

二维硒化锡的生长及光电特性研究

张晓娟, 郑 韬, 周颖慧*

厦门大学物理系, 福建 厦门

收稿日期: 2023年4月21日; 录用日期: 2023年5月24日; 发布日期: 2023年5月31日

摘 要

硒化锡因其优异的物理特性以及元素储量丰富等优点, 成为近年来备受关注的新型二维半导体材料之一, 在光电、光伏和热电等领域展现出极大的应用潜力。目前, 硒化锡二维晶体的可控制备仍然存在挑战, 阻碍了其结构特性的深入研究和器件应用的发展。本文利用气相输运方法进行硒化锡的生长调控, 考察了前驱体选择和衬底温度等条件对材料生长的影响, 获得了大尺寸高质量的硒化锡二维晶片, 基于所制备的材料搭建的光电探测器在250 nm~1100 nm的波长范围内均有响应, 并表现出良好的光响应特性。该研究结果为高质量二维硒化锡的可控制备及其在光电器件中的应用提供了参考。

关键词

硒化锡, 气相输运, 光电探测器

Growth and Optoelectronic Properties of Two-Dimensional Tin Selenide

Xiaojuan Zhang, Tao Zheng, Yinghui Zhou*

Department of Physics, Xiamen University, Xiamen Fujian

Received: Apr. 21st, 2023; accepted: May 24th, 2023; published: May 31st, 2023

Abstract

Tin selenide, a newly emerging two-dimensional semiconductor, has attracted intense attention in recent years due to its excellent physical properties and advantages such as earth abundance, which exhibits great potential for optoelectronic, photovoltaic and thermoelectric applications. However, the controllable preparation of two-dimensional tin-selenide crystals remains a challenge to date, which hinders the in-depth study on its structural properties and practical applica-

*通讯作者。

tions. In this work, we demonstrate the successful fabrication of large-scale and high-quality tin selenide flakes by vapor transport method. The effects of precursor and substrate temperature on the growth of SnSe have been investigated. The photodetectors based on the grown SnSe show good performance with a broadband photoresponse in the wavelength range of 250 nm~1100 nm. The results provide a valuable reference for the controllable preparation of high-quality tin selenide two-dimensional crystals and the application in optoelectronic devices.

Keywords

SnSe, Vapor Transport, Photodetector

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 金属硫族化合物等二维半导体材料因其可调的能带结构和丰富的物理效应, 成为备受关注的研究热点[1] [2] [3]。与过渡金属硫族化合物相比, IV~VI 主族化合物材料具有元素储量丰富、成本低廉以及对环境友好等优点, 在工业化应用和可持续发展中有着巨大的优势[4] [5] [6]。硒化锡(SnSe)是 IV~VI 主族化合物半导体的典型代表, 它具有层状结构, 其层内原子以共价键结合形成具有类似黑磷正交结构的 Sn-Se 双原子层, 层与层之间则依靠范德瓦尔斯作用力相互堆叠, 带隙约为 0.9 eV~1.6 eV, 并且可以通过改变材料厚度或施加外场等方式进行调控[7] [8]。SnSe 对可见光具有很高的吸收率和快速的响应, 可应用于光电探测和光伏器件中[9] [10] [11]。同时, SnSe 具有超低的热导率和高热电优值, 是一种优异的热电材料[12]。由于其优异的光学、电学、光电和热电等特性, SnSe 在新一代电子、光电和热电等器件应用方面具有极大潜力[13] [14]。

目前, 二维硒化锡的可控制备仍然是其特性研究和器件应用中亟需解决的关键问题。Xu 等人利用溅射法制备了均匀连续的超薄 SnSe 薄膜, 基于此制作的光电探测器具有从紫外 - 可见 - 近红外范围内的宽频谱响应[15]。Zhao 等人利用物理气相传输法在云母衬底上制备了 1 μm ~6 μm 的小尺寸 SnSe 晶片[16], Wang 等人利用化学气相沉积法制备了 SnSe 纳米片[9], 这些二维 SnSe 均表现出良好的光电性能, 但尺寸较小限制了其实际应用。本文采用气相输运法研究硒化锡的生长调控, 通过优化前驱体选择以及衬底温度等实验参数, 制备得到高质量的 SnSe 二维晶片, 其横向尺寸可达百微米。进一步采用共聚焦显微拉曼、透射电子显微镜等多种手段对所制备的二维硒化锡的结构特性进行表征分析, 并制作器件测试其光电性能, 结果表明所制备的二维 SnSe 具有较高的结晶质量, 且对于 250 nm~1100 nm 波长的光照均有响应, 表现出良好的光响应特性。

