

电子束辐照对氟掺杂二氧化锡导电玻璃的影响

史成武^{1,2}, 戴松元¹, 王孔嘉¹, 隋毅峰¹, 方霞琴¹

(1. 中国科学院等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031; 2. 合肥工业大学化学工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:运用XRD分析氟掺杂二氧化锡导电玻璃导电面SnO₂的晶型,发现其属于四方晶系,晶粒尺寸为32.35 nm。运用XPS分析氟掺杂二氧化锡导电玻璃导电面的元素组成主要是Sn和O,未能检测出F。进一步研究表明,电子束辐照前后Sn所处的化学状态相同(以Sn⁴⁺的形式存在),O以2种化学状态存在,分别对应氧充足和氧缺乏状态,且随着电子束辐照注量的增加,会有少量的氧失去而使氧充足状态的O_{1s}逐渐减少。

关键词:二氧化锡; 电子束; XPS; 太阳电池

中图分类号:TK514 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-5060(2005)03-0324-04

Effect of electron beam irradiation on F-doped SnO₂ conducting glass

SHI Cheng-wu^{1,2}, DAI Song-yuan¹, WANG Kong-jia¹, SUI Yi-feng¹, FANG Xia-qin¹

(1. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The phase of SnO₂ on F-doped SnO₂ conducting glass was characterized by X-Ray diffraction technique (XRD), and the results show that the phases of SnO₂ belong to the tetragonal system and its average diameter is 32.35 nm. The chemical composition was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and the experiment results indicate that the main compositions of the glass surface are Sn and O and the element F has not been found. It is further found out that Sn exists in the same chemical state of Sn⁴⁺ for both unirradiated and irradiated samples, that two types of O can be distinguished by Gaussian fitting, which are corresponding to the oxygen sufficient region and the oxygen deficient region respectively, and that the oxygen sufficient region (O_{1s}) decreases with the increase of electron beam irradiation flux.

Key words: SnO₂; electron beam; X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); solar cell

20世纪70年代发展起来的基于硅的高效光伏电池,虽然实验室光电转换效率已接近25%,但其制造工艺复杂、价格昂贵、材料要求苛刻以及窄带隙半导体存在着严重的光腐蚀,而限制了它的实际应用^[1]。1991年Grätzel在Nature上首次报导了染料敏化纳米薄膜太阳电池,它是一种高效、价廉、对环境无污染的新型太阳电池^[2],10多年

来国内外对该问题的研究一直非常活跃^[3~8]。

染料敏化纳米薄膜太阳电池主要由3部分组成:在导电玻璃上先形成一层纳米TiO₂多孔薄膜,然后让纳米TiO₂多孔薄膜吸附有机光敏染料——联吡啶钌配合物[顺二硫氰根-双(2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸)合钌(II)]以形成TiO₂光阳极;对电极(在导电玻璃的导电面上喷涂并热解形成

收稿日期:2004-06-23;修改日期:2004-09-15

基金项目:国家重点基础研究发展规划资助项目(G2000028200)

作者简介:史成武(1964-),男,安徽枞阳人,合肥工业大学副教授;

戴松元(1967-),男,安徽绩溪人,中国科学院等离子体物理研究所研究员,博士生导师;

王孔嘉(1945-),男,上海人,中国科学院等离子体物理研究所研究员,博士生导师,973项目能源领域首席科学家。

铂化的对电极);含有 I_3^- 和 I^- 作为氧化还原电对的电解质溶液。通过高分子薄膜将 TiO_2 光阳极和对电极粘接在一起,并将电解质溶液密封在其中,组装成电池^[7,8]。因此,导电玻璃是染料敏化纳米薄膜太阳能电池的重要组成部分之一。

虽然纳米 TiO_2 在室温、真空中的电导率很低(约 $10^{-9} S/cm$),但在紫外光下,电导率急剧上升,说明纳米 TiO_2 的电导率低是因为其导带电子浓度低,而不是微粒之间接触不良^[5]。由于电子在纳米 TiO_2 膜和导电玻璃表面的 $SnO_2:F$ 导电膜中的传输性能是制约染料敏化纳米薄膜太阳能电池性能的重要因素,为了进一步明确电子在纳米 TiO_2 和 $SnO_2:F$ 导电膜中的传输机理,加深对太阳能电池中广泛使用的导电玻璃导电机理的理解,改善电子在 TiO_2 光阳极中的传输,作者利用电子束辐照了氟掺杂二氧化锡($SnO_2:F$)导电玻璃,用XPS分析了电子束辐照前后各元素的化学状态(这也是进行电子束辐照改性 TiO_2),研究了在纳米 TiO_2 膜表面能否形成氧缺位。这也是为达到改善电子在膜中的传输所必须进行的研究工作。

