

十周年专栏

硅纳米晶体的制备、性质及其在光电器件中的应用

倪朕伊, 皮孝东, 杨德仁

(浙江大学材料科学与工程学院 硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 硅纳米晶体作为最重要的元素半导体-硅的一种纳米形式, 由于具有独特的光电特性和友好的环境相容性引起了研究者的广泛关注。近年来, 人们围绕着量子限域效应、表面效应和掺杂效应三个最重要的因素对硅纳米晶体的性质开展了研究, 并通过三者对硅纳米晶体的电学和光学性能进行调控, 使其满足面向印刷电子、硅基集成和生物兼容的高性能光电器件的应用。目前, 基于硅纳米晶体的太阳能电池、发光二极管和光电探测器等重要光电器件已经被研制出来。综述了近年来国内外研究者在硅纳米晶体的制备、性质研究及其在光电器件中的应用所取得的研究进展, 并展望了硅纳米晶体在材料性能调控方面的发展前景。

关键词: 硅; 纳米晶体; 量子限域效应; 表面效应; 掺杂效应; 光电器件

中图分类号: TN3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)07-0491-15

Synthesis, Properties and Optoelectronic Device Applications of Silicon Nanocrystals

NI Zhenyi, PI Xiaodong, YANG Deren

(State Key Laboratory of Silicon Materials, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: As one of the nanostructures of the most important elemental semiconductor-silicon, silicon nanocrystals have attracted great research interests given their remarkable optoelectronic properties and environmental friendliness. In the past decades, tremendous work has been carried out to understand the quantum confinement effect, surface effect and doping effect of silicon nanocrystals and to modify the electric and optical properties of silicon nanocrystals for the purpose of applications in printed electronics, silicon-based optoelectronics and biocompatible high-performance optoelectronics. Up to now, typical optoelectronic devices based on silicon nanocrystals including solar cells, light-emitting diodes and photodetectors have been successfully fabricated. The paper summarizes the recent progress obtained on the investigations of the synthesis, properties and optoelectronic device applications of silicon nanocrystals. In addition, we outlook the perspective of silicon nanocrystals with desirable properties for high-performance device applications.

Key words: silicon; nanocrystals; quantum confinement effect; surface effect; doping effect; optoelectronic devices

1 前 言

硅是当前最重要的一种元素半导体材料。从 20 世纪 50 年代开始, 硅材料广泛应用于微电子、太阳能光伏、半导体功率器件、传感器、微机械等领域。以硅材料为

基础的半导体工业的发展极大地促进了电子科学和信息技术的发展。然而, 硅作为一种间接带隙半导体, 其发光过程需要声子参与, 因此发光效率极低, 制约了其在光电子学领域中的应用。自 1990 年 Canham 等^[1]首次在室温下发现了多孔硅的光致发光现象并提出量子限域模型以来, 作为纳米尺度的硅-硅纳米晶体便引起了人们的广泛关注和研究。量子限域效应表明, 在玻尔半径以下硅纳米晶体具有异于体材料的电子能带结构和发光特性, 为硅纳米晶体在下一代光电子学器件上的应用提供了新的思路。得益于硅纳米晶体独特的光学性质, 目前它已经被应用于太阳能光伏、发光二极管、光电探测器、生物成像等领域。

本文综述了近年来国内外研究者在硅纳米晶体领域

收稿日期: 2018-06-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFA0205700); 国家自然科学基金面上项目(61774133, 61474097); 国家自然科学基金创新研究群体项目(61721005)

第一作者: 倪朕伊, 男, 1989 年生, 博士后

通讯作者: 杨德仁, 男, 1964 年生, 中国科学院院士, 博士生导师,
Email: mseyang@zju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.07.02

的研究进展,同时也介绍了作者课题组的相关工作。首先介绍了硅纳米晶体主要的几种制备方法及其特点,然后围绕硅纳米晶体的量子限域效应、表面效应和掺杂效应阐述了硅纳米晶体的性质,最后介绍了硅纳米晶体在太阳能电池、发光二极管和光电探测器 3 种重要的光电器件上的应用及其前景展望。

2 硅纳米晶体的制备

目前,硅纳米晶体主要有以下几种存在方式:多孔硅中的硅纳米晶体(图 1a)^[2]、镶嵌在介质中(氧化硅或氮化硅等)的硅纳米晶体(图 1b)^[3]以及独立存在的硅纳米晶体(图 1c)^[4]。

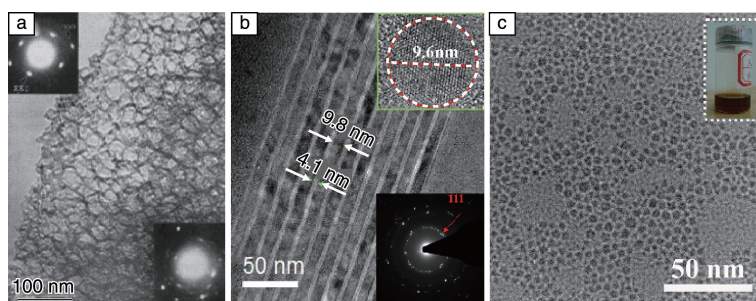


图 1 TEM 照片: (a)通过化学腐蚀法制备的多孔硅(插图为选区电子衍射照片)^[2], (b)镶嵌于氧化硅介质中的硅纳米晶体(插图为硅纳米晶体的高分辨 TEM 照片和选区电子衍射照片)^[3], (c)采用冷等离子体法制备的表面改性的独立存在的硅纳米晶体(插图为硅纳米晶体的胶态溶液)^[4]

Fig. 1 TEM images: (a) porous silicon formed by stain etching procedure (insets show the SAED of porous silicon)^[2], (b) silicon nanocrystals embedded in SiO₂ matrix (insets show the high-resolution TEM image of a silicon nanocrystal and the SAED of silicon nanocrystals)^[3], (c) freestanding silicon nanocrystals (inset shows a colloidal silicon nanocrystal solution)^[4]

2.1 多孔硅中的硅纳米晶体

多孔硅中的硅纳米晶体是最早被研究的一种纳米硅材料。其制备方法为将硅片放入氢氟酸的水溶液或乙酸等溶液中,通过阳极氧化(anodization)或化学腐蚀(stain etching)的方法获得多孔硅^[1, 2, 5]。一般而言,通过阳极氧化制备的多孔硅中的硅纳米晶体具有更高的发光效率、更好的均匀性和更佳的可重复性。在硅片的刻蚀过程中,通常可以加入乙醇以减少刻蚀产生的氢气泡,提高多孔硅的均匀性和质量。另外,研究发现在反应过程中引入光照可以加快刻蚀反应的进程,并对多孔硅中的硅纳米晶体的发光波长进行调控^[6]。对于轻掺杂的 n 型硅片,刻蚀过程中的光照对获得具有发光特性的硅纳米晶体至关重要^[7]。此外, Koshida 等^[8]研究表明,在硅片的刻蚀过程中加上磁场可以有效提高多孔硅中硅纳米晶体的发光效率。

2.2 镶嵌在介质中的硅纳米晶体

镶嵌在氧化硅介质中的硅纳米晶体是硅纳米晶体最重要的存在形式之一,其制备方法包括磁控溅射法^[9]、等离子体化学气相沉积法(PECVD)^[3]和离子注入法^[10]。磁控溅射法制备镶嵌在氧化硅介质中的硅纳米晶体的方法为:首先以硅片和二氧化硅作为靶材,通过磁控溅射在硅衬底上沉积富硅氧化硅(SRSO)薄膜,然后在氮气氛下进行高温热处理(约 1100 ℃),最终形成镶嵌在氧化硅

介质中的硅纳米晶体。合成的硅纳米晶体尺寸主要受富硅氧化硅薄膜沉积过程中的硅含量和后续热处理温度这两个因素控制。Nesbit 提出了硅纳米晶体尺寸的计算公式,如式(1)^[11]:

$$r_2^2 = r_1^2 + 2Dt \left[\frac{C_m - C_a}{C_b - C_a} \right] \quad (1)$$

其中 C_m 为富硅氧化硅中硅的浓度, C_a 为二氧化硅中硅的浓度, C_b 为晶体硅中硅原子的浓度, r_1 为初始形核半径, r_2 为在高温热处理 t 时间后硅纳米晶体的半径, D 为硅原子在二氧化硅中的扩散系数。

采用这种方法也可以实现对硅纳米晶体的硼、磷掺杂。以硅片、二氧化硅和 B₂O₃(P₂O₅)作为靶材,在氩气氛下溅射,可以得到掺硼(磷)的富硅氧化硅薄膜;然后在氮气氛中加热,可以得到镶嵌在硼硅酸盐玻璃(BSG)或磷硅酸盐玻璃(PSG)中的硼或磷掺杂的硅纳米晶体;若同时采用 B₂O₃和 P₂O₅作为靶材,可以得到镶嵌在硼磷硅酸盐(BPSG)中的硼-磷共掺的硅纳米晶体。日本神户大学的 Fujii 等^[9, 12, 13]采用这种方法,制备得到尺寸在 3~16 nm 可调、硼和磷原子理想掺杂浓度(原子百分含量,下同)可达 1.5%和 1.9%的硅纳米晶体。浙江大学 Xie 等^[14]采用类似的方法,制备了理想掺硼浓度为 5.43%的镶嵌在氧化硅介质中的硅纳米晶体。

等离子体化学气相沉积法制备镶嵌在二氧化硅中的

硅纳米晶体是以硅烷(SiH_4)为主要气体,在高频电磁场的作用下,硅烷电离成等离子体,通过控制硅烷的流量可以在硅片或石英等衬底上沉积得到均匀致密的非晶硅薄膜。在硅烷电离沉积非晶硅薄膜的过程中,同时通入掺杂气体,如硼烷(B_2H_6)或磷烷(PH_3),可以制备硼掺杂、磷掺杂或硼磷共掺杂的非晶硅薄膜。随后,将制备的非晶硅薄膜置于高温环境中进行热处理,得到镶嵌于氧化硅介质中的硅纳米晶体。南京大学的 Xu 等^[3, 15, 16]采用这种方法制备得到硼、磷原子理想掺杂浓度可达 6.0% 和 4.0% 的硅纳米晶体。