2. 实验方法

本文利用三温区化学气相沉积系统进行二维 SnSe 的生长。实验中首先将装有 SnSe 粉末的石英舟放置于管式炉第二温区, 如需添加 Se 源, 则将其放置于第一温区, 新解离的云母作为衬底, 置于距离 SnSe 粉末 10 cm 处的第三温区, 随后密封石英管, 将管内气压抽至 10 Pa 以下, 再通入 100 sccm 的氩气使得管内气压升至常压, 打开旁路出气口, 使得气压维持在 10^5 Pa。启动加热程序, 将第一温区(如需使用)加热至 330 $^{\circ}\text{C}$, 第二温区加热至 750 $^{\circ}\text{C}$, 第三温区加热至目标温度, 设置生长时长为 8 min。生长结束后,

关闭加热系统，打开炉盖进行快速降温。待温度降为室温时关闭载气，取出样品，利用光学显微镜、共聚焦显微拉曼(Raman)等技术对其结构性质进行表征分析。

进一步地，利用湿法转移将云母衬底上的 SnSe 二维晶片转移至 Si/SiO₂ 基底，采用无掩膜激光直写和电子束镀膜的方法制作 Cr/Au (10 nm/50 nm) 电极，利用半导体特性分析仪和光电探测光谱响应系统对所生长的材料进行电学特性和光电性能测试。

3. 结果与讨论

图 1 给出了单独以 SnSe 粉末作为前驱体，在 500°C~580°C 范围内不同衬底温度下所制备样品的光学显微图像。可以看到，云母衬底表面上分散着一些边缘清晰陡峭的方形或矩形小晶片，这与 SnSe 的晶体结构相吻合，也有部分晶片以不同的角度倾斜地立在衬底表面，在图像中以三角形或条状的形态呈现，如图 1 中箭头所示。在 500°C~580°C 的温度范围内，随着衬底温度的升高，晶片的尺寸逐步增大。通过对其横向尺寸进行统计分析可知，在 500°C 的衬底温度下，晶片的平均尺寸约为 19.3 μm；当衬底温度提高至 580°C 时，平均尺寸达到 41.6 μm。由此可见，适当地升高衬底温度，有利于前驱体在衬底表面的扩散和结晶，从而增大了晶片的横向尺寸。

