

PbS 量子点/ZnO 纳米片复合膜的制备及其光电化学性能

廖 鑫¹, 杨 峰¹, 蒲明华¹, 赵 勇^{1,2}, 程翠华²

(1. 西南交通大学 超导与新能源研究开发中心, 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031; 2. 新南威尔士大学 材料科学与工程学院, 悉尼 2052)

摘 要: 通过两步法合成 PbS 量子点(QDs)修饰 ZnO 纳米片复合膜. 首先利用电化学法在掺氟的 SnO₂ 导电玻璃(FTO)上生长 ZnO 纳米片, 然后在 ZnO 纳米片上通过逐次化学浴法沉积 PbS 量子点形成 PbS/ZnO 复合膜. 利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)详细表征了样品的表面形貌和晶体结构, 并研究了 PbS/ZnO 复合膜作为量子点敏化太阳能电池光阳极的紫外-可见吸收谱、光电化学性能和表面光电电压谱. 对比 ZnO 纳米片经 PbS 量子点修饰前后, 发现 PbS 量子点修饰后光阳极的光吸收和光伏响应均从紫外区拓宽到了可见光区, 同时光电化学性能有了显著提高, 短路电流密度从敏化前的 0.1 mA/cm² 增加到 0.7 mA/cm², 效率由 0.04% 增加到 0.57%. 与单一 ZnO 纳米片相比, PbS/ZnO 复合膜的表面光伏响应强度明显增强, 说明 PbS 与 ZnO 之间形成了有利于光生电荷分离的异质结, 从而导致了 PbS/ZnO 复合膜光电性能的增加.

关 键 词: ZnO 纳米片; PbS 量子点; 量子点敏化太阳能电池

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

PbS Quantum Dots/ZnO Nanosheets Composite Films: Preparation and Photoelectrochemical Performance

LIAO Xin¹, YANG Feng¹, PU Ming-Hua¹, ZHAO Yong^{1,2}, CHENG Cui-Hua^{1,2}

(1. Superconductivity and New Energy R&D Center (SRDC), Key Laboratory of Advanced Technology of Materials (Ministry of Education), Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney 2052, NSW, Australia)

Abstract: PbS quantum dots(QDs)/ZnO nanosheets composite films were synthesized *via* a two-step method. ZnO nanosheet films were firstly grown on fluorine-doped SnO₂ conducting glass(FTO) by electrodeposition techniques, then PbS QDs were decorated on ZnO nanosheets to form composite films by sequential chemical bath deposition. The morphology and crystalline phase of obtained films were detailedly characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD). The UV-Vis absorption, photoelectrochemical and surface photovoltage properties of ZnO nanosheets and PbS QDs/ZnO nanosheets composite films were investigated respectively. The results show that the absorption and surface photovoltage response region of PbS QDs/ZnO nanosheets composite films are more abroad than that of pristine ZnO nanosheets, extended from UV to visible light region. The photoelectrochemical property of PbS QDs/ZnO nanosheets composite films is dramatically enhanced compared to non-decorated ZnO nanosheets films,

收稿日期: 2011-04-02; 收到修改稿日期: 2011-05-12

基金项目: 国家自然科学基金(50588201, 50872116); 中央高校基本科研业务费专项基金(2009QK46, SWJTU09ZT24); 国家 863 计划(2007AA03Z203); 高等学校博士点专项科研基金(SRFDP200806130023); 长江学者与创新团队计划(IRT0751)

National Natural Science Foundation of China (50588201, 50872116); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2009QK46, SWJTU09ZT24); National High-tech R&D Program of China (863 Program) (2007AA03Z203); Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (SRFDP200806130023); the PCSIRT of the Ministry of Education of China (IRT0751)

作者简介: 廖 鑫(1978-), 男, 硕士研究生. E-mail: liaoxin112q@163.com

通讯作者: 杨 峰, 博士. E-mail: yf@home.swjtu.edu.cn; 赵 勇, 教授. E-mail: yzhao@home.swjtu.edu.cn

from 0.1 to 0.7 mA/cm² of short circuit current density (J_{sc}), from 0.04% to 0.57% of convert efficiency. Compared with ZnO nanosheets, the surface photovoltage response intensity is enhanced in PbS QDs/ZnO nanosheets, indicating heterojunction formed between PbS and ZnO. Photo-generated charge can effectively separate through this heterojunction, that is the reason for enhancement in photoelectric properties of PbS QDs/ZnO nanosheets composite films.

