

微间隙升华结合自封闭退火制备 GeSe/Si 薄膜 异质结高稳定快速响应近红外光探测器*

覃海南¹⁾ 段慧敏¹⁾ 李佳泉¹⁾ 黄晓彭¹⁾ 马胜¹⁾ 孙进¹⁾
江秀锦¹⁾ 罗鼎¹⁾ 孙一鸣^{2)†} 宋伟东^{1)‡}

1) (五邑大学应用物理与材料学院, 江门 529020)

2) (华南师范大学半导体科学与技术学院, 广州 510631)

(2026 年 1 月 30 日收到; 2026 年 3 月 10 日收到修改稿)

硒化亚锗 (GeSe) 是一种具有适宜带隙和高吸收系数的近红外敏感半导体, 但在薄膜制备过程中, 硒易挥发, 容易引入成分偏离、晶格缺陷及杂相, 从而削弱薄膜的结晶质量并限制器件性能. 为此, 本研究提出一种“微间隙升华结合自封闭退火”的两步制备策略, 用于获得高纯相的 GeSe 薄膜, 并构建 GeSe/Si 异质结近红外光探测器. 首先, 在硅衬底上通过微间隙热升华沉积均匀致密的非晶 GeSe 前驱体薄膜; 随后采用倒置式自封闭退火, 使薄膜面朝下与支撑垫片贴合, 形成局部密闭微区, 实现硒蒸气的自平衡循环, 有效地抑制硒的持续挥发并促进晶粒生长. 经 400 °C 退火处理后, 前驱体薄膜转化为纯相、高结晶度的正交晶系 GeSe 多晶膜, 无明显杂相或孔洞形成. 基于该薄膜制备的 GeSe/n-Si 异质结光探测器在 940 nm 光照、-2 V 偏压条件下, 表现出 77.2 mA/W 的响应度和 1.12×10^{12} Jones 的比探测率, 光电流相比未退火器件提高约 41 倍, 相比传统开放式正置退火器件提高约 5 倍; 并具有毫秒级快速响应和优异的工作稳定性. 结果表明, 该两步制备策略可显著地提升 GeSe 薄膜的结晶质量和相纯度, 为高性能近红外光电器件的制备提供了可行且简便的技术途径.

关键词: 硒化亚锗, 微间隙升华, 自封闭退火, 异质结, 近红外光探测器

DOI: 10.7498/aps.75.20260168

CSTR: 32037.14.aps.75.20260168

1 引言

在 IV-VIA 族化合物中, 硒化亚锗 (GeSe) 是一种具有正交晶结构的层状半导体, 兼具优异的光电性能、显著的面内各向异性及良好的环境稳定性^[1-5]. 其直接带隙和间接带隙均位于 1.1—1.2 eV 之间, 与近红外波段高度匹配; 在可见到近红外范围内, 其吸收系数超过 10^4 cm^{-1} , 仅需微米级厚度即可实现高效光吸收, 为突破传统红外探测材料的

性能瓶颈提供了新的材料选择. GeSe 具有显著的拉曼活性, 其特征声子模式 (如 A_g 与 B_{3g}) 是识别其 $Pnma$ 空间群对称性的关键标志, 并可直观反映薄膜的结晶取向与质量. 此外, GeSe 具有极低且各向异性的热导率 (室温约 $0.4\text{--}0.9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 以及较高的抗氧化活化能 (约 1.44 eV), 使其在复杂环境中仍能保持结构与性能稳定^[6-10]. 同时, GeSe 资源丰富、毒性低且化学性质稳定, 避免了 CdTe 等传统材料对稀有或有毒元素的依赖, 具有良好的可持续发展优势^[11]. 其空穴迁移率可达

* 国家自然科学基金 (批准号: 62504169)、广东省教育厅普通高校重点科研平台和项目计划 (批准号: 2024ZDZX1010) 和广东省基础与应用基础研究基金 (批准号: 2023A1515011678) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yimingsun@m.scnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wdsongwyu@163.com

$128.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 为载流子的高效输运与高性能红外光电器件的实现提供了优异的物理基础^[12].

为了获得高结晶度的 GeSe 薄膜, 研究者探索了多种制备与调控策略, 经历了由“一步法”向“两步法”的发展过程. Wang 等^[13]采用化学气相沉积生长出垂直取向的 GeSe 纳米片薄膜, 器件在紫外-可见-近红外宽光谱范围内均表现出稳定的光响应, 其中在 900 nm 近红外光照下的响应度、外量子效率和比探测率分别达到 63 mA/W, 8.9% 和 8×10^8 Jones. Grodzicki 等^[14]利用真空蒸发结合退火的两步策略调控薄膜晶化过程, 将带隙在 1.17—1.42 eV 范围内可控调节, 并揭示了退火时间在成膜质量中的关键影响. Chen 等^[15]通过气相传输加后退火实现了 (100) 和 (111) 取向的 GeSe 多晶薄膜生长, 有效地控制了其晶体取向. Zi 等^[16]采用快速热升华结合后退火, 在 350—500 °C 温区实现了 GeSe 薄膜带隙由 1.79 至 1.14 eV 的连续调节, 为近红外异质结探测器的带隙与界面设计提供思路. 上述研究表明, 后退火处理对改善薄膜结晶与调控能带结构发挥着关键作用, 但同时也暴露出 GeSe 材料的关键难题.

具体而言, GeSe 薄膜在结晶过程中具有较高的蒸气压, 即使在相对较低温度下仍易发生组分挥发与再升华, 导致 Se 元素明显损失^[17,18]. 过度的 Se 挥发会造成化学计量比偏离, 引发 Se 空位与孔洞等结构缺陷, 不仅削弱薄膜结晶性, 也恶化其载流子输运性质. 同时, Se 的缺失会阻碍非晶到多晶的相变进程, 使残留非晶区域成为载流子复合中心, 从而造成响应度下降、响应速度迟缓及器件稳定性不足等问题^[19]. 现有常用方法如磁控溅射或热蒸发结合退火虽然可获得 GeSe 薄膜, 但普遍存在硒损失难以精确控制、膜层厚度与成分波动大等问题, 导致器件性能重复性差、稳定性有限^[20,21].

针对上述瓶颈, 需要一种能在提高结晶质量的同时有效地抑制 Se 挥发、优化成分均匀性的制备途径. 微间隙升华 (microgap sublimation) 技术通过精确控制源-衬间距, 使升华源蒸气在局部形成高浓度气相环境, 从而减少高挥发组分的逃逸, 已在多种化合物半导体中得到验证^[22]. 基于此思路, 本研究提出“微间隙升华结合自封闭退火”的两步法制备策略: 首先利用微间隙升华在硅衬底上形成化学计量可控、致密均匀的 GeSe 前驱体薄膜; 随后在倒置自封闭环境中退火, 通过薄膜与支撑垫片

形成局部密闭微区, 使 Se 蒸气在封闭空间内实现自平衡循环, 有效地抑制组分再升华并促进晶粒长大. 该方法实现了非晶向高结晶度 GeSe 薄膜的高效转化, 并进一步用于构建 GeSe/Si 异质结近红外光探测器. 实验结果显示, 本方法不仅显著地提升了薄膜结构纯度和器件光电响应性能, 还改善了工作稳定性. 该研究为高质量 GeSe 薄膜的低成本可控制备提供了新思路, 也为实现高性能红外光电探测器件提供了有价值的工艺参考与理论依据.

