

NH₃ 气氛下 N 掺杂 ZnO 的 制备及光电性能

Preparation and Photovoltaic Performance of
N-doped ZnO in NH₃ Gas

张凌云,贾若琨,孙旭辉,张瑛洁,刘春光
(东北电力大学 化学工程学院,吉林 吉林 132012)
ZHANG Ling-yun, JIA Ruo-kun, SUN Xu-hui,
ZHANG Ying-jie, LIU Chun-guang
(School of Chemical Engineering, Northeast
Dianli University, Jilin 132012, Jilin, China)

摘要: 采用自设计高温煅烧装置在 NH₃ 气氛下制备 N 掺杂 ZnO, 研究 N 掺杂 ZnO(N-ZnO)的合成条件与 ZnO 带隙和光电转换效率之间的关系。通过改变 NH₃ 气压强、煅烧温度和煅烧时间得到不同 N 掺杂量的 ZnO。采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线粉末衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见吸收光谱(UV-vis)对 N-ZnO 的形貌、晶体结构、掺杂价态以及光学性质进行分析。结果表明:N-ZnO 为六方纤锌矿结构,N 掺杂有效窄化 ZnO 带隙,导致其紫外-可见吸收光谱的吸收带边红移,以其为光阳极的染料敏化太阳能电池的光电转换效率从 0.34% 提高至 1.02%。

关键词: 太阳能电池;氧化锌;氮掺杂;带隙

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.04.005

中图分类号: O649.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)04-0025-05

Abstract: N-doped ZnO (N-ZnO) was prepared with self-designed high temperature annealing devices in NH₃ gas. The relationship between preparation condition, band gap, and photovoltaic conversion efficiency of N-ZnO was investigated. ZnO with different N doping concentration was obtained by varying NH₃ gas pressure, annealing temperature, and annealing time. The morphology, structure, chemical compositions and optical property of N-ZnO were characterized by scanning electron microscope(SEM), X-ray diffraction analysis(XRD), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and UV-visible absorption spectroscopy(UV-vis). The results show that N-ZnO possesses a hexagonal wurtzite structure. N doping effectively leads to narrowing of band gap and a red shift of the absorption edge of ZnO. The photovoltaic conversion efficiency of dye-sensitized solar cell based on N-ZnO photoanode can be improved from 0.34% to 1.02%.

Key words: solar cell; zinc oxide; nitrogen doping; band gap

ZnO 是一种直接带隙、宽禁带(3.37eV)半导体材料^[1],因其在太阳能电池、发光二极管、气敏元件等方面的潜在应用而被广泛研究^[2-5]。由于半导体材料 ZnO 只能吸收光子能量大于其带隙的紫外光,导致其为光阳极的染料敏化太阳能电池光电转换效率偏低。因此,窄化 ZnO 带隙,增加其对太阳光的吸收是提高染料敏化太阳能电池光电转换效率的有效途径。研究发现 N 掺杂可以有效降低 ZnO 的带隙^[6,7],掺杂方法主要包括等离子体化学气相沉积法、脉冲激光沉积法、金属有机化学气相沉积法、分子束外延法、磁控溅射法、溶液法等^[8-13]。N 掺杂方法各有优缺点,溶液法

简单易操作,对实验设备要求低,N 掺杂含量不可控制;其他 N 掺杂方法对实验设备要求高,N 掺杂含量可粗略调控。上述 N 掺杂方法通常采用 N 掺杂源与 ZnO 前驱体反应得到一定掺杂浓度的 ZnO,研究发现,N 掺杂可有效改变材料的电子、光学、载流子性质,并修饰其能带结构,而 N 的掺杂含量直接决定着掺杂材料的性质变化。因此,设计一种简单、低成本并可控 N 掺杂量的方法将加速 ZnO 的研究进程,为其在各个领域的应用提供有力支撑。

本工作以 NH₃ 气为掺杂源,采用自制高温反应装置进行 N 掺杂。通过改变实验条件即 NH₃ 气压强、

煅烧温度和煅烧时间来调控 N 掺杂含量,研究实验条件、ZnO 带隙和光学性质三者之间的关系,将 N 掺杂 ZnO 用于染料敏化太阳能电池,研究 N 掺杂对电池性能的影响。

