中国光学
Chinese Optics
核心期刊

电沉积掺铝氧化锌纳米柱的光学性质裁剪

汤洋

Tailoring the optical properties of Al-doped ZnO Nanorods by electrodeposition

TANG Yang

引用本文:
汤洋. 电沉积掺铝氧化锌纳米柱的光学性质裁剪[J]. 中国光学, 2020, 13(6): 1257-1266. doi: 10.37188/CO.2020-0075
TANG Yang. Tailoring the optical properties of Al-doped ZnO Nanorods by electrodeposition[J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(6): 1257-1266. doi: 10.37188/CO.2020-0075

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/CO.2020-0075

第 13 卷　第 6 期
2020 年 12 月

中国光学
Chinese Optics

Vol. 13　No. 6
Dec. 2020

文章编号　2095-1531(2020)06-1257-10

电沉积掺铝氧化锌纳米柱的光学性质裁剪

汤　洋[1,2*]

(1. 国家能源集团 绿色能源与建筑研究中心，北京 102211；
2. 北京低碳清洁能源研究院，北京 102211)

摘要: 为在新型纳米结构太阳能电池中应用 ZnO 纳米柱阵列材料，则要求能够对纳米柱的几何形貌与光电物理性质进行裁剪与操控。本文使用电沉积方法制备了 ZnO 纳米柱阵列，通过在电解液中使用 $Al(NO_3)_3$ 和 NH_4NO_3，实现了对纳米柱晶体质量、直径、阵列密度、柱间距、Al 掺杂浓度、光学带隙、近带边发射、斯托克斯位移等物理性质的调控。其可在 28~102 nm 范围内操控 ZnO 纳米柱的直径。NH_4NO_3 的使用可将纳米柱的阵列密度降低至 2.7×10^9 /cm^2 及将纳米柱间距增大至 164 nm。电解液中 NH_4NO_3 的使用可将 ZnO 纳米柱中的 Al/Zn 重量比提升至 2.92%，结果表明 NH_4NO_3 可以有效地促进 ZnO 纳米柱的 Al 掺杂。通过 $Al(NO_3)_3$ 与 NH_4NO_3 可以对 ZnO 纳米柱的光学带隙在 3.36~3.55 eV 范围内进行裁剪，并对 ZnO 纳米柱的近带边发射性质进行操控。$Al(NO_3)_3$ 的引入使 ZnO 纳米柱的斯托克斯位移增大至 200 meV。NH_4NO_3 能够有效地将样品的斯托克斯位移降低至 26 meV。通过使用 $Al(NO_3)_3$ 和 NH_4NO_3 实现了对 ZnO 纳米柱阵列几何形貌与光电物理性质的有效裁剪，获得了高质量的纳米柱阵列材料。

关　键　词: 氧化锌；硝酸铵；硝酸铝；电沉积；光学带隙；斯托克斯位移

中图分类号: TM23　　**文献标志码:** A　　**doi:** 10.37188/CO.2020-0075

Tailoring the optical properties of Al-doped ZnO Nanorods by electrodeposition

TANG Yang[1,2*]

(1. *Center for Green Energy and Architecture*, *China Energy Investment Corporation*, *Beijing* 102211, *China*;
2. *National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy*, *Beijing* 102211, *China*)

* *Corresponding author*, *E-mail*: *ytang*118@163.*com*

Abstract: In order to achieve the implantation of the ZnO nanorod arrays in the nanostructured solar cells, it is necessary to tailor and control the nanorods' morphology, optical and electrical properties. ZnO nanorods arrays were fabricated by electrodeposition. The physical properties such as the crystalline quality, diameter, density, distance, Al doping concentration, optical band gap energy, near band emission and stokes shift can

收稿日期: 2020-04-27; **修订日期:** 2020-05-27

基金项目: 国家自然科学基金（No. 61404007）；北京市优秀人才培养拔尖自然科学资助项目（No. 2015000021223ZK38）

National Natural Science Foundation of China (No. 61404007); the Beijing Talents Fund (No. 2015000021223ZK38)

be adjusted by using $Al(NO_3)_3$ and NH_4NO_3. The ZnO nanorods' diameter can be adjusted from 28 nm to 102 nm. The nanorod arrays' density can be reduced to 2.7×10^9 /cm^2 by using NH_4NO_3, resulting in an increase in the distance between nanorods to 164 nm. The Al/Zn weight ratio was increased to 2.92% by using NH_4NO_3, indicating that NH_4NO_3 can boost Al doping in ZnO nanorods. The ZnO nanorods' optical band gap energy can be tailored from 3.36 eV to 3.55 eV by using $Al(NO_3)_3$ and NH_4NO_3 and the near band edge emission can also be adjusted. The use of $Al(NO_3)_3$ led to the increase of the Stokes shift to 200 meV, but it can be greatly reduced to 26 meV as a result of the NH_4NO_3. The use of $Al(NO_3)_3$ and NH_4NO_3 resulted in the fabrication of high-quality ZnO nanorod arrays with effectively tailored morphology and optical properties.