2 实验方法

2.1 GeSe 薄膜的制备

GeSe 薄膜采用自主搭建的微间隙热升华系统制备, 源-衬底间距可调 (0.5—1.5 mm). 该系统以 TC550 智能程序温控仪 (武汉重光科技有限公司) 为核心, 采用 PID 模式驱动电阻加热, 控温精度可达 ± 0.1 °C. 生长过程真空度维持在 5—10 Pa; 源-衬底微间隙与程序升温曲线均可独立设定, 从而精确控制升华速率. 工艺流程如下: 选用电阻率为 3—5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型 Si(100) 单晶片作为衬底, 依次在丙酮、乙醇和去离子水中各超声清洗 10 min, 随后用高纯氮气吹干. 然后将沉积衬底倒置放置在不同深度 (0.5, 0.8, 1.2, 1.5 mm) 的石墨坩埚中, 坩埚底部均匀铺放约 50 mg 高纯 GeSe 粉末 (99.999%, 江西科泰新材料有限公司). 坩埚与倒置衬底形成相对密闭的微小空间. 待系统真空抽至约 5 Pa 后, 以 10 °C/min 的速率程序升温至 550 °C 并保温 2 min, 随后自然冷却至室温, 得到致密、均匀的非晶态 GeSe 前驱体薄膜. 所得非晶膜随后在管式炉中进行退火处理. 退火过程通入高纯 N_2 气氛 (流量 60 mL/min), 以 10 °C/min 的升温速率升至 400 °C, 并保温 30 min. 退火完成后于炉内自然冷却, 获得 GeSe 薄膜样品.

2.2 GeSe/Si 异质结器件的制备

采用上述方法, 在 n-Si(100) 衬底上制备 GeSe 薄膜, 获得 GeSe/n-Si 薄膜异质结, 并在此基础上制备光电器件. 首先, 在 GeSe 薄膜表面滴涂银浆作为顶部电极, 并在 70 °C 热台上固化 10 min, 形成欧姆接触; 随后在 Si 衬底背面点涂 InGa 合金获得欧姆接触. 样品经固化后用于后续光电性能测试.

2.3 材料表征与光电性能测试

薄膜的表面形貌采用扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss Sigma 500) 表征; 物相结构通过 X 射线衍射仪 (XRD, PANalytical X'Pert³, Cu K α , $\lambda = 0.15405$ nm) 分析; 化学组成与元素价态使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Fisher Scientific K-Alpha) 进行测试. 光电性能测试在集成暗箱的量子效率测试系统中进行. 系统配备氙灯和单色仪作为可调谐单色光源, 电学测试由高精度双通道源表 (Keithley 2612B) 和半导体参数分析仪 (Primarius FS-Pro) 构成. 利用紫外增强型 Si 光电二极管对样品响应度与外量子效率进行标定, 光功率由功率计 (Nova II, Ophir Photonics) 测定. 所有测试均在室温条件下完成. 为确保响应度计算的一致性, 光斑面积固定为 0.041 cm^2 . 针对电流-时间 (I - T) 测试, 考虑器件在光照下存在缓慢趋于稳态的过程, 为获取准确的稳态电流并评估响应/恢复时间, 利用电磁快门控制光照开关, 产生占空比 50%、周期 10 s 的方波信号; 选择较低的调制频率以确保器件在上升沿达到光电流饱和.

3 结果与讨论

图 1(a) 为微间隙升华工艺的示意图. 本研究

采用自主搭建的微间隙热升华系统, 该系统可在 $0.5\text{--}1.5 \text{ mm}$ 范围内精确调节升华源与衬底的间距, 并配备局部密闭空间结构, 以便精确控制气相传输条件. 该平台此前已成功用于制备超大晶粒、纯相的铯铜碘化物薄膜^[23,24]. 在开展 GeSe 薄膜制备前, 首先对原料粉末的物相结构和热学性质进行了评估, 以确定优化的升华工艺. 图 1(b) 显示了 GeSe 粉末的 XRD 图谱, 所有衍射峰均与标准卡片 (PDF#00-048-1226) 一致, 未见杂峰, 表明粉末为高纯正交晶系 GeSe. 其中, (400) 晶面的峰强度显著高于其他衍射峰, 说明粉末存在明显的 (400) 面择优取向, 这对后续薄膜晶粒的生长取向可能产生积极影响. 为判断材料在升华过程中的热稳定性并筛选适宜的成膜温区, 对 GeSe 粉末进行热重-差热分析 (TGA/DSC), 结果如图 1(c) 所示. 当温度低于 508°C 时, 样品质量基本保持不变, 未出现明显失重; 在 $508\text{--}600^\circ\text{C}$ 区间, 质量缓慢下降, 对应于 GeSe 稳定升华阶段; 当温度超过 600°C , 失重速率显著增加, 提示升华过程加剧. 同时, DSC 曲线在 667°C 处出现吸热峰, 确认为 GeSe 的熔点. 综合 TGA/DSC 数据可知, $508\text{--}600^\circ\text{C}$ 区间有利于保持化学稳定性并实现均匀升华, 因此在后续薄膜生长实验中选取了适中温度 550°C 作为沉积温度.

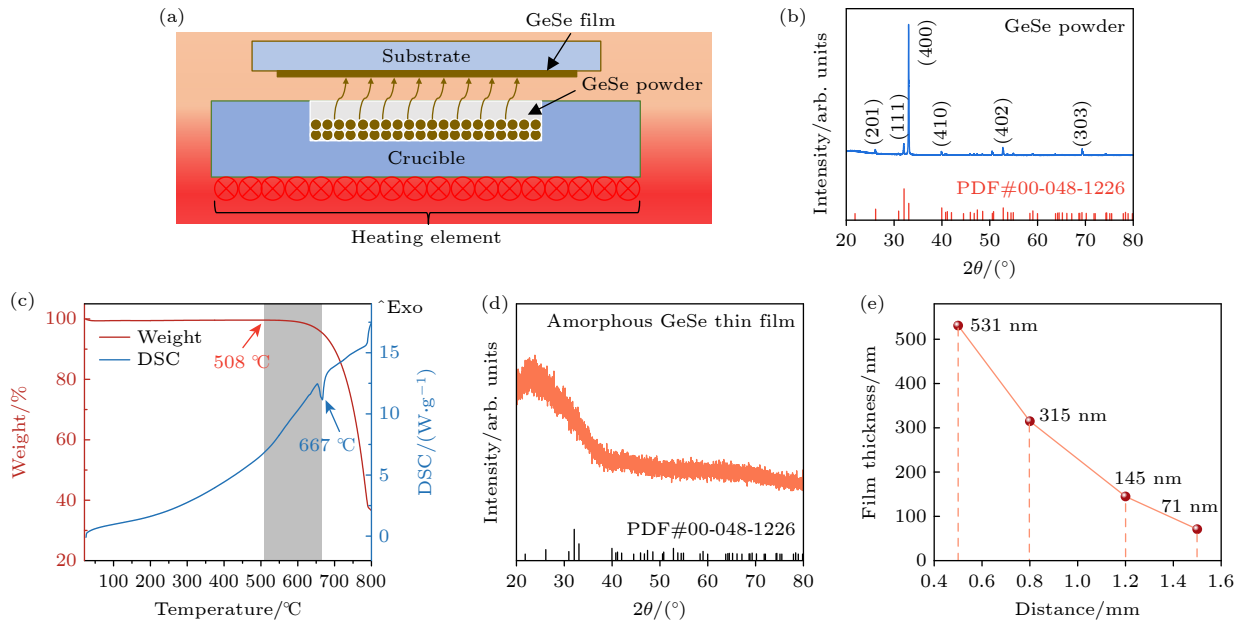


图 1 (a) 微间隙升华法工艺示意图; (b) GeSe 粉末的 XRD 图谱; (c) GeSe 粉末的 TGA/DSC 曲线; (d) 非晶态 GeSe 薄膜 XRD 图谱; (e) 不同源-衬底间距下沉积薄膜厚度变化

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the microgap sublimation process; (b) XRD patterns of GeSe powder; (c) TGA and DSC curves of GeSe powder; (d) XRD pattern of amorphous GeSe thin film; (e) thickness of GeSe films deposited at different source-substrate spacings.

