

学校编号: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 19820081153004

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

ZnO/ZnSe II 型异质结构  
量子同轴线制备及其应用

**Growth and applications of type-II ZnO/ZnSe  
quantum coaxial cables**

郑锦坚

指导教师姓名: 康俊勇 教授、吴志明 副教授

专 业 名 称: 凝聚态物理

论文提交时间: 2011 年 5 月

论文答辩时间: 2011 年 6 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2011 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

## 摘要

随着能源危机和环境污染的加剧, 清洁绿色、可再生的太阳能电池发电受到广泛的关注。目前, 由于太阳能电池成本较高、效率较低等因素的制约, 难以进行大规模的应用。纳米材料由于具有比表面积大、晶体质量好等优点, 用于太阳能电池, 可以增加有效结面积、增加光的吸收和降低非辐射复合, 从而提高太阳能电池的光电转换效率。同时, ZnO 和 II-VI 族材料结合可在界面处形成 II 型异质结, 调节有效带隙至可见光区域, 使其具有在光伏器件应用的潜力。基于此构想, 本文制备了 ZnO 纳米线和 ZnO/ZnSe 量子同轴线, 研究它们的生长条件、晶体结构、光学、电学等特性, 并制备了 II 型异质结的 ZnO/ZnSe 量子同轴线太阳能电池, 取得了以下几个方面的成果:

(1) 制备出垂直于衬底的 ZnO 纳米线阵列。采用化学气相沉积 (CVD) 的方法, 通过严格控制衬底材料、生长温度、O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 流量、Zn 源质量等生长参数, 制备出了 ZnO 纳米线阵列。SEM、TEM 和 XRD 表征结果显示, ZnO 纳米线垂直于衬底表面且沿着[0001]方向整齐排列生长。其 PL 谱中仅出现一个非常强且尖锐的 ZnO 带边发光峰, 半高宽仅为 0.10 eV, 说明制得的 ZnO 纳米线具有良好的晶体质量。

(2) 制备出纤锌矿结构的 ZnO/ZnSe II 型异质结构量子同轴线阵列。采用气相沉积和液相烧结的方法, 成功制备了不同的 ZnO/ZnSe 量子同轴线阵列, 并对其相关表征。从 SEM 和 TEM 的表征结果发现, 液相烧结的量子同轴线形成核壳结构, 外壳层材料的厚度约为 15 nm。通过 EDS、XRD 和 Raman 谱等测试方法, 确认了外壳层为纤锌矿 ZnSe 晶体。量子同轴线的 PL 谱中, 除 ZnO 和 ZnSe 的带边发光峰外, 在 1.89 eV 处新增了一个显著的发光峰。使用洛伦兹谱形对该 PL 谱线进行拟合, 详细分析发光峰的起源, 发现该发光峰来源于 II 型异质结界面的电子-空穴复合发光, 从而从实验上证明了 ZnO/ZnSe 异质结的 II 型能带结构的形成。

(3) 初步制作出 ZnO/ZnSe II 型异质结构量子同轴线太阳能电池。在上述纳米线制备工艺的基础上, 我们设计并初步研制了纯无机的 ZnO/ZnSe II 型异质结构量子同轴线太阳能电池。测试结果显示, 太阳能电池在 1.6 eV 的近红外处

就开始有光伏响应，由 II 型异质结产生的外量子效率在 1.89 eV 处达 4%，而在 3.0 eV 处获得最大的外量子效率达 9.5%。这说明我们制备的 II 型异质结构量子同轴线的有效带隙已降低至红外区域，基本可吸收近全太阳光谱，有望成为新型高效的太阳能电池的功能结构材料。

**关键词：** ZnO 纳米线； ZnSe； II 型异质结； 量子同轴线； 太阳能电池

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Abstract

Solar cells have been a subject of great interest due to the growing awareness of energy shortage and environmental protection. Nevertheless, most of them suffer from either high cost or relatively low energy conversion efficiency. The use of nanostructured materials, especially nanowires is deemed as one of the promising approaches to overcome these issues. Nanowire arrays, compared with the bulk and film, are potential to increase light absorption and reduce the nonradiative recombination due to the higher surface-to-volume ratio and lower defect density, respectively. Accordingly, abundant work on ZnO nanowires-based optoelectronic devices have been done, especially novel solar cells. Type-II heterostructures can be achieved at the interface by stacking ZnO nanostructure with another II-VI semiconductor. These type-II band alignments can extend the absorption profile to match with solar spectrum and have potential for the future application in novel photovoltaic devices.

