

学校编码: 10384
学号: 19820121152782

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

ZnO/ZnCdSe 同轴纳米线制备及其光伏应用

Fabrication and photovoltaic application of ZnO/ZnCdSe
core/shell nanowires

罗 强

指导教师姓名: 吴志明 副教授

专业名称: 微电子学与固体电子学

论文提交日期: 2015年4月

论文答辩时间: 2015年 月

学位授予日期: 2015年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015年6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

纳米结构材料由于其独特的光学特性和电学特性，在光伏器件领域获得广泛关注。其中，纳米结构氧化物半导体，如 ZnO 纳米线、TiO₂ 纳米晶等，由于其成本低、稳定性好、工艺成熟等优点，更是被广泛运用于太阳能电池研究。然而，这些材料带隙较宽，不能有效吸收太阳光，直接用它们制备的电池效率较低。为了提高效率，人们主要利用带隙较窄的 ZnSe、CdSe、ZnCdSe 等材料组装到 ZnO、TiO₂ 上，以增加光吸收。相比于二元的敏化材料，三元化合物半导体具有可调的能带结构和带隙，有望制备出更高效的太阳能电池。我们知道，三元材料的能带结构和带隙与其组分密切相关，精确控制材料组分显得尤为重要。目前，尽管人们利用不同的方法，如化学气相沉积、化学浴沉积、离子交换法等，由于其制备过程中离子浓度或元素饱和蒸汽压的不可控，使得组分难以精确控制。为此，本文提出了一种简便的磁控溅射交替生长法，实现组分的精确控制。取得的主要研究成果如下：

(1) 采用磁控溅射，通过优化溅射功率、靶材与衬底的间距、溅射气压等参数，在 ZnO 纳米线阵列上制备出壳层相对均匀的 ZnO/ZnSe、ZnO/CdSe 同轴纳米线。扫描电镜、X 射线衍射和透射光谱表征结果显示，制备的同轴纳米线确为双层结构，而且具有良好的晶体质量。

(2) 通过磁控溅射交替生长法，在 ZnO 纳米线阵列上制备出不同组分的 ZnCdSe 壳层。扫描电镜、X 射线衍射、透射电镜和紫外-可见透射光谱等研究结果表明，通过调控 ZnSe、CdSe 的生长时间比可以精确控制 ZnCdSe 壳层组分，并且通过后续的退火处理，有利于 ZnCdSe 壳层合金化，提高材料的晶体质量。实验中，350℃ 是一个较适合的退火温度。

(3) 利用不同组分的 ZnO/ZnCdSe 同轴纳米线制作太阳能电池。I-V 测试结果显示，ZnO/CdSe 纳米线电池具有最高的转换效率 2.01%。通过时间分辨荧光光谱研究发现，这主要是由于 ZnO/CdSe 纳米线具有较高的晶体质量、较长的载流子寿命引起。

关键词：磁控溅射；组分调控；ZnO/ZnCdSe 同轴纳米线；三元混晶

Abstract

Semiconductor nanostructures have attracted considerable attention due to their unique optical, electrical characterization and potential applications in photovoltaic devices. In particular, nanostructured oxide semiconductors, such as ZnO nanowires, TiO₂ nanocrystals, have been widely applied to solar cells owing to the low cost, high stability against photocorrosion, and mature fabrication techniques. However, these oxide semiconductors have a relatively wide bandgap and can't efficiently absorb sunlight in visible region, yielding a low efficiency. A series of semiconductor nanocrystals, such as ZnSe, CdSe, ZnCdSe, have been coated onto the surface of ZnO or TiO₂ to expand photoresponse. As compared with binary alloys, ternary materials are the more efficient sensitizers due to their tunable bandgaps and band structures. It is known that, the tunable bandgaps and band structures of ternary materials greatly depend on their compositions. So, it is particularly important to precisely control their compositions for practical application. Up to date, many efforts have been devoted to tune their compositions by different fabrication methods, such as chemical vapor deposition, chemical bath deposition, successive ionic layer adsorption and reaction technique, *etc.* In spite of these efforts, the composition of ternary alloys can not be conveniently controlled because of the different ion concentrations in solution method or the different saturated vapour pressures of elements in vapour method. In this work, we precisely tuned the compositions of ternary alloys by an alternant physical deposition method. The major results are as follows:

(1) The ZnSe and CdSe shells on ZnO nanowire arrays were synthesized by radio-frequency magnetron sputtering. Through optimizing the sputtering power, the distance between targets and substrate, and sputtering pressure, we got ZnO/ZnSe and ZnO/CdSe coaxial nanowires with relatively uniform shell layer. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and transmission spectrum results showed that coaxial structure was formed, and the nanowires had a good crystal quality.

