

学校编码: 10384
学 号: 19820121152771

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

石墨烯 3D 包裹的 Cu 纳米丝透明欧姆电极及其
LED 器件应用研究

Direct synthesis of graphene 3D-coated Cu nanosilk
network and its application as transparent Ohmic electrode
in light emitting diode

徐红梅

指导教师姓名: 蔡端俊 副教授

专 业 名 称: 凝 聚 态 物 理

论文提交日期: 2015 年 04 月

论文答辩时间: 2015 年 05 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2014 年 05 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

随着平板电视、电子阅读器、智能手机、触摸屏等电子产品的普及，光电子器件在技术上日益成熟的同时，依然面临着尚未解决的核心难题。电极作为光电子器件结构中重要的组成部分，一直以来都是备受关注的研究领域，而传统电极已经出现了其在工艺和材料上的发展瓶颈，开发新的材料制作导电而又不挡光的透明电极成为了研究者们竞相追逐的目标。此外，衬底材料的不匹配导致的较差的外延层品质尚未找到理想的解决方法，因此人们在衬底上生长三维的半导体纳米柱结构以制作三维的光电子器件。本论文从石墨烯 3D 包裹的核壳结构 Cu 纳米丝、Cu@G 纳米丝网络透明欧姆电极的 LED、GaN 纳米柱阵列的 MOCVD 自催化合成三个方面进行了研究，并取得了重要的进展：

一、实现了石墨烯 3D 包裹的核壳结构 Cu 纳米丝的制作。采用液相法合成出拥有超高长径比的 Cu 纳米丝并利用压印技术和真空退火技术制作了 Cu 纳米丝透明电极，其光电性能良好。接着通过调节生长温度气体流量以及采用液态苯环碳源等方法，研究了石墨烯在铜箔上的低温生长，在不同温度下（1000 °C-400 °C）成功地在 Cu 箔上生长出二维石墨烯。通过铜箔胶囊和石英磁力操纵杆装置，解决了 Cu 纳米丝在高温下的熔化问题，并成功将石墨烯碳膜直接以 3D 形态紧密地包裹于 Cu 纳米丝网络，形成一种复合性的核壳结构新材料。这种 Cu@G 纳米丝透明电极从深紫外到近红外（200~3000 nm）波段都具有平稳的高透光率，方块电阻达到 $33 \Omega/\text{sq} @ 95\%$ ，超过 Cu 纳米丝性能（ $51 \Omega/\text{sq} @ 93\%$ ），追平传统 ITO 透明电极，并且在极端条件下仍然具有强抗氧化性和电学稳定性。这些都表明 Cu@G 纳米丝透明电极在未来的光电子器件中将发挥其潜在优势。

二、实现了 Cu@G 纳米丝网络透明欧姆电极的完整 LED 制作，并成功点亮芯片。首先，利用自主研发的真空抽滤系统和压印技术以及真空退火技术，成功获得晶片级（2"）大面积的 Cu@G 纳米丝透明电极，并且实现了其在 PET、硅胶等柔性衬底上的制作。继而，研究了 Cu 纳米丝和 Cu@G 纳米丝电极分别与 GaN 基 *n*、*p* 型导电层的欧姆接触特性，对 APSYS 理论模拟的结果分析后，发现，纳米丝与 GaN 之间呈现点接触模式，由于近似尖端放电遂穿效应

的作用，更易于形成高浓度电流注入而实现欧姆接触。最后，利用光刻技术和压印技术完成了图形化 Cu@G 纳米丝透明电极的制作，并制成完整的 LED 芯片，其光电性能优良，发出明亮蓝光，具备较好的发光强度和透光性，证明了 Cu@G 纳米丝透明电极在实际光电子器件上的强大应用能力和开发潜力。

