

硅量子点在光电器件中的应用研究进展

谭 华, 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 硅量子点(Si QDs)的尺寸一般小于10 nm,由于量子限域效应和表面效应而表现出与体硅材料不同的电子和光学性质,因此硅量子点受到了研究者的关注。近年来,硅量子点因其新颖的光电性能已经被应用到光电器件领域,并取得了一系列的研究进展。概述了硅量子点的电子和光学性质,详细介绍了国内外有关硅量子点在发光器件、太阳电池和光探测器3个方面的研究进展,并针对不同类型的硅量子点光电器件的性能进行了分析,认为经过坚持不懈的研究,硅量子点能够在未来光电器件革新中扮演重要角色。

关键词 光电子学; 硅量子点; 光电器件; 发光二极管; 太阳电池; 光探测器

中图分类号 TN29 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP54.030006

Research Progress in Application of Silicon Quantum Dots in Optoelectronic Devices

Tan Hua, Ni Zhenyi, Pi Xiaodong, Yang Deren

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

Abstract Silicon quantum dots (Si QDs) are usually smaller than 10 nm. They have drawn much attention from researchers because of their novel electronic and optical properties caused by quantum confinement effect and surface effect, which are different from those of bulk silicon materials. In recent years, Si QDs have been applied in the field of optoelectronics because of their novel electronic and optical properties, and a series of research progress have been achieved. The electronic and optical properties of Si QDs are overviewed. The use of Si QDs in optoelectronic devices such as light-emitting diodes, solar cells and photodetectors is introduced in detail. The performance of different types of Si QDs in optoelectronic devices is analyzed as well. It is believed that if continuous efforts in the research on Si QDs are made, Si QDs will play a crucial role in the innovation of optoelectronic devices in the future.

Key words optoelectronics; silicon quantum dots; optoelectronic device; light emitting diode; solar cell; photodetector

OCIS codes 250.5590; 250.5230; 250.0040; 230.0250

1 引 言

硅作为一种重要的半导体材料,因其成熟的加工工艺、优异的电学性能和丰富的资源储量,已经成为当今半导体产业的基础。但是,硅有一个明显的不足,即难以高效率地发光,这主要是因为硅是间接带隙半导体,电子与空穴的复合需要声子的参与^[1],导致其辐射复合几率极低。然而,在20世纪90年代人们发现多孔硅可以高效地发光^[2]。后来的研究表明,硅量子点(Si QDs)通常存在于多孔硅中,多孔硅的发光主要源于硅量子点的发光^[3-4]。硅量子点也可以被镶嵌于基质材料如氧化硅(SiO₂)^[5-7]、氮化硅(SiN)^[8-11]和碳化硅

收稿日期: 2016-10-26; 收到修改稿日期: 2016-11-25

基金项目: 国家自然科学基金(61222404)、国家973计划(2013CB632101)

作者简介: 谭 华(1993—),男,硕士研究生,主要从事量子点发光材料和器件方面的研究。

E-mail: tanhua1993@zju.edu.cn

导师简介: 皮孝东(1974—),男,博士,教授,主要从事低维半导体材料及器件方面的研究。

E-mail: xdpi@zju.edu.cn(通信联系人)

(SiC)^[12-13]中或者是自支撑的(粉末状的)^[14-17]。各种存在形态的硅量子点都具有比体硅材料优异得多的发光性能。与体硅材料明显不同,硅量子点的电子和光学性质显著地依赖于尺寸和表面状态。由于量子限域效应,硅量子点的禁带宽度一般会随硅量子点尺寸的减小而增加^[18-20],从而导致硅量子点的光吸收和发光能量随着尺寸减小而蓝移^[5-6,21-25]。表面效应使硅量子点的表面状态能对其电子和光学性质产生较大影响。例如,当硅量子点表面的基团发生变化时,其电子结构和光吸收及发射都会发生变化^[26-30]。

硅量子点表现出来的明显不同于体硅材料的电子和光学性质促使人们思考硅量子点在光电器件领域的应用,以期实现光电器件性能的提升或创新。首先努力的方向是利用硅量子点优异的发光性能制备发光器件^[31-41]。由于硅量子点具有将短波长的光[如蓝光和紫外(UV)光]吸收后发出长波长的光(如红光)的下转换作用,硅量子点也可以被用于传统太阳电池,提升传统太阳电池对短波长的太阳光的利用^[42-47]。硅量子点良好的光吸收性能也促使人们尝试把硅量子点用在新型的太阳电池^[48-53]和光探测器中^[54-55]。

近年来,具有新颖光电性能的硅量子点在诸如发光器件、太阳电池和光探测器等光电器件中逐步得到了应用,获得了一系列的研究进展。本文首先概述硅量子点的电子和光学性质,然后以发光器件、太阳电池和光探测器3个方向为代表介绍硅量子点在光电器件领域应用的研究进展。

2 硅量子点的光电性质

2.1 硅量子点的电子性质

对于半导体材料,其激子波尔半径(α_B)的计算公式为

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

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。硅的激子波尔半径约为5 nm,当硅的尺寸小于10 nm时就会出现量子限域效应,其中当硅的尺寸小于5 nm时,量子限域效应强烈。由于量子限域效应,硅量子点中的电子和空穴的运动会受到限制,费米能级附近的电子能级由连续态分裂为独立能级,同时禁带宽度随着尺寸减小而增大^[18-20]。最近,Liu等^[21]在2~10 nm的尺寸范围内系统地研究了硅量子点禁带宽度与尺寸的变化关系,如图1(a)所示,发现 $E_g = E_0 + Ad^{-2} + Bd^{-1}$,式中 E_g 为硅量子点的禁带宽度, E_0 为体硅的禁带宽度(1.12 eV), d 为量子点尺寸, A 和 B 为常数。Buuren等^[23]的研究表明,硅量子点禁带宽度的增加是由于导带底向上和价带顶向下移动形成的,其中价带顶移动的量(ΔE_{VB})是导带底移动量(ΔE_{CB})的两倍,即 $\Delta E_{VB} = 2\Delta E_{CB}$ 。除了量子限域效应,表面态和掺杂也会显著影响硅量子点的能级结构。当硅量子点表面存在不同的无机配体(如氧、氟和氢等)或有机配体(如烯基、烷基和烷氧基等)时,其禁带宽度和能级结构有可能发生变化^[27-30]。例如,Wang等^[29]在利用密度泛函理论研究表面改性(氢化硅烷化)对1.4 nm的硅量子点电子结构影响时发现,一般情况下烯基和炔基的链长和钝化量对硅量子点的电子结构影响较小,但是当它们含有一 NH_2 和一 $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$ 官能团时,基态硅量子点的电子结构会发生变化,其

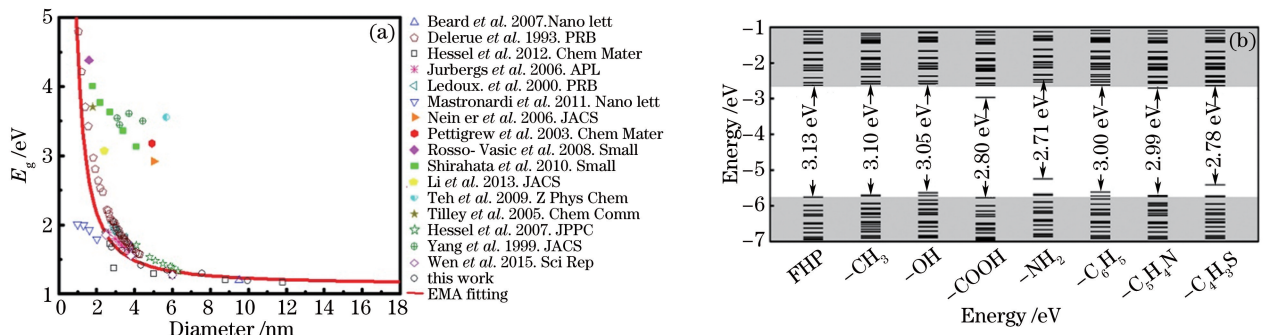


图1 (a)硅量子点禁带宽度随尺寸变化关系^[21]; (b)1.4 nm 基态硅量子点表面被带有不同末端官能团烯基配体钝化时的能级分布图^[29]

Fig. 1 (a) Dependence of the bandgap (E_g) of Si QDs on the QD size^[21]; (b) energy-level diagrams of a 1.4 nm Si QDs with varying functional groups at the distal end of an alkyne-derived ligand attached to the QD surface at the ground state^[29]

最高占据分子轨道(HOMO)能量将有所增加,如图 1(b)所示,导致 HOMO 和最低未占分子轨道(LUMO)之间的能隙从 3.13 eV 减小到 2.71 eV($-\text{NH}_2$)和 2.78 eV($-\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$)。此外还明显区别于体硅的是,掺杂通常会在硅量子点禁带中引入深能级^[56-61]。如硼、磷掺杂会在尺寸约为 2.2 nm 的硅量子点禁带中引入约 0.4~1 eV 的深能级^[58-59],这主要是由于掺杂在硅量子点中更容易引入晶格畸变,从而导致深能级的产生^[56,60-61]。

载流子在体材料中的传输主要受晶格和缺陷的散射限制,而在量子点体系中,载流子传输的限制主要在于量子点之间的联系^[62]。只有当量子点之间的距离足够小,形成波函数的重叠时,电子才能在硅量子点之间基于电子跳跃和量子隧穿效应进行有效传输^[63-65]。表面钝化对硅量子点的电荷传输性能影响较大。一方面,钝化能有效减少硅量子点表面的悬挂键,使得载流子表面复合几率降低,另一方面,钝化层增大了量子点之间距离和传输势垒,使得其电学性能有所下降。在实际工作中,对硅量子点表面钝化类型的选择及电荷传输平衡的调控至关重要。

必须注意到,量子点掺杂是一种提高量子点薄膜导电性的重要方式。Norris 等^[62]指出,量子点中杂质原子可能出现体材料中没有的非热激活离化现象,这是因为载流子占据的限域电子态能量随量子点尺寸减小而增加,当其超过离化杂质和载流子之间的库仑作用时,就能发生“自动”离化。Chen 等^[63]在研究磷掺杂硅量子点薄膜导电性时发现,磷的掺杂量越多,硅量子点中自由电子浓度越大,对应薄膜的电导率相应提高。Chen 等^[63]结合理论计算指出,在磷理论掺杂浓度为 20% 时,硅量子点间电子跳跃区域长度接近硅量子点尺寸的 3 倍,表明重掺杂硅量子点薄膜接近于表现出类似于半导体体材料中的金属-绝缘体转变。

近年来,硅量子点被证实还可以和其他半导体材料之间发生电学作用。例如 Liu 等^[48]在研究硅量子点有机杂化太阳电池时发现硅量子点和有机物聚己基噻吩(P3HT)之间存在电学关系;Yu 等^[66]在研究硅量子点/石墨烯/体硅光探测器时发现硅量子点与石墨烯之间具有电荷转移。这些现象表明硅量子点具有丰富的电学性质,可以和现有的光电材料形成电学兼容,大大扩展了硅量子点在光电器件领域的应用范围。

2.2 硅量子点的光学性质

Kovalev 等^[67-68]对硅量子点的光吸收性质做了比较深入的研究,他们发现相较于体硅材料,硅量子点由于量子限域效应造成的能级分裂使得带边的电子态密度减少,导致其带边吸收较弱。但在能量大于带隙的光的激发下,电子跃迁所涉及的能级的电子态密度相对带边明显增加,从而能表现出接近于直接禁带半导体的光吸收行为。如图 2(a)所示,硅量子点对能量与带隙相当的光的吸收截面与能量大于带隙的光的吸收截

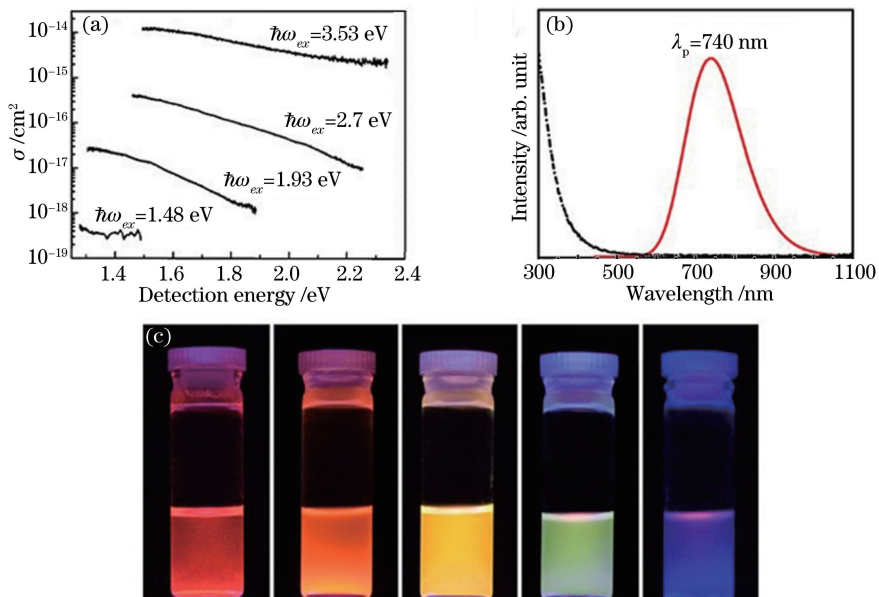


图 2 (a)不同激发光能量下硅量子点的吸收截面^[67]; (b)硅量子点的吸收和光致发光光谱^[66]; (c)硅量子点在紫外光激发下的发光照片^[25]