Key words: ZnO; ammonium nitrate; aluminum nitrate; electrodeposition; optical band gap energy; stokes shift

1 引 言

在过去 20 年，得益于技术进步与产业链协同，世界太阳能光伏产业获得了快速发展。光伏产业越来越呈现技术驱动的发展态势，新的光伏电池与组件技术快速出现并获得产业应用。由此引发了对于下一代太阳能电池的研发热潮。在现有的太阳能光伏电池中引入纳米结构阵列，是新一代太阳能电池的研究方向之一。ZnO 纳米柱阵列具有较高的晶体质量与较低的缺陷态密度，适宜应用于新型太阳能电池结构中。ZnO 纳米柱的制备方法主要有真空和非真空两大类：真空方法通常需要成本较高的真空设备以及较高的沉积温度[1-4]；非真空方法主要采用低温溶液[5-13]。电沉积方法即为低温溶液制备方法的一种。电沉积方法可在较低的生长温度下进行 ZnO 纳米柱阵列的制备，而且不需要密闭压力装置，可在常压下生长。此外，电化学技术与电沉积方法成熟度较高，可利用现有的成套电沉积装备将小面积实验室尺寸的工艺扩展至产线尺寸[14-17]。为将 ZnO 纳米柱阵列成功引入太阳能电池中并产生有效作用，需要对 ZnO 纳米柱的几何形貌和光电等物理性质进行裁剪与操控。ZnO 纳米柱的几何形貌包括直径、高度、阵列密度、柱间距。光电物理性质包括功函数、光学带隙、近带边发射、斯托克斯位移等。对本征 ZnO 纳米柱阵列进行掺杂，可有效调控纳米柱的光电物理性质。在 II-VI 族的 ZnO 晶格中引入 III 主族元素进行掺杂，如 Al、Ga、In 等，可使 ZnO 纳米柱的载流子浓度增加，进而提高纳米柱的电导率。电沉积 ZnO 纳米柱阵列的电解液主要有 $Zn(NO_3)_2$ 与 $ZnCl_2$ 两类。$Zn(NO_3)_2$ 电解液体系下，ZnO 中的 O 来自于 NO_3^-，不需要在电解液中额外添加 O_2 供给 O 源。在电解液中引入 NH_4NO_3 可获得高迁移率的 ZnO 纳米柱，且可对纳米柱的直径与阵列密度进行操控[9]。通过在电解液中使用 $Al(NO_3)_3$ 和 NH_4NO_3，实现了对纳米柱的晶体质量、直径、阵列密度、柱间距、Al 掺杂浓度、光学带隙、近带边发射、斯托克斯位移等物理性质的调控。ZnO 纳米柱的直径和阵列密度的减小可以使纳米柱间距增大。同时，加入新的盐类可对 ZnO 纳米柱的光学带隙、近带边发射、斯托克斯位移等光学性质在一定范围内进行裁剪与操控。

2 实 验

2.1 ZnO 纳米柱阵列的电沉积生长制备

采用电沉积方法制备 ZnO 纳米柱阵列材料。电沉积采用三电极体系，将衬底材料作为工作电极。衬底选用钠钙浮法玻璃，在其上沉积一层掺铝氧化锌 (AZO) 薄膜作为导电层。对电极为铂薄片，参比电极是直径为 1 mm 的铂棒。制备 5 个样品，配置含有 5 mmol/L $Zn(NO_3)_2$ 的电解液生长样品 1。为制备样品 2，首选配制含有 5 mmol/L $Zn(NO_3)_2$ 的水溶液，之后在其中添加 6 μmol/L $Al(NO_3)_3$。生长样品 3~5 的电解液中除含有 5 mmol/L $Zn(NO_3)_3$ 与 6 μmol/L $Al(NO_3)_3$ 外，

还分别添加有 10、50、100 mmol/L的 NH_4NO_3。在电沉积实验开始前，首先将 AZO玻璃基底切割成 3.5 cm × 1.5 cm 大小，之后将 AZO 玻璃基底依次分别在丙酮、乙醇、电阻率为 18.2 MΩ•cm 的超纯水中采用超声清洗。清洗时间各为 2 min，清洗完毕后用氮气吹干，其后将衬底迅速移入电解池中。沉积电位为−1.34 V，生长时间为 1000 s。电解液的温度采用水浴方法控制在 75 ℃。电沉积过程结束后，移出电学连接构件，将夹持衬底的样品架转移出电解池，在去离子水中清洗衬底表面，其后用氮气吹干。实验过程中所用设备如下：电化学工作站，Ivium Technologies 公司生产，型号为 Iviumstat.XRi。磁控溅射设备选用中国科学院沈阳科学仪器公司生产的型号为 JGP560 设备。实验过程中所用材料如下：硝酸锌 ($Zn(NO_3)_2$•$6H_2O$)，Alfa Aesar 公司，纯度为 99.998%。硝酸铵 (NH_4NO_3)，J&K Scientific 公司，纯度为 99+%。硝酸铝 ($Al(NO_3)_3$)，Alfa Aesar 公司，纯度为 99.999%。配制溶液的用水采用电阻率为 18.2 MΩ•cm 的超纯水。对电极与参比电极的铂材料由 Alfa Aesar 公司生产，纯度为 99.997%。溅射掺铝氧化锌薄膜层的靶材为 Al 含量为 3 wt% 的 ZnO 靶材，Gfe 公司，纯度为 99.95%，密度为 5.3 g/cm^3。

2.2　ZnO 纳米柱阵列的表征测试

使用 X 射线衍射 (XRD) 测试样品，型号为 D8D，德国 Bruker 公司。使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察形貌性质，型号为 Nova Nano 450，美国 FEI 公司，同时用能量色散光谱 (EDX) 测试样品的 Zn、Al 元素含量百分比。采用分光光度计测试透射光谱，设备型号为 UV3600 型，日本岛津公司，使用积分球收集透射反射光。对样品进行光致发光测试，设备型号为 LabRAM HR800 型，法国 HORIBA 公司，激发光源为 He-Cd 激光器，波长为 325 nm，测试波长范围为 300~700 nm。