在确认原料的物相纯度和热稳定性后,进一步考察沉积过程中的关键工艺参数-源-衬间距与其对薄膜状态的影响. 实验分别选取四种坩埚高度 (0.5, 0.8, 1.2 和 1.5 mm) 进行沉积. 图 1(d) 所示 XRD 图谱表明, 所有样品在 20° — 30° 范围内仅出现来自玻璃衬底的宽弥散峰, 未检测到 GeSe 晶体或其他物相的衍射信号, 说明沉积膜均呈非晶态^[25]. 这种非晶特征主要源于升华速率较高且衬底温度较低, 导致到达衬底表面的 GeSe 分子难以获得足够的迁移与重组时间, 从而未形成长程有序结构. 源-衬距离对膜厚的影响见图 1(e). 随着间距由 0.5 mm 增大至 1.5 mm, 薄膜厚度显著下降, 由约 531 nm 减薄至 71 nm. 这一趋势可归因于两方面原因: 其一, 传输距离增大使得 GeSe 分子在飞行路径中发生气相碰撞的几率提高, 动能损耗增加, 最终到达衬底的有效分子通量减少; 其二, 较长的飞行路径对分子入射能量要求更高, 从而进一步降低了沉积效率^[26]. 综合考虑沉积均匀性与薄膜致密度, 后续实验选取 0.5 mm 作为源-衬间距, 以确保获得厚度适中、结构均匀的非晶前驱体薄膜.

为克服传统“两步法”退火过程中因高温导致 Se 组分过度挥发而引起的孔洞缺陷, 本研究提出一种改进的倒置自封闭退火方法. 其工艺原理如

图 2(a) 所示: 将沉积有 GeSe 薄膜的 Si 衬底倒置, 使薄膜面朝下, 与洁净的玻璃支撑垫片贴合形成局部密闭微腔. 与传统正置开放式退火相比, 该构型可迅速建立饱和的 Se 蒸气环境, 从而有效地抑制 Se 的持续挥发; 同时, 上覆盖层提供的物理限域可减少 GeSe 分子的再升华.

图 2(b)—(d) 展示了退火前后及不同退火方式下薄膜的表面形貌. 由图 2(b) 可见, 经微间隙升华法获得的前驱体薄膜表面平整、致密, 未出现明显晶界或孔洞, 呈典型的非晶态特征, 与 XRD 分析结果一致. 采用常规正置退火 (400°C , 开敞条件) 后, 如图 2(c) 所示, 薄膜已出现明显晶粒与晶界, 结晶度显著提高, 但同时伴随大量孔洞生成. 这主要源于高温下 GeSe 具有较高蒸气压, Se 元素快速挥发并伴随 GeSe 分子的再升华^[27]. 显然, 该类孔洞结构会严重阻碍载流子输运, 从而降低器件性能. 相比之下, 经倒置自封闭退火处理后的薄膜 (图 2(d)) 表面平整致密, 几乎未见孔洞缺陷, 晶粒分布均匀. 结果表明, 该退火策略在有效抑制 Se 挥发的同时显著提升了薄膜结晶质量, 为后续获得高性能光电器件奠定了材料基础.

为进一步揭示退火工艺对薄膜晶化过程的影响, 对不同退火方式获得的样品进行了结构与化学

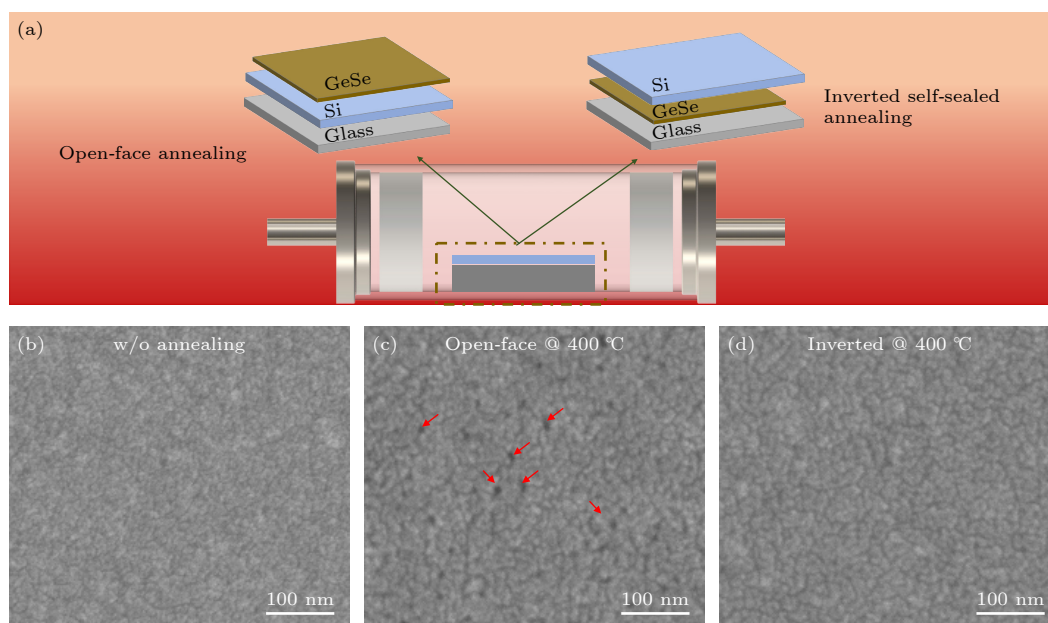


图 2 (a) GeSe 薄膜退火方式示意图; (b) 未退火非晶薄膜表面形貌 ($\times 50\text{k}$); (c) 400°C 下正置开放式退火后的表面形貌 ($\times 50\text{k}$); (d) 400°C 倒置自封闭退火后的表面形貌 ($\times 50\text{k}$)

Fig. 2. (a) Schematic illustration of the annealing configuration for GeSe thin films; (b) surface morphology of the as-deposited amorphous GeSe film ($\times 50\text{k}$); (c) surface morphology after conventional open-face annealing at 400°C ($\times 50\text{k}$); (d) surface morphology after inverted self-sealed annealing at 400°C ($\times 50\text{k}$).

状态表征, 如图 3 所示. XRD 结果见图 3(a), 无论是正置还是倒置式退火样品均呈标准正交晶系 GeSe 衍射特征 (JCPDS 48-1226), 主衍射峰位于 (400) 晶面, 说明非晶前驱体薄膜已完成向晶态 GeSe 的相变. (400) 峰的显著增强说明两步法制备的 GeSe 薄膜具有高度的 a 轴择优取向. 根据文献, 该择优取向主要受晶面表面能主导: 第一性原理计算显示, 在 GeSe 的各晶面中, (100) 面总能最低、热力学最稳定 (相对次低能面差约 4 eV), 因而在退火重结晶过程中表现出强烈的自组装倾向 [15]. 此外, 倒置自封闭退火样品的 (400) 峰强度更高, 并且半峰宽由 0.261° 缩小至 0.134° , 表明其结晶程度显著优于常规退火样品, 进一步验证了该方法的晶化促进作用. 这种高度有序的择优取向有助于减少晶界处的悬挂键, 从而优化载流子输运性能. 值得注意的是, 常规正置退火样品中出现了明显的 GeSe_2 杂相衍射峰, 而倒置退火样品中未检测到此信号. 这表明自封闭退火在促进晶化的同时有效抑制了杂相生成. GeSe_2 的形成可理解为在开放环境下, 薄膜于 400°C 退火过程中 Se 原子持续挥发,

造成化学计量比偏离理想的 1:1. 在这种非平衡条件下, 局部区域的化学环境发生富 Se 失衡, 诱发了富 Se 相 (GeSe_2) 的析出 [28]. 相比之下, 倒置退火通过局域饱和 Se 气氛的建立抑制了高温挥发, 从而维持了成分的稳定性与相纯度.

