

## ZnO 纳米线阵列的制备及其光电性能研究

党威武<sup>1</sup>,张永军<sup>1</sup>,徐秀娟<sup>1</sup>,李燕<sup>2</sup>

1. 陕西国防工业职业技术学院 机械工程学院, 陕西 西安 710300
2. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049

**摘要:** 本文采用较低温度、无催化剂条件下的化学气相沉积法 (Chemical vapor deposition, CVD) 在透明导电玻璃上制备 ZnO 纳米线阵列, 分析讨论反应温度、保温时间对产物形貌的影响, 并将其分别制成染料敏化太阳能电池 (Dye-sensitized solar cell, DSC) 光阳极, 探究 DSC 光电性能的变化情况。结果表明: 沉积温度为 500 °C 时, 在透明导电玻璃上得到均匀、致密、长径比大的 ZnO 纳米线阵列。此外, 大长径比的 ZnO 纳米线阵列作为光阳极组装的 DSC 具有较好的光电性能, 主要原因是大长径比的 ZnO 纳米线有利于染料分子的负载, 提高入射光的利用率, 另外, ZnO 纳米线作为一维纳米材料有利于电子空穴的分离、传输, 综合表现出较高的光电转化效率。同时, 进一步探讨敏化过程对 DSC 光电性能的影响。研究发现, 随着敏化时间的延长, DSC 光电转化效率反而降低, 可见, 合理的敏化时间对保证电极稳定性、获得较好电池光电性能至关重要。

**关键词:** ZnO; 纳米线阵列; 化学气相沉积; 染料敏化太阳能电池

**中图分类号:** TQ132.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-2324(2017)02-0268-05

## Research on Preparation and Photoelectric Properties of ZnO Nanowire Arrays

DANG Wei-wu<sup>1</sup>, ZHANG Yong-jun<sup>1</sup>, XU Xiu-juan<sup>1</sup>, LI Yan<sup>2</sup>

1. College of Mechanics/Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300, China

2. School of Materials Science & Engineering/Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

**Abstract:** The ZnO nanowire arrays were prepared on the transparent conductive glass by catalyst-free chemical vapor deposition method (CVD) at a low temperature. The correlation between the microstructure of the ZnO nanowires and the reaction temperature and reaction time were studied. Furthermore the prepared ZnO nanowires were used as the photoanode of the dye-sensitized solar cell (DSC), and also their output performance were studied. Results showed that the ZnO nanowire arrays presented a uniform, dense and large ratio of length to diameter morphology at the deposition temperature of 500 °C, which illustrated that the deposition temperature played an important role in ZnO nucleation and growth. When the prepared ZnO nanowire arrays were used in DSC, it showed the highest output performance for its more dye molecules loading, enhanced incident light absorbing and fast exaction separation. Moreover, the influence of the sensitization duration on the DSC photoelectric performance was also investigated Results showed that photoelectric conversion efficiency decreased with increasing the sensitization time. In all, reasonable sensitization time is critical for the electrode stability and the high performance solar cells.

**Keywords:** ZnO; nanowire arrays; chemical vapor deposition; dye-sensitized solar cell

氧化锌 (ZnO) 作为一种宽禁带半导体材料, 具有成本低廉、环境友好、形貌丰富及生物兼容等特点, 一直是科研工作者努力研究的焦点。近些年, ZnO 纳米材料的制备与应用取得较大进展, 主要表现在以下两个方面: 第一, ZnO 纳米结构的合成及其薄膜的制备; 第二, 基于 ZnO 纳米材料光电器件的开发与应用<sup>[1-3]</sup>。ZnO 纳米线阵列作为一维纳米结构是在导电基底 (如透明导电玻璃) 上利用各种方法制备的, 有助于构建染料敏化太阳能电池 (Dye-sensitized Solar Cell, DSC) 光阳极基本单元, 能够提供直接的电子传输通道, 有效提高电子的扩散长度, 有利于电子空穴对的分离, 被广泛的应用于 DSC 中。

