

石墨烯红外光电探测器研究进展

杨花^{1,2} 曹阳² 贺军辉² 杨巧文¹

¹中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

²中国科学院理化技术研究所微纳材料与技术研究中心功能纳米材料实验室, 北京 100190

摘要 红外光电探测器是将入射的不可见的红外辐射信号转变成电信号输出的器件。红外光电探测器在多个行业均有广泛用途。近年来,石墨烯由于具有从紫外至远红外的宽光谱吸收特性、室温下超高的载流子迁移率、良好的机械柔韧性和环境稳定性等优异性能,使其在超宽谱、超快、非制冷、大面阵、柔性 and 长寿命光电探测器方面极具潜力,引起了国内外对石墨烯光电探测器的广泛研究。重点阐述了近年来国内外在石墨烯红外光电探测器方面的最新研究进展,主要包括近红外(0.76~1 μm)、短波红外(1~3 μm)、中波红外(3~5 μm)、长波红外(8~12 μm)和超宽谱石墨烯光电探测器。

关键词 探测器; 红外探测; 光电转换; 石墨烯

中图分类号 O439 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.110003

Research Progress in Graphene-Based Infrared Photodetectors

Yang Hua^{1,2} Cao Yang² He Junhui² Yang Qiaowen¹

¹School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China

²Functional Nanomaterials Laboratory, Center for Micro/Nanomaterials and Technology, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract Infrared photodetector is a device that can transform invisible infrared radiation into electrical signal. It is widely used in many industries. Recent years, graphene has aroused extensive attention among scientists and engineers in optoelectronic fields due to its unique properties such as wide spectral absorption from ultraviolet to far-infrared, ultrahigh carrier mobility at room temperature, good mechanical flexibility and environmental stability. These characteristics make it promising in fabricating ultra-wide spectrum, ultrafast, uncooled, large area array, flexible and long-life photodetectors. The latest research progress in graphene-based infrared photodetectors are reviewed. It mainly includes near-infrared (0.76~1 μm), short-wave infrared (1~3 μm), medium-wave infrared (3~5 μm), long-wave infrared (8~12 μm) and ultra-wide spectrum graphene photodetectors.

Key words detectors; infrared detection; photovoltaic conversion; graphene

OCIS codes 120.1880; 130.0250; 130.3060; 160.4236

1 引言

自然界中,一切温度在绝对零度(-273.15 K)以上的物体,都会因自身的分子和原子的无规则运动而不停地向周围空间辐射红外线。物体中的分子和原子运动愈剧烈,红外辐射的能量愈大;反之,红外辐射的能量愈小。由于红外辐射的波长介于可见光与微波之间,人眼察觉不到。因此,利用红外探测器测定目标本身和背景之间的红外辐射差,可以得到目标的红外图像,称为热图像^[1-2]。同一目标的热图像和可见光图像

收稿日期: 2015-05-05; 收到修改稿日期: 2015-06-04; 网络出版日期: 2015-10-20

基金项目: 国家自然科学基金(11104283)

作者简介: 杨花(1988—),女,硕士研究生,主要从事光电功能材料及红外探测器应用方面的研究。

E-mail: 13126780635@163.com

导师简介: 贺军辉(1965—),男,博士,研究员,主要从事功能纳米材料方面的研究。

E-mail: jhhe@mail.ipc.ac.cn(通信联系人)

不同,它不是人眼所能看到的可见光图像,而是目标表面温度分布的图像。红外探测,可以实现对目标进行远距离热状态图像成像和测温,并可进行智能分析与判断^[3]。

随着红外探测器件的迅速发展、生产成本的下降,红外探测技术被广泛应用于工业、农业、医学、交通等各个行业,如工厂机器检测、电力在线检测、铁路车辆轴温探测、焊接板材检测、矿产资源勘探、地下矿井测温测气、农作物长势及病虫害监测、环保监测、医学诊断等。

传统的基于碲镉汞^[4-5]、量子阱^[6-7]、II型超晶格材料^[8-9]的红外探测器,虽然性能优异,但材料制备困难,且材料在低温下工作,探测器成本高。石墨烯是一种有价值的新材料,室温下超高的载流子迁移率^[10]、超宽的光吸收谱^[11-15](从紫外至远红外),使得石墨烯在实现非制冷、高速、宽光谱的低成本红外探测方面极具潜力。

石墨烯是碳的二维同素异形体,尽管在理论上石墨烯很早就被关注,但真正意义上对它的广泛研究始于2004年。2004年英国曼彻斯特大学的Geim等^[16]利用简单的胶带粘揭方法获得了独立存在的二维石墨烯晶体,还观察到了其一系列前所未有的电学性质,并获得了2010年的诺贝尔物理学奖。

石墨烯是由 sp^2 碳原子以六边形晶格构成的二维单原子层结构^[16],它是构成碳元素其他几种重要同素异形体的基本组件,一定形状的石墨烯闭合可构成零维富勒烯,卷曲可构成一维碳纳米管,多层堆叠可构成三维石墨^[17-18]。这也提供了最简单的制备石墨烯的方法,从石墨中剥离得到单层石墨烯。近几年,关于石墨烯红外探测器的研究已成为石墨烯研究领域的一个新兴热点,本文将对国内外在石墨烯红外光电探测器领域的研究进展进行系统阐述。

2 石墨烯的性质

2.1 石墨烯的电荷传输性质

单层石墨烯的能带结构可以用紧束缚模型计算得到^[19],其原胞包含两个等价的碳原子,晶格键长0.142 nm,晶体薄膜的厚度约0.3354 nm。这种特殊的晶体结构导致了石墨烯的独特电子能带结构,理想的石墨烯能带结构是完全对称的锥形,价带和导带对称地分布在费米能级上下,导带和价带的交叉点即为狄拉克点^[20-21]。这种特殊的能带结构使得石墨烯和其他绝大多数二维材料不同,是一个零带隙半导体。此外,整个石墨烯分子结构中的键相互共轭形成了巨大的共轭大 π 键,电子或空穴在如此巨大的共轭体系中能以很高的费米速率移动,表现出零质量行为^[22]。

基于上述特性,石墨烯中的载流子(也称为狄拉克费米子)具有非同一般的传输性能。载流子能够以近乎光速的速度移动,因此石墨烯具有很高的电荷迁移率 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ^[23-24],该迁移率基本不受温度影响,其相应的电阻率也很低,成为目前已知物质中室温电阻率最低的材料。石墨烯中电子和空穴的高迁移率,可以大大提高红外探测器的响应速度,对于制备超快的红外光探测器有着诱人的前景。

2.2 石墨烯的光学性质

单原子层厚度的石墨烯在宽光谱范围内(从紫外至远红外)可以吸收约2.3%的垂直入射光^[25-27],因此可以制作超宽谱光探测器。在寡层石墨烯(FLG)中,可以认为每一层石墨烯都是受到邻近层极小扰动的二维电子气,在光学上等价为几乎互相没有作用的单层石墨烯的叠加。单、双层石墨烯的光吸收现象为,当光能量足够强时,电子跃迁速率大于带间弛豫速率,导带底被电子填满,同时价带顶被空穴填满,吸收过程达到饱和。由于其零带隙的特征^[28],石墨烯很容易变得光饱和。因此,石墨烯对光具有较低的饱和通量。

2.3 石墨烯的力学性质

石墨烯的杨氏模量高达1.0 TPa,其断裂强度高达 42 Nm^{-1} ,是钢的200倍。而且,石墨烯具有极高的硬度,可达 $300 \sim 400 \text{ Nm}^{-1}$,被认为是目前最硬的材料^[29-30]。结合石墨烯的耐酸碱、耐高低温等极好的环境稳定性,可以制备稳定长寿命的石墨烯光电探测器。

