

doi:10.3788/gzxb20184702.0231003

Sb 掺杂 Si_3N_4 基 Si 量子点薄膜的制备与结构

莫镜辉¹, 袁俊宝², 杨培志¹, 张志恒¹, 王云祥³, 刘黎明³

(1 云南师范大学 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 昆明 650500)

(2 云南机电职业技术学院, 昆明 650203)

(3 电子科技大学中山学院 电子薄膜与集成器件国家重点实验室中山分实验室, 广东 中山 528400)

摘要: 基于多靶射频磁控溅射技术, 结合快速光热退火后处理制备了 Sb 掺杂 Si_3N_4 基 Si 量子点 (Si-QDs) 薄膜。采用透射电镜、掠入射 X 射线衍射、拉曼光谱和光致发光光谱等手段对薄膜的微结构和发光特性进行了研究, 分析了 Sb 掺杂对 Si-QDs 薄膜的微结构和发光特性的影响规律。结果表明, Sb 掺杂表现出明显的诱导晶化作用。掺杂的 Sb 有助于 Si 原子在 Si_3N_4 基质中的扩散并形成 Si-QDs。随着 Sb 掺杂量的增加, Si-QDs 的尺寸逐渐增大, 薄膜的结晶率 X_c 有效提高, 其 PL 谱峰随之增强, 谱峰的半高峰宽逐渐变窄; 由于 Si-QDs 尺寸的增加还导致 PL 发光谱峰位产生红移。

关键词: 射频磁控溅射; 硅量子点; 氮化硅薄膜; 锑掺杂

中图分类号: O484.5

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)02-0231003-6

Preparation and Structural Properties of Sb-doped Si_3N_4 -based Si Quantum Dot Thin Films

MO Jing-hui¹, YUAN Jun-bao², YANG Pei-zhi¹, ZHANG Zhi-heng¹, WANG Yun-xiang³, LIU Li-ming³

(1 Key Laboratory of Renewable Energy Advanced and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

(2 Yunnan Vocational College of Mechanical & Electrical Technology, Kunming 650500, China)

(3 Zhongshan Branch of State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Zhongshan Institute, Zhongshan, Guangdong 528400, China)

Abstract: The thin films of Sb-doped Silicon Quantum Dots (Si-QDs) embedded in Si_3N_4 matrix were prepared by using multi-target radio frequency magnetron sputtering deposition technique combined with a rapid thermal process. The microstructure and luminescence properties of the films were studied by transmission electron microscopy, grazing incidence X-ray diffraction, Raman spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. The effect of Sb doping on the microstructure and luminescent properties of Si-QDs films was discussed. The results show that the Sb-doping films exhibit obvious Sb-induced crystallization effect in annealing process. The doping of Sb contributes to the diffusion of Si atoms in the Si_3N_4 matrix and formation of Si-QDs. With the rise of Sb doping amount, the size of Si-QDs gradually is enlarged, and the crystallinity X_c of the films increases effectively. As Sb doping amount rises, the intensity of the PL peaks of the Si-QDs films enhances, and the full width at half maximum of the peaks becomes narrower. Meanwhile, due to the rise of the Si-QDs size, a red-shift is observed in the films with higher Sb doping density.

Key words: RF magnetron sputtering; Silicon quantum dots; Silicon nitride films; Antimony doping

OCIS Codes: 310.6860; 160.4236; 350.3850; 250.5230

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.51362031), 西南地区可再生能源研究与开发协同创新中心 (No.05300205020516009), 云南省基础研究重点项目 (No.2017FA024) 和云南省高校低维材料与应用科技创新团队

