

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2024.4125

# 室温硒化法制备 Ag<sub>2</sub>Se 薄膜宽波段光热电探测器

周家民<sup>1</sup>, 王泽高<sup>1</sup>, 周重见<sup>2,3</sup>, 杨 磊<sup>1</sup>

(1. 四川大学材料科学与工程学院, 四川成都 610065; 2. 西北工业大学材料学院, 陕西西安 710072; 3. 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西西安 710072)

**摘要:** 宽波段光探测在成像、光通讯等领域有着广泛的应用, 光热电效应是能实现宽波段探测的机理之一。Ag<sub>2</sub>Se 拥有卓越的室温热电性能和光热转换能力, 在宽波段光热电探测领域有着巨大的应用潜力。通过离子沉积和溶液硒化法制备了厚度可控的 Ag<sub>2</sub>Se 薄膜, 利用退火诱发再结晶并优化了热电性能, 之后开展了从紫外(370 nm)到近红外(1 550 nm)的系统性宽波段光响应测试。结果表明 Ag<sub>2</sub>Se 薄膜具有对宽波段光的敏感响应能力, 其中 1 550 nm 光照射下的最大响应可达 2.8 mV, 响应度( $R_s$ )约为 106.3 mV/W, 这种宽波段响应能力源于其吸收光子后发生的非辐射复合过程不受能带隙的约束。

**关键词:** Ag<sub>2</sub>Se; 退火; 光热电效应; 宽波段探测

中图分类号: TG156.2; TN377

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2024)11-1061-08

## Preparation of a Broadband Ag<sub>2</sub>Se Film Photothermoelectric Detector via a Room-temperature Selenization Method

ZHOU Jiamin<sup>1</sup>, WANG Zegao<sup>1</sup>, ZHOU Chongjian<sup>2,3</sup>, YANG Lei<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 3. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Broadband photodetectors are widely applied in many fields, including imaging and optical communication, and can be achieved via many strategies, such as the photothermoelectric effect. Ag<sub>2</sub>Se has excellent thermoelectric properties and photothermal conversion abilities, showing great potential in broadband photothermoelectric detection. In this study, Ag<sub>2</sub>Se films with controlled thicknesses were synthesized via ion sputtering and a solution-based selenization process, and recrystallization was then induced through annealing to optimize the thermoelectric properties. The as-assembled Ag<sub>2</sub>Se-based detectors exhibit broadband photoresponses from ultraviolet (370 nm) to near-infrared (1 550 nm) wavelengths, and the maximum response and the responsivity ( $R_s$ ) under 1 550 nm illumination reach 2.8 mV and 106.3 mV/W, respectively. This broadband response ability originates from the independence of the nonradiative process after the absorption of photons on the bandgap.

**Key words:** Ag<sub>2</sub>Se; anneal; photothermoelectric effect; broadband detection

宽波段光电探测器是一类可响应较大波长范围入射光的光电探测器, 在成像、光通讯、气体探测等领域有着广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。根据电信号的产生机理, 宽波段光电探测器可以分为光电导型<sup>[4]</sup>、光伏型<sup>[5]</sup>和光热电型<sup>[6]</sup>。其中光电导型和光伏型的电响应都源自光照下材料内电子或空穴的跨带隙激发, 所以它

们往往难以探测到那些能量低于带隙的光子, 即存在可探测波长上限<sup>[1]</sup>。研究者们通过引入超窄带隙材料<sup>[7]</sup>、搭建异质结<sup>[8]</sup>和构筑特殊光学结构<sup>[9]</sup>等手段来尽可能提高这一波长上限, 以拓宽可探测光的波长范围。光热电型则没有这一限制, 因为其电信号的产生源自光-热-电转换, 其中的光-热转换主要基

收稿日期: 2024-06-18

基金项目: 凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLSP202315); 凝固技术国家重点实验室基金(2023-QZ-01); 国家自然科学基金(22379124)

作者简介: 周家民, 2002 年生, 本科。研究方向为光热电探测器研究。Email: zhoujm0622@163.com

通讯作者: 杨 磊, 1986 年生, 博士, 副教授。研究方向为高性能室温热电材料及器件研究。Email: lyang1986@scu.edu.cn

引用格式: 周家民, 王泽高, 周重见, 杨磊。室温硒化法制备 Ag<sub>2</sub>Se 薄膜宽波段光热电探测器[J]. 铸造技术, 2024, 45(11): 1061-1068.

ZHOU JM, WANG ZG, ZHOU CJ, YANG L. Preparation of broadband Ag<sub>2</sub>Se film photothermoelectric detector by a room-temperature selenization method[J]. Foundry Technology, 2024, 45(11): 1061-1068.

于材料吸收光子后,通过非辐射复合释放声子,将所吸收的光子能量转换为内能而产生的放热效应,热-电转换则基于材料内存在温差后导致冷热端载流子浓度不一致,进而产生电势差的效应,即 Seebeck 效应,而这两个过程均和跨带隙激发无关,这使得光热电型探测器在超带隙的入射光照射下也能输出电压信号,并被广泛用于超长波长光(如 THz 波)的探测<sup>[10-12]</sup>。此外,光热电型探测器的工作无需外加偏压和冷却单元,适用于深空、深海探测等对器件轻便度和稳定性要求较高的领域<sup>[10]</sup>。

