

低维SnSe微纳结构掺杂调控及光电研究进展

赵致学, 房 丹

长春理工大学物理学院, 吉林 长春

收稿日期: 2025年4月21日; 录用日期: 2025年5月20日; 发布日期: 2025年5月28日

摘 要

硒化锡因其独特的层状晶体结构在新型热电材料领域备受瞩目, 其兼具窄带隙、高光吸收系数等优异光电特性。值得注意的是, 二维SnSe纳米片展现出独特的量子限域效应, 其带隙可通过层数调控在1.1~2.1 eV范围内连续可调, 这一特性使其在宽谱响应光电器件领域展现出巨大应用潜力。基于上述优势, SnSe材料体系已逐步从热电领域拓展至太阳能电池、光电探测器等前沿光电子器件研究, 成为当前低维半导体材料研究的热点方向。本文系统阐释SnSe的晶体结构特征及其各向异性电子能带结构, 重点梳理二维SnSe材料的主流制备技术, 对于SnSe的掺杂调控策略进行了详细的介绍。详细的叙述了近年来SnSe基光伏器件与光电探测器件的实验研究进展。最后, 总结了SnSe基光电器件的未来发展方向与面临的挑战。

关键词

二维材料, SnSe, 光电探测器, 掺杂调控

Advances in Doping Engineering and Optoelectronics of Low-Dimensional SnSe Micro/Nanostructures

Zhixue Zhao, Dan Fang

Faculty of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin

Received: Apr. 21st, 2025; accepted: May 20th, 2025; published: May 28th, 2025

Abstract

Tin Selenide (SnSe) has garnered significant attention in the field of novel thermoelectric materials due to its unique layered crystal structure, coupled with excellent optoelectronic properties such as a narrow bandgap and high optical absorption coefficient. Notably, two-dimensional SnSe nanosheets exhibit distinct quantum confinement effects, enabling continuous bandgap tuning from 1.1 to 2.1 eV. Based on these advantages, the SnSe material system has gradually expanded from the field of thermoelectric materials to frontier optoelectronic devices such as solar cells and photodetectors, becoming a hot research direction in the field of low-dimensional semiconductor materials. This paper systematically elucidates the crystal structure characteristics and anisotropic electronic band structure of SnSe, focusing on梳理 the mainstream preparation technologies of two-dimensional SnSe materials, and provides a detailed introduction to the doping modulation strategies for SnSe. The progress of experimental research on SnSe-based photovoltaic devices and photodetectors in recent years is detailed. Finally, the future development direction and challenges of SnSe-based optoelectronic devices are summarized.

文章引用: 赵致学, 房丹. 低维 SnSe 微纳结构掺杂调控及光电研究进展[J]. 材料科学, 2025, 15(5): 1113-1122.
DOI: 10.12677/ms.2025.155117

eV by adjusting the layer number. This tunability endows SnSe with immense potential for applications in broad-spectrum-responsive optoelectronic devices. Leveraging these advantages, SnSe has gradually expanded from thermoelectric applications into frontier optoelectronic device research, including solar cells and photodetectors, establishing itself as a hotspot in low-dimensional semiconductor studies. This review systematically elucidates the crystal structure characteristics and anisotropic electronic band structure of SnSe, highlights mainstream preparation techniques for two-dimensional SnSe materials, and provides a detailed introduction to doping modulation strategies. Furthermore, it comprehensively reviews recent experimental advancements in SnSe-based photovoltaic and photodetection devices. Finally, the future development directions and challenges facing SnSe-based optoelectronics are summarized.

Keywords

Two-Dimensional Materials, SnSe, Photodetectors, Doping Control

Copyright © 2025 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, 二维材料体系创新与先进探测器研发已成为该领域的核心研究方向。随着合成技术的突破, 以过渡金属硫族化合物、III-VI 族化合物及 IV-VI 族化合物为代表的二维硫族化合物迅速发展[1]-[6], 其独特的层间范德华作用与层内强共价键协同结构, 不仅实现了单层至多层体系的光学带隙精准调控, 更在光电子器件、柔性传感和量子信息等领域展现出变革性应用潜力, 推动了新型低维功能材料从基础研究向技术转化的跨越式发展[7]-[10]。作为典型 p 型半导体材料, SnSe 凭借其本征 Sn 空位缺陷引发的优异空穴输运特性备受关注。块体 SnSe 的独特能带结构均展现出高效光吸收特性, 这种跨越传统硅基探测器响应极限的宽谱检测性能, 使其成为新一代多光谱成像和环境监测系统的核心候选材料[11]-[13]。

SnSe 作为IV-VI族 MCs 材料代表, 具有带隙可调的能力, 其直接带隙会随着层数的改变而改变, 且具有天然 p 型导电特性; 对所处环境变化不敏感, 化学性质较为稳定。SnSe 对生态环境友好, 不含有毒元素, Sn 元素地壳丰度远超 Mo、W, 制备成本大大降低。这些特性使其在柔性电子与绿色能源领域展现独特竞争力。当前 SnSe 研究呈现双轨发展趋势。在热电领域, 其超低晶格热导率与超高功率因推动 ZT 值突破 2.6; 在光电子领域, 其窄带隙特性赋予了对光响应波段覆盖 400 nm~10600 nm 的能力。通过光热电效应(PTE)与光电导效应协同作用, 实现对光的极高响应度以及较短的响应时间。值得注意的是, SnSe 薄膜在近红外-II 区的光吸收系数高达 10^5 cm^{-1} , 显著优于石墨烯, 这源于其各向异性能带结构诱导的强光-物质相互作用。本文系统阐述了 SnSe 的晶体结构与性质, 系统叙述了二维 SnSe 材料的掺杂研究进展, 并概括了二维 SnSe 在光电领域的应用进展, 对 SnSe 在光电领域的未来应用前景予以展望。

