

表面等离激元热电子光电探测

于远方, 倪振华*

东南大学物理学院, 江苏 南京 211189

摘要 表面等离激元诱导热电子光电转换是近年来的研究热点,在光电探测、太阳能电池、光催化反应等方面有着广阔的应用前景。表面等离激元热电子的快速转移和收集可以有效避免弛豫、复合、束缚等过程所引起的能量损失,提高器件的光电转换效率和速度。此外,利用等离激元热电子转移可以打破光电探测波段受限于半导体带隙的瓶颈,为红外光电探测提供有效手段。除贵金属外,重掺杂半导体材料由于可调控的红外表面等离激元共振特性也逐渐引起了人们的广泛关注。介绍了表面等离激元热电子的激发、转移机制及表面等离激元热电子红外光电探测等方面的研究进展,并讨论了该领域存在的问题及挑战,为设计高性能表面等离激元热电子光电转换器件提供了参考。

关键词 表面光学; 表面等离激元; 热电子; 红外; 光电探测; 掺杂半导体

中图分类号 O539

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.202403

Photodetection based on Surface Plasmon-Induced Hot Electrons

Yu Yuanfang, Ni Zhenhua*

School of physics, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 211189, China

Abstract Photoelectric conversion of surface plasmon-induced hot electrons has recently attracted considerable attention as it shows great potential in applications such as highly efficient photodetection, solar cells, and catalytic reactions. The quick transfer and collection of plasmon-induced hot electrons can effectively avoid energy loss caused by relaxation, recombination, and trapping, thereby improving the efficiency and speed of photoelectric conversion. More importantly, plasmon-induced hot electron transfer contributes towards a photoresponse that is beyond the bandgap limit of semiconductors, providing an effective approach for infrared photodetection. In addition to noble metals, heavily doped semiconductors have attracted significant attention owing to their tunable localized surface plasmon resonance in the infrared region of the electromagnetic spectrum. This review focuses on the fundamental mechanism of the excitation and transfer of plasmon-induced hot electrons and the research progress of infrared photodetection based on hot-electron transfer. Furthermore, the current problems and challenges in this field are discussed in order to provide guidance for the design of high-performance devices based on plasmon-induced hot-electron transfer.

Key words optics at surfaces; surface plasmon; hot electron; infrared; photodetection; doped semiconductor

OCIS codes 240.6680; 160.3918; 040.3060; 040.5160

1 引言

光电探测器能够将光信号转化为电信号,在光通讯、成像、环境监测、军事等领域有十分广泛的应用^[1-3]。为实现高灵敏、快速、宽波段响应光电探测,

研究人员在器件的原理及结构设计上不断探索。常见的光电探测器主要基于光电导、光伏、光热电等机制^[4-7]。在光电导器件中,一种类型的光生载流子被缺陷态等捕获,而另一种载流子在电场驱动下在器件沟道内多次循环,从而引入光电导增益。通过延

收稿日期: 2019-05-31; **修回日期:** 2019-07-08; **录用日期:** 2019-07-31

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFA0205700)、国家自然科学基金(61774034,11704068)、中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB30000000)

* **E-mail:** zhni@seu.edu.cn

长少数载流子的寿命^[8]或采用高迁移率沟道材料,可获得较高的光电导增益^[9]。然而,光电导器件的响应普遍较慢,一般在 ms 到 s 量级。基于光伏效应的探测器则依靠结区的内建电场将光生电子-空穴对分离,产生光生电势差或光生电流。光伏型探测器通常具有较快的响应速度,但由于缺乏增益机制,器件的响应度不高^[6]。光电导及光伏器件的波长探测极限通常受限于半导体材料的带隙。例如,硅基探测器的响应波长小于 1.1 μm ,对应硅材料约 1.1 eV 的带隙^[6]。区别于上述器件,光热电器件能够将光吸收引起的温差转换成电压从而实现光电探测。光热电器件可不受带隙限制并且可以进行无需制冷的长波红外光探测(中红外甚至 THz 波段)^[7]。但一般情况下,光热电器件的响应速度很慢,通常在 s 级。实现兼备高灵敏、快速、宽波段响应的光电探测仍是当前严峻的挑战,尤其是在红外光探测方面,对兼具快速响应及高灵敏度的器件的需求非常迫切。

近年来,表面等离子激元诱导的热电子光电转换受到了广泛关注。等离子激元共振激发所产生的热电子可以快速转移并实现光电转换^[9-10]。此时,器件的响应波长决定于材料间的接触势垒,而不是半导体的带隙。这种工作方式打破了传统探测器响应波段受限于半导体带隙的瓶颈,因此在红外光探测领域有着非常大的优势。等离子激元共振效应引起的电磁场局域也能够显著增强材料的光吸收^[9],并提高光电转换效率。此外,由于热电子的转移速度足够快(小于 100 fs)^[11-13],能够与载流子的弛豫、复合、束缚等过程竞争^[14-17],有效避免这些过程引起的能量损失和响应时间的延长^[18-19],有望从载流子动力学层面优化并实现红外光电器件性能的提升。

本文将对表面等离子激元热电子的激发、转移机制及基于等离子激元诱导热电子的红外光电探测等方面的研究进展进行介绍。首先阐述表面等离子激元共振及热电子的激发,进而对几种热电子转移方式进行介绍。随后对几种常见工作机制的低维材料红外探测器进行概述,并介绍表面等离子激元热电子红外探测的优势和最新研究进展。最后,对表面等离子激元热电子光电探测领域存在的问题进行讨论。

2 表面等离子激元热电子的产生及转移

2.1 表面等离子激元的概念

2.1.1 表面等离子激元的定义

表面等离子激元是局域在介质分界面处的相干电子振荡。表面等离子激元与入射电磁波相互作用,可

以产生传输型的表面等离子极化激元和非传输型的局域表面等离子激元共振^[20]。

图 1(a)和(b)分别为在金属与介质界面处传播的表面等离子极化激元及金属纳米球的局域表面等离子激元共振^[21]。传输型表面等离子极化激元一般是指金属与电介质界面处的电磁波与金属中电子相互耦合形成的可沿界面传播的表面电磁波。由于传输型表面等离子极化激元共振的激发需要波矢匹配,故研究中需要采用一些手段来实现激发,比如采用棱镜耦合、光栅耦合及近场激发等^[22]。另外,在传输型表面等离子极化激元中,在垂直于两种材料的分界面上,电磁场强度随着与界面距离的增大而呈指数衰减,在金属中的场分布比介质中的场分布更为集中。而局域表面等离子激元共振为非传输型。如图 1(b)所示,在入射电磁波与金属球(尺寸小于入射光波长)表面电子的相互作用下,外部电场导致自由正负电荷在同一个方向上远离球心,形成偶极子,该偶极子的电场与外界电场方向相反。在偶极子内部电场作用下,电荷受到回复力的作用而被迫回到平衡位置,当偶极子电场回复力作用的固有频率与入射光的频率一致时,可激发局域表面等离子激元共振^[20]。

2.1.2 表面等离子激元材料

传输型表面等离子极化激元的激发除了需要满足频率和波矢匹配之外,一般还需满足特定的偏振条件。相比之下,局域表面等离子激元共振更容易被激发。典型的金属纳米球结构中,在纳米颗粒极小间隙内电磁场密度会显著增强,形成“Hot spots”^[23]。自由载流子的集体共振还能够增强光吸收和散射,在光电器件中有重要的应用价值。局域表面等离子激元共振特性与材料的几何结构、形状及周围介电环境有很大关系,因此可以利用这些手段进行有效操控。