Fig. 2 (a) Absorption cross sections of Si QDs versus various excitation energies^[67]; (b) absorption and PL spectra of Si QDs^[66]; (c) PL photographs of Si QDs under UV lamp^[25]

面相差将近 10^5 量级^[67],这使得硅量子点吸收光谱具有不太明显的带边吸收,同时也造成如图 2(b)所示的斯托克斯位移看似较大的现象^[66]。硅量子点吸收光谱整体上还是表现出间接带隙吸收特征,只在短波长光谱范围具有较强的吸收,没有出现像硒化镉(CdSe)、硫化铅(PbS)等直接带隙半导体量子点所具有的特征激子吸收峰^[69]。

量子限域效应使硅量子点中电子有可能在价带和导带间直接跃迁,不需要声子的参与。这就使电子和空穴辐射复合的几率大大增加,呈现出与体硅材料不同的发光行为。Fujji 等^[5-6]曾对镶嵌在氧化硅基质中的硅量子点光致发光(PL)性能作了研究,获得了禁带宽度 1.2~1.8 eV 可调的近红外发光硅量子点。2008 年, Pi 等^[24-25]通过改变自支撑硅量子点的尺寸,获得了在整个可见光区域的光致发光[图 2(c)];同时他们还发现,硅量子点在空气中氧化时,氧原子能明显钝化硅量子点表面的悬挂键,使其发光强度增加,并且氧化导致硅量子点的尺寸减小,发光峰位出现蓝移。与光致发光原理类似,硅量子点薄膜在电注入的条件下,也能发生电子的跃迁和辐射复合,产生电致发光(EL)。通过调节硅量子点的尺寸,也能改变电致发光峰位^[32-34]。

由于硅量子点具有较大的比表面积,因此硅量子点表面的缺陷必须得到有效控制。一旦硅量子点表面出现缺陷,缺陷就很可能成为电荷非辐射复合中心,严重影响硅量子点的发光效率。镶嵌在氧化硅、氮化硅和碳化硅等基质中的硅量子点的表面受基质材料的制约,通过钝化硅量子点与基质材料形成的界面上的缺陷可以提高硅量子点的发光效率^[6,70-72]。对于用液相或气相法合成的自支撑的硅量子点,通常需要对其表面进行改性^[73-77]来获得较高的发光效率。例如 Jurbergs 等^[73]曾对自支撑的硅量子点的表面进行了氢化硅烷化,使其发光量子效率超过了 60%。表面改性有助于稳定硅量子点的表面,也增加了硅量子点在各种溶剂中的溶解性,以便形成硅量子墨水(胶态硅量子点)。Liu 等^[21]最近系统研究了尺寸为 2~10 nm、经过氢化硅烷化表面改性过的硅量子点的光致发光,发现硅量子点发光的量子效率随着尺寸的增大先增加后减小。就发光量子效率而言,存在一个最优量子点尺寸。这是硅量子点的量子限域效应和表面效应共同作用的结果。

3 硅量子点发光器件研究进展

3.1 镶嵌在氧化硅基质的硅量子点发光器件

硅量子点的存在形态主要有两类:镶嵌在基质中的或是自支撑的,不同存在形态的硅量子点均可以发光,都能被应用到发光器件领域。其中镶嵌在氧化硅基质中的硅量子点一般采用传统的物理气相沉积(PVD)或化学气相沉积(CVD)结合热处理的方式制备,其开始研究的时间较早,已经有多篇关于镶嵌在氧化硅基质中的硅量子点发光器件的文献报道^[78-81]。

2011 年, Anopchenko 等^[81]利用镶嵌有硅量子点的氧化硅薄膜制备出发光器件,器件结构如图 3(a)所示。首先在 p 型硅片基底上利用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)交替沉积氧化硅和富硅氧化硅(SiO),再在多层沉积的氧化硅薄膜上生长 n 型多晶硅作为半透明门电极,高温热处理形成场氧化以及

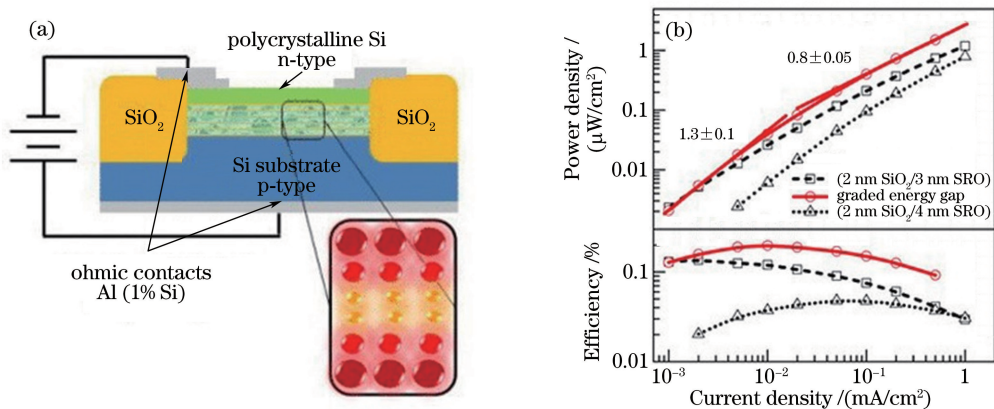


图 3 镶嵌在氧化硅基质的硅量子点发光器件的(a)结构示意图及(b)光功率密度、量子效率与器件工作电流密度的关系^[81]

Fig. 3 (a) Schematic diagram, (b) optical power density and quantum efficiency versus current density of Si QDs embedded in SiO₂ emitting devices^[81]

SRO 中的硅量子点。通过调节多层沉积中 SRO 层和氧化硅层的厚度,实现了中间层量子点较小而外缘层量子点较大的尺寸分布。该器件结构的优势在于将小量子点的辐射复合速率较高和大量子点注入电流较大的特点结合起来,获得了最高 0.2% 的发光效率,是相同条件下均匀量子点尺寸分布器件效率的两倍[图 3 (b)],同时其光功率密度也有一定程度的提高。

3.2 镶嵌在氮化硅基质的硅量子点发光器件

和氧化硅基质相比,氮化硅的禁带宽度更小,更加有利于载流子在基质中的传输,镶嵌在氮化硅基质的硅量子点发光器件可能更有优势。目前,已经有越来越多的研究者开始关注镶嵌在氮化硅基质的硅量子点电致发光^[82-86]。

2012 年,Huh 等^[86]以氮化硅薄膜作为基质材料制备出硅量子点的发光器件,如图 4(a)所示,器件结构为氧化铟锡(ITO,100 nm)/Au NPs(单层)/SiC(10 nm)/Si QDs in SiN_x(50 nm)/p⁺-Si,其中 Au NPs 表示金纳米粒子。首先,通过 PECVD 在 p 型硅片上沉积厚度约为 50 nm 的氮化硅薄膜,在 250 °C 温度条件下氮化硅基质中能原位生长出尺寸约 4 nm 的硅量子点,无需后续热处理;然后利用 PECVD 在氮化硅薄膜上沉积一层厚度约 10 nm 的磷掺杂非晶碳化硅(a-SiC)薄膜,作为器件的电子注入层;最后,沉积 ITO 作为阴极。器件在 550~800 nm 波长范围内出现了明显的发光。此外,Huh 等^[86]还研究了在碳化硅薄膜上加入金纳米颗粒对性能的影响,如图 4(b)所示,结果发现金纳米颗粒的表面等离激元与硅量子点之间的耦合作用使得器件的光功率密度和电学性能都有一定程度的提高。

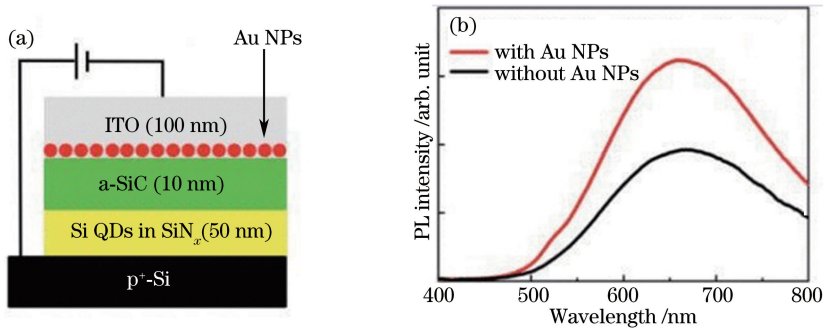


图 4 镶嵌在氮化硅基质的硅量子点发光器件的(a)结构示意图及(b)光致发光谱^[86]

Fig. 4 (a) Schematic diagram and (b) PL spectra of Si QDs embedded in SiN_x emitting devices^[86]

3.3 镶嵌在碳化硅基质的硅量子点发光器件

镶嵌在碳化硅基质中的硅量子点制备方法与前两者基质相似,但相比氧化硅和氮化硅,碳化硅作为基质时势垒较小从而更加有利于电子的注入,并且在加工过程中热消耗更低,更适合作为硅量子点发光器件的基质材料,有关以碳化硅为基质的硅量子点发光器件的研究工作开始逐渐增多^[87-89]。

2013 年,Xu 等^[89]报道了镶嵌在碳化硅基质的硅量子点发光器件。首先通过 PECVD 在 p 型硅基底上交替沉积非晶硅(a-Si)和非晶碳化硅薄膜,再利用氟化氩(KrF)脉冲准分子激光诱导多层结构薄膜结晶,得到镶嵌在碳化硅中平均尺寸约 4 nm 的硅量子点。最后在中层薄膜结构上沉积 n 型层和电极,制备出如图 5

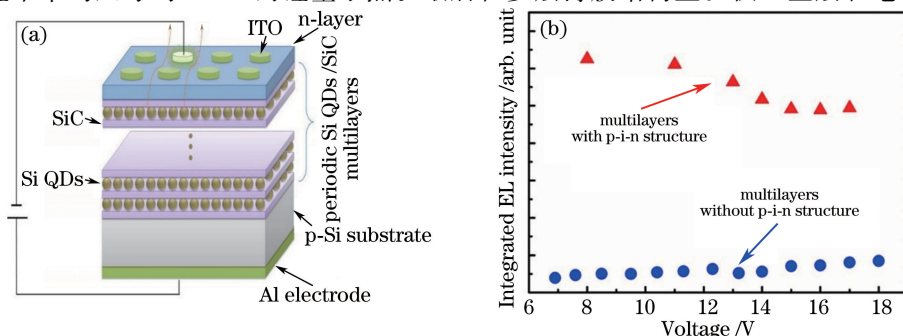


图 5 镶嵌在碳化硅基质的 p-i-n 结构硅量子点发光器件的(a)结构示意图及(b)电致发光曲线^[89]

Fig. 5 (a) Schematic diagram and (b) EL curves of p-i-n structured Si QDs embedded in SiC emitting devices^[89]

所示的 p-i-n 结构的碳化硅基底硅量子点发光器件。与非 p-i-n 结构的发光器件对比,该器件结构具有更低的开启电压和明显增强的发光效率[图 5(b)]。通过建立二极管 Z 参数模型分析指出,p-i-n 结构中电子-空穴对的辐射复合速率增加最终导致了器件发光效率的提升。

3.4 硅量子点有机杂化发光二极管

量子点有机物杂化发光二极管(LED)通常将量子点薄膜层置于有机物层之间,通过有机物层对电荷传输的控制,实现基于量子点层的可见到红外电致发光^[31-41]。与前述镶嵌在基质中的硅量子点发光器件不同,硅量子点有机杂化 LED 通常采用的是自支撑的量子点,在配成硅量子点墨水后通过旋涂等方法沉积到有机物层上,避免了前述器件结构中复杂的薄膜沉积和热处理工艺,并且可以和丝网印刷等溶液加工法相容,应用前景较大。