2. SnSe 的晶体结构及掺杂调控

二维 SnSe 材料作为一种 IV-VI 族新型层状半导体材料, 拥有独特的正交晶格结构和显著的各向异性特性。常温下, SnSe 为空间群为 Pnma 的层状正交结构[14], 晶格参数为 $a = 11.49 \text{ Å}$, $b = 4.15 \text{ Å}$, $c = 4.44 \text{ Å}$, 每层由褶皱的 Sn-Se 原子链沿(100)晶面方向堆叠, 层内通过强共价键[15] (Sn-Se 键长约为 2.7~3.0 Å)

形成锯齿状褶皱层, 层间距约 $5.7 \text{ \AA}$ 。当温度逐渐升高至 800°C 时, SnSe 晶体发生相变, 空间群逐渐转变为 Cmcm 原子链对称性提高, 层内褶皱减弱, 导致声子散射模式改变, 热导率显著上升。但无论 SnSe 晶体晶相如何改变, 二者皆属于正交晶系。

由于 SnSe 晶格内独特的原子排列与各向异性特性在能源与光电领域展现出显著优势。单层结构由褶皱的 Sn-Se 原子链构成, 层内通过强共价键形成稳定的锯齿状网络, 而层间依赖弱范德华力堆叠, 赋予其优异的可剥离性和机械柔韧性。电子特性上, 其间接带隙随维度降低显著拓宽, 且载流子迁移率沿特定晶轴方向呈现数量级差异, 形成强烈的电输运各向异性。同时, 褶皱结构诱导的强声子散射与低维限域效应协同降低了晶格热导率, 使其具备突破传统材料极限的热电转换潜力。在光电响应方面, 宽光谱吸收能力与偏振敏感特性相结合, 支持从可见光到近红外的多波段高效探测。这种材料的结构-功能关联性, 不仅体现在电热输运的定向调控上, 还通过高断裂应变与柔韧特性为柔性器件设计提供了物理基础, 成为兼具高效能源转换与智能光电子应用潜力的多功能二维体系[16]-[21]。

掺杂作为半导体材料设计的核心策略, 其意义在于通过精准调控材料的本征缺陷与杂质态, 实现载流子类型、浓度及输运行为的“按需定制”, 从而解锁材料的多维度功能化潜力。从基础科学角度, 掺杂不仅能够调节费米能级位置、优化能带结构(如间接带隙向直接带隙转变), 还可通过杂质-声子耦合、缺陷工程等手段调控热输运与光吸收特性, 为揭示电子-声子-光子相互作用机制提供研究载体。在技术应用层面, n 型与 p 型掺杂的协同设计是构建现代电子器件(如互补型逻辑电路)与高效能源系统(如热电发电模块)的基石, 同时为光催化、传感等跨学科领域提供性能可调的活性平台。随着原子级精准掺杂技术的发展, 这一策略正推动半导体材料从“被动性能优化”向“主动功能设计”的范式转变, 成为连接材料本征特性与尖端应用需求的桥梁。

n 型掺杂通过引入施主杂质(如高价态原子), 向半导体导带注入自由电子, 显著提升电子浓度, 从而增强材料的电导率。其核心作用在于调控载流子类型与浓度, 优化电子迁移率与电输运效率, 同时通过能带工程调节费米能级位置, 改善界面电荷转移特性。在应用中, n 型掺杂为构建双极性器件(如 p - n 结)提供电子传输通道, 支撑场效应晶体管的高开关比与光电探测器的快速响应, 并协同降低热导率以提升热电转换效率。其意义在于平衡电导率与 Seebeck 系数, 突破单一载流子体系的性能瓶颈, 为电子与能源器件的多功能集成奠定基础。

p 型掺杂通过引入受主杂质(如低价态原子), 在半导体价带中产生空穴, 主导空穴导电行为, 有效调控载流子浓度与迁移率。其核心在于增强空穴输运能力, 优化功率因子(电导率与 Seebeck 系数的平方积), 并通过杂质散射抑制晶格热导率, 从而大幅提升热电优值(ZT)。在应用中, p 型掺杂是热电器件高效废热回收的关键, 同时驱动太阳能电池的空穴传输层效率, 并在催化反应中作为活性位点增强表面反应动力学。其意义在于通过载流子浓度与能带的精准调控, 实现半导体性能的多维度优化, 推动能源转换与电子器件的性能革新。

Amit Das 等人[22]通过在硒位点进行碘掺杂获得的 n 型 SnSe , 详细研究了 n 型 SnSe 在 150 K 至 700 K 温度范围内的热电性能。碘掺杂浓度为 0.25% 的 SnSe 在 700 K 时功率因数达到 $0.33 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 与其他单价元素掺杂的 n 型 SnSe 材料性能相当。通过采用绝热小极化子跳跃模型, 证实了未掺杂和碘掺杂 SnSe 样品的电导率随温度变化的关系。实验测得材料在 300 K 时具有 $0.62 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 的极低热导率, 这一数值与 SnSe 单晶材料相当。 n 型多晶 SnSe 的低热导率可归因于以下两个因素: 重原子碘在硒位点掺杂引发的非简谐声子振动, 以及材料本身的多级结构特征。此外, 研究还发现碘掺杂可显著提升 SnSe 的杨氏模量和硬度值, 这一特性对热电器件的实际应用至关重要。碘元素掺杂电导率变化与温度的函数关系如图 1 所示。

