

学校编码: 10384
学号: 19820141152967

分类号_ 密级_
UDC_

廈門大學

硕士学位论文

核壳结构合金 Cu 纳米丝一锅法合成技术及其深紫外柔性透明欧姆电极研究

One-pot synthesis of core-shell Cu@M nanosilks and the application as flexible transparent ohmic electrode in Deep-UV devices

王华春

指导教师姓名: 蔡端俊 教授
专业名称: 光 学
论文提交日期: 2017 年 4 月
论文答辩时间: 2017 年 5 月
学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席:
评阅人:

2017 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）经费或实验室的资助，在（）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

随着 LED 照明、智能手机、平板电脑、液晶电视、智能穿戴等光电子技术器件产品的全面普及，光电子器件技术在日益趋于成熟的同时，仍然面临着诸多尚未解决的核心难题。透明电极作为光电子器件中的重要组成部分，一直备受关注和研究，特别是深紫外波段，透明电极材料极少存在。面对 ITO 为代表的传统电极材料的稀缺与高成本等问题，新型广谱透明电极材料已成为研究者们竞相追逐的目标。其中，Cu 纳米线凭借其低成本（ITO 的百分之一）和高性能，被公认为新一代的透明电极材料的希望之星。但在 Cu 纳米线的研究和应用中，其仍面临着稳定性、兼容性和拓展性方面的关键问题，亟待解决。针对这些问题，本论文从不同金属包裹的核壳结构超细 Cu 纳米丝、Cu 基纳米丝网络透明欧姆电极的深紫外 LED 以及核壳结构 Cu 纳米丝在其他新兴领域的器件开发和应用三个方面进行了深入研究，提出新的技术理念，并取得了突破性的进展。

一、提出一锅法多金属包裹核壳结构 Cu 纳米丝合成技术和系统。实现了各种不同金属（包括 Ni、Zn、V、Ti、Ag、Pt）对 Cu 纳米丝的包裹，制备了 Cu@M 核壳结构纳米丝透明电极。通过一锅液相法制备出世界上最细(~ 30 nm)、超高长径比(> 1600)、超光滑(< 1 nm)的 Cu@M 核壳结构纳米丝。通过一系列表征，Cu 及 Cu@M 纳米丝透明电极具有优秀光电特性($T \geq 93\%$, $R_s \sim 50-90 \Omega \text{ sq}^{-1}$, FOM~81-111)，整体性能居于国际领先水平。通过金属盐与 Cu 盐摩尔比标定，实现系列金属可选择性和壳层精确控制；通过包裹金属制备的 Cu@M 纳米丝的抗氧化能力得到了极大增强，在室温和极端环境下都保持长时间非常温度的电学性质，有效地解决了限制 Cu 纳米丝推广应用的难题；同时，在弯折、扭曲、拉伸实验中，Cu 及 Cu 纳米丝表现出的良好机械稳定性充分展现其在新兴智能柔性产品应用领域的优势

二、实现了无 *p*-GaN 盖层全透明 Cu 基纳米丝透明欧姆电极深紫外 LED 制作，并成功将其点亮。首先，通过壳层包裹获得功函数大范围可调的 Cu@M 纳米丝透明电极，包括 Cu@Pt、Cu@Ni、Cu@V、Cu@Zn 等纳米丝；其次，开发“铜箔胶囊”快速退火技术，在 800 °C 下退火处理 1.5 min，成功实现了高功函数

的 Cu@Ni 纳米丝与高铝组分 p 型 $\text{Al}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{N}$ 电导层的欧姆接触；继而，我们采用 MOCVD 技术，外延生长无 p -GaN 的新型结构的深紫外 LED 器件，并结合真空抽滤压印技术与光刻技术，成功将 Cu@Ni 纳米丝转移至 n 、 p 型层，成功制备世界上第一颗基于金属纳米线电极的全透明深紫外 LED 芯片 (285 nm)。最终，并成功点亮 LED 芯片，其具备良好的透光特性和光电特性。至此，我们成功解决了一直以来难以在深紫外 LED 高铝组分 p 型 AlGa_N 实现欧姆接触的问题，并寻找到高透光率的深紫外透明电极材料，为该领域的发展打开了一条新的思路。