三、研究了 GaN 纳米柱阵列的自金属催化合成工艺和 InN/GaN 核壳结构纳米柱的生长技术。首先，研究了 GaN 纳米柱在 MOCVD 系统中连续生长模式、脉冲生长模式下的自金属催化合成方法，通过 VIII 源交叠的方法和缩短脉冲生长方式的脉冲占空比，来提高 Ga 原子的迁移率，促进纳米柱的纵向生长以及抑制发生在衬底上的杂散成核现象，最终在蓝宝石衬底上成功生长出均匀的六方形态 GaN 纳米柱阵列，其拥有较好的晶体质量和光学特性，在紫外（330 nm）和红光（650 nm）同时出现的两个尖锐的发光峰，为未来的双色发光、探测器件提供了新的材料基础。其次，利用第一性原理模拟方法研究了 GaN 纳米柱的非极性 m 面侧壁的 InN 壳层生长动力学机制。计算结果表明，InN 需要克服很高的结合能阻碍才能在 GaN 纳米柱表面生长，在 GaN 侧壁引入 In 浸润层的方法能够有效降低结合能势垒，形成平整的 In 浸润层。此外在 In 浸润层氮化的过程，观察到有趣的 N 原子反常透穿效应，N 原子能够在无其他外力作用下制造薄弱位并透穿过 In 浸润层形成 InN 壳层结构，最终形成稳定的 InN/GaN 核壳纳米柱。对于在纳米结构材料上沉积具有较大晶格不匹配的外延层或者具有较高结合能的异质结来说，该现象将提供一条特殊低能量通道，以获得复杂的异质核壳纳米结构。

关键词：光电子器件；透明电极；Cu@G 纳米丝；石墨烯；InN/GaN 纳米柱

Abstract

Although optoelectronic devices have been applied in a large variety of modern products such as flat-panel TVs, electronic reader, smart-phones, touch screen, solar cell and light emitting diode (LED), several critical problems remain unsolved and restrict the further development due to the limitation by traditional techniques. In the main structure of optoelectronic devices, electrode plays the important role for achieving efficient current injection and transport. For the purpose of avoiding light blocking by traditional metal electrode pad, transparent electrodes (TEs) and related advanced materials become the cutting-edge issue and attract extensive concentrations. On the other hand, the heteroepitaxy on mismatching substrate seriously affects the crystal quality of epitaxial materials. Hence, the synthesis 3D nanostructured materials as well as the fabrication of nano-devices open up a new prospect. Therefore, our work in this thesis aimed to directly grow graphene 3D-coated core-shell Cu nanosilks (NSs), fabricate LED by using transparent ohmic electrode with Cu@G nanosilk network, and synthesize GaN nanorod array by self-metal-catalyst method. Important results on these issue have been achieved:

Firstly, direct growth of graphene 3D-coated core-shell Cu NSs. Solution method is employed to synthesis ultrathin and high aspect ratio Cu NSs by using catalyst of Ni ions, then imprinting and vacuum annealing techniques are applied to fabricate Cu nanosilk transparent conductive film. Growth of graphene on copper foil at lower growth temperature is studied by modulating the gas flow and introducing liquid toluene as precursor. As a result, grapheme monolayer was achieved on Cu foil at different temperatures (1000 °C ~ 400 °C). In order to improve the melting point of Cu NSs, copper capsulation and quartz magnetic manipulator was proposed to produce a higher Cu vapor pressure on Cu NS samples. Finnaly, the graphene shell layer was tightly coated in 3D form on the Cu NS network by CVD method, forming a core-shell structure composite. This Cu@G NS TE has a steadily high transmittance from deep ultraviolet to near infrared (200~3000 nm) and lower resistance of 33 Ω /sq at 95% transmittance, exceeding that of pure Cu NS TE (51 Ω /sq @ 93%). This performance has already been superior to that of traditional ITO. Most importantly, the Cu@G NS TE possesses the robust antioxidant ability and electrical stability under extreme conditions such as high temperature and high relative humidity.

Secondly, fabrication of Cu@G NS TE based blue light LED. Ohmic contact has been achieved to GaN conducting layers and the LED chip is successfully lit by electrical drive. By using vacuum suction technique, wafer-scale (2") Cu@G NS TE film and flexible TE on PET or silicone was achieved after imprint and vacuum annealing at 200 °C. Cu NS TE & Cu@G NS TE both showed the Ohmic type contact with n- and p-GaN, respectively. By APSYS simulation, the contact of Cu NSs with LED structure reveals that the point contact between *p*-GaN and Cu NSs lead to high current injection by point discharge effect, which could effectively overcome the contact barrier and form Ohmic contact. Finally, the complete LED chip using Cu@G NS TE was fabricated by lithography and imprinting techniques. The chip was lit at a threshold voltage of ~2 V and shows bright blue light. The excellent luminous intensity and high transmittance proves the Cu@G NS TE of promising potential in device applications.