3 石墨烯的制备

3.1 机械剥离法

机械剥离法是最早用于制备石墨烯的方法,利用外加作用力剥离石墨片来获得石墨烯。机械剥离法可以获得缺陷极少的高质量石墨烯,因此该法制得的石墨烯特别适合于进行石墨烯的基本物理性质研究^[31]。由于此法制备的石墨烯尺寸在微米量级,因此,仅适用于制作微型石墨烯光电器件,不适宜制作大面阵光电器件。

3.2 SiC 外延生长法

该方法一般是通过在高真空或高压下加热(大于 1000 °C) 6H-SiC 单晶表面,当表层硅原子气化后,剩下的碳原子在冷却时重新堆积,在内层碳化硅上外延生长形成石墨烯^[32]。但通常得到的石墨烯表面不够光滑,且晶粒尺寸较小(30~200 nm)^[33]。而后, Emtsev 等^[34]在 SiC 外延生长石墨烯方面取得了重大进步,在约 1 bar 氩气气氛下退火, SiC 表面原位外延生长出表面光滑、尺寸较大的单层石墨烯,载流子迁移率为 $\mu = 2000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。但是,由于 SiC 外延生长法条件苛刻(高温、高真空)、且制造的石墨烯不易从衬底上分离,因此难以成为大量制备石墨烯的方法。

3.3 化学气相沉积法

制备高质量、大面积的石墨烯是实现石墨烯规模化应用的重要前提。化学气相沉积法(CVD)是可制备大面积石墨烯的一种有效方法^[35]。将一些前驱体气体如乙烯、甲烷等加热至一定温度,分解的碳原子通过高温退火沉积在催化基底如金属薄膜、金属单晶或多晶等表面形成石墨烯^[36]。通过 CVD 方法制备的单层和多层大面积石墨烯,能成功地从催化基底上转移到其他基底上^[37-38]。而且,通过 CVD 法获得的石墨烯片^[37],电阻低至 $80 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$,载流子迁移率高达 $3700 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$,透光率高达 90%,具有优异的电学和光学性能,在大面积的光电探测器制备方面具有重要的应用价值。

3.4 氧化还原法

氧化还原法是目前制备石墨烯最为广泛的方法之一。基本原理是,以石墨为原料,先用强质子酸处理,形成石墨插层化合物,然后加入强氧化剂对其进行氧化,从而在石墨烯表面引入含氧官能团,形成氧化石墨烯,最后再通过还原方法将其还原,得到不同大小和厚度的还原氧化石墨烯(RGO)。还原氧化石墨烯可以通过化学合成的方法从天然石墨大量制得,成本低廉、制备工艺简单^[39-41]。另外,还原氧化石墨烯可以稳定地分散在溶液中,通过滴涂、旋涂、层层自组装等方法涂敷在多种基底上,形成大面积、均匀的石墨烯薄膜,可应用于大规模光伏、大面积光电子器件以及大面积电化学器件中。

4 石墨烯红外光电探测器

2009年,自 Xia 等^[42]利用机械剥离的石墨烯制备出了第一个石墨烯光电探测器后,石墨烯光电探测器的研究进入盛行阶段,科学家们也分别制备了不同波段的石墨烯红外光电探测器。主要根据红外波段的划分,重点阐述近几年来国内外在近红外(0.76~1 μm)、短波红外(1~3 μm)、中波红外(3~5 μm)、长波红外(8~12 μm)和超宽谱红外探测器方面的研究进展。

4.1 近红外(0.76~1 μm)石墨烯光探测器

石墨烯非凡的电子和光学性质使得石墨烯在光子学和光电学方面具有很大的潜力,包括高速光电探测器、光学调节器、等离子设备和超快激光等。但是石墨烯较弱的光吸收能力(单原子层光吸收率为 2.3%)是阻碍石墨烯光探测器响应率提高的主要原因之一,利用光学共振腔是提高石墨烯光吸收的一种有效的方法。2012年, Furchi 等^[43]将石墨烯与法布里-帕罗干涉腔集成制作石墨烯微腔探测器(GMPD),结构如图 1,采用两个布拉格反射镜构成高精度的平面微腔,吸光的石墨烯层夹在镜子中间,光子在底部和顶部镜子之间反弹多次通过石墨烯层,而且,通过调控缓冲层 Si_3N_4 的厚度,将石墨烯置于腔内干涉增强的最大值处,如图 1(b)所示,显著提高石墨烯的光吸收率。传递矩阵计算结果[图 1(c)虚线]和实际测量结果[图 1(c)实线],均表明在共振波长为 $\lambda = 855 \text{ nm}$ 处,单层石墨烯光吸收率超过 60%,与没有采用微腔装置相比,光吸收率提高了 26 倍。双层石墨烯器件的光谱光响应率(图 2)表明,在波长为 $\lambda = 864.5 \text{ nm}$,光功率为 $50 \mu\text{W}$ 照射下,光响应电流达到 $1.05 \mu\text{A}$,光响应率达 $21 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$,比传统的双层石墨烯光探测器高一个数量级。其原因是光学共振腔有效增强了石墨烯对共振波长的光的吸收率,进而提高了器件的光电流,实现了高响应率的探测。这种微腔集成的做法也可以应用到其他石墨烯器件中,如电子吸收调节器、变量光衰减器、光发射器等。但因共振腔只能增强特定波段的光吸收,故在宽光谱探测增强方面受到了一定限制。

2014年 Zhao 等^[44]报道了另一种增强石墨烯光吸收的方法,与金属光栅结合的石墨烯探测器,由于金属光栅的磁性共振产生了局域强电场,使单原子层厚度的石墨烯的光吸收率显著提高,达到 70%左右。此外,金属光栅的共振频率基本上不受附加石墨烯层的影响,这为下一代基于石墨烯的光电器件的设计提供了新

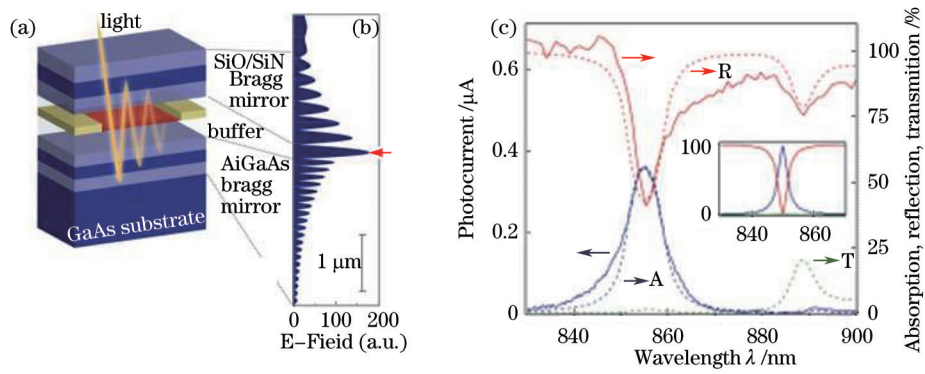


图 1 (a) GMPD 示意图; (b) 腔体内电场强度分布图; (c) 单层石墨烯光探测器的光谱响应曲线

Fig.1 (a) Schematic drawing of a GMPD; (b) electric field amplitude inside cavity;

(c) spectral response of single-layer graphene device

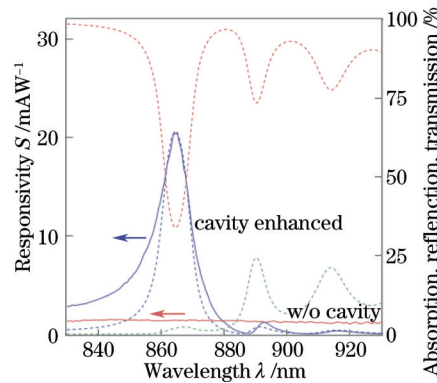


图 2 双层石墨烯光探测器的光谱响应曲线

Fig.2 Spectral response of the bilayer graphene device

思路和方法。

除了石墨烯自身较低的光吸收率,石墨烯缺乏光增益也限制了石墨烯光电探测器的光响应率。2012年 Konstantatos 等^[45]在单层或双层石墨烯上覆盖一薄层 PbS 胶体量子点成功制作了 PbS 量子点修饰的石墨烯