热电材料是一种能实现热能与电能间相互转化的功能材料,热电器件的效率可通过热电优值、功率因子(power factor, PF)等参数衡量,其中 PF 由 Seebeck 系数( $S$ )和电导率( $\sigma$ )定义<sup>[13]</sup>:

$$PF=S^2\sigma \quad (1)$$

PF 越大,即  $S$  和  $\sigma$  越大,可实现的热电转换效率越高, $S$  和  $\sigma$  则与载流子浓度( $n$ )和迁移率( $\mu$ )等参数有关,可通过下列公式表述<sup>[14]</sup>:

$$S=\frac{8\pi^2k_B^2}{3eh^2}m^*T\left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

$$\sigma=n\mu \quad (3)$$

式中, $k_B$  为 Boltzmann 常数; $m^*$  为有态密度有效质量; $h$  为 Planck 常数; $e$  为元电荷; $T$  为温度。硒化银( $Ag_2Se$ )在近室温(低于 ~406 K)下是一种 N 型窄带隙半导体相<sup>[15]</sup>,其载流子迁移率较高、载流子浓度适中,具备较高的 Seebeck 系数和电导率,在近室温下表现出优良的热电性能,其块体和薄膜材料在热电领域均广受关注<sup>[13,16-19]</sup>。为了克服传统高温合成带来的化学计量比失控、结构缺陷多发等问题,Yang 等<sup>[18]</sup>开发了一种室温合成路径,冷压后块体  $Ag_2Se$  的银硒比十分接近理论计量比,并且近室温热电性能优异,在 390 K 下的热电优值达到 ~1.2。Palaporn 等<sup>[19]</sup>结合细菌纤维素和  $Ag_2Se$ ,通过简单的抽滤、烘干和热压,制备出了具备高柔性的自支撑  $Ag_2Se$  薄膜,经过 120 轮弯曲后的电导保有率仍保持在 90%以上。此外,  $Ag_2Se$  纳米颗粒或量子点由于其较低的细胞毒性和较高的近红外光吸收率,经常被用于在光热治疗领域的研究<sup>[20-21]</sup>。对  $Ag_2Se$  的光热和热电性能的首次结合(即光热电性能)的报道是 2022 年,Yang 等<sup>[22]</sup>测试了所制备的  $Ag_2Se$ /尼龙复合膜在 808 nm 近红外光照射下的光响应性能,证实了  $Ag_2Se$  薄膜具备的显著光热电响应能力,而对薄膜在复色可见光照射下的光响应测试的结果也展现了  $Ag_2Se$  薄膜在宽波段探测领域的潜力,不过目前在这一方面的系统性研究仍然十分缺乏,亟待完善。

针对以上问题,开发了一种离子溅射和溶液硒化法在聚酰亚胺(polyimide, PI)基底上制备厚度可控的  $Ag_2Se$  薄膜的工艺,利用退火和调控薄膜厚度制备出兼具良好热电性能和柔性的  $Ag_2Se$  薄膜。通过系统的性能测试和显微结构分析阐明退火对诱导  $Ag_2Se$  重结晶、调控  $Ag_2Se$  的晶粒取向进而调控热电性能的重要作用。通过系统性光电测试揭示了基于  $Ag_2Se$  热电薄膜的光热电探测器从紫外光到近红外光(370~1 550 nm)的宽波段光的敏感响应能力,且对不同功率的光信号具有线性、稳定的响应,建立了  $Ag_2Se$  薄膜热电性能调控和光热电探测行为之间的关联。本研究采用的合成、加工方法简单,成本相对低廉,制备出的光热电探测器具有结构简单、自供电、不需要冷却部件、探测光谱宽和响应良好等优点,有望推进光热电探测器在宽波段光电探测领域的应用。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

实验材料分别为:银靶材(Ag,纯度 99.99%,广州领拓贸易有限公司),硒粉(Se,纯度 99.99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),硫化钠(Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O,纯度 98.0%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司),商用聚酰亚胺薄膜(厚度 80 μm)。

### 1.2 实验方法

采用离子溅射和硒化法制备  $Ag_2Se$  薄膜,利用管式炉对  $Ag_2Se$  薄膜进行退火,再用离子溅射沉积 Ag 电极。制备  $Ag_2Se$  薄膜的流程和光探测器的结构如图 1 所示。

(1) 硒化法制备硒化银薄膜 裁剪 10 mm×25 mm 的矩形 PI 薄膜,在去离子水中超声清洗 30 min 后,在 Ar 气氛下,用离子溅射仪(GU-SP2000,广州领拓贸易有限公司)以 1 Pa 的溅射气压和 20 mA 的溅射电流溅射银膜,溅射时长分别为 500、1 000 和 1 500 s;先后称取 0.6 g Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 和 0.2 g Se 粉加入 10 mL 去离子水中,搅拌至 Se 粉完全溶解,获得深棕褐色的硒溶液;将之前溅射得到的 3 个厚度的 Ag 膜分别在硒溶液中浸泡一段时间(小于 1 min),取出后用去离子水冲洗,自然晾干后即可得到银灰色薄膜产物,并按相应 Ag 膜溅射时间从短到长将样品分别编号为 F-1、F-2 和 F-3。

(2) 退火 将制得的薄膜放入管式炉的石英管中,30 min 升至 200 °C,保温 30 min,再自然冷却至室温,期间通入流量为 200 sccm 的 Ar 气作为保护气氛。