Thirdly, growth of GaN nanorod array by self-metal catalytic method and formation of InN/GaN core-shell nanorod. In MOCVD system, continuous and pulse mode were systematically studied for the GaN nanorod growth through self-metal-catalyst scheme. It was found that short pulse and superposition of V-III sources under pulse mode could enhance the Ga mobility and promote the nanorods' vertical growth. As a result, hexagonal GaN nanorod array was achieved uniformly on (0001) sapphire substrate in high crystal quality. Cathodoluminescence shows two main peaks at ultraviolet (330 nm) and red (650 nm) band, indicating a new application in double color devices. On the other hand, dynamics and kinetics of the formation of InN shell layer on the nonpolar *m* surface of GaN nanorod was studied by using first-principles method. It was found that the InN layer needs to overcome a higher energetic barrier in bonding to the GaN nanorod sidewall surfaces, however, introduction of In wetting layer could effectively lower the cohesive energy and form flat In infiltration layer. During the nitridation process, an interesting phenomenon of N atom extraordinary tunneling was revealed, which could pull out the In atoms and then tunnel through to form the stable InN shell layer in the absence of any external force. This extraordinary tunneling could provide a lower energy route for those misfit coating heterostructures in nanostructured materials.

Key words: Optoelectronic device; Transparent electrode; Cu@G nanosilk; Graphene; InN/GaN nanorod

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 引言	1
1.2 光电子器件的发展	2
1.3 透明电极研究的现状	4
1.4 新型纳米线材料的应用	6
1.5 论文框架	8
第二章 实验方法和表征技术	10
2.1 实验方法	10
2.1.1 低压化学气相沉积 (LPCVD)	10
2.1.2 金属有机化学气相沉积 (MOCVD)	11
2.1.3 二维原子薄膜的转移技术	12
2.2 表征技术	13
2.2.1 原子力显微镜 (AFM)	13
2.2.2 扫描电子显微镜 (SEM)	15
2.2.3 透射电子显微镜 (TEM)	15
2.2.4 电致发光 (EL)	17
2.2.5 拉曼光谱 (Raman)	17
2.2.6 方块电阻测量	18
2.2.7 紫外可见分光光度计	20
2.3 模拟计算方法	21
2.3.1 第一性原理计算	21
2.3.2 APSYS 简介	23
第三章 石墨烯 3D 包裹的核壳结构铜纳米丝	25
3.1 引言	25
3.2 超细铜纳米丝合成技术	27
3.2.1 核壳结构铜纳米丝研究现状及问题	27
3.2.2 超高长径比 Cu 纳米丝的合成	28
3.2.3 Cu 纳米丝特性表征	31
3.3 石墨烯在铜箔上的低温生长	35
3.3.1 传统石墨烯的 CVD 生长技术	35
3.3.2 甲烷前驱体的石墨烯控温生长技术	36
3.3.3 甲苯前驱体的石墨烯低温生长技术	39
3.4 石墨烯 3D 包裹铜纳米丝网络技术	41
3.4.1 Cu 纳米丝的高温熔化问题	41
3.4.2 铜包胶囊与磁力杆的设计	42
3.4.3 Cu@G 纳米丝结构性能表征	45
3.4.4 Cu@G 纳米丝网络透明电极的光电特性表征	49
3.5 小结	53