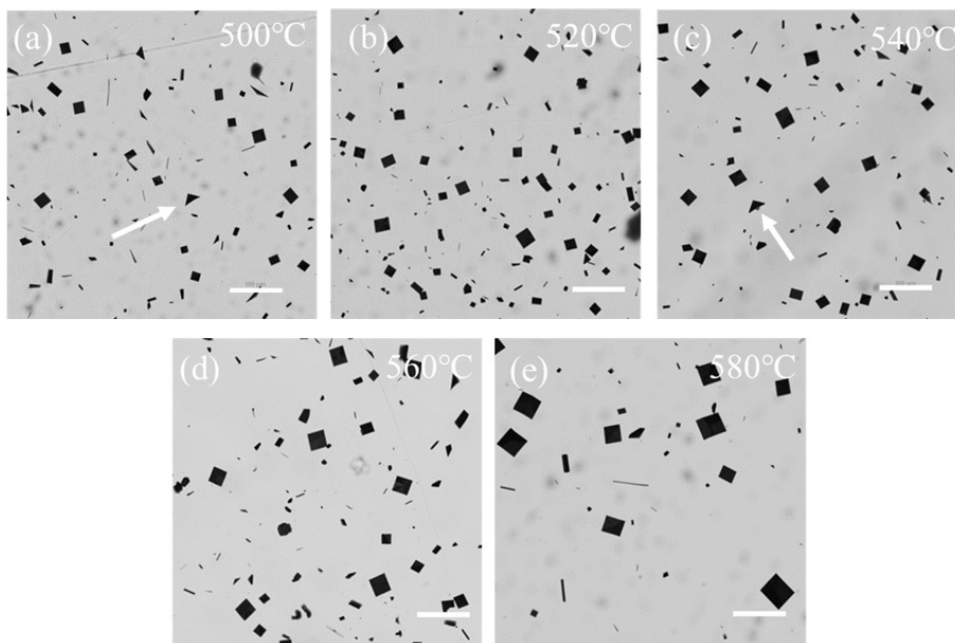


Figure 1. Optical images of the samples grown at different substrate temperatures using SnSe powder as the precursor, the scale bars are 100 μm

图 1. 以 SnSe 作为前驱体，在不同衬底温度下所制备样品的光学显微图像，图中标尺为 100 μm

研究表明，通过改变硒锡比可以调控生成产物的结构相[17]。因此，我们通过在在前驱体中添加硒源的方式以适当提高 Se 的比例，考察其对材料生长的影响。实验中将硒粉放置于第一温区的中心区域，其它实验参数保持不变，制备得到的样品如图 2 所示。可以看到，衬底表面上同样形成了四方形状的晶片，而相比使用单一 SnSe 作为前驱体的结果，晶片尺寸和密度有所不同。对其横向尺寸进行测量统计如图 3(a) 可知，在 500°C 的衬底温度下，晶片的平均尺寸约为 20.2 μm，与单独以 SnSe 粉末作为前驱体的情况相近，但密度明显增大，而且多数晶片以平铺的方式形成于衬底表面。当衬底温度为 540°C 时，晶片的平均尺寸约为 49.1 μm，已经大于图 1 中 580°C 时所得晶片的平均尺寸。

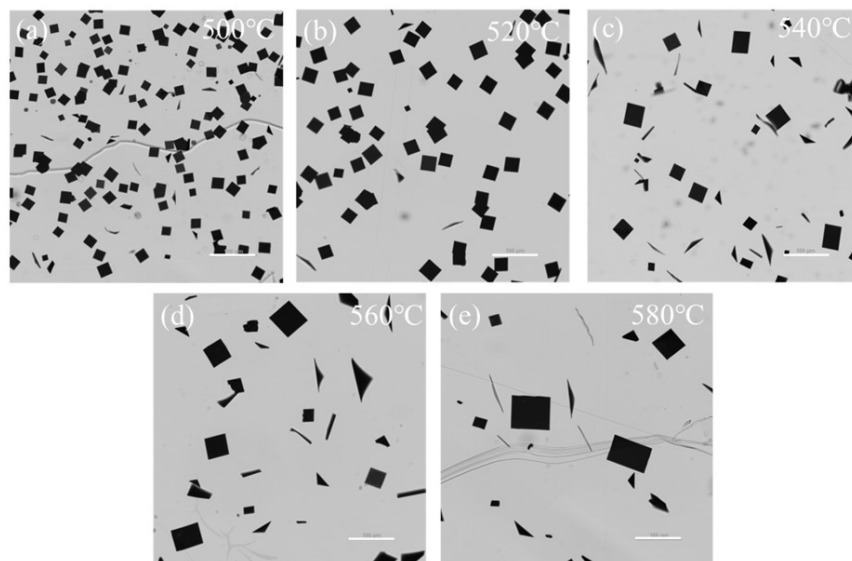


Figure 2. Optical images of the samples grown at different substrate temperatures using SnSe and Se powder as the precursors, the scale bars are 100 μm
图 2. 以 SnSe 和 Se 粉作为前驱体, 在不同衬底温度下所制备样品的光学显微图像, 图中标尺为 100 μm