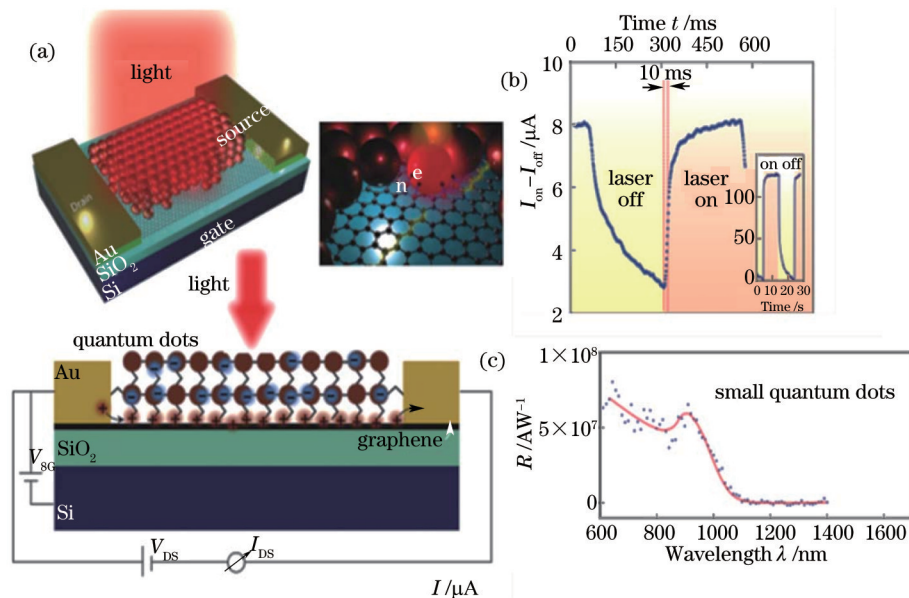


图 3 (a) 石墨烯-量子点复合器件原理图; (b) 532 nm 的 $I-t$ 特性; (c) 覆盖小尺寸 PbS 量子点的光响应率

Fig.3 (a) Schematic of graphene - quantum dot device; (b) $I-t$ characterizations of device for a wavelength of 532 nm;

(c) spectral responsivity of phototransistor with small PbS quantum dots

光探测器[图3(a)]。该探测器的光增益达到 10^8 电子/光子,响应速度为10 ms[图3(b)]。通过控制量子点的尺寸,950 nm波长处光响应率达到 10^7 AW⁻¹[图3(c)]。但是也存在一些问题,由于光吸收主要来自于量子点而不是石墨烯,因此探测波段仅限于量子点的光响应波段。

由于石墨烯自身的零带隙特征及较低的光吸收率,限制了石墨烯探测器的光响应率。2015年Miao等^[46]提出了一种石墨烯/砷化铟纳米线异质结红外探测器, $I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$ 为 5×10^2 ,光响应率达到 0.5 AW⁻¹,是传统石墨烯红外探测器的5000倍(石墨烯场效应管探测器的光响应率为 0.1 mA W⁻¹量级)。这是因为:一方面砷化铟纳米线自身的窄带隙、高载流子迁移率、大比表面积,使其具有较高的红外光响应率;另一方面,石墨烯/砷化铟纳米线异质结的整流特性、受栅极电压调控的石墨烯/砷化铟纳米线界面的肖基特势垒高度,都能有效控制电荷在异质结中的传输,显著降低暗电流、提高光电流,上述原因成就了石墨烯/砷化铟纳米线异质结红外探测器的高的光暗电流比和高的光响应率。

4.2 短波红外(1~3 μm)石墨烯光电探测器

对于金属电极的石墨烯探测器而言,光电流仅产生在金属/石墨烯界面处,故增加界面面积可以增大光电流。2010年,Mueller等^[47]通过设计Ti、Pd叉指电极(指间距为1 μm,指宽为250 nm),实现了石墨烯探测器对光纤通信波长为 $\lambda=1.55$ μm的光响应率达到 6.1 mA W⁻¹。一方面,叉指金属电极有效提高了探测器的光敏面积,使光响应率有所提高;另一方面,采用Ti、Pd两种不同金属作为电极,打破了传统的金属-石墨烯-金属探测器结构中使用同一种金属电极时产生的内建电场的镜面对称性,进一步增强了内建电场对载流子的分离作用,增大了光电流。但对于实际应用而言,光响应率仍然偏低,需要其他手段进一步提高探测器的光响应率。

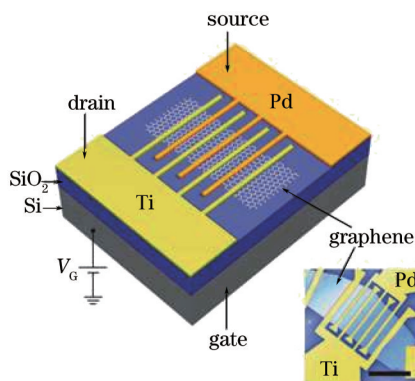


图4 具有非对称金属电极的金属-石墨烯-金属光电探测器结构示意图

Fig.4 Schematic drawing of metal-graphene-metal photodetectors with asymmetric metal electrodes

2013年,Gan等^[48]提出了一种芯片波导集成的石墨烯光电探测器,如图5(a)所示,可以实现高响应率、高速光探测。研究表明,该探测器的光响应率随外加偏压线性增大,当偏压1 V时光响应率超过 0.1 AW⁻¹[图5(b)]。零偏压下,探测器对波长为 $1.45\sim 1.59$ μm的短波红外响应率几乎保持不变,为 0.015 AW⁻¹[图5(c)]。探测器的响应速率大于20 GHz,探测器12 Gbits⁻¹的数据传输效果如图5(d)所示。

与Gan的研究工作同时,Wang等^[49]提出了石墨烯-硅异质结波导型高响应率光探测器。研究表明,平面耦合波导可以显著增强石墨烯与光的相互作用,异质结可以有效地抑制暗电流并增强中红外光吸收。室温下,探测器对中红外波($\lambda=2.75$ μm)的光响应率高达 0.13 AW⁻¹。

2014年,Gowda等^[50]通过在FLG上引入缺陷位来提高光响应率。对比研究FLG、在大面积石墨烯的转移过程中形成的褶皱石墨烯(WG)、添加了少量多壁碳纳米管的石墨烯(MWCNT-G)三种材料对 $\lambda=1.55$ μm短波红外的光响应表明,WG产生的光电流是FLG的4倍,MWCNT-G产生的光电流是FLG的2倍。这说明,通过形成褶皱的简单方法引入缺陷位可以显著提高石墨烯探测器的光响应率。目前,WG光电流显著增大的机理尚不清楚,需要进一步研究。

4.3 中波红外(3~5 μm)石墨烯光电探测器

在探索高响应率、高速石墨烯红外探测器研究方面,将具有表面等离子体共振效应(SPR)的金属纳米结构耦合到石墨烯表面取得了突破性进展。2014年,Yao等^[51]制备了一种修饰Au等离子体纳米结构的石墨烯红外探测器,即在石墨烯表面上制作了很多有序排列的端-端耦合的Au等离子体纳米结构,如图6(a)所示。