(3) 搭建光电探测器 在  $Ag_2Se$  薄膜两端用离

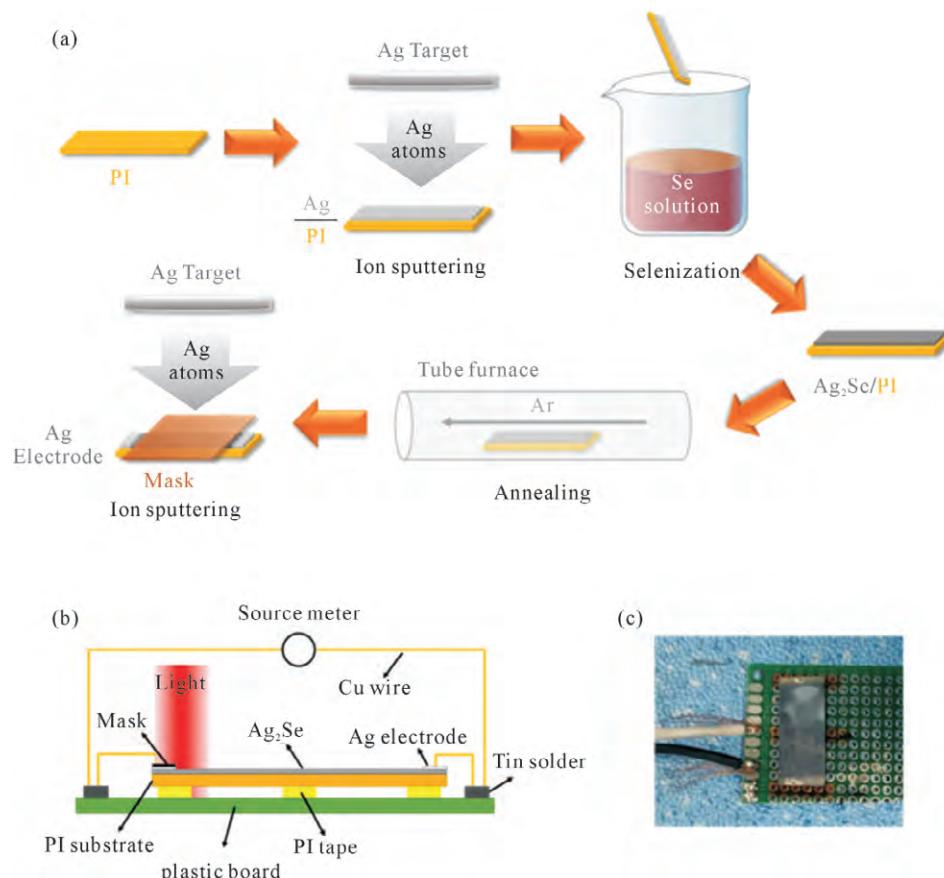


图 1 Ag<sub>2</sub>Se 基光探测器的组装流程及其结构:(a) 在 PI 基底上制备 Ag<sub>2</sub>Se 薄膜流程;(b, c) 光探测器示意图及实物俯视照片  
Fig.1 Fabrication process and structure of the Ag<sub>2</sub>Se-based photodetector: (a) preparation process of the Ag<sub>2</sub>Se film on the PI substrate; (b, c) schematic illustration and top-view optical photograph of the photodetector

子溅射仪以 1 Pa 的溅射气压和 20 mA 的溅射电流溅射银, 溅射时长为 1 000 s, 获得带有 Ag 电极(10 mm×2 mm)的 Ag<sub>2</sub>Se 薄膜; 之后将薄膜用 PI 胶带固定在塑料板上, 再通过锡焊在该塑料板上固定两根铜导线, 最后用银浆连接导线与电极, 在进行光响应测试时用一块遮光板遮挡热端的电极, 降低电极的光热作用对 Ag<sub>2</sub>Se 光热电响应的影响。

### 1.3 表征

样品的物相和取向采用 X 射线衍射仪(X-Ray Diffraction, XRD-6100, 日本岛津公司)来表征, 测试条件为采用 Cu 的 K<sub>α1</sub> 射线, 波长为 1.540 6 Å。形貌通过扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, Thermo Scientific Apreo 2C)来观察。室温  $n$ 、 $\sigma$ 、 $\mu$  通过霍尔效应测试系统(Accent HL5500 Hall System)测得, 测试磁场为 0.5 T, 测试电流为 -200 ~200 mA。室温 S 通过精密恒流源表(CCM-3, 武汉重光科技有限公司)测得。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 退火对 Ag<sub>2</sub>Se 薄膜结构、性能的影响

图 2a 展示了 F-1、F-2 和 F-3 在退火前后的截面 SEM 图像。从图中可以看到, 退火后薄膜的厚度

并未发生显著变化, 其中 F-1、F-2 和 F-3 的厚度大致分别为 100、230 和 310 nm, 其厚度由溅射的 Ag 厚度控制。退火前薄膜的厚度起伏较为明显, 这可能是因为硒化前后的 Ag ( $a=b=c=4.086 \text{ \AA}$ ) 与 Ag<sub>2</sub>Se ( $a=4.333 \text{ \AA}$ ,  $b=7.062 \text{ \AA}$ ,  $c=7.761 \text{ \AA}$ ) 之间存在显著的晶格差异<sup>[23]</sup>, 因此在硒化期间发生从 Ag 到 Ag<sub>2</sub>Se 转变的同时, 也应产生应力使薄膜起伏, 不过这一起伏在退火后有所减小, 这可归因于退火过程中发生的再结晶过程释放了薄膜内的应力<sup>[24]</sup>, 而 3 组样品在表观相貌上十分相似, 如图 2b 所示: 退火前的 Ag<sub>2</sub>Se 都是由许多边界较圆润的微米尺度区块构成, 退火后, 区块边界变得分明, 这一改变也是受退火时 Ag<sub>2</sub>Se 的再结晶过程影响<sup>[25]</sup>。再结晶过程对 Ag<sub>2</sub>Se 的另一显著影响在于晶体取向。图 2c 是不同厚度 Ag<sub>2</sub>Se 薄膜在退火前的 XRD 花样, 首先从图中可看出, 除了属于基底 PI 的衍射峰外, 其余的衍射峰均与正交相 Ag<sub>2</sub>Se 的标准 PDF 卡片(PDF#24-1041)相对应, 证明 Ag 已完全转化为 Ag<sub>2</sub>Se, 并且晶体取向较为随机; 而图 2d 表明, 退火后薄膜的(002)衍射峰显著增强, 其余取向的衍射峰相对峰强大幅降低, 这正是退火过程中再结晶行为的结果, 同时退火后并没有杂相的衍射峰出现, 表明这一退火过程并未影