Key words: ZnO nanosheets; PbS quantum dots; quantum dots sensitized solar cells

太阳能是取之不尽, 用之不竭的绿色环保能源, 对太阳能的开发和利用受到广泛重视. 20 世纪 90 年代瑞士洛桑高等工学院 Grätzel 等^[1]报道的染料敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池(Dye-sensitized solar cells, DSSCs)具有转换效率高、成本低、制作工艺简单等优点, 成为近年来的研究热点^[2]. 虽然采用钉染料的 DSSCs 取得了成功, 但是为了降低电池的成本和改善电池的性能, 研究更便宜的全色敏化剂仍然非常重要. 用窄禁带半导体量子点, 如 CdS^[3-4]、PbS^[5-6]、Bi₂S₃^[7]、CdSe^[8-9]和 InP^[10]等材料取代染料分子作为敏化剂制作量子点太阳能电池(Quantum dots-sensitized solar cells, QDSSCs)是当前的一个研究热点. 这类太阳能电池具有显著优点^[11]: 吸收带边可调、电荷分离迅速、一个光子可以产生多个光生电子. 在这些材料中, PbS 纳米晶有合适的禁带宽度(1.35 eV), 是一种理想的太阳能电池材料^[11]. 近年来, 已有很多研究小组通过各种技术手段制备了量子点敏化的太阳能电池. 如 Leschies 等^[9]通过巯基丙酸将 CdSe 量子点与 ZnO 纳米线复合制备了量子点敏化太阳能电池. Tena-Zaera 等^[12]通过在 ZnO 上电化学沉积 CdSe 得到 CdSe 纳米晶敏化的 ZnO 纳米阵列太阳能电池. 但是, 电化学沉积很容易在 ZnO 纳米棒间隙形成很厚的 CdSe 层. 因此, 如何简单有效地实现量子点与 ZnO 之间的复合, 并避免量子点在纳米材料之间的空隙聚集仍是一个重要的研究课题. 逐次化学浴法是制备量子点敏化太阳能电池的一种重要方法. 本工作首先利用电化学方法在 FTO 表面沉积了 ZnO 纳米片, 然后用逐次化学浴法对 ZnO 纳米片进行 PbS 量子点修饰, 而不用链接分子. 并对 PbS/ZnO 复合膜的光电性能进行了表征, 利用表面光电压谱进一步研究量子点敏化前后 ZnO 纳米片光电性能发生变化的原因.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

采用 LK98BII 型电化学分析系统(天津, 兰力科公司)进行电沉积时的电位控制. CHF-XM-500W 型短弧氙灯作为光源, 输入光强为 50 mW/cm²(AM

1.5 G), 照射在工作电极上. 使用 LK2006A 型电化学工作站(天津, 兰力科公司)测试电池的光电转换效率. 使用场发射扫描电子显微镜(Strata DB235 FIB)观察样品形貌; 用 X 射线衍射仪(D/MAX-PC 2500)进行物相分析, XRD 测试条件为 CuK α 射线, 30 kV. 实验中所用化学试剂均为分析纯, 不需再进行提纯处理.