第一作者: 莫镜辉 (1980-), 男, 副教授, 硕士, 主要研究方向为功能薄膜制备与表征. Email: maurice518@126.com

通讯作者: 杨培志 (1966-), 男, 研究员, 博士, 主要研究方向为新能源材料与器件. Email: pzhyang@hotmail.com

收稿日期: 2017-09-19; **录用日期:** 2017-10-20

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

硅(Si)是地球上储量最丰富的半导体材料,且提纯容易、成本较低,在太阳电池技术领域获得了广泛应用.研究表明,通过材料微结构的调控,可使 Si 的带隙接近双结和三结叠层太阳电池的底电池所要求的理想带隙^[1].近年来,硅量子点(Silicon Quantum Dots, Si-QDs)薄膜材料由于优异的光电特性备受人们关注,基于 Si-QDs 制备高效低成本的“全硅”叠层太阳电池,被认为是最具潜力的光伏技术之一^[2-3].要开发“全硅”叠层太阳电池,首先需要成功制备高质量的 Si-QDs 薄膜,并实现 Si-QDs 薄膜的有效掺杂.目前研究和报道较多的是嵌入二氧化硅(SiO₂)基质中的 Si-QDs 薄膜,其掺杂一般采用常见的 P、B 等元素.Huang 等在富 Si 的 SiO₂ 基质中掺入 P、B 制备的掺杂 Si-QDs,并制作了 pn 结,测试表明掺入 P、B 后,材料的电导率得到增强,而 pn 结也具有整流效应,这证明了 P、B 被有效掺杂到 Si-QDs 中^[3].分析表明,与 SiO₂ 相比,另一种介质氮化硅(Si₃N₄)具有更低的势垒,相邻 Si-QDs 之间的隧道效应更显著^[4].此外, Si₃N₄ 比 SiO₂ 具有更高的致密性,因此制备过程中在相同温度下退火时, Si 原子在 Si₃N₄ 基质中扩散系数较低,更容易形成均匀分布的球形 Si-QDs.但目前为止,仅有少量关于 Si₃N₄ 基质中的 Si-QDs 材料的研究报道^[3].本文尝试采用原子尺寸较大的五族元素锑(Sb)作为掺杂原子,制备基于 Si₃N₄ 介质的 Si-QDs 薄膜,并对其结构和发光特性进行研究.制备含 Si-QDs 的 Si₃N₄ 薄膜可选择的方法很多,包括低压化学气相沉积(Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD)、等离子体增强型化学气相沉积(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)、脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)、磁控溅射等方法.不同制备方法有不同的特点,其中磁控溅射法具有成本低、所制备薄膜与衬底的粘附性好、致密度高等优点,在半导体工艺中被广泛应用.本文基于多靶磁控溅射技术,结合后退火处理制备 Sb 掺杂的 Si-QDs 薄膜,重点讨论 Sb 掺杂量、退火时间对 Si-QDs 薄膜特性的影响规律.

1 实验

1.1 薄膜制备过程

薄膜制备采用 JCP-450 型磁控多靶共溅射系统(北京泰科诺科技有限公司),以 Si 靶、Si₃N₄ 靶以及 Sb 靶(掺杂靶)作为溅射源,通过共溅射的方式制备 Sb 掺杂富 Si 的 SiN_x (Silicon-Rich Silicon Nitride, SRSN)薄膜,然后结合后续的高温快速热退火处理以形成 Si-QDs.理论上,退火处理过程将使薄膜发生相分离,最后形成稳定且接近化学计量比的 Si₃N₄ 以及嵌入在 Si₃N₄ 基质中的 Sb 掺杂 Si-QDs^[3].溅射系统的本底真空度为 2.5×10^{-4} Pa,工作气压为 0.3 Pa,基底温度为 250 °C,射频溅射功率如表 1;溅射气体采用纯度为 99.999% 的 Ar 气,其中 Ar 流量为 40.0 sccm.富 Si 的 SiN_x 薄膜的溅射时间均为 60 min,溅射时 Si 靶、Si₃N₄ 靶采用的电源分别为双极脉冲电源、射频电源.掺杂的 Sb 靶采用双极脉冲电源,通过控制 Sb 靶共溅射时间来控制 Sb 掺杂量.实验中,Sb 掺杂从薄膜溅射的总时间段的中间时段开始,依次增加时间,溅射过程中 Sb 靶的溅射功率保持为 15 W.薄膜样品沉积后,再进行快速热退火处理,退火过程是在 N₂ 气氛保护下采用 RTP-1600 型快速热退火炉(北京东之星应用物理研究所)完成,采用卤素钨灯(13 支,1.2 KW/支)加热,升降温速率为 100 °C/s.样品在 900 °C 和 1 100 °C 两个退火温度,退火时间均为 3 min,退火完成后在 N₂ 气氛中随炉冷却至 100 °C 再取出炉体.