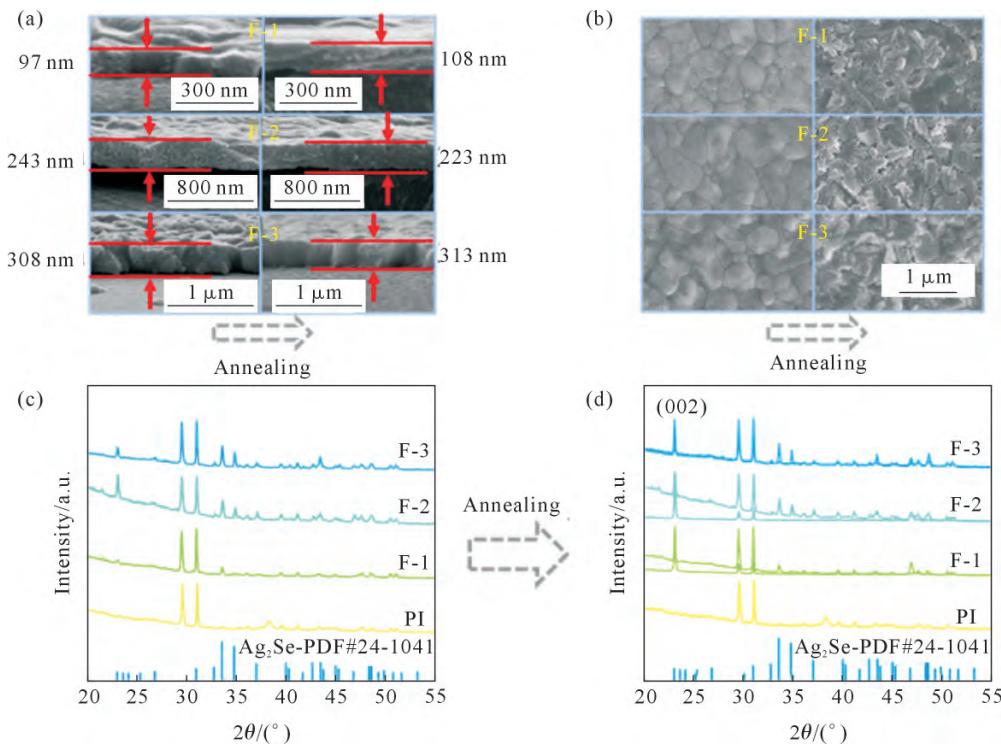


图 2 不同厚度 Ag<sub>2</sub>Se 薄膜的物相与结构表征:(a, b) Ag<sub>2</sub>Se 薄膜在退火前后的截面和表面显微结构;(c, d) Ag<sub>2</sub>Se 薄膜以及 PI 基底退火前后的 XRD 花样

Fig.2 Phase and structural characterization of Ag<sub>2</sub>Se films with different thicknesses: (a, b) cross-sectional and top-view microstructures of Ag<sub>2</sub>Se films; (c, d) XRD patterns of the Ag<sub>2</sub>Se films and PI substrate before and after annealing

响 Ag<sub>2</sub>Se 的纯度。

基于 3 组薄膜, 进一步开展了电性能测试, 结果如图 3 所示。其中图 3a 表明, 随着膜厚的增大,  $S$  有逐渐增大的趋势, 这可能与硒化程度的增大以及结晶取向的影响有关<sup>[22,26]</sup>, 此外, 退火后, 所有样品的  $S$  均有所提升, 这利于后续的光热电响应, 因为根据 Seebeck 效应,  $S$  越大, 相同温差下可产生的电信号就越大, 而根据公式(2)可知,  $S$  的升高可能与  $n$  的降低有关, 这与图 3b 中的结果相符, 其原因可能是: 退火过程中, 作为点缺陷的 Se 空位在热驱动下可能会减少, 同时较低的退火温度也不会促使大量的 Ag 发生迁移, 因此总体上退火后施主缺陷减少, 使  $n$  降低<sup>[27]</sup>。同时图 3b 中还可看出, 退火后材料的  $\mu$  也有所提高, 这可归因于退火后作为散射机构的点缺陷的减少。根据公式(3), 由于退火后的  $\mu$  的上升和  $n$  的下降, 使得  $\sigma$  在退火前后的差异较小, 如图 3c 所示, 又根据公式(1)可得出不同薄膜在退火后的 PF 变化, 结果如图 3d 所示, 由于  $S$  的提高和  $\sigma$  的稳定, 样品的 PF 在退火后均得到了提高, 从  $\sim 1\text{ }100\text{ }\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$  提升至  $\sim 1\text{ }500\text{ }\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ , 提升了约 36%。