Raman 光谱结果如图 3(b) 所示. 未退火样品未出现明显特征峰, 表现出非晶特征; 经退火后样品在 141.2 cm^{-1} 与 180.3 cm^{-1} 处出现明显振动峰, 分别对应于 GeSe 的 B_{2u} 和 A_g 振动模式 [29], 进一步验证了晶化行为的发生. 对比两种退火方式可见, 倒置退火样品的谱峰更尖锐、强度更高, 表明其晶相纯度更高、结构有序性更好.

为分析薄膜的化学成分及价态, 对 400°C 倒置自封闭退火样品进行了 XPS 测试. 图 3(c) 显示, 30.79 eV 和 30.11 eV 的特征峰分别对应 Ge $3d_{5/2}$ 与 Ge $3d_{3/2}$ 能级, 自旋轨道分裂能为 0.68 eV , 表明 Ge 为 +2 价态. 图 3(d) 中, Se $3d_{5/2}$ 与 $3d_{3/2}$ 峰位分别位于 54.16 eV 和 54.61 eV , 与文献报道的 GeSe 化学状态一致 [30,31]. 上述分析充分证明所获得的薄膜为高纯相 GeSe, 与 XRD 结论保持一致.

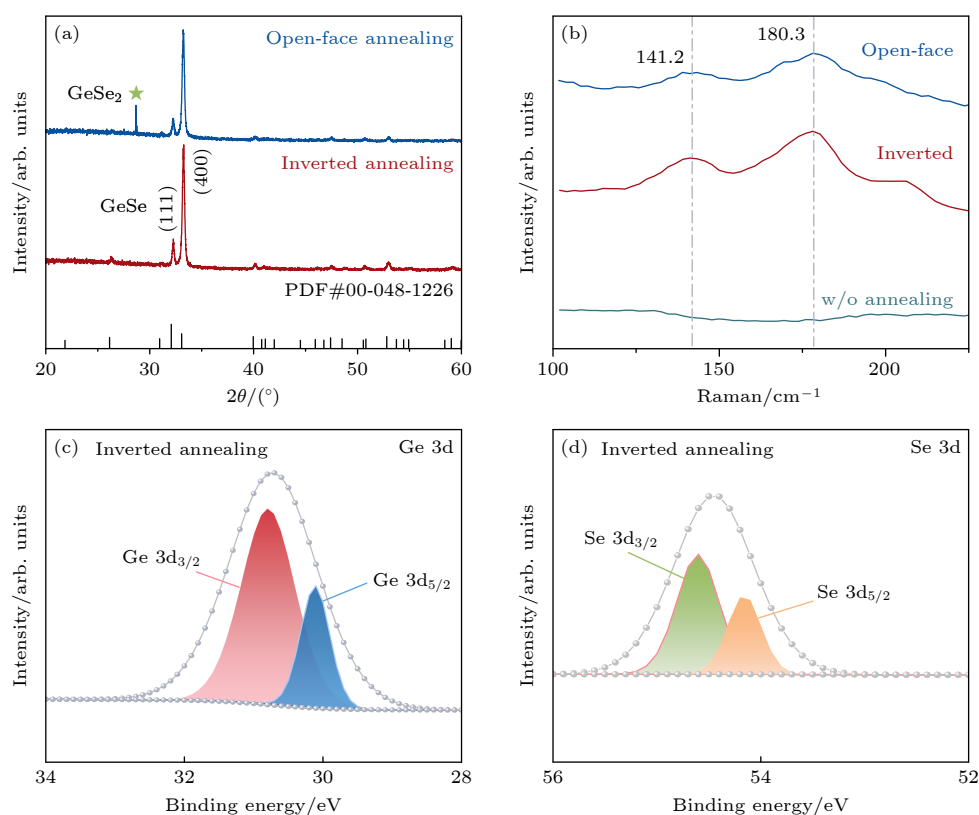


图 3 (a) 不同退火方式下制备的 GeSe 薄膜 XRD 图谱; (b) Raman 光谱图; 倒置退火薄膜的 (c) Ge 3d 和 (d) Se 3d XPS 精细能谱
Fig. 3. (a) XRD patterns of GeSe films prepared under different annealing configurations; (b) Raman spectra; XPS core-level spectra of (c) Ge 3d and (d) Se 3d for GeSe thin films processed by inverted self-sealed annealing.

从微观机制角度分析, 倒置自封闭式退火能够显著提升 GeSe 薄膜的晶化质量, 主要源于以下两个方面的作用机理. 首先, 局域蒸气压调控作用. 薄膜面朝下与支撑垫片形成半封闭微腔, 在升温过程中释放的 Se 原子迅速积聚, 形成局部高 Se 分压, 建立气固动态平衡, 抑制成分偏移; 同时, 饱和的 Se 蒸气还能有效补偿薄膜近表层的 Se 空位, 抑制因 Se 损失引起的 Ge 富集, 从而实现成分稳定与结构均一^[32]. 其次, 原子扩散与晶粒长大协同作用. 微腔维持的蒸气压力阻止组分外逸, 同时提高 Ge 与 Se 原子的表面迁移率, 加速晶粒的成核、合并与长程有序化^[33,34]. 由此获得的多晶薄膜晶粒尺寸均一、晶界平滑连续, 显著地改善了结构致密性, 并为载流子的输运提供更顺畅的通道.

此外, XRD 与 Raman 结果还显示, 退火后 GeSe 晶体表现出更加明显的择优取向特征. 这一取向增强可归因于热动力学驱动下的择优生长: 在 (400) 晶面上, Se 原子层的紧密堆叠可有效降低表面自由能, 因此在局域饱和蒸气压条件下更易形成稳定晶粒. 相较之下, 常规开放式退火因 Se 持

续挥发, 使成核速率远高于晶粒生长速率, 最终形成大量细小晶粒与孔洞结构; 而倒置退火通过减缓失重速率实现了“少成核-多长大”的动力学调控模式, 这与 SEM 观察到的晶粒均化趋势一致. 高结晶度与平整表面的协同作用有效降低了缺陷与陷阱态密度, 后续暗电流测试结果也进一步印证了 GeSe 薄膜电输运性能的提升.

构建异质结是调控载流子输运与提升光电响应性能的有效策略. 其中, II 型异质结凭借特有的能带错位特性, 能够有效地促进光生载流子的空间分离, 抑制复合并阻止多数载流子的反向扩散, 从而显著地提升光探测灵敏度^[35]. 图 4(a) 为 GeSe/n-Si 异质结器件结构示意图: 器件由 p 型 GeSe 与 n 型 Si 构成异质结, 上方采用银浆作为顶电极, 下方以 InGa 作为背电极. 其能带示意如图 4(b) 所示, 据文献, GeSe 与 n-Si 的价带顶分别位于 -5.47 与 -4.73 eV, 带隙分别为 1.2 eV 与 1.12 eV, 功函数分别为 5.27 eV 与 3.7 eV; 据此计算得到价带偏移 $\Delta E_v = 0.74$ eV、导带偏移 $\Delta E_c = 0.66$ eV, 呈现典型的 II 型能带排列^[14,36,37]. 当 GeSe 与 n-Si