(2) ZnCdSe shells with different compositions on ZnO nanowire arrays were

fabricated by an alternant magnetron sputtering deposition. SEM, XRD, transmission electron microscopy (TEM), and transmission spectrum results suggested that the composition of ternary $Zn_xCd_{1-x}Se$ alloys had been precisely controlled. Additionally, different annealing treatment results indicated that the annealing temperature was of great importance for alloying process, and the ternary alloys annealed under $350\text{ }^\circ\text{C}$ had relatively uniform element distribution in our work.

(3) The photo-electrochemical (PEC) cells were fabricated by using the prepared ZnO/ZnCdSe coaxial nanowires. The I-V characteristics curve showed the ZnO/CdSe nanowire cell obtained the maximal conversion efficiency of 2.01%. Time resolved photo-luminescence (TRPL) measurements results demonstrated the ZnO/CdSe NWs possessed the longest lifetime, and thereby the higher carrier separation and collection efficiency.

Key words: Magnetron sputtering; Composition tuning; ZnO/ZnCdSe coaxial nanowires; Ternary alloy

目录

第一章 绪论	1
1.1 太阳能电池的发展与现状.....	1
1.2 纳米线太阳能电池.....	3
1.3 同轴纳米线材料制备及电池应用.....	4
1.4 本文工作.....	5
参考文献.....	7
第二章 同轴纳米线的生长与表征方法	12
2.1 ZnO 纳米线的生长	12
2.2 ZnO/ZnSe、ZnO/CdSe 和 ZnO/ZnCdSe 同轴纳米线的制备	13
2.3 同轴纳米线的表征方法.....	15
2.3.1 扫描电子显微镜.....	15
2.3.2 X 射线衍射	15
2.3.3 透射电子显微镜.....	16
2.3.4 紫外-可见分光光度计	17
2.3.5 光致发光谱.....	17
2.3.6 光伏特测试.....	18
参考文献.....	19
第三章 二元材料同轴纳米线阵列的制备及其光伏应用	20
3.1 ZnO 纳米线生长与特性	20
3.2 ZnO/ZnSe 同轴纳米线的可控生长.....	21
3.2.1 溅射功率对 ZnSe 壳层沉积的影响	22
3.2.2 靶材与衬底的间距对 ZnSe 壳层沉积的影响	24
3.2.3 溅射气压对 ZnSe 壳层沉积的影响	25
3.2.4 ZnO/ZnSe 同轴纳米线的性能表征.....	27
3.3 ZnO/CdSe 同轴纳米线的可控生长	28
3.3.1 溅射功率对 CdSe 壳层沉积的影响	28
3.3.2 靶材与衬底的间距对 CdSe 壳层沉积的影响.....	30
3.3.3 溅射气压对 CdSe 壳层沉积的影响	30

3.3.4 ZnO/CdSe 同轴纳米线的性能表征	32
3.4 ZnO/ZnSe、ZnO/CdSe 同轴纳米线的光伏性能分析.....	33
3.5 本章小结.....	35
参考文献.....	36
第四章 三元材料同轴纳米线阵列的制备及其光伏应用	38
4.1 ZnO/Zn _x Cd _{1-x} Se 同轴纳米线的制备	38
4.2 ZnO/Zn _x Cd _{1-x} Se 同轴纳米线的性能表征	39
4.2.1 表面形貌.....	39
4.2.2 材料结构.....	40
4.2.3 光学性质.....	43
4.3 不同组分 ZnO/ZnCdSe 同轴纳米线的光伏性能分析.....	45
4.4 本章小结.....	47
参考文献.....	49
第五章 总结与展望	51
附录	53
致谢	54

Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Progress of solar cells	1
1.2 Coaxial nanowire solar cells	3
1.3 Material fabrication and photovoltaic application of coaxial nanowire.....	4
1.4 Thesis structure	5
References.....	7
Chapter 2 Growth methods and characterization techniques	12
2.1 Growth of ZnO nanowires	12
2.2 Fabrication of ZnO/ZnSe, ZnO/CdSe, and ZnO/ZnCdSe coaxial nanowire ..	13
2.3 Characterization techniques.....	15
2.3.1 Scanning electron microscopy	15
2.3.2 X-ray diffraction	15
2.3.3 Transmission electron microscopy.....	16
2.3.4 UV-visible absorption spectroscopy	17
2.3.5 Photoluminescence.....	17
2.3.6 I-V characteristic	18
References.....	19
Chapter 3 Growth and photovoltaic application of binary materials	20
3.1 Growth and characterization of ZnO nanowire.....	20
3.2 Controlled growth of ZnO/ZnSe coaxial nanowire	21
3.2.1 Dependence of sputtering power.....	22
3.2.2 Dependence of distance between target and substrate	24
3.2.3 Dependence of sputtering pressure	25
3.2.4 Characterization of ZnO/ZnSe coaxial nanowires.....	27
3.3 Controlled growth of ZnO/CdSe coaxial nanowire	28
3.3.1 Dependence of sputtering power.....	28
3.3.2 Dependence of distance between target and substrate	30