1.2 电沉积法制备 ZnO 纳米片

采用三电极电解池体系, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, FTO(电阻 < 14 Ω/\square , 日本 NSG 公司)为工作电极, 电解液为去离子水配制的 0.05 mol/L Zn(NO₃)₂ 和 0.06 mol/L KCl 的混合液. 在沉积前, 衬底 FTO 用洗涤剂、稀盐酸、丙酮、去离子水清洗、烘干. 电解池置于恒温槽(70℃)内, 不断搅拌. 电沉积过程中, 恒电压相对于饱和甘汞电极 -1.1 V, 沉积 1.5 h. 制备的 ZnO 样品用去离子水冲洗干净、烘干, 在 450℃退火 30 min.

1.3 逐次化学浴法制备 ZnO/PbS 复合膜

分别配制 0.1 mol/L 的 Na₂S 和 Pb(NO₃)₂ 溶液 50 mL. 将样品依次在配好的溶液浸泡在 Pb(NO₃)₂、去离子水、Na₂S 溶液、去离子水中各 40、20、10、40 s 作为一个循环. 样品经 10 次循环后, 用去离子冲洗 3 遍、烘干.

1.4 光电化学性能测试

将制备的 ZnO/PbS 复合膜作为工作电极, Pt 为辅助电极, Ag/AgCl 为参比电极, 配制 0.1 mol/L Na₂S, 0.1 mol/L Na₂SO₃ 的去离子水混合溶液作为电解液. 用短弧氙灯照射在工作电极上, 光照面积为 1.5 cm².

2 结果与讨论

图 1 是 ZnO 纳米片的 XRD 图谱. 如图 1a 所示, 在 FTO 上沉积的 ZnO 具有六方晶系纤锌矿结构($a=3.2568$ nm, $c=5.2125$ nm), 对应 JCPDs 01-079-0207. 如图 1b 所示, 在图谱上可以明显看到 ZnO 和 PbS 的衍射峰, PbS 为立方结构($a=5.94$ nm), (JCPDs 03-065-0692). 根据 Scherrer 公式 $D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$, 其中 K 为 Scherrer 常数, λ 为 X 射线波长(0.154 nm),

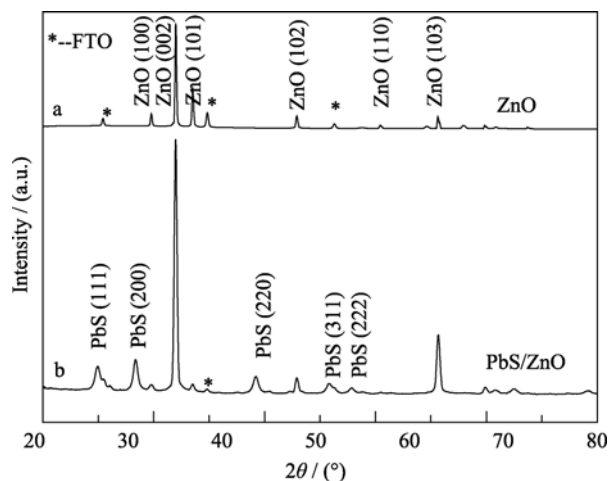


图 1 ZnO 纳米片的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of as-prepared ZnO nanosheets

(a) Before deposited PbS; (b) After deposited PbS

β 为衍射峰半高宽, θ 为衍射角, 经计算得到, PbS 晶粒尺寸在 4 nm 左右.

图 2(a) 为 ZnO 纳米片正视图, 由图可见 ZnO 纳米片呈较为规则的六边形, 其宽度约为 6~8 μm , 厚度为 100 nm, 表面光滑平整, 纳米片之间存在较大的空隙. 图 2(b) 为 ZnO 纳米片侧视图, 可见整个 ZnO 纳米片的薄膜厚度约为 5 μm . 图 2(c) 为 ZnO 纳

米片沉积 PbS 后的形貌, 可见 ZnO 纳米片表面分散着纳米颗粒, 并且纳米片之间的空隙仍然存在. 图 2(d) 为图 2(c) 的放大图片, 可见纳米颗粒尺寸在 4 nm 左右, 与 XRD 所得粒径数据基本一致, 原本光滑平整的 ZnO 纳米片表面经 PbS 修饰后变得蓬松不齐. 由 XRD 分析可知沉积后的薄膜中只有 ZnO、PbS 两种物质, 因此, ZnO 表面分布的纳米颗粒为 PbS. 结合 XRD 和 SEM 分析可知 PbS 为量子点, 通过电化学沉积 ZnO 纳米片, 再用逐次化学浴法对 ZnO 纳米片进行 PbS 量子点修饰, 在 FTO 上形成了量子点 PbS/ZnO 纳米片复合膜.