3　结果与讨论

3.1　ZnO 纳米柱的 XRD 分析

图 1 为样品的 XRD 测试结果，由图 1 可见，所有样品的测试图谱中均具有一个较强的 (002) 衍射峰，表明所制备的 ZnO 纳米柱为 c 轴择优取向。样品 1~5 的衍射峰分别位于 34.43°、34.41°、34.41°、34.41°、34.41°，衍射峰半高全宽分别为 0.28°、0.28°、0.25°、0.23°、0.26°。根据 XRD 结果计算 ZnO 纳米柱的晶格常数分别为 5.205×10^{-1} nm、5.208×10^{-1} nm、5.208×10^{-1} nm、5.208×10^{-1} nm、5.208×10^{-1} nm。ZnO 体材料的晶格常数为 5.206×10^{-1} nm，纳米柱的晶格常数与体材料的晶格常数相近，说明 ZnO 纳米柱中存在的应变较小。样品 2 的衍射峰半高宽与样品 1 衍射峰半高宽数值相同。样品 3~5 的衍射峰的半高宽小于样品 1 与样品 2 的半高宽，表明 NH_4NO_3 的加入能够增强 ZnO 纳米柱的晶体质量。

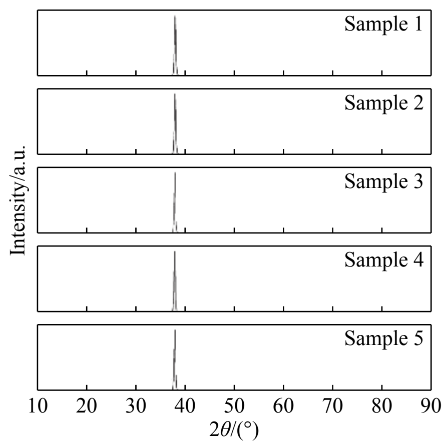

图 1　样品 1~5 的 X 射线衍射图谱

Fig. 1　XRD patterns of samples 1~5

3.2　ZnO 纳米柱的形貌

图 2 为样品的 SEM 照片，ZnO 纳米柱的直径、阵列密度、柱间距数据列于表 1 中。由图 2 可见，样品 1~5 中的 ZnO 纳米柱均呈直立柱状形貌，纳米柱与衬底成垂直角度，这与前述 XRD 测试结果相一致，所有样品均为 c 轴择优取向。样品 1 中的平均直径为 54 nm，标准差为 15 nm，纳米柱的阵列密度为 1.3×10^{10}/cm^2。纳米柱的阵列密度非常高，以至纳米柱紧密排列，柱间距近似为零。样品 2 的平均直径为 57 nm，标准差为 20 nm，阵列密度为 1.1×10^{10}/cm^2，纳米柱的形貌及柱间距与样品 1 相近。样品 2 中出现了片状纳米结构，这可能是 Zn-Al 层状双羧基复合金属氧化物或片状 ZnO 纳米结构[18]。