## 2.2 Ag<sub>2</sub>Se 薄膜的宽波段光热电性能

在 3 种厚度的薄膜样品中, F-1 样品与其他样品性能差异不大, 因为其最薄表现出最好的柔牲, 因此选择 F-1 搭建光电探测器并进行后续测试。

首先对探测器进行了有无光照下的伏安特性测试, 结果如图 4a 所示, 其中  $I$  和  $V_{\text{bias}}$  分别代表电流和外加偏压。图中的线性关系表明导线与薄膜间良好的欧姆接触<sup>[11]</sup>。此外, 光照前后伏安曲线相同的斜率表明探测器的内阻在光照下并没有发生明显改变, 即无明显光电导效应, 同时由于并未构筑内电场分离载流子, 因此探测器的光响应基本可完全归于光热电效应<sup>[3]</sup>。在此基础上, 进一步开展了系统性的宽波段光响应测试, 响应曲线如图 4b 和 c 所示。从图中可看出, 基于 Ag<sub>2</sub>Se 的光热电探测器可以实现从紫外光(370 nm)到近红外光(1 550 nm)的宽波段光响应, 这得益于材料吸收光子后发生的非辐射复合放热过程不受材料能带隙的限制<sup>[28]</sup>, 以及随后热电信号的输出也无需异质结或同质结的参与<sup>[29]</sup>, 这有利于开发高集成度的宽波段光探测器。此外, 器件对不同波长的入射光的响应电压大小是差异化的, 这可能源于 Ag<sub>2</sub>Se 对不同波长光的差异性吸收能力<sup>[30]</sup>; 考虑到 Ag<sub>2</sub>Se 基光探测器可在光强( $I_{\text{ph}}$ )为 150 mW/cm<sup>2</sup> 的入射光下正常探测<sup>[22]</sup>, 本器件对于极弱入射光( $I_{\text{ph}}=0.42\text{ mW/cm}^2$ ) 的显著响应证明 Ag<sub>2</sub>Se 基光探测器具备较宽的光强探测范围, 适用于从弱光到强光的探测环境。在图 4c 的基础上, 取光电压从最大值的 10% 增至 90% 所需的时间为光响应时间( $t_{\text{ph}}$ ), 其与波长的关系如图 4d 所示, 结果表明, 该

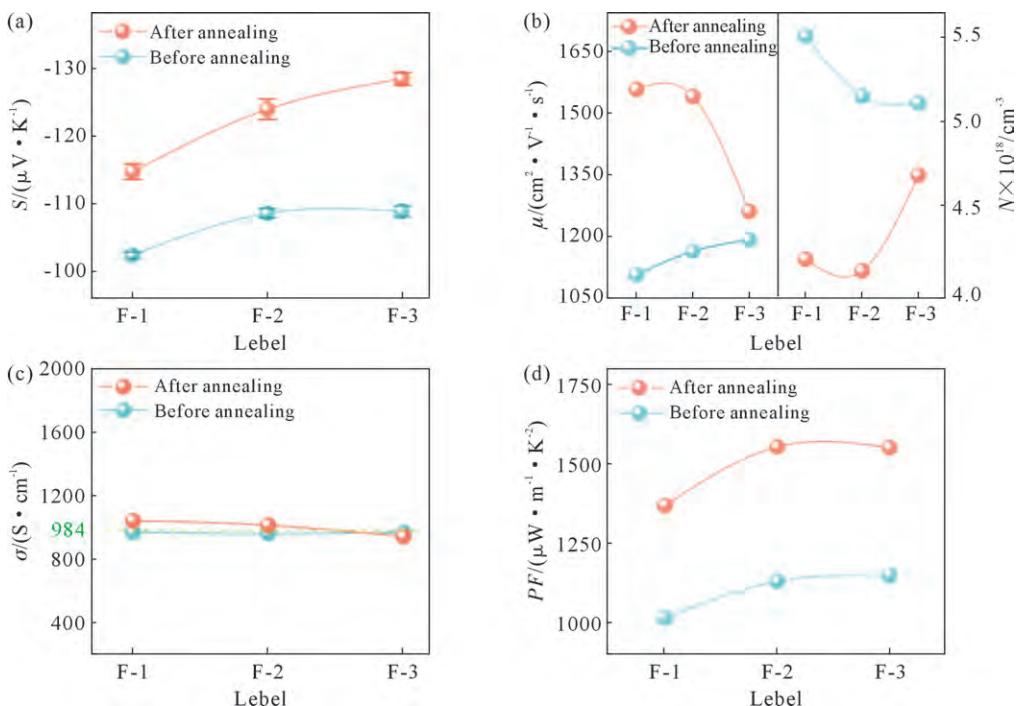


图 3 不同厚度  $\text{Ag}_2\text{Se}$  薄膜退火前后的电性能:(a) Seebeck 系数;(b) 载流子迁移率和载流子浓度;(c) 电导率;(d) 功率因子  
Fig.3 Electrical properties of  $\text{Ag}_2\text{Se}$  films with different thicknesses before and after annealing: (a) Seebeck coefficient; (b) carrier mobility and concentration; (c) electrical conductivity; (d) power factor

