9%,30.4%,42.5%,33.9%。由此可知,相比样品1~3,样品4~6在可见光范围的吸收明显增大。根据能量色散X射线光谱的测试结果计算样品1~6中的Zn/O原子比分别为0.98,0.89,0.80,0.69,0.72,0.61。样品1~3的Zn/O原子比略小于1,在0.8~0.98,表明所制备的ZnO纳米柱为富氧结构。样品4~6的Zn/O原子比远偏离于1,在0.61~0.02,说明所制备的样品有可能存在 $Zn(OH)_2$ 杂质。电解液中过量添加 NH_4NO_3 会使所制备的ZnO纳米柱阵列中产生 $Zn(OH)_2$,而 $Zn(OH)_2$ 的存在增大了样品在可见光区的吸收,降低了其在400~800 nm波段的透射。

对样品透射光谱中的吸收边进行 $(ah\nu)^2$ 相对于 $h\nu$ 的线性拟合可以计算材料的光学带隙宽度。其中 a 为吸收率, h 为普朗克常量(6.626×10^{-34} J·s), ν 为频率。对于直接带隙的ZnO材料,可以认为 $a \propto -\ln T$ (T 为样品透射率)。图5为样品1~6的 $((-\ln T) \times h\nu)^2$ 相对于 $h\nu$ 图谱(彩图见期刊电子版)。在吸收边的低能方向,样品的透射率与100%透射率之间的差值导致 $((-\ln T) \times h\nu)^2$ 的数值与0有所偏离。

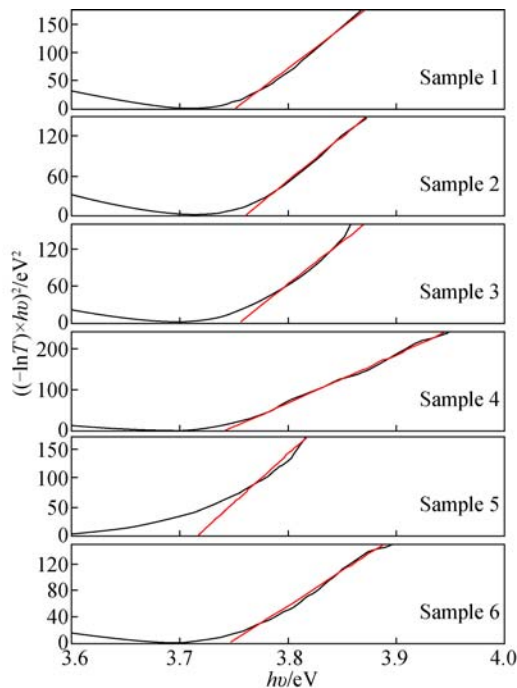


图 5 样品 1~6 的 $((-\ln T) \times hv)^2$ 相对于 hv 图谱(样品的电解液中均含有 5 mmol/L 的 $Zn(NO_3)_2$), 图中红色直线为线性拟合线。样品 1 为从未添加 NH_4NO_3 和 $Al(NO_3)_3$ 的电解液中制备的 ZnO 纳米柱。样品 2 为从添加有 10 $\mu\text{mol/L}$ $Al(NO_3)_3$ 的电解液中制备的 ZnO 纳米柱。样品 3~6 为从添加有 5~100 mmol/L NH_4NO_3 和 10 $\mu\text{mol/L}$ $Al(NO_3)_3$ 的电解液中制备的 ZnO 纳米柱。

Fig. 5 Plots of $((-\ln T) \times hv)^2$ vs. hv in ZnO: Al thin film and samples 1~6 (5 mmol/L $Zn(NO_3)_2$ is included in all electrolyte recipes), and the red line is linear fitting curve. The sample 1 was prepared from the electrolyte without NH_4NO_3 and $Al(NO_3)_3$. The sample 2 was prepared from the electrolyte with 10 $\mu\text{mol/L}$ $Al(NO_3)_3$ as an additive. The samples 3~6 were prepared from the electrolyte with 5~100 mmol/L NH_4NO_3 and 10 $\mu\text{mol/L}$ $Al(NO_3)_3$ as additives.