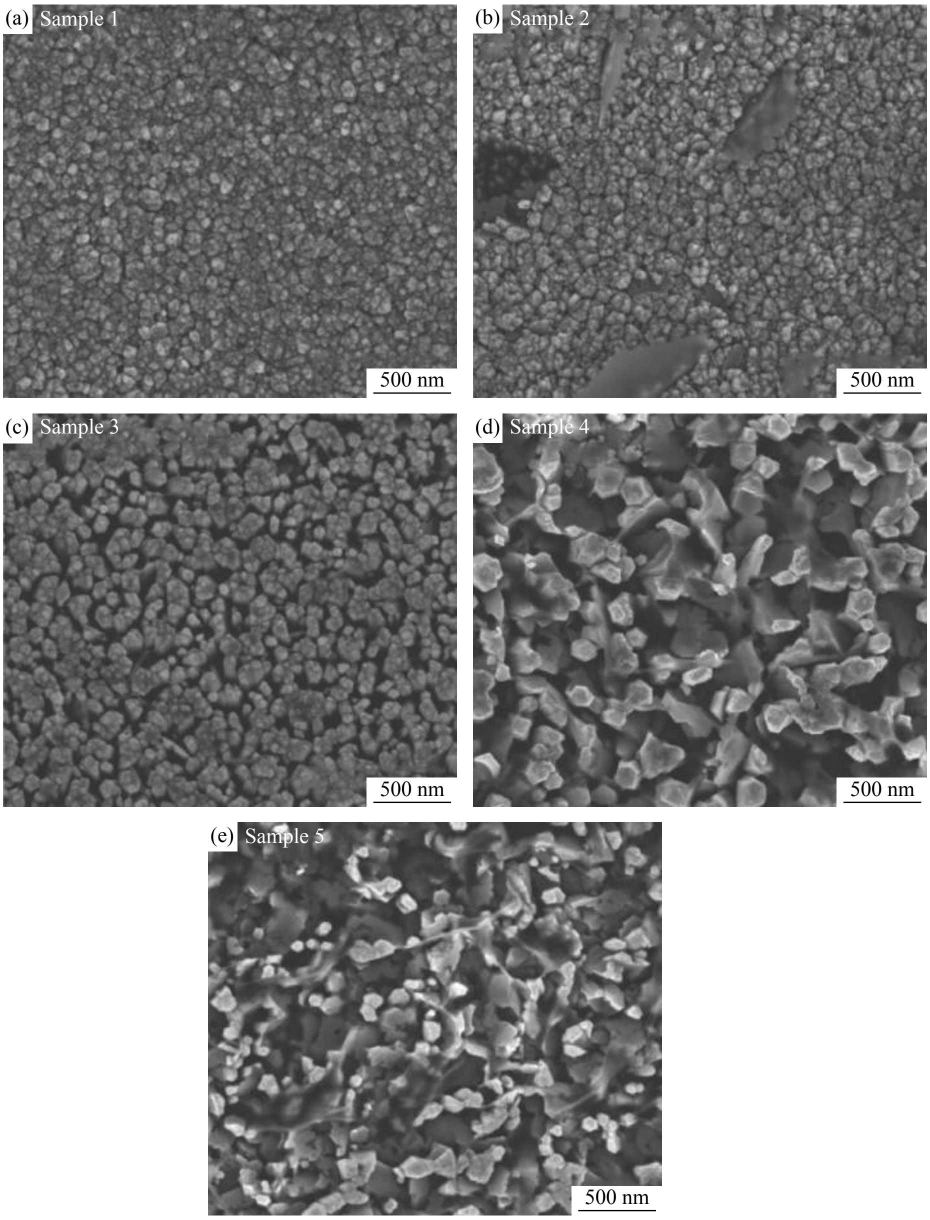

图 2　样品 1~5 的扫描电子显微镜图片

Fig. 2　Scanning electron microscopy images of samples 1~5

表 1　ZnO 纳米柱的直径、密度、间距

Tab. 1　ZnO nanorods' diameter, density and distance

Samples	Diameter/nm	Density/10^9 cm^{-2}	Distance/nm
1	54±15	13.0	–
2	57±20	11.0	–
3	65±24	6.8	56
4	102±44	1.9	127
5	28±16	2.7	164

样品 3 在电解液中加入了 10 mmol/L 的 NH_4NO_3, ZnO 纳米柱的平均直径为 65 nm, 标准差为 24 nm, 阵列密度为 6.8×10^9/cm^2, 柱间距为 65 nm。纳米柱的阵列密度由于 NH_4NO_3 的加入有所降低, 柱间距有所增大。样品 4 在电解液中加入了 50 mmol/L 的 NH_4NO_3, 纳米柱的平均直径为 102 nm, 标准差为 44 nm。样品 4 的纳米柱阵列密度进减小至 1.9×10^9/cm^2, 柱间距增大至 127 nm。制备样品 5 的电解液中的 NH_4NO_3 浓度增大至 100 mmol/L, ZnO 纳米柱的平均直径减

小至 28 nm, 标准差为 16 nm, 阵列密度为 $2.7\times10^9/cm^2$。样品 5 的平均直径相比样品 1 缩小了 48%, 阵列密度相比样品 1 降低了 79%。由于纳米柱直径的减小以及阵列密度的降低, 样品 5 的柱间距增大至 164 nm。以 $Zn(NO_3)_2$ 主电解液沉积 ZnO 纳米柱的生长过程的化学反应如下[8]:

$$Zn(NO_3)_2 \leftrightarrow Zn^{2+} + 2NO_3^- \quad , \tag{1}$$

$$NO_3^- + 2e + H_2O \rightarrow 2OH^- + NO_2^- \quad , \tag{2}$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_2 \quad , \tag{3}$$

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O \quad . \tag{4}$$

在电解液中加入 100 mmol/L NH_4NO_3 对 ZnO 纳米柱直径降低的过程发生在纳米柱的成核阶段。在成核阶段, 引入的 NH_4NO_3 限制了成核点的尺寸, 进而在后续的纳米柱生长阶段获得了直径更小的 ZnO 纳米柱。样品 3~5 中均未呈现出片状纳米结构, 表明 NH_4NO_3 可以有效抑制片状纳米结构的生成, 其可实现 ZnO 纳米柱中的 Al 掺杂, 同时获得均一的纳米柱阵列材料。

3.3　ZnO 纳米柱的 Al 含量

使用 EDX 测试分析样品 1~5 中的 Al 含量。样品 1 的 Al/Zn 重量比为零, 表明在 ZnO 纳米柱中没有 Al 掺杂。样品 2 的 Al/Zn 重量比为 0.51%, 表明 Al 掺杂进 ZnO 纳米柱中。在具有不同浓度的 NH_4NO_3(10、50、100 mmol/L)溶液中, 得到的样品中 Al/Zn 重量比分别为 0.50%、1.01%、2.92%。随着 NH_4NO_3 浓度的增加, ZnO 纳米柱中 Al 的含量逐渐增加。图 3 为样品 1~5 的 EDX 能谱图, 可见样品 5 的 Al 相关的峰明显增大, 表明 NH_4NO_3 可以有效促进 ZnO 纳米柱中 Al 的掺杂。

