

氧化锌纳米棒形貌对 ZnO/Cu₂O 异质结太阳能电池 光伏性能的影响

魏浩铭, 陈 令, 巩海波, 曹丙强

(济南大学 材料科学与工程学院, 山东省高校无机功能材料重点实验室, 济南 250022)

摘 要: 采用电化学沉积法制备了 ZnO 纳米棒, 首先讨论了电化学沉积参数对氧化锌(ZnO)纳米棒形貌的影响, 并对不同长度 ZnO 纳米棒的光吸收和反射等性质进行了研究. 实验发现沉积时间是影响纳米棒长度、直径的重要因素, ZnO 纳米棒的微观形貌对其光学性质有重要影响. 然后以氧化锌纳米棒为 n 型材料, 以氧化亚铜为 p 型材料, 通过电化学沉积法构筑了 ZnO/Cu₂O 异质结太阳能电池, 并测试了其光伏性能, 研究表明增长纳米棒阵列的长度使得开路电压、短路电流密度及光电转换效率等性能得到提升. 最后, 综合分析了氧化锌纳米棒形貌与所组装电池的性能之间的关系, 发现调控氧化锌纳米棒的形貌是提高 ZnO/Cu₂O 异质结太阳能电池光伏性能的有效途径.

关 键 词: 氧化锌; 纳米棒; 电化学沉积; 太阳能电池

中图分类号: TQ132; O472 **文献标识码:** A

Influence of ZnO Nanorods Morphology on the Photovoltaic Properties of ZnO/Cu₂O Heterostructural Solar Cells

WEI Hao-Ming, CHEN Ling, GONG Hai-Bo, CAO Bing-Qiang

(Key Lab of Inorganic Functional Materials in Universities of Shandong, School of Material Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: ZnO nanorods were prepared by electrochemical deposition (ECD). The influence of ECD parameters on the morphologies of ZnO nanorods was studied and optical properties of the ZnO nanorods were measured with optical absorption and specular reflection spectra. It is found that deposition time has significant influence on the length and diameter of ZnO nanorods which is also proved by the optical measurements. ZnO/Cu₂O heterostructural solar cells were constructed by ECD with n-type ZnO nanowires and p-type Cu₂O films and their photovoltaic characteristics such as open-circuit voltage, short-circuit current density and efficiency were measured. With the increase of nanorods' length, the photovoltaic properties of ZnO/Cu₂O solar cells are enhanced. Finally, the relation between the solar cell performance and the morphologies of ZnO nanorods are discussed. It indicates that, by increasing the length of nanorods, the light scattering is enhanced, which improves the electronic collection efficiency and photon utilization rate, and accordingly, the performance of solar cells.

Key words: ZnO; nanorods; electrochemical deposition; solar cells

收稿日期: 2011-10-13; 收到修改稿日期: 2011-12-07

基金项目: 国家自然科学基金(51002065; 11174112); 山东省泰山学者基金(TSHW20091007); 教育部新世纪优秀人才支持计划

National Natural Science Foundation of China (51002065; 11174112); Taishan Scholar Foundation of Shandong (TSHW20091007); Program for New Century Excellent Talents in University, MOE of China

作者简介: 魏浩铭(1988-), 男, 硕士研究生. 通讯作者: 曹丙强, 教授. E-mail: mse_caobq@ujn.edu.cn

世界性的能源危机和环境污染问题促进了太阳能电池产业的发展. 虽然硅基太阳能电池以其优异的性能已经实现了产业化, 但其较高的发电成本限制了其推广应用^[1-2]. 充分利用纳米材料的新特性和纳米技术, 寻找和发展新型的太阳能电池是解决现有太阳能电池性能和成本矛盾的一个可能的途径^[3]. 利用原料丰富、环境友好的无机氧化物材料和纳米技术来组装廉价的新型氧化物太阳能电池, 可以克服传统硅基太阳能电池的高成本问题^[4]. 其中, 氧化锌/氧化亚铜(ZnO/Cu₂O)异质结太阳能电池是近年来一种备受关注的新型全固态无机氧化物太阳能电池^[5]. 利用氧化锌和氧化亚铜纳米结构来构筑 ZnO/Cu₂O 异质结太阳能电池, 并提升其光电性能是这一领域的研究重点.