2010 年,Cheng 等^[31]第一次报道了高效的硅量子点有机 LED(OLED)。他们采用冷等离子体法合成出自支撑的尺寸约为 5 nm 的硅量子点,通过 1-十二烯溶剂的表面改性处理,得到了发光峰位波长约为 853 nm、发光量子效率为 $(46 \pm 6)\%$ 的硅量子点溶液。通过采用聚(3,4-乙撑二氧噻吩单体):聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)作为空穴传输层,聚(2-甲氧基,5(2'-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙烯撑)(MEH-PPV)为空穴注入层,2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BCP)为电子注入层,制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Si QDs/BCP/LiF/Al 的 LED。经过优化,最佳性能器件的电致发光峰为 868 nm,外量子效率(EQE)为 0.6%。然而,当器件工作电流增加到 100 mA/cm^2 时,出现了明显的峰位约为 600 nm 的 MEH-PPV 层发光,Cheng 等^[31]将产生这一现象的原因归结为该器件结构在高激发状态下可能存在限制电荷较差和电荷注入不平衡的问题。随后,Puzzo 等^[32]针对 Cheng 等^[31]工作中的器件结构进行了优化,提出了 ITO/聚(乙炔基咪唑)(PVK)/Si QDs/1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)/Al 的器件结构,外量子效率达到了 0.7%。在此结构中采用两种不同尺寸的硅量子点,制备了电致发光峰分别在 685 nm 和 645 nm 的发光器件。然而当偏压高于 20 V 时,硅量子点层开始轻微降解,依然出现了 PVK 和 TPBi 层共同发出的蓝光。2011 年,Cheng 等^[33]在之前的研究基础上,报道了电致发光峰为 853 nm、外量子效率高达 8.6%的硅量子点 LED,器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺](poly-TPD)/Si QD/三(8-羟基喹啉)铝(Alq3)/LiF/Al,Cheng 等对比了 1-十二烯表面钝化的 5 nm 和 3 nm 硅量子点,其光致发光峰分别为 853 nm 和 777 nm,对应的荧光效率分别为 45%和 43%。如图 6 所示,Cheng 等^[33]发现采用 5 nm 硅量子点时器件具有最高的外量子效率(8.6%),3 nm 硅量子点对应器件的最高外量子效率为 6.7%。同时,Cheng 等^[33]还研究了在该器件结构中 3 种不同电子注入层[Alq3、4,4',4''-三(N-咪唑基)三苯胺(TCTA)和 N,N'-咪唑-4-4'-联苯(CBP)]对器件性能的影响,发现电子注入层的电子迁移率主要影响的是器件的开启电压,而器件获得较高外量子效率的关键在于阻挡层应具有较大的带隙,该带隙能将电荷和激子限制在量子点层,同时能够使发光层与金属电极分离。

2013 年,Maier-Flaig 等^[34]研究了尺寸分选对硅量子点有机杂化 LED 的影响,制备出能从深红到橙黄色光谱范围发光的 LED。他们采用的结构为 ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/Si QDs/TPBi/LiF/Al,如图 7 (a)所示,最高外量子效率达到了 1.1%。同时还发现,经过尺寸分选后的硅量子点 LED 器件具有超过 40 h

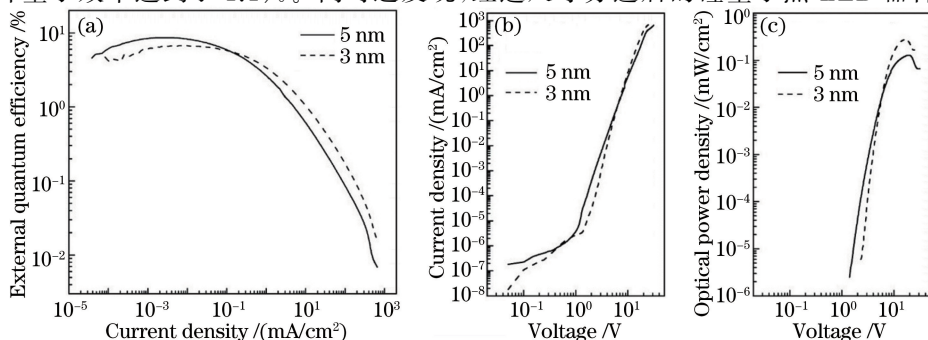


图 6 硅量子点有机 LED 的(a)外量子效率曲线、(b)电流密度-电压曲线和(c)光功率密度曲线^[33]

Fig. 6 (a) EQE curve, (b) current density-voltage curve and (c) optical power density curve of the Si QDs OLED^[33]

的工作寿命,而没有经过尺寸分选的器件工作寿命只有 15 h。Maier-Flaig 等将这一现象的原因归结于未经过尺寸分选的器件中的大颗粒容易引起器件中短路电流而导致硅量子点 LED 的性能退化,并且未经过尺寸分选的器件因发光层存在杂质或缺陷导致发光不均匀。

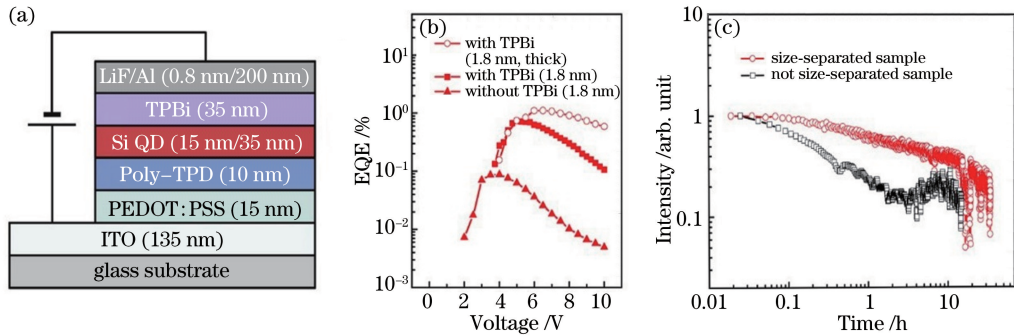


图 7 硅量子点 OLED 的(a)器件结构示意图;(b)不同 TPBi 层对器件外量子效率的影响;
(c)硅量子点尺寸分选对器件工作寿命的影响^[34]

Fig. 7 (a) Structure schematic of the Si QDs OLED; (b) influence of different TPBi layers on the EQE of the devices;
(c) influence of size-separated Si QDs on the operation time of the devices^[34]

上述工作采用的都是基于从 ITO 电极注入空穴、从金属电极注入电子的正型器件结构。2015 年, Yao 等^[35]设计了 ITO/聚乙炔亚胺(PEI)/氧化锌纳米颗粒(ZnO NPs)/Si QDs/1,1-双[4-(N,N-二(对甲苯基)氨基)苯基]环己烷(TAPC)/MoO₃/Al 的反型结构硅量子点 LED,器件能级结构如图 8(a)所示。由于 ITO 的功函较高(4.59 eV),电子从 ITO 注入到 ZnO 纳米层时会有一定的势垒(0.59 eV)。通过采用 PEI 修饰 ITO 电极,成功地将 ITO 的功函降低到 3.13 eV,如图 8(b)和(c)所示,器件的最大外量子效率从 1.1% 升高到 2.7%,最大光功率密度也从 0.04 mW/cm² 提高到 0.11 mW/cm² (18 V 偏压下)。

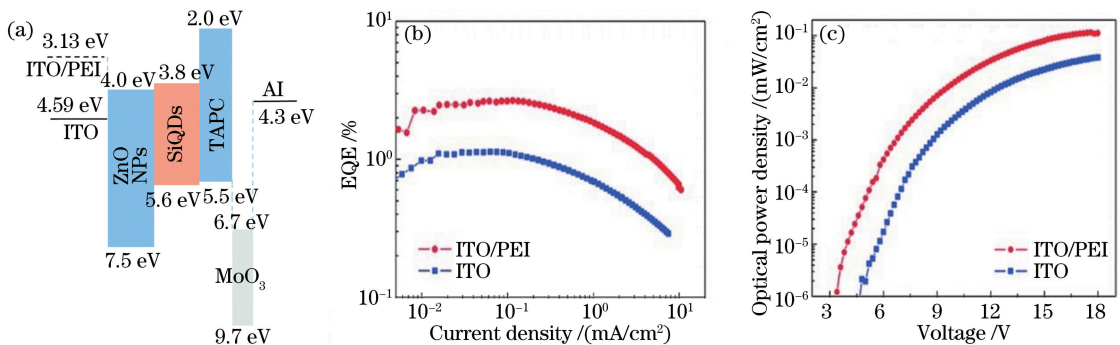


图 8 (a)反型结构硅量子点有机 LED 的能级示意图;有无 PEI 层时器件(b)外量子效率曲线和(c)光功率密度曲线^[35]
Fig. 8 (a) Schematic energy level diagram of the inverted structured Si QDs OLED; (b) EQE curves and
(c) optical power density curves of the devices with and without PEI layer^[35]

硅量子点有机杂化结构充分利用了有机物对载流子良好的传输能力,相比镶嵌在基质中的硅量子点发光器件电荷注入势垒更小,注入过程更容易控制,性能更优,发展势头很快。在以后的工作中,要实现硅量子点有机杂化 LED 单一的电致发光峰、较高的外量子效率和光功率密度等性能,器件结构可以从以下几个方面考虑:1) 电子/空穴传输层应和量子点层、电极之间形成良好的能级匹配,使得电荷在注入时无明显势垒;2) 电子/空穴阻挡层应和量子点层之间形成较大的势垒,将载流子限制在量子点发光层;3) 量子点层两侧的传输层中电子/空穴迁移率要尽可能平衡,避免某一种载流子注入过快产生电荷堆积导致器件性能受到损害。

4 硅量子点太阳电池研究进展

4.1 纳米结构硅太阳电池

硅量子点表现出不同于体硅材料的光吸收和光致发光特性,已经被研究者应用到传统硅太阳电池^[42-47]。硅量子点可以在硅太阳电池表面形成多孔硅薄膜,增加太阳电池表面的光耦合作用,减少太阳光的反射。此

外,硅量子点还表现出光致发光下转换效应,将紫外到蓝光部分高能量的光子吸收后发射出红光部分的低能量光子,而硅太阳能电池相对来说在红光部分具有更高的光响应,可以以此来提高硅太阳能电池的能量转换效率。

2011年, Pi 等^[44]利用冷等离子体法制备自支撑硅量子点,将其溶解在有机溶剂里配成墨水后,旋涂在丝网印刷硅太阳能电池的表面形成多孔硅薄膜,如图 9(a)所示,这一方法使得电池效率从 16.9% 提高到 17.5%。由于薄膜的减反射作用,在 300~1100 nm 光谱范围电池反射率均出现了不同程度的降低。从吸收光谱中可以看出,硅量子点明显吸收了波长小于 500 nm 的光,光致发光光谱也显示出硅量子点将 325 nm 的激发光转变成 660 nm 的红光发射,证实了硅量子的下转换效应。然而通过计算发现,要想补偿硅太阳能电池在短波长和 660 nm 红光范围外量子效率的不同,硅量子点的下转换效率至少要在 40% 以上,在此工作中电池效率提高的主要原因仍然是硅量子点的减反射作用。随后, Pi 等^[45]改进了自己的工作,利用下转换效率达到 50% 的 1-十二烯改性后的硅量子点墨水喷墨打印到商业多晶硅太阳能电池表面,最终使得电池效率从 17.2% 提升到 17.5%,如图 9(c)所示,短波长光谱范围电池外量子效率明显增加,证实了硅量子点薄膜的减反射和下转换作用共同导致了电池效率的提升。

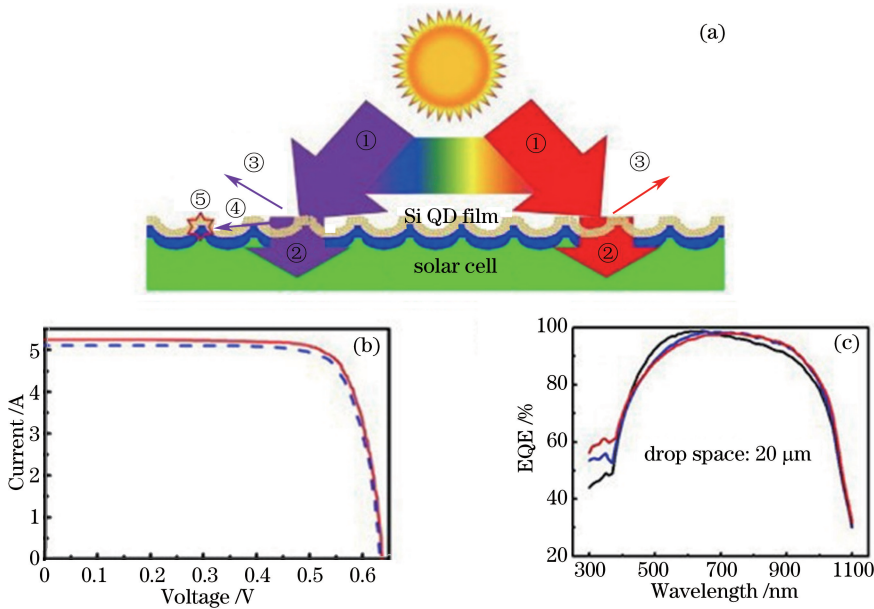


图 9 表面旋涂硅量子点薄膜的多晶硅太阳能电池的(a)光照示意图及其(b)电流-电压曲线^[44];
(c)表面喷涂改性后硅量子点的多晶硅太阳能电池的外量子效率曲线^[45]