In this work, ZnO nanowires and type-II ZnO/ZnSe quantum coaxial cables were grown by chemical vapor deposition (CVD). The growth conditions, structural properties and photoluminescence of nanowires were studied.

First, the vertically well-aligned ZnO nanowire arrays were grown on the ZnO layer by CVD. Before the growth of nanowire arrays, a ZnO layer as seeds was grown on Si substrate by molecular beam epitaxy (MBE). Well-aligned ZnO nanowires were achieved by controlling the growth condition. SEM, TEM and XRD results showed that ZnO nanowires were normal to the substrate and grew in [0001] direction. Only a strong emission peak was found at 3.26 eV in Photoluminescence (PL) spectrum, indicating good crystal quality in ZnO nanowire arrays.

Second, the ZnSe shell was sintered on the ZnO nanowires by CVD. The shell was confirmed to be wurtzite ZnSe by EDS, XRD and Raman scattering. Photoluminescence spectra of ZnO/ZnSe core/shell nanowire arrays were measured to analyze the transition of type-II interface at room temperature and an additional

intense emission peak was found at 1.89 eV besides the near-band-edge emissions from ZnO and ZnSe. With the experimental and theoretical analysis, we concluded that the emission at 1.89 eV should originate from the electron-hole recombination at the interface of type-II heterostructure. This study is expected to contribute to the potential applications in novel solar cells.

Third, we fabricated a solar cell based on the ZnO/ZnSe quantum coaxial cables. Type-II interfacial transitions are observed in the spectral region from visible to near infrared in photoluminescence. This interfacial transition was shown to extend the photoresponse to a threshold much below the bandgap of either component (3.3 and 2.7 eV, respectively) at 1.6 eV, with an external quantum efficiency of 4% at 1.9 eV and 9.5% at 3.0 eV. These results demonstrated the feasibility and great potential for exploring all-inorganic versions of type-II heterojunction solar cells using wide bandgap semiconductors.

**Keywords:** ZnO nanowires; ZnSe; type-II heterostructure; quantum coaxial cables; solar cells

# 目录

<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 太阳能电池的发展与现状</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 具有光伏效应的 ZnO 基 II 型异质结</b> .....	<b>3</b>
1.2.1 ZnO 的晶格结构与性质.....	3
1.2.2 II 型异质结的能带排布.....	3
1.2.3 II-VI 族半导体的 II 型异质结.....	4
<b>1.3 ZnO 基纳米结构太阳能电池</b> .....	<b>5</b>
<b>1.4 论文框架</b> .....	<b>6</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>8</b>
<b>第二章 纳米材料的生长和表征方法</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1 纳米材料的生长方法</b> .....	<b>12</b>
2.1.1 分子束外延 (MBE) .....	12
2.1.2 化学气相沉积 (CVD) .....	14
<b>2.2 纳米材料的表征方法</b> .....	<b>16</b>
2.2.1 扫描电子显微镜 (SEM) .....	16
2.2.2 X 射线衍射仪 (XRD) .....	18
2.2.3 拉曼散射谱 (Raman) .....	21
2.2.4 透射电子显微镜 (TEM) .....	22
2.2.5 光致发光谱 (PL) .....	24
<b>参考文献</b> .....	<b>26</b>
<b>第三章 ZnO 纳米线的制备和特性</b> .....	<b>28</b>
<b>3.1 ZnO 纳米线的制备</b> .....	<b>28</b>
3.1.1 纳米线的生长方法.....	28
3.1.2 纳米线的生长机制.....	29
<b>3.2 ZnO 纳米线阵列的生长条件</b> .....	<b>30</b>
3.2.1 籽晶层的生长.....	31