在一些半导体材料中,比如金属氧化物、金属硫化物及硅量子点等,可以通过掺杂提高载流子浓度,使其呈现金属特性并引发局域表面等离子激元共振^[10, 24-27]。可通过控制掺杂水平及电势等有效调节共振特性。掺杂半导体材料的局域表面等离子激元共振的消光光谱覆盖可见至中红外波段,为红外光电探测提供了优异的研究对象。局域表面等离子激元的共振频率很大程度上取决于块体的等离子体频率 ω_p , ω_p 与材料的带隙宽度无关,可表示为^[10]

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m_e \epsilon_0}}, \quad (1)$$

式中, N 为载流子浓度, m_e 为载流子有效质量, e 为元电荷, ϵ_0 为绝对介电常数。图 1(c)为基于不同材

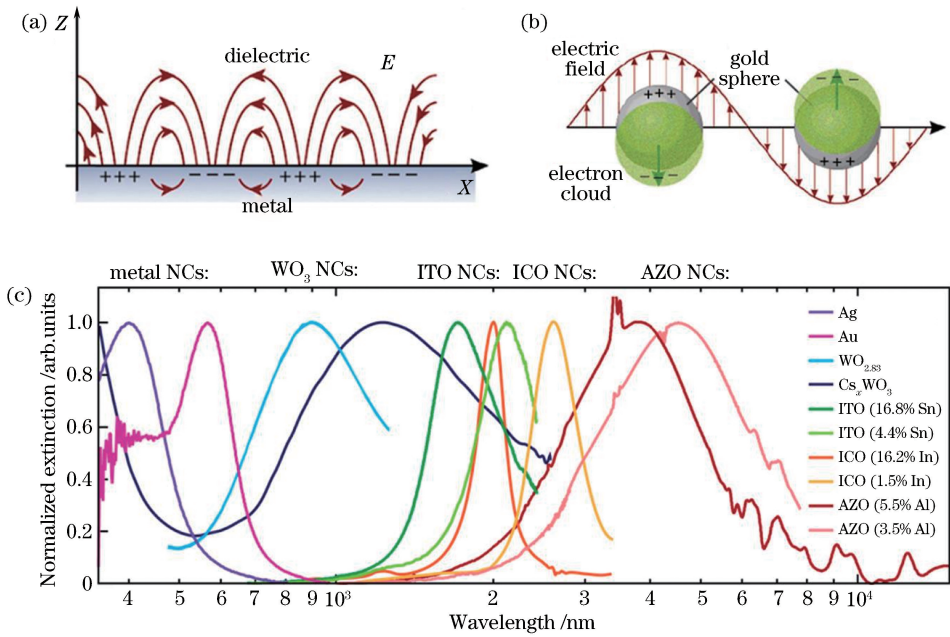


图1 表面等离激元的基本原理及特性。(a)在金属与介质界面处传播的表面等极化激元示意图^[21];

(b)金属纳米球的局域表面等离激元共振示意图^[21];(c)贵金属及掺杂半导体材料的局域表面等离激元消光光谱^[24]

Fig. 1 Fundamental and characteristic of surface plasmons. (a) Schematic of surface plasmon polaritons at metal-dielectric interface^[21]; (b) schematic of localized surface plasmon resonance in metal nanosphere^[21]; (c) extinction spectra of localized surface plasmons of noble metals and doped semiconductor materials^[24]

料的局域表面等离激元共振吸收特性。可以发现,由于载流子浓度的不同,贵金属材料的共振吸收峰通常位于可见到近红外波段,而载流子浓度较低的掺杂半导体材料的共振吸收可达中红外波段。

2.2 表面等离激元诱导热电子的产生及特征

2.2.1 热电子的动力学过程

具有较高能量,与晶格处于非热平衡状态的电子通常被称为热电子^[12]。以金属纳米结构为例,局域表面等离激元共振能够以辐射衰减的形式发射光子或者以非辐射形式经朗道阻尼激发出热电子和热空穴,如图2(b)所示^[28]。朗道阻尼量子过程一般发生于1~100 fs的时间内。等离激元诱导热电子相较于费米面有较高的能量,由于电子-电子的散射作用,这些热电子将会在100 fs到1 ps的时间内发生能量弛豫,逐渐形成费米-狄拉克分布,如图2(c)所示。随着热电子速率的下降,电子-声子相互作用逐渐显现。该过程通常在1~100 ps内发生,并使得电子与晶格实现热平衡。最后,热量传递到金属结构表面,该过程通常发生在100 ps到10 ns之间,如图2(d)所示,具体发生的时间与金属结构的材料、尺寸及环境的热传导性质有关^[29]。

2.2.2 热电子的转移方式

热电子转移在光电探测、太阳能电池等光电

转换器件中是一个非常重要的过程,高效的热电子转移对提升光电转换的速率及效率有着重要意义^[30]。在研究中,热电子转移的方式主要分为3种:1)常规的热电子跨越势垒转移(PHET),如图3(a)所示,在PHET中,金属内等离激元共振能量弛豫并激发出热电子空穴对,随后热电子跨越势垒转移到紧邻的半导体或其他材料中^[31-32];2)等离激元诱导界面电荷转移(PICIT),如图3(b)所示,在等离激元诱导下,电子从金属中直接跃迁到半导体材料导带中,这种方式能够避免载流子热化过程中的能量损失^[30];3)等离激元共振能量转移(PIRET)^[33],如图3(c)所示,由于等离激元-激子相互作用,等离激元能量转移到半导体中并直接激发出电子空穴对。Huang等^[30]在研究中发现Ag-CsPbBr₃纳米晶体系中存在较强的界面耦合,PHET和PIRET都可以在100 fs时间尺度内发生,内量子效率分别为50%±18%和15%±5%。Wu等^[34]证实了在CdSe-Au体系中,热电子转移的内量子效率超过24%,而且在光子能量大于1 eV时,内量子效率不随入射光子能量的变化而变化,表明该体系中热电子的转移服从PICIT机制。PICIT机制为避免金属纳米结构中能量损失及提高器件效率提供了更多可能^[34]。