第四章 Cu@G 纳米丝网络透明欧姆电极的 LED	54
4.1 引言	54
4.2 晶片大尺寸透明电极压印技术	55
4.2.1 Cu 纳米丝透明电极的应用难题	55
4.2.2 Cu 纳米丝网络透明电极的压印技术	57
4.2.3 大面积及柔性 Cu@G 纳米丝透明电极的制作	59
4.3 Cu@G 纳米丝尖端放电隧穿模式实现欧姆接触	61
4.3.1 金属—半导体接触模式	61
4.3.2 Cu@G 纳米丝电极与 GaN 欧姆接触的实现	63
4.3.3 纳米丝尖端放电隧穿模式的欧姆接触机制	65
4.4 Cu@G 纳米丝透明电极的 GaN 基 LED	69
4.4.1 Cu@G 纳米丝电极的光刻图形化	69
4.4.2 Cu@G 纳米丝透明欧姆电极的完整 GaN 基 LED 制作	71
4.4.3 新型 LED 的光电特性	73
4.5 小结	75
第五章 GaN 纳米柱阵列的 MOCVD 自催化生长	76
5.1 引言	76
5.2 GaN 纳米柱的生长模式	78
5.2.1 汽液固三相 (VLS) 催化剂生长法	78
5.2.2 GaN 纳米柱阵列模板生长法	80
5.2.3 GaN 纳米柱阵列的自催化生长	81
5.3 自金属催化方法生长六方 GaN 纳米柱阵列	82
5.3.1 连续生长模式	82
5.3.2 脉冲生长模式 (MEE 与 MMEE)	85
5.3.3 六方 GaN 纳米柱的晶体质量与光学特性	88
5.4 GaN 纳米柱的非极性侧壁 InN 层生长	91
5.4.1 GaN@InN 核壳结构生长难题	91
5.4.2 GaN 侧壁 InN 的优先形成机制	92
5.4.3 GaN 侧壁 In 浸润层的引入	94
5.4.4 InN 壳层侧壁 N 原子反常隧穿效应	96
5.5 小结	98
第六章 总结与展望	100
参考文献	103
附录 硕士期间发表的论文	115
致谢	117

Contents

Chapter 1 Preface	1
1.1 Introduction	1
1.2 Development of optoelectronic devices	2
1.3 Recent progresses of transparent electrodes.....	4
1.4 Novelty of nanostructured materials	6
1.5 Thesis structure	8
Chapter 2 Experimental methods & characterization techniques	10
2.1 Experimental methods	10
2.1.1 Low-pressure chemical vapor deposition	10
2.1.2 Metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD)	11
2.1.3 Transfer technique of 2D atomic film.....	12
2.2 Characterization techniques.....	13
2.2.1 Atomic force microscope (AFM).....	13
2.2.2 Scanning electron microscope (SEM)	15
2.2.3 Transmission electron microscope (TEM).....	15
2.2.4 Electroluminescence (EL).....	17
2.2.5 Raman spectroscopy (Raman)	17
2.2.6 Square resistance measurement	18
2.2.7 Ultraviolet and visible spectrophotometer	20
2.3 Simulation methods.....	21
2.3.1 First-principles calculation.....	21
2.3.2 APSYS	23
Chapter 3 Graphene 3D-coated core-shell Cu nanosilks (NSs)	25
3.1 Introduction	25
3.2 Synthesis of ultrafine Cu NSs	27
3.2.1 Critical challenges in core-shell Cu NSs	27
3.2.2 Synthesis of superlong and ultrafine Cu NSs	28
3.2.2 Characterizations of Cu NSs.....	31
3.3 Growth of graphene on copper foil at lower temperature.....	35
3.3.1 Traditional technique of graphene growth by CVD	35
3.3.2 Graphene growth with methane as precursor.....	36
3.3.3 Graphene growth with toluene as precursor	39
3.4 Direct 3D coating of graphene on Cu NSs.....	41
3.4.1 Melting problem of Cu NS at high temperature	41
3.4.2 Design of copper capsulation and quartz magnetic manipulator	42
3.4.3 Structural characterization of Cu@G NSs	45
3.4.4 Optical and electrical properties of Cu@G transparent electrodes.....	49
3.5 Conclusions	53
Chapter 4 Complete LED using Cu@G NSs network as transparent Ohmic electrode.....	54
4.1 Introduction	54