3.2.2 生长温度.....	33
3.2.3 生长气氛.....	34
<b>3.3 ZnO 纳米线阵列的特性.....</b>	<b>37</b>
3.3.1 表面形貌.....	37
3.3.2 晶格结构.....	38
3.3.3 光学性质.....	40
<b>3.4 本章小结.....</b>	<b>41</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>42</b>
<b>第四章 ZnO/ZnSe II 型异质结构量子同轴线的制备和特性.....</b>	<b>44</b>
<b>4.1 ZnO/ZnSe 量子同轴线的制备.....</b>	<b>44</b>
4.1.1 气相外延.....	44
4.1.2 液相烧结.....	46
<b>4.2 ZnO/ZnSe 量子同轴线的特性.....</b>	<b>47</b>
4.2.1 晶体结构.....	47
4.2.2 光学性质.....	51
<b>4.3 ZnO/ZnSe II 型异质结构量子同轴线太阳能电池.....</b>	<b>54</b>
<b>4.4 本章小结.....</b>	<b>55</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>57</b>
<b>第五章 总结与展望.....</b>	<b>59</b>
<b>附录 硕士期间发表的论文.....</b>	<b>61</b>
<b>致谢.....</b>	<b>62</b>

# Contents

<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Progress of solar cells.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Photovoltaic effect of ZnO-based type-II heterostructure.....</b>	<b>2</b>
1.2.1 Crystal structure of ZnO .....	2
1.2.2 Type-II band alignment.....	3
1.2.3 Type-II heterostructures of II-VI semiconductors.....	4
<b>1.3 ZnO-based nanostructure solar cells.....</b>	<b>5</b>
<b>1.4 Thesis structures.....</b>	<b>6</b>
<b>References.....</b>	<b>7</b>
<b>Chapter 2 Research methods of nano-materials.....</b>	<b>11</b>
<b>2.1 Growth techniques.....</b>	<b>11</b>
2.1.1 Molecular beam epitaxy (MBE).....	11
2.1.2 Chemical vapor deposition (CVD).....	13
<b>2.2 Characterization techniques.....</b>	<b>15</b>
2.2.1 Scanning electron microscopy (SEM).....	15
2.2.2 X-ray diffraction (XRD).....	18
2.2.3 Raman scattering spectroscopy (Raman).....	20
2.2.4 Transmission electron microscopy (TEM).....	21
2.2.5 Photoluminescence (PL).....	23
<b>References.....</b>	<b>25</b>
<b>Chapter 3 Growth and characterization of ZnO nanowires.....</b>	<b>27</b>
<b>3.1 Synthesis of ZnO nanowires.....</b>	<b>27</b>
3.1.1 Growth method.....	27
3.1.2 Growth mechanism.....	28
<b>3.2 Growth conditions of vertical ZnO nanowires.....</b>	<b>29</b>
3.2.1 Seeds layer.....	30

3.2.2 Growth temperature.....	32
3.2.3 Gas concentration.....	34
<b>3.3 Characterization of vertical ZnO nanowires.....</b>	<b>36</b>
3.3.1 Morphology.....	36
3.3.2 Crystalline structure.....	37
3.3.3 Optical properties.....	39
<b>3.4 Conclusions .....</b>	<b>40</b>
<b>References.....</b>	<b>42</b>
<b>Chapter 4 Type-II ZnO/ZnSe quantum coaxial cables.....</b>	<b>45</b>
<b>4.1 Growth of ZnO/ZnSe quantum coaxial cables.....</b>	<b>45</b>
4.1.1 Vapour phase growth of ZnSe shell.....	45
4.1.2 Liquid phase growth of ZnSe shell.....	46
<b>4.2 Characterization of ZnO/ZnSe quantum coaxial cables.....</b>	<b>48</b>
4.2.1 Crystalline structure.....	48
4.2.2 Optical properties.....	52
<b>4.3 Type-II ZnO/ZnSe quantum coaxial cables solar cells.....</b>	<b>54</b>
<b>4.4 Conclusions .....</b>	<b>55</b>
<b>References.....</b>	<b>57</b>
<b>Chapter 5 Summary and prospect.....</b>	<b>59</b>
<b>Appendix.....</b>	<b>61</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>62</b>