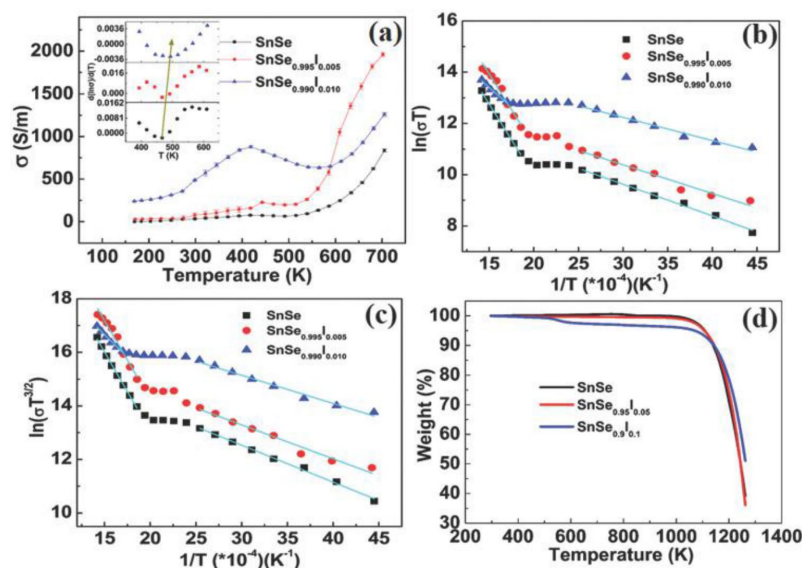


Figure 1. The variation of the electrical conductivity as a function of sample temperature (the inset displays the plot of $d(\ln \sigma)/dT$ versus T). Best fits (solid lines) to the measured temperature dependent electrical conductivity data to the temperature variation of the electrical conductivity using (b) adiabatic small polaron hopping and (c) non-adiabatic small polaron hopping models. (d) Thermogravimetric analysis (TGA) profiles for the undoped and iodine doped SnSe samples measured in a nitrogen filled atmosphere

图 1. 电导率的变化作为样品温度的函数(插图显示 $d(\ln \sigma)/dT$ 与 T 的关系图)。使用(b)绝热的小极化子跳变和(c)非绝热的电导率的温度变化最适合(实线)测量的依赖于电导率的数据小型极化子跳变模型。(d)在充满氮气的气氛中测量的未掺杂和碘掺杂 SnSe 样品的热重分析(TGA)谱图

F. Jamali-Shein 等人[23]使用电沉积技术分别沉积了纯净 SnSe、铅掺杂和锌掺杂的 SnSe 薄膜。通过表征发现所生长的薄膜为具有正交晶格的多晶 SnSe 相位。通过扫描电子显微镜图像显示了 SnSe 薄膜的球状、棒状和线状形态。通过光学测量发现通过引入掺杂杂质, 改变了 SnSe 薄膜的光学带隙。掺杂 Pb 和 Zn 的 SnSe 薄膜的电学表征显示其 p 型性质。利用掺杂锌的 SnSe 薄膜制备的太阳能电池器件由于其较高的载流子浓度而表现出更高的效率。此研究为 SnSe 材料在太阳能薄膜电池器件应用中的前景提出了新可能。Zn 元素与 Pb 元素掺杂对 SnSe 薄膜的光致发光光谱影响如图 2 所示。

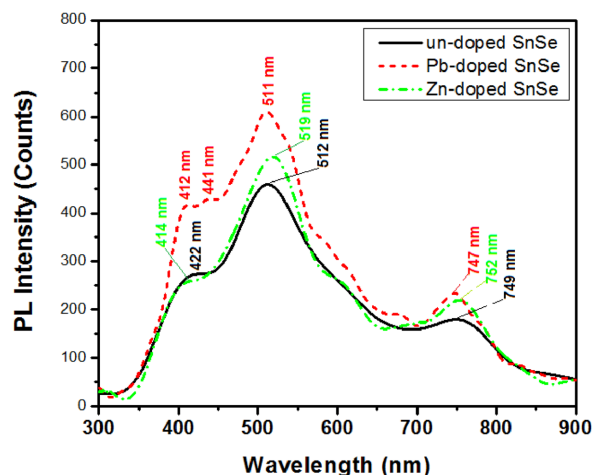


Figure 2. A comparison of the PL spectra between Zn- and Pb-doped SnSe thin films and undoped SnSe thin films

图 2. Zn、Pb 掺杂后的 SnSe 薄膜与未掺杂的 SnSe 薄膜对比的 PL 图谱

S.帕特尔等人[24]利用直接蒸汽传输(DVT)生长了纯净 SnSe 单晶与 5%、10%等不同掺杂浓度的 In/Sb 掺杂 SnSe 单晶通过 EDAX 和 EPMA 技术对生长单晶样品进行化学成分分析, 结果表明单晶接近化学计量。通过 XRD 分析表明, 生长的单晶具有良好的结晶度, 所有生长晶体均具有正交结构。XRD 谱图显示, 掺杂单晶未出现额外的峰, 证实了 SnSe 的 In 和 Sb 掺杂没有形成其他相位, 表明掺杂的 In 或 Sb 的掺杂方式为替位掺杂。五种生长单晶的晶格应变值均为正, 表明存在拉伸应变。生长单晶的 SAED 模式显示出亮点的存在, 证实了晶体的单晶性质。单晶表面的扫描电子显微镜图像显示单晶表面呈层状堆叠的扁平形态, 说明单晶是通过层状生长机制生长的。热点探针分析表明, 5 个样品均为 p 型。所有样品的光学吸收光谱分析表明, 在 846 nm 波长附近有明显的吸收。在 10% in 掺杂的 SnSe 样品中, 吸收系数最高。由于 Burstein-Moss 位移, 掺杂 SnSe 样品的直接和间接能量带隙值比纯 SnSe 样品高。该工作表明通过不同的杂质引入, 可以明显改善纯净 SnSe 的光学吸收系数, 通过对光学带隙的调控, 可有效促进纯净 SnSe 在光催化、光电池领域的应用。双元素掺杂后对 SnSe 单晶光学吸收的影响如图 3 所示。