1 实验

1.1 N 掺杂 ZnO 的制备

取 0.2mol/L 的氢氧化钠溶液滴加到 0.02mol/L 的醋酸锌溶液中,磁力搅拌 30min,转移至水热釜中 100℃ 恒温 4h,产物为白色沉淀,沉淀经离心洗涤 60℃ 烘干,马弗炉中 320℃ 煅烧 4h 得 ZnO 粉末。图 1 为自设计的 N 掺杂装置。将上述 ZnO 粉末置于不锈钢反应腔中,NH₃ 气经气体净化器去除多余的水分和杂质,最后,进入不锈钢反应腔中进行 N 掺杂。可改变 NH₃ 气压强、煅烧温度和煅烧时间得到不同掺杂条件

下的 N-ZnO。

1.2 表征与测试

材料的表征:场发射扫描电子显微镜(JSM-7000F)、X 射线粉末衍射仪(1000 IP)、X 射线光电子能谱(ESCALAB-250)、紫外可见光谱仪(U-3010)、电化学工作站(CHI660D)。

电池的组装:取一定量的 N-ZnO 加入到聚乙二醇 2000 的水溶液中,磁力搅拌 12h 得到黏度均匀的浆料。用刀片涂于导电玻璃上,自然干燥后 450℃ 煅烧 4h,得到阳极片。利用热解法制备对电极,注入电解液组装电池。

太阳能电池的光电流-光电压(J-V)测试:J-V 测试系统由模拟光源、太阳能电池、测试和数据收集系统组成。以氙灯光源为模拟光源,入射光强度为 100mW · cm⁻²。采用线性扫描伏安法在电化学工作站上进行测试和数据收集,从 J-V 曲线得到电池的开路光电压 V_{oc}和短路光电流 J_{sc},计算出填充因子(Fill Factor, FF)和光电转换效率 η。

2 结果与讨论

图 2 为 ZnO 和 N-ZnO 的 SEM 照片。图 2(a)为水热法制备 ZnO 的 SEM 照片,可知 ZnO 为形状不规则、表面光滑的亚微米片。图 2(b)为 N-ZnO 的 SEM 照片,对比两图可以发现,N-ZnO 的形貌没有明显改变,仍为形状不规则的亚微米片。但由于 ZnO 在 N 掺杂过程中经过高温煅烧,材料出现类似于“熔合”的聚集现象。

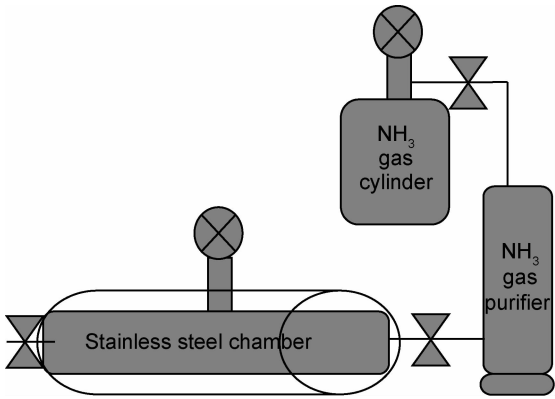


图 1 N 掺杂装置
Fig. 1 Apparatus for N-doping

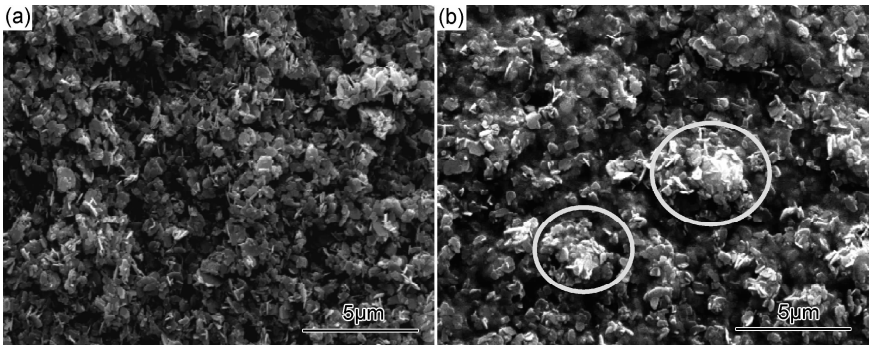


图 2 ZnO(a)和 N 掺杂 ZnO(b)的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of ZnO(a) and N-doped ZnO(b)