2.3 独立存在的硅纳米晶体

独立存在的硅纳米晶体由于容易制备面向印刷电子学的胶态硅纳米晶体溶液,受到研究者的广泛关注。独立存在的硅纳米晶体可以通过多种方法制备,例如:将上述通过刻蚀硅片制备的多孔硅进行研磨获得硅纳米晶体粉末,或者对镶嵌在氧化硅介质中的硅纳米晶体进行刻蚀以释放其中的硅纳米晶体^[9],此外,还可以通过液相法或气相法直接合成独立存在的硅纳米晶体。

2.3.1 液相法制备独立存在的硅纳米晶体

Korgel 等^[17, 18]采用超临界流体法制备了从金属到半导体的多种纳米结构。他们在辛醇和己烷的超临界流体中,通过热解二苯基硅烷,得到表面被烷氧基钝化、粒径为 1.5~4 nm 的硅纳米晶体。超临界流体高的扩散系数可以保证获得硅纳米晶体的尺寸分布范围较窄,同时由于硅纳米晶体表面被烷氧基钝化,其光学性质较好,量子效率可以达到 23% 以上。

液相法中,除了热分解法还可以采用还原法制备硅纳米晶体。1992 年 Heath 等^[19]在高温高压反应釜中,用钠溶液还原四氯化硅(SiCl_4)和 RSiCl_3 ($R=\text{H}$ 或 辛基)。经过 3~7 d 的反应,他们得到单分散的尺寸分布为 2~9 nm 的硅纳米晶体。1996 年 Bley 等^[20]提出用 Zintl 化合物 (ASi , $A=\text{Na}$, K 或 Mg) 还原前驱体来制备硅纳米晶体。Tilley 等^[21]利用铝基强还原法来制备硅纳米晶体,他们将 SiCl_4 溶解在表面活性剂四正辛基溴化铵 (TOAB) 和无水甲苯中,然后向形成的倒转胶束加入两倍过量还原剂 LiAlH_4 ,制备得到表面被氢钝化的硅纳米晶体。Pettigrew 等^[22]用溴 (Br_2) 与 Mg_2Si 在冷却回流的辛烷中反应,得到了可以有效发光的硅纳米晶体。

液相法制备独立存在的硅纳米晶体具有反应条件简单、成本较低的优势,但由于其反应步骤多,反应起始物和中间产物难以除尽,因此硅纳米晶体纯度不高。另外液相法也难以对硅纳米晶体的尺寸进行精确地调控。

2.3.2 气相法制备独立存在的硅纳米晶体

在气相中热分解前驱体得到独立存在的硅纳米晶体

是目前最常用的制备硅纳米晶体的方法。早在 1976 年, Murthy 等^[23]就报道了在高温气溶胶中分解硅烷得到大尺寸的硅纳米晶体 (30~80 nm)。诸多研究者对此方法进行了改进,制备了不同尺寸、不同发光波长的硅纳米晶体。Swihart 等^[24, 25]提出利用 CO_2 激光分解硅烷的方法来合成硅纳米晶体,得到平均粒径约为 5 nm 的硅纳米晶体,其产率达到 20~200 mg/h。此外,他们对制备的硅纳米晶体用氢氟酸和硝酸进行刻蚀后,再用烯烃、烯酸等不饱和和烃对其进行表面改性,得到了发光效率高、发光波长在可见光范围可调的硅纳米晶体。

美国明尼苏达大学的 Kortshagen 等^[26, 27]发明了冷等离子体中分解前驱体制备硅纳米晶体的方法。采用这种方法可以制备尺寸、晶型、表面化学状态和化学计量比可控的硅纳米晶体。这种方法制备的硅纳米晶体的尺寸主要受硅的前驱气体(如硅烷)在混合气体中的分压 (P_{Si}) 和硅纳米晶体晶核在等离子体中的停留时间 (t) 控制。硅的前驱气体分压越大,硅纳米晶体在等离子体中的停留时间越长,其颗粒尺寸越大。停留时间由式 (2) 给出:

$$t = \frac{273\pi r^2}{300F} L \times P \quad (2)$$

式中 r 为反应腔石英玻璃管的半径, F 为气体总流量, L 为等离子体的长度, P 为等离子体的气压。通过上述经验公式可以发现,调节反应腔体中气体的总流量、硅的前驱气体分压以及反应腔体的气压能够改变硅纳米晶体的尺寸。另外,通过组合等离子体,可以对制备的硅纳米晶体直接进行刻蚀和表面改性,改善其发光性能^[28]。

与其他气相法相比,冷等离子体制备独立存在的硅纳米晶体具有反应条件较为简单、生产效率高和制备的纳米晶体尺寸分布均匀等优势。此外,冷等离子体法还能方便地对硅纳米晶体进行掺杂^[29-32]。如图 2a 所示,在采用硅烷制备硅纳米晶体的冷等离子体腔体中,加入硼或磷的前驱体乙硼烷 (B_2H_6) 或磷烷 (PH_3),可以制备硼或磷掺杂的硅纳米晶体;同时加入两种前驱体还能够得到硼-磷共掺杂的硅纳米晶体。作者课题组采用冷等离子体法制备了尺寸约为 3~14 nm 可调、硼和磷的理想掺杂浓度达到约 40% 和 20% 的硼、磷掺杂的硅纳米晶体^[30-32]。研究表明,在冷等离子体法制备的硼、磷掺杂的硅纳米晶体中,硼和磷的实际掺杂浓度可以超过两者在硅中的固溶度,形成“超级掺杂”(hyper-doping)^[30]。这是由于在冷等离子体中硅纳米晶体的掺杂主要由动力学过程控制,掺杂和硅纳米晶体的生长过程同时进行,掺杂效率取决于杂质原子和硅纳米晶体的碰撞和脱附几率,因此能够规避热力学上的自清洁效应,使掺杂原子进入硅纳米晶体内部,如图 2b 所示。

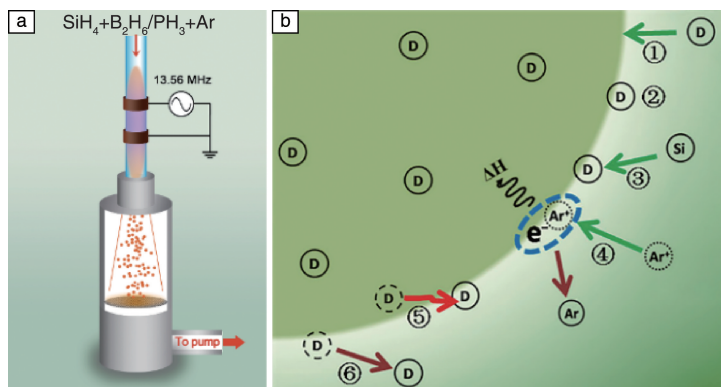


图 2 采用冷等离子体法制备硼、磷掺杂的硅纳米晶体示意图(a), 在冷等离子体中硅纳米晶体的硼和磷掺杂的动力学过程示意图^[30](b)

Fig. 2 Schematic of the nonthermal plasma system for the synthesis of B- and P-doped silicon nanocrystals (a), model for the doping of a silicon nanocrystal in nonthermal plasma^[30](b)

3 硅纳米晶体的性质

3.1 量子限域效应

对于半导体材料, 当其尺寸小于其激子波尔半径时会呈现出与体材料不同的性质。激子波尔半径(a_B)的计算公式如式(3)所示:

$$a_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] \quad (3)$$

式中 \hbar 为普朗克常量, ϵ 为真空介电常数, e 为电子电量, m_e 为电子有效质量, m_h 为空穴有效质量。对硅来说, 其激子波尔半径约为 5 nm。当晶体硅的尺寸小于 2 倍的激子波尔半径(约 10 nm)时, 便会具有量子限域效应, 此时的硅纳米晶体常被称为硅量子点。由于量子限域效应, 硅纳米晶体中的载流子(电子和空穴)的运动受到限制, 其能带结构由原来的连续能级变为准连续分裂能级, 同时在禁带中多出 1~3 个激子能级, 如图 3a 所

示^[33, 34]。随着硅纳米晶体尺寸的减小, 其能带会发生展宽, 因此其禁带宽度(E_g)随着纳米晶体尺寸的减小而增大, 如图 3b 所示^[35]。作者课题组的研究表明^[35], 硅纳米晶体的 E_g 随尺寸(d)的变化可以较好地用有效质量近似(EMA)理论进行拟合, 如式(4)所示:

$$E_g = E_0 + A d^{-2} + B d^{-1} \quad (4)$$

其中 E_0 是体硅的禁带宽度(1.12 eV), A 和 B 为常数。通过对尺寸为 2~10 nm 的硅纳米晶体进行拟合, 可以得到 A 和 B 分别为 2.58 和 0.83 eV·nm⁻¹。此外, Buuren 等^[36]研究表明, 硅纳米晶体的 E_g 增大是由价带向下、导带向上移动造成的, 并且价带移动的能量是导带移动能量的两倍, 即 $\Delta E_{VB} = 2\Delta E_{CB}$ 。

在硅纳米晶体中, 电子和空穴由于空间尺度上的局限, 其动量的不确定性会显著增大, 从而使电子跃迁或电子-空穴对复合在一定程度上不需要声子的参与也可以满足动量守恒。因此, 硅纳米晶体具有优异的光学吸收

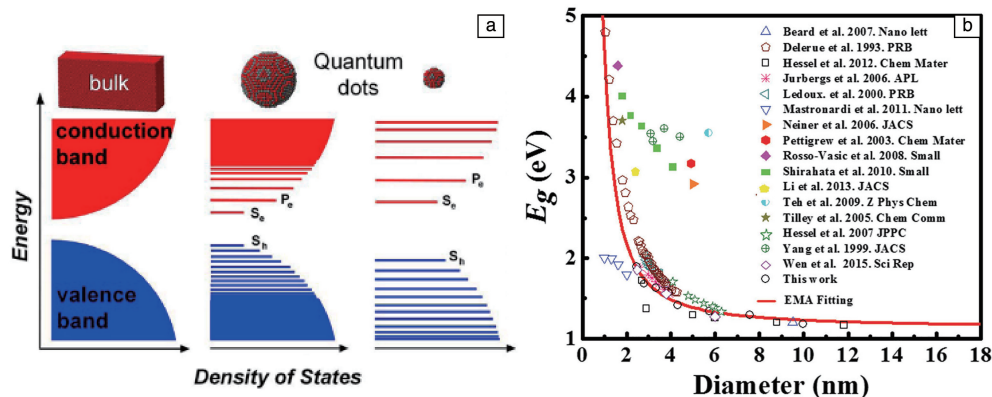


图 3 量子限域效应对硅纳米晶体能级结构的影响^[33](a), 硅纳米晶体的禁带宽度随尺寸的变化关系图^[35](b)