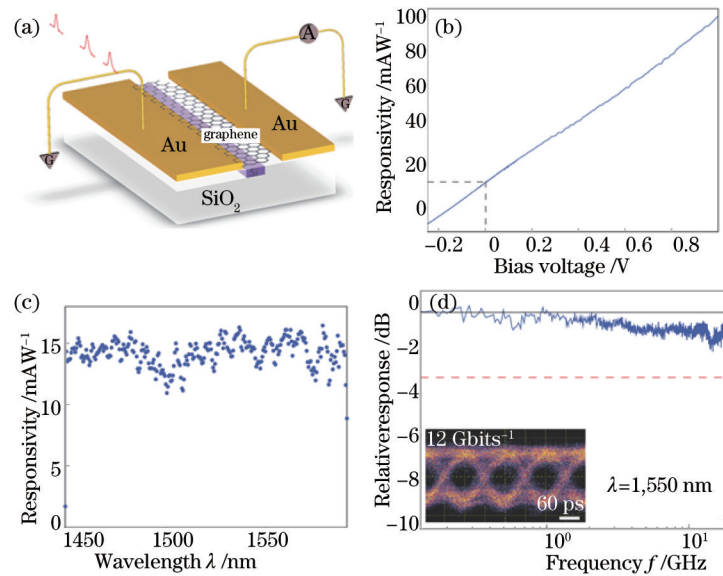


图5 (a) 器件结构示意图; (b) 偏压与光响应率关系; (c) 零偏压下, 波长在 1.45~1.59 μm 范围的光响应率; (d) 器件的动态光电响应图

Fig.5 (a) Schematic of the device; (b) biasdependence versus photoresponsivity; (c) responsivity over a wavelength range from 1,450 nm to 1,590 nm at zero bias; (d) dynamic optoelectrical response of the device

单个 Au 等离子体纳米结构尺寸为长 $0.95 \mu\text{m}$ 、宽 $0.24 \mu\text{m}$ 、厚 40 nm (下面的 Pd 厚 10 nm 、上面的 Au 厚 30 nm , Au 下面的 Pd 是为了减少 Au 与石墨烯之间的接触电阻), 器件的三维结构如图 6(b) 所示。通过 Au 的 SPR 效应可以将吸收的光能转化为等离子体共振, 增强局域电场, 大大增强光与石墨烯的相互作用, 促进了石墨烯内部光生载流子的产生。有限差分时域 (FDTD) 模拟、光吸收计算和实验测量表明等离子体纳米结构的间隙中心处电场强度增强, 光吸收的共振波长为 $\lambda=4.45 \mu\text{m}$ [图 7(a)、(b)]。另外, 这些等离子体纳米结构像一个个纳米电极, 可以有效地收集在等离子体纳米结构之间的间隙处产生的光生载流子。由于等离子体纳米结构的间隙仅为 60 nm , 光生载流子在纳米电极之间的传输时间可以缩短到亚皮秒级, 而石墨烯的光生载流

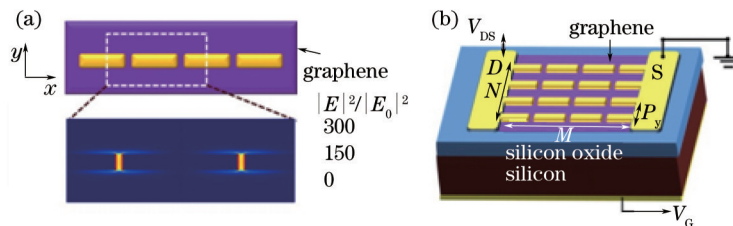


图6 (a) xy 平面上电场强度增强的分布图; (b) 天线结构辅助的石墨烯光电探测器的三维(3D)结构示意图

Fig.6 (a) Electric field intensity enhancement distribution in xy -plane; (b) 3D schematic of the antenna-assisted graphene photodetector

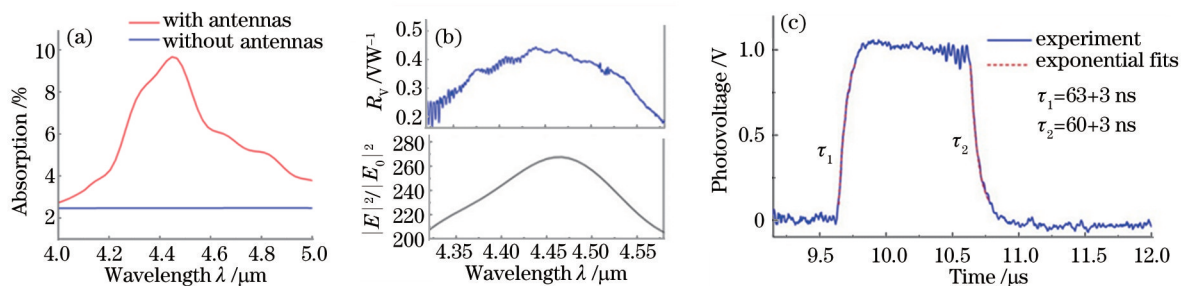


图7 (a) 石墨烯的光吸收计算; (b) 光响应波长曲线和 FDTD 模拟场效应增强图; (c) 石墨烯探测器光响应时间曲线

Fig.7 (a) Calculated light absorption of graphene; (b) measured wavelength-dependent photoresponse and electric field intensity enhancement with FDTD simulation; (c) response time of the graphene detector

子寿命为 1 ps 左右,因此,光生载流子在复合前可以被有效收集,载流子收集效率达到 100%。等离子体纳米结构使光增强区域、主要的光子产生区域、载流子收集区域有效重叠,因此,该结构可以同时增强探测器的光吸收能力和光生载流子收集效率。在中波红外波段($\lambda=4.45 \mu\text{m}$),光响应率达到 0.4 VW^{-1} ,是没有等离子体纳米结构的石墨烯探测器响应率的 200 倍,并且,探测器具有快的响应时间和恢复时间,均为 60 ns 左右[图 7(c)]。但是,光响应率提高的波段仅限于等离子体纳米结构共振波长,共振波长可通过改变等离子体纳米结构的尺寸、厚度等几何参数来调控,获得特定波段(可见光到红外)的高速、高灵敏的石墨烯探测器。

4.4 长波红外(8~12 μm)石墨烯光电探测器

由于石墨烯小的电子热容和弱的电子-声子耦合作用,导致石墨烯在光照时会引起电子温度的显著变化,从而引起电导率的改变,因此,石墨烯特别适合于制作辐射热计。2012年, Yan 等^[52]报道了一种基于双门调控双层石墨烯带隙的热电子辐射热计,该器件的电导率随电子温度的改变而改变。研究显示,该辐射热计的噪声等效功率在 5 K 下是 $33 \text{ fWHz}^{-1/2}$,比商业的硅辐射热计和超导越界探测器低几倍,在 10 K 下的响应速率大于 1 GHz,比商业的硅辐射热计和超导越界探测器高出 3~5 个数量级。

双门双层石墨烯(DGBLG)辐射热计的几何结构和场效应原理如图 8(a)所示。DGBLG 在 CO_2 激光 $\lambda=10.6 \mu\text{m}$ 照射下的表现出良好的光响应,如图 8(b)所示,光响应率达到 $2 \times 10^5 \text{ VW}^{-1}$,而传统的商业化的硅辐射热计响应率在 $1 \times 10^4 \text{ VW}^{-1}$ 和 $1 \times 10^7 \text{ VW}^{-1}$ 之间,对该器件进一步改进,有望代替传统的硅热辐射计。