三、完成核壳 Cu 基纳米丝及其网络结构在多种新型智能柔性器件的开发和应用，并取得重要进展，主要包括新型 LED 调光器、透明加热抗霜除雾器、彩色智能导电纺织线三个领域。其一，新型 LED 调光器。我们通过金属或合金包裹在 Cu 纳米丝表面增加其柔韧性，通过乳酸浸泡结合低温退火的焊接技术，获得了具有高弹性的透明导电薄膜，利用调整薄膜的变形控制面电阻的原理实现 LED 发光亮度的调节，首次制得了一种操作简便、绿色环保、超薄体积、高透光性、性能稳定以及长寿命的 Cu@Ti 纳米丝透明薄膜电阻式 LED 调光器。其二，透明柔性加热除雾器。利用 Cu@M 纳米丝透明电极高透射率及高导电特性，制备出了高透射率 (>80%) 的 Cu@Ni 纳米丝透明薄膜抗霜除雾加热器，控制工作电压可在 90 s 内迅速加热制所需温度，快速除雾，可广泛应用于汽车前挡风玻璃除雾及智能服饰加热保暖等领域。其三，彩色智能导电纺织线。在国际上首次实现了彩色导电纺织线的制备技术。采用液相合成法制备 Cu@Ag 纳米丝油墨，并通过浸泡实现了纳米丝导电网络包裹，获得了电阻值可小至 2 Ω/cm ，质地轻、柔韧性好、彩色、透明、导电的各种纺织线；并成功应用于智能发光服饰、智能加热服饰等领域。

本论文工作的研究成果，对新型半导体光电子器件来说具有重要的科学意义，提供了关键性的技术和数据，开启了研发方向上新的思路和方法，具有广阔应用前景。

关键词：透明电极、核壳 Cu 纳米丝、深紫外 LED、调光器、透明加热薄膜、导电纺织线

Abstract

Recently, optoelectronic devices such as LED, smart phones, and wearable intelligent devices have been widely used in our daily life, however, several unresolved critical problems still hinder their further development due to the limitation by traditional technology. One of them is the transparent electrodes (TEs), which plays an important role in the construction of optoelectronic devices. Up to date, TE materials for deep ultraviolet (DUV) region still rarely exist. Traditional electrode material, ITO, because of its scarcity, high cost and other issues, exploration for novel broad-spectrum TE materials become the main target in the past decades. Cu nanowires (Cu NWs) have been regarded as the next generation of TEs due to their excellent performance and low cost. Nevertheless, Cu NWs still face some key challenges: stability, compatibility and expansibility. In view of these issues, our work in this thesis, three aspects were studied thoroughly, including the core-shell Cu nanowires (NSs) synthesis, the fabrication of Cu NSs based DUV LED (LED) and the other emerging applications with superfine Cu NSs. We have developed several new techniques, and important approaches have been achieved.

Firstly, we proposed and achieved multi-metal coated Cu core-shell NSs synthesis technology and system. One-pot liquid phase method is employed to prepare superfine Cu@M (M=Ni, Zn, V, Ti, Ag, Pt) core-shell NSs with ultra-high aspect ratio (> 1600) and ultra-smooth (< 1 nm) surface. The fabricated core-shell Cu@M NSs TEs possessed excellent photoelectric properties ($T \geq 93\%$, $R_s \sim 50-90 \Omega \text{ sq}^{-1}$, FOM $\sim 81-111$), which are the best results ever reported. With the precise controlling of the shell thickness via adjusting the reactants molar ratio, the antioxidant ability of Cu@M NSs has been greatly improved even at extreme environments. Meanwhile, the outstanding mechanical stability of Cu@M NSs in bending, twisting and stretching experiments were completely demonstrated that the Cu@M NSs are able to satisfy the demands for intelligent flexible products.