表 1 不同 Sb 掺杂量的富 Si SiN_x (SRSN)薄膜的溅射参数

Table 1 Sputtering parameters for preparing SRSN films with different Sb doping amounts

No. *	Sputtering power Si/W	Sputtering power Si ₃ N ₄ /W	Sputtering time Sb/min
DC-01	80	20	0
DC-02	80	20	10
DC-03	80	20	20
DC-04	80	20	30
DC-05	80	20	40

* “DC” represents the samples with different doping concentration.

1.2 薄膜表征方法

采用FEI Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜(TEM,美国FEI公司)观察Si-QDs薄膜中量子点的形状和大小,采用Rigaku Ultima IV型X-射线衍射仪(日本理学)分析Si-QDs薄膜的结晶状况,采用型号为LabRAM Aramis激光共聚焦显微拉曼散射光谱仪(法国Horiba Jobin Yvon公司)测试Si-QDs薄膜的Raman谱,采用型号为FP-6500的荧光光谱仪(日本JASCO公司)研究Si-QDs薄膜的发光特性.

2 结果与讨论

2.1 Sb掺杂Si-QDs薄膜的TEM分析

TEM是表征量子点晶化状态的有效和直观的手段.采用TEM对典型Si-QDs样品进行了表征.图1(a)和(b)分别是DC-05样品在900℃和1100℃快速热退火处理3min后的TEM图像.图1(a)中用白线标记出的即为Si-QDs,Si-QDs的形状近似为圆形,由TEM图像统计计算可得900℃退火形成的Si-QDs平均尺寸为6nm左右.由图1(b)可见,退火温度为1100℃时,薄膜的晶化程度更高,Si-QDs的形状为不规则的片状(如白线标记),表明高温下晶化行为存在各向异性.由于1100℃处理的样品的TEM中Si量子点呈现片状晶体硅区域,没有用TEM图像统计计算,下面将采用XRD进行估算.TEM的表征结果证实了DC-05样品经900℃和1100℃快速热退火处理后的确形成了Si-QDs.另一方面,结果也表明,量子点的形状和内部晶化率对晶化条件非常敏感,更高温度(1100℃)退火Si量子点的生长呈现各向异性,这可能与制备中Sb掺杂分布不均匀也有关.为了更好控制其形状和晶化率,下一步还需考虑相关因素,对工艺参数进行优化.