1 实验部分

1.1 材料

实验用导电玻璃($SnO_2:F$) (Hartford Glass Co., Inc, USA)的方块电阻为 8Ω 。

1.2 电子束辐照

采用超导托卡马克第一壁材料试验平台(HT-7U,中国科学院等离子体物理研究所自行研制)对导电玻璃的导电面进行电子束辐照,辐照能量为 $10 keV$,辐照注量分别为:1号(未辐照, $0/cm^2$)、2号($1.44 \times 10^{16}/cm^2$)和3号($2.00 \times 10^{17}/cm^2$)。

1.3 测试方法

采用X-Ray衍射仪(D/Max-YB型日本理学株式会社)对未经电子束辐照的导电玻璃导电面 SnO_2 进行物相分析,用谢乐公式计算晶面法线方向上的晶粒尺寸。

采用多功能电子能谱仪(ESCALAB-MKII型 VG. SCIENTIFIC. LTD UK)对电子束辐照前后导电玻璃的导电面进行XPS研究,X-Ray源为 $MgK\alpha$ 射线,实验过程中分析室的真空度为

$10^{-7} Pa$,窄扫描谱和全谱的通过能分别为 $20 eV$ 和 $100 eV$,扫描步长分别为 $0.05 eV$ 和 $1 eV$,结合能的定标采用 C_{1s} 峰。

2 结果及讨论

2.1 导电玻璃导电面 SnO_2 的晶型

图1给出了1号未辐照导电玻璃导电面 SnO_2 的XRD谱,结果表明在太阳能电池中使用的导电玻璃,其导电面上的 SnO_2 与锐钛矿相 TiO_2 同属于四方晶系,其晶面(200)法线方向上的晶粒尺寸为 $32.35 nm$ 。

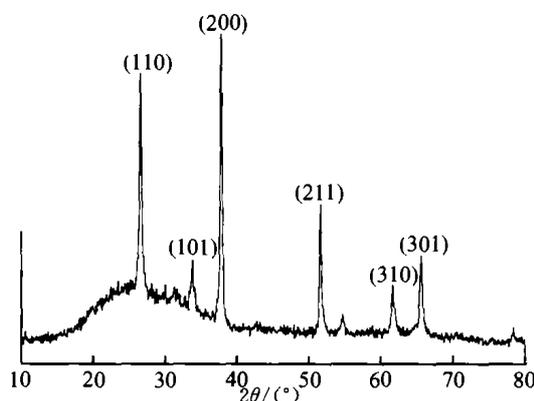


图1 导电玻璃($SnO_2:F$)的XRD谱(1号)

2.2 导电玻璃导电面的XPS分析

2.2.1 导电玻璃导电面的组成元素

1号、2号和3号导电玻璃导电面的XPS全谱如图2所示。从图2中发现导电玻璃导电面的组成元素主要是Sn和O,未检测出F,说明氟掺杂二氧化锡导电玻璃的氟含量很少,应在仪器检测限5%以下。

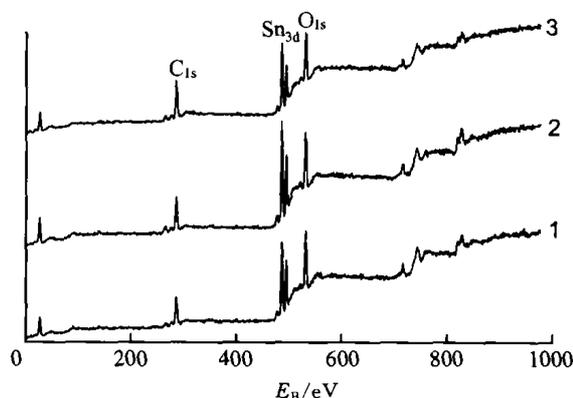


图2 导电玻璃($SnO_2:F$)的XPS全谱

2.2.2 电子束辐照前后Sn的化学状态

图3给出了1号、2号和3号导电玻璃导电面Sn_{3d}的XPS谱图。由图3可知,1号未辐照导电玻璃的Sn_{3d_{3/2}}的结合能为486.15 eV,Sn_{3d_{5/2}}的结合能为494.60 eV,其差值为8.45 eV;2号辐照导电玻璃的Sn_{3d_{3/2}}的结合能为486.00 eV,Sn_{3d_{5/2}}的结合能为494.55 eV,其差值为8.55 eV;3号辐照导电玻璃的Sn_{3d_{3/2}}的结合能为486.40 eV,Sn_{3d_{5/2}}的结合能为494.80 eV,其差值为8.40 eV。说明电子束辐照前后Sn_{3d_{5/2}}与Sn_{3d_{3/2}}的结合能差值为8.45±0.10 eV。结合XRD的结果,可以认为电子束辐照前后Sn所处的化学状态相同,即Sn以Sn⁴⁺的形式存在。