Fig. 3 Influence of the quantum confinement effect on the band structure of a silicon nanocrystal^[33](a), dependence of the bandgap of silicon nanocrystals on their sizes^[35](b)

和发光特性。Lee 等^[37]计算表明, 硅纳米晶体中硅原子的吸收截面在入射光能量大于 2.2 eV 时可达体硅中硅原子吸收截面的 5 倍。其原因在于硅纳米晶体中 X 能谷(导带底)的电子波函数在 k 空间的分布由于量子限域效应扩展到 Γ 点, 增强了电子在 Γ 点的直接跃迁。随着硅纳米晶体尺寸的减小, 这种直接跃迁的几率会显著增大, 因此硅纳米晶体的吸收强度随着其尺寸的减小而增大。除了增强光学吸收, 量子限域效应还会显著提高电子-空穴对的辐射复合速率, 从而使硅纳米晶体能够高效地发光^[34]。另外, 通过改变硅纳米晶体的尺寸, Pi 等^[38]获得了从绿光到红光发光波长可调的硅纳米晶体, 这也是由量子限域效应引起的。

3.2 表面效应

随着硅纳米晶体尺寸的减小, 越来越高的比表面积使表面效应对硅纳米晶体的性质产生显著的影响。对于硅纳米晶体, 氢钝化是最简单的一种表面钝化形式。由于氢钝化基本不影响硅纳米晶体核心的性质, 因此通常被用于硅纳米晶体理论计算的模型中^[39, 40]。当用硅烷作为硅的前驱体来合成硅纳米晶体时, 所得到的硅纳米晶体的表面一般最初是被氢钝化的。然而, 氢钝化的硅纳米晶体表面在空气或水中很容易会被氧化, 造成硅纳米晶体的电学和光学性能不稳定^[41]。另外, 氢钝化的硅纳米晶体在各种普通溶剂中的分散性较差, 制约了硅纳米晶体的应用。因此, 硅纳米晶体通常需要经过表面改性以获得理想的电学和光学性能, 以及配置适用于器件制备的胶态硅纳米晶体溶液。

氢化硅烷化(hydrosilylation)是目前最常用的一种硅纳米晶体表面改性方法^[35, 42-45]。它是用链烯烃、苯烯烃或炔烃等含有不饱和碳链的有机物作为改性剂, 在加热或紫外光照的条件下, 通过反应在氢钝化的硅纳米晶体表面链接上烷基配体的过程, 从而显著提高硅纳米晶体的发光量子效率。Jurbergs 等^[44]采用十八烯对硅纳米晶体进行表面改性, 获得了发光波长为 789 nm、量子效率达到 62% 的硅纳米晶体。近期, 作者课题组和捷克布拉格大学的 Greben 等^[45]采用了十二烯对硅纳米晶体进行表面改性, 得到发光波长在 826 nm、量子效率为 60% 的硅纳米晶体。研究表明^[35], 氢化硅烷化能够提高硅纳米晶体的发光量子效率主要有以下两方面原因: 一方面, 氢化硅烷化能够钝化硅纳米晶体表面的悬挂键, 减少表面悬挂键等缺陷对电子-空穴对的非辐射复合作用; 另一方面, 氢化硅烷化引入的配体能在硅纳米晶体表面形成电子势垒, 增强了硅纳米晶体对电子和空穴的限制作用, 从而提高了电子-空穴对的辐射复合速率(如图 4a 所示)。作者课题组对比了十二烯和己烯表面改性的硅纳米晶体

的量子效率, 如图 4b 所示^[35]。由于己烯表面改性后在硅纳米晶体表面形成的烷配体能够引入更高的表面势垒, 因而能够更有效地限制电子和空穴的运动, 获得更高的量子效率。除了采用单一的表面改性剂, 硅纳米晶体的氢化硅烷化还可以同时使用两种不同链长的表面改性剂, 以提高表面配体的覆盖率。Jariwala 等^[46]采用了乙炔和苯乙烯对硅纳米晶体进行表面改性, 研究发现混合改性的硅纳米晶体的表面配体覆盖率可以达到约 50%, 高于单一采用乙炔或苯乙烯改性的硅纳米晶体。类似地, Weeks 等^[47]采用乙炔和苯乙炔对硅纳米晶体进行表面改性, 得到了表面配体覆盖率高达约 58% 的硅纳米晶体。

由于量子限域效应, 人们通常认为硅纳米晶体的荧光量子效率随着纳米晶体尺寸的减小而增大。然而, Mastronardi 等^[48]发现: 在光致发光波长为 800 到 600 nm 时, 硅纳米晶体的荧光量子效率随纳米晶体尺寸的减小而减小。作者课题组进而在硅纳米晶体的整个量子限域效应范围内(尺寸约为 2~10 nm)研究了荧光量子效率随纳米晶体尺寸的变化规律, 如图 4c 所示^[35]。在光致发光波长为 1100 到 740 nm 时, 硅纳米晶体的量子效率随着尺寸减小而增大; 在发光波长为 740 到 600 nm 时, 量子效率随着尺寸减小而减小。进一步研究表明, 随着硅纳米晶体尺寸的减小, 由于其表面悬挂键密度的增加, 其非辐射复合速率也增大, 从而辐射复合速率随着硅纳米晶体尺寸的减小先升高后降低(图 4d)。前者是由量子限域效应引起的, 而后者是由于在非常小的硅纳米晶体中电子会具有更高的能量从而隧穿通过表面势垒层(图 4a), 导致了辐射复合速率的降低。因此, 硅纳米晶体的最佳荧光量子效率出现于特定尺寸的纳米晶体中, 并且具有最佳荧光量子效率的硅纳米晶体尺寸随表面配体的不同而不同(图 4b)。这表明硅纳米晶体的发光特性同时受到量子限域效应和表面效应的影响。

此外, 硅纳米晶体的表面态本身也可以成为有效的发光中心。Pi 等^[38]发现, 氧化在硅纳米晶体表面引入的缺陷态能够使纳米晶体发出蓝光。Dasog 等^[49]通过在硅纳米晶体表面引入含氮的配体, 使硅纳米晶体能够发出蓝光。通过调控硅纳米晶体表面的氧化态和含氮配体, 制备了发光颜色从蓝色到黄色可调的硅纳米晶体^[50]。Li 等^[51]近期采用 1,2,3,4-四氢卡唑-4-酮(1,2,3,4-tetrahydrocarbazol-4-one)对硅纳米晶体进行表面改性, 获得了发光波长为 555 nm、荧光量子效率高达 90% 的硅纳米晶体, 其荧光寿命在 ns 级, 远小于硅纳米晶体自身发光的荧光寿命(μ s 级), 表明其发光机理为表面态发光, 其发光中心为配体引入的表面态。此外, Li 等^[51]发现, 通过改变硅纳米晶体表面的配体, 可以获得不同发光波长的硅纳米晶体。

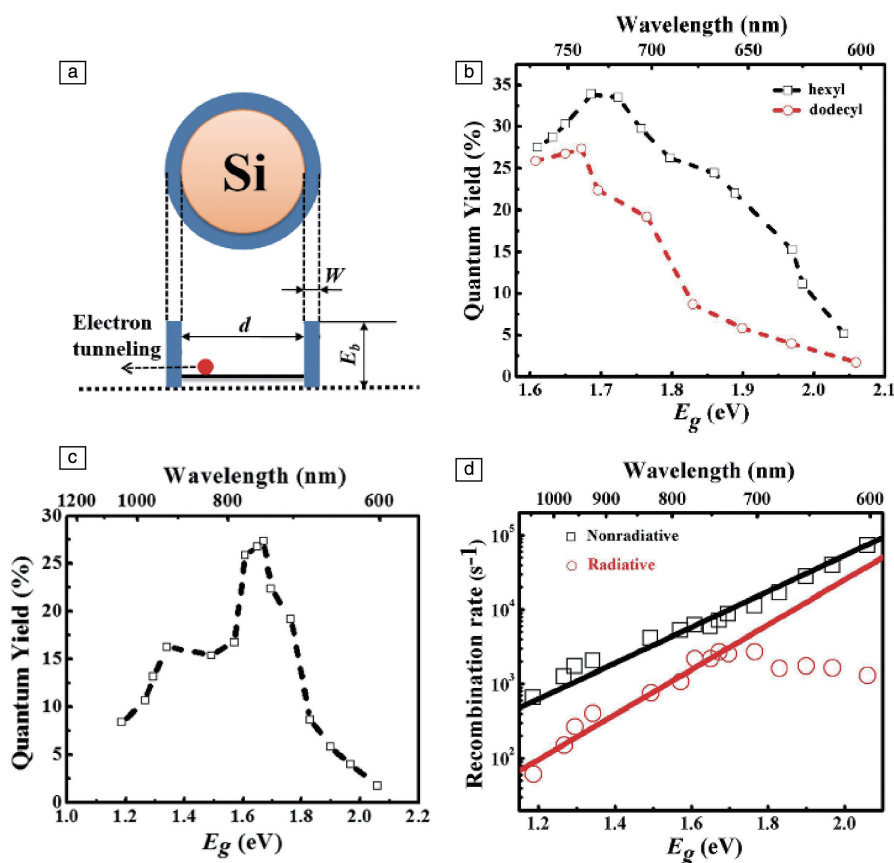


图 4 氢化硅烷化引入的配体在硅纳米晶体表面形成电子势垒的示意图 (a), 十二烯和己烯表面改性的硅纳米晶体的量子效率随尺寸的变化关系 (b), 十二烯表面改性的硅纳米晶体的荧光量子效率随晶体尺寸的变化关系 (c), 辐射复合速率和非辐射复合速率随硅纳米晶体尺寸的变化关系^[35] (d)

Fig. 4 Schematic of the electron tunneling through an energy barrier formed by the coating of a silicon nanocrystal (a), PL quantum yields of dodecene-hydrosilylated and hexene-hydrosilylated silicon nanocrystals with different sizes (b), dependence of the PL quantum yield of dodecene-hydrosilylated silicon nanocrystals on nanocrystal sizes (c), dependence of the radiative and nonradiative recombination rate on the bandgap for dodecene-hydrosilylated silicon nanocrystals^[35] (d)