Fig. 9 (a) Illumination schematic and (b) current-voltage curves of the Si based solar cell with a Si QDs film on surface under the irradiation of the sun^[44]; (c) EQE curves of the hydrosilylated Si QDs surface injected Si based solar cell^[45]

自支撑的硅量子点需要单独的制备和成膜工艺,这增加了实际硅太阳能电池的生产工艺步骤。2015年, Sgrignuoli 等^[47]将镶嵌在氧化硅中的硅量子点应用到交叉背接触晶硅(IBC)太阳能电池,器件结构如图 10(a)所示。在热退火条件下 SRO 相分离产生硅量子点,通过对 IBC 电池热处理工艺上的调整,使得原本驱使掺杂剂扩散的热处理工艺也被应用到 SRO 中硅量子点的产生过程,减少了硅纳米结构太阳能电池的生产工艺,使得该方法具有商业应用前景。同时,由于 SRO 中硅量子点的减反射和下转换作用,如图 10(b)所示,电池的短路电流增加了约 0.7 mA/cm^2 ,导致了相对值 4.4% (绝对值 0.8%) 的电池效率提升。

4.2 硅量子点薄膜太阳能电池

2010年, Liu 等^[90]第一次证实了硅量子点薄膜在肖特基太阳能电池中应用的可行性。他们采用的器件结构如图 11(a)所示,冷等离子体法制备的硅量子点转移到手套袋中收集后溶解于 1,2-二氯苯(DCB)形成硅量子点悬浮液,然后将其旋涂在 ITO 玻璃上,形成约 250 nm 的硅量子点薄膜,最后在量子点薄膜上沉积约 100 nm 的铝电极。器件在干燥氮气氛围保护下进行测试以避免氧化,结果如图 11(b)所示,其光电转换效率为 0.02%,填充因子为 0.26,短路电流密度为 0.148 mA/cm^2 ,开路电压为 0.51 V。电池性能较差的原因在于硅量子点薄膜只吸收了短波长范围的太阳光,并且硅量子点表面的氢钝化还不足以有效遏制载流子的表面复合,可以从改善硅量子点薄膜载流子传输能力入手提高该结构太阳能电池的效率。

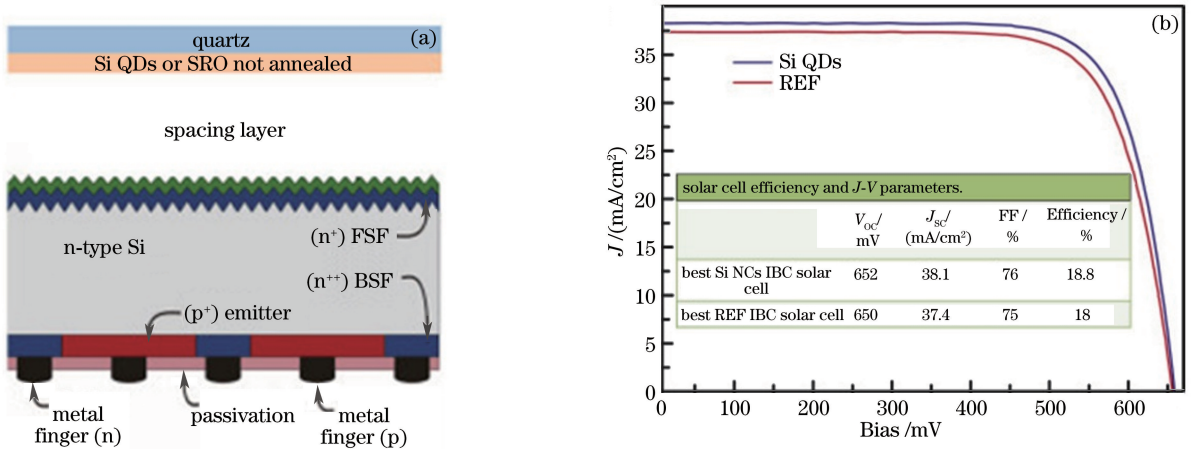


图 10 硅纳米结构 IBC 太阳能电池的 (a) 结构示意图及其 (b) 在光照下的电流密度-电压曲线, 插图为电池性能参数^[47]

Fig. 10 (a) Structure schematic and (b) current density-voltage curves under illumination of Si-nanostructured IBC solar cell, the insert shows the solar cell parameters^[47]

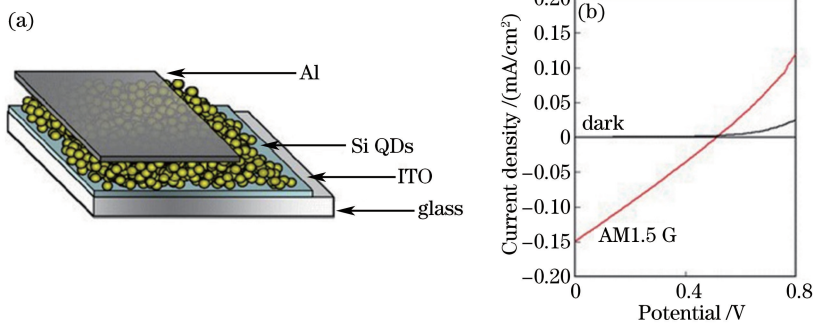


图 11 硅量子点薄膜太阳能电池的 (a) 结构示意图及其 (b) 电流密度-电压曲线^[90]

Fig. 11 (a) Structure schematic and (b) current density-voltage curve of the Si QDs thin film photovoltaic device^[90]

4.3 镶嵌在基质中的硅量子点太阳能电池

镶嵌在基质中的硅量子点不仅可以作为发光器件的发光层,而且因其对太阳光的良好吸收也能被应用到太阳能电池领域^[91-97]。2009年,Perez-Wurfl等^[94]将镶嵌在氧化硅中的硅量子点应用到太阳能电池。他们首先在石英基底上交替溅射沉积氧化硅和SRO层,同时对薄膜进行原位掺杂,形成掺磷、本征和掺硼堆垛层;然后在堆垛层外沉积氧化硅作为保护层,再利用热蒸发沉积铝电极形成欧姆接触;最后进行高温热处理,使磷和硼通过内扩散的方式进入本征层,形成p-n结。同时,在高温热处理过程中,SRO层中超出化学计量比的硅原子释放形成硅量子点,器件结构如图12(a)所示。通过比较热处理前后器件的二次离子质谱(SIMS)曲线,可以确认热处理过程中发生了内扩散。从明暗场条件下热处理前后的器件伏安特性曲线[图12(b)为0.12 cm²太阳能电池在暗场下的电流-电压曲线,插图为明场下的电流-电压曲线]可以看出,器件表现出了二极管特性,电池开路电压为373 mV。

除了镶嵌在氧化硅基质中的硅量子点太阳能电池之外,镶嵌在其他基质(如氮化硅、碳化硅和非晶硅)中的硅量子点太阳能电池也有报道^[95-103]。例如,2009年Kim等^[95]将镶嵌在氮化硅中尺寸为5.48 nm的硅量子点制备成太阳能电池。嵌在该基质中的硅量子点具有很好的光吸收能力,对应的电池器件在短波段具有很好的光响应。但由于硅量子点在基质中距离较远,实际的电池短路电流为55 μ A/cm²,远远低于理论值(4.83 mA/cm²)。2013年,Löper等^[97]采用PECVD和热退火的方法在热氧化硅片上制备出碳化硅/硅量子点的超晶格结构,并将其应用到太阳能电池,形成了p-i-n结构有效面积为1 mm²的电池器件。在黑暗和1000 W/m²的光照条件下,电池均显示出了二极管特性。其中,光照时电池的开路电压为282 mV,短路电流为0.339 mA/cm²。但由于耗尽层中存在较多的载流子复合缺陷,实验得到的器件短路电流依然远小于理论计算值(5.97 mA/cm²)。

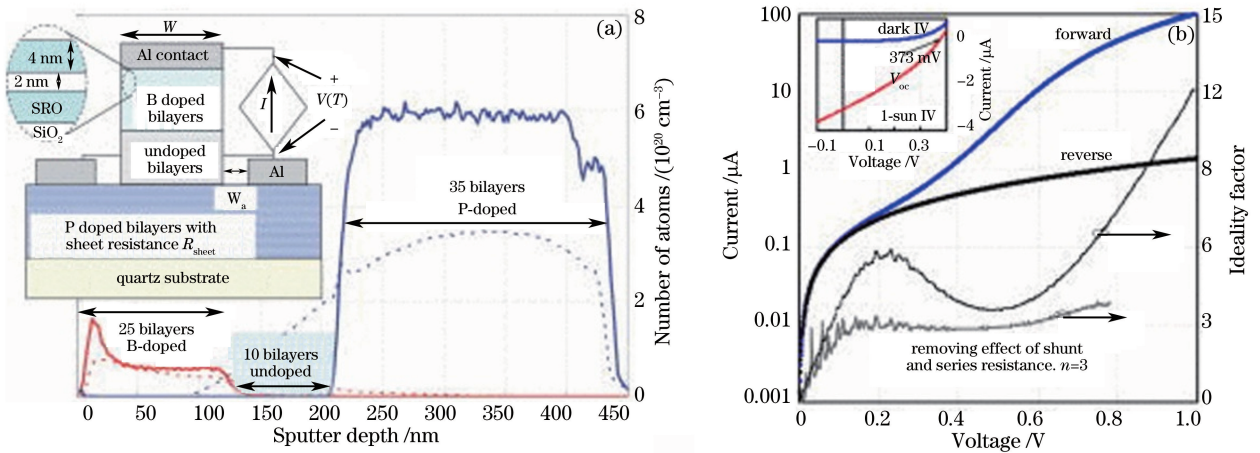


图 12 镶嵌在氧化硅基质的硅量子点太阳能电池的(a)结构示意图和 SIMS 图谱及其 (b)在暗场下的电流-电压曲线^[94], 插图为明场下的电流-电压曲线

Fig. 12 (a) Structure schematic and SIMS spectra; (b) current-voltage curve in dark-field of the Si QDs embedded in SiO_2 solar cell^[94], the insert shows the current-voltage curve in bright-field

从以上结果可以看出,目前镶嵌在氧化硅、氮化硅和碳化硅基质中的硅量子点太阳能电池光电转换效率还很低,远远没有达到商业应用的要求。硅量子点产生的光生载流子在上述基质中的电学输运问题可能是制约其发展的主要原因。而另外一种镶嵌在非晶硅基质中的氢化纳米硅(nc-Si:H)薄膜太阳能电池,因其保持了商业非晶硅太阳能电池的优势,器件效率高,从而更加受到研究者的关注^[98-103]。

氢化纳米硅薄膜是由尺寸约为 3~10 nm 的硅纳米晶体镶嵌在非晶硅无序网络里形成的一种单晶与非晶混相体系,相比于非晶硅薄膜,其对大于 800 nm 波长的太阳光具有更高的光响应,同时当其作为多结电池的中间或底部结构时,遭受到的光致衰退影响较小^[98],因而可以被用来制备单结或多结氢化纳米硅太阳能电池,以在非晶硅太阳能电池的基础上提高效率。

2012 年, Yuc 等^[100]制备了单结氢化纳米硅太阳能电池。其中,本征氢化纳米硅薄膜是利用 PECVD 获得,通过结合磷掺杂的 n 型层和硼掺杂的 p 型层,形成了在不锈钢基底上的 n-i-p 结构氢化纳米硅薄膜太阳能电池,器件结构如图 13(a)所示。其中利用 Ag/ZnO 作为背反射层,将透射到基底上的太阳光反射回器件有效层,以提高电池效率。通过优化器件结构和 Ag/ZnO 背反射层,调整氢化纳米硅在沉积过程中沿生长方向的结晶度以及掺杂的氧、硼杂质原子浓度,获得了最高 10.6% 的电池效率,如图 13(b)所示。氢化纳米硅除了可以被用来制备单结太阳能电池以外,还有研究将其应用到多结太阳能电池,以充分吸收太阳光,进一步提高电池的效率。例如,2011 年 Yan 等^[103]利用高电导的 n 型 nc-Si:O_x:H 层取代 a-Si:H/a-SiGe:H/nc-Si:H