图 3 为 ZnO 和 N-ZnO 的 XRD 谱图。可知,ZnO 和 N-ZnO 的 XRD 谱图的六个衍射峰分别位于(100), (002), (101), (102), (110), (103)晶面上,且(101)晶面衍射峰最强,均与 ZnO 的标准图谱(JCPDS Card No. 80-0075)相一致,表现为典型的六方纤锌矿结构,

N 掺杂没有改变 ZnO 的相结构。未观察到含 N 物质的衍射峰或者杂质峰出现,这说明 N 掺杂 ZnO 时没有引入其他杂质。由图 3 中插图可知,与 ZnO 的衍射峰相比,N-ZnO 的衍射峰向小角度方向移动,这是因为 O 原子半径为 0.060nm,N 原子半径为 0.065nm,

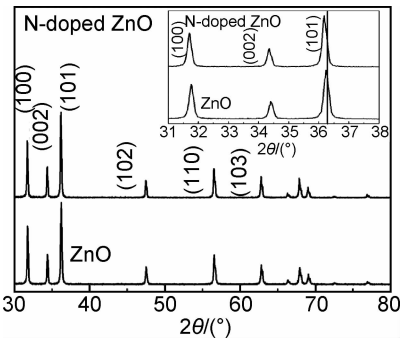


图 3 ZnO 和 N 掺杂 ZnO 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of ZnO and N-doped ZnO

N 原子取代 O 原子位置进入 ZnO 晶格中会导致晶体
内应力增大,因此,衍射峰向小角度方向移动。

N-ZnO 的表面组成及化学价态通过 XPS 谱图进
行分析,图 4 为 N-ZnO 的 Zn, N 和 O 的 XPS 谱图。

图 4(a)表明,Zn 的两个 XPS 峰分别位于 1021. 63eV
和 1044. 75eV,归属于 Zn2p_{3/2} 和 Zn2p_{1/2}。在图 4(b)
中观察到一个较宽 N 峰的存在,通过高斯函数将 N 峰
分成 3 个峰,分别位于 393. 39,397. 22,401. 41eV。
397. 22eV 的 N 峰对应的是 Zn—N 键,这表明 N 原子
取代 O 原子掺杂到 ZnO 的晶格中,形成了 Zn—N
键^[14]。Jiang 等^[15]报道了高温煅烧的 N 掺杂条件会导
致 Zn—N 键从 397eV 向低键合能方向偏移,因此,图 4
(b)中键合能位于 393. 39eV 的 N 峰为高温煅烧导致的
Zn—N 键的偏移峰。键合能位于 401. 41eV 的 N 峰归属
于 ZnO 表面吸附的 N₂^[16]。根据文献^[17]报道,位于低
键合能 531. 27eV 的 O 峰归属于 ZnO 表面的缺失 O
(氧空位 V_O)。高键合能 532. 01eV 的 O 峰对应的是
ZnO 晶体中吸附氧杂质,例如 CO₂, 或者是吸附的
H₂O 和 O₂^[18]。

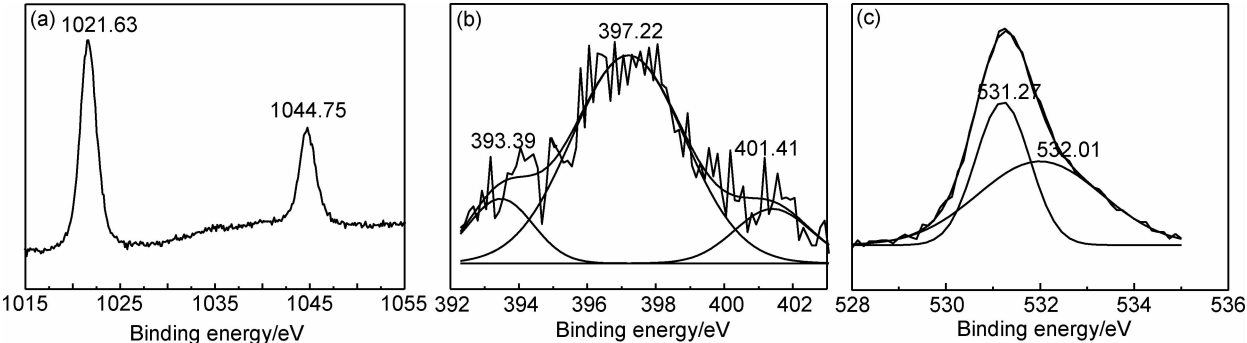
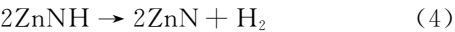
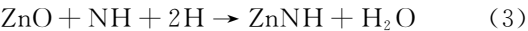
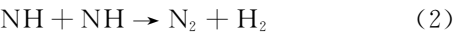