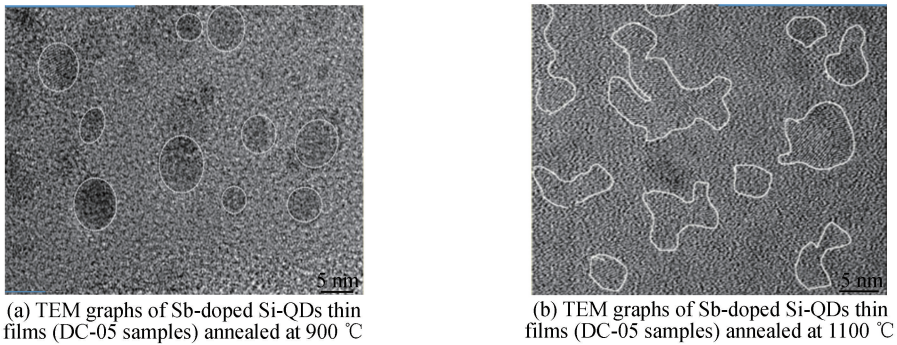


图1 Sb掺杂Si-QDs薄膜样品的TEM照片

Fig.1 TEM graphs of Sb-doped Si-QDs thin films samples

2.2 不同Sb掺杂量Si-QDs薄膜的XRD分析

图2(a)为DC-01到DC-05五个样品(不同Sb掺杂量)经1100℃退火处理后的XRD图谱.从中可见三个明显的晶体衍射峰,其中28.4°对应Si(111),47.3°对应Si(220),56.1°对应Si(311),表明五个样品均有Si-QDs形成^[5].此外,也可看出除了Si的特征峰外,并没有其他多余的晶体衍射峰.同时,随着Sb含量的增加,Si-QDs的特征峰的强度也随之逐渐增强,这主要是因为Sb具有促进位错成核的作用,在一定的Sb掺杂量范围内这种位错成核的作用会随着Sb的掺杂量而增加,因此退火时可供形成Si-QDs的晶核位置也随之增加(即结晶率增加)^[5].图2(a)中Si-QDs薄膜的Si(111)峰强度较为强,因此可以采用谢乐(Scherrer)式(1)估算出Si-QDs的晶粒尺寸.Scherrer公式为^[6]

$$G = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (1)$$

式中, G 是Si-QDs的晶粒尺寸; K 为形状因数(依赖于晶粒形状和尺寸分布的一个常数,一般 K 取0.9,晶粒近似为球形); λ 是X衍射峰的波长; $\Delta(2\theta)$ 为相应峰的半高宽(Full Width at Half Maximum, FWHM),单位为弧度.值得注意的是,Scherrer公式计算出的仅是平均的晶粒尺寸,只有在晶粒为均匀的球形条件下,才能代表单个晶粒.

计算时将该组样品(1100℃下进行3min快速热退火处理)XRD图谱的Si(111)衍射峰作为计算的主峰.选取 2θ 范围为26.5°~30°重新作图,经扣除背底和平滑处理后,计算出Si(111)衍射峰的FWHM,代入式(1),得到Si-QDs的晶粒尺寸 d .得到的 d 值标识如图2(a).结果表明,随着Sb掺杂量的增加,Si-QDs的尺

寸也持续增加,DC-05/1100 对应的 Si-QDs 尺寸比 DC-01/1100 对应的 Si-QDs 大了约 32.3%,可见掺杂的 Sb 对于促进 Si-QDs 生长的效果非常明显,说明 Sb 的掺入会改善 Si 在 Si_3N_4 基质中的扩散性能.需要说明的是,在本组实验中,Si-QDs 的尺寸已经超出了量子限制效应的尺寸,理应称之为 Si-NCs(Si 纳米晶),但为统一起见,仍将其称为 Si-QDs.

图 2(b)为 XRD 图谱分别对应未退火处理的 DC-05 样品(标记为 DC-05 As-deposited),900 °C 下快速热退火 3 min 的 DC-01 和 DC-05 样品(分别标记为 DC-01/900,DC-05/900),1 100 °C 下快速热退火 3 min 的 DC-05 样品(分别标记为 DC-05/1100).可以看出 DC-05 在未退火时,薄膜的 XRD 图谱并未出现任何的晶体衍射峰,表明薄膜为非晶态(DC-01 在未退火时的结果相似,为简单起见,图中未给出).当经过 900 °C 退火处理后,DC-01/900 和 DC-05/900 都出现了 Si 的晶体衍射峰,其中最强的对应 Si(111)的特征峰,这说明有 Si-QDs 的形成.同时可以看到,图中 DC-05/900 的 Si(111) 峰强度略大于 DC-01/900 的 Si(111)峰强度,这进一步说明 Sb 的掺入起到了诱导晶化的作用.当退火温度升高到 1 100 °C 时,DC-05/1100 出现了更为明显的 Si 的特征峰,说明样品的晶化程度更高,这与 TEM 直接观察到的结果一致.