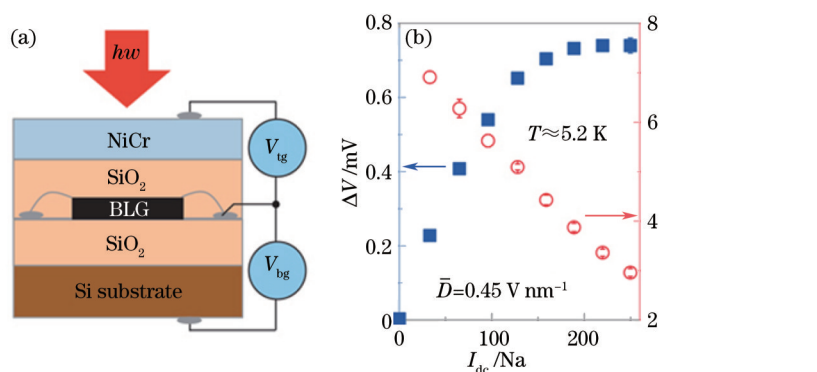


图 8 (a) DGBLG 的装置原理图; (b) DGBLG 的光响应曲线

Fig.8 (a) Schematic of DGBLG device; (b) photoresponse of DGBLG

石墨烯辐射热计相对于传统的商业硅辐射热计表现出一些优异的性能,比如高灵敏性、低噪声等效功率,这是由于石墨烯自身具有小的热容和弱的电子-声子耦合作用。这也使得石墨烯辐射热计成为天文学上有前景的单光子探测器。尽管 DGBLG 辐射热计在应用上有着诱人的前景,但也存在一些问题,例如,石墨烯的特征阻抗比自由空间的阻抗高,阻抗的不匹配性增加了探测电路的等效噪声功率和电阻电容时间常数。针对上述问题,可采用多层和超导-耦合石墨烯来取代双层石墨烯以降低阻抗,在应用方面,对宽波段无特殊要求时,还可以采用微腔结构增加石墨烯的光吸收,或者使用高频单电子晶体管从高阻抗电路中有效的高频读出。

在石墨烯辐射热计应用研究取得进展的同时,关于石墨烯长波红外的光响应机制研究也取得了新的进展。对于长波红外,由于光子和衬底声子的能量相当,长波红外光响应的物理机制和可见光光响应并不完全相同。2014年, Badioli 等^[53]将 CVD 生长的石墨烯转移到 SiO_2/Si 或 $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$ 基底上,研究了石墨烯对波数为 $1000\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 即波长为 $6.25\sim 10 \mu\text{m}$ 的红外辐射的光响应机制。为了优化基底对波长为 $6\sim 10 \mu\text{m}$ 的红外辐射的传输性能,使用双面抛光的基底以降低基底散射,并使用相对低掺杂的 Si 为基底,以减小 Si 对电荷载流子的 Drude 吸收,但同时仍保证栅极电压的有效调控。他们详细地研究了石墨烯对 $6\sim 10 \mu\text{m}$ 的红外辐射的光响应机理,提出了两种光电流产生的途径,一种是间接机理,认为基底声子吸收光线,随后局部加热石墨烯中的电荷载流子,不同温度的载流子产生光热电压,引起电荷移动,形成光电流;另一种机理是,石墨烯吸收光并产生热电子,进而产生光电流。其中,后一种机制可以被基底表面声子显著增强,缘于基底声子会产生强烈的近电场,促进长波红外的吸收。这种机制指明了提高石墨烯长波红外光响应率的有效方法,即通过改变基底的介电常数或增强电场的局域化。这为实现小型化、低成本、室温工作的长波红外探测

器和成像系统提供了新途径。

4.5 超宽谱石墨烯光电探测器

宽光谱光探测器在成像、遥感、环境监测、天文探测、光谱分析等领域有广泛而重要的应用。由于石墨烯具有独特的宽光谱光吸收特性,可以吸收从紫外至太赫兹波段的光,引起了科学家们在石墨烯超宽谱光电探测器方面的研究兴趣。

4.5.1 从可见光至近红外波段

2012年,Fang等^[54]制备了一种石墨烯/金纳米颗粒/石墨烯三明治结构光探测器,在可见光-近红外区(0.65~0.95 μm)域实现了高达5%~20%的内量子效率,最大光响应率达到 13 mA W^{-1} 。上述等离子体纳米结构增强光响应率的机制是,一方面纳米结构中产生的热载流子通过等离子体弛豫传给石墨烯,增加了光生载流子数量;另一方面由于表面等离子体共振的近场效应直接引发石墨烯内部电子的激发和跃迁,从而增大光电流^[55]。

4.5.2 从可见光至短波红外波段

为了克服石墨烯零带隙特征引起的低响应率和低光电增益问题,研究者们一方面通过破坏双层石墨烯对称性、剪切石墨烯成为纳米带等手段打开石墨烯的带隙^[56-58];另一方面,将石墨烯和具有带隙的PbS或过渡金属硫化物形成异质结来提高探测器的光响应率^[45,59]。最近研究发现,具有窄带隙的拓扑绝缘体纳米片与石墨烯形成异质结后,可显著提高石墨烯的光响应率。2015年,Qiao等^[60]发现六边形结构的 Bi_2Te_3 与石墨烯之间仅有极小的晶格失配,使得 Bi_2Te_3 可以在石墨烯上大面积外延生长,与石墨烯形成单原子无间隙的范德华异质结,如图9(a)所示。其中, Bi_2Te_3 的窄带隙利于实现对近红外和短波红外的高响应率探测。同时,石墨烯/ Bi_2Te_3 范德华异质结兼有石墨烯(超高载流子迁移率)和 Bi_2Te_3 (增强光与物质的相互作用,减小光生载流子的复合)的优点,利于光生载流子的有效传输和分离。探测器光电增益最高达83,在不同波长(532、980和1550 nm)的响应率均可达到 AW^{-1} 量级[图9(b)],是纯的单分子层石墨烯光响应率的1000倍。

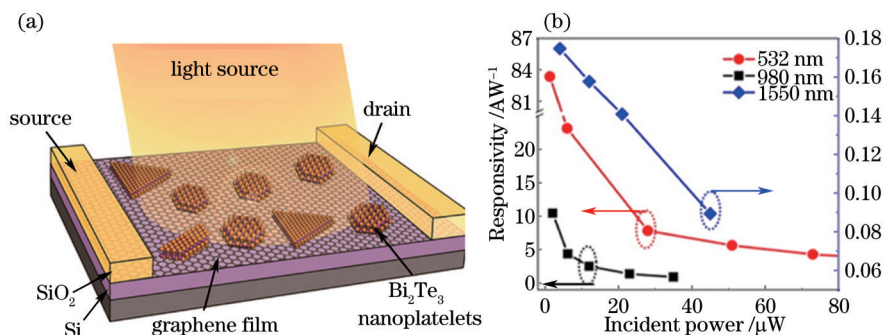


图9 (a) Graphene/ Bi_2Te_3 异质结结构示意图; (b)532, 980, 1550 nm入射功率下的光响应特性图

Fig.9 (a) Schematic of the Graphene/ Bi_2Te_3 heterostructure phototransistor device; (b) photoresponse of incident power at 532, 980, and 1550 nm, respectively

4.5.3 从可见光至中红外波段

2014年,Liu等^[61]报道了一种基于双层石墨烯异质结构的从可见光到中红外(0.532~3.2 μm)的超宽谱段的光电探测器。该探测器由两层石墨烯构成,中间夹一层隧穿层(Ta_2O_5),这种结构,可以实现电子、空穴选择性地到达相应的石墨烯层,减少了电子和空穴复合的概率。为了提高石墨烯的光响应率,随后他们又制备了一种相似结构的石墨烯/硅/石墨烯异质结探测器,室温下,波长为1.3、2.1、3.2 μm 的光响应率分别达到4、1.9和1.1 AW^{-1} ,比石墨烯/ Ta_2O_5 /石墨烯异质结探测器的响应率高3个数量级,研究表明,通过设计合适的隧穿层可制备出室温下高响应率的宽谱段探测器。

4.5.4 从可见光至长波红外波段

2013年,Zhang等^[62]提出了一种方法,在单层石墨烯上引进电子捕获态并将石墨烯在尺寸上量子化打开石墨烯带隙,实现了从可见光(532 nm)至长波红外(10 μm)的宽光谱、高响应率的光探测。图10展示了该器件的制备过程:首先将单层石墨烯转移到 SiO_2/Si 衬底上,再光刻制作金属电极形成一个场效应晶体管器件,然后再经电子束蒸发将Ti沉积到石墨烯表面,最后经化学刻蚀形成石墨烯量子点(GQD)阵列结构的光电探