Secondly, we achieved the fabrication of fully transparent DUV-LED with Cu NSs based ohmic electrode. Importantly, the tunable work function of Cu@M NSs transparent electrodes were obtained by multi-metal shell coating technique. Then, a "copper foil capsule" annealing method was proposed for achieving ohmic type contact to high-aluminum component *p*-type Al_{0.46}Ga_{0.54}N with Cu@Ni NSs transparent electrodes. After this, we used MOCVD system to epitaxially grow *p*-GaN-free structure of DUV LED wafer, and fabricated the first fully transparent DUV -LED chips (285 nm) with Cu@Ni NSs TEs in the world. Ultimately, the DUV-LED chips on board was successfully lit with bright emission and possess excellent light transmission. To summarize, we have successfully solved the difficulty to achieve ohmic contact to high-aluminum component *p*-type AlGa_N, and provide an original thinking to search promising TEs materials for deep ultraviolet devices.

Thirdly, We accomplished the applications of Cu@M NSs in several intelligent flexible devices, such as LED dimmer, transparent anti-frost& defogger heater and colorful intelligent conductive textile thread. (1) Based on the metal or alloy coated Cu NSs, a high elasticity, transparent, simple, stable, and environmental compatible LED dimmer film was fabricated via the post treatment technology with acid and low temperature annealing. (2) The Cu@Ni NSs transparent anti-frost& defogger heater film with high transmittance (> 80%) was prepared. The Cu@Ni NSs transparent heater could operate in a low voltage (< 5 V) and remove moisture within 90 seconds in a rapid heating model. Therefore this new transparent anti-frost& defogger heater could be widely applied to defogging for automotive front windshield, intelligent clothing heating and other fields. (3) The Cu@Ag NSs conductive networks based colorful conductive textile threads were prepared by liquid-phase dipping method. The colorful conductive threads possess excellent transparency and electric conductivity of only 2 Ω/cm. Furthermore, the colorful conductive threads were applied to intelligent lighting apparel and intelligent heating apparel successfully.

The research achievements of this work provide key technologies and data, which arises new concepts and methods for exploring of novel type of optoelectronic devices.

Key words: Transparent electrode; Core-shell Cu NSs; DUV LED; Dimmer; Transparent heating film; Conductive thread

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 新型透明电极材料的研究现状	3
1.3 Cu 纳米丝透明电极的研究现状	7
1.4 论文框架	11
第二章 实验方法与表征技术	13
2.1 实验方法	13
2.1.1 纳米材料液相合成技术.....	13
2.1.2 低压化学气相沉积(LPCVD) ^[35, 36]	14
2.1.3 金属有机化学气相沉积(MOCVD).....	16
2.2 表征技术	17
2.2.1 金相显微镜.....	17
2.2.2 扫描电子显微镜(SEM) ^[38, 39]	18
2.2.3 聚焦离子束技术与透射电子显微镜(FIB&TEM) ^[41-43]	20
2.2.4 X 射线衍射分析技术(XRD) ^[45]	22
2.2.5 X 射光电子能谱分析技术(XPS).....	23
2.2.6 紫外光电子能谱分析技术(UPS) ^[47]	24
2.2.7 原子力显微镜(AFM) ^[48, 49]	25
2.2.8 紫外可见分光光度计(UV-VIS) ^[51, 52]	26
2.2.9 四探针法测方阻 ^[54]	27
2.2.10 电致发光技术(EL) ^[55]	28
2.2.11 红外热成像技术 ^[56, 57]	29
第三章 一锅法制备金属包裹的核壳结构 Cu 纳米丝	30
3.1 引言	30
3.2 高质量 Cu 纳米丝的合成	32
3.2.1 金属纳米线长径比(L/D)对其光电特性的影响	32
3.2.2 超高长径比 Cu 纳米丝的合成.....	35
3.2.3 超高长径比 Cu 纳米丝网络透明电极的制备与表征	40
3.3 一锅法制备 Cu@M 核壳结构纳米丝.....	46
3.3.1 一锅法制备 Cu@M 核壳结构的合成机制.....	46
3.3.2 Cu@M 核壳结构纳米丝的结构与元素表征.....	49
3.4 Cu@M 纳米丝网络透明电极的性能表征.....	54