2005 年, Law M 等人首次报道了 ZnO 纳米线染料敏化太阳能电池<sup>[4]</sup>, James SB 等人以硝酸锌、二甲亚胺、六亚甲基四胺为原料在透明导电玻璃基底上制备出 ZnO 纳米线, 长度约 10 μm, DSC 的光电转换效率为 1.25%<sup>[5]</sup>。Anjen C 等人采用热化学气相沉积法在导电玻璃基底上生长 ZnO 纳米线薄膜

**收稿日期:** 2015-06-30

**修回日期:** 2015-10-26

**基金项目:** 陕西国防工业职业技术学院 2015 年科研基金资助项目(Gfy15-01)

**作者简介:** 党威武(1985-),男,讲师,主要从事纳米材料制备与应用方向研究. E-mail:dww046@snnu.edu.cn

作为 DSC 光阳极, 电池的光电转化效率达到 0.6%<sup>[6]</sup>。Hamann TW 及 Wu JJ 研究小组也报道了 ZnO 纳米线阵列应用于 DSC 的相关研究<sup>[7,8]</sup>。

ZnO 纳米线阵列的性质主要取决于其外形、取向及纯度、结晶性等, 因此, 制备长径比大、高质量的 ZnO 纳米线阵列是将其应用于 DSC 的关键, 同时, 探索 ZnO 纳米线阵列 DSC 优异的光电性能是科研工作者不断努力的方向。ZnO 纳米线阵列的制备方法众多, 主要有化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)、物理气相沉积法、金属有机化学气相沉积法、热蒸发法、电化学法及溶液法等, 然而, CVD 法实验设备要求简单、实验过程条件温和, 生成的产物结晶性好且易于收集, 是目前制备 ZnO 纳米线阵列的主要方法之一。

利用 CVD 在透明导电玻璃基底上制备 ZnO 纳米线阵列, 探索实验温度对产物形貌的影响, 对比不同温度条件下制备的 ZnO 纳米线阵列 DSC 光电性能, 并对实验结果进行分析讨论。与之前报道的 CVD 制备 ZnO 纳米线阵列相比, 本实验是在较低温度、无催化剂条件下进行的, 避免高温 (800 °C 以上)、Au 催化剂等苛刻的实验条件, 更重要的是, 基底及其导电层熔点较低, 耐不了较高温度, 以及催化剂的介入将会引入杂质, 这些都不利于后期 DSC 光阳极的制作及其性能测试。因此, 研究相对较低温度、无催化剂条件下在透明导电玻璃基底上制备高质量 ZnO 纳米线阵列, 不仅是对探索简单易行制备方法的推进, 而且对开发基于 ZnO 纳米线阵列的光电器件具有重要的意义。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 锌粉 (分析纯, 国药)、丙酮 (分析纯, 国药)、异丙醇 (分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司)、无水乙醇 (分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司)、透明导电玻璃 FTO (SnO<sub>2</sub>:F, 方阻 15 欧, 大连七色光太阳能科技开发有限公司)。

1.1.2 仪器 石英瓷舟、管式电阻炉 (SK23-9, 龙口市电阻炉制造厂)、电子分析天平 (FA20048, 上海民桥精密科学仪器有限公司)、超声波清洗器 (KH3200, 昆山禾创超声仪器有限公司)、热封机 (DHS-ES2-35 型, 大连七色光太阳能科技开发有限公司)、真空泵。

### 1.2 ZnO 纳米线阵列的制备

1.2.1 透明导电玻璃 FTO 的清洗 配制丙酮、异丙醇、无水乙醇三者混合溶液, 体积比 1:1:1, 将裁制好的 FTO (面积 0.02×0.015 m<sup>2</sup>) 若干, 放入上述溶液中超声 0.5 h, 取出, 用乙醇冲洗, 空气中自然晾干。

1.2.2 制备方法 本实验采用 CVD 法, 简单来说, 称取锌粉 2 g, 均匀装在瓷舟内, 将其置于管式炉正中心, 距离瓷舟 8 cm 处, 放置 FTO 基底, 通入 N<sub>2</sub> 及少量 O<sub>2</sub>, 分别作为载气及反应气体, 反应温度 500 °C, 保温时间 1 h, 反应完成后, 自然冷却, 取出基底, 表面生成一层白色略带浅灰色薄膜。