作为 n 型材料的氧化锌, 其纳米结构有多种形貌, 如纳米片^[6]、纳米线^[7]、纳米花^[8]、纳米带^[9]、纳米壁^[10]、纳米管^[11]等. 已报道的制备方法有电化学沉积法^[12-13]、化学气相沉积法^[14]、溶胶-凝胶法^[15]、水热法^[16-17]和脉冲激光沉积法(PLD)^[18-20]等. 另外, 由于单晶纳米棒具有直线电子传输性质, 采用纳米棒来代替氧化锌薄膜材料是增强载流子收集率, 提高光电转换效率的有效途径, 可提高 ZnO/Cu₂O 异质结太阳能电池光伏性能. Hsueh 等^[21]采用化学气相沉积法在 ZnO:Ga/glass 衬底上生长了 ZnO 纳米棒, 然后沉积一层 Cu₂O 形成了异质结太阳能电池, 但其光电转换效率(PCE)只有 0.1%. Katayama 等^[22]用电化学沉积法制备的 ZnO/Cu₂O 薄膜异质结光电转换效率为 0.117%. Jeong 等^[23]深入研究了采用电沉积法制备 ZnO 纳米棒时, pH 值和温度等实验参数对电池性能的影响, 最终所制备出的异质结太阳能电池光电转换效率仍然低于 0.5%. 综上所述发现, 氧化锌纳米结构的形貌及相应少数载流子传输性质严重制约了 ZnO/Cu₂O 异质结太阳能电池光伏性能的提升^[24].

本工作采用简单的电化学沉积法, 通过调节电化学沉积参数制备了不同长度、不同直径的氧化锌纳米棒, 在此基础上组装了 ZnO/Cu₂O 纳米棒/薄膜型异质结太阳能电池, 通过光吸收谱、反射谱及电池的电流-电压性能测试等手段, 深入分析氧化锌纳米棒结构与电池各项性能之间的关系.

1 实验部分

1.1 ZnO 纳米棒的制备

实验使用的化学试剂均购于上海国药试剂公司,

FTO 导电玻璃(NSG TECTM C15)购于日本的 NSG 公司. 采用两电极电化学沉积法来制备 ZnO 纳米棒. 用 0.05 mol/L 的硝酸锌溶液作电解液, FTO 玻璃用作沉积衬底. 前期实验发现^[25], 在 FTO 玻璃上生长取向性较好的 ZnO 纳米棒阵列的电沉积实验条件: 沉积温度为 70℃, 电流密度为 0.35 mA/cm². 可以通过调整沉积时间来控制所制备纳米棒的长度, 实验选择的沉积时间为 15~60 min.

1.2 ZnO/Cu₂O 异质结生长及电极制备

以在导电玻璃衬底上制备的 ZnO 纳米棒为基底, 采用电化学沉积法沉积 Cu₂O 薄膜, 形成 ZnO 纳米棒/Cu₂O 薄膜异质结. 沉积氧化亚铜所采用的电解液为 0.4 mol/L 的硫酸铜和 5 mol/L 的乳酸混合液, 并通过滴加 NaOH 溶液调节电解液 pH 为 12. 通过水浴控制沉积温度为 40℃, 沉积时间为 1 h, 电流密度为 0.35 mA/cm².

将制备好的 ZnO/Cu₂O 异质结放入磁控溅射仪(SCD 005, Bal-Tec)中, 以自制的金属锌板为掩膜, 通过溅射金靶材, 分别在氧化亚铜薄膜和导电玻璃上制作 ϕ 1.3 mm 圆形电极. 组装的 ZnO/Cu₂O 异质结太阳能电池结构示意图如图 1 所示.