用作生长 ZnO 纳米柱的 ZnO: Al 薄膜衬底的光学带隙宽度为 3.78 eV, 样品 1~6 所得到的光学带隙宽度均小于该值, 因此可认为对样品 1~6 透射光谱拟合得到的数值即为 ZnO 纳米柱的光学带隙宽度。由 $Zn(NO_3)_2$ 电解液中制备的样品 1 的光学带隙宽度为 3.75 eV。电解液中添加 10 $\mu\text{mol/L}$ $Al(NO_3)_3$ 制备的样品 2 中 ZnO 纳米柱的光学带隙宽度为 3.76 eV。在制备样品 2 的电解液中添加 5 mmol/L NH_4NO_3 所制备的样品 3 的光学带隙宽度为 3.76 eV, 与样品 1~2 相

比没有明显变化。电解液中分别添加 25, 50, 100 mmol/L NH_4NO_3 制备的样品 4~6 中 ZnO 纳米柱的光学带隙宽度分别为 3.74, 3.72, 3.75 eV。与样品 1 相比, 样品 4~5 的光学带隙呈现 10 meV 与 30 meV 红移, 这可能是由于导带与价带中自由载流子之间的多体效应引起的带隙窄化^[22]。

表 2 样品 1~6 的电解液配方以及所制备的 ZnO 纳米柱的光学带隙宽度与斯托克斯位移数值(样品的电解液中均含有 5 mmol/L $Zn(NO_3)_2$), ZnO: Al 薄膜中的光学带隙宽度列于表中。

Tab. 2 Electrolyte recipes for fabricating samples 1~6 and ZnO nanorods' band gap energy and stokes shift(5 mmol/L $Zn(NO_3)_2$ is included in all the electrolyte recipes), the band gap energy of the ZnO: Al thin film is shown in the table.

样品	NH_4NO_3 /(mmol · L ⁻¹)	$Al(NO_3)_3$ /($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	带隙 宽度/eV	斯托克斯 位移/meV
ZnO:Al	—	—	3.78	—
1	—	—	3.75	405
2	—	10	3.76	415
3	5	10	3.76	449
4	25	10	3.74	434
5	50	10	3.72	377
6	100	10	3.75	397

根据光致发光图谱与前述的带隙宽度结果计算样品的斯托克斯位移。由 $Zn(NO_3)_2$ 电解液中制备的样品 1 中 ZnO 纳米柱的斯托克斯位移为 405 meV。电解液中添加 10 mmol/L $Al(NO_3)_3$ 制备的样品 2 中 ZnO 纳米柱的斯托克斯位移为 415 meV, 与样品 1 相比略有增大, 表明添加 $Al(NO_3)_3$ 后所制备的 ZnO 纳米柱中的非辐射复合有所增大。在制备样品 2 的电解液中添加 5 mmol/L NH_4NO_3 所制备的样品 3 中, ZnO 纳米柱的斯托克斯位移为 449 meV, 相比样品 1~2 有所减小。在电解液中继续添加 25, 50, 100 mmol/L 的 NH_4NO_3 所制备的 ZnO 纳米柱的斯托克斯位移分别为 434, 377, 397 meV。样品 3~6 中 ZnO 纳米柱的斯托克斯位移均小于样品 1~2 中的数值, 表明样品 3~6 的 ZnO 纳米柱中的非辐射复合低于样品 1~2 中的非辐射复合。

4 结 论

本文使用电沉积方法在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 电解液中添加 NH_4NO_3 与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 制备了 ZnO 纳米柱阵列,通过控制 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的添加浓度可以调控所制备的 ZnO 纳米柱阵列的直径、密度和间距。在电解液中添加 NH_4NO_3 极大地增加了 ZnO 纳米柱中 Al 的含量。而同时添加 NH_4NO_3 与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 可使样品中 Al/Zn 质量比提升至 3.27%。过量添加 NH_4NO_3 至大于 25 mmol/L 则会降低 ZnO 纳米柱在 400~800 nm 可见光区的透射率,归结为 ZnO 纳米柱可能存在的