### 1.3 DSC 组装

1.3.1 光阳极制备 取生长有 ZnO 纳米线阵列薄膜的基底若干, 面积均为原始面积 0.02×0.015 m<sup>2</sup>, 刮刻其四周, 形成有效面积为 0.01×0.01 m<sup>2</sup> DSC 光阳极, 以备测试。

1.3.2 DSC 组装 光阳极采用 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 商业 N-719 乙醇溶液作为敏化剂, 敏化时间为 1~20 h。将碘化锂 (500 mol·L<sup>-1</sup>)、I<sub>2</sub> (50 mol·L<sup>-1</sup>)、4-叔丁基吡啶 (500 mol·L<sup>-1</sup>)、1, 2-二甲基-3-丙基咪唑啉碘 (300 mol·L<sup>-1</sup>) 溶解于 3-甲氧基丙腈中, 形成标准配比混合溶液作为电解液。对电极采用铂电极, 背面钻有小孔, 以备测试时灌注电解液, 最后利用热封机完成 DSC 组装。

### 1.4 表征与测试

采用荷兰 Philips-FEI 公司制造 Quanta 200 型 SEM (扫描电子显微镜) 进行样品形貌分析, 工作电压为 20 kV。采用日本 Rigaku D/Max-3c 型 XRD (X 射线衍射仪) 进行样品物相分析, 工作时加速电压为 45 kV, 电流为 40 mA, 扫描速度 8 °/min, 扫描角度 20 °~70 °, 选用 Cu 靶 ( $\lambda=0.15418$  nm), 滤波片 Gra。利用电化学工作站检测和记录电池的电流电压 (I-V) 特性曲线, 太阳光模拟系统选用

氙灯光源照射 (AM 1.5G, 100 mW/cm<sup>2</sup>)。

## 2 结果与分析

图 1 是利用 CVD 法 (反应温度为 500 °C, 保温时间为 1 h) 制备的 ZnO 纳米线阵列 XRD 图谱, 可以看出, 所有数据均能与标准卡片(JCPDS No. 36-1451, 空间群 P63mc (186))一一对应, 并且没有杂质峰, 证明 ZnO 纳米线阵列为六方相纤锌矿结构且产物纯净。分别用(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)晶面标定, 发现(002)面衍射峰非常强烈, 证明 ZnO 纳米线沿(002)面优先生长, 也就是说, ZnO 纳米线沿 C 轴方向具有较强极性, 主要原因是氧和锌之间的成键处于共价键和离子键之间<sup>[9]</sup>。

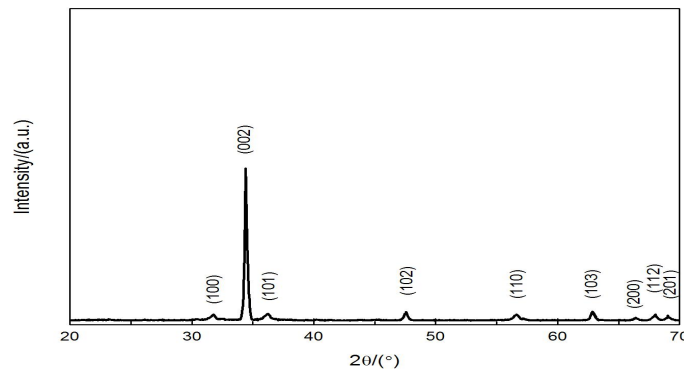


图 1 ZnO 纳米线阵列的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD pattern of ZnO nanowire arrays

图 2 是 CVD 法制备的 ZnO 纳米线阵列 SEM 照片, 图 2a、2b、2c 分别对应沉积温度为 450 °C、500 °C 及 550 °C, 可以看出, 当温度为 450 °C 时, 在顶端形成有 ZnO 纳米线形状, 而底端仍然是大量的颗粒堆积在一起, 简单来说, 就是没有形成直径统一的纳米线, 而是底端是堆积在一起的结构, 顶端有较短的纳米线呈现。当温度为 500 °C 时, 在 FTO 基底上生长出长径比大、规整的 ZnO 纳米线阵列, 长度约在 3.5~5.5 μm, 而当温度升至 550 °C 时, ZnO 纳米线中会有片状纳米结构出现, 甚至整根纳米线变成纳米片状结构。以上三种不同沉积温度下, ZnO 纳米线形貌出现不同特征的变化, 主要取决于 ZnO 的生长机理, 特别是温度对 ZnO 生长的影响。