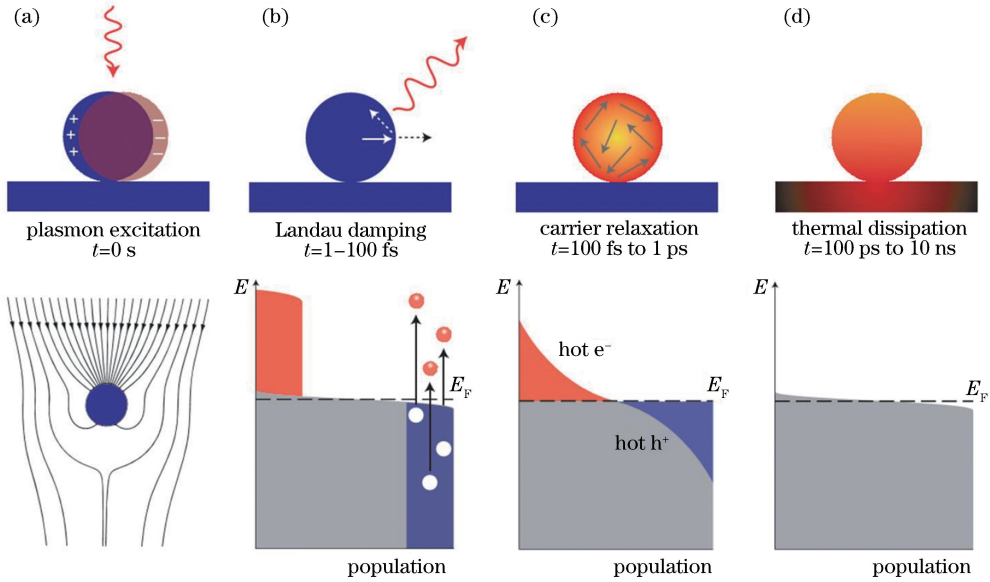


图2 金属纳米粒子中的光激发和载流子弛豫过程^[29]。(a)局域表面等离共振激发时的电磁场分布情况;(b)1-100 fs 时间范围内朗道阻尼,电子空穴对呈现非热平衡分布;(c)电子-电子散射导致热载流子能量重新分布;(d)热量以热传导方式转移到金属结构周围环境中

Fig. 2 Photoexcitation and relaxation of metallic nanoparticles^[29]. (a) Distribution of electromagnetic field under excitation of localized surface plasmon resonance; (b) non-thermal equilibrium distribution of electron-hole pairs (Landau damping occurs within 1-100 fs); (c) hot carriers will redistribute their energy by electron-electron scattering process; (d) heat is transferred to the surroundings of the metallic structure via thermal conduction

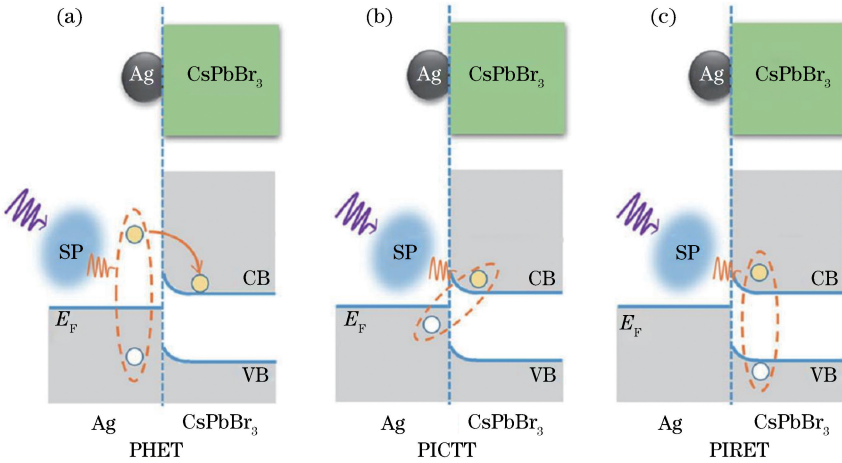


图3 金属半导体界面的电荷转移过程^[30]。(a)常规的表面等离激元诱导热电子转移机制;(b)表面等离激元诱导的界面电荷转移跃迁机制;(c)表面等离激元诱导的共振能量转移

Fig. 3 Charge transfer process at the interface of metal and semiconductor^[30]. (a) Conventional surface plasmon-induced hot-electron transfer process; (b) surface plasmon-induced charge-transfer transition process; (c) surface plasmon-induced resonant energy transfer process

2.2.3 热电子注入效率的量化

表面等离激元热电子光电转换器件中存在诸多复杂的过程,如热电子的激发、能量弛豫、转移、传输、边界反射等。研究这些过程的相互关系以及对最终器件性能的影响非常有意义。如何从定性描绘载流子的动力学过程,到量化每个过程(例如热载流

子的注入效率),进而指导热载流子器件性能指标的提升,是当前极具挑战的难题。研究中,通常运用 Fowler 模型来近似求解热电子的注入概率 η ^[35],可表示为

$$\eta \approx C_F \frac{(h\nu - q\phi_B)^2}{h\nu}, \quad (2)$$

式中, C_F 为 Fowler 发射系数, $h\nu$ 为入射光子能量, $q\phi_B$ 为肖特基势垒的能量。

相应地, 在基于等离激元诱导热电子的光电探测器中, 器件的响应率 $R(\nu)$ 与入射光子能量之间的关系为^[35-36]

$$R(\nu) = C_F \frac{(h\nu - q\phi_B)^2}{h\nu} S(\nu), \quad (3)$$

式中, $S(\nu)$ 为等离激元共振吸收率。Li 等^[37] 制备了基于热电子的 Au-Si 肖特基结光电探测器, 并对器件的响应率与入射光子能量的关系进行分析。在此过程中, 综合考虑了几个方面的影响: 1) 等离激元结构的光吸收, 2) 热电子传输到肖特基结处的概率(由热

电子空间分布及平均自由程决定), 3) 热电子跨越肖特基结的注入效率(遵循 Fowler 方程)。计算所得器件的光响应率与实验结果符合得较好, 如图 4(a) 所示。Knight 等^[35] 将金属纳米天线集成到光二极管结构中, 等离激元诱导的热电子可以跨越纳米天线-半导体界面处的势垒, 形成光电流。该结构器件兼具偏振探测、共振波段选择、亚带隙光电响应等优势。依据 Fowler 理论对器件响应率-入射光子能量关系进行拟合, 得到肖特基势垒高度约为 0.5 eV。该器件虽然成功实现了热电子探测, 且探测波长能突破半导体材料的带隙, 但内量子效率还比较低, 每个纳米天线吸收的光子仅有 0.01% 被转换成光电流^[35]。

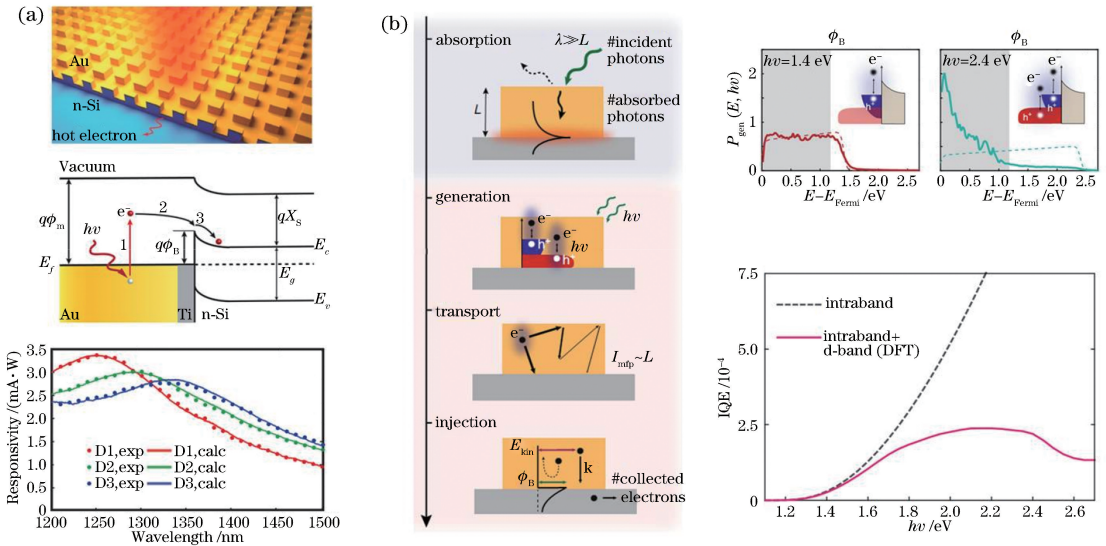


图 4 热电子注入效率的量化。(a) 基于热电子的 Au-Si 肖特基光电探测器的结构示意图, 热电子转移方式及光响应率随入射光波长的关系^[37]; (b) Au-GaN 异质结构中热电子光电转换的示意图(左), 在能量分别为 1.4 eV 和 2.4 eV 的光子入射情况下, 热电子的分布情况(右上), 器件的外量子效率与入射光子能量之间的关系图(右下)^[38]