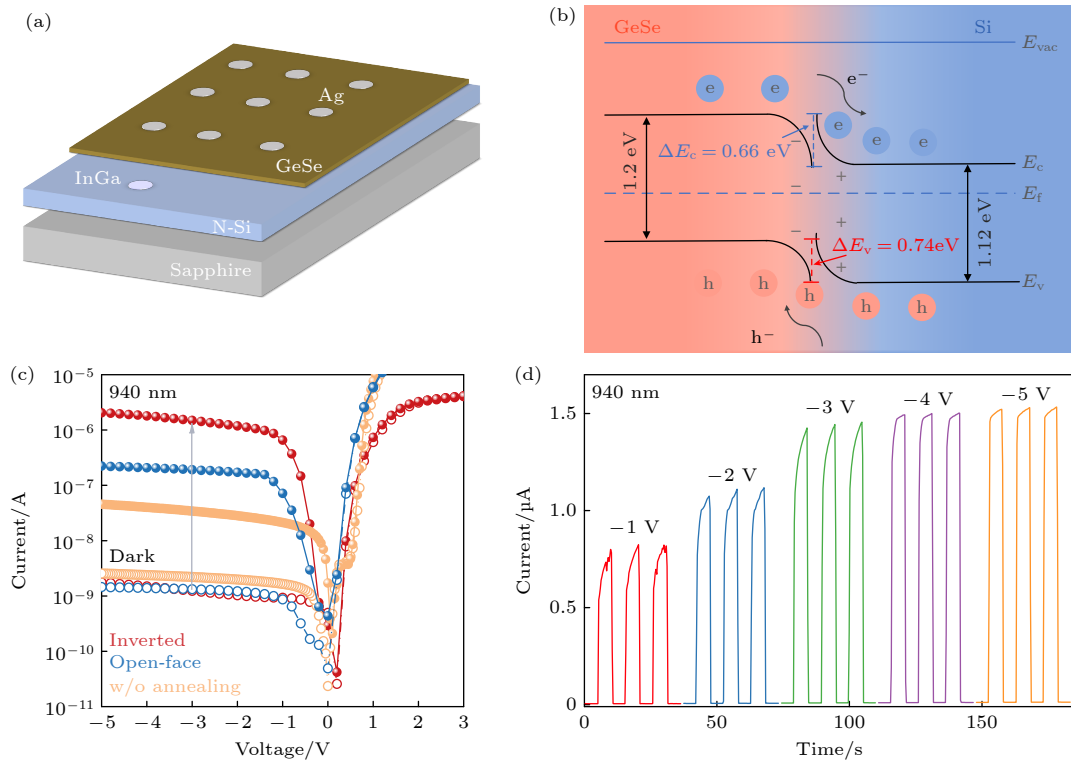


图 4 (a) GeSe/n-Si 异质结器件结构示意图; (b) 能带排列示意图; (c) 不同处理工艺下器件的 I - V 特性; (d) 光照下变偏压 I - T 曲线 ($\lambda = 940$ nm, $P = 45$ μ W)

Fig. 4. (a) Schematic of the GeSe/Si heterojunction device structure; (b) band alignment diagram; (c) I - V curves under various annealing conditions; (d) I - T curves under different bias voltages under illumination ($\lambda = 940$ nm, $P = 45$ μ W).

接触时, 界面附近 Si 中的电子在浓度梯度驱动下扩散至 GeSe 侧, 导致 GeSe 表面带负电, 能带相应弯曲. 随着扩散与漂移作用的平衡建立, 界面形成稳定的内建电场. 该内建电场一方面有助于分离光生电子-空穴对, 另一方面抑制电子从 Si 向 GeSe 的反向传输, 从而有效降低暗电流. 当入射光的能量高于材料带隙时, 光子激发价带电子跃迁至导带, 形成电子-空穴对; 在内建电场驱动下, 电子与空穴分别迁移至 Si 与 GeSe 两侧, 从而产生光电流, 这一过程构成了异质结光探测的基本工作机制.

图 4(c) 展示了 GeSe/n-Si 异质结器件在未退火、400 °C 正置退火与倒置退火条件下的光、暗 $I-V$ 特性. 暗态下, 倒置退火与未退火 (非晶) 器件的电流接近, 约为 $(1-1.5) \times 10^{-9}$ A, 明显低于常规正置退火样品的 $(2-2.4) \times 10^{-9}$ A. 在 940 nm 近红外光照 (光功率大小为 45 μ W) 下, 倒置退火器件表现出最高的光电流, 反向偏压下稳定在 1.5×10^{-6} A 左右; 常规退火器件约 3×10^{-7} A, 而未退火器件仅 3.6×10^{-8} A. 与退火前相比, 倒置退火样品的光电流提升超过 41 倍, 相较于常规退火样品亦提高约 5 倍. 这一显著的差异主要归因于倒置自封闭气氛退火过程中形成的高质量晶态 GeSe 薄膜, 成功抑制了 GeSe 及 Se 蒸气的升华引入的孔洞等宏观缺陷. 更高的结晶质量显著地降低了薄膜内部及表面的悬空键、晶界等缺陷态密度. 这些缺陷通常作为载流子陷阱和复合中心, 会在偏压下诱发陷阱辅助隧穿电流与复合电流, 因此缺陷减少有效地抑制了暗电流^[38]. 同时, 致密平整的晶态薄膜具有更连续的载流子输运通道, 降低了散射与俘获几率, 使热激发产生的电子-空穴对在反向偏压下得以更高效地被电极收集, 而非通过缺陷复合或隧穿形成泄漏电流.

图 4(d) 给出了不同反向偏压下倒置退火器件的光暗 $I-T$ 循环曲线. 可见, 器件具有良好的响应稳定性与重复性; 随着反向偏压增大, 光电流逐渐趋于饱和, 表明载流子分离与收集过程已达到稳态平衡.

为进一步评估倒置自封闭退火 GeSe/n-Si 异质结的光电响应特性与稳定性, 对器件进行了系统测试, 结果见图 5. 如图 5(a) 所示, 在 940 nm 近红外光照下, 器件光电流随入射光功率的增加显著提升, 而暗态电流保持在极低水平, 表明器件具有优良的光控特性及突出的暗电流抑制能力^[39]. 器件的响应度 (R) 与比探测率 (D^*) 表达式为^[40-42]

$$R_{\lambda} = \frac{I_p - I_d}{P \times A}, \quad (1)$$

$$D^* = \frac{R_{\lambda}}{[2e \cdot (I_d/A)]^{1/2}}, \quad (2)$$

其中 I_p 和 I_d 分别为光电流和暗电流; λ 和 e 分别为入射光波长与电子电荷; P 为光功率; A 为器件的有效面积.

由图 5(b) 可见, 在 -2 V 反向偏压下, 器件的 R 与 D^* 均随光功率密度的提升而先增加后趋于饱和. 随着入射光强增大, D^* 在低功率区域迅速上升, 并在高功率区域维持高值水平, 表现出优异的弱光探测能力和信噪比. 峰值响应度与比探测率分别达到 77.2 mA/W 和 1.12×10^{12} Jones, 表明器件在低光强条件下仍能保持高灵敏度. 图 5(c) 展示了器件在 -2 V 反向偏压、光功率 45 μ W 的 940 nm 周期性光脉冲照射下的瞬态光响应. 结果显示, 上升时间和下降时间分别为 38.9 ms 与 6.2 ms, 说明器件具备毫秒级快速响应速度和良好的动态稳定性. 该现象源于异质结界面与薄膜内部的电荷动力学竞争: 参考相关异质结研究, 较慢的上升过程主要受界面与晶界陷阱态的俘获/释放影响, 需在光照初期经历由俘获主导到俘获-释放平衡的过渡, 光电流方能达到饱和; 相较之下, 较快的下降过程得益于 GeSe/n-Si 界面形成的强内建电场与较高势垒, 光照停止后残余光生载流子在内建场驱动下迅速横跨结区并被收集, 实现电流的快速关断, 因此出现上升时间大于下降时间的特征^[43]. 器件性能对比见表 1. 与其他 GeSe 基及近红外探测器相比, GeSe/n-Si 异质结在近红外探测领域表现出显著竞争力. 得益于高质量界面构筑, 本工作实现的 D^* 达到 1.12×10^{12} Jones, 远超目前主流 GeSe 基异质结探测器; 同时在 940 nm 下获得 6.2 ms 的极快下降时间. 高灵敏度与高响应速度兼具, 使该器件在微弱近红外信号的实时监测中具备广阔应用潜力.