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 杂质导致吸收率的增加。增大电解液中 NH_4NO_3 的浓度,所制备的 ZnO 纳米柱中导带与价带中可能存在自由载流子之间的多体效应引起的带隙窄化,导致 ZnO 纳米柱的光学带隙宽度相比未掺杂的本征 ZnO 纳米柱红移 10~30 meV。通过在电解液中添加 NH_4NO_3 ,可在 377~449 meV 调控所制备的 ZnO 纳米柱的斯托克斯位移,以操控 ZnO 纳米柱的非辐射复合。采用该电解液配方体系所得到的间距可操控的 ZnO 纳米柱阵列由于 Al 掺杂可提升其载流子浓度,在保持高迁移率不退化的条件下将具有高电导率,有望在基于 ZnO 纳米结构的下一代新型薄膜太阳能电池等光电器件中获得应用。

参考文献:

- [1] 申德振,梅增霞,梁会力,等. 氧化锌基材料、异质结构及光电器件 [J]. 发光学报,2014, 35: 1-60.
SHEN D ZH, MEI Z X, LIANG H L, *et al.*. ZnO-based materials, heterojunction and photoelectric devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35: 1-60. (in Chinese)
- [2] 高丽丽,徐莹,张森,等. Mg 含量对 N 掺杂 MgZnO 薄膜的光电性能和 N 掺杂行为的影响 [J]. 光学精密工程,2014, 22: 1198-1203.
GAO L L, XU Y, ZHANG M, *et al.*. Effects of Mg contents on photoelectric properties and N doped behaviors in N doped MgZnO films [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2014, 22: 1198-1203. (in Chinese)
- [3] 郑高峰,何广奇,刘海燕,等. 电纺氧化锌纳米纤维乙醇、丙酮气敏传感器[J]. 光学精密工程,2014, 22: 1555-1561.
ZHENG G F, HE G Q, LIU H Y, *et al.*. Electrospun zinc oxide nanofibrous gas sensors for alcohol and acetone [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2014, 22: 1555-1561. (in Chinese)
- [4] 翟英娇,李金华,陈新影,等. 镉掺杂氧化锌纳米花的制备及其光催化活性[J]. 中国光学,2014, 7: 124-130.
ZHAI Y J, LI J H, CHEN X Y, *et al.*. Synthesis and characterization of Cd-doped ZnO nanoflowers and its photocatalytic activity [J]. *Chinese Optics*, 2014, 7: 124-130. (in Chinese)
- [5] 周剑,何兴理,金浩,等. 基于 ZnO 压电薄膜的柔性声表面波器件 [J]. 光学精密工程,2014, 22: 346-350.
ZHOU J, HE X L, JIN H, *et al.*. Flexible ZnO thin film SAW device on polyimide substrate [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2014, 22: 346-350. (in Chinese)
- [6] 陈国炜,朱荣. 基于氧化锌纳米线的硅谐振式加速度计 [J]. 光学精密工程,2009, 17: 1279-1285.
CHEN G W, ZHU R. Silicon micromachined resonant accelerometer based on ZnO nanowire [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009, 17: 1279-1285. (in Chinese)
- [7] LI H, JIAO S, BAI S, *et al.*. Precursor-controlled synthesis of different ZnO nanostructures by the hydrothermal method [J]. *Phys. Status Solidi (a)*, 2013, 211: 595-600.
- [8] LI H, JIAO S, LI H, *et al.*. Growth and characterization of ZnO nanoflakes by hydrothermal method; effect of hexamine concentration [J]. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, 2014, 25: 2569-2573.
- [9] 高丽丽,徐莹,张森,等. Mg 含量对 MgZnO 薄膜光学性质的影响[J]. 液晶与显示,2014, 29: 350-354.
GAO L L, XU Y, ZHANG M, *et al.*. Effects of Mg content on the optical properties of MgZnO films [J]. *Chin. J. Liquid Cryst. Displ.*, 2014, 29: 350-354. (in Chinese)
- [10] 高丽丽,刘军胜,张森,等. N 掺杂 p 型 MgZnO 薄膜的制备与性能研究[J]. 液晶与显示,2014, 29: 499-503.
GAO L L, LIU J SH, ZHANG M, *et al.*. Preparation and characterization of N doped P-type Mg-ZnO film [J]. *Chin. J. Liquid Cryst. Displ.*, 2014, 29: 499-503. (in Chinese)
- [11] KIM D, YUN I, KIM H. Fabrication of rough Al doped ZnO films deposited by low pressure chemical vapor deposition for high efficiency thin film solar