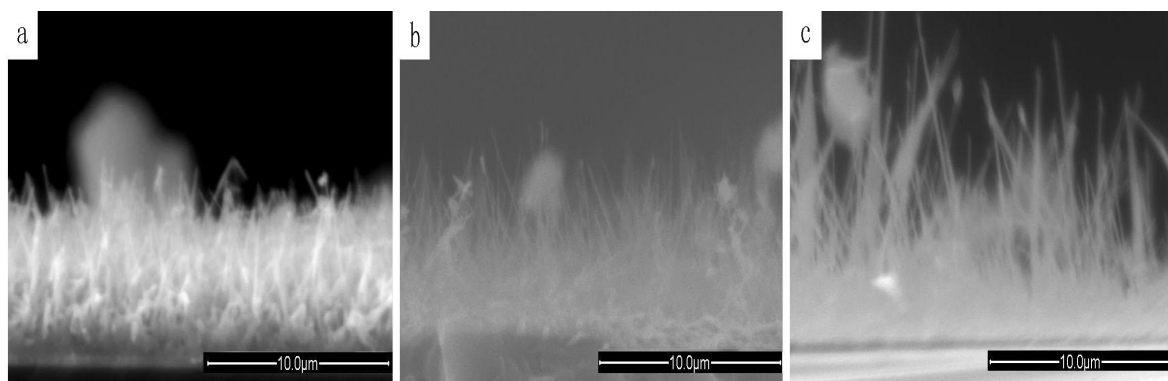


图 2 不同温度条件下制备的 ZnO 纳米线阵列 SEM 照片, (a) 450 °C, (b) 500 °C, (c) 550 °C  
Fig.2 SEM images of ZnO nanowire arrays prepared by different temperatures (a) 450 °C, (b) 500 °C, (c) 550 °C

可以看出, 随着温度变化, ZnO 纳米结构也出现相应改变, 温度是影响产物形貌的重要因素, 包括沉积温度和生长温度, 沉积温度影响锌蒸汽压, 而生长温度影响生长速率<sup>[10,11]</sup>, 这些都是决定 ZnO 纳米线能否形成的主要参数。简单来说, 温度为 450 °C 时, 锌蒸汽压相对较低, 生长速率较低, ZnO 纳米线结构成形受到影响, 形成如图 2a 所示形貌。温度为 500 °C 时, 锌蒸汽压适度增加, 生长速率也得到提升, 导致 ZnO 优势方向快速生长, 形成纳米线。当温度升至 550 °C 时, 锌蒸汽压过大, 一定程度上打破 ZnO 纳米线生长平衡条件, 出现片状结构。

当保持沉积温度 500 °C 不变, 延长保温时间至 2 h 时, 制备的 ZnO 纳米结构如图 3 所示, 不难看出, 随着保温时间的增加, ZnO 纳米线直径变大、长度变短, 其形貌结构趋于纳米棒。在生长前期, ZnO 沿 C 轴定向、快速生长, 形成纳米线, 而在后期生长过程中, ZnO 的各个方向同时生长, 且生长速度差别不大, 导致产生粗而短的纳米棒结构。