3.4.1 Cu@M 纳米丝化学稳定性表征.....	54
3.4.2 Cu@M 纳米丝机械强度表征.....	56
3.4.3 Cu@M 纳米丝透明电极光电特性表征.....	57
3.5 小结	60
第四章 核壳结构的 Cu 纳米丝透明欧姆电极的深紫外 LED	61
4.1 引言	61
4.2 高 Al 组分 <i>p</i> 型 AlGa _N 欧姆电极的实现	63
4.2.1 金属-半导体欧姆接触原理介绍 ^[89]	63
4.2.2 Cu@M 纳米丝透明电极功函数可控的实现.....	65
4.2.3 Cu@M 纳米丝透明电极欧姆接触的实现及比接触电阻率的测量.....	68
4.3 Cu@Ni 纳米丝透明欧姆电极深紫外 LED 的制备与表征	74
4.3.1 深紫外 LED 芯片的制备	74
4.3.2 深紫外 LED 芯片及透明电极的设计与制备	76
4.3.3 全透明深紫外 LED 的光电特性	79
4.4 小结	81
第五章 Cu 基纳米丝在其他领域的应用与开发.....	82
5.1 前言	82
5.2 Cu 基纳米丝透明导电薄膜调光器	83
5.2.1 LED 调光器技术的背景介绍.....	83
5.2.2 Cu 基纳米丝透明薄膜调光器的设计与应用	85
5.3 Cu 基纳米丝透明薄膜抗霜除雾器的制备与应用	88
5.3.1 透明薄膜抗霜除雾器的研究现状.....	88
5.3.2 Cu 基纳米丝透明薄膜抗霜除雾器的制备与性能表征.....	90
5.4 Cu 基纳米丝彩色导电纺织线	93
5.4.1 导电纺织线技术的背景介绍.....	93
5.4.2 Cu@Ag 彩色导电纺织线的制备	95
5.4.3 彩色导电纺织线在智能服饰上的应用.....	97
5.5 小结	99
第六章 总结与展望	101
参考文献	104
附录硕士期间发表的论文	119
致谢.....	122

Contents

Chapter 1 Preface.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Recent research of transparent electrodes.....	3
1.3 Recent progress of Cu nanowires transparent electrodes	7
1.4 Thesis structure	11
Chapter 2 Experimental methods & characterization techniques.....	13
2.1 Experimental methods.....	13
2.1.1 Synthesis of nanomaterials	13
2.1.2 Low pressure chemical vapor deposition ^[35, 36]	14
2.1.3 Metal-organic chemical vapor deposition.....	16
2.2 Characterization techniques	17
2.2.1 Optical microscope	17
2.2.2 Scanning electron microscope ^[38, 39]	18
2.2.3 Focus ion beam and transmission electron microscope ^[41-43]	20
2.2.4 X-ray diffraction ^[45]	22
2.2.5 X-ray photoelectron spectroscopy	23
2.2.6 Ultraviolet photoelectron spectroscopy ^[47]	24
2.2.7 Atom force microscope ^[48, 49]	25
2.2.8 Ultraviolet-visible spectrophotometry ^[51, 52]	26
2.2.9 Square resistance measurement ^[54]	27
2.2.10 Electroluminescence ^[55]	28
2.2.11 Infrared thermal imaging technology ^[56, 57]	29
Chapter 3 One-pot synthesis of metal coated core-shell Cu NSs	30
3.1 Introduction.....	30
3.2 Synthesis of high quality Cu NSs	32
3.2.1 The influence of aspect ratio to NWs optoelectronic performance	32
3.2.2 Preparation of high aspect ratio Cu NSs	35
3.2.3 Fabrication of high quality Cu NSs network electrode.....	40
3.3 One-pot synthesis of Cu@M core-shell NSs	46
3.3.1 The mechanism of metal coating Cu NSs reaction	46
3.3.2 Structure and element characterization of Cu@M NSs	49
3.4 Optoelectronic performance characterization of Cu@M NSs.....	54
3.4.1 Stability characterization of Cu@M NSs.....	54