3.3.3	Dependence of sputtering press	30
3.3.4	Characterization of ZnO/CdSe coaxial nanowire	32
3.4	Performance of ZnO/ZnSe、 ZnO/CdSe coaxial nanowire cells	33
3.5	Conclusions.....	35
	References.....	36
Chapter 4	Growth and photovoltaic application of ternary materials	38
4.1	Fabrication of ZnO/Zn _x Cd _{1-x} Se coaxial nanowires.....	38
4.2	Characterization of ZnO/Zn _x Cd _{1-x} Se coaxial nanowires.....	39
4.2.1	Morphology.....	39
4.2.2	Material structure	40
4.2.3	Optical property	43
4.3	Performance of ZnO/ZnCdSe coaxial nanowire cells	45
4.4	Conclusions.....	47
	References.....	49
Chapter 5	Summary and prospect	51
Appendix	53
Acknowledgements	54

厦门大学博硕士学位论文摘要库

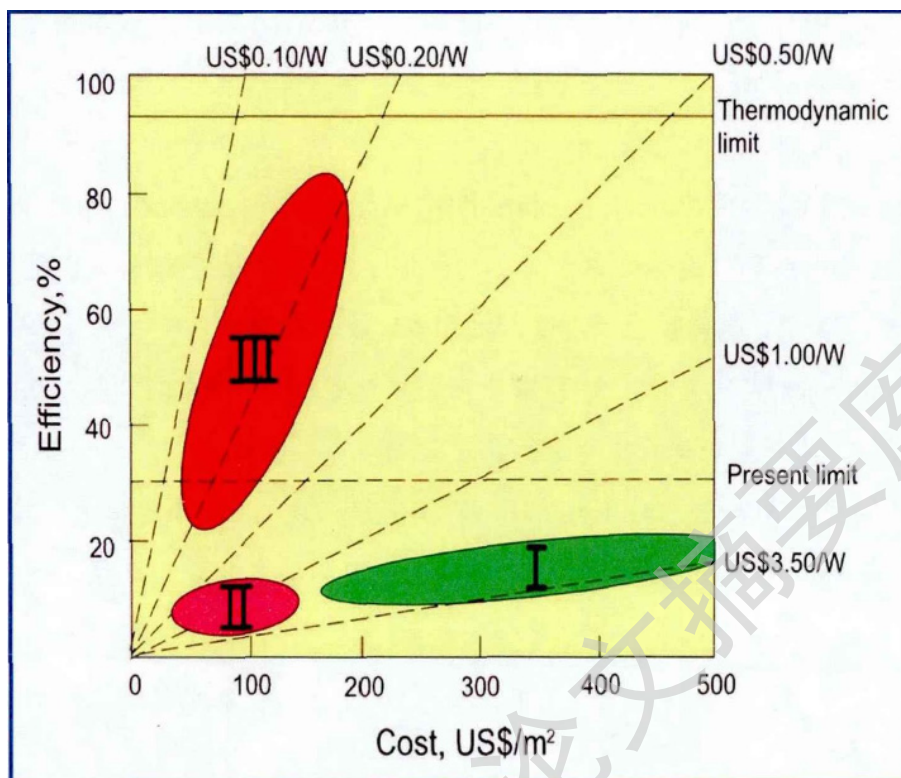
第一章 绪论

二十世纪以来，随着全球经济高速增长，人口急剧增加和社会生活水平大幅提高，煤炭、石油等不可再生资源的日益减少，开发清洁、可再生能源迫在眉睫。太阳能作为一种纯天然能源，具有储量大、不受地域限制、清洁可再生等优势，是一种安全可靠、可持续的能源供给方式，充分利用太阳能是当今社会对于未来能源短缺问题的主要解决途径之一。因此，当今各国科研工作者对太阳能电池进行了广泛的研究。