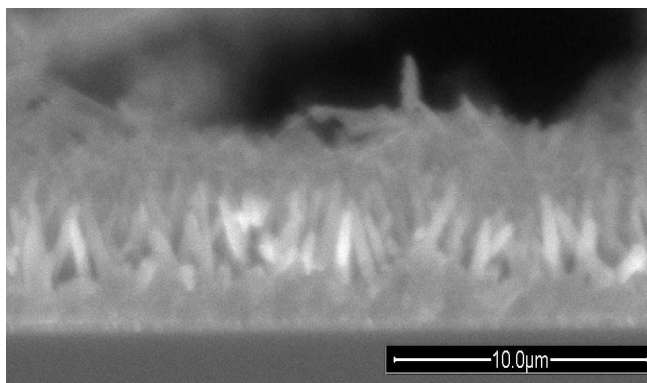


图 3 延长保温时间制备的 ZnO 纳米结构 SEM 照片

Fig.3 SEM image of ZnO nanostructure prepared by prolonging holding time

图 4 是将上述三种不同温度下 ZnO 纳米线阵列薄膜制成光阳极, 其中, 敏化时间均为 5 h, 最后组装电池并测试得到的 I-V 特性曲线。不难看出, 500 °C 下规整、统一的 ZnO 纳米线表现出较高的短路电流, 约为 4.30 mA/cm<sup>2</sup>, 而 450 °C 和 550 °C 条件下短路电流表现均较低, 分别为 3.65 mA/cm<sup>2</sup> 和 3.75 mA/cm<sup>2</sup>。另外, 450 °C 下 DSC 表现出较低的开路电压, 约为 0.61 V, 而 500 °C 和 550 °C 条件下开路电压略高, 分别为 0.65 V 和 0.66 V。这些表现主要归结于大长径比、质量较好的 ZnO 纳米线既有利于电子空穴的分离与传输, 又能提高染料分子的负载率, 有利于入射光的吸收与利用, 致使短路电流升高。450 °C 温度条件下制备的 ZnO 纳米线底部有大量的纳米颗粒堆积, 容易导致电子空穴的复合率增加, 致使开路电压在一定程度上有所降低。具体的 DSC 各种参数测试结果见表 1。

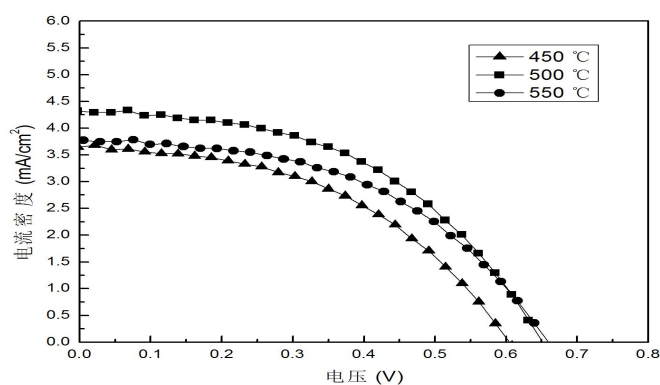


图 4 三种不同温度下 ZnO 纳米线阵列光阳极的 DSC 典型 I-V 特性曲线

Fig.4 Typical I-V curves of ZnO nanowire arrays DSC prepared by three different temperatures

表 1 不同温度条件下, 基于 ZnO 纳米线阵列的 DSC 参数

Table 1 Parameters of DSC based on ZnO nanowire arrays with different temperatures

温度(°C)	短路电流(mA/cm <sup>2</sup> )	开路电压(V)	填充因子(%)	光电转化效率(%)
Temperature	Current of short circuit	Voltage of open circuit	Fill factor	Photon-to-current conversion efficiency
450	3.65	0.61	46	1.02
500	4.30	0.65	48	1.35
550	3.75	0.66	48	1.20

为了进一步探究电极稳定性, 也就是敏化时间对电池性能的影响, 采用 CVD 法在 500 °C 下保温 1 h 制备的 ZnO 纳米线阵列作为 DSC 光阳极, 敏化时间依次为 1 h、5 h、10 h 及 20 h, 敏化过程中的温度保持在 25 °C。图 5 是不同敏化时间对应的电池 I-V 特性曲线。可以看出, 当敏化时间为 5 h

时, DSC 光电转化效率最高, 为 1.35%, 当进一步增加敏化时间到 10 h 及 20 h 时, 电池转化效率反而降低。总的来说, 随着敏化时间的延长, DSC 光电转化效率变化趋势是先增加后逐步降低。在敏化过程中, 随着时间的推移, 大量的染料吸附在 ZnO 纳米线的表面, 同时, 在 ZnO 纳米线表面也会形成  $Zn^{2+}$  与染料分子的团聚体, 这种团聚的发生会阻碍电子的注入, 因此, 当二者数量达到最佳平衡状态时, 即合理的敏化时间, DSC 表现出最好的光电性能, 即光电转化效率最高。