ZnO 纳米片及 PbS/ZnO 复合结构的紫外-可见吸收光谱如图 3 所示, ZnO 的吸收主要集中在紫外区, 符合 ZnO 宽带隙的特点 ($E_g=3.2 \text{ eV}$), 负载 PbS 量子点后吸收扩展到可见和红外区, 在 370~600 nm 间存在一个宽的吸收峰, 应属于 PbS 基态与能量较高的激发态之间的吸收. PbS 量子点直径在 4 nm 左右, 其带隙 E_g 约为 1.2 eV, 由于量子尺寸效应, 费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级, 量子点能吸收 $2E_g$ 、 $3E_g$ 的光能, 因此吸收可以大大拓展至可见和紫外区^[13].

图 4 中光电化学性能测试负载 PbS 的 ZnO 表明,

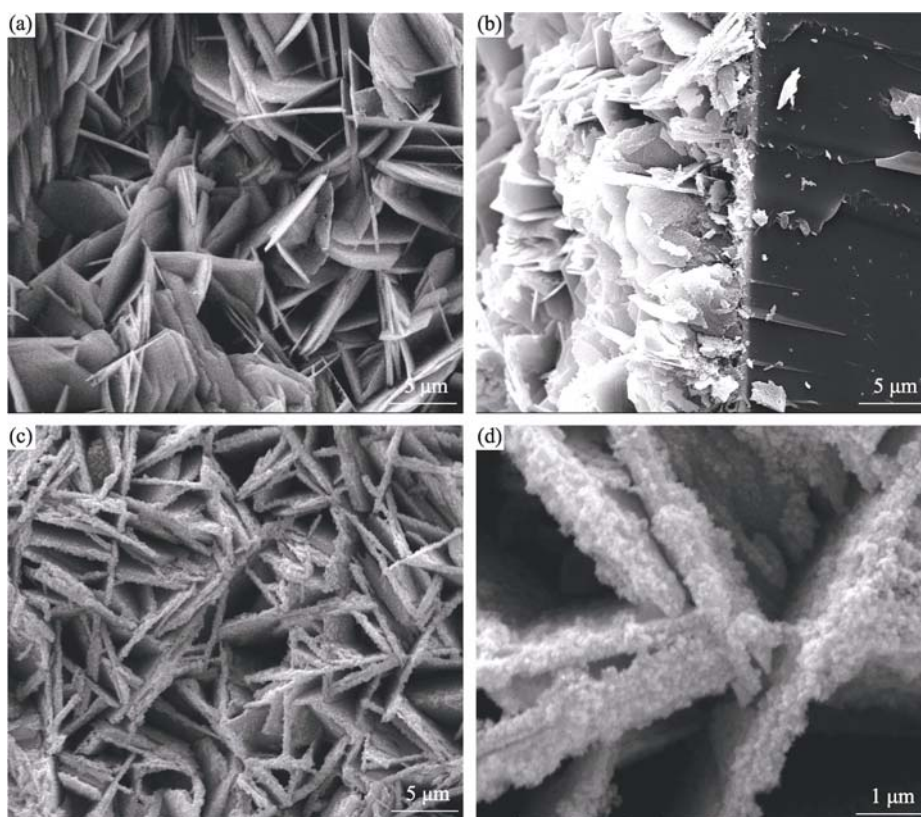


图 2 ZnO 纳米片的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of ZnO nanosheets