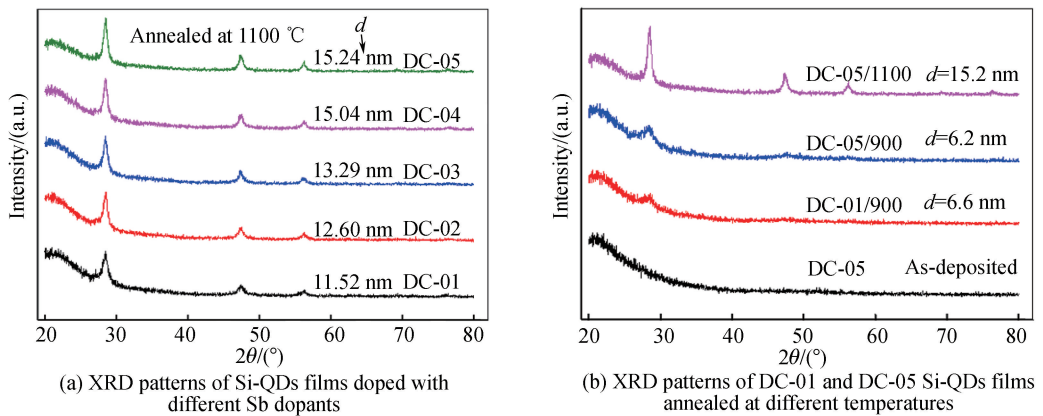


图 2 Si-QDs 薄膜样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Si-QDs filmssamples

2.3 不同 Sb 掺杂量 Si-QDs 薄膜的 Raman 分析

图 3(a)为不同 Sb 掺杂量的 Si-QDs 薄膜样品在经 1 100 °C 快速热退火处理 3 min 后的 Raman 图谱.对样品的 Raman 光谱进行分峰拟合,其中 480 cm^{-1} 处为非晶硅的特征峰^[7], $490\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 附近为中间相(和纳米晶界有关)的特征峰, 510 cm^{-1} 为纳米晶硅(Si-QDs)的特征峰, 520 cm^{-1} 为晶体硅的特征峰^[8-9].根据拟合后的相对积分面积比例,计算得到样品中对应不同相的含量.因此,薄膜的结晶率 X_c . 由式(2)来计算.

$$X_c = \frac{I_{\text{中间相}} + I_{510} + I_{520}}{I_{480} + I_{\text{中间相}} + I_{510} + I_{520}} \quad (2)$$

式中, I_{480} 、 $I_{\text{中间相}}$ 、 I_{510} 、 I_{520} 分别为 480 cm^{-1} 、 $490\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 、 510 cm^{-1} 、 520 cm^{-1} 处拟合峰的积分强度.

图 3(c)为 DC-01(1 100 °C 退火)样品的拟合结果.由于 480 cm^{-1} 处的非晶硅特征峰为宽峰,因此不够明显;而 510 cm^{-1} 附近为纳米晶硅(Si-QDs)的特征峰,为明显的尖峰, $490\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 处为中间相的特征峰,而在 520 cm^{-1} 处未出现晶体硅的特征峰.最后根据拟合后的相对积分面积比例,计算得到晶化率为 69.72%.同样地,对其他样品的 Raman 光谱进行分峰拟合,计算得到相应的晶化率.

从图 3(a)中可见,随着 Sb 掺杂量的增加,结晶率 X_c 也随之持续增加,这主要是因为当进行高温退火时 Sb 会从 SRSN 薄膜的中间向两边扩散,随着 Sb 掺杂量的增加(沉积过程中 Sb 靶共溅射时间增加),扩散至整个 SRSN 薄膜中的 Sb 就越多.Sb 掺杂量提高后,退火处理时 Sb 起到诱导晶化的作用就越明显,因此样品的结晶率 X_c 随 Sb 掺杂量而持续增加.