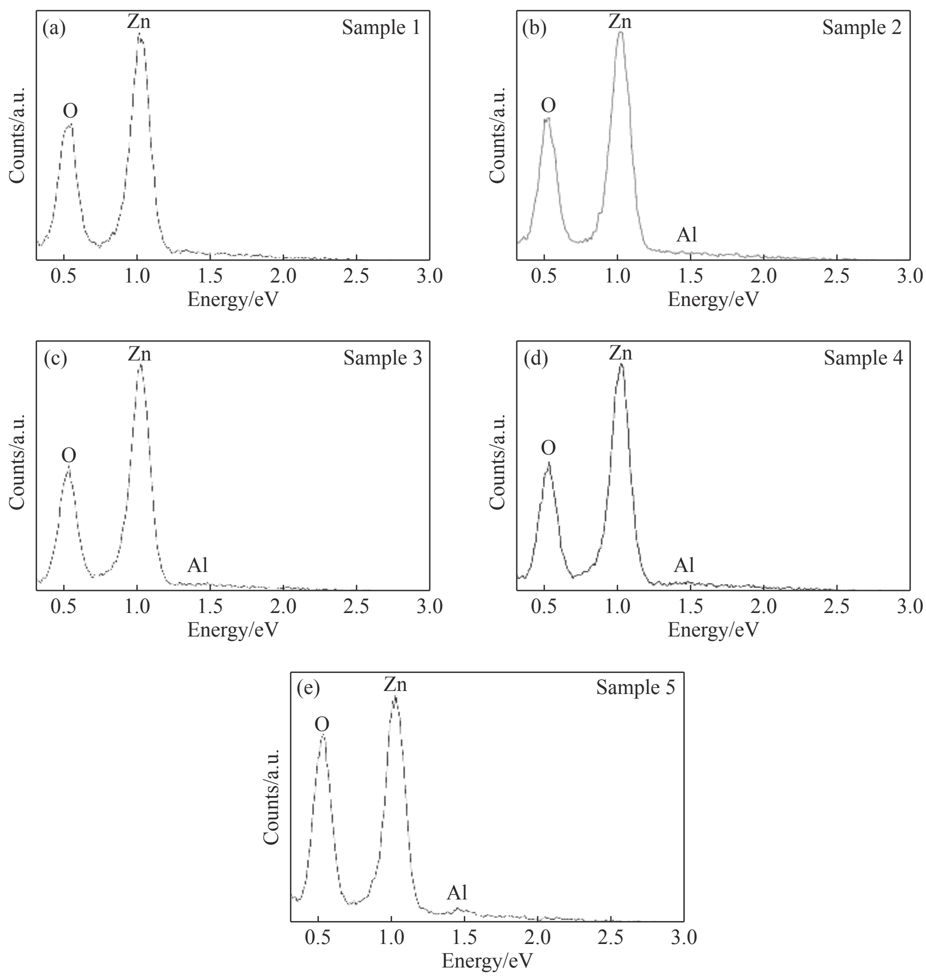

图 3　样品 1~5 的能量色散光谱

Fig. 3　EDX spectra of the samples 1~5

3.4 ZnO 纳米柱的透射光谱及其光学带隙

图 4 为样品的透射反射光谱。样品 1 与样品 2 的透射光谱与反射呈现出干涉图形，这是由于 ZnO 纳米柱阵列的密度非常高导致的。在样品 3~5 中，随着纳米柱阵列密度的降低，干涉图形逐渐减弱以至消失。样品 1~5 在 350~1300 nm 的太阳光谱加权透射率分别为 79.4%、80.2%、78.7%、58.9%、71.6%。太阳光谱加权反射率分别为 10.9%、10.1%、6.7%、7.6%、6.3%。样品 1~5 在 400~760 nm 的太阳光谱可见光区的加权透射率分别为 83.2%、83.8%、80.7%、53.5%、69.7%。太阳光谱可见光区的加权反射率分别为 11.6%、11.0%、7.6%、9.8%、7.5%。样品 4 的太阳光谱加权透射率相比其他样品有所下降，但样品 4 的加权反射率并未显著增加，表明透射率的减小是 ZnO 纳米柱对入射光的吸收所导致的，这可能是由于 50 mmol/L NH_4NO_3 的引入导致了 ZnO 纳米柱阵列中的光吸收增加。

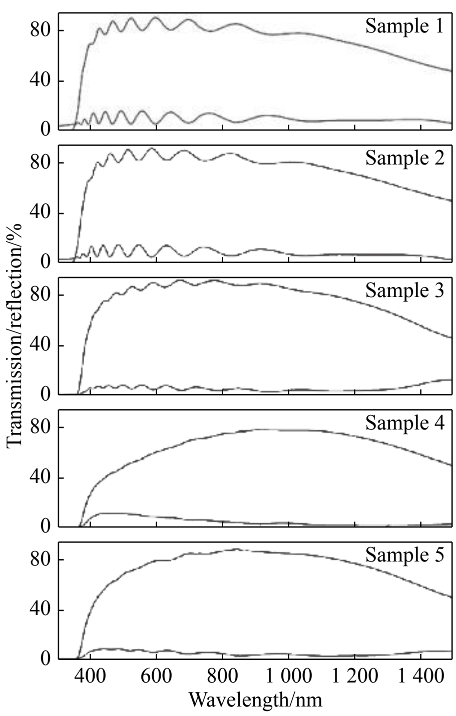

图 4 样品 1~5 的透射光谱。

Fig. 4 Transmission spectra of samples 1~5

对样品的透射光谱以 $(\alpha h\nu)^2$ 线性拟合 $h\nu$ 的形式计算光学带隙，其中 α 为吸收率，h 为普朗克常量 (6.626×10^{-34} J·s)，ν 为频率。对于直接带隙半导体，取 $\alpha\propto$ -Ln T，其中 T 为透射率。钠钙玻璃衬底上覆盖的掺铝氧化锌薄膜的光学带隙为 3.65 eV。样品 1~5 的光学带隙均小于 3.65 eV，因此可以对透射光谱进行拟合计算 ZnO 纳米柱的光学带隙，如图 5(彩图见期刊电子版)所示。样品 1 的光学带隙为 3.53 eV。样品 2 的光学带隙为 3.55 eV，相比样品 1 蓝移20 meV。这可能是由于布尔斯坦-莫斯 (Burstein-Moss) 效应导致的。在 ZnO 晶格中 Al 作为施主，从而增加了 ZnO 的载流子浓度，导致 ZnO 的费米能级位置向上提升进入导带。在受光照时，价带的电子跃迁至导带底。此时由于费米能级位置已提高，占据了导带底，依据泡利不相容原理，电子跃迁至更高能级位置，表现为光学带隙的蓝移。样品 3~5 的光学带隙分别为 3.43、3.36、3.42 eV，相比样品 1 分别红移 10、17、11 meV，可能是来自于导带与价带中的自由载流子之间的多体效应[19]。

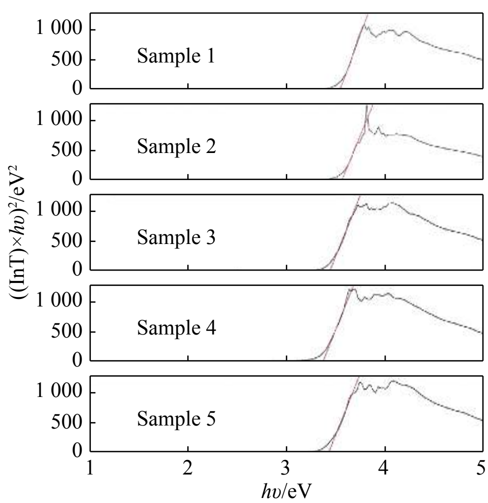

图 5 样品 1~5 的光学带隙拟合图谱(线性拟合线为红色直线)