图 4 N 掺杂 ZnO 的 XPS 谱图 (a)Zn2p;(b)N1s;(c)O1s

Fig. 4 XPS spectra of N-doped ZnO (a)Zn2p;(b)N1s;(c)O1s

根据文献^[19]报道,并结合 XPS 谱图中出现的
Zn—N 键,N₂,氧空位 V_O 和吸附的 H₂O,推断出 NH₃
气氛下 N 掺杂 ZnO 的反应机理:



由于 N 掺杂在高温高压下进行,导致 NH₃ 气自
身分解形成 NH,活性 H,N₂ 和 H₂;活性 H 与 ZnO 反

应,形成 H₂O 和氧空位 V_O,随后,NH 填充氧空位
V_O,而 NH 占据氧空位 V_O 形成的 N—H 键,其在
ZnO 晶体中构成了 N—H 复合缺陷;在退火过程中,
N—H 键发生断裂,H 离开 ZnO 晶体留下 N,形成 N-
ZnO。在此过程中部分 N₂ 吸附在 ZnO 表面,因此,在
XPS 谱峰中出现了 N₂ 峰。

改变 N 掺杂实验条件,如 NH₃ 气压强、煅烧温度
和煅烧时间可以得到不同 N 掺杂含量的 ZnO。表 1
列举出简化后的不同 N 掺杂实验条件下 N 掺杂含量

表 1 N 掺杂 ZnO 的 N 掺杂含量和光电性能对照

Table 1 Contrast of the N concentration and photovoltaic performances of N-doped ZnO

		V_{oc}/mV	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	$\eta/\%$	N concentration/ $\%$
Un-doped ZnO		474	1. 80	0. 40	0. 34	0. 00
P/MPa	0. 8	485	1. 96	0. 42	0. 40	0. 24
	(650℃, 48h)	1. 2	4. 03	0. 58	1. 12	0. 62
$T/^\circ\text{C}$	500	475	2. 30	0. 45	0. 49	0. 31
	(48h, 1. 0MPa)	600	2. 63	0. 60	0. 77	0. 46
t/h	48	513	3. 33	0. 56	0. 96	0. 48
	(650℃, 1. 0MPa)	72	4. 17	0. 49	1. 02	0. 76

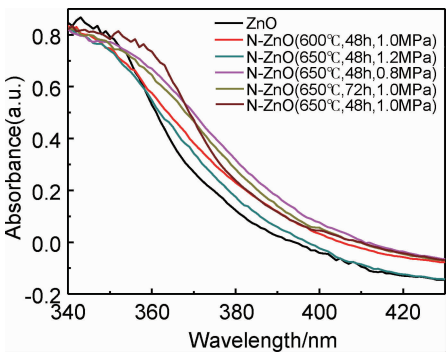


图 5 N 掺杂 ZnO 的紫外-可见吸收光谱
Fig. 5 Uv-vis spectra of N-doped ZnO

和光电性能的数据。图 5 为 N-ZnO 的紫外-可见吸收光谱。可知,不同掺杂条件下 N-ZnO 的紫外-可见吸收光谱的吸收带边向长波方向发生不同程度的移动,这说明 N 掺杂窄化了 ZnO 带隙,具体的带隙数值可以通过沿吸收带边做切线与 X 轴交点,再结合公式 $\lambda_g = 1240/E_g^{[20]}$ 计算得出。N 的掺杂含量随着 NH_3 气压强、煅烧温度和煅烧时间的增加而增加,相应的带隙减小,因此,可以通过控制掺杂条件对 N 的掺杂含量进行调控。Zhou 等^[21]从理论上解释了 N 掺杂窄化带隙的机理:N 掺杂进入 ZnO 晶体时,N 的 2p 轨道位于价带的顶部,同时掺杂引起 Zn3p 轨道和 N2p 轨道向费米能级方向移动,使得导带底下移,价带顶到导带底的间隙窄化。这样电子从价带跃迁到导带所需能量减小,吸收的光谱范围从紫外高能区向可见低能区扩展。提高材料对太阳光的吸收利用,从而为其在光学器件上的应用提供潜在的可能。