Fig. 4 Quantification of hot electron injection efficiency. (a) Schematic of structure, hot electron transfer, and wavelength-dependent photoresponsivity of hot-electron based Au-Si Schottky photo detector^[37]; (b) hot electron transfer based photoelectric conversion in Au-GaN heterostructure (left), distribution of hot electrons under excitation with photon energy of 1.4 eV and 2.4 eV (top right), and external quantum efficiency of device as a function of incident photon energy (bottom right)^[38]

Fowler 理论为热电子注入效率的量化提供了有力手段, 可以依据该理论拟合出肖特基势垒的高度及热电子的注入效率等。然而, 有些情况下依据该理论模型计算所得的效率与实验数据也会出现偏差, 这主要源于带间跃迁的发生及热电子传输过程中遭受的散射和边界效应。Tagliabue 等^[38] 研究了 Au-GaN 肖特基二极管, 并强调金属的能带结构、载流子的传输、肖特基势垒高度及载流子界面处注入时的动量匹配程度对热载流子光电流分布起决定性作用。作者分析了高能光子入射下器件内量子效率与 Fowler 理论不匹配的原因^[38]。如图 4(b) 所示,

在入射光子能量小于 Au 带间跃迁阈值(约为 2.4 eV)时^[39-41], 热电子只由带内跃迁产生。在费米面以上, 热电子在各能量水平下保持相同的分布概率。很大一部分热电子能量居于肖特基势垒高度以上, 在这种情况下实验结果与 Fowler 模型符合得较好。而在入射光子能量大于 Au 的带间跃迁阈值时, 有两种过程同时激发产生热电子, 即从 d-band 激发的带间跃迁及带内跃迁过程。此时, 由于 d-band 相较于费米能级处于较深位置, 激发出的电子大部分占据低能态, 即高能热电子所占比例很小, 因此会出现实验结果与 Fowler 模型不符合的现

象^[38]。由此可知,Fowler模型在只有带内跃迁存在的情况下才能与实验结果吻合得较好。此外,Blandre等^[42]还详细分析了Fowler模型效率偏差的另一个来源,即理论计算中忽视了金属内的电子传输及散射过程。一方面,动能较小的电子在界面处会被反射回金属内部;另一方面,处于金属内部的电子将会受到电子-声子或电子-电子的散射作用,前者会改变电子的传输方向,而后者会使电子损失部分净余能量而弛豫到能量低于势垒的能级。电子-声子散射能改变热电子的运动方向,增加热电子与界面发生相互作用的次数,从而会提高注入效率。因此,在利用Fowler模型近似求解热电子的注入效率时,需要综合考虑电子传输过程中经受的多种散射作用及界面的反射效应。

3 低维红外光电探测器

由于具备较强的光-物质相互作用、量子限域效应、较高的载流子迁移率等优异特性,低维材料在高性能光电探测方面展现出诸多优势^[5]。常见的低维红外探测的工作机制有光电导型、光伏型、光热电型。在基于光电导效应的探测器中,为获得较高的光增益,通常采用高载流子迁移率材料作为导电沟道,比如石墨烯等^[43]。Konstantatos等^[44]报道了光增益高达 10^8 的PbS量子点/石墨烯复合结构探测器。光在量子点中激发电子空穴对,在内建电场作用下,空穴转移到石墨烯沟道,电子则被束缚在量子点内,并且通过photogating机制调节石墨烯沟道的电导。由于石墨烯的高迁移率及载流子寿命的延长,在1550 nm波段下该探测器的响应率高达 10^5 A/W。Yu等^[4]将窄带隙半导体 Ti_2O_3 (带隙0.09 eV)与石墨烯相结合,如图5(a)所示,将探测器的光响应拓展到中红外波段(10 μ m),最高响应度达300 A/W。Liu等^[45]基于双层石墨烯异质结也实现了对中红外光的探测。石墨烯中激发的热电子或空穴选择性地隧穿到另一层石墨烯中,降低了载流子的复合。依赖于载流子隧穿及photogating效应,该探测器在3.2 μ m波长处的响应率达1.1 A/W。为进一步提高在红外波段的光探测性能,Fang等^[46]提出可见光辅助抑制暗电流的方法,研究中首先用450 nm光辐照,光生热电子被photogating层捕获。在低温下,这些电子的释放过程受阻,集聚在纳米线表面的电子形成空间电荷区,显著增大了肖特基势垒。在暗电流被抑制的情况下,基于InAs纳米线的光探测器的探测率高达约

10^{12} cm \cdot Hz $^{1/2}\cdot$ W $^{-1}$,实现对830~3133 nm宽波段光的探测,如图5(b)所示。基于光伏型的探测器通常可实现快速响应,但是响应率普遍较低,构造范德瓦尔斯异质结是解决该问题的有效手段。在MoS₂-graphene-WSe₂器件中,光生电子和空穴被P-N结耗尽层处的内建电场有效分离,实现宽波段高灵敏光电探测,如图5(c)所示^[47]。在可见光区,光子能量大于过渡金属硫族化合物材料的带隙,在三种层状材料中同时产生光生载流子并实现超高光响应。而近红外区只有石墨烯是吸收媒介,因此光响应较弱,在可见及近红外区,该器件的探测率分别高达 10^{15} cm \cdot Hz $^{1/2}$ /W和 10^{11} cm \cdot Hz $^{1/2}$ /W。基于光电导及光伏效应的光电探测,光子能量通常要高于半导体材料的带隙,而光热电效应主导的光电探测理论上不受带隙限制,为超宽带光电转换提供更多可能,并展现出零偏压下工作、低功耗等诸多优势。光热电效应源自器件沟道存在的温度梯度,一般需要满足沟道材料非对称或器件结构非对称等条件。Sharma等^[48]利用Bi₂Se₃纳米线制备了光热电器件,在1064 nm光照下,光响应率达300 A/W,响应时间约为0.5 s。

4 表面等离子激元热电子红外探测

4.1 表面等离子激元热电子光电探测的原理

等离激元诱导热电子光电转换过程中,PHET机制最为常见。在典型的贵金属-半导体模型中,等离激元诱导的热电子从费米面附近被激发到较高能级,能量高于肖特基势垒的热电子能够在100 fs左右的时间内转移到半导体中,然后被外电路收集形成光电流。

相较于常规的光电探测器,热电子光电器件在以下几方面具有优势:

1) 在提高光电转换效率方面。在载流子与声子相互作用下,热载流子的能量弛豫给晶格,并以热能形式耗散掉。热电子器件能够有效避免能量弛豫损失,相较于常规器件可实现更高效的光电转换。另外,由于以电子-声子相互作用的能量弛豫时间通常在ps量级,故可以通过声子瓶颈效应及Auger-heating减缓弛豫过程,进一步提高热载流子的收集效率^[49]。Li等^[49]利用瞬态吸收技术研究了MAPbBr₃纳米晶体中的慢弛豫过程,发现在低泵浦频率下热载流子弛豫过程的减慢主要归因于声子瓶颈效应的影响。在高泵浦频率下,热载流子的弛豫速率主要受Auger heating效应影响,在大

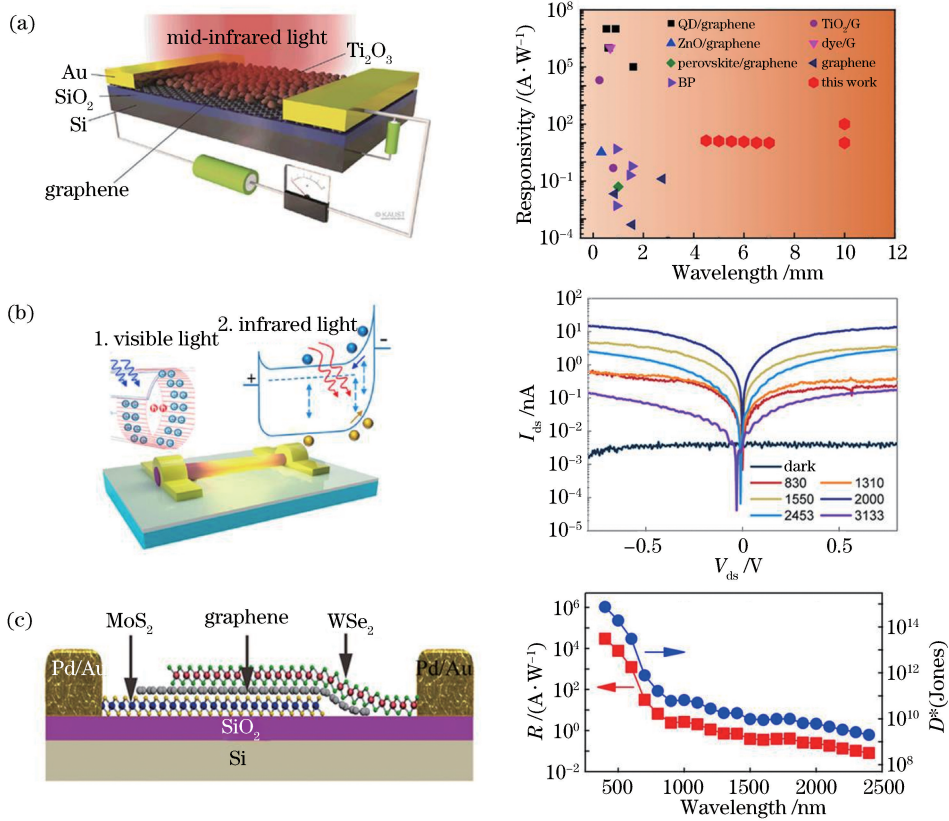


图 5 低维红外光电探测器。(a) Ti₂O₃量子点/石墨烯红外光电导探测器结构示意图及不同光波长下的光电响应^[4]；(b)基于 InAs 纳米线的探测器示意图及不同波长光照下的输出特性曲线^[46]；(c) MoS₂-graphene-WSe₂ 异质结光伏型红外探测器及在不同光波长下的光电响应^[47]

Fig. 5 Infrared photodetectors based on low dimensional materials. (a) Structure of Ti₂O₃-graphene infrared photoconductor and photoelectric response under different light wavelengths^[4] ; (b) diagram of InAs nanowire photodetector and output characteristics under different illumination wavelengths^[46] ; (c) photovoltaic infrared detector based on MoS₂-graphene-WSe₂ heterostructure and photoelectric response at different wavelengths^[47]

尺寸的纳米晶体中弛豫速率更慢。弛豫过程的减慢使得热载流子的收集效率显著提高,室温下净余能量约为 0.6 eV 的热电子的收集效率高达约 83 %,注入时间约为 0.2 ps。

2)在实现快速光电响应方面。依据 Marcus 理论,电子转移速率与受主态密度、初末态能级差及电子耦合强度有关^[50]。热电子可以转移到态密度较高的受主能级,并且转移的速率会随受主态密度的增大而加快。与理论相一致,实验上热电子的转移速度可比弛豫到导带底的电子转移快 2 个量级,在掺杂半导体等离激元材料体系中,超快的热电子转移可以有效避免电子被缺陷态束缚,有望提升光电响应的速度。

3)在实现红外光探测方面。基于热电子的光电转换不再受制于半导体的带隙宽度,即使在入射光子能量小于半导体带隙的情况下,也可以从金属费米面附近处激发出热电子(在掺杂半导体材料中,热

载流子可由费米面附近缺陷态上的电子受激跃迁产生)^[51]。当热电子能量高于肖特基势垒并满足一定动量条件时,热电子即可发生转移并形成光电流,为红外光探测提供更多选择。

4.2 基于贵金属等离激元的热电子红外探测

Fang 等^[52]制备了石墨烯-金纳米天线-石墨烯三明治结构光探测器,如图 6(a)所示,在可见到近红外波段光子激发下,光电流比本征石墨烯增强了 800%。研究表明光电流主要来源于跨越势垒转移到石墨烯沟道,从而被外电路收集的热电子,而等离激元共振引起的电磁场增强对光电流的贡献较小^[52]。Knight 等^[35]将金属纳米天线集成到光二极管结构中,器件在 1.2~1.7 μm 波段皆有响应。该器件虽然成功实现了热电子探测,但内量子效率还比较低(0.01%)^[35]。Sobhani 等^[53]制备了等离激元光栅型光电探测器,如图 6(b)所示。相较于基于纳米天线的结构,该器件在响应率和内量子效率方面

都有很大提升,其在零偏压下的响应度为 0.6 mA/W,内量子效率约为 0.2%。重要的是,该器件能实现窄带光响应(半峰全宽仅为 54 meV),图 6(b)为金光栅厚度分别为 93 nm(峰值最低曲线)、170 nm(峰值中等曲线)及 200 nm(峰值最高曲线)时器件的光响应。该器件仅通过优化器件几何结构,即可实现响应波段在 1295~1635 nm 的有效调节。在之后的工作中,热电子注入效率被逐步提升,Yu 等^[54]发现在金纳米天线-MoS₂ 异质结体系内热电子注入效率可达 38%。Ratchford 等^[55]利用瞬态光谱证实金纳米颗粒嵌入 TiO₂ 体系中的热电子注入效率可高达 45%。Wang 等^[36]将等离激元天线阵列与双层 MoS₂ 相结合,如图 6(c)所示,图中“土”字形和“一”字形结构分别指发生等离激元共振及非共振状态下的金电极。该器件利用热电子实现了亚带隙红外光响应,在 1070 nm 光照下响应率达到 5.2 A/W,器件的光增益达 10⁵。为阐明器件的工作机制,在 MoS₂ 与金纳米天线之间插入 Al₂O₃ 层