4.2 Fabrication of wafer-scale transparent electrode (TE).....	55
4.2.1 Handicaps of Cu NS TE.....	55
4.2.2 Imprinting technique of Cu NS TE network.....	57
4.2.3 Fabrication of wafer-scale (2”) and flexible Cu@G NS TE film	59
4.3 Point discharge effect in Cu@G NS Ohmic contact.....	61
4.3.1 Metal - semiconductor contact	61
4.3.2 Ohmic contact bewteen Cu@G NS TE and GaN	63
4.3.3 Point discharge effect in Ohmic contact of Cu NSs.....	65
4.4 GaN-based LED with Cu@G NS TE.....	69
4.4.1 Patterned Cu@G NS TE by lithography technique	69
4.4.2 Fabrication of complete GaN-based LED with Cu@G NS TE	71
4.4.1 Performance evaluation of Cu@G TE based LED	73
4.5 Conclusions	75
Chapter 5 Growth of GaN nanorod array by self-metal catalytic method in MOCVD	76
5.1 Introduction	76
5.2 Growth methods of GaN nanorod array.....	78
5.2.1 Vapor-liquid-solid (VLS) method.....	78
5.2.2 Patterned growth method	80
5.2.3 Self-metal catalytic method	81
5.3 Growth of GaN nanorod array by self-metal catalytic method	82
5.3.1 Continuous growth mode.....	82
5.3.2 Pulsed growth modes	85
5.3.3 Properties of hexagonal GaN nanorod array.	88
5.4 InN growth on GaN nanorod nonpolar m planes.....	91
5.4.1 Difficulty in growth of GaN@InN core-shell structure.....	91
5.4.2 Formation preference of InN on GaN nanorod sidewall	92
5.4.3 Introduction of In wetting layer on sidewall.....	94
5.4.4 Extraordinary tunneling of N atoms in sidewall InN shell layer	96
5.5 Conclusions	98
Chapter 6 Summary and perspective	100
References.....	103
Appendix (Publications).....	115
Achnnowledgements.....	117

第一章 绪论

1.1 引言

当今世界，以发展现代化科技来提升综合国力，已经成为世界各国的共同关注点。欧洲提出加快追赶美国的目标，日本重提科技立国的口号。发达国家在科学技术方面都在抢占科技制高点，并进入了发展技术、创立新产业的阶段。随着这场信息技术革命的愈演愈烈，其巨大效应可与 300 年前的英国产业革命相提并论。21 世纪初，全球科技正在四大领域、四个制高点上加快发展速度并展开了激烈竞争，它们包括：生命科学与技术、航空航天技术、信息化技术和新材料技术。而这四大领域的发展无一不是得益于光电子技术的发展和应用，可以说光电子技术在其中占有着举足轻重的地位。特别是自上个世纪 90 年代以来，以电子信息、生物技术和新材料为支柱的高新技术取得了一系列重大突破，改变了世界科学技术发展格局，极大推动了经济全球化的进程。

在 20 世纪 60 年代以前，光学和电子学仍然是两门独立的学科，直到 1960 年世界第一台激光器的诞生，人们才开始将光学和电学联系起来，而到了 70 年代后期，人们取得了半导体激光器和硅基光导纤维两大基础原件的突破，在原理和制造工艺解决后，成功制备出室温下连续工作的半导体激光器和传输损耗很低的光纤，此时光电子技术才真正迅速发展起来。光纤传感、光纤传输、光盘信息存储与显示等技术的蓬勃发展，越来越满足并激发了人们对信息容量和器件速度的追求，自此光子技术和电子技术开始结合并形成了强大生命力的信息光电子技术产业。而光电子技术的核心技术和最终目标便是获得光学和电学性能优异的光电子器件，在此目标的指引下，从材料、工艺、到应用等技术方面的发生着的全面革新和改进。

作为光电子产业的基础，半导体技术的发展产生了巨大的影响，1833 年，英国巴拉迪发现硫化银的电阻随着温度的上升而降低，这是半导体现象的首次发现；在不久的 1839 年，法国贝莱尔更发现了后来人们熟知的光生伏特效应，这是被发现的半导体的第二个重要特性；1873 年，英国史密斯发现硒晶体材料在光照下存在电导增加的光电导效应，这则是半导体的第三种特性；在 1874 年，德国科学家布劳恩观察到了半导体材料的整流效应，是半导体的第四种关