Fig. 5 Fitting plots of the band gap energies of samples 1~5 (The linear fitting curve is shown in red)

3.5 ZnO 纳米柱的近带边发射与斯托克斯位移

图 6 为样品 1~5 的光致发光图谱。由图 6 可见，所有样品在近紫外区均呈现较强的近带边发射。样品的近带边发射峰表现为非对称的峰形，表明发射峰是由多个相近峰位的发射峰叠加而

成。对样品 1~5 的近紫外区发射峰进行拟合分析, 可拟合成 NBE 1 与 NBE 2 两个发射峰, 拟合结果示于图 7(彩图见期刊电子版)及表 2 中。样品 1 的 NBE 1 峰位于 370.5 nm (3.347 eV), 半高宽为 16.3 nm。样品 2 的 NBE 1 峰位于 370.1 nm (3.350 eV), 半高宽为 15.3 nm。样品 2 的 NBE 1 峰相比样品 1 蓝移 4 meV。样品 3~5 的 NBE 1 峰分别位于 371.7 nm (3.336 eV)、371.9 nm (3.334 eV)、369.8 nm (3.353 eV), 半高宽分别为 17.7、17.8、17.8 nm。样品 3~4 的 NBE 1 峰相比样品 1 红移 11 meV、13 meV。样品 5 的 NBE 1 峰相比样品 1 蓝移 6 meV。样品3~4 的 NBE 1 峰相比样品 2 红移 14 meV、16 meV。样品 5 的 NBE 1 峰相比样品 1 蓝移 3 meV。

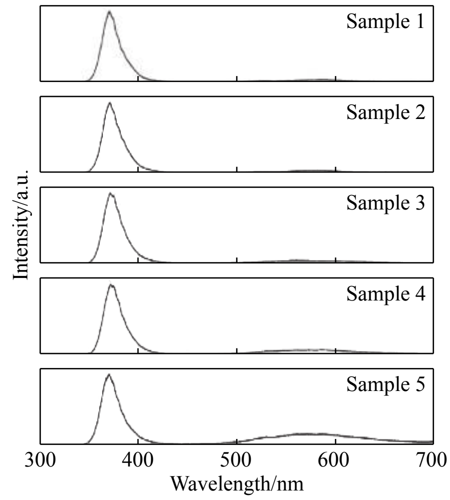

图 6　样品 1~5 的室温光致发光图谱

Fig. 6　Photoluminescence spectra of samples 1~5 at room temperature

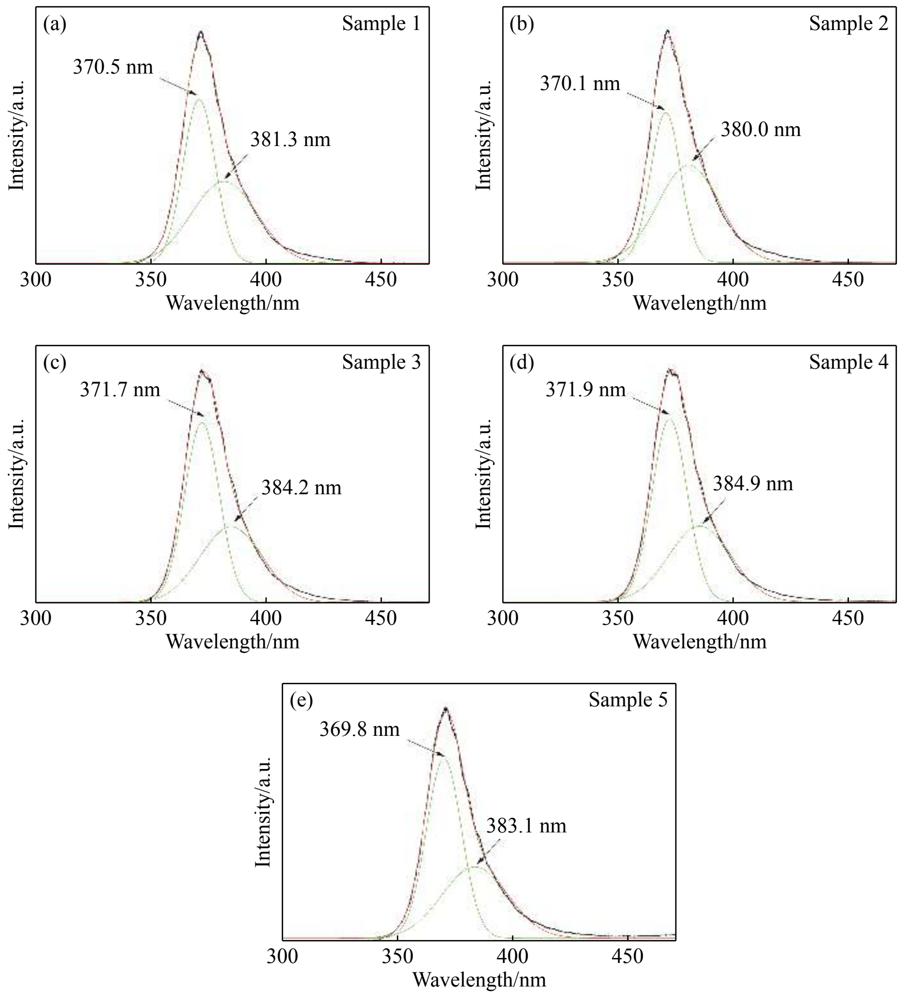

图 7　样品 1~5 的室温光致发光图谱在 300~470 nm 范围的高斯拟合结果

Fig. 7　Gauss fitting results of photoluminescence spectra of samples 1~5 (300~470 nm) at room temperature

表 2 样品 1~5 中 ZnO 纳米柱的 NBE 1、NBE 2 峰位、斯托克斯位移。（样品 1~5 的近带边发射峰位为拟合峰）

Tab. 2 NBE 1, NBE 2 peak positions, and stokes shift of the ZnO nanorods in samples 1~5. The NBE peaks in samples 1~5 were from the fitting peaks.