进一步的长时间循环测试结果如图 5(d) 和图 5(e) 所示. 在约 2000 s (超过 900 次光开关循环) 的连续光照操作中, 器件的光响应强度未出现明显衰减, 开关重复性良好; 同时, 在持续“光开启”状态下 (图 5(e)), 光电流始终维持在稳态水平, 无明显漂移或衰减. 上述稳定性源于两步法退火工艺对材料质量的提升: 退火诱导的重结晶有效修复了薄膜内部及界面缺陷, 降低了界面态密度, 从而抑制了长期运行中由陷阱俘获与电荷积累引发的

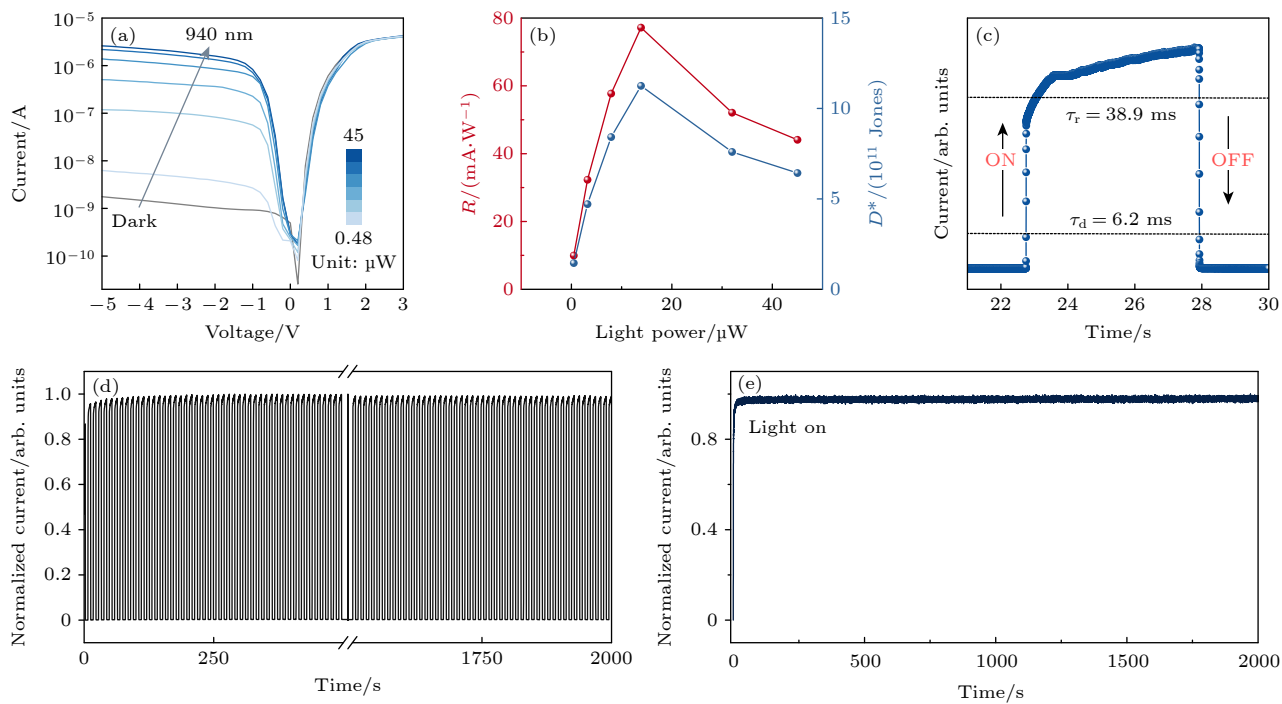


图 5 倒置自封闭退火器件光电特性与稳定性 (a) 不同光功率下器件 I - T 曲线; (b) 响应度与比探测率随光功率变化关系; (c) 瞬态响应曲线 ($\lambda = 940$ nm, bias = -2 V, $P = 45$ μ W); (d) 周期性光照 I - T 曲线; (e) 连续光照 I - T 曲线

Fig. 5. Optoelectronic characteristics and stability of the device fabricated by inverted self-sealed annealing: (a) Photo I - V curves under various optical power; (b) responsivity and specific detectivity as a function of incident power; (c) transient photoresponse ($\lambda = 940$ nm, bias = -2 V, $P = 45$ μ W); (d) I - T curves under periodic illumination; (e) I - T curve under continuous illumination.

表 1 文献报道的 GeSe 基近红外光电探测器典型参数比较

Table 1. Comparison of typical parameters of reported GeSe-based near-infrared photodetectors.

材料	波长/nm	偏压/V	$R/(\text{mA} \cdot \text{W}^{-1})$	D^*/Jones	$t_r/t_d/\text{ms}$	Ref.
GeSe/SnSe	808	0	0.11	5.44×10^6	23/61 ms	[44]
GeSe/VP	435	5	5	1×10^8	166/287	[45]
GeSe/MoS ₂	532	0	105	1.46×10^{10}	110/750	[46]
GeSe/graphene	532	-2	~ 107	—	—/2000	[47]
MoSe ₂ /WSe ₂	520	-20	110	6×10^8	160/150	[48]
Sb ₂ Te ₃ /Si	980	0	136	—	14.22/8.2	[43]
GeSe/Si	940	-2	77.2	1.12×10^{12}	38.9/6.2	本文

性能漂移; 高质量界面使 GeSe/n-Si 异质结的内置电场持久稳固, 在多次循环中持续提供一致的载流子分离驱动力, 确保器件的长期稳定性^[49]. 综上, 该 GeSe/n-Si 异质结光探测器在长时间连续工作的条件下仍能保持稳定的光电响应与优异的性能保持力, 为其在近红外波段的高稳定性光探测应用奠定了坚实的实验基础.

4 结 论

本工作提出微间隙升华结合倒置自封闭退火的两步法, 通过在自封闭环境中建立并维持局域

Se 蒸气压, 实现对 GeSe 组分挥发与再升华的有效抑制, 同时显著地促进原子迁移与晶粒重组, 获得高结晶度、低缺陷的正交相 GeSe 薄膜. 由此带来的缺陷态与界面态密度降低、载流子复合受抑与内建电场更有效的分离驱动, 直接转化为器件层面的性能提升: 暗电流显著降低, 响应度与长期稳定性明显增强. 基于该薄膜构建的 GeSe/n-Si 异质结在 940 nm 近红外光照下表现出优异的光电性能和稳定性, 响应度、比探测率和响应时间分别达到 77.2 mA/W、 1.12×10^{12} Jones 和 38.9 ms/6.2 ms (上升/下降时间); 相较未退火样品光电流提升约

41 倍, 较正置开放式退火样品提升约 5 倍. 上述结果表明, 利用自封闭环境中的蒸气平衡与局域蒸汽压调控可在保持化学计量与纯度的同时加速晶化、降低缺陷, 为构筑低暗电流、高灵敏度且稳定的 GeSe 基近红外光探测器提供了一条可重复、可拓展的物理途径.