3.3 掺杂效应

对于半导体材料, 掺杂是调控其电学和光学性能的重要手段。与体硅材料类似, 硅纳米晶体也需要通过掺杂来调控其光电特性。然而由于量子限域效应和表面效应, 硅纳米晶体的掺杂比体材料更具挑战^[52]。同时掺杂也会给硅纳米晶体带来新的特点, 如近红外发光、宽光谱吸收和局域表面等离子体共振 (LSPR) 效应等, 使其在红外发光和红外光电探测等领域具有巨大的应用前景。目前, 对硅纳米晶体掺杂的研究主要集中在镶嵌于氧化硅介质中的硅纳米晶体和冷等离子体法制备的独立存在的硅纳米晶体。

Pi 等^[29]研究了硼、磷掺杂对独立存在的硅纳米晶体的光致发光性能的影响。图 5a 为刚制备和在空气中氧化 5 d 的尺寸约为 3.6 nm 的未掺杂和磷掺杂的硅纳米晶体的光致发光谱, 从图中可以看出, 当磷掺杂的浓度较低

时 (如 0.06%), 硅纳米晶体的光致发光强度较未掺杂时有所增强。这是由于低浓度的磷掺杂能够钝化硅纳米晶体表面的悬挂键, 减少悬挂键引起的非辐射复合, 进而提高了硅纳米晶体的光致发光强度; 而当磷掺杂的浓度进一步增大时, 硅纳米晶体的光致发光强度开始减弱, 此时较多的磷原子能够进入硅纳米晶体内部, 从而导致了电子-空穴对的俄歇复合。日本神户大学的 Fujii 等^[53]和南京大学的 Xu 等^[54]在磷掺杂的镶嵌于氧化硅中的硅纳米晶体中也观察到类似的结果。而对于硼掺杂的硅纳米晶体, 随着硼掺杂浓度的增大, 刚制备和氧化后的硅纳米晶体的光致发光强度都逐渐减弱 (图 5b)。类似的结果在硼掺杂的镶嵌于氧化硅介质中的硅纳米晶体中也得到证实^[55-58]。这主要是由硼掺杂引起的俄歇复合和应力产生的缺陷态导致的发光淬灭。通常, 这种效应只有在在掺硼浓度大于 0.05% 时才较为明显。但是, Puthen 等^[59]

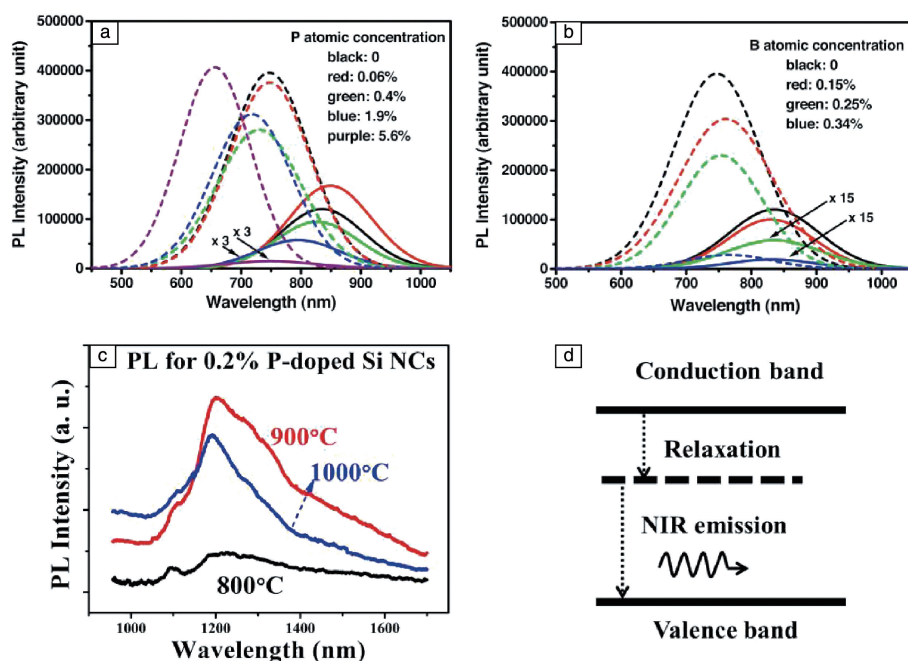


图5 磷掺杂(a)和硼掺杂(b)的独立存在的硅纳米晶体的光致发光谱^[29], 磷掺杂的镶嵌于氧化硅介质中的硅纳米晶体的近红外光致发光谱(c), 磷掺杂的硅纳米晶体的近红外发光机理^[16](d)

Fig. 5 PL spectra of P-doped (a) and B-doped (b) freestanding silicon nanocrystals^[29], near-infrared PL spectra of P-doped silicon nanocrystals embedded in SiO₂(c), schematic of the near-infrared light emission mechanism in P-doped silicon nanocrystals^[16](d)

和 Hiller 等^[60]发现, 在硼掺杂浓度非常低时也能够增强硅纳米晶体的光致发光特性, 他们认为这也是由于低浓度的硼掺杂能够钝化硅纳米晶体表面的悬挂键。

掺杂不仅能够改变硅纳米晶体的光致发光强度, 还能够调节其发光峰位。图 5c 为磷掺杂的镶嵌于氧化硅中的硅纳米晶体在近红外光波段的光致发光谱。相比于未掺杂的硅纳米晶体, 磷掺杂的硅纳米晶体在波长约为 1200 nm 处出现光致发光峰, 其峰强在一定范围内随磷掺杂浓度的增大而增强^[16], 这是由磷掺杂引入的杂质能级引起的光致发光^[15]。作者课题组^[61]通过第一性原理计算表明, 磷掺杂会在硅纳米晶体中引入靠近导带底的杂质能级, 并且杂质能级能够成为有效发光中心。硅纳米晶体价带中受激跃迁的电子会通过弛豫过程占据磷掺杂引入的杂质能级, 进而和价带顶部的空穴复合, 发出近红外波段的光, 如图 5d 所示。此外, Fujii 等^[9]研究表明, 硼和磷共掺杂的硅纳米晶体也具有光致发光特性, 并且发光波长随掺杂浓度和纳米晶体尺寸的变化在 0.85 ~ 1.8 eV 之间可调。实验和理论计算结果表明硼和磷共掺杂会在硅纳米晶体的价带顶和导带底附近分别引入受主和施主能级, 并成为有效的发光中心^[62, 63]。由于受主和施主能级的位置会随硼和磷的掺杂浓度及硅纳米晶体尺寸的变化而变化, 因此硅纳米晶体的发光波长在近红外到可见光波段可调。

局域表面等离子体共振 (LSPR) 是纳米晶体中自由载流子与电磁场的共振作用, 它通常发生于贵金属 (如金和银) 的纳米晶体中。近年来人们发现 LSPR 效应也存在于纳米半导体材料中^[64], 这引起了人们对经典半导体硅的纳米晶体的 LSPR 性能的广泛探索 (图 6a)^[32]。2013 年 Rowe 等^[65]首次证实了磷掺杂的硅纳米晶体具有 LSPR 效应。图 6b 所示为尺寸约为 6.5 nm 的磷掺杂的硅纳米晶体的 FTIR 图谱。相比于未掺杂的硅纳米晶体, 磷掺杂的硅纳米晶体在中红外区域 (0.07 ~ 0.3 eV) 出现共振吸收峰, 其峰位随磷掺杂浓度的增大而蓝移。2015 年作者课题组^[32]和 Kramer 等^[66]在硼、磷掺杂的硅纳米晶体中都观察到了 LSPR 效应。图 6c 显示了尺寸约为 7.5 nm 的硼掺杂的硅纳米晶体的 FTIR 图谱, 硼掺杂后硅纳米晶体在中红外波段出现了显著的共振吸收峰。和金或银的纳米晶体类似, 掺杂的硅纳米晶体的 LSPR 能量也可以近似用 Drude 模型描述, 如式 (5) 所示^[67]:

$$\hbar\omega_{sp} \approx \hbar \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_* (\epsilon_\infty + 2\epsilon_m)}} - \Gamma^2 \quad (5)$$

式中 N 为自由载流子浓度, e 为电子电量, ϵ_0 为真空介电常数, m_* 为电子或空穴的有效质量, ϵ_∞ 为硅纳米晶体的高频介电常数, $\epsilon_\infty = 1 + 10.7 / (1 + (1.84/d)^{1.18})$ (d 为硅纳米晶体的直径), ϵ_m 为环境的介电常数, Γ 为载流子衰减常数。作者课题组的研究表明^[32], 硼掺杂比

磷掺杂具有更高的载流子激活效率,同时硼掺杂的硅纳米晶体具有更好的抗氧化性,因此硼掺杂能够更有效地调控硅纳米晶体的 LSPR 性能。此外,作者课题组还通过紧束缚近似(tight-binding)理论研究了尺寸效应对掺杂硅纳米晶体 LSPR 性能的影响^[67],结果表明:随着掺杂的硅纳米晶体尺寸的减小,其 LSPR 能量逐渐蓝移(如图 6d 所示)。同时,对于尺寸为 4 nm 以上的硅纳米晶体,其内部至少需要 10 个杂质原子才能够产生 LSPR

效应。作者课题组进而在实验中验证了掺杂硅纳米晶体的 LSPR 能量随尺寸的变化规律^[31]。图 6e 为不同尺寸的硼掺杂的硅纳米晶体的 FTIR 图谱,从图中可以看出,随着硅纳米晶体尺寸的减小,其 LSPR 能量逐渐蓝移;而当硅纳米晶体的尺寸非常小时(如约 2.4 nm),它不再具有 LSPR 效应。这是由于小尺寸的硅纳米晶体具有强烈的表面散射作用,使自由载流子在其表面的集体振荡发生淬灭。