Samples	NBE 1(eV)	NBE 2(eV)	Stokes shift (meV)
1	3.347	3.252	183
2	3.350	3.263	200
3	3.336	3.227	94
4	3.334	3.221	26
5	3.353	3.236	67

样品 1 的 NBE 2 峰位于 381.3 nm (3.252 eV), 半高宽为 33.3 nm。样品 2 的 NBE 2 峰位于 380.0 nm (3.263 eV)。样品 2 的 NBE 2 峰相比样品 1 蓝移 11 meV。样品 3~5 的 NBE 2 峰分别位于 384.2 nm (3.227 eV)、384.9 nm (3.221 eV)、383.1 nm (3.236 eV), 半高宽分别为 31.4 nm、31.6 nm、33.3 nm。样品 3~5 的 NBE 2 峰相对样品 1 分别红移 25 meV、30 meV、15 meV, 相对样品 2 分别红移 36 meV、42 meV、26 meV。样品 1 与样品 2 的 NBE 2 与 NBE 1 峰强度之比分别为 0.69、0.65。样品 3~5 的 NBE 2 与 NBE 1 峰强度之比分别为 0.42、0.41、0.40。表明随着电解液中 NH_4NO_3 浓度的增加, NBE 2 峰的强度有所减弱。

根据样品的光学带隙和近带边发射计算斯托克斯位移。样品 1 的斯托克斯位移为 183 meV。样品 2 的斯托克斯位移为 200 meV, 相比样品 1 增大了 17 meV。样品 3~5 的斯托克斯位移分别为 94、26、67 meV, 相比样品 1 分别减小了 89、157、116 meV, 相比样品 2 分别减小了 106、174、133 meV。NH_4NO_3 能够有效降低样品的斯托克斯位移, 获得高质量的 ZnO 纳米柱阵列。在电解液中加入的 NH_4NO_3 使得电解液的 PH 值得以降低, 较低的 PH 值将有效地促进高质量 ZnO 纳米柱的生长[20]。在有 NH_4NO_3 存在的生长溶液中存在以下化学反应:

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+. \qquad (5)$$

Zn^{2+} 将与 NH_3 络合形成 $Zn(NH_3)^{2+}$, $Zn(NH_3)^{2+}$ 将会有助于在生长过程中促进高质量 ZnO 纳米柱的形成[9]。

4 结 论

使用电化学沉积方法在覆盖有导电氧化物薄膜的钠钙玻璃衬底上生长了 ZnO 纳米柱阵列。通过在电解液中使用 $Al(NO_3)_3$ 和 NH_4NO_3, 实现了对纳米柱的晶体质量、直径、阵列密度、柱间距、Al 掺杂浓度、光学带隙、近带边发射、斯托克斯位移等物理性质的调控。ZnO 纳米柱中存在较小的应变, NH_4NO_3 的加入能够增强 ZnO 纳米柱的晶体质量。通过使用 $Al(NO_3)_3$ 与 NH_4NO_3, 可以实现 ZnO 纳米柱直径在 28~102 nm 范围内的操控。当 NH_4NO_3 浓度增大至 100 mmol/L, ZnO 纳米柱的平均直径减小至 28 nm。NH_4NO_3 的使用同时降低了纳米柱的阵列密度, ZnO 纳米柱的阵列密度可由 1.3×10^{10} /cm² 降低至 2.7×10^{9} /cm², 纳米柱间距随之增大至 164 nm。增大的纳米柱间距有助于后续太阳能电池吸收层材料的有效填充。随着 NH_4NO_3 浓度的增加, ZnO 纳米柱中的 Al 含量逐渐增加, Al/Zn 重量比可增加至 2.92%, 表明 NH_4NO_3 可以有效促进 ZnO 纳米柱的 Al 掺杂。通过 $Al(NO_3)_3$ 与 NH_4NO_3 的使用可以对 ZnO 纳米柱的光学带隙在 3.36~3.55 eV 范围内进行裁剪, 并对 ZnO 纳米柱的近带边发射性质进行操控。ZnO 纳米柱在近紫外区均呈现较强的近带边发射, 近带边发射峰表现为非对称的峰形, 表明发射峰是由多个相近峰位的发射峰叠加而成的, 可拟合成两个发射峰。$Al(NO_3)_3$ 的引入将 ZnO 纳米柱的斯托克斯位移增大至 200 meV。NH_4NO_3 能够大幅减小斯托克斯位移至 26 meV。高质量的物理性质可裁剪的 ZnO 纳米柱阵列有望在包括太阳能电池在内的新型光电器件中获得应用。

参考文献:

[1] 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]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(3): S459-S462.

[2] 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]. *Materials Science and Engineering*: *B*, 2014, 186: 15-20.

[3] 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.

[4] DUYGULU N E, KODOLBAS A O, EKERIM A. Effects of argon pressure and r. f. power on magnetron sputtered aluminum doped ZnO thin films[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 394: 116-125.

[5] CHEN J, YE H, AÉ L, *et al*.. Tapered aluminum-doped vertical zinc oxide nanorod arrays as light coupling layer for solar energy applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(6): 1437-1440.

[6] RIEDEL W, TANG Y, OHM W, *et al*.. Effect of initial galvanic nucleation on morphological and optical properties of ZnO nanorod arrays[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 574: 177-183.

[7] GUO L D, TANG Y, CHIANG F K, *et al*.. Density-controlled growth and passivation of ZnO nanorod arrays by electrodeposition[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 638: 426-432.