键特性。虽然半导体中的这四个重要效应在 1880 年以前就陆续被发现，但这四个特性的总结直到 1947 年才由美国的贝尔实验室系统地完成。随后的几十年间，半导体材料迅速发展则进入了全新的阶段，对现代化信息技术的发展起到了积极的推动作用，从此世界的科技进程便不可同日而语了。

半导体因其独有的特性而被应用于广泛领域，但随着信息社会的不断发展，单一功能的材料与器件越来越难以满足应用领域的各种需求，因此新型半导体材料和复杂功能结构的器件的开发，一直引领着半导体科技的潮流。

1.2 光电子器件的发展

光电子器件，顾名思义，即能够完成光电或者电光转换，并在光电系统中能对光路传输、光电转换起到控制作用的器件。在光电子器件的发展历程中，半导体材料和工艺的发展对其起着重大的推动作用。上世纪 50 年代至 60 年代末，锗占据着半导体器件材料主要市场，然而好景不长由于锗半导体器件的耐高温和抗辐射性能较差，其逐渐被具有资源丰富及性能优秀的硅材料替代，且硅的微电子器件工艺已经达到了登峰造极的地步，直到现在硅还是处于半导体材料的重要地位。硅材料更多地应用于集成电路中，我们知道硅作为间接带隙半导体材料，带隙间的复合跃迁需借助声子的参与，因此导致了其较低的复合发光效率，而且其发光峰位于近红外区域，这些因素一方面限制了其在高速光电子集成电路中的广阔应用，于是人们开始研究 III-V 族和 II-VI 族的直接带隙半导体材料。

研究从 GaAs 半导体材料开始发展到如今的 GaN 及其合金体系的氮化物半导体材料，光电子器件进入了新一阶段的飞速发展。GaN 基半导体因为具有电子漂移饱和速度高、导热性能好、介电常数小、禁带宽度大等诸多优点，是光电子器件材料的中流砥柱，其家族半导体的带隙范围覆盖了整个近红外到深紫外波段，特别是在短波长方面，目前仍然是半导体材料中的最佳选择。如今 GaN 基光电子器件主要应用在高亮度紫外光、蓝光、绿光和白光发光二极管（LED），紫外、蓝、绿光激光器，光传感器，光探测器等方面，如图 1.1 所示为各类光电子器件照片。随着多媒体查询的与日俱增、能源的日益紧缺、环保压力的不断增大，以及材料工艺和技术的不断优化，光电子器件在固态照明