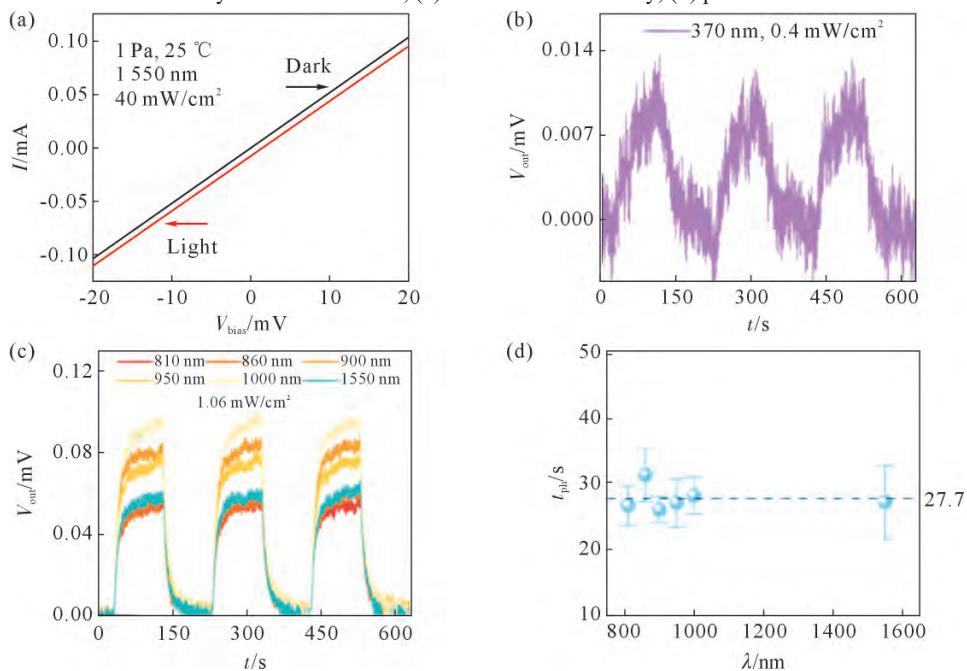


图 4 探测器有无光照下的伏安特性:(a) 伏安曲线;(b, c) 探测器在紫外(370 nm, 0.42 mW/cm<sup>2</sup>) 和近红外(810~1 550 nm, 1.06 mW/cm<sup>2</sup>) 照射下的光响应;(d) 响应时间随波长的变化  
Fig.4 Voltammetry characteristics of the photodetector with and without laser illumination: (a) voltammetry curves; (b, c) photoresponse of the detector under ultraviolet (370 nm, 0.42 mW/cm<sup>2</sup>) and near-infrared (810~1 550 nm, 1.06 mW/cm<sup>2</sup>) laser illumination; (d) wavelength-dependent response time

探测器对不同波长入射光的响应时间较为稳定,约为 27.7 s,考虑到光热电信号的产生需经历光热吸收和热电转换两个过程,而入射光仅影响光热吸收过程,因此稳定的响应时间表明在光照下,该探测器内建立热平衡的速度要慢于建立光热平衡的速度,即响应时间主要取决于传热过程,如沿电极的向外传热、沿基底的纵向传热和辐射传热等,未来

可以通过更合理的器件设计缩短响应时间。

之后以 1 550 nm 近红外激光为入射光,测试了不同光强下器件的光响应变化,响应曲线如图 5a 所示,并依此得到了最大响应电压( $V_{max}$ )随光强的变化,如图 5b 所示,从图中可看出二者之间成良好的线性关系,这也与常规光热电效应的特征相符<sup>[11]</sup>,通过拟合曲线的斜率可以得到光电压响应度( $R_v$ ),即

衡量光响应能力的指标之一,其表达式为<sup>[31]</sup>:

$$R_v = \frac{V_{\max}}{I_{\text{ph}} s} \quad (4)$$

式中, $s$ 为照射面积,在本工作中为固定的 $0.48 \text{ cm}^2$ ,算出 $R_v$ 约为 $106.3 \text{ mV/W}$ ,与已报道的一些光热电探测器相当<sup>[22,31]</sup>,表明本工作中搭建的基于 $\text{Ag}_2\text{Se}$ 的光热电探测器具有不错的光电转换效率。图5c则是响应时间随光强的变化,与图4d的结果类似,光强也没有显著影响探测器的响应时间,说明此时仍是热平衡的建立过程决定了响应的稳定与否。考虑到外加偏压通常会通过影响载流子状态而影响光电、光伏型探测器的光响应能力<sup>[32-33]</sup>,进一步测试了探测器在不同外加偏压下的光响应,响应曲线如图5d所示,可看出各曲线的形态并无明显差异,图5e和f则表明响应时间和最大响应电压也未随偏压的变化发生显著改变,因此可认为偏压不会对光热电响应产生显著影响。

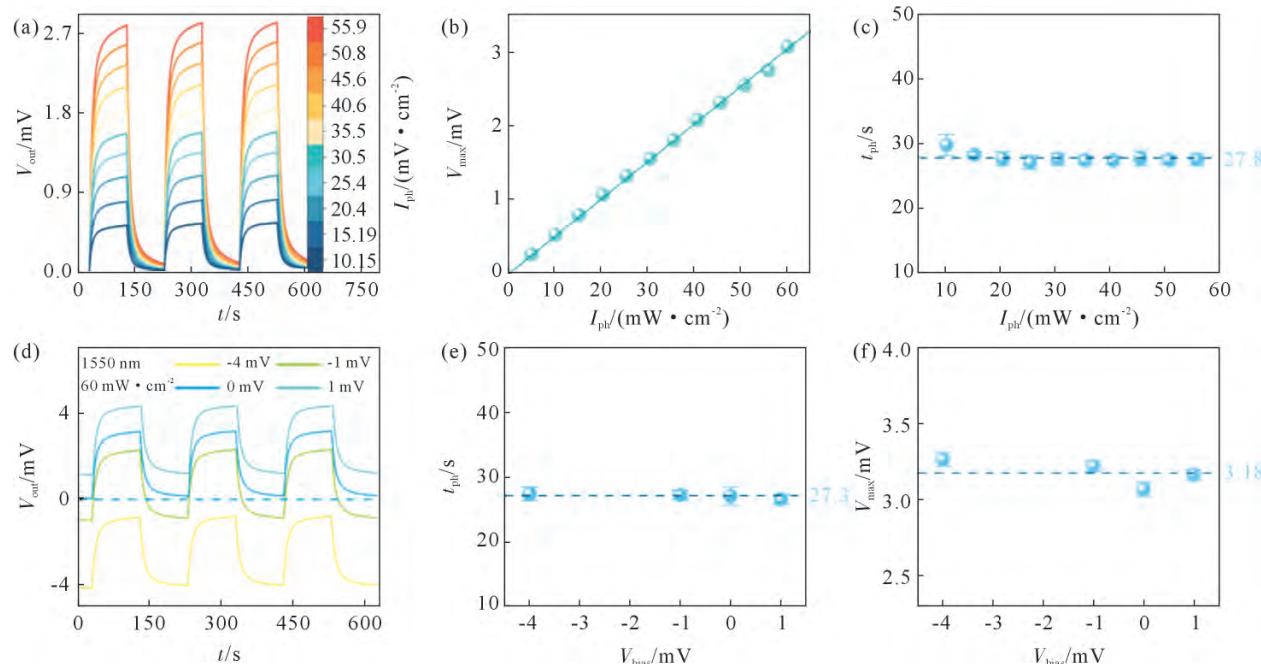


图5 探测器在不同光强下的光响应变化;(a~c) 不同光强的1550 nm激光照射下的光响应曲线、最大响应电压和响应时间;(d~f) 外加偏时光照下的光响应曲线、响应时间和最大响应电压

Fig.5 Photoresponse curves of the detector under different laser illuminations: (a~c) response curves, intensity-dependent maximum response voltages and intensity-dependent response time under 1550 nm laser illumination with different intensities; (d~f) response curves, bias-dependent response time and bias-dependent maximum output voltages under laser illumination with bias voltages

397: 134643.