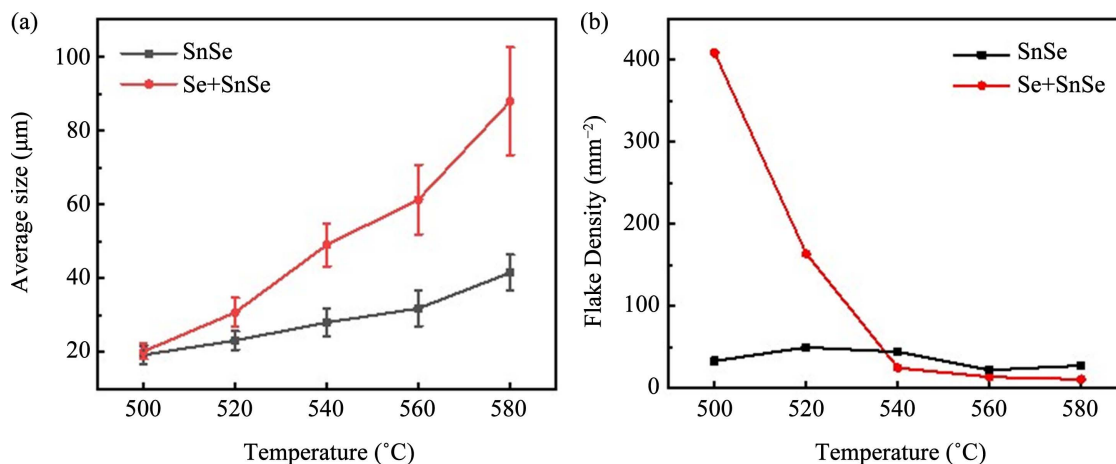


Figure 3. Plots of (a) Average size and (b) Density of the SnSe flakes grown with different precursors as a function of substrate temperatures

图 3. 使用不同生长前驱体所制备的 SnSe 晶片的(a) 平均尺寸和(b) 密度随生长温度的变化关系

图 3 显示了不同前驱体和不同衬底温度条件下所制备 SnSe 晶片的尺寸和密度的统计分析结果, 其中对于密度的统计是在每个生长条件下选取样品上 6 个不同区域进行估算得到的平均值。从图线中可以清晰地看到, 相比于使用单一 SnSe 作为前驱体的实验结果, 在第一温区添加硒粉后, 随着衬底温度的增加, 所得晶片的平均尺寸增加和密度减小的变化趋势更为显著。使用 SnSe 和 Se 粉作为前驱体时, 在 500 $^{\circ}\text{C}$ ~520 $^{\circ}\text{C}$ 的衬底温度下, 所形成的晶片密度较大, 随着温度的升高, 反应物在衬底表面的扩散加剧, 当衬底温度大于 540 $^{\circ}\text{C}$ 时, 晶片尺寸增大, 而成核密度明显降低, 甚至略小于以单一 SnSe 作为前驱体的情况。而在 580 $^{\circ}\text{C}$ 的衬底温度下, 晶片平均尺寸达到 87.9 μm , 相比于同一条件下未加硒粉时所生长的晶片平均尺寸翻了一倍, 亦远大于文献中报道的结果[9] [16] [17] [18]。可见, 在生长过程中适当提高 Se 的比例, 有助于 SnSe 的侧向生长, 从而获得更大横向尺寸的二维晶片。

为表征所制备的二维晶片的微观结构，我们通过湿法转移将其从云母衬底转移至铜网上，并获得其选区电子衍射图样如图4(a)所示。图中显示出清晰的正交对称性的晶格点阵，与SnSe的晶体结构相符合，表明我们所生长的SnSe具有较高的晶体质量。基于衍射斑点的定标分析可以估算其晶格常数约为 $b = 0.43 \text{ nm}$, $c = 0.40 \text{ nm}$ ，与文献中报道的 $b = 0.44 \text{ nm}$, $c = 0.41 \text{ nm}$ 相近[12]。