参考文献

- [1] Xiao Y P, Wang H P, Feng L 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 248801 (in Chinese) [肖友鹏, 王怀平, 冯林 2023 物理学报 **72** 248801]
- [2] Dewan S, Khanikar P D, Mudgal R, Singh A, Muduli P K, Singh R, Das S 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 27285
- [3] Li X Y, Zhang X, Lv X W, Pang J, Lei L, Liu Y, Peng Y, Xiang G 2020 *Nanotechnology* **31** 285702
- [4] He K X, Ran W H, Xu S D, Wen J, Qiu S Q, Liu T W, Xin K Y, Yu Y L, Liu D Y, Huang Q Q, Shen G Z, Wei Z M, Zhou Z M 2025 *Adv. Mater.* **37** 2509066
- [5] Kim J, Lee K, Jung J E, Lee H J, Im S, Kim K 2025 *ACS Nano* **19** 30233
- [6] Qin Y, Li L H, Zhao X L, Tompa G S, Dong H, Jian G Z, He Q M, Tan P J, Hou X H, Zhang Z F, Yu S J, Sun H D, Xu G W, Miao X S, Xue K H, Long S B, Liu M 2020 *ACS Photonics* **7** 812
- [7] Wang Y H, Li S Y, Cao J, Jiang Y C, Zhang Y, Tang W H, Wu Z P 2022 *Mater. Des.* **221** 110917
- [8] Yan S C, Wei J C, Wang S S, Huang M L, Wu Y N, Chen S Y 2022 *Chin. Phys. B* **31** 116103
- [9] Hussain M, Aftab S, Jaffery S H A, Ali A, Hussain S, Cong D N, Akhtar R, Seo Y, Eom J, Gautam P, Noh H, Jung J 2020 *Sci. Rep.* **10** 9374
- [10] Mukherjee B, Cai Y Q, Tan H R, Feng Y P, Tok E S, Sow C H 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 9594
- [11] Xu P P, Zhang X S, Hou T H, Li H, Lang H J, Peng Y T 2025 *Nano Energy* **138** 110854
- [12] An K, Pan Y, Rong X M, Zheng T, Li L, Sun H R, Zeng J, Sang Y H, Huang F Y, Yue D W, Yoo W J, Chen H Y 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2409331
- [13] Wang Z H, Li M Z, Gao X P, Zhang Z D 2019 *ACS Appl. Electron. Mater.* **1** 2236
- [14] Grodzicki M, Tołłoczko A K, Majchrzak D, Hommel D, Kudrawiec R 2022 *Crystals* **12** 1492
- [15] Chen B W, Ruan Y R, Li J M, Wang W H, Liu X L, Cai H L, Yao L Q, Zhang J M, Chen S Y, Chen G L 2019 *Nanoscale* **11** 3968
- [16] Zi W, Mu F L, Lu X M, Cao Y, Xie Y P, Fang L, Cheng N, Zhao Z Q, Xiao Z Y 2020 *Sol. Energy* **199** 837
- [17] Bianca G, Zappia M I, Bellani S, Sofer Z, Serri M, Najafi L, Oropesa-Nunez R, Martin-Garcia B, Hartman T, Leoncino L, Sedmidubsky D, Pellegrini V, Chiarello G, Bonaccorso F 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 48598
- [18] Liu S C, Yang Y S, Li Z B, Xue D J, Hu J S 2020 *Mater. Chem. Front.* **4** 775
- [19] Zhang W Y, Wu H F, Chen J Y, Yu F J, Xu R J, Li M J, Shen Q, Wang R X 2025 *Surf. Interfaces* **77** 108014
- [20] Chen W M, Xiang W B, Bai C Z, Zhu B H, Gu B, Lv C G, Zhang J Y 2023 *Appl. Phys. Lett.* **122** 241901
- [21] Wang C X, Shi X, Liu S X, Zhao H Q, Zhang W 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 39732
- [22] Rodkey N, Gomar-Fernandez I, Ventosinos F, Roldan-Carmona C, Koster L J A, Bolink H J 2024 *ACS Energy Lett.* **9** 927
- [23] Song W D, Lv J X, Li J Q, Huang X P, Duan H M, Qin H N, Ma S, Wei J, He X, Li Z Q 2025 *ACS Photonics* **12** 4478
- [24] Lü J X, Wei J, Ge J B, Li J Q, Duan H M, Qin H N, Sun Y M, Song W D 2025 *Mater. Res. Appl.* **19** 691 (in Chinese) [吕军兴, 尉俊, 葛佳博, 李佳泉, 段慧敏, 覃海南, 孙一鸣, 宋伟东 2025 材料研究与应用 **19** 691]
- [25] Sutter E, French J S, Sutter P 2022 *Chem. Mater.* **34** 8868
- [26] Zhou Z M, Liu K X, Wu D, Jiang Y R, Zhuo R R, Lin P, Shi Z F, Tian Y T, Han W, Zeng L H, Li X J 2024 *Nano Res.* **17** 6544
- [27] Chen B W, Chen G L, Wang W H, Cai H L, Yao L Q, Chen S Y, Huang Z G 2018 *Sol. Energy* **176** 98
- [28] Xue D J, Liu S C, Dai C M, Chen S Y, He C, Zhao L, Hu J S, Wan L J 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 958
- [29] Jiang X L, Nie C B, Sun F Y, Zhang X N, Wei X Z 2024 *Adv. Opt. Mater.* **13** 2402795
- [30] Zhao Z J, Xu C Y, Ma Y, Ma X L, Zhu X X, Niu L B, Shen L, Zhou Z J, Zhang F J 2022 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2212149
- [31] Yao J C, Zhang Y N, Liu X Z 2025 *Chin. Phys. B* **34** 057104
- [32] Zhang Y, Wang Y, Di M Y, Zhou B Y, Xu W, Wu N D, Wu Y Z, Du Y W, Zhong W 2020 *Chem. Eng. J.* **385** 123938
- [33] Chason E, Engwall A, Rao Z, Nishimura T 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 185305
- [34] Li L Y, Liu J X, Zeng M Q, Fu L 2021 *Nano Res.* **14** 1609
- [35] Yao H T, Guo X, Bao A D, Mao H Y, Ma Y C, Li X C 2022 *Chin. Phys. B* **31** 038501
- [36] Song W D, Liu Q, Chen J X, Chen Z, He X, Zeng Q G, Li S T, He L F, Chen Z T, Fang X S 2021 *Small* **17** 2100439
- [37] Kang Z, Ma Y N, Tan X Y, Zhu M, Zheng Z, Liu N S, Li L Y, Zou Z G, Jiang X L, Zhai T Y, Gao Y H 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1700165
- [38] Huang W Y, Yang S A, Yu Y L, Liu B T, Ge R, Xia C S, Yue F Y 2025 *Infrared Phys. Technol.* **145** 105708
- [39] Ghosh S, Sun G, Morgan T A, Forcherio G T, Cheng H H, Chang G E 2023 *Sensors* **23** 7531
- [40] Song W D, Chen J X, Li Z L, Fang X S 2021 *Adv. Mater.* **33** e2101059
- [41] Song W D, Wei J, Lv J X, Duan H M, Qin H N, Li J Q, Yang W J, Li B Q, Li S T 2025 *ACS Photonics* **12** 1075
- [42] Song W D, Lv J X, Wei J, Ge J B, Qin H N, Duan H M, Li J Q, He X, Li Z Q 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2423881
- [43] Parbatani A, Song E S, Yang F, Yu B 2018 *Nanoscale* **10** 15003
- [44] Mao Y L, Deng T Z, Li Y X, He F 2024 *Appl. Phys. Lett.* **124** 181106
- [45] Lv S Q, Feng C, Fu G Y, Zhuang X Y 2024 *ACS Appl. Electron. Mater.* **6** 5766
- [46] Xin Y, Wang X X, Chen Z, Weller D, Wang Y Y, Shi L J, Ma X, Ding C J, Li W, Guo S, Liu R B 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 15406
- [47] Yang Z Y, Jiang B, Zhang Z J, Wang Z Z, He X B, Wan D, Zou X M, Liu X Q, Liao L, Shan F K 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 141101
- [48] Najafidehaghani E, Gan Z, George A, Lehnert T, Ngo G Q, Neumann C, Bucher T, Staude I, Kaiser D, Vogl T, Hubner U, Kaiser U, Eilenberger F, Turchanin A 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2101086
- [49] Rastkar Mirzaei M, Shi Z S 2024 *Appl. Phys. Lett.* **125** 083501

GeSe/Si thin-film heterojunction near-infrared photodetector with high stability and fast response enabled by microgap sublimation combined with self-sealed annealing^{*}

QIN Hainan¹⁾ DUAN Huimin¹⁾ LI Jiaquan¹⁾ HUANG Xiaopeng¹⁾
 MA Sheng¹⁾ SUN Jin¹⁾ JIANG Xiujin¹⁾ LUO Ding¹⁾
 SUN Yiming^{2)†} SONG Weidong^{1)‡}

1) (College of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

2) (Institute of Semiconductors, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

(Received 30 January 2026; revised manuscript received 10 March 2026)

Abstract

Germanium selenide (GeSe) is a promising IV–VI layered semiconductor with a direct bandgap of ~ 1.1 – 1.2 eV and a high absorption coefficient exceeding 10^4 cm⁻¹ in the near-infrared region, making it an excellent candidate for photodetection applications. However, the high volatility of selenium during thermal processing inevitably induces severe stoichiometric deviation, selenium vacancy formation, and void defects, which significantly deteriorate film crystallinity and compromise device performance and stability. Conventional preparation methods, such as magnetron sputtering or thermal evaporation followed by open-face annealing, suffer from uncontrollable selenium loss, significant composition fluctuations, and poor reproducibility that fail to meet the requirements for high-performance optoelectronic devices.