(a) Top view and (b) side view before deposited PbS; (c) Top view after deposited PbS; (d) High magnification of Fig.2(c)

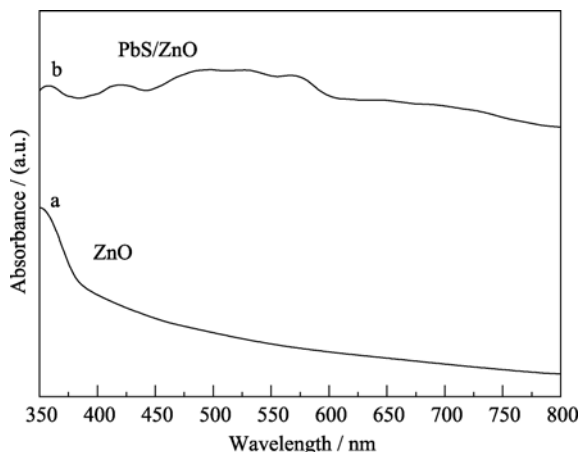


图3 PbS量子点修饰ZnO纳米片前后的紫外-可见吸收光谱
Fig. 3 UV-visible spectra of ZnO nanosheets
(a) Before deposited by PbS QDs; (b) After deposited by PbS QDs

PbS/ZnO 纳米片复合电极比单一的 ZnO 电极的电流密度(J_{sc})有了显著提高, 从 0.1 提升至 0.7 mA/cm^2 , 光电转换效率也从 0.04% 提升至 0.57%, 说明复合后的光阳极有更多的光生电子生成和有效分离. ZnO 为宽禁带半导体材料, 禁带宽度为 3.2 eV^[14], 只能吸收波长 380 nm 以下的光, 即吸收区间在紫外区间, 吸收能力有限; 纳米尺度的窄禁带宽度半导体材料的 PbS 的禁带宽度为 1.2 eV^[11], 根据紫外吸收光谱, PbS 量子点与 ZnO 复合后, 拓展了单一 ZnO 纳米片膜的吸收范围, 会产生更多的光生电子. PbS 量子点与 ZnO 之间的能级关系如图 5 插图所示, 当 PbS 的尺寸小于 4.3 nm 时, PbS 的导带能级位于 ZnO 导带之上^[11, 15], ZnO 的导带顶^[16]为 -4.4 eV, 而量子点 PbS 导带顶^[11]为 -3.9 eV. 当半导体在光线照射下, 产生光生电子, 光生电子能有效地注入到 ZnO 导带

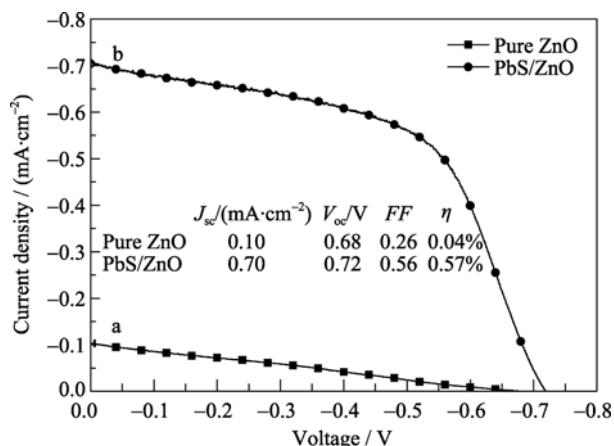


图4 PbS量子点修饰ZnO纳米片前后的I-V曲线
Fig. 4 I-V curves of ZnO nanosheets
a: Before deposited by PbS QDs; b: After deposited by PbS QDs. (J_{sc} : Short circuit current density; V_{oc} : Open circuit voltage; FF: Fill factor)