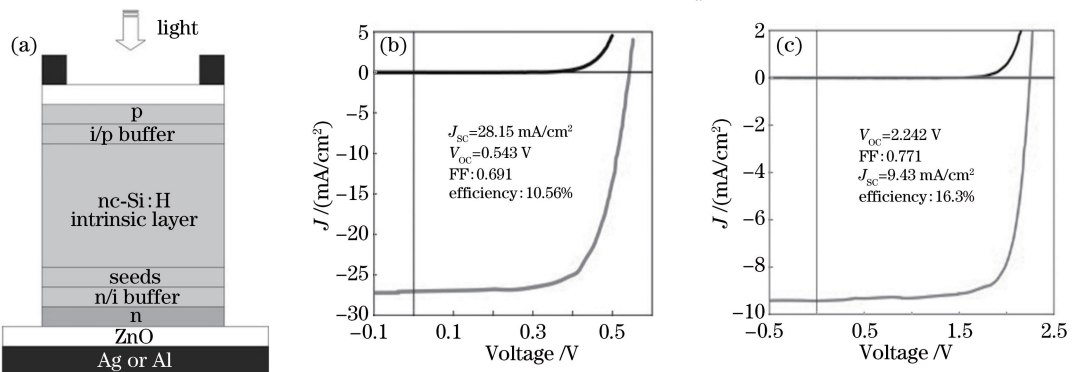


图 13 单结氢化纳米硅太阳能电池的(a)结构示意图和(b)电流密度-电压曲线^[100]; (c)三结氢化纳米硅太阳能电池的电流密度-电压曲线^[103]

Fig. 13 (a) Structure schematic and (b) current density-voltage curves of single-junction nc-Si:H solar cell^[100]; (c) current density-voltage curves of triple-junction nc-Si:H solar cell^[103]

(a-SiGe表示非晶硅锗)三结电池结构中传统的 n 型层,使得电池的最高效率达到了 16.3%,如图 13(c)所示。其中 $n\text{-Si}:\text{O}_x:\text{H}$ 层主要起到两个作用:一是作为 n 型材料参与电池结构的成形,二是作为中间减反射层增加了顶部/中间电池的电流。

4.4 与碳纳米结构结合的硅量子点太阳电池

2010年,Švrček等^[104]将硅量子点与富勒烯(C_{60})结合应用到太阳电池。他们首先通过电化学刻蚀和球磨法在 p 型硅片上制备出硅纳米颗粒粉末,将其溶解于水或乙醇中,再利用纳秒激光器进行进一步的粉碎分散;然后将上述溶液转移到手套箱中滴涂到 ITO/PEDOT(厚度均约为 150 nm)基底上,待溶剂挥发后,沉积上 90 nm 的 C_{60} 薄膜,最后沉积 100 nm 的铝电极,器件结构如图 14(a)中插图所示。由于硅量子点在短波长波段的吸收较好,电池器件在小于 500 nm 波长范围时显示出较高的外量子效率。同时,相比于乙醇,以水作为溶剂时器件的外量子效率更高,在小于 400 nm 波长范围内器件的外量子效率达到了 1.4%,在 550~700 nm 波长范围内光电转换效率达到了 0.06%。这主要归因于硅量子点与 C_{60} 之间形成了较好的电学耦合,硅量子点的 LUMO 和 HOMO 能级均高于 C_{60} 对应的能级,其产生的电子和空穴能分别很好地转移到 C_{60} 和 PEDOT 层,从而通过电极被外电路收集。2011年,Švrček等^[105]又证明了硅量子点与单壁碳纳米管(SWNT)之间可以结合形成太阳电池。首先,将 2 mg 硅量子点与约 0.01 mg 的单壁碳纳米管混合后溶解于 10 mL 甲苯中,再将混合溶液旋涂到 ITO/PEDOT 基底上,最后沉积上铝电极,器件结构如图 14(b)插图所示。硅量子点的加入使得电池器件在短波长范围的外量子效率明显增加,如图 14(b)所示。同时还发现, p 型硅量子点与单壁碳纳米管间的电学耦合性更好,直径 0.83 nm 的碳纳米管与硅量子点结合后的性能优于直径 1.1 nm 的碳纳米管。如图 14(c)所示,在 AM1.5G 光照条件下,电池的开路电压(V_{OC})为 0.14 V,短路电流(J_{SC})为 0.3 mA/cm²,填充因子(FF)为 0.27,光电转换效率(PCE)为 0.01%。

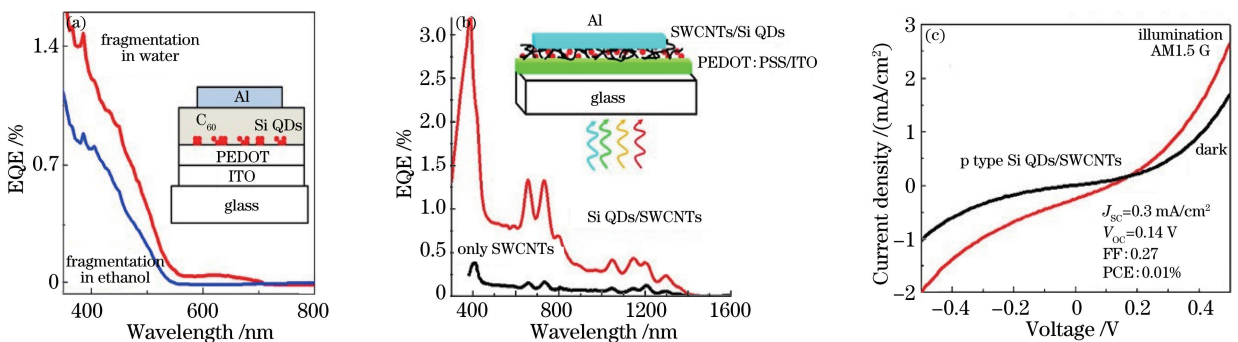


图 14 与 C_{60} 结合的硅量子点太阳电池的 (a) 外量子效率曲线^[104], 插图为其结构; 与单壁碳纳米管结合的硅量子点太阳电池的 (b) 外量子效率曲线 (插图为其结构) 及 (c) 电流密度-电压曲线^[105]

Fig. 14 (a) EQE curves of the Si QDs solar cell combined with C_{60} ^[104], the insert shows the structure of the solar cell; (b) EQE curves and (the insert shows the structure of the solar cell) (c) current density-voltage curve of the Si QDs solar cell combined with SWNT^[105]

4.5 有机杂化硅量子点太阳电池

有机杂化量子点太阳电池结合了光敏有机物较好的光吸收和成膜性以及无机量子点高迁移率、带隙可调等优势,已成为太阳电池领域研究的热点。近年来,有研究者开始探索将自支撑的硅量子点与有机物混合制备成体异质结有机杂化太阳电池^[48-53],避免了镶嵌在无机基质中量子点器件复杂的制备工艺,并显示出良好的效率。

2009年,Liu等^[48]首次报道了硅量子点与 P3HT 有机杂化太阳电池,器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:Si QDs/Al,如图 15(a)所示。当硅量子点尺寸为 3~5 nm、质量分数为 35%时,电池显示出最高的能量转换效率(1.15%)。其中,P3HT 主要吸收可见光,在器件结构中作为电子施主;硅量子点在紫外光谱范围具有较强的吸收,弥补了 P3HT 在此波段吸收的不足,并且硅量子点分散在 P3HT 基质中形成网络结构,成为载流子传输通道,同时作为电子受主。随后,Liu等^[46]在此研究基础上,通过调整硅量子点 P3HT 混合物薄膜的退火温度以及选择不同的金属电极,将电池效率提高到 1.47%。

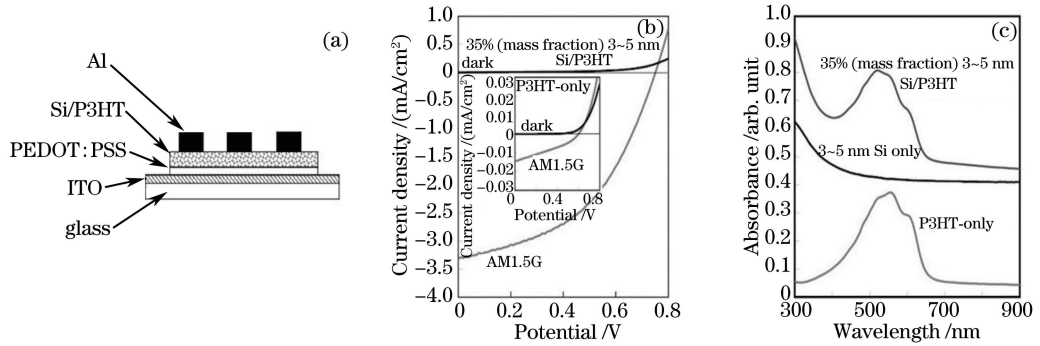


图 15 (a) 硅量子点有机杂化太阳能电池结构示意图; (b) 质量分数为 35% 的硅量子点混合时器件在 AM1.5G 和黑暗下的电流密度-电压曲线; (c) 硅量子点、P3HT 和质量分数为 35% 的硅量子点/P3HT 混合薄膜的吸收光谱^[48]

Fig. 15 (a) Structure schematic of the Si QDs polymer hybrid solar cell; (b) current density-voltage curve of the 35% (mass fraction) Si QDs blend device in the dark and under AM1.5G illumination; (c) absorption spectra of Si QDs, P3HT and 35% (mass fraction) Si QDs/P3HT blend films^[48]

2014 年, Ding 等^[50]研究了硅量子点表面基团对太阳能电池性能的影响, 器件结构的透射电子显微镜 (TEM) 截面图如图 16(a) 所示。他们发现氢钝化的硅量子点太阳能电池具有最高的效率[图 16(b)], 这与氯钝化量子点具有大量的自由载流子和复合中心以及过度氧钝化引入较高载流子传输势垒有关。同时, 他们将之前结构中的 P3HT (2 eV) 更换成具有更窄能带隙的聚苯并二噻吩 (PTB7, 1.8 eV), 使得器件在 600~800 nm 波长范围具有更大的吸收, 器件效率也提升到 2.2%。随后, Ding 等^[51]继续研究了硅量子点表面不同程度氧钝化对缺陷态、电子迁移率和有机杂化太阳能电池性能的影响, 发现一定程度的氧钝化可以明显减少硅量子点表面的悬挂键, 减少了表面缺陷态对量子点薄膜载流子的复合, 电子迁移率也相应提高。经过氧钝化表面的硅量子点 PTB7 杂化太阳能电池, 能量转换效率进一步提升到 3.6%, 显示出较大的发展前景。2016 年, Zhao 等^[53]将硅量子点引入 P3HT/[6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯 (PCBM) 经典有机杂化太阳能电池体系, 制备出硅量子点三元有机杂化太阳能电池。当硅量子点取代 P3HT/PCBM 混合体系中约质量分数 5% 的 PCBM 时, 电池效率提升了约 40%, 达到了 4.11%, 如图 17(b) 所示。硅量子点的引入不仅扩展了原体系对太阳光的吸收利用, 还形成了如图 17(a) 所示阶梯型能级匹配, 促使有机杂化太阳能电池效率进一步的提升。

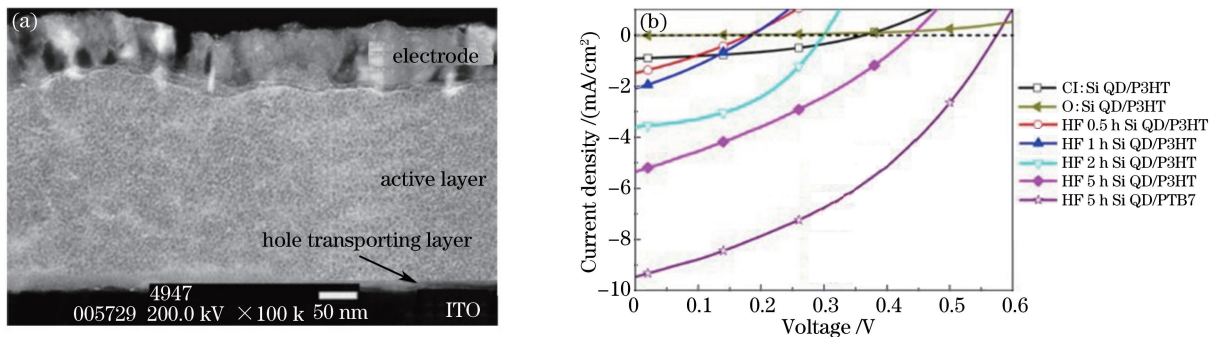


图 16 (a) 硅量子点有机杂化太阳能电池 TEM 截面图; (b) 不同表面钝化硅量子点有机杂化太阳能电池的电流密度-电压曲线^[50]

Fig. 16 (a) Cross-sectional TEM image of Si QDs hybrid solar cell; (b) current density-voltage curves of different radical terminated Si QDs hybrid solar cells^[50]

从以上研究成果可以总结出, 要想提高有机杂化硅量子点太阳能电池的效率, 未来工作的重点可能在于: 1) 寻找更为合适的有机物材料, 满足杂化电池对太阳光的充分吸收和能级匹配; 2) 有机物与量子点之间的界面对器件性能影响较大, 对硅量子点表面进一步的修饰和钝化有助于界面上激子的分离; 3) 活性层与电极之间的界面仍可探索优化。