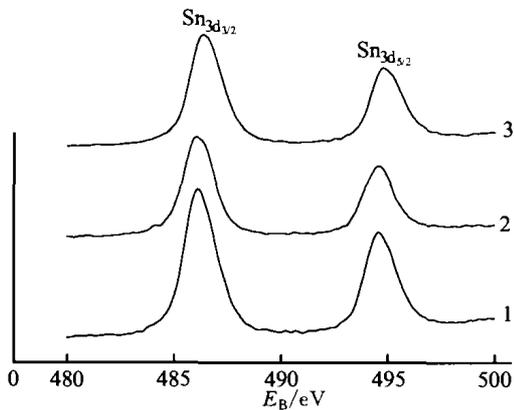


图3 导电玻璃(SnO₂:F)的Sn_{3d_{3/2}}和Sn_{3d_{5/2}}的光电子能谱峰

2.2.3 电子束辐照前后O的化学状态

图4给出了1号、2号和3号导电玻璃导电面O_{1s}的XPS谱图。

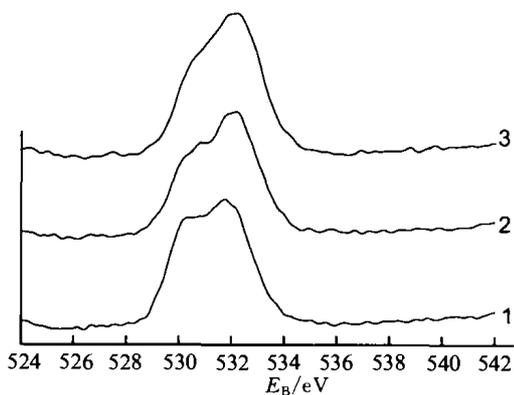
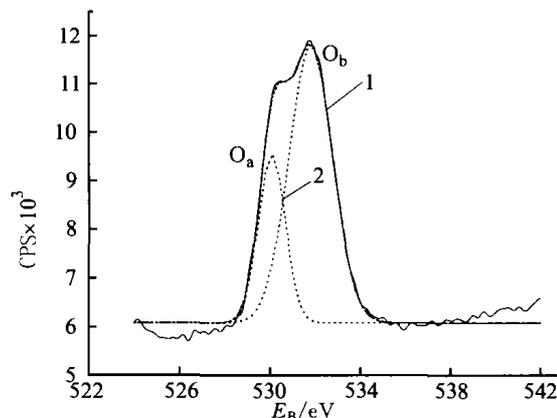


图4 导电玻璃(SnO₂:F)的O_{1s}的光电子能谱峰

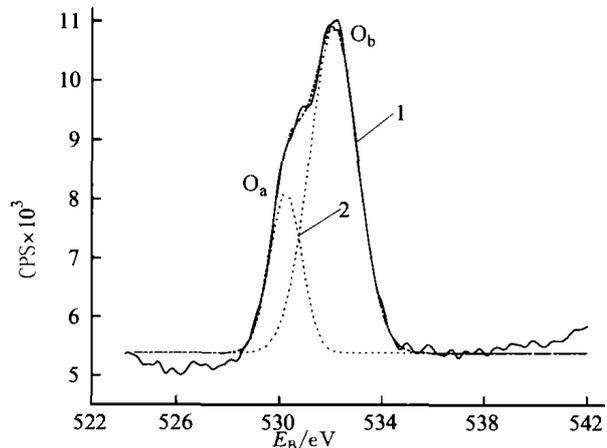
由图4可知,O_{1s}至少包含2种化学状态:氧充

足和氧缺乏^[9,10],且随着电子束辐照注量的增加,会有少量的氧失去而使氧充足状态的O_{1s}逐渐减少。图5、图6和图7分别为对1号、2号和3号导电玻璃的O_{1s}峰进行Gaussian拟合的曲线。1号导电玻璃的O_{1s}峰可以分解为结合能为530.08 eV的O_a峰(氧充足)和531.80 eV的O_b峰(氧缺乏),其O_a峰和O_b峰的面积之比为0.373;2号导电玻璃的O_{1s}峰可以分解为结合能为530.22 eV的O_a峰(氧充足)和532.07 eV的O_b峰(氧缺乏),其O_a峰和O_b峰的面积之比为0.326;3号导电玻璃的O_{1s}峰可以分解为结合能为530.43 eV的O_a峰(氧充足)和532.16 eV的O_b峰(氧缺乏),其O_a峰和O_b峰的面积之比为0.305。以上结果说明,电子束辐照可以引起氟掺杂二氧化锡导电玻璃导电面的失氧,形成氧缺位状态,且随着电子束辐照注量的增加,氧充足状态的O_{1s}逐渐减少。