[8] 汤洋, 郭逦达, 张增光, 等. 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[J]. 光学 精密工程, 2015, 23(5): 1288-1296.
TANG Y, GUO L D, ZHANG Z G, *et al*.. Aluminium doping and optical property control of electrodeposited zinc oxide nanorods induced by ammonium nitrate[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2015, 23(5): 1288-1296. (in Chinese)

[9] TANG Y, CHEN J, GREINER D, *et al*.. Fast growth of high work function and high-quality ZnO nanorods from an aqueous solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(13): 5239-5243.

[10] KUMAR A, HUANG N, STAEDLER T, *et al*.. Mechanical characterization of aluminum doped zinc oxide (Al: ZnO) nanorods prepared by sol–gel method[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 265: 758-763.

[11] CHEN ZH W, ZHAN G H, WU Y P, *et al*.. Sol–gel-hydrothermal synthesis and conductive properties of Al-doped ZnO nanopowders with controllable morphology[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 587: 692-697.

[12] 汤洋, 赵颖, 张增光, 等. 氧化锌纳米柱阵列的水热合成及其性能[J]. 材料研究学报, 2015, 29(7): 529-534.
TANG Y, ZHAO Y, ZHANG Z G, *et al*.. Hydrothermal synthesis and properties of ZnO nanorod arrays[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2015, 29(7): 529-534. (in Chinese)

[13] 汤洋, 陈颉. 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, 35(10): 1165-1171.
TANG Y, CHEN J. Optical band gap blue shift and stokes shift in Al-doped ZnO nanorods by electrodeposition[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, 35(10): 1165-1171. (in Chinese)

[14] 胡明江, 晋兵营. 基于CuO/ZnO异质结纳米花的薄膜型丙酮传感器研究[J]. 分析化学, 2019, 47(3): 363-370.
HU M J, JIN B Y. Research on film type acetone sensor based on copper oxide/zinc oxide heterostructure nanoflower[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(3): 363-370. (in Chinese)

[15] 梁彩云, 刘凤平, 张翠忠, 等. 基于铜纳米粒子/氧化锌/石墨烯修饰电极的电化学方法测定硫酸卡那霉素[J]. 分析化学, 2019, 47(5): 739-747.
LIANG C Y, LIU F P, ZHANG C ZH, *et al*.. Electrochemical determination of kanamycin sulfate based on copper nanoparticle/zinc oxide/graphene modified electrode[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(5): 739-747. (in Chinese)

[16] 刘书绘, 雷杰, 吴媛, 等. 基于四氧化三钴-多壁碳纳米管纳米复合材料修饰阳极的苯酚/氧气燃料电池的构建[J]. 分析化学, 2019, 47(8): 1195-1204.
LIU SH H, LEI J, WU Y, *et al*.. Cobaltosic oxide-multi-walled carbon nanotubes nanocomposite-modified electrode as anode[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(8): 1195-1204. (in Chinese)

[17] 唐小强, 陈裕雲, 罗燕妮, 等. 基于TiO_2 NRs@$ZnIn_2S_4$ NSs复合材料的谷胱甘肽光电化学传感器的构建与应用[J]. 分析化学, 2019, 47(8): 1188-1194.
TANG X Q, CHEN Y Y, LUO Y N, *et al*.. Photoelectrochemical sensor based on titanium dioxide nanorods@$ZnIn_2S_4$ nanosheets nanocomposites[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(8): 1188-1194. (in Chinese)

[18] CHO S, JUNG S H, JANG J W, *et al*.. Simultaneous synthesis of Al-doped ZnO nanoneedles and zinc aluminum hydroxides through use of a seed layer[J]. *Crystal Growth and Design*, 2008, 8(12): 4553-4558.

[19] 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(22): 6304-6307.
[20] CHEN J, AÉ L, LUX-STEINER M C. High internal quantum efficiency ZnO nanorods prepared at low temperature[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(16): 161906.

作者简介:

汤 洋(1983—),男,吉林吉林人,高级工程师,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,主要从事太阳能电池与光伏建筑一体化方面的研究工作。Email: ytang118@163.com

《中国光学》征稿启事

《中国光学》为双月刊,A4 开本;刊号:ISSN 2095-1531/CN 22-1400/O4;国内外公开发行,邮发代号:国内 12-140,国外 BM6782。

- ★ 荷兰 Scopus 数据库
- ★ 美国《乌利希国际期刊指南》
- ★ 美国《化学文献》
- ★ 波兰《哥白尼索引》
- ★ 俄罗斯《文摘杂志》
- ★ 美国工程索引(Ei)数据库
- ★ 美国 ESCI 数据库
- ★ 中国精品科技期刊
- ★ 中国科技核心期刊
- ★ 中国光学学会会刊
- ★ 中国科技论文与引文数据库
- ★ 中国期刊全文数据库
- ★ 万方数字化期刊全文数据库
- ★ 中国科技期刊数据库
- ★ 中国光学期刊网数据库

主要栏目:微纳光学、信息光学、集成光电子、光谱学和光谱仪器、激光技术与应用、光学功能材料、光学设计与工艺、大气与空间光学、光学仪器与测试、综述、前沿动态、产业资讯、科普教学、实验室介绍、自然科学基金项目进展、前沿热点访谈、热点论文等。

发稿类型:学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿。

主管单位:中国科学院
主办单位:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
协办单位:激光与物质相互作用国家重点实验室
编辑出版:《中国光学》编辑部
投稿网址:http://chineseoptics. net. cn
邮件地址:chineseoptics@ ciomp. ac. cn; zggxcn@ 126. com
联系电话:0431-86176852; 0431-84627061 传 真:0431-84627061
编辑部地址:长春市东南湖大路 3888 号(130033)