进行对比。结果发现,带有 Al₂O₃ 层的结构中光电流几乎为零,表明光电流的主导因素是热电子转移而不是光热电效应。

除了可以通过几何结构调节光响应波段、增大器件响应度之外,表面等离激元热电子器件还在提升响应速度上展现出优势。Pescaglini 等^[56]制备了基于 Au 纳米棒-ZnO 纳米线复合结构的光探测器,如图 6(d)所示,Au 中的热电子跨越势垒注入到 ZnO 纳米线,贡献了光电流。由于热电子的产生和注入过程都发生在亚 ps 时间内,故显著提升了器件的瞬态响应。器件响应时间为 250 ms,比单纯 ZnO 纳米线快 1 个数量级。不过,这一响应速度与热电子的转移速度相比还有非常大的差距,还需深入研究热电子探测过程中影响器件响应时间的关键因素。基于贵金属的等离激元热电子红外探测在高灵敏、快速光电转换方面有很大潜力,但也存在一些问题,比如响应波段通常局限于可见到近红外波段。掺杂半导体等离激元材料为长波红外探测提供了更多的选择。

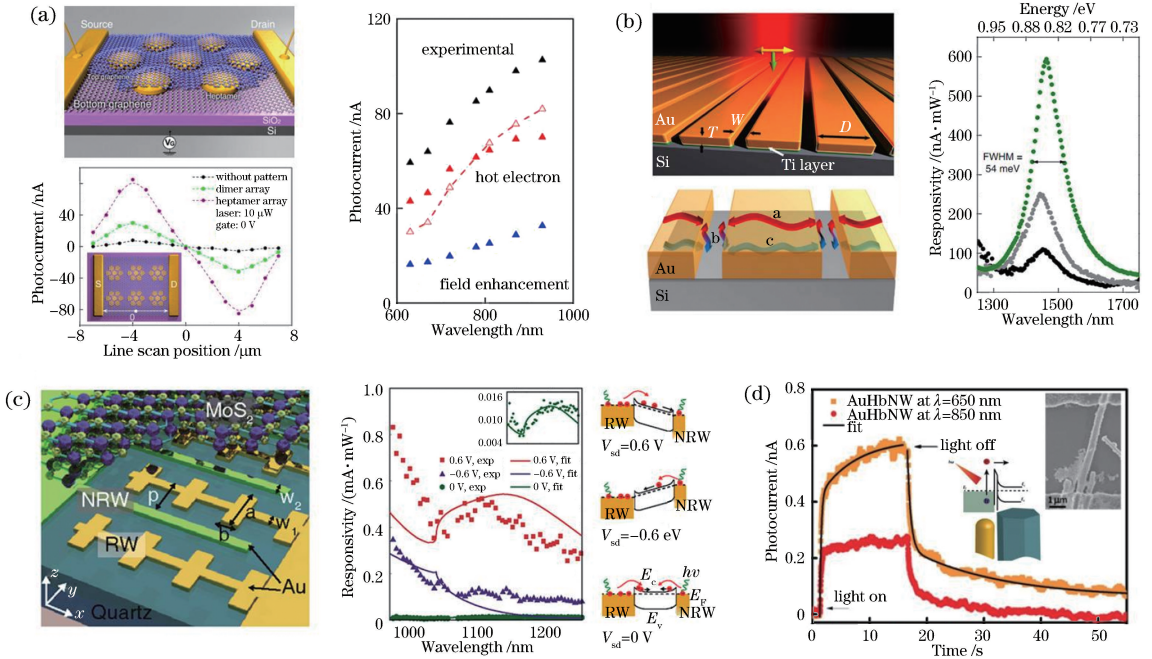


图 6 基于贵金属等离激元热电子的红外探测。(a)金七聚体-石墨烯探测器示意图,光电流随位置变化关系及不同机制对光电流的贡献^[52]; (b)光栅型肖特基结探测器结构示意图及不同金光栅厚度下器件的光响应^[53]; (c)具有非对称金属电极的 MoS₂ 光电探测器示意图,在不同偏压下器件的光响应及能带示意图^[36]; (d) Au-ZnO 纳米线复合场效应晶体管的光电响应,插图为器件结构图及热电子转移示意图^[56]

Fig. 6 Infrared detection based on plasmon-induced hot electrons in noble metals. (a) Schematic of gold heptamer-graphene device, position-dependent photocurrent, and contribution of different mechanisms to photocurrent^[52]; (b) schematic of grating-based Schottky junction detector and photocurrent responsivities of grating-based photodetectors with different gold layer thicknesses^[53]; (c) schematic of MoS₂ photodetector with asymmetric metal electrodes, and photoresponse and energy band under different bias voltages^[36]; (d) photoresponse of Au-ZnO nanowire hybrid field effect transistor, and inset is schematic of device structure and hot electron transfer^[56]

4.3 基于掺杂半导体等离激元的红外探测

在等离激元热载流子光电器件中,对掺杂半导体材料的研究尚少。重掺杂半导体材料可呈现金属性,且局域表面等离激元共振同样可激发出热载流子。近期,Lian 等^[51]对等离激元诱导热空穴转移过程进行了研究,他们构造了 CdS/CuS 纳米晶体异质结,其中的载流子动力学过程如图 7(a)所示。在该体系中,热空穴弛豫到缺陷态之后再转移到 CdS 中,使得电荷分离时间长达 9.2 μs ,有望解决等离激元能量转换系统中存在的电荷超快复合问题,对高性能光电探测的实现具有重要意义。

Sakamoto 等^[57]研究了 ITO 纳米晶体/SnO₂ 之间的热电子转移,发现在红外光激发下,ITO 中等离激元诱导热电子的注入效率高达 33%,并且电荷分离时间为 2~200 μs 。电化学测量结果显示,该结构可以实现对 800~2547 nm 红外光的探测,如图 7(b)所示。Ni 等^[9]将硼掺杂硅量子点与石墨烯复合,实现了紫外到中红外的宽波段探测,如图 7(c)所示。在紫外到近红外光激发下,价带电子跃迁到带间缺陷态或导带上,价带中留下的空穴则转移到石墨烯沟道。在 532 nm 光照下,器件响应率高达 10⁹ A/W;而在中红外光照下,量子点与石墨烯

之间没有发生电荷转移,此时光响应的提高归因于局域表面等离激元共振所引起的光吸收增强。该器件在中红外波段(约 3 μm)的响应率和探测率分别为 44.9 A/W 和 10⁵ cm²·Hz^{1/2}/W^[9]。该工作表明掺杂半导体材料在宽波段高灵敏红外探测上具有重要应用价值,并且推进了石墨烯-硅基集成技术在高性能光电器件上的应用。Sun 等^[26]将 Cu_{3-x}P 量子点与石墨烯相复合,利用量子点在近红外波段的等离激元共振吸收特性,实现了高灵敏的红外探测。在 1550 nm 波段响应率达到 9.34 A/W。器件的光电流主要归因于量子点的光吸收及石墨烯沟道的高迁移率^[26]。

由于半导体材料体系中载流子的动力学过程较为复杂,涉及缺陷态束缚、杂质散射等问题。半导体的结晶程度和掺杂浓度等都会对等离激元共振特性产生影响^[58];另外,化学合成的半导体纳米晶通常带有配体,这些化学配体的长度、类型等也会影响载流子的传输及光电转换效率^[27]。未来对基于掺杂半导体的红外探测器的研究还需进一步深入,可利用计算模拟对等离激元共振特性进行设计^[59],并明晰其中热载流子的具体动力学过程以及对光电流的贡献程度等。