- cells [J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2010, 10: 459-462.
- [12] LUKA G, WITKOWSKI B S, WACHNICKI L. Electrical and mechanical stability of aluminum-doped ZnO films grown on flexible substrates by atomic layer deposition [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2014, 186: 15-20.
- [13] COMAN T, URSU E L, NICA V, *et al.*. Improving the uncommon (110) growing orientation of Al-doped ZnO thin films through sequential pulsed laser deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2014, 571: 198-205.
- [14] KUMAR A, HUANG N, STAEDLER T, *et al.*. Mechanical characterization of aluminum doped zinc oxide (Al: ZnO) nanorods prepared by sol-gel method [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, 265: 758-763.
- [15] CHEN Z, ZHAN G, WU Y. Sol-gel-hydrothermal synthesis and conductive properties of Al-doped ZnO nanopowders with controllable morphology [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 587: 692-697.
- [16] EY CIMEN D N, KODOLBAS A O, EKERIM A. Effects of argon pressure and r. f. power on magnetron sputtered aluminum doped ZnO thin films [J]. *J. Cryst. Growth*, 2014, 394: 116-125.
- [17] 汤洋, 陈颖. 电沉积掺铝氧化锌纳米柱的光学带隙蓝移与斯托克斯位移 [J]. *发光学报*, 2014, 10: 1165-1171.
- TANG Y, CHEN J. Optical band gap blue shift and stokes shift in Al-doped ZnO nanorods by electrodeposition [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 10: 1165-1171. (in Chinese)
- [18] 孙素娟, 矫淑洁, 高世勇, 等. 电沉积法制备 ZnO 纳米柱及其机制研究 [J]. *发光学报*, 2012, 33: 128-134.
- SUN S J, JIAO SH J, GAO SH Y, *et al.*. Fabrication and growth mechanism of ZnO nanorods by electrochemical method [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2012, 33: 128-134. (in Chinese)
- [19] JIAO S, ZHANG K, BAI S, *et al.*. Controlled morphology evolution of ZnO nanostructures in the electrochemical deposition: From the point of view of chloride ions [J]. *Electrochim. Acta*, 2013, 111: 64-70.
- [20] SUN S, JIAO S, ZHANG K, *et al.*. Nucleation effect and growth mechanism of ZnO nanostructures by electrodeposition from aqueous zinc nitrate baths [J]. *J. Cryst. Growth*, 2012, 359: 15-19.
- [21] CHO S, JUNG S, JANG J, *et al.*. Simultaneous synthesis of Al-doped ZnO nanoneedles and zinc aluminum hydroxides through use of a seed layer [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8 (12): 4553-4558.
- [22] KIM C E, MOON P, KIM S, *et al.*. Effect of carrier concentration on optical bandgap shift in ZnO:Ga thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518: 6304-6307.

作者简介:



汤洋(1983—),男,吉林人,工程师,2011年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要研究方向为新一代薄膜太阳能电池。E-mail: tangyang@nicenergy.com



郭迺达(1986—),女,宁夏中宁人,工程师,2011年于新南威尔士大学获得硕士学位,主要研究方向为新一代薄膜太阳能电池。E-mail: guolida@nicenergy.com

(版权所有 未经许可 不得转载)