图 3(b)为 DC-01 和 DC-05 样品在 900 °C 和 1 100 °C 两个不同温度下退火处理后对应的 Raman 图谱,其中原沉积(未退火处理)的 DC-05 样品的 Raman 图谱标记为 DC-05 As-deposited.可以看出,当退火温度为 900 °C 时,Sb 掺杂样品 DC-05/900 的结晶率 X_c 比未掺 Sb 的样品 DC-01/900 的结晶率 X_c 高了一倍左右,这说明 Sb 掺杂的确起到了诱导晶化的作用.同时,还可见 DC-05/1100 的结晶率(78.53%)比 DC-05/900 的

结晶率(50.01%)提高了 57%,可见退火温度也是影响结晶率的重要因素.我们认为,在一定温度范围内 Sb 掺杂有助于提高 Si 原子在 Si₃N₄ 基质中的扩散系数,且退火温度越高这种改善效果越明显,相应地使薄膜的晶化率提高.

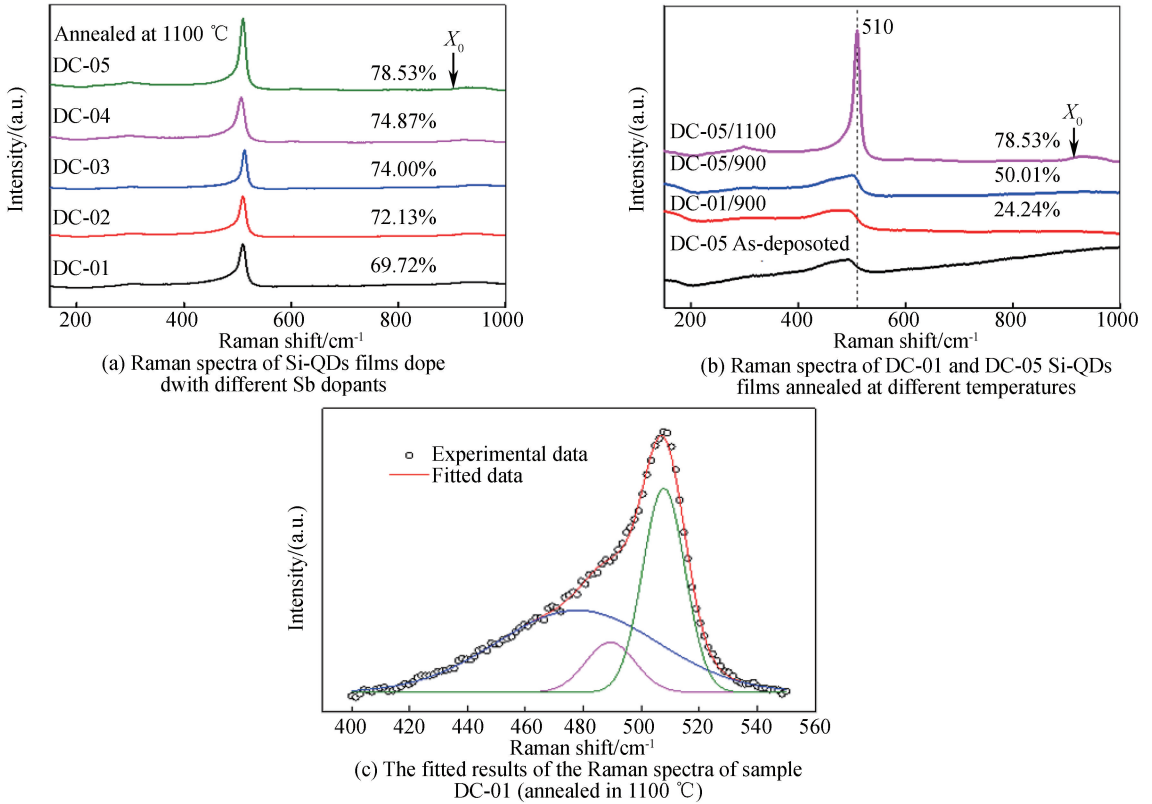


图 3 Si-QDs 薄膜样品的 Raman 光谱
Fig.3 Raman spectra of Si-QDs films Samples

2.4 不同 Sb 掺杂量 Si-QDs 薄膜的 PL 分析

图 4(a)为不同 Sb 掺杂量的 Si-QDs 薄膜样品在经 1 100 °C 快速热退火处理 3min 后的 PL 图谱.在靠近激发光源波长(532 nm)附近出现了一个较宽的峰(600 nm);其次,在激发光源的波长大于 1 000 nm 时,也观察到了较强的发光特性,这和体硅的发光特性相类似.这是因为 PL 谱仪采用的 Si-CCD 相机在这个波长范围内不再灵敏.