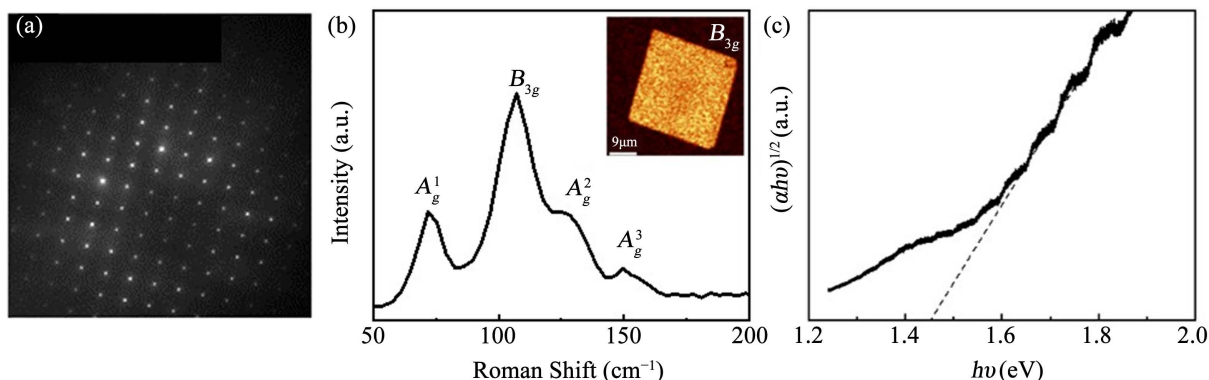


Figure 4. (a) The selected area electron diffraction pattern, (b) Raman spectrum and (c) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ - $h\nu$ curve of the grown SnSe flakes. The inset is the Raman map of B_{3g} band intensity

图 4. 所制备的 SnSe 晶片的(a) 选区电子衍射、(b) 拉曼光谱和(c) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ - $h\nu$ 谱线，插图为拉曼强度扫描图

利用共聚焦显微拉曼技术对样品进行表征，得到如图4(b)所示的拉曼谱线，可以观察到在 72.4 cm^{-1} 、 106.5 cm^{-1} 、 126.1 cm^{-1} 、和 149.8 cm^{-1} 附近有四个明显的拉曼特征峰，分别对应于 SnSe 的 A_g^1 、 B_{3g} 、 A_g^2 和 A_g^3 振动模[16] [18]。选取 B_{3g} 特征峰对晶片进行拉曼强度 mapping 扫描，得到如图4中插图所示的图像。可以看到在整个晶片范围内拉曼强度分布均匀，表明生长所得的 SnSe 二维晶片具有较高的结晶质量和良好的均匀性。此外，我们采用分光光度计测试了样品的吸收谱。硒化锡是间接带隙半导体，其禁带宽度可以通过 $(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g)$ 进行计算，其中 α 是吸收系数， $h\nu$ 是光子能量。作 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 随 $h\nu$ 的变化曲线如图4(c)所示，从曲线的切线在 $h\nu$ 轴上的截距可得样品的禁带宽度 E_g 约为 1.45 eV ，与多层 SnSe 的带隙值相吻合[8]。

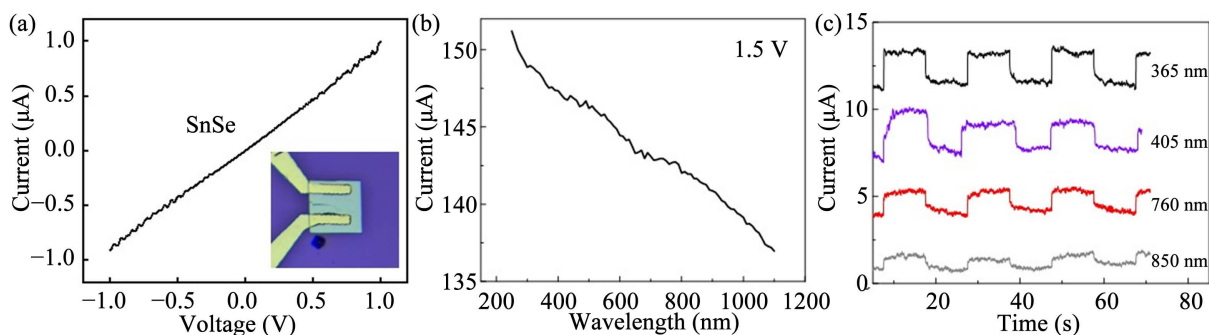


Figure 5. (a) I-V curve, (b) Spectral response curve, and (c) Time-resolved photoresponse of the photodetector based on SnSe flake