1.1 太阳能电池的发展与现状

太阳能电池的发展从其时间进程来看，大致可以分为三个阶段：1954 年，世界上第一块效率为 6% 的单晶硅太阳能电池问世^[1]，开启了太阳能发电的新纪元，同时也标志着以单晶硅、多晶硅为材料的第一代太阳能电池的诞生。第一代太阳能电池因其生产工艺成熟，同时材料晶体质量良好，获得的光电转化效率在目前来说是最高。但是它们的生产成本高昂，因而限制了其进一步的推广应用^[2]。为了解决太阳能电池高昂的成本问题，人们逐渐转向对半导体薄膜技术的研究，第二代薄膜太阳能电池由此而生。此类电池主要依靠半导体薄膜技术制备包括多晶硅、非晶硅、铜铟硫、碲化镉以及铜铟镓硒等薄膜材料^[3, 4]，其成本相对较低，在近十几年来发展迅速。但是，第二代薄膜电池的光电转换效率不高，而且部分材料会对环境造成污染，因而并不是最理想的太阳能电池。进入 21 世纪后，伴随着纳米科学与技术的兴起，第三代新型太阳能电池迅速发展，其典型代表有染料敏化太阳能电池、半导体敏化太阳能电池、有机聚合物太阳能电池和叠层太阳能电池等^[5-7]。相比于第一、第二代太阳能电池，第三代太阳能电池的光电转换效率仍然较低。但是由于其制备工艺简单、操作简便，具有明显的成本优势^[8]，如图 1.1 所示，这种新型太阳能电池成为了当今研究的热门主题。

1991 年，瑞典科学家 Grätzel 以联吡啶钌染料 N719 作为敏化剂，在 TiO_2 纳米晶太阳能电池中获得了 7.9% 的光电转换效率^[9]，使得染料敏化太阳能电池倍受关注。染料敏化太阳能电池采用成本低廉、储量丰富的染料和 TiO_2 纳米材料，


 图 1.1 三代太阳能电池的成本与转换效率关系^[10]

大幅度地降低了电池的生产成本。但是由于有机染料分子不能实现对太阳光的充分吸收利用，导致它的效率不高。为了充分提高电池的光电性能，科学家们开始寻找更为合理的太阳能电池结构与材料。半导体量子点由于具有量子限制效应、多激子效应、小带效应等众多独特性能^[11-13]，可广泛应用于太阳能电池中，而且其低成本，易制作，原料丰富，环境友好等优点，受到广大科研工作者喜爱。1982年，美国国家新能源实验室 Nozik 小组首次提出将量子点作为敏化剂应用于太阳能电池中^[14]，并从理论上论证了量子点高效的多激子效应，在此条件下，电池的理论极限效率最高可达 66%^[15]，大大高于传统单结硅晶太阳能电池的 Shockley-Queisser 极限值 31%^[16]。1998 年，该小组利用磷化铟(InP)半导体量子点取代染料敏化太阳能电池中的钌(Ru)络合物，实现了世界首个量子点敏化太阳能电池(QDSCs)^[17]，开创了量子点敏化太阳能电池领域新的篇章。在随后的时间里，通过不断深入的研究，量子点敏化太阳能电池的效率已经从最初的不到 1%提升到 5%左右，量子点所显现出来的优势使得此类电池成为最有潜力的光伏器件。

1.2 纳米线太阳能电池

相比于传统的量子点颗粒，连续完整的纳米线其晶体质量良好，不会产生过多的界面缺陷，有效地减少了电子的复合^[18, 19]。而且单晶纳米线由于其电子迁移率较高，可以增强光生电子的运输过程。同时纳米线还具有优异的减反射效果^[20, 21]，由于入射光在纳米线中会进行多次散射，形成“陷光效应”，大大增加了光被吸收的几率。可见，纳米线材料制备的太阳能电池拥有明显的潜在优势。

目前，半导体纳米线太阳能电池主要可分为两类：一类是量子点敏化太阳能电池，另一类是同轴纳米线太阳能电池^[22]，其结构示意图如图 1.2 所示。量子点敏化太阳能电池主要利用量子点沉积到纳米线材料表面制成，其基本工作原理是基于半导体的光生伏特效应将太阳辐射直接转换为电能^[23]，其中主要包括两个必要的过程：第一，量子点吸收太阳光，受激发产生电子空穴对；第二，将电子空穴对通过电池结构设计予以分离，并分别将电子和空穴传输到电池的正负极，产生电流。