1.3 样品表征

利用 FEI 公司的 Guanta FEG 250 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察所制的 ZnO 纳米棒的形貌特征; 利用德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射(XRD)仪对样品的晶型结构进行分析; 使用 Hitachi 公司的 U-4100 型紫外-可见近红外分光光度计测试 ZnO 纳米棒薄膜的光吸收谱和 5° 角反射谱. 在 3A 级太阳能模拟器(XES-40S1, San-Ei)的标准光照条件下(AM1.5, 100 mW/cm²), 利用电流/电压源/表(Keithley 2612A)测试异质结太阳能电池的电流密度-电压(*I*-*V*)曲线.

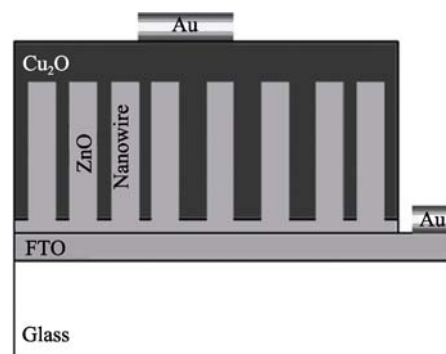


图 1 ZnO/Cu₂O 异质结太阳能电池结构示意图

Fig. 1 Scheme of the solar cell structure constructed with ZnO/Cu₂O heterojunction

2 结果与分析

图 2 为采用电化学沉积法所制备氧化锌样品的 XRD 图谱, 通过与 XRD 标准图谱(JCPDS: 36-1451) 比对可知, 除了来自衬底 FTO 导电膜的衍射峰外, 其余衍射峰全部来自氧化锌, 且为六方纤锌矿结构, 物相纯正. 氧化锌纳米棒沿[002]方向的择优生长趋势明显, 出现 ZnO 其余衍射峰是由于: (1)在纳米棒生长之前会先在 FTO 衬底上生长一层多晶的 ZnO 薄膜; (2)ZnO 纳米棒并非完全垂直于衬底. 实验发现, 通过改变沉积时间可以调节 ZnO 纳米棒的长度和直径. 图 3 为不同沉积时间, 所制备高度 c 轴取向的 ZnO 纳米棒阵列. 图 3(a)样品呈稀疏的短棒状,

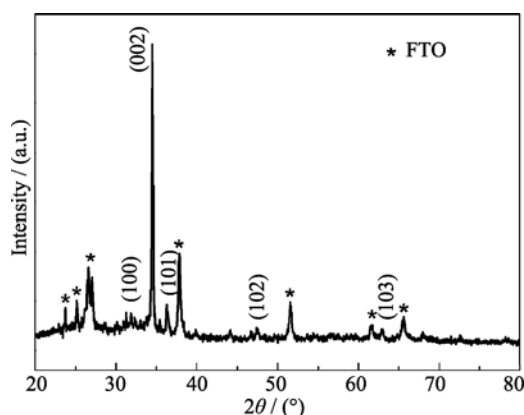


图 2 沉积时间为 30 min, 在 FTO 玻璃衬底上生长 ZnO 纳米棒的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of the ECD ZnO nanorods deposited on FTO-glass substrate for 30 min

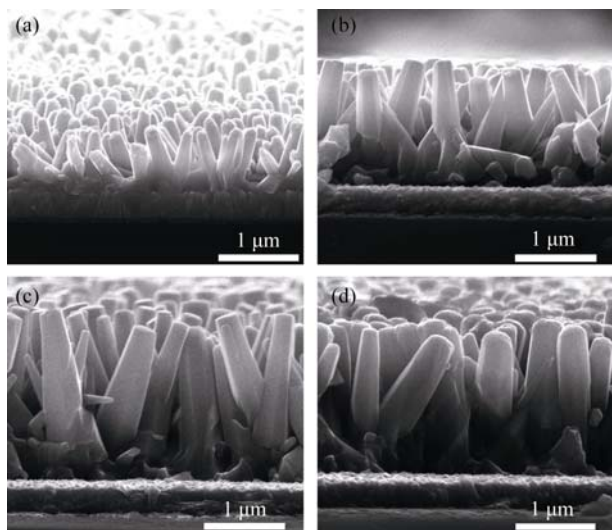


图 3 不同沉积时间所制备 ZnO 纳米棒阵列侧面的 SEM 照片
Fig. 3 Cross-sectional SEM images of ZnO nanorod arrays deposited for different time