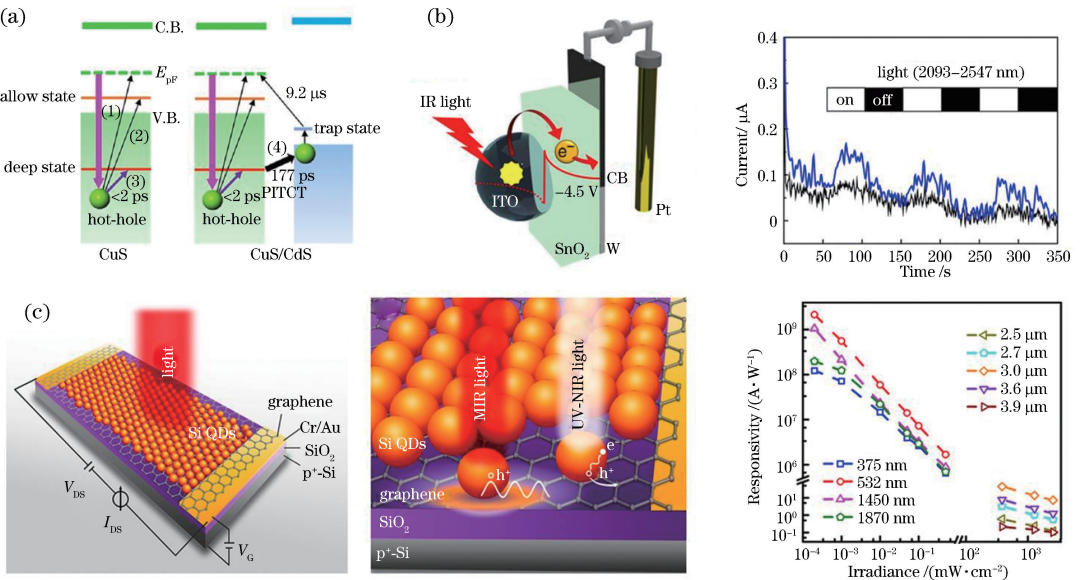


图 7 基于掺杂半导体等离激元的光电探测器件。(a)等离激元诱导热空穴在 CdS/CuS 纳米晶体异质结体系中转移的具体过程^[51];(b)器件结构及 ITO/SnO₂ 异质结处光电转换示意图(左),器件的红外光响应(右)^[57];(c)硼掺杂硅量子点/石墨烯复合结构光探测器件(左)及在光照下载流子转移示意图(中),不同波长下的光电响应(右)^[9]

Fig. 7 Photodetection based on doped plasmonic semiconductors. (a) Plasmon-induced hot-hole transfer in the system of CdS/CuS nanocrystal heterostructure^[51]; (b) schematic of the device, the photoelectric conversion at ITO/SnO₂ heterostructure (left), and photoresponse of the device at infrared region (right)^[57]; (c) schematic of the structure (left) and charge transfer (middle) of the hybrid phototransistor based on B-doped Si quantum dots and graphene. Responsivity at different wavelengths (right)^[9]

5 结 论

从原理上概述表面等离激元诱导热电子的产生,分析表面等离激元热电子探测器在高效、快速响应及红外光探测方面的优势,并且总结了近年来基于表面等离激元热电子的光电转换的代表性工作。前期研究工作在理解热载流子动力学过程及器件性能优化上有很大发展,但仍存在诸多问题和挑战。为进一步优化器件性能,还需深入研究载流子的动力学过程,比如热电子激发后的能量及动量分布,传输过程中载流子的散射,转移过程中异质界面的反射等。提高热载流子的收集效率是当前亟需解决的关键问题之一,可以采取降低势垒、载流子倍增等手段进行尝试。探寻对热电子动量的有效操控手段,使其垂直于异质界面以利于有效转移,或许是提高热电子注入效率的另一途径。缺陷态对表面等离激元热电子的影响还有待进一步研究,可以结合超快光谱等实验手段对载流子的动力学过程进行分析,研究缺陷对热电子寿命和转移过程等的影响。掺杂半导体等离激元材料是未来红外热电子光电探测中值得深入研究的方向,可以通过材料的选择、掺杂类型的控制、缺陷态的操控等方式,实现对器件光电响应的优化。另外,在掺杂半导体材料中,对热空穴动力学过程的理解还需要进一步深化。

参 考 文 献

- [1] Mueller T, Xia F N, Avouris P. Graphene photodetectors for high-speed optical communications [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(5): 297-301.
- [2] Rogalski A, Antoszewski J, Faraone L. Third-generation infrared photodetector arrays[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(9): 091101.
- [3] Yu Y F, Miao F, He J, *et al.* Photodetecting and light-emitting devices based on two-dimensional materials[J]. *Chinese Physics B*, 2017, 26(3): 036801.
- [4] Yu X C, Li Y Y, Hu X N, *et al.* Narrow bandgap oxide nanoparticles coupled with graphene for high performance mid-infrared photodetection[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 4299.
- [5] Fang H H, Hu W D. Photogating in low dimensional photodetectors[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(12): 1700323.
- [6] Adinolfi V, Sargent E H. Photovoltage field-effect transistors[J]. *Nature*, 2017, 542(7641): 324-327.
- [7] Lu X W, Jiang P, Bao X H. Phonon-enhanced photothermoelectric effect in SrTiO₃ ultra-broadband photodetector [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 138.
- [8] Liu E F, Long M S, Zeng J W, *et al.* High responsivity phototransistors based on few-layer ReS₂ for weak signal detection [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(12): 1938-1944.
- [9] Ni Z Y, Ma L L, Du S C, *et al.* Plasmonic silicon quantum dots enabled high-sensitivity ultrabroadband photodetection of graphene-based hybrid phototransistors [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(10): 9854-9862.
- [10] Agrawal A, Johns R W, Milliron D J. Control of localized surface plasmon resonances in metal oxide nanocrystals [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2017, 47(1): 1-31.
- [11] Du L C, Furube A, Yamamoto K, *et al.* Plasmon-induced charge separation and recombination dynamics in gold-TiO₂ nanoparticle systems: dependence on TiO₂ particle size [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(16): 6454-6462.
- [12] Clavero C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(2): 95-103.
- [13] Marchuk K, Willets K A. Localized surface plasmons and hot electrons [J]. *Chemical Physics*, 2014, 445: 95-104.
- [14] Spoor F C M, Kunneman L T, Evers W H, *et al.* Hole cooling is much faster than electron cooling in PbSe quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 695-703.
- [15] Landsberg P T. *Recombination in semiconductors* [M]. UK: Cambridge University Press, 2003.
- [16] Boehme S C, Azpiroz J M, Aulin Y V, *et al.* Density of trap states and auger-mediated electron trapping in CdTe quantum-dot solids [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5): 3056-3066.
- [17] Mooney J, Krause M M, Saari J I, *et al.* Challenge to the deep-trap model of the surface in semiconductor nanocrystals [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(8): 081201.
- [18] Konstantatos G, Levina L, Fischer A, *et al.* Engineering the temporal response of photoconductive photodetectors via selective introduction of surface trap states [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(5): 1446-1450.
- [19] Jiang J, Ling C Y, Xu T, *et al.* Defect engineering