图 5. 基于 SnSe 晶片制作的光电探测器的(a) I-V 曲线、(b) 光谱响应曲线和(c) 循环响应曲线

为测试所制备的 SnSe 二维晶片的光电性能，我们将其转移至 Si/SiO₂ 基底，并利用激光直写和电子束镀膜的方法制作 Cr/Au 电极，如图5中的插图所示。图5(a)的 I-V 特性曲线显示出较好的线性行为，表明金属电极与 SnSe 之间存在着良好的欧姆接触。进一步对其光电性能进行测试，在功率密度为 25

mW/cm² 的光照下, 样品在 250 nm~1100 nm 波长范围内均有响应, 如图 5(b)所示。为研究其在不同波长光照下的光响应特性, 分别选取 365 nm、405 nm、760 nm、850 nm 波长的光源, 获得其循环响应曲线如图 5(c)所示。可以看到, 在这些波长光照条件下, 所制备的二维 SnSe 均显示出良好的开关能力和较好的循环稳定性。基于其光响应循环曲线可以评估探测器的延迟特性, 以脉冲前沿中光电流最大值的 10% 上升到 90% 之间的时间间隔估算其响应时间, 其中对于 365 nm 光照的响应时间约为 0.06 s。根据 $R = I_{ph}/(PS)$ 可以计算光电探测器的响应度, 式中 I_{ph} 为光电流, P 为入射光功率, S 为源区面积。其中在 405 nm 波长的光照下, 当功率密度为 12.74 mW/cm² 时器件光响应度约为 15.1 A/W, 优于文献中报道的 SnSe 光电器件的结果[9] [19] [20]。

4. 总结

本文利用气相输运方法研究二维硒化锡的生长调控, 考察了前驱体和衬底温度等参数对生长的影响, 实验发现适当提高衬底温度和反应室中的硒锡比有助于 SnSe 的侧向生长, 制备得到大尺寸高质量 SnSe 二维晶片, 其横向尺寸可达百微米。结合透射电镜、共聚焦显微拉曼以及分光光度计等技术对晶片进行表征分析, 证实了所制备的材料具有较高的结晶质量。进一步基于所制备的 SnSe 二维晶片搭建光电器件, 测试结果表明其对于紫外-可见-近红外宽频谱范围的光照均有响应, 并表现出良好的光响应特性, 其中对应于 405 nm 波长光照的响应度约为 15.1 A/W。本文的研究工作为高质量二维硒化锡的可控制备及其在光电领域的应用提供了参考。

参考文献

- [1] Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D., Yazyev, O.V. and Kis, A. (2017) 2D Transition Metal Dichalcogenides. *Nature Reviews Materials*, **2**, Article No. 17033. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33>
- [2] Luo P., Zhuge F., Zhang Q., Chen, Y., Lv, L., Huang, Y., Li, H. and Zhai, T. (2019) Doping Engineering and Functionalization of Two-Dimensional Metal Chalcogenides. *Nanoscale Horizons*, **4**, 26-51. <https://doi.org/10.1039/C8NH00150B>
- [3] Huang, L., Krasnok, A., Alu, A., Yu, Y., Neshev, D. and Miroschnichenko, A.E. (2022) Enhanced Light-Matter Interaction in Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Reports on Progress in Physics*, **85**, Article ID: 046401. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/ac45f9>
- [4] Hu, Z., Ding, Y., Hu, X., Zhou, W., Yu, X. and Zhang, S. (2019) Recent Progress in 2D Group IV-VI Monochalcogenides: Synthesis, Properties and Applications. *Nanotechnology*, **30**, Article ID: 252001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab07d9>
- [5] Zhou, X., Zhang, Q., Gan, L., Li, H., Xiong, J. and Zhai, T. (2016) Booming Development of Group IV-VI Semiconductors: Fresh Blood of 2D Family. *Advance Science*, **3**, Article ID: 1600177. <https://doi.org/10.1002/advs.201600177>
- [6] Sa, B., Sun, Z. and Wu B. (2016) The Development of Two-Dimensional Group IV Chalcogenides, Blocks for van der Waals Heterostructures. *Nanoscale*, **8**, 1169-1178. <https://doi.org/10.1039/C5NR06871A>
- [7] Shi, G. and Kioupakis, E. (2015) Anisotropic Spin Transport and Strong Visible-Light Absorbance in Few-Layer SnSe and GeSe. *Nano Letters*, **15**, 6926-6931. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02861>
- [8] Huang, Y.C., Chen, X., Wang, C., Peng, L., Qian, Q. and Wang, S.F. (2017) Layer-Dependent Electronic Properties of Phosphorene-Like Materials and Phosphorene-Based van der Waals Heterostructures. *Nanoscale*, **9**, 8616-8622. <https://doi.org/10.1039/C7NR01952A>
- [9] Wang, H., Zhang, S., Zhang, T., Liu, J., Zhang, Z., Yuan, G., Liang, Y., Tan, J., Ren, Y. and Lei, W. (2021) SnSe Nanoplates for Photodetectors with a High Signal/Noise Ratio. *ACS Applied Nano Materials*, **4**, 13071-13078. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c02595>
- [10] Shi, W., Gao, M., Wei, J., Gao, J., Fan, C., Ashalley, E., Li, H. and Wang, Z. (2018) Tin Selenide (SnSe): Growth, Properties, and Applications. *Advanced Science*, **5**, Article ID: 1700602. <https://doi.org/10.1002/advs.201700602>
- [11] Razykov, T.M., Boltaev, G.S., Bosio, A., Ergashev, B., Kouchkarov, K.M., Mamarasulov, N.K., Mavlonov, A.A., Romeo, A., Romeo, N., Tursunkulov, O.M. and Yuldoshov, R. (2018) Characterisation of SnSe Thin Films Fabricated by Chemical Molecular Beam Deposition for Use in Thin Film Solar Cells. *Solar Energy*, **159**, 834-840. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.11.053>