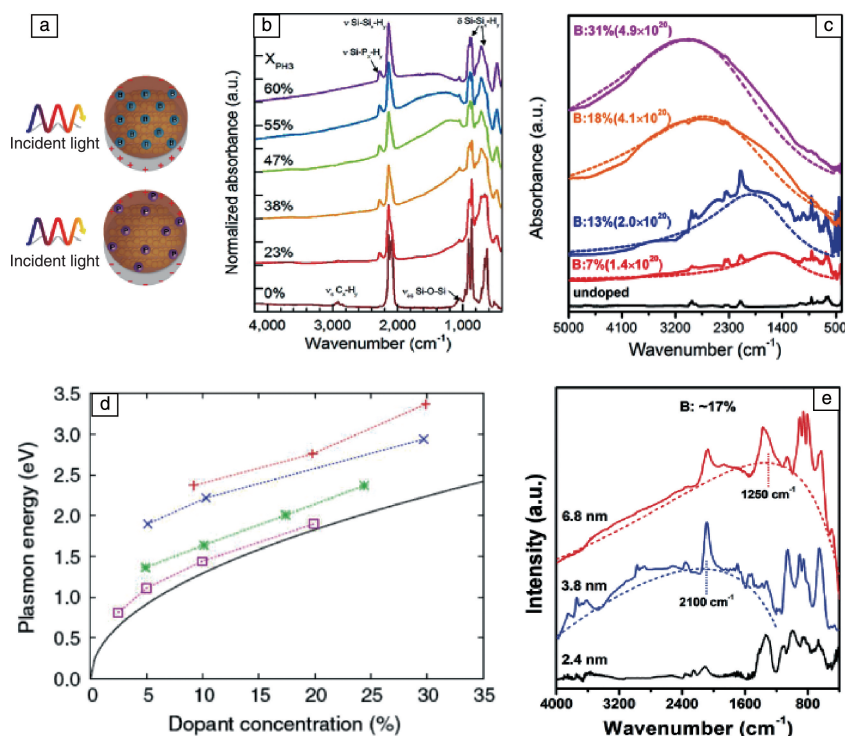


图 6 硼和磷掺杂的硅纳米晶体的 LSPR 示意图(a), 磷掺杂(b)和硼掺杂(c)的硅纳米晶体的 FTIR 图谱^[32], 不同尺寸的磷掺杂的硅纳米晶体的 LSPR 峰位随掺杂浓度的变化关系^[67](d), 不同尺寸的硼掺杂的硅纳米晶体的 FTIR 图谱^[31](e)

Fig. 6 Schematic diagram of the LSPR of B- and P-doped silicon nanocrystals (a), FTIR spectra of P-doped (b) and B-doped (c) silicon nanocrystals^[32], relationship between the LSPR peaks and dopant concentrations for P-doped silicon nanocrystals with different sizes^[67](d), FTIR spectra of B-doped silicon nanocrystals with different sizes^[31](e)

4 硅纳米晶体在光电器件中的应用

硅纳米晶体由于具有独特的光电特性、无毒性以及和现有硅基集成工艺良好的兼容性,故能够广泛应用于诸多领域,如记忆存储^[68, 69]、生物成像^[70, 71]、锂离子电池^[72, 73]、太阳能光伏^[74-82]、发光器件^[83-93]、光电探测器^[4, 94-96]等。以下主要介绍目前硅纳米晶体在太阳能电池、发光二极管(LED)和光电探测器等光电器件中应用的研究进展和前景。

4.1 硅纳米晶体在太阳能电池中的应用

目前,硅纳米晶体在太阳能电池中的应用主要有以下两种形式。一种是将硅纳米晶体的墨水与传统晶体硅

太阳能电池结合,利用硅纳米晶体薄膜的减反射和下转换作用提高太阳能电池效率^[97, 98]。另一种是利用硅纳米晶体制备新结构太阳能电池,如硅纳米晶体镶嵌在氮化硅^[74]、氧化硅^[99]或碳化硅^[100]中的太阳能电池;硅纳米晶体的肖特基结太阳能电池^[101];硅纳米晶体的染料敏化太阳能电池^[102];硅纳米晶体和有机分子杂化太阳能电池^[103]等等。

对于传统晶体硅太阳能电池,提高其效率的途径之一就是制备优质的陷光结构减少光的反射、以增加光的透射。2011年,作者课题组将尺寸约为 3 nm 的硅纳米晶体分散于异丙醇中配成硅墨水,通过旋涂的方法在多晶硅太阳能电池表面沉积了一层硅纳米晶体薄膜,使其电

池效率由 16.9% 提高到 17.5%^[75]。这主要是硅纳米晶体薄膜的减反作用提高了电池效率(如图 7 所示)。随后, 作者课题组利用氢化硅烷化的硅纳米晶体制备硅墨水, 通过喷墨打印的方法在电池表面形成硅纳米晶体薄膜, 使太阳能电池的效率由 17.2% 提高到了 17.5%, 此时硅纳米晶体的下转换作用和薄膜的减反作用共同促进了电池效率的提高^[76]。

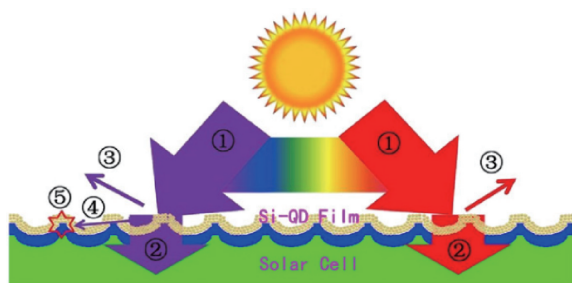


图 7 表面旋涂了硅纳米晶体薄膜的多晶硅太阳能电池示意图。太阳的入射光①穿过硅纳米晶体薄膜后大部分②进入多晶硅太阳能电池中, 而小部分③会被硅纳米晶体薄膜反射出去。而在入射光中的短波长光会被硅纳米晶体薄膜所吸收④, 从而转化为长波长的光⑤进入多晶硅太阳能电池中^[75]

Fig. 7 Schematic of a solar cell with a silicon-nanocrystal film at the solar cell surface under the irradiation of the sun. Incident light ① is transmitted to the solar cell ②, reflected by the silicon-nanocrystal film ③, or absorbed by silicon-nanocrystals ④. The light absorbed by silicon-nanocrystals is mainly in the short-wavelength region. After absorbing the short-wavelength light silicon-nanocrystals emit red light ⑤^[75]

在基于硅纳米晶体的新结构太阳能电池中, 有机-无机杂化太阳能电池是近年来研究的热点之一。其优点是

有机物(共轭高聚物)在可见光区域有很强的吸收, 因此不需要很大的电池厚度, 同时有机物与硅纳米晶体混合在一起很容易通过液相法成膜。2009 年, Liu 等^[78]将硅纳米晶体和聚己基噻吩(P3HT)杂化, 制备出有机-无机杂化太阳电池。他们将粒径分别为 3~5、5~9 和 10~20 nm 的硅纳米晶体和 P3HT 分散于 1,2-二氯苯(DCB)中, 通过旋涂将混合溶液沉积在衬底上。对退火参数、金属电极加工工艺等进行优化后得到最高效率为 1.47% 的太阳电池。Ding 等^[81]利用冷等离子体法制备了尺寸约为 6 nm 的硅纳米晶体, 将其与 P3HT 和 PTB7 分别混合之后旋涂在事先涂有 PEDOT:PSS 的 ITO 上, 形成杂化太阳电池。研究表明, P3HT 作为杂化电池的施主材料时, 由于其禁带较宽(2.0 eV), 因此与硅纳米晶体混合后在波长大于 650 nm 时吸收非常弱。相对而言, PTB7 的禁带较窄, 因此可以在较长波长下进行吸收。基于硅纳米晶体和 PTB7 的太阳电池其电池效率可以达到 2.2%。Ding 等^[79]进一步对杂化太阳电池中硅纳米晶体的表面氧化状态进行调控, 获得了太阳能电池效率达到 3.6% 的硅纳米晶体和 PTB7 杂化太阳电池。除了二元有机-无机杂化太阳电池, 作者课题组还制备了基于硅纳米晶体、P3HT 和 PCBM 的三元有机-无机杂化太阳电池^[80], 器件的结构和能级示意图如图 8 所示。由图可见, 硅纳米晶体的加入能够有效提高杂化层的光吸收, 同时使杂化层形成级联能级(图 8b), 有利于光生载流子的分离和传输。相比于只有 P3HT 和 PCBM 的有机太阳电池, 加入 5% 硅纳米晶体的三元杂化太阳电池效率能够提高 40%, 达到 4.11%。

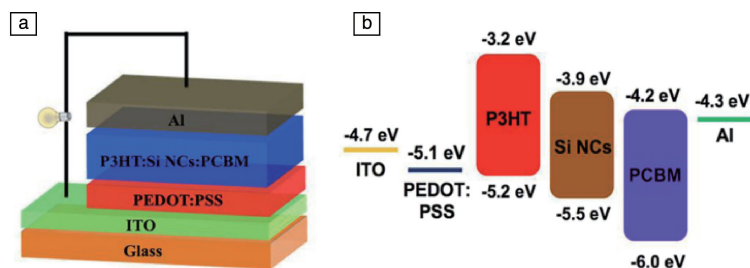


图 8 硅纳米晶体和 P3HT、PCBM 的复合的三元有机-无机杂化太阳电池: (a) 结构示意图, (b) 器件的能级位置示意图^[80]

Fig. 8 Silicon-nanocrystal-incorporated ternary hybrid solar cell: (a) structure diagram, (b) energy level diagram^[80]

4.2 硅纳米晶体在发光二极管(LED)中的应用

1992 年, Koshida 等^[83]制备了基于多孔硅中的硅纳米晶体的 LED 器件。而后, 研究者们也对基于镶嵌在介质中的硅纳米晶体的 LED 器件开展了研究^[84-86]。然而, 这类器件由于基质的导电性较差, 器件的开启工作电压高、工作电流小, 光功率密度也很小, 因此实际应用性

能较差。目前, 基于硅纳米晶体的 LED 器件主要采用易于制备胶态溶液的独立存在的硅纳米晶体。

2010 年, Cheng 等^[87]将硅纳米晶体与 MEH-PPV 的高聚物进行杂化, 制备出基于硅纳米晶体的有机无机杂化 LED, 其发光波长为 868 nm, 外量子效率为 0.6%。之后他们采用不同的有机材料作为电子传输层(ETL)对

器件结构进行优化, 包括 Alq_3 、TCTA 和 CBP, 其器件的能级结构如图 9a 所示。当采用 poly-TPD 作为空穴传输层、 Alq_3 作为电子传输层时, 他们获得了最佳的 LED 性能 (图 9b 和 9c), 其器件的外量子效率可以达到

8.6%^[88]。2013 年 Maier-Flaig 等将尺寸约为 1.3、1.6 和 1.8 nm 的硅纳米晶体与 poly-TPD 和 TPBi 制备得到发光波长从深红色到橘黄色可调的有机 LED, 其最高外量子效率为 1.1%^[89]。