同时,随着 Sb 掺杂量的增加,PL 谱的发光强度随之逐渐增加,发光峰的半高峰宽 FWHM 也逐渐变窄.这可能是由于随着 Sb 掺杂量的增加,Si 原子在 Si₃N₄ 基质中的扩散系数得到了改善,使 Si 扩散形成 Si-QDs 变得更为容易.因此形成的 Si-QDs 中所含的缺陷也相对较少,对应的 PL 谱的发光强度也随之增加.

图 4(b)为样品 DC-01 和 DC-05 在不同退火温度(900 °C 和 1 100 °C)处理后相应的 PL 谱,退火时间均为 3 min.由图可见,未退火的 DC-05 薄膜没有明显的 PL 峰,随着退火温度的增加,样品 DC-05 的 PL 峰的强度也随之增强,同时 PL 峰位发生了红移.PL 峰的强度的增强,可能是由于随着退火温度的增加,Si-QDs 的密度也随之增加所引起.PL 峰的红移是由 Si-QDs 尺寸的变化引起的.图 4(b)表明,在退火温度为 900 °C 时,DC-01/900 样品的 PL 谱的强度远大于同退火温度下 DC-05/900 样品的 PL 谱强度;同时,就峰的位置而言,DC-05/900 样品的 PL 峰较 DC-01/900 样品的 PL 峰也发生了红移.造成以上 PL 峰强度变化和 PL 峰红移的原因都可归因为 Si-QDs 密度的变化,未掺杂 Sb 的 DC-01/900 样品由于 Si 的扩散系数在基质中没有得到相应改善,与 DC-05/900 薄膜样品相比,形成的 Si-QDs 尺寸较小^[10-11].但是,由于 DC-05/900 与 DC-01/900 薄膜样品的 Si 含量相近,因此,DC-01/900 的 Si-QDs 的密度更高,对应的 PL 发光强度也更强,发光的峰位能量更高一些.