4.6 硅量子点敏化太阳能电池

2010 年, Kim 等^[106]采用羧基表面改性后的硅量子点 (Si-COOH), 结合到染料敏化太阳能电池中, 首次报道了硅量子点染料共敏化太阳能电池。当二氧化钛 (TiO₂) 厚度为 10 μm, 共敏化太阳能电池和没有硅量子点的

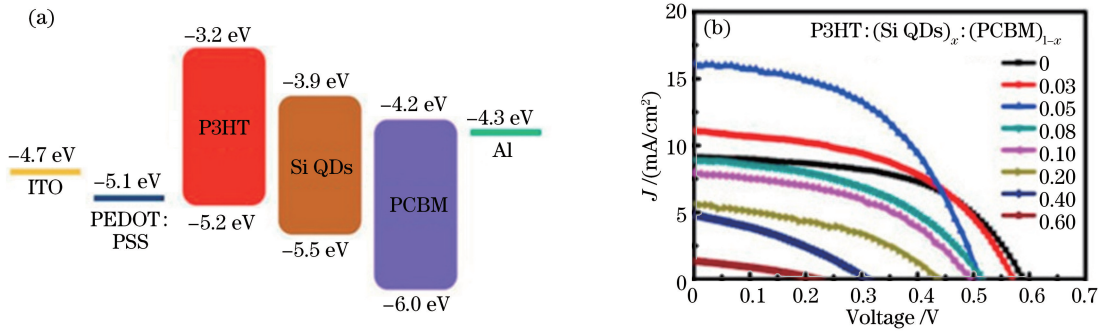


图 17 (a) P3HT:(Si QDs)_x:(PCBM)_{1-x} 三元杂化太阳能电池能级示意图及(b)电流密度-电压曲线^[53]

Fig. 17 (a) Schematic energy level diagram and (b) current density-voltage curve of P3HT:(Si QDs)_x:(PCBM)_{1-x} ternary hybrid solar cell^[53]

参考电池相比,能量转换效率提高了 17%。他们认为这是由于 Si-COOH/TiO₂ 表面吸附了更多的染料分子,并且一部分的染料分子和硅量子点相连,电荷能够直接从硅量子点转移到 TiO₂ 薄膜,染料和硅量子的共敏化导致了电池效率的提升。2013 年,王蓉等^[107]研究了硅量子点敏化太阳能电池。如图 18 所示,他们首先制备出表面改性后荧光量子效率 30% 的硅量子点,再将 TiO₂ 纳米棒阵列浸泡在分散的硅量子点墨水中,经过充分的浸泡,硅量子点有效地吸附在 TiO₂ 纳米棒表面,进而制备出硅量子点敏化太阳能电池,其效率约为 0.1%。电池效率偏低的原因在于硅量子点只能高效地吸收短波长的光,对太阳光的利用不够。硅量子点表面和 TiO₂ 表面都有可能对器件性能产生影响。硅量子点与染料或其他量子点结合的共敏化太阳能电池依旧是未来研究的方向之一。

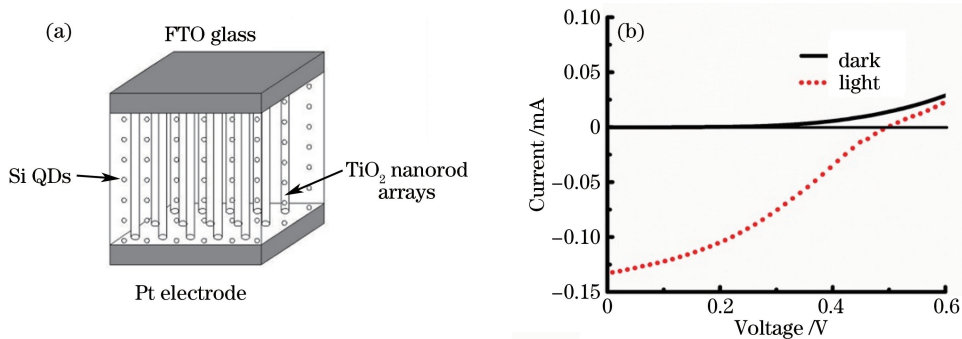


图 18 硅量子点敏化太阳能电池的(a)结构示意图及其(b)在黑暗和 AM1.5G 光照下的电流-电压曲线^[107]

Fig. 18 (a) Schematic diagram and (b) current-voltage curves of the Si QDs sensitized solar cell in the dark and under AM1.5G illumination^[107]

5 硅量子点光探测器研究进展

5.1 硅量子点/金属肖特基光探测器

硅量子点/金属肖特基结构相对简单,硅量子点首先被研究者应用到与金属形成肖特基光探测器上。2010 年,Tu 等^[54]将电化学刻蚀的多孔 p 型硼掺杂硅片超声粉碎来制备纳米/微米尺寸混合的硅颗粒。经过 1-辛烯表面改性,形成光致发光峰位于约 650 nm 的胶体量子点悬浮液。再将悬浮液滴涂到氧化硅基底上的梳齿型金电极后,形成了硅颗粒/金的肖特基光探测器。电流-电压曲线和外量子效率光谱显示,在 405 nm 波长激光照射和 48 V 的偏压下,光探测器的光电流为 1.62 μ A,相应的响应度为 51.8 mA/W,外量子效率为 15.9%。较厚的硅颗粒薄膜和颗粒表面有机碳链严重影响了器件的光电流,并且在电化学刻蚀过程中硅表面很容易氧化,这将导致器件性能进一步降低。

Tu 等^[54]的工作中,器件性能较低的原因在于电化学超声制备的硅颗粒尺寸分布较大,容易氧化,硅颗粒薄膜质量不高。2014 年,Lin 等^[55]采用激光热解硅烷法合成了尺寸为 15~20 nm 的硅纳米颗粒,在经过

酸刻蚀和二烯丙基二硫紫外光照射表面改性后,形成了平均尺寸为 4.5 nm 的新型硅量子点墨水。由于烯烃链长较短以及 S-S 键中的单对电子结构,使得硅量子点之间的电荷传输能力有所提升,同时也保持了墨水的溶液稳定性和抗氧化性能。利用新型硅量子点墨水制备的光探测器结构示意图如图 19(a)所示, PEDOT:PSS 阻挡了硅量子点层中光生电子,只允许空穴向 ITO 传输,而硅量子点与铝电极之间形成肖特基接触电势则促进了电子传输到铝电极。如图 19(b)和(c),器件具有较高的光电流与暗电流比(700:1)和较快的光响应,同时在 310 nm 波长时具有最高的光响应度(0.02 AW^{-1})。

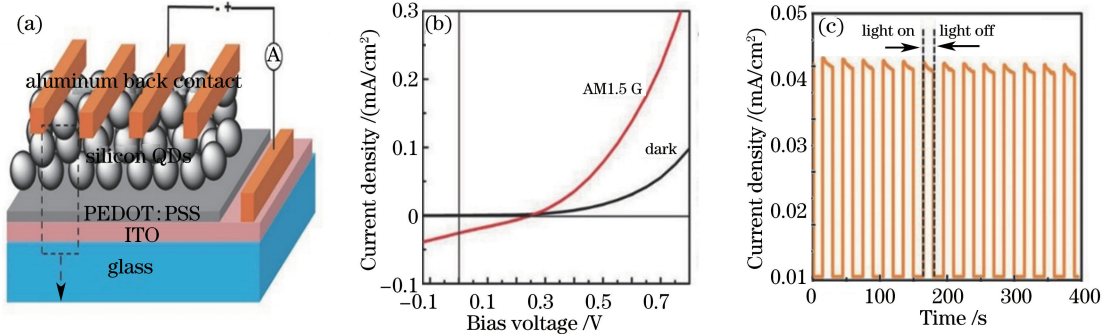


图 19 硅量子点肖特基光探测器的(a)结构示意图、(b)电流-电压扫描曲线以及(c)瞬态光响应曲线^[55]

Fig. 19 (a) Structure schematic, (b) current-voltage scanning curve and (c) transient photoresponse curve of Si QDs Schottky photodetector^[55]

5.2 硅量子点/石墨烯/体硅光探测器

由于硅量子点只在短波长波段具有较强的吸收,对应硅量子点/金属肖特基光探测器也只在紫外波段具有较强的光响应,同时因为硅量子点表面有机配体影响载流子传输,器件的响应速度也较慢,限制了其应用范围。近年来,石墨烯因其优异的光学和电学性能而被逐渐应用到光探测器领域,其中石墨烯与传统体硅形成的肖特基光探测器具有较高的发展前景^[108-110],纳米硅也正在被研究应用于该结构体系。2014年, Kim等^[111]报道了 Ag/Si/多孔硅/石墨烯/Ag 结构的光探测器。纳米结构多孔硅通过金属辅助化学刻蚀在轻掺 p 型硅基底上形成,随后在多孔硅上通过化学气相沉积制备石墨烯,最后在石墨烯和硅基底底部沉积 Ag 电极。石墨烯和多孔硅在该结构中分别起到载流子收集层和光致激发层的作用,同时形成类肖特基结。由于纳米结构多孔硅增强的光吸收和增大的能隙(量子限域效应),使得光探测器的响应度和量子效率在近紫外波段都得到了明显的提升,优化后的响应速度也比石墨烯/单晶硅光探测器快了约 10 倍,纳米结构硅正在成为石墨烯硅基光探测器中的一种新选择。2015年, Shin等^[112]制备出石墨烯/镶嵌在 SiO₂ 中的硅量子点异质结光探测器,与石墨烯/体硅肖特基探测器相比具有更高的响应度和更快的响应速度。在光照时,硅量子点产生光生载流子,在电场下隧穿氧化硅层到达石墨烯和金属电极。他们还发现镶嵌在氧化硅基质中的硅量子点尺寸和石墨烯掺杂浓度对器件性能具有较大影响。其中,硅量子点尺寸影响了其能带结构和光吸收,石墨烯掺杂降低了其费米能级,增加了态密度。当硅量子点尺寸为 2.8 nm、石墨烯分子数掺杂浓度为 2×10^{-2} 时器件具有最高性能。在 600 nm 波长光激发和 -3 V 的偏压下,器件的光暗电流比约为 11,响应度达到 0.35 AW^{-1} ,量子效率约为 72%,探测灵敏度达到 9×10^8 Jones,响应时间约为 10 μs ,这些数据已经显示出可与商用光探测器媲美的性能。

最近, Yu等^[66]将硅量子点引入石墨烯/体硅肖特基光探测器中,获得了响应度约为 0.495 AW^{-1} 、响应时间不大于 25 ns、探测灵敏度达到 7.4×10^9 Jones 的最高同类光探测器性能记录[图 20(b)]^[108-113]。他们采用的器件结构为 Si QDs/石墨烯/Si,如图 20(a)所示。n 型硅上氧化硅层通过刻蚀形成一个边长为 0.5 mm 的窗口,石墨烯通过此窗口与底部的 n 型硅接触,形成肖特基结,石墨烯同时通过窗口边缘与金接触。冷等离子法制备的约 3 nm 硅量子点经过氢化硅烷化后在有机溶剂中形成量子点墨水,涂覆在石墨烯表面形成约 42 nm 厚的硅量子点薄膜。硅量子点在该器件结构中起到了两个作用:1) 石墨烯与硅量子点之间的电荷转移使得石墨烯的费米能级降低,增加了石墨烯体硅肖特基结势垒;2) 硅量子点减少了器件对光的反射,增强了光吸收。硅量子点的上述光电性质都有助于器件性能提升。当硅量子点与石墨烯耦合后,器件在光照下的光电流提升了约 60%,最高响应度也增加了约 18%,外量子效率在 300~1000 nm 波长范围内均有不同

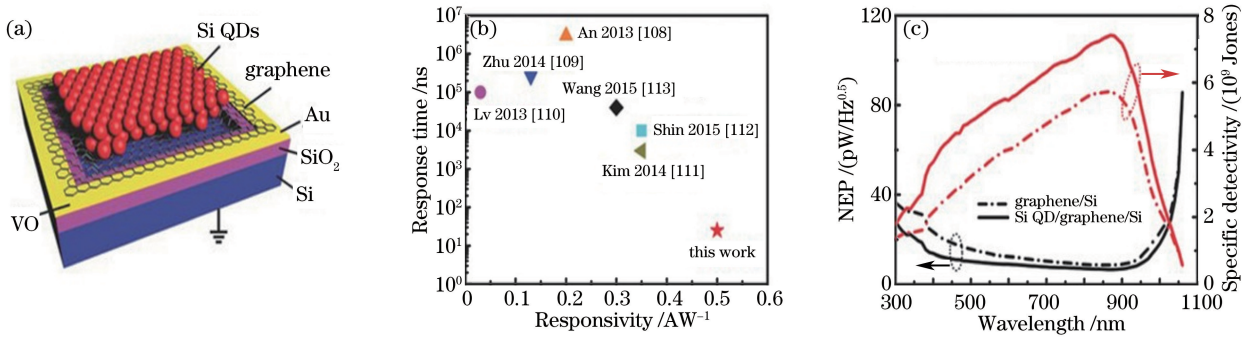


图 20 (a) 硅量子点-石墨烯/体硅光探测器的结构示意图; (b) 目前所报道的基于石墨烯/体硅肖特基结光探测器的最佳响应度与对应响应时间^[108-113]; (c) 硅量子点-石墨烯/体硅光探测器的噪声等效功率和对应比探测灵敏度与入射波长的关系^[66]