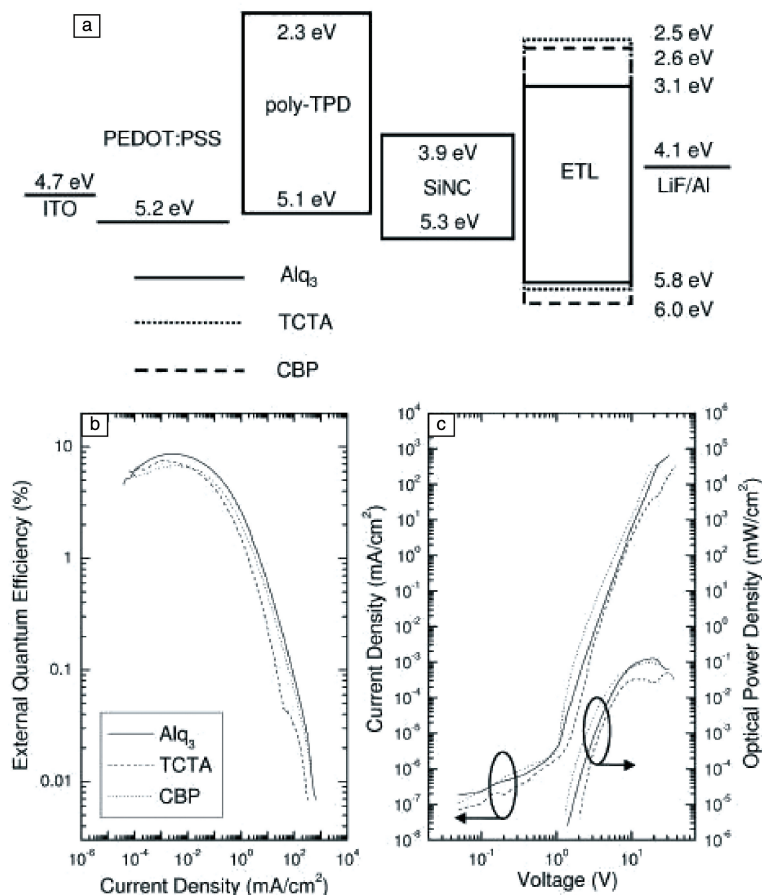


图 9 基于硅纳米晶体的有机 LED 能级位置示意图(a), LED 的外量子效率随电流密度的变化(b), LED 的电流密度-电压曲线和功率密度-电压曲线^[88](c)

Fig. 9 Energy level diagram under zero applied bias for devices containing silicon nanocrystals (a), external quantum efficiency versus current density for devices containing either Alq_3 , TCTA or CBP (b), current density-voltage and optical power density-voltage characteristics for the devices^[88](c)

2016 年, Yao 等^[90]制备了一种反型结构的硅纳米晶体 LED, 器件结构和能级图如图 10a 和 10b 所示。他们采用尺寸约为 2.6 nm 的硅纳米晶体作为发光层, ZnO 作为电子传输层, TAPC 作为空穴传输层, 获得发光波长为 700 nm、外量子效率为 2.7% 的 LED。进一步地, 作者课题组研究了界面层 (interlayer) 对硅纳米晶体 LED 器件性能的影响^[91], 制备了结构为 ITO/interlayer/PEDOT:PSS/poly-TPD/Si QDs/ ZnO/Ag 的 LED, 分别采用了 HAT-CN 和 MoO_3 作为界面层来改善空穴的注入。结果表明, MoO_3 能够更有效地注入空穴, 以改善电子和空穴注入不平衡的问题, 使制备的 LED 具有 2.38% 的外量子效率。此外, 作者课题组^[92]研究了硅纳米晶体表面配体对 LED

性能的影响, 分别使用具有辛基和苯丙基表面配体的硅纳米晶体构建了如图 10c 所示的器件结构。相比于具有辛基表面配体的硅纳米晶体, 具有苯丙基配体的硅纳米晶体的表面缺陷更少、发光效率更高, 其制备的 LED 有着更大的电流密度, 因此器件的光功率密度较大, 可达 $0.64 \text{ mW}/\text{cm}^2$, LED 器件发光在日光灯清晰可见, 如图 10d 所示。而基于具有辛基配体硅纳米晶体的 LED 由于电子和空穴的注入更为平衡, 因此具有更高的外量子效率, 可达 6.2%。除了有机无机杂化结构的 LED, 作者课题组也制备了基于硅纳米晶体的全无机结构 LED, 器件结构和能级图如图 10e 和 10f 所示^[93]。在空穴传输层 NiO 和硅纳米晶体之间加入了一层 Al_2O_3 夹层以抑制空穴

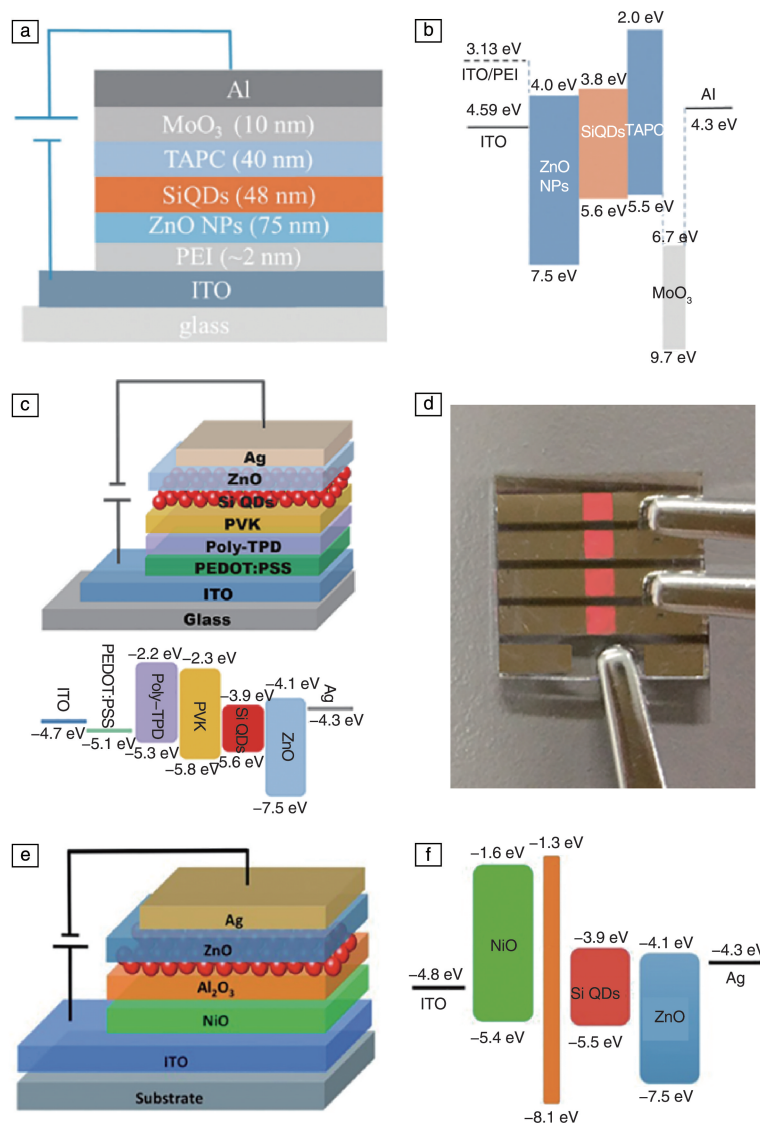


图 10 基于硅纳米晶体的反型结构 LED 器件示意图(a)和能级位置示意图(b)^[90], 具有辛基和苯丙基表面配体的硅纳米晶体的 LED 器件结构和能级位置示意图(c), 表面具有苯丙基配体的硅纳米晶体 LED 的发光照片^[92](d), 基于硅纳米晶体的全无机结构的 LED 器件结构示意图(e)和能级位置示意图^[93](f)

Fig. 10 Structure (a) and energy level (b) diagrams of a silicon-nanocrystal-based LED with an inverted device structure^[90], structure and energy level diagrams of a LED based on silicon nanocrystals with octyl and phenylpropyl ligands (c), photograph of a LED based on silicon nanocrystals with phenylpropyl ligands working under the illumination of overhead fluorescent lamps in a room^[92](d), structure (e) and energy level (f) diagrams of a silicon-nanocrystal-based all inorganic LED^[93]

对激子的淬灭, 获得了发光波长在 740 nm, 外量子效率约为 0.11% 的全无机硅纳米晶体 LED。

4.3 硅纳米晶体在光电探测器中的应用

基于硅纳米晶体等环境友好型纳米半导体材料的新一代光电探测器是当前研究的热点。2014 年 Lin 等^[94]采用烯丙基二硫醚改性的硅纳米晶体制备了如图 11a 所示的光电探测器, 该探测器的响应波长在紫外光范围, 并在 310 nm 时具有最大的光响应度 0.02 A/W (如图 11b 所示)。由于在硅纳米晶体之间, 电荷往往是通过跃迁机制

进行传递的, 因而单纯以硅纳米晶体制备的光电探测器其性能会受限于硅纳米晶体之间较差的电荷输运。将纳米半导体材料和具有高迁移率的二维材料如石墨烯复合是实现高性能光电探测的一个重要途径。2016 年作者课题组将经过表面改性的硅纳米晶体和石墨烯复合, 制备了如图 11c 所示的硅纳米晶体/石墨烯/硅肖特基型光电探测器^[4]。结果表明, 硅纳米晶体和石墨烯之间存在电荷转移, 它能够有效提高石墨烯和体硅之间肖特基结的内建电场, 使光生电子-空穴对能够更有效地分离, 从而

提升了探测器的响应度。同时,硅纳米晶体的薄膜还具有减反射的作用,能够降低光探测器表面对入射光的反射,进一步提高器件性能。硅纳米晶体在电学和光学两方面的贡献使硅纳米晶体/石墨烯/硅光电探测器在同类别器件中具有极高的响应度(约 0.495 A/W) (如图 11d 所示)、极短的响应时间($<25 \text{ ns}$)以及非常优异的探测能力(约 $7.4 \times 10^9 \text{ Jones}$)。此外,由于硼掺杂的硅纳米晶体具有从紫外到近红外光的宽光谱吸收以及在中红外波段的 LSPR 效应,基于硼掺杂硅纳米晶体的光电探测器还能够实现近红外和中红外波段的光探测。Du 等^[95]采用硼掺杂的硅纳米晶体制备了石墨烯/硼掺杂硅纳米晶体/体硅的级联结构的肖特基-pn 结型光电探测器,其响应波长可