图 6 为不同掺杂实验条件下 N-ZnO 的光电流-光电压曲线。 NH_3 气压强控制在 0.8~1.2MPa 之间,煅烧温度从 500℃ 升高到 650℃,煅烧时间从 48h 增加到 72h,改变上述实验条件得到不同 N 掺杂含量的 ZnO。由表 1 可知,N 掺杂含量随 NH_3 气压强、煅烧温度和煅烧时间的增加而增加,N 掺杂含量从 0.24% 增加到 0.76%。同时,观察到电池的光电流和光电转换效率随 N 掺杂含量的增加而增加,光电流从 1.80mA/cm² 增加 4.17mA/cm²。N 掺杂窄化了 ZnO 带隙,增加了 ZnO 阳极对光的吸收,电池激发电子数目增加,光电流增加;N 掺杂降低了 ZnO 导带底,使得染料激发态电子注入 ZnO 阳极导带的驱动力增加,从而使电池电子注入效率增加,光电流增加。因此,N 掺杂从以上两个方面提高电池光电流,从而使电池光电转换效率从 0.34% 提高至 1.02%。从表 1 可以看出,空白 ZnO 的光电转换效率仅为 0.34%,整体上,材料的光电转换效率都较低,这是由于 ZnO 浆料配比不够

合理导致的整体材料效率偏低,可通过后续的优化浆料配比与工艺来提高效率。造成光电转换效率偏低的另一个原因是,N 掺杂含量较低,实验结果表明,光电效率随 N 掺杂含量的增加而增加,而本制备方法的 N 掺杂含量较低,因而导致效率偏低,可通过增加 NH_3 气压强、煅烧温度和煅烧时间等实验条件来增加 N 掺杂含量,从而提高其光电转换效率,优化材料光电性能,为其在光学器件上的应用提供潜在的可能。

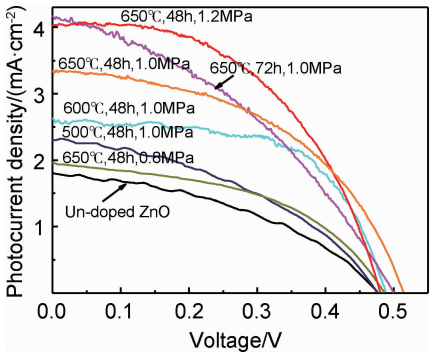


图 6 N 掺杂 ZnO 的光电流-光电压曲线
Fig. 6 Photocurrent-photovoltaic curves of N-doped ZnO

3 结论

(1)采用自设计 N 掺杂装置制备了 N-ZnO,通过 NH_3 气压强(0.8~1.2MPa)、煅烧温度(500~650℃)和煅烧时间(48~72h)等实验条件对 N 掺杂含量进行调控,N 的掺杂含量随着 NH_3 气压强、煅烧温度和煅烧时间的增加从 0.24% 增加到 0.76%。

(2)N 掺杂窄化了 ZnO 带隙,导致 ZnO 的紫外-可见吸收光谱的吸收带边发生红移,且红移程度随 N 掺杂含量的增加而增加。N 掺杂提高了以 ZnO 为光阳极的染料敏化太阳能电池的光电性能,电池光电流从 1.80mA/cm² 增加到 4.17mA/cm²,光电转换效率从 0.34% 提高至 1.02%。

参考文献

[1] 王旭东,易忠,沈自才,等. ZnO 白漆的质子辐照损伤与光学性能退化机理[J]. 材料工程,2013,(5):1-5.
WANG Xu-dong, YI Zhong, SHEN Zi-cai, et al. Proton radiation damage in ZnO-pigmented white paints and optical degradation mechanisms[J]. Journal of Materials Engineering,2013,(5): 1-5.
[2] 贺小文,孟大维,刘长珍,等. ZnO 以及 Fe 掺杂 ZnO 的光学性质和室温铁磁性性质研究[J]. 材料工程,2012,(12):66-70.
HE Xiao-wen, MENG Da-wei, LIU Chang-zhen, et al. Optical and room-temperature ferromagnetic properties of ZnO and Fe doped ZnO[J]. Journal of Materials Engineering,2012,(12):66