(a) 15 min; (b) 30 min; (c) 45 min; (d) 60 min

长度小于 1 μm , 直径约为 200 nm. 图 3(b)纳米棒长度和直径都有所增加, 图 3(c)纳米棒较细长, 直径约为 400 nm, 长度超过 2 μm , 图 3(d)中的样品为排列紧密的纳米棒, 直径约为 500 nm. 由于 ZnO 的 (002)晶面的表面能最高^[26-27], 所有 ZnO 纳米棒都沿着[002]方向生长, 因而形成纳米棒阵列, 这一点与 XRD 分析所得结果一致.

电化学沉积制备 ZnO 的反应机理为: 首先阳极的 Zn 原子失去两个电子被氧化为 Zn^{2+} , 同时 NO_3^- 得到两个电子被还原成 NO_2^- , 伴随着羟基(OH^-)的生成; 然后 OH^- 与溶液中的 Zn^{2+} 在阴极 FTO 导电玻璃上形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$; 最后 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 在较低温度下(本实验采用 70 $^\circ\text{C}$)自发脱水成 ZnO, 具体化学反应方程式可参考文献[28-29]. 利用上述电化学沉积机理, 实验通过控制沉积时间, 实现了氧化锌纳米棒长度和直径的可控. 为更加准确分析沉积时间对 ZnO 纳米棒长度和直径的影响, 图 4 中总结了沉积时间与所制备氧化锌纳米棒的长度及直径之间的关系. 在电沉积生长初期, ZnO 纳米棒长度随电化学沉积时间延长而增大, 沉积时间为 45 min 时纳米棒长度达到 2.1 μm . 电沉积进行一段时间后, 纳米棒长度不再随沉积时间增加而变化. 这是由于 ZnO 纳米棒的电阻率较高, 当纳米棒长到一定长度后电子更容易沿径向传输, 使得纳米棒直径持续增大. 在本实验的 15 到 60 min 沉积时间内, 沉积时间每延长 15 min, ZnO 纳米棒直径增加 100 nm 左右. 因此, 可通过调节电化学沉积时间来精确控制纳米棒长度和直径.

ZnO 作为宽禁带(室温 3.3 eV)半导体对可见光的透过率较高, 如图 5 所示, 不同长度纳米棒都在 380 nm 处出现明显带边吸收, 由此可推算出其光学带隙为 3.26 eV, 与理论值接近. 在可见光区域光吸

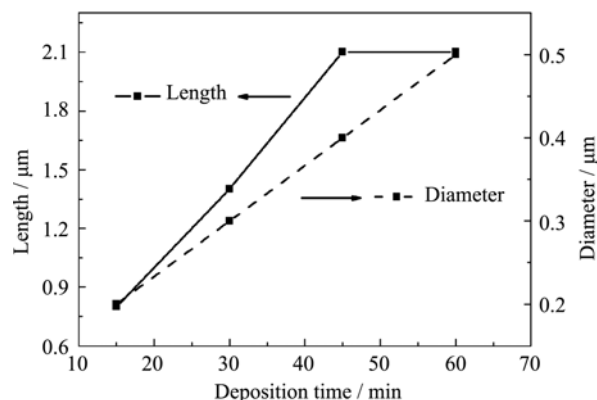


图 4 沉积时间对 ZnO 纳米棒长度与直径的影响

Fig. 4 Influence of deposition time on the nanorod length and diameter

The data of length and diameter were calculated from nanorod SEM images corresponding to different deposition time

收曲线呈缓慢上升趋势,这是由于 ZnO 纳米棒表面散射造成的. 图 6 为不同沉积时间的 ZnO 纳米棒 5° 镜面反射曲线,由图可见,纳米棒的镜面反射较弱,而且纳米棒增长导致镜面反射减弱. 结合前面的分析可知,漫散射降低了 ZnO 的透光性,并且随纳米棒长度增加漫散射逐渐增强,有利于 ZnO/Cu₂O 异质结太阳能电池对光的吸收.