领域日渐成熟的同时，正朝着光伏发电（如太阳能电池）、平板显示（如触摸屏）等领域加快发展步伐。

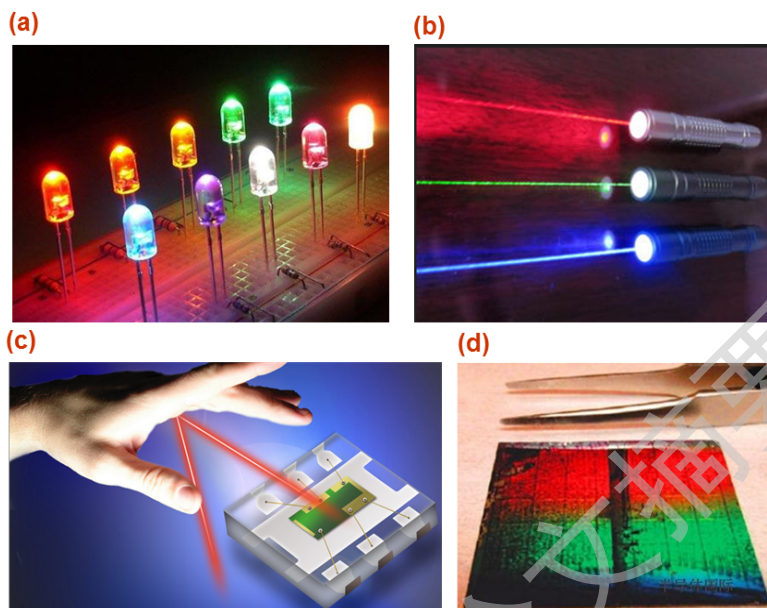


图 1.1 各类光电子器件 (a) 发光二极管^[5], (b) 激光器^[6], (c) 光传感器^[7], (d) 光探测器^[8]。

当前，能源问题日益制约着国际社会经济发展，因此越来越多的国家开始实行“阳光计划”，即有效开发太阳能资源，寻求经济发展的新动力。太阳能电池作为有潜力的可再生资源正逐渐得到研究和推广，其基本原理是利用半导体的光生伏特效应直接把光能转换为电能。1883 年 Charles Fritts 在锗半导体上覆盖一层极薄的金层形成半导体金属结，制作出世界上第一块太阳能电池，但效率只有 1%。1954 年美国贝尔实验室发现在硅中掺入一定量的杂质后对光更加敏感，据此制成第一块硅太阳能电池，自此太阳能电池技术开始发展起来，特别是在 70 年代石油危机爆发之后，人们开始把太阳能电池的应用转移到一般的民生用途上，1983 年美国在加州建立了世界上最大的太阳能电厂，如今美国、日本和以色列等国家，已经开始大量使用太阳能装置，而且正朝着商业化民用的方向发展。对于太阳能电池来说，如何提高光电转换效率无疑是其最核心的技术，而材料的选择和工艺制作则是重中之重。硅由于其光学带隙为 1.7eV ，对长波区域不敏感导致其转换效率较低，而且单晶硅薄膜太阳能电池还存在光致衰退效应，故而人们采用多元化合物薄膜作为太阳能电池材料，以 III-V 族化合物半导体 GaAs 为例，由于其具有理想的光学带隙、较高的吸收效率、较强的抗辐射能力等优异特性，其太阳能电池的转换效率可达 28%，然而

GaAs 材料较慢的生长速度、较弱的机械强度以及较高的价格很大程度上限制了 GaAs 电池的普及，更多的应用在太空太阳能电池领域。而同样是 III-V 族化合物半导体，高 In 组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金在拥有上述优点的同时，硬度上却大为提高，而且具有从 0.7eV 到 3.4eV 的连续可调的直接带隙结构，是实现全光谱太阳能电池的理想材料。此外，InGaN 纳米柱结构在近年来取得了突破性的成果，加快了其在核壳结构太阳能电池方向的发展，展现了其在高效太阳能电池方面的巨大发展潜力。但高 In 组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料和器件在外延生长和制作方面存在着关键性的难题，如何生长出缺陷密度低、光滑平整度高的 InN 材料，特别是与 GaN 异质结构结合，是目前研究的一个重要方向，也是本文要解决的一个重要课题。

此外 21 世纪显示技术的发展也是有目共睹的，从城市高楼大厦上流光溢彩的大屏幕广告，到我们手中的平板电脑和手机，液晶显示屏无处不在。今天，人们获得的信息至少 80%来自于显示屏，因此显示技术也被成为是信息时代的“粮食产业”。21 世纪初显示产业掀起了以薄膜晶体管液晶显示屏（TFT-LCD）为核心的平板化革命，其高分辨率、超高对比度、丰富色彩以及轻薄、省电、环保等优越的性能使得其在 2002 的市场份额就超过了彩色电子射线显示器（CRT），如今更是显示技术发展的蓬勃期，为了操作上的方便，人们在液晶显示屏上安装上一种定位设备，也就是我们常说的触摸屏，由于其具有坚固耐用、易于交流、节省空间、反应速度快等许多优点，正逐步改变着人们的生活方式。我们知道触摸屏的屏体部分是一块与显示器表面非常贴合的多层复合薄膜，其核心是一层透明的导电层，目前市场上的透明导电层材料主要是氧化铟锡（ITO），但是我们知道 ITO 材料很脆柔韧性较差且在地球上的存储量很少（0.05 ppm），由此导致其价格非常昂贵（\$600 Kg^{-1} ），因此追寻一种新型的灵活性透明导电层材料就显得尤为重要。

1.3 透明电极研究的现状

光电子器件技术日益成熟的今天，人们的要求也越来越高，即要求器件具有更高的电注入（输出）效率，进而能够提高光电（电光）转换效率。这就对光电子器件主要结构中的电极以及电学驱动（外接负载）提出了明确而苛刻的

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.