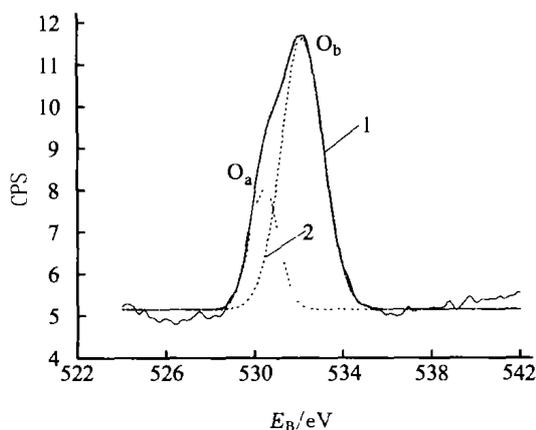
1. O_{1s}峰曲线 2. Gaussian拟合曲线

图5 O_{1s}的光电子能谱峰及拟合峰(1号)



1. O_{1s}峰曲线 2. Gaussian拟合曲线

图6 O_{1s}的光电子能谱峰及拟合峰(2号)

1. O_{1s} 峰曲线 2. Gaussian 拟合曲线图7 O_{1s} 的光电子能谱峰及拟合峰(3号)

3 结 论

(1) XRD 分析结果表明广泛应用于太阳能电池的导电玻璃($SnO_2:F$)的导电面上的 SnO_2 与锐钛矿相 TiO_2 同属于四方晶系,其晶面(200)法线方向上晶粒尺寸为32.35 nm。

(2) XPS 分析结果表明实验用导电玻璃($SnO_2:F$)导电面的组成元素主要是Sn和O,未检测出F,说明氟掺杂二氧化锡导电玻璃的氟含量很少,应在仪器检测限5%以下。

(3) XPS 和 XRD 分析结果表明电子束辐照前后导电玻璃($SnO_2:F$)导电面上的Sn所处的化学状态相同,以 Sn^{4+} 的形式存在; O_{1s} 至少以2种化学状态——氧充足和氧缺乏状态存在,且随着电子束辐照注量的增加,会有少量的氧失去而使氧充足状态的 O_{1s} 逐渐减少。说明该能量的电子束辐照可以引起导电玻璃导电面的二氧化锡失氧,形成氧缺位状态,从而有望改善宽禁带金属氧化物的电子传输性能。

[参 考 文 献]

- [1] 黄春辉,李富友,黄岩谊. 光电功能超薄膜[M]. 北京:北京大学出版社,2001. 378-409.
- [2] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. Nature, 1991, 353: 737-738.
- [3] Nazeeruddin M K, Kay A, Grätzel M, *et al.* Conversion of light to electricity by cis- X_2 Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers ($X = Cl^-$, Br^- , I^- , CN^- , and SCN^-) on nanocrystalline TiO_2 electrodes [J]. J Am Chem Soc, 1993, 115 (14): 6382-6390.
- [4] Nazeeruddin M K, Pechy P, Grätzel M, *et al.* Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO_2 -based solar cells[J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(8): 1613-1624.
- [5] Hagfeldt A, Grätzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems [J]. Chem Rev, 1995, 95 (1): 49-68.
- [6] Bach U, Lupo D, Grätzel M, *et al.* Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO_2 solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies [J]. Nature, 1998, 395: 583-585.
- [7] 戴松元,王孔嘉,邬钦崇,等. 纳米晶体化学太阳能电池的研究[J]. 太阳能学报, 1997, 18(2): 228-232.
- [8] 胡林华,戴松元,王孔嘉. 溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO_2 结构相变及晶体生长动力学[J]. 物理学报, 2003, 52(9): 2135-2139.
- [9] 陈 猛,裴志亮,白雪冬,等. ITO 薄膜的光电子能谱分析[J]. 无机材料学报, 2000, 15(1): 188-192.
- [10] 余家国,赵修建. 多孔 TiO_2 光催化纳米薄膜的制备和微观结构研究[J]. 无机材料学报, 2000, 15(2): 347-355.

(责任编辑 闫杏丽)