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# 第一章 绪论

随着能源危机和环境污染的加剧，清洁绿色、可再生的太阳能电池发电受到广泛的关注。目前，由于太阳能电池成本较高、效率较低等因素的制约，难以进行大规模的应用。纳米材料由于具有比表面积大、晶体质量好等优点，用于太阳能电池，可以增加有效结面积、增加光的吸收和降低非辐射复合，从而提高太阳能电池的光电转换效率。同时，ZnO 具有宽禁带半导体的许多优势，且与 II-VI 族材料结合，在界面处可形成 II 型异质结构，可调节有效带隙至可见光区域，使电子-空穴对分离产生光生电压，有望成为新型高效的太阳能电池的功能结构材料。

## 1.1 太阳能电池的发展与现状

太阳能电池是利用光伏效应将太阳能直接转换为电能的器件。光伏效应是法国科学家贝克雷尔在 1839 年首先发现的，它是指光照射到半导体材料，导致电荷分布状态改变而产生光电压，并在回路中形成光电流的现象。半导体光伏效应的光谱响应与材料的禁带宽度有关，低于禁带宽度的光子不能激发电子从价带跃迁至导带，只有高于禁带宽度的光子可激发载流子的带间跃迁，才会引起光伏效应。1954 年美国贝尔实验室的科学家成功研制出第一块光电转换效率为 6% 的单晶硅太阳能电池<sup>[1]</sup>，标志着人类将太阳光能转换为电能的光伏发电技术的诞生。此后，太阳能电池技术得到迅速发展，特别是在卫星、航天器等空间应用领域。随着煤炭、石油等能源逐渐枯竭，清洁绿色、可再生的太阳能受到各国越来越迫切的关注，欧美一些先进国家已经率先在民用领域大规模地使用太阳能电池发电，并制定一系列鼓励光伏发电的优惠政策和庞大的光伏工程计划，极大地推动太阳能光伏产业的发展。

太阳能电池基本原理是利用工作于反向偏压的 p-n 结或金属-半导体接触等结构，将光激发的电子-空穴对予以分离，在电池两端产生电压，并在回路中形成电流<sup>[2]</sup>。太阳能电池包含硅太阳能电池、化合物半导体太阳能电池和染料敏化太阳能电池等多种类型。硅是发展最早、技术最成熟的太阳能电池材料，经过多年的发展，各种以硅为原料的太阳能电池组件已经取得大规模的商业应用，转换

效率如表 1.1 所示。但由于硅为间接带隙半导体，禁带宽度仅为 1.1 eV，太阳光谱中高于禁带宽度的能量，一部分激发电子从价带跃迁到导带，另一部分能量将以热量的方式耗散，导致其理论最高效率仅为 24~26%，制约着硅太阳能电池的发展。为了进一步提高太阳能电池的转换效率，直接带隙半导体因其较高的理论转换效率而受到越来越多的关注，如 GaAs、GaInP、CdTe、CuInGaSe<sub>2</sub> 等 III-V 族和 II-VI 族半导体材料，其转换效率如表 1.1 所示。ZnO 基半导体为直接带隙半导体，具有原料丰富、价格便宜、化学稳定性好、毒性小、熔点高、激子束缚能大以及外延生长温度低等优点，具有广阔的应用前景。但由于 ZnO 为天然的 n 型材料，其本征缺陷的自补偿作用导致 p 型掺杂困难，难以制成 p-n 结或 p-i-n 结构，严重制约了 ZnO 基材料的器件应用。为了实现 ZnO 基半导体的光伏应用，人们提出用 ZnO 与 II-VI 族材料结合形成 II 型的异质结，替代传统的 p-n 结构，利用界面处的能级差实现电子-空穴对的分离，产生光伏效应。这方面的研究正处于起步阶段，目前已受到广泛关注<sup>[26-31]</sup>。