To address these critical challenges, we present a two-step strategy that integrates microgap sublimation with inverted self-sealed annealing for the synthesis of high-quality GeSe thin films and fabricating GeSe/n-Si heterojunction photodetectors. Firstly, compact and uniform amorphous GeSe precursor films are deposited via microgap sublimation at 550 °C with a precisely controlled source–substrate spacing of 0.5 mm. This configuration creates a locally concentrated vapor-phase environment that minimizes the escape of selenium during deposition, ensuring a high-density, stoichiometric precursor. Subsequently, an inverted self-sealed annealing process is conducted at 400 °C, where the film is placed face-down against a supporting spacer to form a confined microcavity. This unique geometry establishes a self-balanced selenium vapor circulation within the sealed space. It effectively suppresses selenium resublimation while promoting atomic diffusion and grain recrystallization through the localized vapor-pressure equilibrium.

The optimized films exhibit a pure orthorhombic phase with high crystallinity and no secondary impurities such as GeSe₂. The resulting GeSe/n-Si heterojunction photodetector demonstrates exceptional performance under 940 nm illumination, achieving a peak responsivity of 77.2 mA/W and a specific detectivity of 1.12×10^{12} Jones at -2 V bias. Notably, the photocurrent exhibits a 41-fold enhancement compared with unannealed devices and a 5-fold improvement over devices subjected to conventional open-face annealing, underscoring the effectiveness of the self-sealed environment in defect reduction. Furthermore, the device exhibits millisecond-

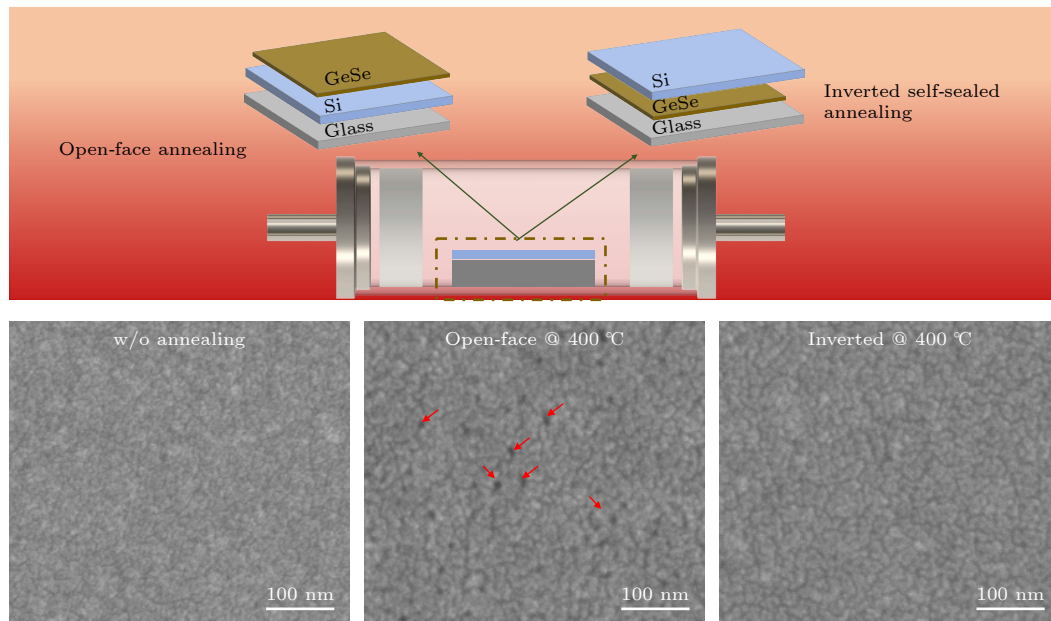
^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62504169), the Guangdong Provincial Department of Education Key Research Project Plan for General Higher Education, China (Grant No. 2024ZDZX1010), and the Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation, China (Grant No. 2023A1515011678).

[†] Corresponding author. E-mail: yimingsun@m.scnu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: wdsongwyu@163.com

scale response times (rise/fall: 38.9 ms/6.2 ms) and maintains excellent operational stability over thousands of light on/off cycles without performance degradation.

This study demonstrates that the synergistic combination of microgap sublimation and self-sealed annealing provides a facile yet powerful route to simultaneously control composition and crystallization kinetics. By physically confining the volatile selenium species, this method effectively resolves the long-standing trade-off between crystallization quality and stoichiometric preservation in GeSe thin films, offering a reproducible and scalable platform for developing high-stability, high-performance near-infrared optoelectronic devices.



Keywords: GeSe germanium selenide, microgap sublimation, self-sealed annealing, heterojunction, near-infrared photodetector

DOI: [10.7498/aps.75.20260168](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260168)

CSTR: [32037.14.aps.75.20260168](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20260168)



微间隙升华结合自封闭退火制备GeSe/Si薄膜异质结高稳定快速响应近红外光探测器

覃海南 段慧敏 李佳泉 黄晓彭 马胜 孙进 江秀锦 罗鼎 孙一鸣 宋伟东

GeSe/Si thin-film heterojunction near-infrared photodetector with high stability and fast response enabled by microgap sublimation combined with self-sealed annealing

QIN Hainan DUAN Huimin LI Jiaquan HUANG Xiaopeng MA Sheng SUN Jin JIANG Xiujin LUO Ding SUN Yiming SONG Weidong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 130805 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260168

CSTR: 32037.14.aps.75.20260168

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260168>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多孔GaN/CuZnS异质结窄带近紫外光电探测器

Narrowband near-ultraviolet photodetector fabricated from porous GaN/CuZnS heterojunction

物理学报. 2022, 71(21): 218501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220990>

利用脉冲激光沉积外延制备CsSnBr₃/Si异质结高性能光电探测器

High-performance CsSnBr₃/Si PN heterojunction photodetectors prepared by pulsed laser deposition epitaxy

物理学报. 2024, 73(5): 058503 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231645>

硒化亚锗异质结太阳能电池模拟研究

Numerical simulation of germanium selenide heterojunction solar cell

物理学报. 2023, 72(24): 248801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231220>

基于机械剥离制备的PEDOT:PSS/ β -Ga₂O₃微米片异质结紫外光电探测器研究

Performance of UV photodetector of mechanical exfoliation prepared PEDOT:PSS/ β -Ga₂O₃ microsheet heterojunction

物理学报. 2024, 73(15): 157102 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240630>

基于有机-无机范德瓦耳斯异质结的自供电日盲光电探测及其单像素点光学成像

Self-powered solar-blind photodetector and single-pixel optical imaging based on organic-inorganic van der Waals heterojunctions

物理学报. 2026, 75(11): 157102 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251632>

基于GaN/(BA)₂PbI₄异质结的自供电双模式紫外探测器

Self-powered dual-mode UV detector based on GaN/(BA)₂PbI₄ heterojunction

物理学报. 2024, 73(6): 067301 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231698>