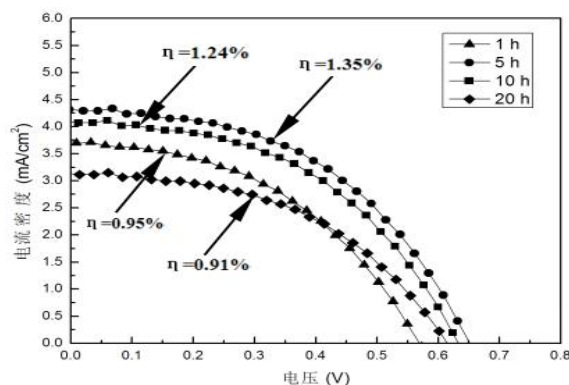


图 5 不同敏化时间下, 基于 ZnO 纳米线阵列的 DSC 典型 I-V 特性曲线

Fig.5 Typical I-V curves of DSC based on ZnO nanowire arrays with different sensitized time

### 3 结论

本研究采用简单 CVD 法制备 ZnO 纳米线阵列, 探究温度、时间对其生长形貌的影响并分析其生长机理。实验发现, 500 °C 下能制备出质量较好的 ZnO 纳米线阵列, 主要是因为该温度条件下生长环境中的平衡条件良好、稳定, 锌蒸汽压适中, ZnO 优势方向能够快速生长, 易于形成纳米线。最后利用导电玻璃基底上制备的 ZnO 纳米线阵列作为 DSC 光阳极, 测试发现, 基于 500 °C 下制备的 ZnO 纳米线阵列 DSC 表现出较好的光电性能, 即光电转化效率较高, 主要归因于大长径比的 ZnO 纳米线有利于染料分子的负载, 提高入射光的利用率。同时, 进一步探究敏化过程对 DSC 光电性能的影响, 结果发现, 合理的敏化时间可获得较高的 DSC 光电转化效率。

### 参考文献

- [1] Zhang Q, Dandeneau CS, Zhou X, *et al.* ZnO Nanostructures for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Advanced Materials*, 2009,21(41):4087-4108
- [2] Pearton SJ, Norton DP, Ip K, *et al.* Recent Progress in Processing and Properties of ZnO[J]. *Progress in Materials Science*, 2005,50(3):293-340
- [3] Schmidt-Mende L, MacManus-Driscoll JL. ZnO-nanostructures, Defects, and Devices[J]. *Materials Today*, 2007,10(5):40-48
- [4] Law M, Greene LE, Yang PD, *et al.* Nanowire Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Nature Materials*, 2005,4(6):455-459
- [5] James SB, Lioz E, Swec CT, *et al.* An Efficient DSSC Based on ZnO Nanowire Photo-Anodes and a New D-P-A Organic Dye[J]. *Energy Environmental Science*, 2011(4):2903-2908
- [6] Anjen C, Yonhua T, Yi Z, *et al.* Thermal Chemical Vapor Deposition Growth of Zinc Oxide Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cell Fabrication[J]. *Applied Physics Letters*, 2008(92):092113-092121
- [7] Hamann TW, Martinson ABF, Elam JW, *et al.* Aerogel Templated ZnO Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Advanced Materials*, 2008(20):1560-1564
- [8] Wu JJ, Chen GR, Yang HH, *et al.* Effects of Dye Adsorption on the Electron Transport Properties in ZnO-nanowire Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2007,90(21):213109-213111
- [9] Kresse G, Dulubu DO. Competing Stabilization Mechanism for the Polar ZnO(0001)-Zn Surface[J]. *Physical Review B*, 2003,68(24):5409
- [10] Wang ZL. Novel Nanostructures of ZnO for Nanoscale Photonics, Optoelectronics, Piezoelectricity, and Sensing[J]. *Applied Physics A*, 2007,88(1):7-15
- [11] Ye ZZ, Huang JY, Xu WZ, *et al.* Catalyst-free MOCVD Growth of Aligned ZnO Nanotip Arrays on Silicon Substrate with Controlled Tip Shape[J]. *Solid State Communications*, 2007,141(8):464-466