表 1.1 各种太阳能电池的光电转换效率<sup>[3, 4]</sup>

太阳能电池种类	半导体材料	实验室最高效率	工业产品最高效率
硅太阳能电池	单晶硅	24.7%	21.5% <sup>[5]</sup>
	多晶硅	20.3%	17.84% <sup>[6]</sup>
	多晶硅薄膜	18%	10%
	非晶硅薄膜	16.6%	5~7%
化合物太阳能电池	CIGS 薄膜	19.5% <sup>[7]</sup>	15.7% <sup>[8]</sup>
	CdTe	13.38%	~10%
	GaInP/GaAs	25.7%	23.1%
	GaInP/GaAs/InGaAs	38.9% <sup>[9]</sup>	——
	GaInP/GaInAs/Ge	41.1% <sup>[10]</sup>	25% <sup>[11]</sup>
染料敏化太阳能电池	TiO <sub>2</sub>	11% <sup>[12]</sup>	——

## 1.2 具有光伏效应的 ZnO 基 II 型异质结

### 1.2.1 ZnO 的晶格结构与性质

ZnO 具有纤锌矿 (B4)、闪锌矿 (B3) 和岩盐矿 (B1) 三种晶体结构, 如图 1.1 所示。ZnO 在常温常压下的稳定相为六角纤锌矿结构, 每个 Zn 原子与四个 O 原子按四面体排布, 其晶格常数为  $a=0.325 \text{ nm}$ ,  $c=0.521 \text{ nm}$ <sup>[13]</sup>。稳态的闪锌矿结构一般只能在立方结构的衬底上外延获得。当晶体受一定的外部压强作用, 晶格尺寸减少引起的离子库仑作用超过自身的共价作用时, ZnO 会从纤锌矿结构转变为岩盐矿结构<sup>[14]</sup>。六角纤锌矿 ZnO 为直接带隙宽禁带半导体材料, 常温下的禁带宽度为 3.37 eV, 发光波长相应于紫外 368 nm, 其自由激子束缚能高达 60 meV, 大于室温下电子的热运动动能 (26 meV)。因此, ZnO 材料具有良好的温度特性, 容易在较低激发能量下实现高效率的受激发射, 适合高温的紫外发光器件和蓝紫光探测器等光电子器件<sup>[15-20]</sup>。另外, 由于它是一种宽禁带半导体, 不吸收可见光, 目前常用作太阳能电池的透明导电电极<sup>[21-24]</sup>。