- [3] 刘宇,林志诚,王鹏飞,黄峰,孙家林.超宽带光电探测器研究进展[J].红外与毫米波学报,2023,42(2): 169-187.
- [4] LIU Y, LIN Z C, WANG P F, HUANG F, SUN J L. Research progress of ultra-broadband photodetectors[J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2023, 42(2): 169-187.
- [5] QIU Q X, LI J B, WU T T, JIANG L, LI Y Z, MA W L, YAO N J, HUANG Z M. High performance of a broadband room-temperature Si detector beyond the cut-off wavelength[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(16): 6374-6379.

[2]

## 参考文献:

- [1] PENG M F, WEN Z, SUN X H. Recent progress of flexible photodetectors based on low-dimensional II-VI semiconductors and their application in wearable electronics[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(11): 2211548.
- [2] LI X, GE W Y, WANG P T, HAN K K, ZHAO H, ZHANG Q, DIWU H, LIU Z F. Near-infrared enhanced SnO<sub>x</sub>/SnSe<sub>2</sub> heterostructures for room-temperature NO<sub>2</sub> detection: Experiments and DFT calculations[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023,

## 3 结论

(1)采用室温硒化法和退火制备了致密均匀的 $\text{Ag}_2\text{Se}$ 薄膜,并系统地测试了其从紫外光到近红外光的宽波段光探测性能。

(2)200 °C下的退火诱发了 $\text{Ag}_2\text{Se}$ 的再结晶,薄膜从初始的杂乱取向转变为(002)的择优取向,在此过程中, $\text{Ag}_2\text{Se}$ 在保持 $\sigma$ 变化较小的基础上, $S$ 得到了一定提高,最终PF提升了约36%。

(3)在无外加偏压下,基于所制备 $\text{Ag}_2\text{Se}$ 薄膜搭建的光热电探测器展现出了从紫外光(370 nm)到近红外光(1550 nm)的显著电压响应,其中在波长为1550 nm的激光照射下的 $V_{\max}$ 可达2.8 mV, $R_v$ 约为106.3 mV/W,同时还发现,该探测器的响应时间较为稳定,受激发光波长、强度以及外加偏压的影响较小,有望推动高稳定性宽波段光热电探测器的发展。