测器。在低温 150 K 下,探测器对波长为 532 nm 可见光的光响应率为 1.25 AW^{-1} ,对波长为 $1.47 \mu\text{m}$ 的短波红外光的光响应率为 0.2 AW^{-1} ,对波长为 $10 \mu\text{m}$ 左右的长波红外光的光响应率为 0.4 AW^{-1} 。该探测器的光响应率接近 AW^{-1} 量级,比以往报道的石墨烯光探测器 mAW^{-1} 量级的光响应率提高了近 3 个数量级。这充分说明尽管单层石墨烯的光吸收率很低(仅 2.3%),但仍可实现高响应率的光探测。但该探测器制作过程中化学刻蚀引入的缺陷态将会导致光响应速度慢,需要进一步改进。

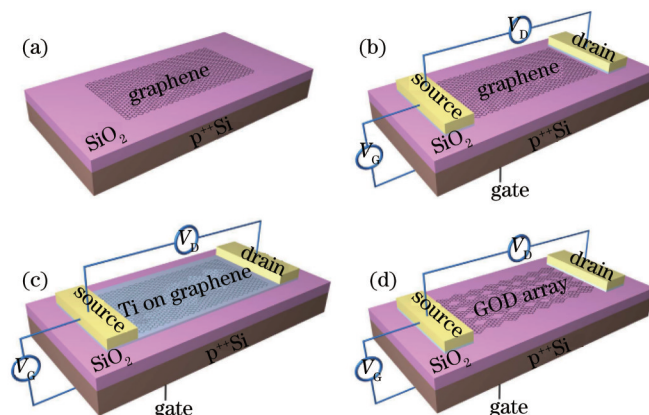


图 10 石墨烯光电探测器装置制备过程的示意图

Fig.10 Schematic of the fabrication process of graphene photodetector device

4.5.5 从可见光至太赫兹波段

RGO 制备简单、自身具有受还原程度调控的带隙,故为了实现超宽谱(从可见至太赫兹波段)探测,2014 年,本课题组 Cao 等^[63]通过简单的两步法,先将氧化石墨烯分散液滴涂在硅线阵列上,而后通过热处理对氧化石墨烯进行热还原,制得了硅纳米线阵列(SiNW)-RGO 异质结的室温超宽谱光探测器(图 11)。该探测器在室温下,首次实现了从可见光(532 nm)到太赫兹波(2.52 THz, $118.8 \mu\text{m}$)的超宽谱光探测(图 12)。在所有波段中,探测器对 $10.6 \mu\text{m}$ 的长波红外具有最高的光响应率可达 $9 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 。研究还发现,氧化石墨烯的还原程度对探测性能有显著影响,随着氧化石墨烯还原程度的提高,探测器的响应率提高 5 倍以上。由于探测器对长波红外探测最灵敏,人体红外辐射峰值波长为 $9 \sim 10 \mu\text{m}$ 恰处于长波红外波段,实验结果表明,该探测器室温下对人体红外辐射具有灵敏的响应(图 13),有望用于人体红外传感如夜视。

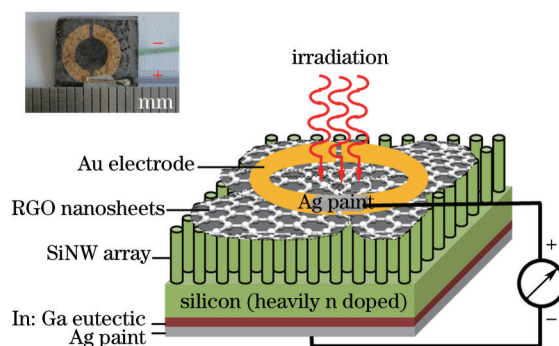


图 11 RGO-SiNW 阵列异质结光探测器结构示意图。插图: 探测器实物照片

Fig.11 Schematic illustration of device configuration. Inset: a digital photograph of the device

在石墨烯探测器用于人体红外辐射探测方面,最近又取得了新的进展。2015 年,Tran 等^[64]通过简单的旋涂法在大面积柔性且透明的聚苯醚砜基底上制备了以还原氧化石墨烯/偏二氟乙烯和三氟乙烯共聚物 [RGO/P(VDF-TrFE)] 复合材料为沟道的 FET 结构的阵列式探测器。通过调节 RGO 浓度或旋涂厚度,可以调节探测器对红外辐射的吸收强度。疏水的 P(VDF-TrFE) 可以使该探测器受周围环境(极性溶剂、湿度、水蒸气)的影响降至最低。该探测器具有较高的响应率、重复性和环境稳定性。探测机理是 RGO/P(VDF-TrFE) 复合材料受到红外照射后,内部产生电子-空穴对和热,从而引起电导率的改变。该探测器对人体红外辐射具有较高的响应率和稳定性,使得该探测器在生物医学监控、红外成像、触觉传感等领域中有巨大的应用潜力。

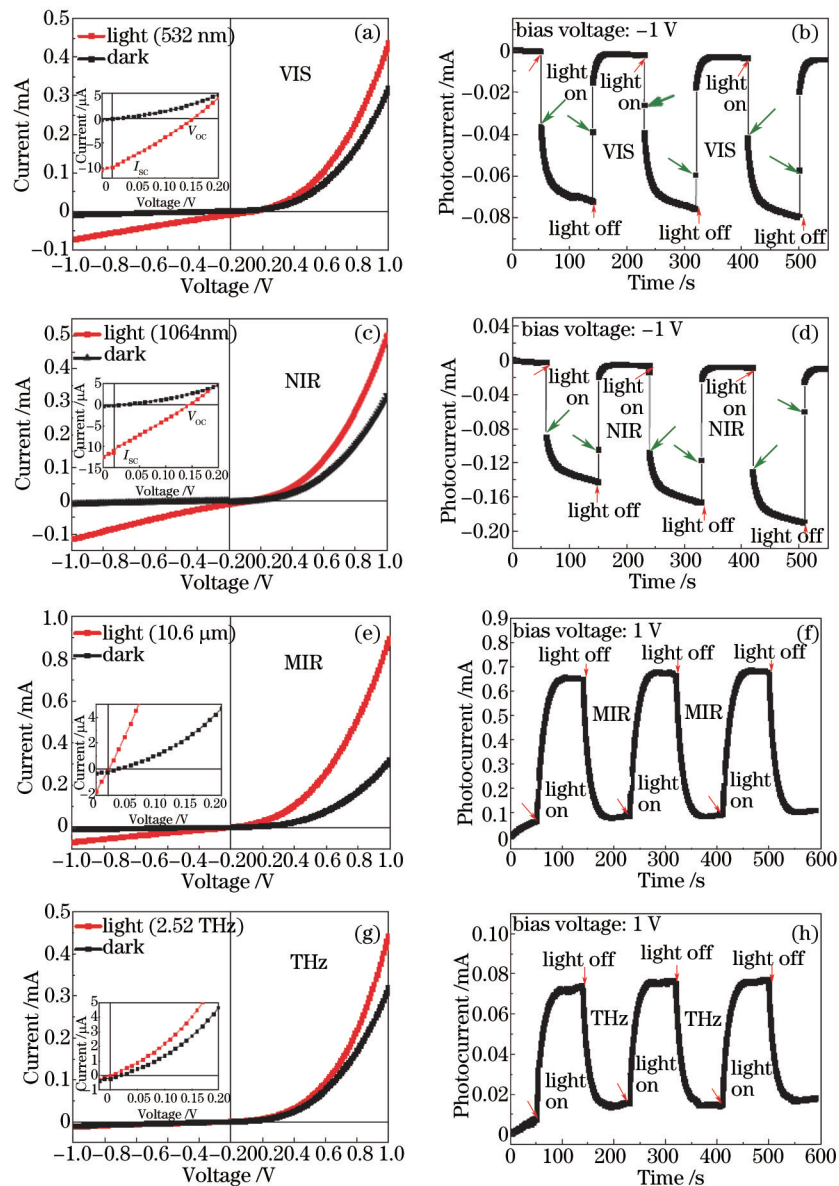


图 12 RGO-SiNW 阵列异质结光电探测器的光电性能; a, c, e, g 是 I-V 特性; b, d, f, h 分别是对可见光, 近红外, 长波红外和大赫兹的光响应