以达到将近 $2 \mu\text{m}$ 的近红外波段。在 $1.2 \sim 1.9 \mu\text{m}$ 波段,器件具有约 0.1 A/W 的高响应度以及约为 μs 级的响应速度。另外,作者课题组制备了基于硼掺杂硅纳米晶体和石墨烯的晶体管型光电探测器,其器件结构如图 11e 所示^[96]。该器件以硅纳米晶体作为光学吸收层,以石墨烯作为电荷传输层,在紫外到中红外的超宽光谱范围内都具有光电响应(如图 11f 所示)。在紫外到近红外光波段,硅纳米晶体中的光生电子被其表面的缺陷态所捕获,而光生空穴会转移到石墨烯中,从而增大了器件的光电响应。在中红外光波段,硅纳米晶体的 LSPR 能够增强石墨烯的局域电场,从而增强了石墨烯对中红外光的吸收,提高了器件的光电响应。

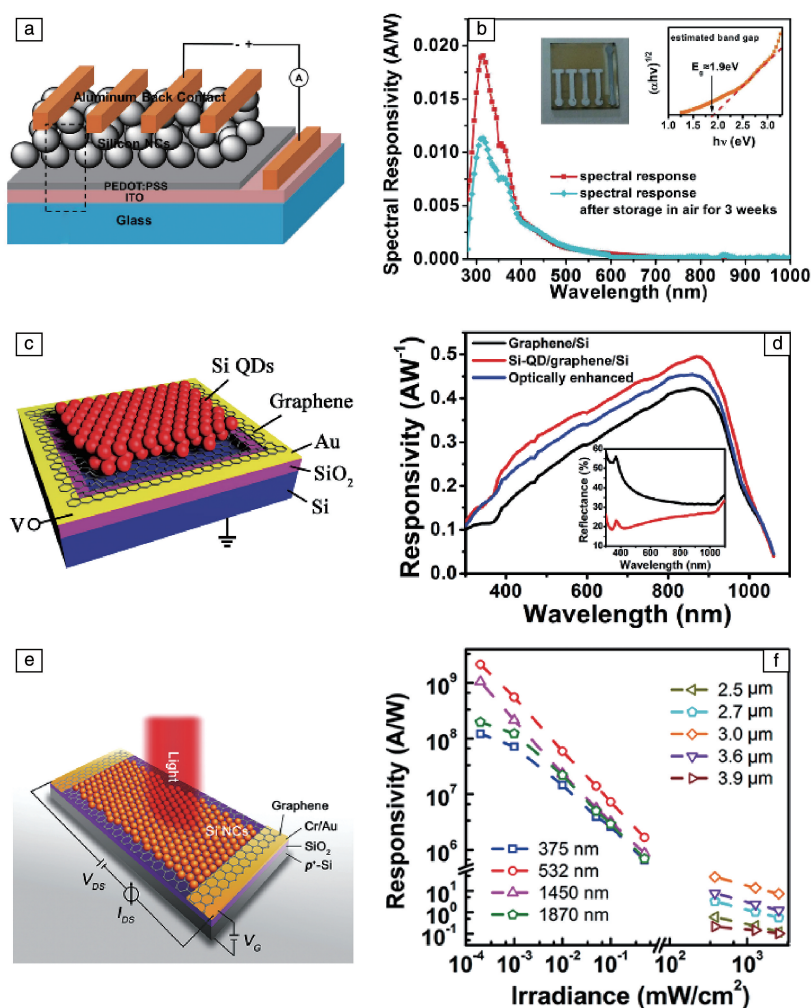


图 11 基于硅纳米晶体的光电探测器结构示意图(a)和响应度随波长的变化(b)^[94],硅纳米晶体/石墨烯/硅肖特基型光电探测器结构示意图(c)和响应度随波长的变化(d)^[4],硼掺杂硅纳米晶体和石墨烯的晶体管型光电探测器结构示意图(e)和响应度随波长和光功率密度的变化(f)^[96]

Fig. 11 Structure diagram (a) and the dependence of the responsivity on the illumination wavelength (b) of a silicon-nanocrystal-based photodetector^[94], structure diagram (c) and the dependence of the responsivity on illumination wavelength (d) of a silicon-nanocrystal/graphene/silicon Schottky-junction photodetector^[4], structure diagram (e) and the dependence of the responsivity on the illumination wavelength and power density (f) of a B-doped silicon-nanocrystal/graphene phototransistor^[96]

5 结 语

硅纳米晶体因其独特的光电性能和优秀的环境相容性在新型光电器件领域展示出了重要的应用前景。其性质显著依赖于尺寸、表面状态和掺杂, 三者的有机调控对获得具有理想光电特性及优异器件性能的硅纳米晶体至关重要。目前经过表面改性的硅纳米晶体仍面临着表面缺陷较多、电荷传输较差的问题, 因此需要进一步探索更有效的表面改性手段。同时, 对于掺杂的硅纳米晶体目前也鲜有有效的表面改性方法, 这也限制了掺杂的硅纳米晶体在器件中的进一步应用。因此, 对掺杂硅纳米晶体的表面改性的探索也将是今后重要的发展方向。相信随着在硅纳米晶体的性能调控方面取得更大突破, 硅纳米晶体将能更全面地应用于高性能的太阳能光伏、发光器件、生物传感、光电探测等光电器件及面向可穿戴、可生物集成的柔性器件。

参考文献 References

- [1] Canham L T. *Applied Physics Letters* [J], 1990, 57(10): 1046–1048.
- [2] Cullis A G, Canham L T, Calcott P D J. *Applied Physics Review* [J], 1997, 82(3): 909–965.
- [3] Li D, Jiang Y, Zhang P, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2017, 110(23): 233105.
- [4] Yu T, Wang F, Xu Y, et al. *Advanced Materials* [J], 2016, 28(24): 4912–4919.
- [5] Kang J, Joo J, Kwon E J, et al. *Advanced Materials* [J], 2016, 28(36): 7962.
- [6] Wolkin M V, Jorne J, Fauchet P M, et al. *Physical Review Letters* [J], 1999, 82(1): 197–200.
- [7] Noguchi N, Suemune I. *Applied Physics Letters* [J], 1993, 62(12): 1429–1431.
- [8] Nakagawa T, Koyama H, Koshida N. *Applied Physics Letters* [J], 1996, 69(21): 3206–3208.
- [9] Hori Y, Kano S, Sugimoto H, et al. *Nano Letters* [J], 2016, 16(4): 2615.
- [10] Kachurin G A, Cherkova S G, Volodin V A, et al. *Semiconductors* [J], 2006, 40(1): 72–78.
- [11] Nesbit L A. *Applied Physics Letters* [J], 1985, 46(1): 38–40.
- [12] Ashkenazi O, Azulay D, Balberg I, et al. *Nanoscale* [J], 2017, 9(45): 17884–17892.
- [13] Fujii M, Sugimoto H, Imakita K. *Nanotechnology* [J], 2016, 27(26): 262001.
- [14] Xie M, Li D S, Chen L, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2013, 102(12): 123108.
- [15] Lu P, Li D, Zhang P, et al. *Optical Materials Express* [J], 2016, 6(10): 3233.
- [16] Lu P, Mu W, Xu J, et al. *Scientific Reports* [J], 2016, 6: 22888.
- [17] Holmes J D, Ziegler K J, Doty R C, et al. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2001, 123(16): 3743–3748.
- [18] Sigman M B, Saunders A E, Korgel B A. *Langmuir* [J], 2004, 20(3): 978–983.
- [19] Heath J R. *Science* [J], 1992, 258(5085): 1131–1133.
- [20] Bley R A, Kauzlarich S M. *Journal of the American Chemical Society* [J], 1996, 118(49): 12461–12462.
- [21] Warner J H, Rubinsztein-Dunlop H, Tilley R D. *The Journal of Physical Chemistry B* [J], 2005, 109(41): 19064.
- [22] Pettigrew K A, Liu Q, Power P P, et al. *Chemistry of Materials* [J], 2003, 15(21): 4005–4011.
- [23] Murthy T U M S, Miyamoto N, Shimbo M, et al. *Journal of Crystal Growth* [J], 1976, 33(1): 1–7.
- [24] Swihart M T, Carr R W. *The Journal of Physical Chemistry A* [J], 1998, 102(9): 1542–1549.
- [25] Li X, He Y, Talukdar S S, et al. *Langmuir* [J], 2003, 19(20): 8490–8496.
- [26] Shen Z, Kim T, Kortshagen U, et al. *Journal of Applied Physics* [J], 2003, 94(4): 2277–2283.
- [27] Mangolini L, Kortshagen U. *Advanced Materials* [J], 2007, 19(18): 2513–2519.
- [28] Pi X D, Liptak R W, Campbell S A, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2007, 91(8): 083112.
- [29] Pi X D, Gresback R, Liptak R W, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2008, 92(12): 123102.
- [30] Zhou S, Pi X D, Ni Z Y, et al. *Particle & Particle Systems Characterization* [J], 2015, 32(2): 213–221.
- [31] Ni Z Y, Pi X D, Zhou S, et al. *Advanced Optical Materials* [J], 2016, 4(5): 700–707.
- [32] Zhou S, Pi X D, Ni Z Y, et al. *ACS Nano* [J], 2015, 9(1): 378–386.
- [33] Kagan C R, Lifshitz E, Sargent E H, et al. *Science* [J], 2016, 353(6302): 5523.
- [34] Heitmann J, Müller F, Zacharias M, et al. *Advanced Materials* [J], 2005, 17(7): 795–803.
- [35] Liu X, Zhang Y, Yu T, et al. *Particle & Particle Systems Characterization* [J], 2016, 33(1): 44–52.
- [36] Buuren T V, Dinh L N, Chase L L, et al. *Physical Review Letters* [J], 1998, 80(17): 3803–3806.
- [37] Lee B G, Luo J W, Neale N R, et al. *Nano Letters* [J], 2016, 16(3): 1583–1589.
- [38] Pi X D, Liptak R W, Deneen Nowak J, et al. *Nanotechnology* [J], 2008, 19(24): 245603.
- [39] Chen X B, Pi X D, Yang D. *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2011, 115(3): 661–666.
- [40] Pi X D, Chen X B, Yang D. *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2011, 115(20): 9838–9843.
- [41] Dohnalová K, Gregorkiewicz T, Kůsová K. *Journal of Physics: Condensed Matter* [J], 2014, 26(17): 173201.
- [42] Gupta A, Swihart M T, Wiggers H. *Advanced Functional Materials* [J], 2009, 19(5): 696–703.