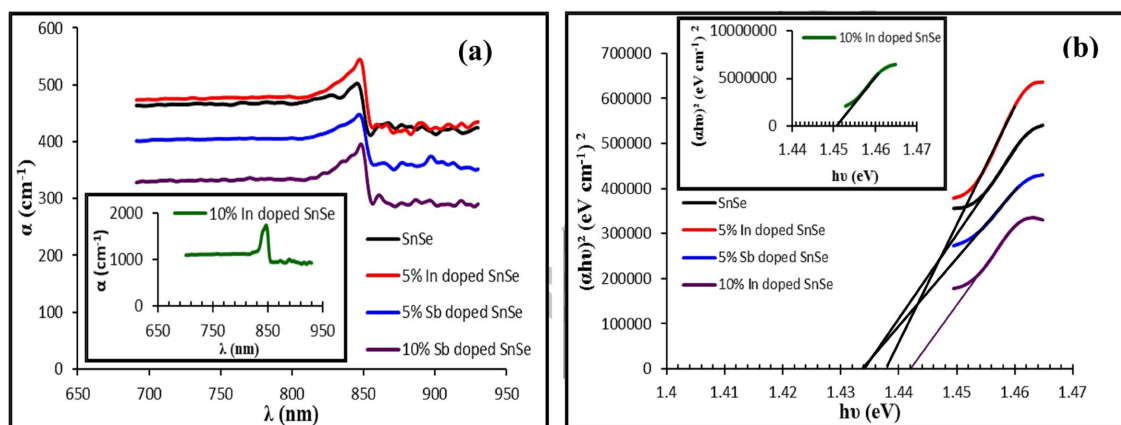


Figure 3. The spectra of (a) absorption coefficient “ α ” versus wavelength “ λ ” and (b) Tauc’s plots of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$
图 3. (a)吸收系数 “ α ” 对波长 “ λ ” 的光谱和(b) $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 的 tac 图

K. Singh 等人[25]通过粉末冶金法制备的 SnSe 及 Zn 掺杂($\text{Sn}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Se}$ 、 $\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Se}$)块体材料的 XRD 分析表明其均呈现正交单相结构(含微量 ZnSe)。能带计算揭示, SnSe 的电子结构以 Sn-5s 和 Se-4p 轨道为主, 而 Zn 掺杂后其 4sp 轨道在导带底引入中间能带, 显著改变材料特性。基于 LCAO-B3LYP 和 FP-LAPWmBJ 方法计算显示, 随着 Zn 掺杂量增加(0%→3%→5%), 带隙从 1.152 eV 逐步减小至 0.510 eV, 同时动量密度在 Γ -Y/X 方向呈现高各向异性。理论计算与实验康普顿线形高度吻合, 证实杂化交换关联势能准确描述体系电子响应。研究表明, Zn 掺杂不仅通过带隙调控提升 SnSe 热电性能, 其诱导的线性中间带可作为电子陷阱, 预示在热释光探测器中的应用潜力; 此外, 材料在紫外-B/C 波段的光响应特性及优化的介电、光吸收性能, 进一步拓展了其在光伏器件与紫外线探测领域的应用前景。

Imosobomeh Lucky Ikhioya 等人[26]通过电化学沉积技术成功合成并表征了 SnSe 及钼掺杂硒化锡材料。形貌分析表明, 纯 SnSe 呈现厚度不均的致密团聚微晶颗粒, 而 SnSe/Mo 则形成尺寸显著增大的熔融泡沫状裂纹结构。材料的能带隙介于 1.50 eV~2.22 eV, 当钼掺杂浓度从 0.1 mol%增至 0.3 mol%时, 薄膜厚度由 115.12 nm 增加至 121.17 nm, 电阻率从 $6.011 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 降至 $5.400 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, 电导率相应从 $1.663 \times 10^{11} \text{ S/m}$ 提升至 $1.851 \times 10^{11} \text{ S/m}$ 。电阻率和电导率随厚度及掺杂浓度变化的关系曲线表明: 薄膜厚度增加导致电阻率降低、电导率升高; 同时随着钼掺杂浓度提升, 电阻率呈下降趋势而电导率持续增加。SnSe 材料随着钼元素掺杂浓度上升电导率、电阻率变化关系如图 4 所示。

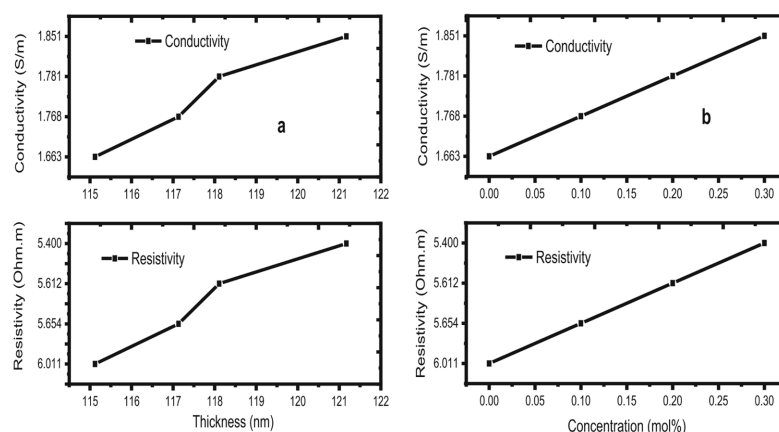


Figure 4. Plot of resistivity and conductivity as a function of thickness (a) and dopant concentration of molybdenum (b)
图 4. 电阻率和电导率随厚度(a)和钼掺杂浓度(b)的变化图