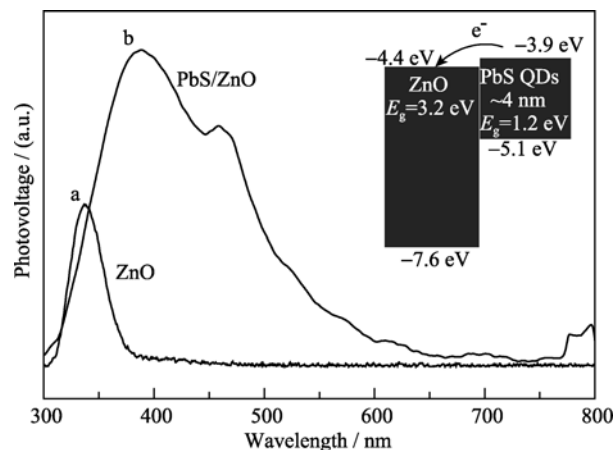


图5 PbS量子点修饰ZnO纳米片前后的表面光电压谱
Fig. 5 Surface photovoltage spectra of ZnO nanosheets
a: Before deposited by PbS QDs; b: After deposited by PbS QDs

中, 从而促进光生电子的分离, 使光电流倍增. 而使用单一 ZnO 膜作为光阳极的电池短路电流要小得多^[17]. 复合膜的开路电压(V_{oc})也有了 0.04 V 的增加, 从能级图上可以看出, ZnO 和量子点的导带底相差 0.5 eV, 形成了势垒^[16], 故提高了开路电压, 也正是由于势垒作用, 造成电流复合率下降, 避免了电流的损失.

表面光电压谱是研究半导体在光生载流子分离与传输的重要手段^[18]. ZnO 纳米片及 PbS/ZnO 复合结构的表面光电压谱如图 5 所示, ZnO 纳米片的光伏响应主要在紫外区间, 光伏响应起始于 375 nm, 与 ZnO 的带隙一致, 说明 ZnO 纳米片只存在价带-导带的带带跃迁. 与 PbS 量子点复合后发现, PbS/ZnO 复合结构在 350~800 nm 之间均有光伏响应. 在 387、460 nm 出现的两个较强光伏响应属于 PbS 高能级激发态电荷分离的结果, 在 800 nm 左右的光伏响应属于 PbS 较低能级激发态电荷的分离. 从能级角度来说, 如图 5 中插图所示, 尺寸为 4 nm 的 PbS 量子点导带位置为 -3.9 eV, 高于 ZnO 的导带 -4.4 eV, 两者之间能形成一个弱的界面电场. 在这个界面电场的作用下, PbS 中处于激发态的光生电子能转移到 ZnO 中, 空穴迁移至表面形成表面光电压. ZnO 光伏响应变弱, 一方面 PbS 吸附在 ZnO 表面影响了光吸收, 另一方面电子从低能级注入到高能级是受限的, 因此 ZnO 的光生电荷在 PbS/ZnO 界面上的分离受到界面电场的限制. PbS/ZnO 复合结构的光伏响应强度高于单一的 ZnO 纳米片, 其强弱说明复合后表面的电荷数量增多, PbS/ZnO 形成了有利于电荷分离的异质结. 通过对 ZnO 复合 PbS 量子点前后表面光电压谱的变化分析, 进一步证明了

短路电流的增强是 PbS 吸收光能后产生的光生电荷在 PbS/ZnO 界面有效分离的结果。

3 结论

利用电化学法在掺氟的 SnO_2 导电玻璃(FTO)上生长 ZnO 纳米片,通过逐次化学浴法制备了 PbS 量子点/ZnO 纳米片复合膜,既实现了 PbS 与 ZnO 之间的有效结合,又避免了 PbS 量子点在 ZnO 纳米片之间的空隙形成聚集。复合后, ZnO 纳米片的紫外-可见吸收光谱和表面光电压谱响应范围均从原来的紫外区拓宽到了可见光区。光电化学性能测试表明经 PbS 量子点修饰后的 ZnO 纳米片,比单一 ZnO 纳米片结构实现了光电流倍增,短路电流密度从 0.1 mA/cm^2 增加到 0.7 mA/cm^2 ,填充因子达到 0.56,效率由 0.04% 增加到了 0.57%。表面光电压谱研究表明, PbS 与 ZnO 之间形成了有利于电荷分离的异质结,异质结的存在导致了 PbS 量子点/ZnO 纳米片复合膜光电性能的提升。