Fig. 20 (a) Structure schematic of Si QDs/graphene/Si photodetector; (b) responsivity and the corresponding response time of graphene/Si photodetector recently reported in the literature^[108-113]; (c) spectral dependence of the noise equivalent power and corresponding specific detectivity of the related photodetector^[66]

程度的提升。经过电容-电压测试分析, 石墨烯与硅量子点耦合后, 器件内建电势差从 0.43 eV 提升到 0.51 eV, 计算得到石墨烯的功函从 4.73 eV 增加到 4.81 eV, 证实了硅量子点与石墨烯之间的电荷转移导致石墨烯功函的增加。零维硅量子点与二维石墨烯之间的耦合创造了同类光探测器的最佳性能。

6 结束语

近几年来, 硅量子点因其特殊的电子和光学性能, 已经在发光器件、太阳电池、光探测器等领域取得了令人瞩目的研究进展。硅量子点在发光器件中的应用主要基于镶嵌在氧化硅、氮化硅和碳化硅基质以及与有机物杂化, 其中硅量子点有机 LED 结合了硅量子点和有机物的光电性能优势, 目前发展势头较快, 已经初步显示出良好的器件发光效率, 但是其工作稳定性仍需要继续探索优化。同时受限于硅量子点光致发光波长与发光效率的关系, 器件的电致发光一般在红光波段时才具有较高的量子效率。如何利用硅量子点制备出红外发光器件的同时保持较高量子效率, 仍然具有一定的挑战性。

硅量子点有机杂化太阳电池最近也取得了一系列研究进展, 已经成为硅量子点在太阳电池领域应用研究的热点, 目前报道的最高电池效率已突破 4%, 寻找更为合适的有机高分子和改善硅量子点与有机物之间的载流子传输, 可能会是硅量子点有机杂化太阳电池下一步研究的着手点。而硅量子点与硅太阳电池结合最有可能被实际应用到太阳电池领域, 这与硅太阳电池已经具有很高的理论研究基础和成熟的生产工艺技术有关。在保证硅量子点薄膜稳定的前提下, 硅太阳电池轻微的效率提升也能够带来巨大的经济效益。镶嵌在氧化硅、氮化硅和碳化硅基质中的硅量子点太阳电池效率目前还很低, 载流子在基质中的输运问题是束缚该结构电池发展的主要原因。而镶嵌在非晶硅基质中的氢化纳米硅太阳电池保持了商业非晶硅薄膜太阳电池的优势, 同时通过增强对太阳光的吸收利用来提升效率, 其发展前景被看好。此外, 目前所报道的硅量子点敏化太阳电池的效率也偏低。与在可见光范围吸收更好的染料或者其他量子点相结合的共敏化硅量子点太阳电池可能会是下一个突破点。

在光探测器领域, 硅量子点与金属结合的肖特基光探测器已经取得一些研究成果, 但是受限于硅量子点只在短波长光谱范围具有较强的吸收和硅量子点薄膜本身导电性较弱的影响, 目前所报道的器件响应光谱范围和性能都不太令人满意。硅量子点与硅衬底良好的相容性以及石墨烯之间的电学耦合作用, 给石墨烯/硅光探测器的研究注入新的活力。最近的研究显示, 硅量子点的引入使得石墨烯/硅光探测器的性能明显提升, 展现出了硅量子点在光探测器领域的诱人应用前景。

硅量子点给光电器件的发展带来了新思路, 考虑到硅量子点无毒、价格低廉和能与成熟的硅基光电子器件兼容等优势, 硅量子点有望在未来的光电器件领域的革新中扮演重要角色。

参 考 文 献

[1] Chen Libai, Guo Zhenning, Yang Xiaoru. Exciton energy levels of (nc-Si/SiO₂)/SiO₂ multi-layer quantum dots

- structure[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(5): 1320-1323.
- 陈丽白, 郭震宁, 杨小儒. (nc-Si/SiO₂)/SiO₂ 多层量子点结构的激子能级[J]. *光学学报*, 2009, 29(5): 1320-1323.
- [2] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers[J]. *Applied Physics Letters*, 1990, 57(10): 1046-1046.
- [3] Cullis A G, Canham L T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon[J]. *Nature*, 1991, 353(6342): 335-338.
- [4] Sham T K, Jiang D T, Coulthard I, *et al.* Origin of luminescence from porous silicon deduced by synchrotron-light-induced optical luminescence[J]. *Nature*, 1993, 363(6427): 331-334.
- [5] Takeoka S, Fujii M, Hayashi S. Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime[J]. *Physical Review B*, 2000, 62(24): 16820-16825.
- [6] Fujii M, Mimura A, Hayashi S, *et al.* Photoluminescence from Si nanocrystals dispersed in phosphosilicate glass thin films: improvement of photoluminescence efficiency[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(2): 184-186.
- [7] Zhang H J, Lin L Z, Jiang S J. Fabrication of nc-Si/SiO₂ structure by thermal oxidation method and its luminescence characteristics[J]. *Chinese Optics Letters*, 2009, 7(4): 332-334.
- [8] Kim T W, Cho C H, Kim B H, *et al.* Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using SiH₄ and NH₃[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(12): 123102-1-3
- [9] Kim B H, Davis R F, Park S J. Optical property of silicon quantum dots embedded in silicon nitride by thermal annealing[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(6): 1744-1746.
- [10] Cho K S, Park N M, Kim T Y, *et al.* High efficiency visible electroluminescence from silicon nanocrystals embedded in silicon nitride using a transparent doping layer[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(7): 071909.
- [11] Lin Juan, Yang Peizhi, Hua Qilin. Microstructure and luminous property of multilayer SiN_x/Si/SiN_x thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(2): 0231003.
- 林娟, 杨培志, 化麒麟. 多层 SiN_x/Si/SiN_x 薄膜的微结构及其发光性能[J]. *光学学报*, 2013, 33(2): 0231003.
- [12] Song D, Cho E C, Conibeer G, *et al.* Fabrication and characterization of Si nanocrystals in SiC matrix produced by magnetron cosputtering[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2007, 25(4): 1327-1335.
- [13] Song D, Cho E C, Cho Y H, *et al.* Evolution of Si (and SiC) nanocrystal precipitation in SiC matrix[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(12): 3824-3830.
- [14] Holmes J D, Ziegler K J, Doty R C, *et al.* Highly luminescent silicon nanocrystals with discrete optical transitions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(16): 3743-3748.
- [15] Pettigrew K A, Liu Q, Power P P, *et al.* Solution synthesis of alkyl- and alkyl/alkoxy-capped silicon nanocrystals via oxidation of Mg₂Si[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(21): 4005-4011.
- [16] Mangolini L, Thimsen E, Kortshagen U. High-yield plasma synthesis of luminescent silicon nanocrystals[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(4): 655-659.
- [17] Niesar S, Pereira R N, Stegner A R, *et al.* Low-cost post-growth treatment of crystalline silicon nanoparticles improving surface and electronic properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(6): 1190-1198.
- [18] Buuren T V, Dinh L N, Chase L L, *et al.* Changes in the electronic properties of Si nanocrystals as a function of particle size[J]. *Physical Review Letters*, 1998, 80(17): 3803-3806.
- [19] Heitmann J, Müller F, Zacharias M, *et al.* Silicon nanocrystals: size matters[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(7): 795-803.
- [20] Jiang Lihua, Zeng Xianbin, Jin Weili, *et al.* Application of silicon quantum dots in solar cells [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, 47(8): 32-37.
- 姜礼华, 曾祥斌, 金韦利, 等. 硅量子点在太阳能电池中的应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, 47(8): 32-37.
- [21] Liu X K, Zhang Y H, Yu T, *et al.* Optimum quantum yield of the light emission from 2 to 10 nm hydrosilylated silicon quantum dots[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2016, 33(1): 44-52.
- [22] Mastronardi M L, Maier-Flaig F, Faulkner D, *et al.* Size-dependent absolute quantum yields for size-separated colloiddally-stable silicon nanocrystals[J]. *Nano Letters*, 2011, 12(1): 337-342.
- [23] Buuren T V, Dinh L N, Chase L L, *et al.* Changes in the electronic properties of Si nanocrystals as a function of particle size[J]. *Physical Review Letters*, 1998, 80(17): 3803-3806.

- [24] Pi X D, Liptak R W, Campbell S A, *et al.* In-flight dry etching of plasma-synthesized silicon nanocrystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(8): 083112.
- [25] Pi X D, Liptak R W, Nowak J D, *et al.* Air-stable full-visible-spectrum emission from silicon nanocrystals synthesized by an all-gas-phase plasma approach [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(24): 245603.
- [26] Dasog M, De los Reyes G B, Titova L V, *et al.* Size vs surface: tuning the photoluminescence of freestanding silicon nanocrystals across the visible spectrum via surface groups [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(9): 9636-9648.
- [27] Ma Y S, Chen X B, Pi X D, *et al.* Theoretical study of chlorine for silicon nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(26): 12822-12825.
- [28] Ma Y S, Pi X D, Yang D R. Fluorine-passivated silicon nanocrystals: surface chemistry versus quantum confinement [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(9): 5401-5406.
- [29] Wang R, Pi X D, Yang D R. First-principles study on the surface chemistry of 1.4 nm silicon nanocrystals: case of hydrosilylation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(36): 19434-19443.
- [30] Wang R, Pi X D, Yang D R. Surface modification of chlorine-passivated silicon nanocrystals [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(6): 1815-1820.
- [31] Cheng K Y, Anthony R, Kortshagen U R, *et al.* Hybrid silicon nanocrystal-organic light-emitting devices for infrared electroluminescence [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(4): 1154-1157.
- [32] Puzzo D P, Henderson E J, Helander M G, *et al.* Visible colloidal nanocrystal silicon light-emitting diode [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(4): 1585-1590.
- [33] Cheng K Y, Anthony R, Kortshagen U R, *et al.* High-efficiency silicon nanocrystal light-emitting devices [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(5): 1952-1956.
- [34] Maier-Flaig F, Rinck J, Stephan M, *et al.* Multicolor silicon light-emitting diodes (SiLEDs) [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(2): 475-480.
- [35] Yao L, Yu T, Ba L, *et al.* Efficient silicon quantum dots light emitting diodes with an inverted device structure [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 4(4): 673-677.
- [36] Anthony R J, Cheng K Y, Holman Z C, *et al.* An all-gas-phase approach for the fabrication of silicon nanocrystal light-emitting devices [J]. *Nano letters*, 2012, 12(6): 2822-2825.
- [37] Ghosh B, Masuda Y, Wakayama Y, *et al.* Hybrid white light emitting diode based on silicon nanocrystals [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(45): 7151-7160.
- [38] Maier-Flaig F, Kübel C, Rinck J, *et al.* Looking inside a working SiLED [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(8): 3539-3545.
- [39] Mastronardi M L, Henderson E J, Puzzo D P, *et al.* Silicon nanocrystal oleds: Effect of organic capping group on performance [J]. *Small*, 2012, 8(23): 3647-3654.
- [40] Tu C C, Tang L, Huang J, *et al.* Visible electroluminescence from hybrid colloidal silicon quantum dot-organic light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(21): 213102.
- [41] Xin Y, Nishio K, Saitow K. White-blue electroluminescence from a Si quantum dot hybrid light-emitting diode [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(20): 201102.
- [42] Švrček V, Slaoui A, Muller J C. Silicon nanocrystals as light converter for solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2004, (s451-452): 384-388.
- [43] Stupca M, Alsalhi M, Al Saud T, *et al.* Enhancement of polycrystalline silicon solar cells using ultrathin films of silicon nanoparticle [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(6): 063107.
- [44] Pi X D, Li Q, Li D, *et al.* Spin-coating silicon-quantum-dot ink to improve solar cell efficiency [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, 95(10): 2941-2945.
- [45] Pi X, Zhang L, Yang D. Enhancing the efficiency of multicrystalline silicon solar cells by the inkjet printing of silicon-quantum-dot ink [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(40): 21240-21243.
- [46] Yuan Z, Pucker G, Marconi A, *et al.* Silicon nanocrystals as a photoluminescence down shifter for solar cells [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, 95(4): 1224-1227.
- [47] Sgrignuoli F, Ingenhoven P, Pucker G, *et al.* Purcell effect and luminescent downshifting in silicon nanocrystals coated back-contact solar cells [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2015, 132: 267-274.