-
- [12] Zhao, L.D., Lo, S.H., Zhang, Y., Sun, H., Tan, G., Uher, C., Wolverton, C., Dravid, V.P. and Kanatzidis, M.G. (2014) Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Figure of Merit in SnSe Crystals. *Nature*, **508**, 373-377. <https://doi.org/10.1038/nature13184>
- [13] Kumar, M., Rani, S., Singh, Y., Gour, K.S. and Singh, V.N. (2021) Tin-Selenide as a Futuristic Material: Properties and Applications. *RSC Advances*, **11**, 6477-6503. <https://doi.org/10.1039/D0RA09807H>
- [14] Li, F., Wang, H., Huang, R., Chen, W., and Zhang, H. (2022) Recent Advances in SnSe Nanostructures beyond Thermoelectricity. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2200516. <https://doi.org/10.1002/adfm.202200516>
- [15] Xu, H., Hao, L., Liu, H., Dong, S., Wu, Y., Liu, Y., Cao, B., Wang, Z., Ling, C., Li, S., Xu, Z., Xue, Q. and Yan, K. (2020) Flexible SnSe Photodetectors with Ultrabroad Spectral Response up to 10.6 μm Enabled by Photobolometric Effect. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **12**, 35250-35258. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09561>
- [16] Zhao, S., Wang, H., Zhou, Y., Liao, L., Jiang, Y., Yang, X., Chen, G., Lin, M., Wang, Y., Peng, H. and Liu Z. (2015) Controlled Synthesis of Single-Crystal SnSe Nanoplates. *Nano Research*, **8**, 288-295. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0676-8>
- [17] Wang, Z. and Pang, F. (2018) A Facile Way to Control Phase of Tin Selenide Flakes by Chemical Vapor Deposition. *Chemical Physics Letters*, **702**, 90-95. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.05.008>
- [18] Li, X.Z., Xia, J., Wang, L., Gu, Y.Y., Cheng, H.Q. and Meng, X.M. (2017) Layered SnSe Nano-plates with Excellent In-Plane Anisotropic Properties of Raman Spectrum and Photo-Response. *Nanoscale*, **9**, 14558-14564. <https://doi.org/10.1039/C7NR05047J>
- [19] Zhong, Y., Zhang, L., Sun, M., Wang, M., Chen, W., Lin, S., Xie, D. and Zhu, H. (2019) Large Scale Self-Assembly of SnSe Nanosheets Prepared by the Hot-Injection Method for Photodetector and Capacitor Applications. *Materials Today Energy*, **12**, 418-425. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.04.004>
- [20] Patel, K., Chauhan, P., Patel, A.B., Solanki, G.K., Patel, K.D. and Pathak, V.M. (2020) Orthorhombic SnSe Nanocrystals for Visible-Light Photodetectors. *ACS Applied Nano Materials*, **3**, 11143-11151. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02301>