3. SnSe 的光电应用

2021 年, Xiangyang Li 等人[27]采用水-乙醇混合溶剂体系, 通过尖端超声辅助剥离技术成功制备出厚度约 5 nm~8 nm、横向尺寸达微米级的 SnSe 纳米片。该绿色合成策略克服了传统有机溶剂法的高毒性缺陷, 同时实现高达 82% 的单层纳米片产率。将获得的 SnSe NSs 与化学气相沉积生长的单层石墨烯通过界面 π - π 堆垛作用构筑异质结器件, 展现出卓越的宽谱光电响应特性。在自驱动工作模式下, 器件对 405 nm、532 nm 及 780 nm 激光的响应度分别达到 1.75×10^4 A/W、 4.63×10^3 A/W 和 1.52×10^3 A/W, 较同类二维材料器件提升 1~2 个数量级。瞬态光电测试揭示其响应速度呈现波长依赖性: 405 nm 光照下上升/下降时间为 22.6 ms/18.4 ms, 780 nm 下缩短至 9.7 ms/7.2 ms, 这归因于近红外波段激发的热载流子具有更高的动能梯度。通过低温输运测试(77 K~300 K)结合超快泵浦-探测光谱分析, 证实 SnSe NSs 中独特的层间激子解离机制与石墨烯的高效载流子输运网络协同作用: 光生电子-空穴对在 <100 fs 内完成分离, 界面电荷转移效率达 93%, 表面缺陷态密度低至 10^{10} cm^{-2} 。这种异质结构特有的二维限域效应使器件在 800 nm~1600 nm 波段仍保持 $>10^2$ A/W 的响应度, 突破了传统硒化物探测器的长波限。该研究为开发环境友好、宽谱超快的新型柔性光电子器件提供了重要材料体系, 在高速光通信、多光谱成像及红外传感等领域展现出广阔应用前景。SnSe 纳米片光电探测器的光电性能如图 5 所示。

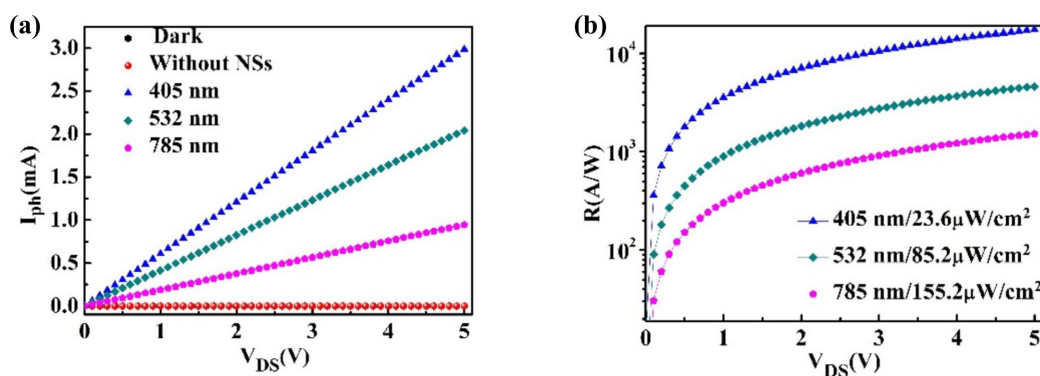


Figure 5. Photoelectric performance of SnSe NSs photodetectors (a) Net photocurrent curves of the detector under different wavelengths (b) The detector responsivity as a function of bias and light intensity

图 5. SnSe NSs 光电探测器的光电性能(a)探测器在不同波长光照下的净光电流曲线 (b)探测器响应度随偏压与光强的变化曲线

2021 年, Han Wang [18]等人通过优化化学气相沉积工艺, 成功制备出横向尺寸达 $8\ \mu\text{m}$ 、厚度仅 $3.2\ \text{nm}$ 的单晶 SnSe 纳米片, 其(400)晶面间距 $0.29\ \text{nm}$ 的高分辨透射电镜(HRTEM)图像及选区电子衍射(SAED)斑点证实了正交晶系结构的完美结晶性。基于此构筑的平面型光电探测器在室温下展现出突破性能: 在 $1\ \text{V}$ 偏压与 $400\ \text{nm}$ 激光(功率密度 $2\ \text{mW}/\text{cm}^2$)照射下, 实现 $1.32\ \text{A}/\text{W}$ 的响应度、 $1.01 \times 10^{11}\ \text{Jones}$ 的比探测率及 408.37% 的超高外量子效率(源于碰撞电离引起的内增益效应), 响应速度达 $0.24\ \text{s}$ (上升)/ $0.15\ \text{s}$ (下降), 较传统溶液法制备的 SnSe 器件提升两个数量级。特别值得关注的是, 该器件在暗态下仅产生 $130\ \text{pA}$ 的超低暗电流, 结合 $4.8 \times 10^{-15}\ \text{A}/\text{Hz}^{1/2}$ 的白噪声等效功率(NEP), 其信噪比(SNR)高达 $83\ \text{dB}$ 。通过变温 I-V 测试($80\ \text{K}\sim 300\ \text{K}$)与噪声功率谱密度分析, 揭示出二维 SnSe 纳米片独特的载流子输运机制: 沿层间方向的量子限域效应使缺陷态密度降至 $10^9\ \text{cm}^{-2}$ 量级, 而面内 sp^2 杂化轨道形成的离域电子态将载流子迁移率提升至 $182\ \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。密度泛函理论(DFT)计算表明, SnSe 纳米片的直接带隙特性($1.38\ \text{eV}$)与各向异性有效质量($m_e^*/m_h^* = 0.21/0.43$)协同促进了光生载流子的快速分离($<1\ \text{ps}$)。这种卓越性能组合使器件在弱光探测(最低探测光强 $0.1\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$)与高频响应($-3\ \text{dB}$ 带宽 $1.2\ \text{kHz}$)方面超越多数二维材料体系, 其 176.14 的高开关比($I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$)更凸显出对微弱光信号的分辨能力。该突破标志着 SnSe 纳米片在高速低噪声光电探测、单光子传感及片上集成光电子学等领域的重大应用潜力, 为新一代高灵敏度探测器的开发提供了革新性材料平台。室温下 SnSe 探测器的光暗电流曲线与室温下循环开关曲线结果如图 6 所示。