图 7 是采用两种不同长度的 ZnO 纳米棒制备出 ZnO(纳米棒)/Cu₂O(薄膜)异质结太阳能电池的电流-电压特性曲线,相应的开路电压(V_{OC})、短路电流密度(J_{SC})、填充因子(FF)、光电转换效率等参数对比列于表 1. 对于相同面积的太阳能电池片,其短路电流密度随 ZnO 纳米棒长度增加而增大,主要原因可归结于以下两点: (1)氧化锌纳米棒长度增加增大了所形成的 ZnO/Cu₂O p-n 结面积,并且提高了 Cu₂O 层电子的收集效率; (2)增强了光在纳米棒阵列内部的漫散射,使得光子可以被异质结充分吸收. 此外,细长的纳米棒有利于 Cu₂O 薄膜包覆在 ZnO

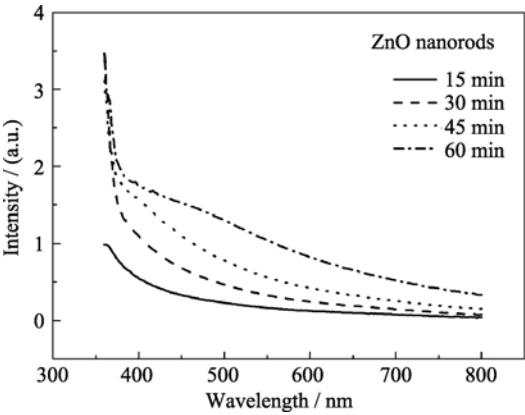


图 5 不同沉积时间所制备 ZnO 纳米棒吸收光谱
Fig. 5 Optical absorption spectra of the ZnO nanorods deposited for different time

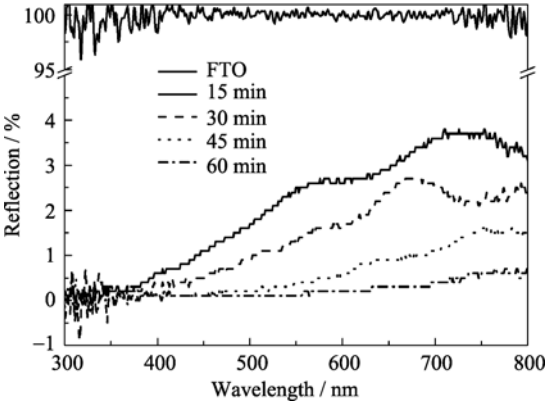


图 6 不同沉积时间所制备 ZnO 纳米棒 5° 镜面反射曲线
Fig. 6 5° specular reflection spectra of ZnO nanorods deposited for different time
The spectra of FTO-glass is also shown as reference with reflection of 100%

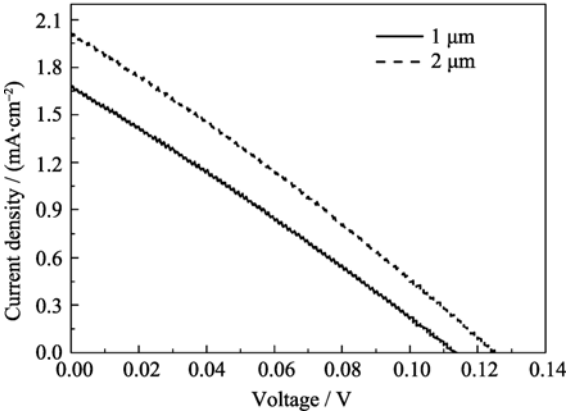


图 7 用长度不同的 ZnO 纳米棒所构筑的 ZnO/Cu₂O 异质结太阳能电池的电流密度-电压曲线图
Fig. 7 Current-voltage (I - V) characteristic curves of the ZnO/Cu₂O heterostructure solar cells constructed with ZnO nanorods of different lengths under one-sun AM1.5 illumination