- [5] GHANBARI H, ABNAVI A, HASANI A, KABIR F, AHMADI R, MOHAMMADZADEH M R, FAWZY M, DE SILVA T, ADACHI M M. Multilayer WSe<sub>2</sub>/ZnO heterojunctions for self-powered, broadband, and high-speed photodetectors[J]. *Nanotechnology*, 2023, 34(28): 285207.
- [6] LU X W, JIANG P, BAO X H. Phonon-enhanced photothermal effect in SrTiO<sub>3</sub> ultra-broadband photodetector[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 138.
- [7] SHIVANANJU B N, BAO X Z, YU W Z, YUAN J, MU H R, SUN T, XUE T Y, ZHANG Y P, LIANG Z Z, KAN R F, ZHANG H, LIN B, LI S J, BAO Q L. Graphene heterostructure integrated optical fiber Bragg grating for light motion tracking and ultra-broadband photodetection from 400 nm to 10.768 μm[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(19): 1807274.
- [8] AFZAL A M, IQBAL M Z, DASTGEER G, UL AHMAD A, PARK B. Highly sensitive, ultrafast, and broadband photo-detecting field-effect transistor with transition-metal dichalcogenide van der Waals heterostructures of MoTe<sub>2</sub> and PdSe<sub>2</sub>[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(11): 2003713.
- [9] LI X R, MENGUD D, YARDIMCINTURAN D, CHARKHESHT A, OZCAN A, JARRAHI M. Plasmonic photoconductive terahertz focal-plane array with pixel super-resolution[J]. *Nature Photonics*, 2024, 18: 139-148.
- [10] LU X W, SUN L, JIANG P, BAO X H. Progress of photodetectors based on the photothermal effect[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50): 1902044.
- [11] LIU H, LIU Y J, DONG S C, XU H Y, WU Y P, HAO L Z, CAO B L, LI M J, WANG Z G, HAN Z D, YAN K Y. Photothermal SnTe photodetector with broad spectral response and high on/off ratio[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(44): 49830-49839.
- [12] 吴炜东, 王迎新, 赵自然. 太赫兹光热电探测方法研究进展[J]. *科学通报*, 2022, 67(8): 714-727.  
WU W D, WANG Y X, ZHAO Z R. Recent progress of terahertz detectors based on photothermal effect[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2022, 67(8): 714-727.
- [13] 廖义燕, 李盼盼, 王泽高, 周重见, 杨磊. 通过超快烧结法制备高性能硒化银热电材料[J]. *铸造技术*, 2023, 44(6): 576-582.  
LIAO Y Y, LI P P, WANG Z G, ZHOU C J, YANG L. Preparation of high-performance silver selenide thermoelectric materials by an ultrafast sintering method [J]. *Foundry Technology*, 2023, 44(6): 576-582.
- [14] ZHANG X, ZHAO L D. Thermoelectric materials: energy conversion between heat and electricity[J]. *Journal of Materomics*, 2015, 1(2): 92-105.
- [15] ALIYEV Y I, ISMAYILOVA N A, NOVRUZOV R F, DASHDAMIROV A O, HUSEYNOV H J, JABAROV S H, AYUBOV A A. Electron structure and density of states' calculations of Ag<sub>2</sub>S and Ag<sub>2</sub>Se crystals from first-principle[J]. *Modern Physics Letters B*, 2019, 33(21): 1950242.
- [16] CHEN J, SUN Q, BAO D Y, LIU T Y, LIU W D, LIU C, TANG J, ZHOU D L, YANG L, CHEN Z G. Hierarchical structures advance thermoelectric properties of porous n-type β-Ag<sub>2</sub>Se[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(46): 51523-51529.
- [17] LIAO Y Y, SUN Q, JIANG X P, WU H, TIAN B Z, WANG Z G, ZHENG K, YANG L. Constructing cell-membrane-mimic grain boundaries for high-performance n-type Ag<sub>2</sub>Se using high-dielectric-constant TiO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 179: 138-144.
- [18] KANATZIDIS M G, TANG X F. Facile room temperature solventless synthesis of high thermoelectric performance Ag<sub>2</sub>Se via a dissociative adsorption reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(44): 23243-23251.
- [19] PALAPORN D, MONGKOLTHANARUK W, TANUSILP S, KUROSAKI K, PINITSOONTORN S. A simple method for fabricating flexible thermoelectric nanocomposites based on bacterial cellulose nanofiber and Ag<sub>2</sub>Se[J]. *Applied Physics Letters*, 2022, 120(7): 073901.
- [20] YANG X J, WANG C, ZHANG X X, WANG Y, GAO F, SUN L X, XU W L, QIAO C X, ZHANG G Q. Photothermal and adsorption effects of silver selenide nanoparticles modified by different surfactants in nursing care of cancer patients[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2020, 21(1): 584-592.
- [21] CHEN S H, LIU H K, HUANG B, ZHENG J, ZHANG Z L, PANG D W, HUANG P, CUI R. Biosynthesis of NIR-II Ag<sub>2</sub>Se quantum dots with bacterial catalase for photoacoustic imaging and alleviating-hypoxia photothermal therapy [J]. *Small*, 2024, 20(28): 2310795.
- [22] YANG Z Y, JIN X Z, WANG W Y, HUANG C H, LEI Y Z, WANG Y. Ag<sub>2</sub>Se/nylon self-supporting composite films for wearable photo-thermoelectric generators with high output characteristics[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(39): 21080-21092.
- [23] WU H, SHI X L, DUAN J G, LIU Q F, CHEN Z G. Advances in Ag<sub>2</sub>Se-based thermoelectrics from materials to applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(5): 1870-1906.
- [24] 刘再旺, 郭敏, 滕华湘, 杨利斌, 梁轩, 刘广会, 刘顺明. 退火温度对超深冲搪瓷钢成型性能及再结晶组织的影响[J]. *金属热处理*, 2024, 49(3): 91-97.  
LIU Z W, GUO M, TENG H X, YANG L B, LIANG X, LIU G H, LIU S M. Influence of annealing temperature on formability and recrystallization texture of an extra-deep drawing steel for enameling[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2024, 49(3): 91-97.
- [25] 王海军, 牛宇豪, 乔家龙, 凌海涛, 仇圣桃. 退火工艺对无取向硅钢晶粒尺寸和织构强度的影响[J]. *金属热处理*, 2023, 48(12): 44-55.  
WANG H J, NIU Y H, QIAO J L, LING H T, QIU S T. Effect of annealing process on grain size and texture intensity of non-oriented silicon steel[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2023, 48(12): 44-55.
- [26] LEI Y, QI R J, CHEN M Y, CHEN H, XING C C, SUI F R, GU L Y, HE W W, ZHANG Y G, BABA T, BABA T, LIN H, MORI T, KOUOMOTO K, LIN Y, ZHENG Z. Microstructurally tailored thin β-Ag<sub>2</sub>Se films toward commercial flexible thermoelectrics[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(7): 2104786.
- [27] LEE T, LEE J W, PARK K T, KIM J S, PARK C R, KIM H. Nanostructured inorganic chalcogenide-carbon nanotube yarn having a high thermoelectric power factor at low temperature[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(8): 13118-13128.

- [28] CUI X M, RUAN Q F, ZHUO X L, XIA X Y, HU J T, FU R F, LI Y, WANG J F, XU H X. Photothermal nanomaterials: A powerful light-to-heat converter[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(11): 6891-6952.
- [29] HE J, TRITT T M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward[J]. *Science*, 2017, 357(6358): eaak9997.
- [30] YANG Z Y, JIN X Z, HUANG C H, LEI Y Z, WANG Y. Constructing A/B-side heterogeneous asynchronous structure with Ag<sub>3</sub>Se layers and bushy-like PPy toward high-performance flexible photo-thermoelectric generators[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(29): 33370-33382.
- [31] ZHONG Y J, ZHANG L, LINSEIS V, QIN B C, CHEN W D, ZHAO L D, ZHU H W. High-quality textured SnSe thin films for self-powered, rapid-response photothermoelectric application[J]. *Nano Energy*, 2020, 72: 104742.
- [32] ARORA H, DONG R, VENANZI T, ZSCHARSCHUCH J, SCHNEIDER H, HELM M, FENG X L, CANOVAS E, ERBE A. Demonstration of a broadband photodetector based on a two-dimensional metal-organic framework[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(9): 1907063.
- [33] KOEPFLI S M, BAUMANN M, KOYAZ Y, GADOLA R, GUNGOR A, KELLER K, HORST Y, NASHASHIBI S, SCHWANNINGER R, DODERER M, PASSERINI E, FEDORYSHYN Y, LEUTHOLD J. Metamaterial graphene photodetector with bandwidth exceeding 500 gigahertz[J]. *Science*, 2023, 380(6650): 1169-1174.