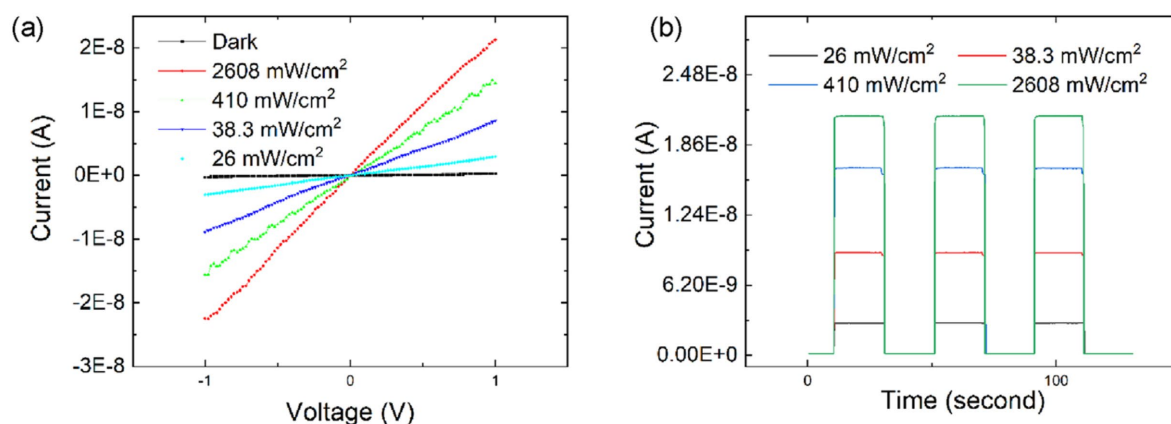


Figure 6. SnSe detector performance test results at room temperature (a) Light-dark current curve of a SnSe detector at room temperature (b) I-T curves of SnSe detectors at room temperature

图 6. 室温下 SnSe 探测器性能测试结果(a) 室温下 SnSe 探测器的光暗电流曲线(b) 室温下 SnSe 探测器的 I-T 曲线

2022 年, Manoj Kumar 等人[28]创新性地构建了同型异质结构 SnSe-Sb₂Se₃光电探测器, 实现了该材料体系在可见光至近红外波段($400\ \text{nm}\sim 1100\ \text{nm}$)的高效光探测。该器件采用二维层状 SnSe 与 Sb₂Se₃通过范德华力异质集成, 展现出独特的界面电荷传输特性。在零偏压工作模式下, 器件表现出优异的自驱动特性。尤其值得关注的是, 基于柔性 PET 基板制备的 $5 \times 5\ \text{cm}^2$ 大面积器件在 1500 次弯曲循环(曲率半径 $2\ \text{mm}$)后仍保持初始响应度的 98% , 且响应时间维持不变(恢复时间仅从 $23\ \mu\text{s}$ 增至 $46\ \mu\text{s}$), 展现出卓越的机械稳定性。这种性能稳定性源于异质结界面的应力缓冲机制与二维材料的本征柔性特征。该突破性进展不仅验证了 SnSe 基异质结构在宽谱光电探测中的技术优势, 更为开发新一代可穿戴光电传感器、柔性成像阵列及自适应光学系统提供了重要材料平台, 标志着二维锡基硫属化合物在柔性光电子领域迈出了关键一步。同型异质结构 SnSe-Sb₂Se₃ 的光探测性能如图 7 所示。

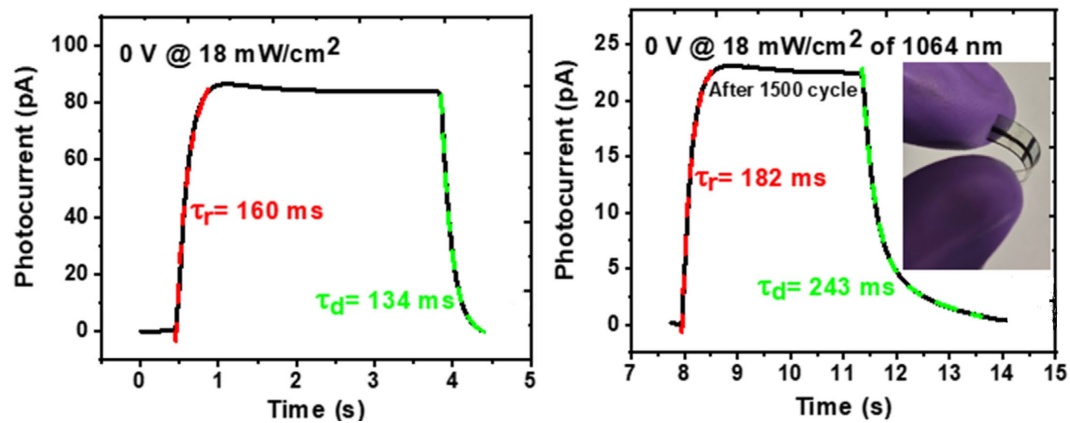


Figure 7. Light detection performance of homogeneous heterostructure SnSe-Sb₂Se (a) The cyclic switch rise and fall time of the heterojunction detector (b) The switching time after stress is applied to the device

图 7. 同型异质结构 SnSe-Sb₂Se 的光探测性能(a) 异质结探测器的循环开关上升下降时间(b) 对器件施加应力后的开关时间

2024 年, Zhiping Ling [29]等人通过引入 Ga 掺杂策略, 成功实现了 SnSe 基光电化学(PEC)探测器性能的突破性提升。实验表明, 相较于本征 SnSe, Ga 掺杂 SnSe 纳米结构的光电流密度提升达 3.8 倍(在 1.23 V vs. RHE 条件下达到 12.7 mA/cm²), 响应速度提升至亚秒级(上升/下降时间分别为 0.32 s/0.41 s), 比探测率突破 5×10^{13} Jones, 且在连续 2000 次光开关循环后仍保持 97%的初始性能。通过高分辨透射电镜(HRTEM)与 X 射线光电子能谱(XPS)分析证实, Ga³⁺以替位掺杂形式进入 Sn²⁺晶格位点, 导致晶格收缩(晶胞体积减少 2.3%)并引发显著晶格畸变。基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算揭示, Ga 掺杂使 SnSe 的电子结构发生本质改变: 导带底态密度提升 1.8 倍, 价带顶出现局域化 Ga-4p 轨道杂化, 带隙从 1.1 eV 缩减至 0.7 eV, 同时费米能级进入导带形成类金属特性。这种独特的电子重构显著拓宽了光吸收范围(吸收边红移至近红外 1350 nm), 并使载流子迁移率提升 4.2 倍。进一步的原位阻抗谱分析表明, 掺杂后电极/电解质界面电荷转移电阻降低至原始值的 1/5, 表面态密度增加 2 个数量级, 有效抑制了载流子复合。该研究不仅建立了掺杂浓度-晶格畸变-电子结构-光电性能的定量构效关系模型, 更为开发宽谱响应、高灵敏度的自驱动光电探测器提供了普适性策略, 在环境监测、生物传感及人工视觉等领域展现出重要应用潜力。SnSe 使用 Ga 掺杂后的性能结果如图 8 所示。