- for modulating the trap states in 2D photoconductors [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(40): 1804332.
- [20] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. Surface plasmon subwavelength optics [J]. *Nature*, 2003, 424(6950): 824-830.
- [21] Xia Y N, Halas N J. Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures[J]. *MRS Bulletin*, 2005, 30(5): 338-348.
- [22] Wang Z L. A review on research progress in surface plasmons[J]. *Progress in Physics*, 2009, 29(3): 287-324.
王振林. 表面等离激元研究新进展[J]. *物理学进展*, 2009, 29(3): 287-324.
- [23] Shan H Y, Zu S, Fang Z Y. Research progress in ultrafast dynamics of plasmonic hot electrons [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(3): 030002.
单杭永, 祖帅, 方哲宇. 表面等离激元热电子超快动力学研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(3): 030002.
- [24] Lounis S D, Runnerstrom E L, Llordés A, *et al.* Defect chemistry and plasmon physics of colloidal metal oxide nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(9): 1564-1574.
- [25] Lee J, Gim Y, Yang J, *et al.* Graphene phototransistors sensitized by Cu_{2-x}Se nanocrystals with short amine ligands[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(9): 5436-5443.
- [26] Sun T, Wang Y J, Yu W Z, *et al.* Flexible broadband graphene photodetectors enhanced by plasmonic Cu_{3-x}P colloidal nanocrystals[J]. *Small*, 2017, 13(42): 1701881.
- [27] Gong M G, Sakidja R, Liu Q F, *et al.* Broadband photodetectors enabled by localized surface plasmonic resonance in doped iron pyrite nanocrystals [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(8): 1701241.
- [28] Li X G, Xiao D, Zhang Z Y. Landau damping of quantum plasmons in metal nanostructures [J]. *New Journal of Physics*, 2013, 15(2): 023011.
- [29] Brongersma M L, Halas N J, Nordlander P. Plasmon-induced hot carrier science and technology [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(1): 25-34.
- [30] Huang X Y, Li H B, Zhang C F, *et al.* Efficient plasmon-hot electron conversion in Ag-CsPbBr_3 hybrid nanocrystals [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1163.
- [31] Zheng B Y, Zhao H Q, Manjavacas A, *et al.* Distinguishing between plasmon-induced and photoexcited carriers in a device geometry[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7797.
- [32] Wu K F, Rodríguez-Córdoba W E, Yang Y, *et al.* Plasmon-induced hot electron transfer from the Au tip to CdS rod in CdS-Au nanoheterostructures [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(11): 5255-5263.
- [33] Li J T, Cushing S K, Meng F K, *et al.* Plasmon-induced resonance energy transfer for solar energy conversion[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(9): 601-607.
- [34] Wu K, Chen J, McBride J R, *et al.* Efficient hot-electron transfer by a plasmon-induced interfacial charge-transfer transition [J]. *Science*, 2015, 349(6248): 632-635.
- [35] Knight M W, Sobhani H, Nordlander P, *et al.* Photodetection with active optical antennas [J]. *Science*, 2011, 332(6030): 702-704.
- [36] Wang W Y, Klots A, Prasai D, *et al.* Hot electron-based near-infrared photodetection using bilayer MoS_2 [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(11): 7440-7444.
- [37] Li W, Valentine J. Metamaterial perfect absorber based hot electron photodetection [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(6): 3510-3514.
- [38] Tagliabue G, Jermyn A S, Sundararaman R, *et al.* Quantifying the role of surface plasmon excitation and hot carrier transport in plasmonic devices[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3394.
- [39] Schwind M, Kasemo B, Zorić I. Localized and propagating plasmons in metal films with nanoholes [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1743-1750.
- [40] Wurtz G A, Pollard R, Hendren W, *et al.* Designed ultrafast optical nonlinearity in a plasmonic nanorod metamaterial enhanced by nonlocality [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(2): 107-111.
- [41] Liu M Y, Zhou W, Wang T, *et al.* High performance Au-Cu alloy for enhanced visible-light water splitting driven by coinage metals[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(25): 4694-4697.
- [42] Blandre E, Jalas D, Petrov A Y, *et al.* Limit of efficiency of generation of hot electrons in metals and their injection inside a semiconductor using a semiclassical approach[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(9): 3613-3620.
- [43] Yu Y F, Li Z Z, Wang W H, *et al.* Investigation of multilayer domains in large-scale CVD monolayer graphene by optical imaging [J]. *Journal of Semiconductors*, 2017, 38(3): 033003.

- [44] Konstantatos G, Badioli M, Gaudreau L, *et al.* Hybrid graphene-quantum dot phototransistors with ultrahigh gain[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(6): 363-368.
- [45] Liu C H, Chang Y C, Norris T B, *et al.* Graphene photodetectors with ultra-broadband and high responsivity at room temperature [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(4): 273-278.
- [46] Fang H H, Hu W D, Wang P, *et al.* Visible light-assisted high-performance mid-infrared photodetectors based on single InAs nanowire [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(10): 6416-6424.
- [47] Long M S, Liu E F, Wang P, *et al.* Broadband photovoltaic detectors based on an atomically thin heterostructure [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(4): 2254-2259.
- [48] Sharma A, Bhattacharyya B, Srivastava A K, *et al.* High performance broadband photodetector using fabricated nanowires of bismuth selenide [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19138.
- [49] Li M J, Bhaumik S, Goh T W, *et al.* Slow cooling and highly efficient extraction of hot carriers in colloidal perovskite nanocrystals [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14350.
- [50] Olshansky J H, Ding T X, Lee Y V, *et al.* Hole transfer from photoexcited quantum dots: the relationship between driving force and rate [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(49): 15567-15575.
- [51] Lian Z C, Sakamoto M, Matsunaga H, *et al.* Near infrared light induced plasmonic hot hole transfer at a nano-heterointerface [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2314.
- [52] Fang Z Y, Liu Z, Wang Y M, *et al.* Graphene-antenna sandwich photodetector [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3808-3813.
- [53] Sobhani A, Knight M W, Wang Y M, *et al.* Narrowband photodetection in the near-infrared with a plasmon-induced hot electron device [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1643.
- [54] Yu Y, Ji Z H, Zu S, *et al.* Ultrafast plasmonic hot electron transfer in Au nanoantenna/MoS₂ heterostructures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(35): 6394-6401.
- [55] Ratchford D C, Dunkelberger A D, Vurgaftman I, *et al.* Quantification of efficient plasmonic hot-electron injection in gold nanoparticle-TiO₂ films[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(10): 6047-6055.
- [56] Pescaglini A, Martín A, Cammi D, *et al.* Hot-electron injection in Au nanorod-ZnO nanowire hybrid device for near-infrared photodetection [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(11): 6202-6209.
- [57] Sakamoto M, Kawawaki T, Kimura M, *et al.* Clear and transparent nanocrystals for infrared-responsive carrier transfer [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 406.
- [58] Cai X Y, Wang X W, Li R X, *et al.* Controllable modulation of surface plasmon resonance wavelength of ITO thin films [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(5): 051602.
蔡昕旻, 王新伟, 李如雪, 等. ITO 薄膜表面等离子体共振波长的可控调节 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(5): 051602.
- [59] Lai S M, Huang Z W, Wang Y J, *et al.* Simulation and analysis of local surface plasmon resonance of Ag nanostructures [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(12): 122601.
赖淑妹, 黄志伟, 王仰江, 等. Ag 纳米结构局域表面等离子体共振模拟与分析 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(12): 122601.