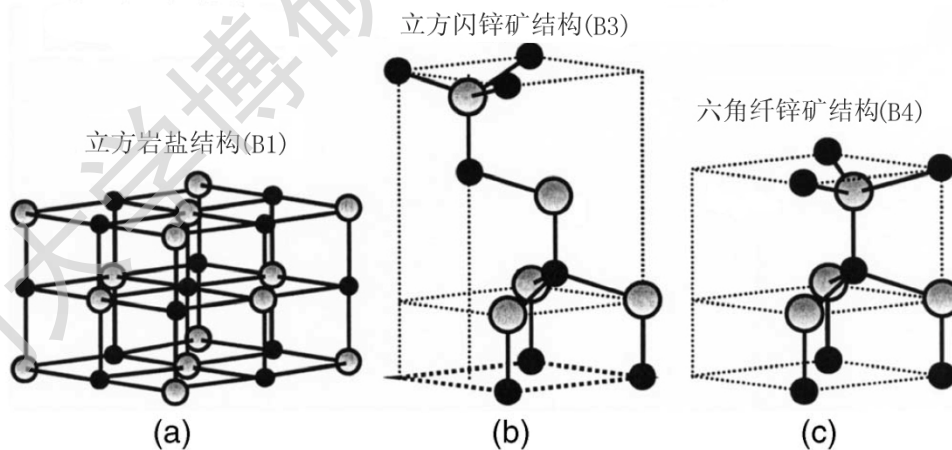


图 1.1 ZnO 的三种晶体结构<sup>[25]</sup>。

### 1.2.2 II 型异质结的能带排布

同质结是由导电类型相反的同一种半导体的单晶材料组成, 而半导体异质结是指由两种不同的半导体单晶材料组合成的结构, 可分为反型异质结和同型异质结, 其中前者是指由导电类型相反的两种不同的半导体单晶材料所形成的异质结, 而后者是指由导电类型相同的两种不同的半导体单晶材料形成的异质结<sup>[25]</sup>。根据组成异质结两种材料的能带匹配情况, 通常可以把异质结分为两类: I 型、

II 型和 III 型。其中导带底和价带底均位于窄带材料中的称为 I 型，电子和空穴都受到宽带隙层势垒的限制，如图 1.2 (a) 所示；导带底和价带顶分别位于两种不同的半导体材料中的称为 II 型，如图 1.2 (b) 所示；而价带顶高于另一种材料的导带底的称为 III 型。对于 I 型异质结，激发产生的电子-空穴对将聚焦在窄带材料中，而对于 II 型异质结，电子和空穴将在空间上产生分离，电子聚焦在一种材料，而空穴聚集在另一种材料，从而在两种半导体材料的界面形成电势差，产生类似于传统 p-n 结的光伏效应。因此，可利用 II 型异质结的这一特性制作太阳能电池器件。

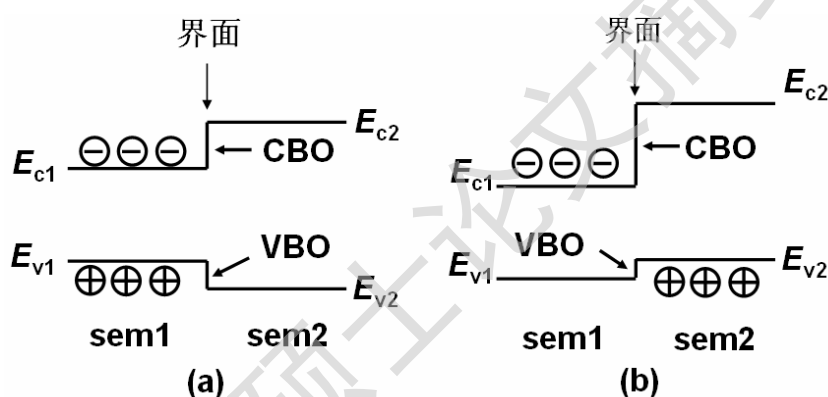


图 1.2 不同异质结的能带排布示意图，(a) I 型；(b) II 型<sup>[25]</sup>。

### 1.2.3 II-VI 族半导体的 II 型异质结

II-VI 族材料均为直接带隙的宽禁带半导体，带隙均高于太阳能电池的最佳带隙 1.4~1.5 eV，不利于太阳光的吸收，难以直接应用于太阳能电池。但两种 II-VI 族半导体材料形成的 II 型异质结时，通过界面跃迁，其有效带隙比这两种半导体材料的带隙都要小，通过应力及相结构调控，可调节异质结的有效带隙至可见光波段，使其具有在光伏器件应用的潜力<sup>[26, 29]</sup>。表 1.2 列出了不同 II-VI 族半导体构成的 II 型异质结的有效带隙，从表中可以看到，与 ZnO 相关的异质结中，ZnO/ZnSe 或 ZnO/ZnTe 异质结的理论带隙较有利于太阳光的吸收，比较适合于太阳能电池的应用。考虑到 ZnTe 材料的剧毒性，目前较多的研究集中在 ZnO/ZnSe 异质结中。但由于 ZnO 与纤锌矿 ZnSe 之间的晶格失配较大(约 23%)，高质量的 II 型异质结生长是目前研究的一个难点。同时，目前理论计算的 ZnO/ZnSe 的 II 型异质结的有效带隙为 1.84 eV，仍大于太阳能电池的最佳带隙，如何调控它的有效带隙是目前研究的另一个难点<sup>[26]</sup>。



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库