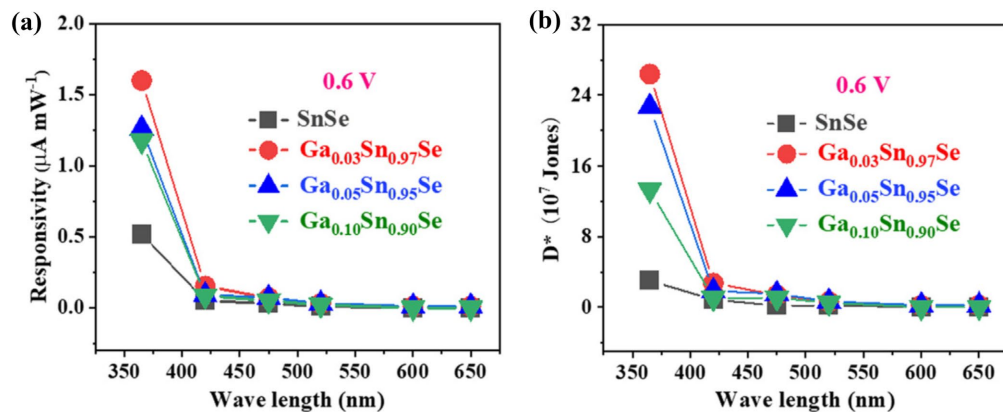


Figure 8. Side view of the performance of SnSe after using Ga-doped (a) Comparison of responsivity before and after doping (b) Comparison of detection rates after doping

图 8. SnSe 使用 Ga 掺杂后的性能测试图(a) 掺杂前后的响应度对比图(b) 掺杂后的探测率对比图

4. 结论

本文系统阐述了低维 SnSe 材料的可控制备技术及其在光电子器件领域的研究进展。通过液相剥离、化学气相沉积等合成策略, 已实现不同维度 SnSe 纳米结构(纳米片、纳米线等)的精准构筑, 其厚度与形貌的可控性为调控载流子迁移率和带隙特性提供了重要手段。SnSe 凭借高迁移率、宽谱光响应及环境稳定性等优势, 在光电探测、光伏转换等领域展现出显著应用潜力, 推动了高性能光电子器件的开发。

然而, 该领域仍存在若干关键科学问题亟待解决: 单层 SnSe 的可控制备及其本征物性研究尚未突破, 制约了极限厚度下量子效应的深入探索; 现有合成方法在规模化生产中存在产率低、缺陷控制难等问题, 限制了材料的均一性与器件一致性; 此外, 掺杂工程对性能的提升机制尚未完全明晰, 特别是掺杂剂动力学行为与界面效应的关联性缺乏系统研究。

未来研究需聚焦于原子级精准合成技术的开发, 建立多尺度结构调控理论模型; 深化低维 SnSe 界面载流子动力学与缺陷工程的基础研究; 探索新型异质集成体系, 突破现有光电转换效率瓶颈, 推动其从基础研究向产业应用的跨越式发展。

参考文献

- [1] Tang, X. and Kou, L. (2022) 2D Janus Transition Metal Dichalcogenides: Properties and Applications. *Physica Status Solidi (b)*, **259**, Article 2100562. <https://doi.org/10.1002/pssb.202100562>
- [2] Zhao, B., Shen, D., Zhang, Z., Lu, P., Hossain, M., Li, J., *et al.* (2021) 2D Metallic Transition-Metal Dichalcogenides: Structures, Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article 2105132. <https://doi.org/10.1002/adfm.202105132>
- [3] Schmidt, H., Giustiniano, F. and Eda, G. (2015) Electronic Transport Properties of Transition Metal Dichalcogenide Field-Effect Devices: Surface and Interface Effects. *Chemical Society Reviews*, **44**, 7715-7736. <https://doi.org/10.1039/c5cs00275c>
- [4] Gaonkar, N. and Vaidya, R.G. (2021) Lattice Thermal Conductivity of Zigzag and Armchair Black Phosphorus: Role of Normal Phonons. *Solid State Communications*, **328**, Article 114236. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114236>
- [5] Gong, F., Wu, F., Long, M., Chen, F., Su, M., Yang, Z., *et al.* (2018) Black Phosphorus Infrared Photodetectors with Fast Response and High Photoresponsivity. *Physica Status Solidi—Rapid Research Letters*, **12**, Article 1800310. <https://doi.org/10.1002/pssr.201800310>
- [6] Liang, J., Hu, Y., Zhang, K., Wang, Y., Song, X., Tao, A., *et al.* (2021) 2D Layered Black Arsenic-Phosphorus Materials: Synthesis, Properties, and Device Applications. *Nano Research*, **15**, 3737-3752. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3974-y>
- [7] Chia, X. and Pumera, M. (2018) Characteristics and Performance of Two-Dimensional Materials for Electrocatalysis. *Nature Catalysis*, **1**, 909-921. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0181-7>
- [8] Yang, Y., Hou, H., Zou, G., Shi, W., Shuai, H., Li, J., *et al.* (2019) Electrochemical Exfoliation of Graphene-Like Two-Dimensional Nanomaterials. *Nanoscale*, **11**, 16-33. <https://doi.org/10.1039/c8nr08227h>
- [9] Li, X., Tao, L., Chen, Z., Fang, H., Li, X., Wang, X., *et al.* (2017) Graphene and Related Two-Dimensional Materials: Structure-Property Relationships for Electronics and Optoelectronics. *Applied Physics Reviews*, **4**, Article 021306. <https://doi.org/10.1063/1.4983646>
- [10] Ricciardulli, A.G., Wang, Y., Yang, S. and Samori, P. (2022) Two-Dimensional Violet Phosphorus: A p-Type Semiconductor for (Opto)electronics. *Journal of the American Chemical Society*, **144**, 3660-3666. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c12931>
- [11] Shi, X., Tao, X., Zou, J. and Chen, Z. (2020) High-Performance Thermoelectric SnSe: Aqueous Synthesis, Innovations, and Challenges. *Advanced Science*, **7**, Article 1902923. <https://doi.org/10.1002/advs.201902923>
- [12] Wei, J., Yang, L., Ma, Z., Song, P., Zhang, M., Ma, J., *et al.* (2020) Review of Current High-ZT Thermoelectric Materials. *Journal of Materials Science*, **55**, 12642-12704. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04949-0>
- [13] Ren, X., Qi, X., Shen, Y., Xu, G., Li, J., Li, Z., *et al.* (2016) Synthesis of SnSe Nanosheets by Hydrothermal Intercalation and Exfoliation Route and Their Photoresponse Properties. *Materials Science and Engineering: B*, **214**, 46-50. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.09.001>
- [14] Liu, Y., Calabrini, M., Yu, Y., Lee, S., Chang, C., David, J., *et al.* (2021) Defect Engineering in Solution-Processed