参考文献:

- [1] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, 1991, **353**(6346): 737–740.
- [2] Baxtex J B, Aydil E S. Dye-sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, **90**(5): 607–622.
- [3] Chang C H, Lee Y L. Chemical bath deposition of CdS quantum dots onto mesoscopic TiO_2 films for application in quantum-dot-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(5): 053503–1–3.
- [4] Tachibana Y, Akiyama H Y, Chitsuka Y, *et al.* CdS quantum dots sensitized TiO_2 sandwich type photoelectrochemical solar cells. *Chem. Lett.*, 2007, **36**(1): 88–89.
- [5] Plass R, Pelet S, Krueger J, *et al.* Quantum dot sensitization of organic-inorganic hybrid solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(31): 7578–7580.
- [6] Kumar A, Jakhmola A. RNA-mediated fluorescent Q-PbS nanoparticles. *Langmuir*, 2007, **23**(6): 2915–2918.
- [7] Peter L M, Wijayantha K, Riley J D, *et al.* Band-edge tuning in self-assembled layers of Bi_2S_3 nanoparticles used to photosensitize nanocrystalline TiO_2 . *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(33): 8378–8381.
- [8] ZHOU Chang-Hua, WANG Xin, SHEN Huai-Bin, *et al.* Preparation and characterization of polymer-CdSe/ZnS QDs composite thin film. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(7): 700–704.
- [9] Leschkes K S, Divakar R, Basu J, *et al.* Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices. *Nano Lett.*, 2007, **7**(6): 1793–1798.
- [10] Zaban A, Mičić O I, Gregg B A, *et al.* Photosensitization of nanoporous TiO_2 electrodes with InP quantum dots. *Langmuir*, 1998, **14**(12): 3153–3156.
- [11] Hyun B R, Zhong Y W, Bartnik C, *et al.* Electron injection from colloidal PbS quantum dots into titanium dioxide nanoparticles. *ACS Nano*, 2008, **2**(11): 2206–2212.
- [12] Tena-Zaera R, Katty A, Bastide S, *et al.* Annealing effects on the physical properties of electrodeposited ZnO/CdSe core-shell nanowire arrays. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(7): 1626–1632.
- [13] 李守田, 邹炳锁, 张岩, 等(Li Shou-Tian, *et al.*) 不同化学微环境 PbS 超微粒的制备与光谱研究. 高等学校化学学报(Chem. J. Chin. Univ.), 1992, **13**(12): 1597–1600.
- [14] Holler P, Weller H. Potential-dependent electron injection in nanoporous colloidal ZnO films. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(38): 14096–14100.
- [15] 郝彦忠, 王伟(HAO Yan-Zhang, *et al.*) 量子点 PbS 修饰纳米结构 TiO_2 复合膜的光电化学研究. 无机化学学报(Chinese J. Inorg. Chem.), 2006, **22**(11): 2070–2074.
- [16] Zhang Q F, Christopher S D, Zhou X Y, *et al.* ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells. *Adv. Mater.* 2009, **21**(41): 4087–4108.
- [17] Tang Y W, Hu X Y, Chen M J, *et al.* CdSe nanocrystal sensitized ZnO core-shell nanorod array films: preparation and photovoltaic properties. *Electrochim. Acta*, 2009, **54**(2009): 2742–2747.
- [18] Lin Y H, Wang D J, Zhao Q D, *et al.* A Study of quantum confinement properties of photogenerated charges in ZnO nanoparticles by surface photovoltage spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(10): 3202–3206.