Fig.12 Photoelectrical properties of the RGO-SiNW array heterojunction photodetector (a, c, e and g) I-V characterizations, (b, d, f and h) photoresponses under illumination by VIS, NIR, MIR and THz laser

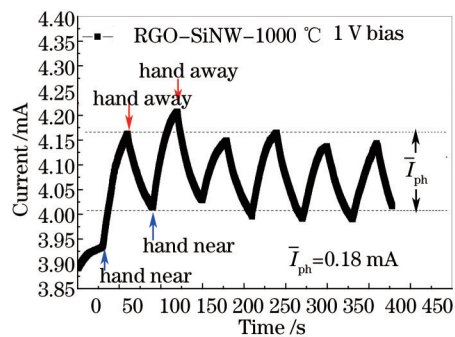


图 13 在 1V 偏压下, RGO-SiNW 阵列异质结光电探测器对手发出的红外辐射的光响应

Fig.13 Photoresponse of the RGO-SiNW array heterojunction photodetector to human hand infrared radiation at a bias voltage of 1 V

5 总结及展望

红外光电探测器在工业自动化控制、遥感成像、医学诊断、环境监测、光通信等领域都是核心器件。但目前,高响应速率、高探测率的红外探测材料如碲镉汞、量子阱、II型超晶格的制备条件苛刻、工艺复杂、成本昂贵、且要求在低温下工作。石墨烯可以在一定程度上弥补上述缺点,因其室温下极高的电子和空穴迁移率,从可见至远红外的超宽谱光吸收,使得石墨烯在实现非制冷、高响应速度、宽光谱、低成本、大面阵的红外探测方面极具潜力,这也是石墨烯红外探测器未来发展的主要方向。此外,结合石墨烯的柔性优势,制备石墨烯柔性红外探测器也是未来发展的新方向。

石墨烯用于光探测有着突出的优势,也存在着明显的劣势:本征石墨烯自身由于光吸收率低、缺乏光增益机制,导致石墨烯探测器的光响应率较低;石墨烯自身的光生载流子寿命短,仅皮秒左右,导致光生载流子难以有效收集,也严重影响探测器的光响应率,石墨烯探测器的低响应率无法满足实际应用的需要。目前,通过对石墨烯进行量子点修饰、构筑PN结、分子或金属掺杂及尺寸量子化等方式打开石墨烯带隙、石墨烯与等离子体纳米结构结合、石墨烯与微腔或硅波导集成等多种方法,可以不同程度地提高石墨烯探测器的光响应率,以达到或接近实际应用的需要。此外,石墨烯的电学性能比较容易受周围环境影响,比如在一定湿度下,空气中的水份促进氧分子夺取石墨烯中的部分电子,使石墨烯显现P型掺杂的特性^[57],可以通过在石墨烯表面制备具有疏水性质的材料提高其稳定性。此外,衬底材料会显著影响石墨烯性质^[65-66],例如, SiO₂衬底的不纯和声子振动,引起石墨烯中载流子散射,导致石墨烯电子、空穴迁移率降至本征石墨烯的十分之一;石墨烯声子和衬底声子的相互作用,使其热电导率降低本征石墨烯的五分之一,当然,制作无衬底的悬空石墨烯器件,可以避免衬底带来的影响。总之,随着石墨烯红外光电探测器研究的深入和快速发展,综合运用多种手段,发挥石墨烯的优势,一定程度上弥补石墨烯的劣势,相信石墨烯红外光电探测器必将能逐步走向实际应用,并在在未来的信息时代发挥重要作用。

参考文献

- 1 Yang S Q, Wang B J, Yi X, *et al.*. Infrared decoys recognition method based on dual-band information fusion[J]. *Infrared Phys Techn*, 2014, 67: 542-546.
- 2 Qin Y. A research about the design and application of double spectrum car nightvision system[J]. *J Remote Sens Techn*, 2014, 2(3): 61-65.
- 3 Rogalski A, Chrzanowski K. Infrared devices and techniques[J]. *Opto-Electron Rev*, 2002, 10(2): 111-136.
- 4 Destefanis G, Baylet J, Ballet P, *et al.*. Status of HgCdTe bicolor and dual-band infrared focal arrays at LETI[J]. *J Electron Mater*, 2007, 36(8): 1031-1044.
- 5 Rutkowski J, Madejczyk P, Piotrowski A, *et al.*. Two-colour HgCdTe infrared detectors operating above 200 K[J]. *Opto-Electron Rev*, 2008, 16(3): 321-327.
- 6 Martyniuk P, Rogalski A. Quantum-dot infrared photodetectors: status and outlook[J]. *Prog Quant Electron*, 2008, 32(3): 89-120.
- 7 Nedelcu A, Guériaux V, Dua L, *et al.*. A high performance quantum-well infrared photodetector detecting below 4.1 μm [J]. *Semicond Sci Tech*, 2009, 24(4): 045006.
- 8 Manurkar P, Ramezani-Darvish S, Nguyen B M, *et al.*. High performance long wavelength infrared mega-pixel focal plane array based on type-II superlattices[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(19): 193505.
- 9 Rodriguez J B, Cervera C, Christol P. A type-II superlattice period with a modified InAs to GaSb thickness ratio for midwavelength infrared photodiode performance improvement[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(25): 251113.
- 10 Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, *et al.*. Experimental observation of the quantum hall effect and Berry's phase in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 201-204.
- 11 Hasan T, Sun Z P, Wang F Q, *et al.*. Nanotube-polymer composites for ultrafast photonics[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(38): 3874-3899.
- 12 Sun Z P, Popa D, Hasan T, *et al.*. A stable, wideband tunable, near transform-limited, graphene-mode-locked, ultrafast laser[J]. *Nano Res*, 2010, 3(9): 653-660.
- 13 Sun Z P, Hasan T, Torrisi F, *et al.*. Graphene mode-locked ultrafast laser[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(2): 803-810.
- 14 Popa D, Sun Z P, Hasan T, *et al.*. Graphene q-switched, tunable fiber laser[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98(7): 073106.
- 15 Sun Z P, Hasan T, Ferrari A C. Ultrafast lasers mode-locked by nanotubes and graphene[J]. *Physica E*, 2012, 44(6):