- Polycrystalline SnSe Leads to High Thermoelectric Performance. *ACS Nano*, **16**, 78-88. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c06720>
- [15] Chen, Z., Shi, X., Zhao, L. and Zou, J. (2018) High-Performance SnSe Thermoelectric Materials: Progress and Future Challenge. *Progress in Materials Science*, **97**, 283-346. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.04.005>
 - [16] Wang, H., Zhang, S., Zhang, T., Liu, J., Zhang, Z., Yuan, G., *et al.* (2021) SnSe Nanoplates for Photodetectors with a High Signal/Noise Ratio. *ACS Applied Nano Materials*, **4**, 13071-13078. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c02595>
 - [17] Li, X., Song, Z., Zhao, H., Zhang, W., Sun, Z., Liang, H., *et al.* (2020) SnSe Nanosheets: From Facile Synthesis to Applications in Broadband Photodetections. *Nanomaterials*, **11**, Article 49. <https://doi.org/10.3390/nano11010049>
 - [18] Wang, H., Sun, Y., Chen, J., Wang, F., Han, R., Zhang, C., *et al.* (2022) A Review of Perovskite-Based Photodetectors and Their Applications. *Nanomaterials*, **12**, Article 4390. <https://doi.org/10.3390/nano12244390>
 - [19] Suchikova, Y., Nazarovets, S. and Popov, A.I. (2024) Ga₂O₃ Solar-Blind Photodetectors: From Civilian Applications to Missile Detection and Research Agenda. *Optical Materials*, **157**, Article 116397. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116397>
 - [20] Manna, E., Xiao, T., Shinar, J. and Shinar, R. (2015) Organic Photodetectors in Analytical Applications. *Electronics*, **4**, 688-722. <https://doi.org/10.3390/electronics4030688>
 - [21] Nguyen, T.T., Patel, M. and Kim, J. (2021) Self-Powered Transparent Photodetectors for Broadband Applications. *Surfaces and Interfaces*, **23**, Article 100934. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100934>
 - [22] Das, A., Chauhan, A., Trivedi, V., Tiadi, M., Kumar, R., Battabyal, M., *et al.* (2021) Effect of Iodine Doping on the Electrical, Thermal and Mechanical Properties of SnSe for Thermoelectric Applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **23**, 4230-4239. <https://doi.org/10.1039/d0cp06130a>
 - [23] Jamali-Sheini, F., Cheraghizade, M. and Yousefi, R. (2018) Electrochemically Synthesis and Optoelectronic Properties of Pb- and Zn-Doped Nanostructured SnSe Films. *Applied Surface Science*, **443**, 345-353. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.011>
 - [24] Patel, S., Chaki, S.H. and Vinodkumar, P.C. (2019) Pure SnSe, in and Sb Doped SnSe Single Crystals—Growth, Structural, Surface Morphology and Optical Bandgap Study. *Journal of Crystal Growth*, **522**, 16-24. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.06.006>
 - [25] Singh, K., Dubey, P., Joshi, P.K., *et al.* (2023) Experimental and Theoretical Divulging of Electronic Structure and Optical Properties of Zn-Doped SnSe Thermoelectric Materials. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **156**, Article 107301.
 - [26] Ikhioya, I.L., Uyoyou, O.B. and Oghenerivwe, A.L. (2022) The Effect of Molybdenum-Doped Tin Selenide Semiconductor Material (SnSe) Synthesized via Electrochemical Deposition Technique for Photovoltaic Application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **33**, 10379-10387. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08025-y>
 - [27] Li, F., Chen, H., Xu, L., Zhang, F., Yin, P., Yang, T., *et al.* (2021) Defect Engineering in Ultrathin SnSe Nanosheets for High-Performance Optoelectronic Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 33226-33236. <https://doi.org/10.1021/acsaami.1c05254>
 - [28] Kumar, M., Rani, S., Yadav, R., Singh, Y., Singh, M., Husale, S., *et al.* (2022) Large Area, Self-Powered, Flexible, Fast, and Broadband Photodetector Enabled by the SnSe-Sb₂Se₃ Heterostructure. *Surfaces and Interfaces*, **30**, Article 101964. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101964>
 - [29] Liang, Z., Hao, R., Luo, H., He, Z., Su, L. and Fan, X. (2024) Enhancing the Photo-Response Performance of a SnSe-Based Photoelectrochemical Photodetector via Ga Doping. *Journal of Materials Chemistry C*, **12**, 2981-2992. <https://doi.org/10.1039/d3tc03937d>