- [43] Kelly J A, Veinot J G C. *ACS Nano* [J], 2010, 4(8): 4645–4656.
- [44] Jurbergs D, Rogojina E, Mangolini L, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2006, 88(23): 2915.
- [45] Greben M, Khoroshyy P, Liu X, et al. *Journal of Applied Physics* [J], 2017, 122(3): 034304.
- [46] Jariwala B N, Dewey O S, Stradins P, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2011, 3(8): 3033–3041.
- [47] Weeks S L, Macco B, Van De Sanden M C M, et al. *Langmuir* [J], 2012, 28(50): 17295–17301.
- [48] Mastrorardi M L, Maier-Flaig F, Faulkner D, et al. *Nano Letters* [J], 2012, 12(1): 337–342.
- [49] Dasog M, Yang Z, Regli S, et al. *ACS Nano* [J], 2013, 7(6): 2676–2685.
- [50] Dasog M, Reyes G B D I, Titova L V, et al. *ACS Nano* [J], 2014, 8(9): 9636–9648.
- [51] Li Q, Luo T Y, Zhou M, et al. *ACS Nano* [J], 2016, 10(9): 8385–8393.
- [52] Norris D J, Efros A L, Erwin S C. *Science* [J], 2008, 319(5871): 1776–1779.
- [53] Mimura A, Fujii M, Hayashi S, et al. *Physical Review B* [J], 2000, 62(19): 12625.
- [54] Li D, Jiang Y, Liu J, et al. *Nanotechnology* [J], 2017, 28(47): 475704.
- [55] Fujii M, Hayashi S, Yamamoto K. *Journal of Applied Physics* [J], 1998, 83(12): 7953–7957.
- [56] Mimura A, Fujii M, Hayashi S, et al. *Solid State Communication* [J], 1999, 109(9): 561.
- [57] Hao X J, Cho E C, Flynn C, et al. *Nanotechnology* [J], 2008, 19(42): 424019.
- [58] Frégnaux M, Khelifi R, Muller D, et al. *Journal of Applied Physics* [J], 2014, 116(14): 143505.
- [59] Puthen Veetil B, Wu L, Jia X, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2014, 105(22): 222108.
- [60] Hiller D, López-Vidrier J, Gutsch S, et al. *Scientific Reports* [J], 2017, 7(1): 8337.
- [61] Ni Z Y, Pi X D, Yang D. *Physical Review B* [J], 2014, 89(3): 035312.
- [62] Nakamura T, Adachi S, Fujii M, et al. *Physical Review B* [J], 2015, 91(16): 165424.
- [63] Ni Z Y, Pi X D, Cottenier S, et al. *Physical Review B* [J], 2017, 95(7): 075307.
- [64] Luther J M, Jain P K, Ewers T, et al. *Nature Materials* [J], 2011, 10(5): 361.
- [65] Rowe D J, Jeong J S, Mkhoyan K A, et al. *Nano Letters* [J], 2013, 13(3): 1317–1322.
- [66] Kramer N J, Schramke K S, Kortshagen U R. *Nano Letters* [J], 2015, 15(8): 5597–5603.
- [67] Pi X D, Delerue C. *Physical Review Letters* [J], 2013, 111(17): 177402.
- [68] Salvo B D, Ghibaudo G, Pananakakis G, et al. *IEEE Transactions on Electron Devices* [J], 2001, 48(8): 1789.
- [69] Tiwari S, Rana F, Hanafi H, et al. *Applied Physics Letters* [J], 1996, 68(10): 1377–1279.
- [70] He Y, Su Y, Yang X, et al. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2008, 131(12): 4434.
- [71] Zhong Y L, Sun X T, Wang S Y, et al. *ACS Nano* [J], 2015, 9(6): 5958.
- [72] Sandu I, Moreau P, Guyomard D, et al. *Solid State Ionics* [J], 2007, 178(21): 1297–1303.
- [73] Kummer M, Badillo J P, Schmitz A, et al. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2014, 161(1): A40–A45.
- [74] Kim S K, Cho C H, Kim B H, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2009, 95(14): 143120.
- [75] Pi X D, Li Q, Li D S, et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells* [J], 2011, 95(10): 2941–2945.
- [76] Pi X D, Zhang L, Yang D R. *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2012, 116(40): 21240–21243.
- [77] Liu C Y, Holman Z C, Kortshagen U R. *Advanced Functional Materials* [J], 2010, 20(13): 2157–2164.
- [78] Liu C Y, Holman Z C, Kortshagen U R. *Nano Letters* [J], 2009, 9(1): 449–452.
- [79] Ding Y, Sugaya M, Liu Q, et al. *Nano Energy* [J], 2014, 10: 322–328.
- [80] Zhao S Y, Pi X D, Mercier C, et al. *Nano Energy* [J], 2016, 26: 305–312.
- [81] Ding Y, Gresback R, Liu Q, et al. *Nano Energy* [J], 2014, 9: 25–31.
- [82] Kim J M, Kim S, Shin D H, et al. *Nano Energy* [J], 2018, 43: 124.
- [83] Koshida N, Koyama H. *Applied Physics Letters* [J], 1992, 60(3): 347–349.
- [84] Xu X, Cao Y Q, Lu P, et al. *IEEE Photonics Journal* [J], 2014, 6(1): 1–7.
- [85] Cheng C H, Lien Y C, Wu C L, et al. *Optics Express* [J], 2013, 21(1): 391–403.
- [86] Walters R J, Bourianoff G I, Atwater H A. *Nature Materials* [J], 2005, 4(2): 143.
- [87] Cheng K Y, Anthony R, Kortshagen U R, et al. *Nano Letters* [J], 2010, 10(4): 1154.
- [88] Cheng K Y, Anthony R, Kortshagen U R, et al. *Nano Letters* [J], 2011, 11(5): 1952.
- [89] Maier-Flaig F, Rinck J, Stephan M, et al. *Nano Letters* [J], 2013, 13(2): 475–480.
- [90] Yao L, Yu T, Ba L X, et al. *Journal of Materials Chemistry C* [J], 2016, 4(4): 673–677.
- [91] Gu W, Liu X K, Pi X D, et al. *IEEE Photonics Journal* [J], 2017, 9(2): 1–10.
- [92] Liu X, Zhao S, Gu W, et al. *ACS Applied Materials Interfaces* [J], 2018, 10(6): 5959.
- [93] Zhao S, Liu X, Gu W, et al. *IEEE Transactions on Electron Devices* [J], 2018, 65(2): 577.

- [94] Lin T, Liu X, Zhou B, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2014, 24(38): 6016–6022.
- [95] Du S, Ni Z, Liu X, *et al.* *International Electron Device Meeting (IEDM)* [C]. San Francisco, USA: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2017: 8.7.1–8.7.4.
- [96] Ni Z, Ma L, Du S, *et al.* *ACS Nano* [J], 2017, 11: 9854.
- [97] Xu J, Sun S H, Cao Y Q, *et al.* *Particle & Particle Systems Characterization* [J], 2014, 31(4): 459–464.
- [98] Strehlke S, Bastide S, Guillet J, *et al.* *Materials Science and Engineering* [J], 2000, 69(99): 81–86.
- [99] Perez-Wurfl I, Hao X, Gentle A, *et al.* *Applied Physics Letters* [J], 2009, 95(15): 153506.
- [100] Song D, Cho E, Conibeer G, *et al.* *Solar Cells Based on Si-NCs Embedded in a SiC Matrix* [C]// *Technical Digest of the 18th International Photovoltaic Science and Engineering Conference*. Kolkata, India: Association for the Cultivation of Science, 2009: 19–23.
- [101] Liu C Y, Kortshagen U R. *Nanoscale Research Letters* [J], 2010, 5(8): 1253–1256.
- [102] Kim Y, Kim C H, Lee Y, *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2010, 22(1): 207–211.
- [103] Švrček V, Mariotti D, Shibata Y, *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics* [J], 2010, 43(41): 415402.

(编辑 吴 锐)



特约撰稿人杨德仁

杨德仁: 男, 1964年生, 浙江大学材料科学与工程学院教授、博士生导师, 半导体材料学家。2017年当选中国科学院院士。1985年毕业于浙江大学金属材料专业, 1991年在该校获半导体材料工学博士学位。现任浙江大学硅材料国家重点实验室主任、半导体材料研究所所长, 兼任国家重大科技专项(02)总体专家组成员、中国可再生能源学会常务理事、光伏专业委员会副主任等, *Journal of Silicon*、*Physica Status Solidi* 等

5个国际学术刊物编委。曾获聘教育部“长江学者奖励计划”特聘教授、国家科技部“国家重点基础研究发展计划专项”(973)首席科学家; 曾获得教育部优秀青年教师基金、国家杰出青年基金等; 曾担任国务院学位委员会学科评审组成员, 国家自然科学基金信息学部

专家评审组成员等。曾担任18个国际学术会议(分会)主席, 50多个国际学术会议的顾问/程序委员会委员。长期从事半导体硅材料研究, 包括超大规模集成电路用硅单晶材料、太阳能光伏硅材料、硅基光电子材料及器件、纳米硅及纳米半导体材料。提出了掺氮控制极大规模集成电路用直拉硅单晶微缺陷的思路, 系统解决了氮缺陷的基础科学问题, 促进了其在国际上的广泛应用; 提出了微量掺锗控制晶格畸变的思路, 发明了微量掺锗硅晶体生长系列技术, 系统解决了相关硅晶体的基础科学问题, 实现了实际应用; 研究了纳米硅等的制备、结构和性能, 成功制备出纳米硅管等新型纳米半导体材料, 为其器件研究和应用提供了材料基础。发表SCI论文730余篇, 入选Elsevier“中国高被引学者”(2014~2017年), 参编英文著作5部, 授权国家发明专利130余项; 作为第一完成人, 获国家自然科学奖二等奖2项, 省科技奖一等奖4项等。获全国五一劳动奖章、中国青年科技奖、全国优秀科技工作者、浙江省“十大时代先锋”等荣誉。