- 70.
- [3] SUN F J, XIE Y, LIU J, et al. ZnO hierarchical nanostructures and application on high-efficiency dye-sensitized solar cells[J]. *Materials Science and Engineering*, 2010, 166(3): 196—202.
- [4] WANG J, CHEN W, ZHOU Y, et al. Direct growth of highly mismatched type II ZnO/ZnSe core/shell nanowire arrays on transparent conducting oxide substrates for solar cell applications[J]. *Advanced Material*, 2008, 20(17): 3248—3253.
- [5] KIN S, DOLMANAN B, SHEN L, et al. Degradation mechanism of ZnO-based dye-sensitized solar cells[J]. *Solar Energy Material Solar Cells*, 2010, 94(2): 323—326.
- [6] LIVRAGHI M C, PAGANINI E, GIAMELLO A, et al. Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2006, 128(49): 15666—15671.
- [7] HU J, HE H Y, PAN B C, et al. Hydrogen diffusion behaviour in N doped ZnO: first-principles study[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(11): 113706.
- [8] ROGOZIN I V. Nitrogen-doped p-type ZnO thin films and ZnO/ZnSe p-n heterojunctions grown on ZnSe substrate by radical beam gettering epitaxy[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(15): 4318—4321.
- [9] OH D C, KIM J J, MAKINO H, et al. Characteristics of schottky contacts to ZnO: N layers grown by molecular-beam epitaxy[J]. *Journal of Applied Physics Letters*, 2005, (86): 042110.
- [10] DU G, MA Y, ZHANG Y, et al. Preparation of intrinsic and N-doped p-type ZnO thin films by metalorganic vapor phase epitaxy[J]. *Journal of Applied Physics Letters*, 2005, (87): 213103.
- [11] DUNLOP L, KURSUMOVIC A, MACMANUS-DRISCOLL J L, et al. Reproducible growth of p-type ZnO: N using a modified atomic layer deposition process combined with dark annealing[J]. *Journal of Applied Physics Letters*, 2008, (93): 172111.
- [12] NAKANO Y, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Electrical characterization of p-type N-doped ZnO films prepared by thermal oxidation of sputtered Zn₃N₂ films[J]. *Journal of Applied Physics Letters*, 2006, (88): 172103.
- [13] NIAN H, HAHN S H, KOO K K, et al. Sol-gel derived N-doped ZnO thin films[J]. *Material Letters*, 2009, 63(26): 2246—2248.
- [14] ZHU Y, LIN S H, ZHANG Y Z, et al. Temperature effect on the electrical, structural and optical properties of N-doped ZnO films by plasma-free metal organic chemical vapour deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(12): 6201—6204.
- [15] JIANG L Q, XU Z L, SHANG X J, et al. The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles[J]. *Applied Surface Science*, 2001, 180(3—4): 308—314.
- [16] LOSURDO M, GIUVA D, BRUNO G, et al. The surface modification and reactivity of LiGaO₂ substrates during GaN epitaxy[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 264(1—3): 139—146.
- [17] LI Z, XIONG Y, XIE Y. Selected-control synthesis of ZnO nanowires and nanorods via a PEG-assisted route[J]. *Inorganic Chemistry*, 2003, (42): 8105—8109.
- [18] CHEN M, WANG X, YU Y H, et al. X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films[J]. *Applied Surface Science*, 2000, 158(1—2): 134—140.
- [19] MUTHUKUMAR S, GORLA C R, EMANETOGLU N W, et al. Control of morphology and orientation of ZnO thin films grown on SiO₂/Si substrates[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 225(2—4): 197—201.
- [20] CONG Y, ZHANG J L, CHEN F. Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanophotocatalyst with high visible light activity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(19): 6976—6982.
- [21] ZHOU C J, KANG J Y. Modulation of band structure in wurtzite ZnO via site-selective Ga-N codoping[J]. *Journal of Physics Condens Matter*, 2006, (18): 6281—6287.

基金项目:国家自然科学基金面上项目资助(21373043);吉林省科技厅科技发展计划项目资助(20130305017GX, 20140101090JC);吉林省科技厅国际合作项目资助(20130413046GH);吉林省教育厅“十二五”科学技术研究项目资助(2014105);吉林市科技局科技攻关项目资助(201464036);东北电力大学博士科研基金项目资助(BSJXM-201321)

收稿日期:2014-02-08;**修订日期:**2014-12-10

通讯作者:张凌云(1978—),女,博士,副教授,主要从事锂离子电池和太阳能电池等新型能源材料的研究工作,联系地址:吉林省吉林市东北电力大学化学工程学院(132012),E-mail:zhangly@mail.nedu.edu.cn