- 1082–1091.
- 16 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.*. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5896): 666–669.
- 17 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nat Mater*, 2007, 6(3): 183–191.
- 18 Jiang Juan, Huang Ting, Zhong Minling, *et al.*. Research status and development trends of interaction between laser and graphene[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(2): 0201002.
姜娟, 黄婷, 钟敏霖, 等. 激光与石墨烯相互作用的研究现状及发展趋势[J]. *中国激光*, 2013, 40(2): 0201002.
- 19 Wallace P R. The band theory of graphite[J]. *Phys Rev*, 1947, 71(9): 622–634.
- 20 Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, *et al.*. The electronic properties of graphene[J]. *Rev Mod Phys*, 2009, 81(1): 109–162.
- 21 Riedl C, Coletti C, Starke U J. Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0001): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2010, 43(37): 374009.
- 22 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.*. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438: 197–200.
- 23 Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, *et al.*. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid State Commun*, 2008, 146(9–10): 351–355.
- 24 Du X, Skachko I, Barker A, *et al.*. Approaching ballistic transport in suspended graphene[J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(8): 491–495.
- 25 Avouris P. Graphene: electronic and photonic properties and devices[J]. *Nano Lett*, 2010, 10(11): 4285–4294.
- 26 Bonaccorso F, Sun Z P, Hasan T, *et al.*. Graphene photonics and optoelectronics[J]. *Nat Photonics*, 2010, 4(9): 611–622.
- 27 Wang Jieyu, Wang Li, Bao Chuanchen. Pulse characteristics analysis of all-solid-state mode-locked laser with graphene[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(7): 0702012.
王劫予, 王丽, 包传辰. 全固态石墨烯锁模激光器的脉冲特性分析[J]. *中国激光*, 2013, 40(7): 0702012.
- 28 Meric I, Han M Y, Young A F, *et al.*. Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors[J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(11): 654–659.
- 29 Lee C G, Wei X D, Kysar J W, *et al.*. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385–388.
- 30 Li J, Zhang R J, Jiang H Q, *et al.*. Scalable nano-patterning of graphenes using laser shock[J]. *Nanotechnol*, 2011, 22(47): 475303.
- 31 Zhu Y W, Murali S, Cai W W, *et al.*. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(35): 3906–3924.
- 32 Hass J, de Heer W A, Conrad E H. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene[J]. *J Phys Condens Mat*, 2008, 20(32): 323202.
- 33 Berger C, Song Z M, Li X B, *et al.*. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene[J]. *Science*, 2006, 312(5777): 1191–1196.
- 34 Emtsev K V, Bostwick A, Horn K, *et al.*. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide[J]. *Nat Mat*, 2009, 8(3): 203–207.
- 35 Li X S, Cai W W, An J, *et al.*. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312–1314.
- 36 Huang Wenyu, Feng Dejun, Jiang Shouzheng, *et al.*. Erbium-doped fiber laser based on single-layer graphene saturable absorber[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(2): 0202001.
黄文育, 冯德军, 姜守振, 等. 基于单层石墨烯可饱和吸收的掺铒光纤激光器[J]. *中国激光*, 2013, 40(2): 0202001.
- 37 Obraztsov A N. Chemical vapour deposition: making graphene on a large scale[J]. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4(4): 212–213.
- 38 Suk J W, Kitt A, Magnuson C W, *et al.*. Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 6916–6924.
- 39 Chunhua Zuo, Jia Hou, Baitao Zhang, *et al.*. Highly efficient reduced graphene oxide mode-locked Nd:GGG laser[J]. *Chin Opt Lett*, 2015, 13(2): 021401.
- 40 Liao Guozhen, Zhang Jun, Cai Xiang, *et al.*. All-fiber temperature sensor based on graphene[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(7): 0706004.
廖国珍, 张军, 蔡祥, 等. 基于石墨烯的全光纤温度传感器的研究[J]. *光学学报*, 2013, 33(7): 0706004.
- 41 Xu Jia, Wu Sida, Liu Jiang, *et al.*. Noise-like pulsed Raman fiber lasers using graphene oxide saturable absorber[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(3): 0302006.

- 徐 佳, 吴思达, 刘 江, 等. 基于氧化石墨烯的类噪声脉冲拉曼光纤激光器[J]. 中国激光, 2014, 41(3): 0302006.
- 42 Xia F, Mueller T, Lin Y M, *et al.*. Ultrafast graphene photodetector[J]. Nat Nanotechnol, 2009, 4(12): 839–843.
- 43 Furchi M, Urich A, Pospischil A, *et al.*. Microcavity-integrated graphene photodetector[J]. Nano Lett, 2012, 12(6): 2773–2777.
- 44 Zhao B, Zhao J M, Zhang Z M. Enhancement of near-infrared absorption in graphene with metal gratings[J]. Appl Phys Lett, 2014, 105(3): 031905.
- 45 Konstantatos G, Badioli M, Gaudreau L, *et al.*. Hybrid graphene-quantum dot phototransistors with ultrahigh gain[J]. Nat Nanotechnol, 2012, 7(6): 363–368.
- 46 Miao J H, Hu W D, Guo N, *et al.*. High-responsivity graphene/InAs nanowire heterojunction near-infrared photodetectors with distinct photocurrent on/off ratios[J]. Small, 2015, 11(8): 936–942.
- 47 Mueller T, Xia F, Avouris P. Graphene photodetectors for high-speed optical communications[J]. Nat Photonics, 2010, 4(5): 297–301.
- 48 Gan X, Shiue R J, Gao Y, *et al.*. Chip-integrated ultrafast graphene photodetector with high responsivity[J]. Nat Photonics, 2013, 7(11): 883–887.
- 49 Wang X M, Cheng Z Z, Xu K, *et al.*. High-responsivity graphene/silicon-heterostructure waveguide photodetectors[J]. Nat Photonics, 2013, 7(11): 888–891.
- 50 Gowda P, Sakorikar T, Reddy S K, *et al.*. Defect-induced enhancement and quenching control of photocurrent in few-layer graphene photodetectors[J]. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6(10): 7485–7490.
- 51 Yao Y, Shankar R, Rauter P, *et al.*. High-responsivity mid-infrared graphene detectors with antenna-enhanced photocarrier generation and collection[J]. Nano Lett, 2014, 14(7): 3749–3754.
- 52 Yan J, Kim M H, Elle J A, *et al.*. Dual-gated bilayer graphene hot-electron bolometer[J]. Nat Nanotechnol, 2012, 7(7): 472–478.
- 53 Badioli M, Woessner A, Tielrooij K J, *et al.*. Phonon-mediated mid-Infrared photoresponse of graphene[J]. Nano Lett, 2014, 14(11): 6374–6381.
- 54 Fang Z, Liu Z, Wang Y, *et al.*. Graphene-antenna sandwich photodetector[J]. Nano Lett, 2012, 12(7): 3808–3813.
- 55 Li Shaojuan, Gan Sheng, Mu Haoran, *et al.*. Research progress in graphene use in photonic and optoelectronic devices [J]. New Carbon Materials, 2014, 29(5): 329–356.
- 李绍娟, 甘 胜, 沐浩然, 等. 石墨烯光电子器件的应用研究进展[J]. 新型碳材料, 2014, 29(5): 329–356.
- 56 Zhang W J, Lin C T, Liu K K, *et al.*. Opening an electrical band gap of bilayer graphene with molecular doping[J]. ACS Nano, 2011, 5(9): 7517–7524.
- 57 Samuels A J, Carey J D. Molecular doping and band-gap opening of bilayer graphene[J]. ACS Nano, 2013, 7(3): 2790–2799.
- 58 Cai J M, Ruffieux P, Jaafar R, *et al.*. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons[J]. Nature, 2010, 466(7305): 470–473.
- 59 Kumar A, Ahluwalia P K. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX₂ (M=Mo, W; X=S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors[J]. Eur Phys J B, 2012, 85(6): 186–193.
- 60 Qiao H, Yuan J, Xu Z Q, *et al.*. Broadband photodetectors based on graphene/Bi₂Te₃ heterostructure[J]. ACS Nano, 2015, 9(2): 1886–1894.
- 61 Liu C H, Chang Y C, Norris T B, *et al.*. Graphene photodetectors with ultra-broadband and high responsivity at room temperature[J]. Nat Nanotechnol, 2014, 9(4): 273–278.
- 62 Zhang Y Z, Liu T, Meng B, *et al.*. Broadband high photoresponse from pure monolayer graphene photodetector[J]. Nat Commun, 2013, 4: 1811–1821.
- 63 Cao Y, Zhu J Y, Xu J, *et al.*. Ultra-broadband photodetector for the visible to terahertz range by self-assembling reduced graphene oxide-silicon nanowire array heterojunctions[J]. Small, 2014, 10(12): 2345–2351.
- 64 Trung T Q, Ramasundaram S, Lee N E. Infrared detection using transparent and flexible field-effect transistor array with solution processable nanocomposite channel of reduced graphene oxide and P(VDF-TrFE)[J]. Adv Funct Mater, 2015, 25(11): 1745–1754.
- 65 Li Q, Cheng Z G, Li Z J, *et al.*. Fabrication of suspended graphene devices and their electronic properties[J]. Chinese Phys B, 2010, 19(9): 097307.
- 66 Dorgan V E, Behnam A, Conley H J, *et al.*. High-field electrical and thermal transport in suspended graphene[J]. Nano Lett, 2013, 13(10): 4581–4586.