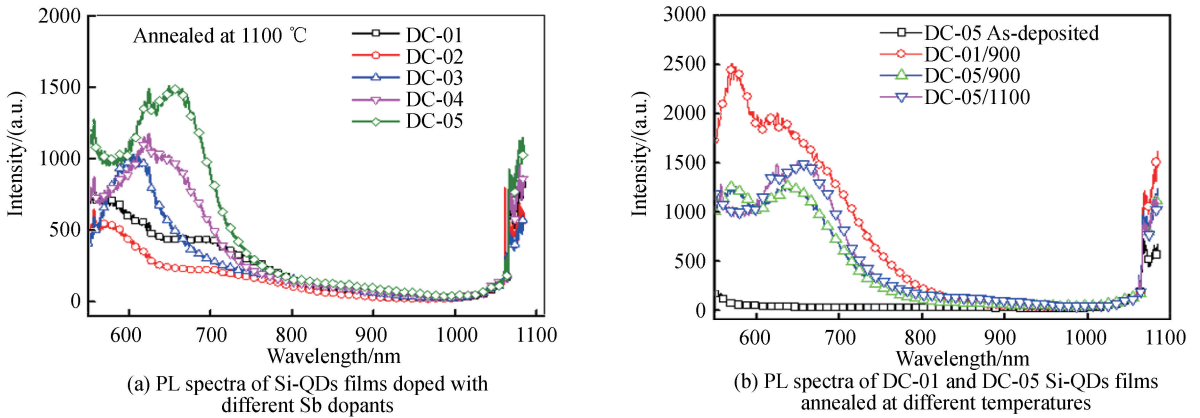


图4 Si-QDs 薄膜样品的 PL 光谱

Fig.4 PL spectra of Si-QDs films samples

3 结论

采用多靶共溅射技术结合快速热退火后处理开展了 Sb 掺杂 Si-QDs 薄膜的制备研究,并利用 TEM、XRD、Raman 和 PL 技术对其微结构和发光特性进行了表征分析.结果表明:通过共溅射的方式制备的 Sb 掺杂富 Si 的 SiN_x 薄膜,在高温快速热退火处理过程发生了相分离,最后形成了嵌入在 Si_3N_4 基质中的 Sb 掺杂 Si-QDs.在快速热退火处理过程中,掺杂的 Sb 表现出明显的诱导晶化作用.随着 Sb 掺杂量的增加, Si 原子在 Si_3N_4 基质中的扩散系数增加,使其形成 Si-QDs 变得更为容易,且形成的 Si-QDs 中所含的缺陷也有所降低.因此,随着 Sb 掺杂量的增加, Si-QDs 的尺寸持续增加,结晶率 X_c 得到有效提高.相应地,随着 Sb 掺杂量的增加, PL 谱的发光强度也随之增加,发光峰的半高宽 FWHM 逐渐变窄,同时,由于 Si-QDs 尺寸的增加导致 PL 发光谱峰位产生红移.

参考文献

- [1] NELSON C A, MONAHAN N R, ZHU X-Y. Exceeding the Shockley-Queisser limit in solar energy conversion[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**(12): 3508-3519.
- [2] YANG J, YAN B, GUHA S. Amorphous and nanocrystalline silicon-based multi-junction solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2005, **487**(1): 162-169.
- [3] HUANG S, CONIBEER G. Sputter-grown Si quantum dot nanostructures for tandem solar cells[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, **46**(2): 024003.
- [4] HUANG S, SO Y H, CONIBEER G. Doping of silicon quantum dots embedded in nitride matrix for all-silicon tandem cells[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2012, **51**(10S): 1-6.
- [5] CHEN X, SONG Z, YANG W, et al. Properties of silicon quantum dots embedded in silicon nitride deposited by magnetron co-sputtering[J]. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2014, **9**(4): 534-537.
- [6] SURANA K, LEPAGE H, LEBRUN J M, et al. Film-thickness-dependent conduction in ordered Si quantum dot arrays [J]. *Nanotechnology*, 2012, **23**(10): 105401.
- [7] LIP L, GAU C, DAI B T, et al. Study of silicon nitride film embedded with silicon quantum dots[C]. 2011 IEEE International Conference on NEMS, 2011: 646-649.
- [8] VEPREK S, SAROTT F, IQBAL Z. Effect of grain boundaries on the Raman spectra, optical absorption, and elastic light scattering in nanometer-sized crystalline silicon[J]. *Physical Review B*, 1987, **36**(6): 3344-3350.
- [9] OSSADNIK C, VEPREK S, GREGORA I. Applicability of Raman scattering for the characterization of nanocrystalline silicon[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **337**(s1-2): 148-151.
- [10] SHEN Mao, CHEN Su-qing, JIA Wen-ping, et al. Magnetic and optical properties of $\text{Ag}@Fe_3O_4@C\text{-}CdTe@SiO_2$ hybrid nanoparticles[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2017, **38**(3): 274-280.
沈茂,陈素清,贾文平,等. $\text{Ag}@Fe_3O_4@C\text{-}CdTe@SiO_2$ 磁性荧光复合微球的制备与光学特征[J]. *发光学报*, 2017, **38**(3): 274-280.
- [11] LÖPER P. Silicon nanostructures for photovoltaics[M]. Shaker, 2014.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (No. 51362031), Collaborative Innovation Center of Research and Development of Renewable Energy in Southwest China (No. 05300205020516009), the Key Applied Basic Research Program of Yunnan Province (No.2017FA024), Preparation and Application of Low Dimension Materials Science and Technology Innovation Team of Colleges and Universities in Yunnan Province