3.4.2 Mechanical strength characterization of Cu@M NSs	56
3.4.3 Optoelectronic performance characterization of Cu@M NSs	57
3.5 Conclusion	60
Chapter 4 Core-shell Cu NSs transparent ohmic electrode DUV LED. 61	
4.1 Introduction	61
4.2 Achievement of ohmic contact to high Al component <i>p</i>-AlGaN	63
4.2.1 Introduction of ohmic contact ^[89]	63
4.2.2 Fabrication of tunable work function transparent electrodes.....	65
4.2.3 Achievement of ohmic contact and measurement of specific contact resistivity.....	68
4.3 Fabrication and characterization of Cu@Ni NSs fully transparent electrode DUV LED	74
4.3.1 Manufacture of DUV LED wafer	74
4.3.2 Manufacture and design of DUV LED chips transparent electrode	76
4.3.3 Optoelectronic properties of Cu@Ni NSs based DUV LED	79
4.4 Conclusion	81
Chapter 5 Development and application of Cu@M NSs	82
5.1 Introduction.....	82
5.2 Cu NSs based transparent LED dimmer	83
5.2.1 Background of LED dimmer	83
5.2.2 Design and application of Cu@Ti NSs LED dimmer.....	85
5.3 Cu NSs based transparent anti-frost & defogging heater	88
5.3.1 Progress of transparent anti-frost & defogging heater	88
5.3.2 Fabrication and characterization of Cu@Ni NSs transparent heater	90
5.4 Cu NSs based conductive colorful textile line.....	93
5.4.1 Background of conductive textile line	93
5.4.2 Fabrication Cu@Ag NSs based transparent conductive colorful textile line.....	95
5.4.3 Application of conductive textile line to intelligent apparel	97
5.5 Conclusion	99
Chapter 6 Summary and perspective	101
References	104
Appendix (Publications)	119
Acknowledgements.....	122

第一章 绪论

1.1 引言

科技是推动当今人类世界进步最主要动力，正所谓“科技是第一生产力”。因此，如何占领科技的制高点，以发展现代科技来提升综合国力是世界各国关注的焦点。得益于 20 世纪物理学科的发展，以量子学物理为代表，其颠覆了人们对传统科技的理解，使人类社会迈入全新的 21 世纪信息时代，而信息科技的发展水平，信息化程度的高低也成为衡量一个国家发达与否的重要指标。以通信、互联网、计算机为代表的信息时代的蓬勃发展必须依赖于 20 世纪发展起来的半导体光电子技术。毫不夸张地讲，半导体光电子技术的飞速发展是当今时代信息化、智能化、自动化的支柱，因此，21 世纪信息时代也被称为光电子科技时代。光电子技术是一门以量子力学为基础，结合光学技术与电子学技术集“光学、电子学、计算机学、材料学”于一身的高科技新技术。虽然光电子技术是一种最先进、最前沿、最实用的高新技术，但是作为科技改变生活的最直接见证者，我们却无时无刻不在使用这一高科技，LED 照明、智能手机、平板电脑、液晶电视、智能穿戴、健身医疗等。显然，光电子技术已进入千家万户，与我们的日常生活息息相关，成为我们赖以生存和发展的高新技术。