- [48] Liu C Y, Holman Z C, Kortshagen U R. Hybrid solar cells from P3HT and silicon nanocrystals[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 449-452.
- [49] Liu C Y, Holman Z C, Kortshagen U R. Optimization of Si NC/P3HT hybrid solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(13): 2157-2164.
- [50] Ding Y, Gresback R, Liu Q, *et al.* Silicon nanocrystal conjugated polymer hybrid solar cells with improved performance[J]. *Nano Energy*, 2014, 9: 25-31.
- [51] Ding Y, Sugaya M, Liu Q, *et al.* Oxygen passivation of silicon nanocrystals: influences on trap states, electron mobility, and hybrid solar cell performance[J]. *Nano Energy*, 2014, 10: 322-328.
- [52] Ding Y, Gresback R, Yamada R. Hybrid silicon nanocrystal/poly(3-hexylthiophene-2, 5-diyl) solar cells from a chlorinated silicon precursor[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2013, 52(11S): 11NM04.
- [53] Zhao S, Pi X D, Mercier C, *et al.* Silicon-nanocrystal-incorporated ternary hybrid solar cells[J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 305-312.
- [54] Tu C C, Tang L, Huang J, *et al.* Solution-processed photodetectors from colloidal silicon nano/micro particle composite[J]. *Optics Express*, 2010, 18 (21): 21622-21627.
- [55] Lin T, Liu X, Zhou B, *et al.* A solution-processed UV-sensitive photodiode produced using a new silicon nanocrystal ink[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(38): 6016-6022.
- [56] Lu P, Mu W, Xu J, *et al.* Phosphorus doping in Si nanocrystals/SiO₂ multilayers and light emission with wavelength compatible for optical telecommunication[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 22888.
- [57] Sun H C, Xu J, Liu Y, *et al.* Subband light emission from phosphorous-doped amorphous Si/SiO₂ multilayers at room temperature[J]. *Chinese Physics Letters*, 2011, 28(6): 067802.
- [58] Chen X B, Pi X D, Yang D R. Critical role of dopant location for P-doped Si nanocrystals[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(3): 661-666.
- [59] Pi X D, Chen X B, Yang D R. First-principles study of 2.2 nm silicon nanocrystals doped with boron[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(20): 9838-9843.
- [60] Pi X D, Ni Z Y, Yang D R, *et al.* Ab initio study on the effect of structural relaxation on the electronic and optical properties of P-doped Si nanocrystals[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(19): 194304.
- [61] Ni Z Y, Pi X D, Zhou S, *et al.* Size-dependent structures and optical absorption of boron-hyperdoped silicon nanocrystals[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(5): 700-707.
- [62] Norris D J, Efros A L, Erwin S C. Doped nanocrystals[J]. *Science*, 2008, 319(5871): 1176-1779.
- [63] Chen T, Reich K V, Kramer N J, *et al.* Metal-insulator transition in films of doped semiconductor nanocrystals[J]. *Nature Materials*, 2016, 114(15): 299-303.
- [64] Chen T, Skinner B, Xie W, *et al.* Carrier transport in films of alkyl-ligand-terminated silicon nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(34): 19580-19588.
- [65] Pi X D, Zalloum O H Y, Knights A P, *et al.* Electrical conduction of silicon oxide containing silicon quantum dots [J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2006, 18(43): 9943-9950.
- [66] Yu T, Wang F, Xu Y, *et al.* Graphene coupled with silicon quantum dots for high-performance bulk-silicon-based Schottky-junction photodetectors[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(24): 4912-4919.
- [67] Kovalev D, Diener J, Heckler H, *et al.* Optical absorption cross sections of Si nanocrystals[J]. *Physics Review B*, 2000, 61(7): 4485-4487.
- [68] Sychugov I, Pevere F, Luo J W, *et al.* Single-dot absorption spectroscopy and theory of silicon nanocrystals [J]. *Physics Review B*, 2016, 93(16): 161413.
- [69] Hessel C M, Reid D, Panthani M G, *et al.* Synthesis of ligand-stabilized silicon nanocrystals with size-dependent photoluminescence spanning visible to near-infrared wavelengths[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(2): 393-401.
- [70] Comedi D, Zalloum O H Y, Wojcik J, *et al.* Light emission from hydrogenated and unhydrogenated Si-nanocrystal/Si dioxide composites based on PECVD-grown Si-rich Si oxide films [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2006, 6(12): 1561-1569.
- [71] Pavese L, Dal N L, Mazzoleni C, *et al.* Optical gain in silicon nanocrystals[J]. *Nature*, 2000, 408(6811): 440-444.
- [72] Ma K, Feng J Y, Zhang Z J. Improved photoluminescence of silicon nanocrystals in silicon nitride prepared by

- ammonia sputtering[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(18): 4650-4653.
- [73] Jurbergs D, Rogojina E, Manolini L, *et al.* Silicon nanocrystals with ensemble quantum yields exceeding 60% [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(23): 233116.
- [74] Gupta A, Swihart M T, Wiggers H. Luminescent colloidal dispersion of silicon quantum dots from microwave plasma synthesis: exploring the photoluminescence behavior across the visible spectrum [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(5): 696-703.
- [75] Mangolini L, Kortshagen U. Plasma-assisted synthesis of silicon nanocrystals inks [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(18): 2513-2519.
- [76] Kelly J A, Veinot J G C. An investigation into near-UV hydrosilylation of freestanding silicon nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4645-4656.
- [77] Dasog M, Yang Z, Regli S, *et al.* Chemical insight into the origin of red and blue photoluminescence arising from freestanding silicon nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(3): 2676-2685.
- [78] Kulakci M, Serincan U, Turan R. Electroluminescence generated by a metal oxide semiconductor light emitting diode (MOS-LED) with Si nanocrystals embedded in SiO₂ layers by ion implantation [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2006, 21(12): 1527-1532.
- [79] Marconi A, Anopchenko A, Wang M, *et al.* High power efficiency in Si-nc/SiO₂ multilayer light emitting devices by bipolar direct tunneling [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(22): 221110.
- [80] Anopchenko A, Marconi A, Moser E, *et al.* Low-voltage onset of electroluminescence in nanocrystalline-Si/SiO₂ multilayers [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(3): 033104.
- [81] Anopchenko A, Marconi A, Wang M, *et al.* Graded-size Si quantum dot ensembles for efficient light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(18): 181108.
- [82] Cho K S, Park N M, Kim T Y, *et al.* High efficiency visible electroluminescence from silicon nanocrystals embedded in silicon nitride using a transparent doping layer [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(7): 071909.
- [83] Chen L Y, Chen W H, Hong F C N. Visible electroluminescence from silicon nanocrystals embedded in amorphous silicon nitride matrix [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(19): 19350-19356.
- [84] Sung G Y, Park N M, Shin J H, *et al.* Physics and device structures of highly efficient silicon quantum dots based silicon nitride light-emitting diodes [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2006, 12(6): 1545-1555.
- [85] Xu Wei, Yan Minyi, Xu Jie, *et al.* Electroluminescence from amorphous SiN/Si quantum dots/amorphous SiN sandwiched structures [J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(7): 0706003.
徐伟, 严敏逸, 许杰, 等. 纳米硅量子点/氮化硅三明治结构的电致发光 [J]. *中国激光*, 2012, 39(7): 0706003.
- [86] Huh C, Choi C J, Kim W, *et al.* Enhancement in light emission efficiency of Si nanocrystal light-emitting diodes by a surface plasmon coupling [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(18): 181108.
- [87] Rui Y, Li S, Xu J, *et al.* Size-dependent electroluminescence from Si quantum dots embedded in amorphous SiC matrix [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(6): 064322.
- [88] Rui Y, Li S, Cao Y, *et al.* Structural and electroluminescent properties of Si quantum dots/SiC multilayers [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 269(11): 37-40.
- [89] Xu X, Cao Y Q, Lu P, *et al.* Electroluminescence devices based on Si quantum dots/SiC multilayers embedded in PN junction [J]. *IEEE Photonics Journal*, 2014, 6(1): 2200207.
- [90] Liu C Y, Kortshagen U R. A silicon nanocrystal Schottky junction solar cell produced from colloidal silicon nanocrystals [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2010, 5(8): 1253-1256.
- [91] Cho E C, Park S, Hao X, *et al.* Silicon quantum dot/crystalline silicon solar cells [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(24): 245201.
- [92] Cho E C, Green M A, Conibeer G, *et al.* Silicon quantum dots in a dielectric matrix for all-silicon tandem solar cells [J]. *Advances in Optoelectronics*, 2007, 2007: 69578.
- [93] Hao X J, Cho E C, Flynn C, *et al.* Synthesis and characterization of boron-doped Si quantum dots for all-Si quantum dot tandem solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(2): 273-279.
- [94] Perez-Wurfl I, Hao X, Gentle A, *et al.* Si nanocrystal p-i-n diodes fabricated on quartz substrates for third generation

- solar cell applications[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(15): 153506.
- [95] Kim S K, Cho C H, Kim B H, *et al.* Electrical and optical characteristics of silicon nanocrystal solar cell[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(14): 143120.
- [96] Song D, Cho E C, Conibeer G, *et al.* Structural, electrical and photovoltaic characterization of Si nanocrystals embedded SiC matrix and Si nanocrystals/c-Si heterojunction devices [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92(4): 474-481.
- [97] Löper P, Canino M, Qazzazie D, *et al.* Silicon nanocrystals embedded in silicon carbide: investigation of charge carrier transport and recombination[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(3): 033507.
- [98] Guha S, Yang J, Yan B. High efficiency multi-junction thin film silicon cells incorporating nanocrystalline silicon[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2013, 119(8): 1-11.
- [99] Sai H, Saito K, Hozuki N, *et al.* Relationship between the cell thickness and the optimum period of textured back reflectors in thin-film microcrystalline silicon solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(5): 053509.
- [100] Yue G, Yan B, Sivec L, *et al.* Effect of impurities on performance of hydrogenated nanocrystalline silicon solar cells [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2012, 104(9): 109-112.
- [101] Söderström K, Bugnon G, Biron R, *et al.* Thin-film silicon triple-junction solar cell with 12.5% stable efficiency on innovative flat light-scattering substrate[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(11): 114503.
- [102] Mai Y, Klein S, Carius R, *et al.* Open circuit voltage improvement of high-deposition-rate microcrystalline silicon solar cells by hot wire interface layers[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(7): 073503.
- [103] Yan B, Yue G, Sivec L, *et al.* Innovative dual function nc-SiO_x:H layer leading to a >16% efficient multi-junction thin-film silicon solar cell[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(11): 113512.
- [104] Švrček V, Mariotti D, Shibata Y, *et al.* A hybrid heterojunction based on fullerenes and surfactant-free, self-assembled, closely packed silicon nanocrystals[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(41): 415402.
- [105] Švrček V, Cook S, Kazaoui S, *et al.* Silicon nanocrystals and semiconducting single-walled carbon nanotubes applied to photovoltaic cells[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(14): 1646-1650.
- [106] Kim Y, Kim C H, Lee Y, *et al.* Enhanced performance of dye-sensitized TiO₂ solar cells incorporating COOH-functionalized Si nanoparticles[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(1): 207-211.
- [107] Wang Rong, Pi Xiaodong, Yang Deren. Study on silicon quantum dots sensitized solar cells[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2013, 34(12): 2228-2231.
王 蓉, 皮孝东, 杨德仁. 硅量子点敏化太阳电池研究[J]. *太阳能学报*, 2013, 34(12): 2228-2231.
- [108] An X, Liu F, Jung Y J, *et al.* Tunable graphene-silicon heterojunctions for ultrasensitive photodetection[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(3): 909-916.
- [109] Zhu M, Li X, Guo Y, *et al.* Vertical junction photodetectors based on reduced graphene oxide/silicon Schottky diodes [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(9): 4909-4914.
- [110] Lü P, Zhang X J, Zhang X W, *et al.* High-sensitivity and fast-response graphene/crystalline silicon Schottky junction-based near-IR photodetectors[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2013, 34(10): 1337-1339.
- [111] Kim J, Joo S S, Lee K W, *et al.* Near-ultraviolet-sensitive graphene/porous silicon photodetectors [J]. *Applied Materials Interfaces*, 2014, 6(23): 20880-20886.
- [112] Shin D H, Kim S, Kim J M, *et al.* Graphene/Si-quantum-dot heterojunction diodes showing high photosensitivity compatible with quantum confinement effect[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(16): 2614-2620.
- [113] Wang L, Jie J, Shao Z, *et al.* MoS₂/Si heterojunction with vertically standing layered structure for ultrafast, high-detectivity, self-driven visible-near infrared photodetectors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(19): 2910-2919.