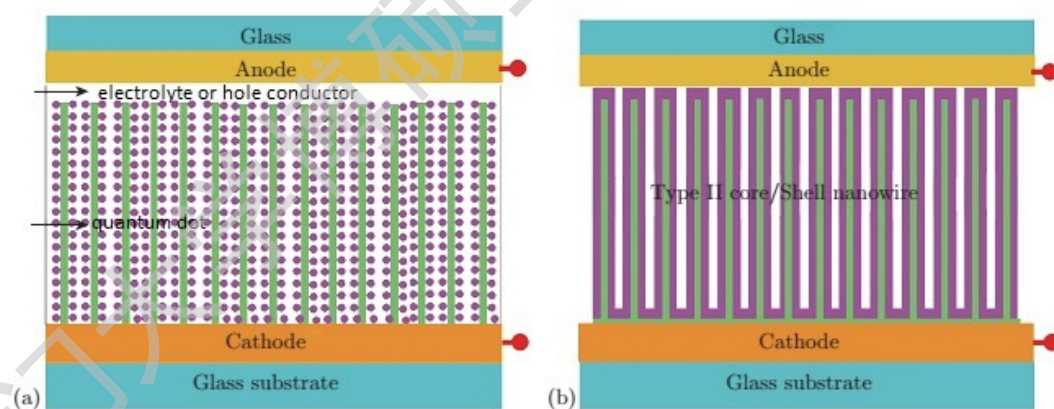


图 1.2 (a) 量子点敏化太阳能电池结构；(b) 同轴纳米线太阳能电池结构^[22]

通常量子点敏化太阳能电池中包含有 4 部分：光阳极、对电极、敏化剂和电解质。光阳极通常由宽带隙的半导体氧化物纳米线(如 TiO_2 或者 ZnO)沉积在导电玻璃上得到；对电极有多种，包括传统的 Pt 、 Au 、 Cu_2S 等电极；敏化剂是以各种量子点吸附在 TiO_2 、 ZnO 纳米线表面形成；电解质填充于光阳极和对电极之间，包括有典型的碘电解液 (I^-/I_3^-)、多硫电解液 ($\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$)。

相比于量子点敏化太阳能电池，同轴纳米线电池（结构示意图如图 1.2 (b)

所示)中,纳米线被外层的敏化材料完全包裹,为光生电流提供完备的电流通道,有利于电流的输出。另外,由于同轴纳米线电池中径向的电荷分离机制^[24-26]以及陷光效应^[27]等,可增强其光电转换效率。

1.3 同轴纳米线材料制备及电池应用

迄今,人们通过不同方式已制备出多种同轴纳米线,并用于太阳能电池研究。2007年,哈佛大学 B. Tian 等人制备了单根硅同轴纳米线太阳能电池,其光电转化效率达到 3.4%,引起了人们对硅 p-n 或 p-i-n 结构同轴纳米线太阳能电池的高度关注^[28]。但是硅是间接带隙材料,对光的吸收率没有直接带隙的 ZnO、CdSe 等材料高。当前,研究最多的是 ZnO 基或 TiO₂ 基同轴纳米线太阳能电池,它们的原材料丰富、生长技术成熟,且具有很好的导电性^[29-33]。对于该类型电池,壳层纳米线材料的选择,需要考虑以下两个方面:1) 材料自身的禁带宽度;2) 材料自身的导带位置。我们知道,材料的禁带宽度决定了它对太阳光的吸收范围。而在太阳光谱中可见光占了主要的部分,也即是说只有禁带宽度能够很好地匹配可见光谱的材料才能有效地吸收太阳光,这个数值通常在 1.55eV~3.10eV 范围内。如果材料的禁带宽度过宽,那么它对可见光的吸收会很少,无法有效地利用可见光。材料的导带位置决定了光生载流子的运输。通常来说,材料的导带底高于 ZnO 或 TiO₂ 的导带底,光生电子可以快速地从材料注入到 ZnO 或 TiO₂ 导带中,增加其分离效率。对于窄禁带的半导体材料,由于存在量子尺寸效应,随着纳米颗粒的减小,它的导带价带位置上移,同样可以使得光生电子快速地从窄禁带材料中注入到 ZnO/TiO₂ 导带中。

在众多半导体材料中,II-VI 族二元到三元金属硫化物和硒、碲类化合物,例如: ZnS^[34]、ZnSe^[35]、ZnTe^[36]、CdS^[30, 37]、CdSe^[38]、CdTe^[18, 39]、ZnSnS^[40]和 ZnCdSe^[41-43]等都是同轴纳米线壳层材料的很好选择。在这些材料中,大部分二元材料,如 ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS 等是可以和 ZnO 或 TiO₂ 构成 II 型异质结能带结构,实现载流子的快速分离,因而人们对这些材料的研究也比较多。但是它们都宽带隙半导体材料,不能有效地吸收太阳光,新型高效的壳层敏化材料亟待发现。最近研究表明,一些三元混晶材料,如 ZnCdSe 等,由于其可调的带隙和能带结构,逐渐成为了一种重要的敏化材料。2011年, Xu 等人采用离子交换法,

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.