中村修二、赤崎勇及天野浩三位科学家因其在高效 GaN 基蓝光发光二极管(LED)研究领域上做出的突出贡献获得了 2014 年诺贝尔物理学奖，高效蓝光二极管的发明使高效、节能、环保的白光照明成为可能，正式拉开 LED 照亮全世界的帷幕。从发光二极管性能提升的角度来看，短波长、大功率、高速度、高响应度是 LED 发展的必然趋势。因此，带隙宽度更宽的 AlGaIn (3.5 ~ 6.2 eV) 基的短波长紫外或深紫外 LED，因其在生化探测、杀菌消毒、聚合物固化、非视距通讯及白光照明等领域都具有重大应用价值^[1, 2]，近年来更是受到越来越多研究工作者的关注。

与此同时，平板显示技术的快速发展也在各个方面改变着我们的生活方式，从流光溢彩的 LED 广告大屏幕，再到手中的智能手机和平板电脑，显示技术已

无处不在。据统计，在我们所获取的信息中，至少有 80% 来自于显示屏，可见显示技术是我们实现人机信息交换的主要渠道，被称为是信息时代的“粮食产业”。随着光电子技术的不断发展，以智能穿戴显示设备为代表的柔性电子产品即将在显示、传感等产业掀起新一轮的革命，未来世界的奇幻与美妙不可想象。

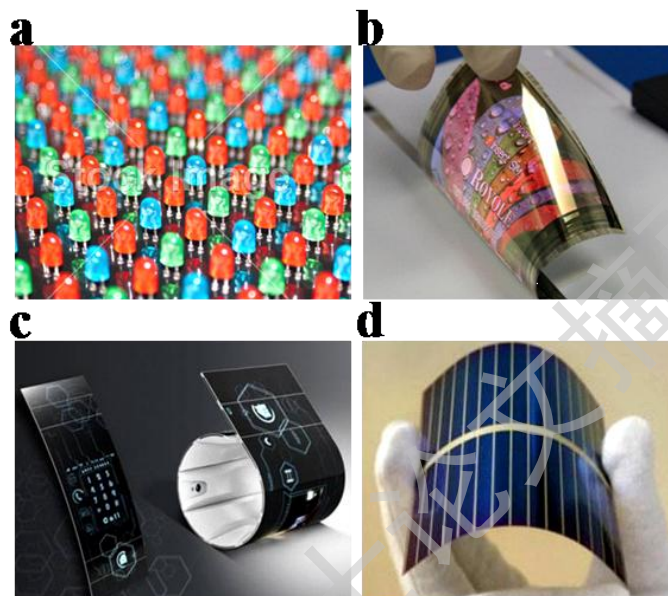


图 1.1 各类光电子器件(a)发光二极管^[3]，(b)柔性显示屏^[4]，(c)智能穿戴设备^[5]，(d)柔性太阳能电池薄膜^[6]。

在上述光电子器件中，无论是发光器件（如 LED、激光器等）还是显示器件（如液晶显示屏、有机柔性显示屏及触摸显示屏等），透明电极材料层在这类光电子器件中都发挥着关键作用^[7]。透明电极材料因其既可传导电流又可透光的特殊性质，可满足各类光电子器件的属性要求，例如 LED 的出光，触摸显示屏的电位感应与透明显示，太阳能电池的吸光等，因此方阻和（光）透射率是表征透明电极材料的最重要的两个参数^[8-10]。目前市场上主流的透明导电材料是氧化锡铟 (ITO)，其有着优秀的光电特性，在高透射率下 ($T \geq 90\%$) 方阻 R_s 仅为 $10 \Omega \text{ sq}^{-1}$ ^[11]。但是随着光电子器件在性能上的不断发展，ITO 面临的挑战也日渐突显。首先，ITO 在短波长($400 \text{ nm} <$)存在透射率低的问题，因此其在短波长，如紫外 LED 方面的应用受到严重限制^[12, 13]；其次，铟资源的稀缺(0.05 ppm)及其制备工艺的严格使得 ITO 的价格极其昂贵($\$600 \text{ Kg}^{-1}$)。最后，ITO 是一种陶瓷性质的材料，脆而易碎，无法应用于柔性电子产品。故而寻找一种廉价、环保、机械强度高的新型透明电极已成为业内广泛关注的研发重点。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库