表 1 两种长度不同 ZnO 纳米棒组装异质结 ZnO/Cu₂O 太阳能电池的光伏性能参数

Table 1 Photovoltaic properties of heterostructural ZnO/Cu ₂ O solar cells constructed with ZnO nanorods of different lengths				
Length / μm	V_{OC} / V	J_{SC} / ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF / %	PCE / %
1	0.113	1.65	27.2	0.046
2	0.125	2.00	27.5	0.063

外表面,提高了异质结的生长质量,从而形成陡峭的 p-n 结界面,减小了界面缺陷态密度,增强了内建电场,最终提高了电池的开路电压. 纳米棒长度的增大没有明显引起填充因子的变化. 因而,随纳米棒长度的增大,短路电流密度和开路电压提高,最终导致电池效率有了较大提高.

3 结论

采用简单的电化学沉积法,通过调节电化学沉积参数制备了不同长度、不同直径的氧化锌纳米棒,并在此基础上组装了 ZnO/Cu₂O 纳米棒/薄膜型异质结太阳能电池. 实验发现沉积时间是影响纳米棒长度、直径的重要因素,随着电沉积时间的延长,氧化锌纳米棒的长度增大,相应的纳米棒的电阻也增大,使得氧化锌沿轴向生长变得缓慢,最后纳米棒长度达到一恒定值. 光谱测试表明,随着 ZnO 纳米棒长度的增大,由于表面漫散射增强,增加了其在可见光区的吸收. 结合 ZnO/Cu₂O 太阳能电池光伏性能测试对比研究表明,通过增大纳米棒长度的方法,可增强纳米棒阵列内部的漫散射光,提高了电子收集效率和光子利用率,从而提高了电池的光电转化效

率. 通过综合分析氧化锌纳米棒形貌、光学性质及相应电池性能之间的关系表明, 纳米结构的优化设计对进一步提升该类电池的性能具有重要意义.

参考文献:

- [1] Wurfel P 著, 陈红雨、匡代彬、郭长娟译. 太阳能电池——从原理到新概念. 北京: 化学工业出版社, 2008: 4–6.
- [2] Hamakawa Y 著, 张红梅、崔晓华译. 太阳能光伏电池及其应用. 北京: 科学出版社, 2008: 6–11.
- [3] Zhang Q F, Dandeneau C S, Zhou X Y, *et al.* ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(41): 4087–4108.
- [4] Fan Z Y, Razavi H, Do J W, *et al.* Three-dimensional nanopillar-array photovoltaics on low-cost and flexible substrates. *Nat. Mater.*, 2009, **8**: 648–653.
- [5] Musselman K P, Marin A, Wisnet A, *et al.* A novel buffering technique for aqueous processing of zinc oxide nanostructures and interfaces, and corresponding improvement of electrodeposited ZnO-Cu₂O Photovoltaics. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**(3): 573–582.
- [6] Cao B Q, Cai W P, Li Y, *et al.* Ultraviolet-light-emitting ZnO nanosheets prepared by a chemical bath deposition method. *Nanotechnology*, 2005, **16**(9): 1734–1738.
- [7] Cao B Q, Sun F Q, Cai W P. Temperature-dependent different shifts of three emission bands for ZnO nanowire arrays. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(16): 161101–1–3.
- [8] Jiang C Y, Sun X W, Lo G Q, *et al.* Improved dye-sensitized solar cells with a ZnO-nanoflower photoanode. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(26): 263501–1–3.
- [9] Lin C F, Lin H, Li J B, *et al.* Electrodeposition preparation of ZnO nanobelt array films and application to dye-sensitized solar cells. *J. Alloys Compd.*, 2008, **462**(1/2): 175–180.
- [10] Ng H T, Li J, Smith M K, *et al.* Growth of epitaxial nanowires at the junctions of nanowalls. *Science*, 2003, **300**(5623): 1249.
- [11] She G W, Zhang X H, Shi W S, *et al.* Controlled synthesis of oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(5): 053111–1–3.
- [12] Shan C X, Liu Z, Hark S K. Temperature dependent photoluminescence study on phosphorus doped ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(7): 073103–1–3.
- [13] ZHANG Wen, HE Yong-Ning, ZHOU Cheng-Bo, *et al.* Controlled growth of zinc oxide nano structures by electrochemical synthesis and their photoluminescence properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(6): 602–606.
- [14] SU Ying-Jie, ZHOU Ya-Jun, HUANG Li-Sheng, *et al.* Morphology evolution mechanism of ZnO quasi-one-dimensional nanostructures. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(6): 1141–1146.
- [15] YU Mei, LIU Jian-Hua, LI Song-Mei, *et al.* Fabrication and characterization of highly ordered Zinc oxide nanowire/tube arrays by Sol-Gel template method. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, **20**(6): 1363–1367.
- [16] LI Bi-Hui, TANG Yi-Wen, ZHANG Xin, *et al.* Hydrothermal synthesis of ZnO nanorod arrays and their morphology control. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22**(3): 403–406.
- [17] JIANG Hao, HU Jun-Qing, GU Feng, *et al.* Self-assembly of ZnO nanorod bundles into flower like architectures by a simple hydrothermal route. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(1): 69–72.
- [18] SUN Bai, ZOU Chong-Wen, LIU Zhong-Liang, *et al.* Properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(4): 1005–1010.
- [19] Jehl Z, Rousset J, Donsanti F, *et al.* Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on ZnO substrate with tunable orientation and optical properties. *Nanotechnology*, 2010, **21**(39): 395603–1–6.
- [20] Cao B Q, Lorenz M, Rahm A, *et al.* Phosphorus acceptor doped ZnO nanowires prepared by pulsed-laser deposition. *Nanotechnology*, 2007, **18**(45): 455707–1–5.
- [21] Hsueh T J, Hsu C L, Chang S J, *et al.* Cu₂O/n-ZnO nanowire solar cells on ZnO:Ga/glass templates. *Scrip. Mater.*, 2007, **57**(1): 53–56.
- [22] Katayama J, Ito K, Matsuoka M, *et al.* Performance of Cu₂O/ZnO solar cell prepared by two-step electrodeposition. *J. Appl. Electrochem.*, 2004, **34**(7): 687–692.
- [23] Jeong S S, Mittiga A, Salza E, *et al.* Electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells. *Electrochim. Acta*, 2008, **53**(5): 2226–2231.
- [24] Musselman K P, Wisnet A, Iza D C, *et al.* Strong efficiency improvements in ultra-low-cost inorganic nanowire solar cells. *Adv. Mater.*, 2010, **22**(35): E254–E258.
- [25] Wei H M, Gong H B, Wang Y Z, *et al.* Three kinds of Cu₂O/ZnO heterostructure solar cells fabricated with electrochemical deposition and their structure-related photovoltaic properties. *Cryst. Eng. Comm.*, 2011, **13**(20): 6065–6070.
- [26] Wang Y W, Zhang L D, Wang G Z, *et al.* Catalytic growth of semiconducting zinc oxide nanowires and their photoluminescence properties. *J. Cryst. Growth*, 2002, **234**(1): 171–175.
- [27] Yoshida T, Komatsu D, Shimokawa N, *et al.* Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths. *Thin Solid Films*, 2004, **451-452**: 166–169.