

激光与光电子学进展

基于表面等离激元的石墨烯光电探测器研究进展

吴培培¹, 付永启^{1*}, 杨俊²

¹电子科技大学物理学院, 四川 成都 610054;

²中国科学院重庆绿色智能技术研究院微纳制造与系统集成研究中心, 重庆 400700

摘要 光电探测器作为一种重要的光电子器件, 提高其性能是广受关注的研究课题。近年来, 采用纳米结构突破了原有红外光电探测器发展的瓶颈, 越来越多的人使用金属纳米颗粒、纳米结构图形化石墨烯、谐振腔等激发表面等离激元, 促进光-物质交互作用, 得到了高性能光电探测器。文中从图形化石墨烯、金属纳米颗粒、量子点、周期性纳米结构几个方面介绍了基于表面等离激元研制的石墨烯光电探测器的进展。

关键词 探测器; 石墨烯; 等离激元; 红外; 光电探测器; 纳米结构

中图分类号 TL814

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.0700002

Graphene Photodetectors Based on Surface Plasmons

Wu Peipei¹, Fu Yongqi^{1*}, Yang Jun²

¹School of Physics, University of Electronic Science and Technology, Chengdu, Sichuan 610054, China;

²Nano Manufacturing and System Integration Research Center, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400700, China

Abstract Improving the performance of the photoelectric-detectors, as a kind of the important optoelectronic devices, is a key research topic. In recent years, using nanostructure has resolved the bottleneck in the development of traditional infrared photoelectric-detectors. Metal nanoparticle, patterned-graphene with nanostructure, and resonators have been extensively used to stimulate the surface plasmon, promoting the interaction between light and matter to obtain a relatively high-performance photodetector. Herein, graphene photodetectors based on surface plasmons are mainly introduced, which have been developed from the aspects of patterned-graphene nanostructure, metal nanoparticle, quantum dots, and periodic nanostructure.

Key words detectors; graphene; plasmon; infrared; photodetectors; nanostructure

OCIS codes 160.6000; 300.6300; 230.0040

1 引 言

石墨烯是具有单原子厚度、六边形结构的类金属二维材料, 具有零带隙、较高载流子迁移率和费米能级易于调控等特点^[1-6]。石墨烯分为单晶石墨烯^[7]和多晶石墨烯, 其中与多晶石墨烯相比, 单晶石

墨烯的制备难度更高, 目前还不具有大面积制备单晶石墨烯的技术。石墨烯首次是由 Geim 于 2004 年通过机械剥离方法制得, 随着石墨烯越来越广泛的应用, 目前石墨烯的制备主要有 4 种方法: 机械剥离法、外延生长法、化学气相沉积法^[8]和氧化还原法。石墨烯在宽光谱范围内具有吸收入射光、对光具有

收稿日期: 2020-06-24; 修回日期: 2020-07-19; 录用日期: 2020-07-23

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFE0131900)

*E-mail: yqfu@uestc.edu.cn

较低的饱和通量等光学性质,它的应用打破了传统光电探测器发展的限制。

光电探测器将光信号转换为电信号,这在军事、通信和成像等领域都具有重要作用。为了实现对光信号的有效利用,即提高光电探测器的量子效率、响应时间、比探测率^[9-15]等性能指标,研究人员做了各种尝试,他们通过改变光电探测器的结构、改善吸光材料、研究工作原理来提高其性能。近年来,基于表面等离子激元的光电探测器引起越来越多的研究人员的重视,这又进一步促进了光电探测器的发展。

表面等离子激元^[16-23]是在金属表面区域由自由电子和光子相互作用形成的电磁振荡。表面电荷振荡与光波电磁场之间的相互作用使得表面等离子激元具有很多独特的性质。这也使得利用表面等离子激元研制的光电探测器具有更加优良的探测性能。表面等离子激元这个概念在很久之前就已经被提及,最初研究人员只是针对金属材料提到了表面等离子激元,但金属表面等离子激元具有场约束较弱、光谱共振较窄和可调谐范围有限等缺点,然而石墨烯表面等离子激元完全避免了这些不足,而且石墨烯表面等离子激元引起自由电子共振产生的局部电磁场可以有效增强光的吸收利用。本文主要针对在此之前科研人员发表过的相关文献进行一定程度的归纳与总结。

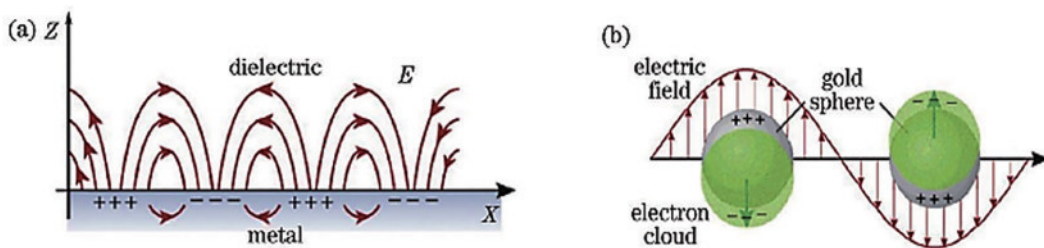


图1 表面等离子激元的基本原理^[29]。(a)金属与介质界面处传播的表面等离子极化激元示意图;(b)金属纳米球的局域表面等离子激元共振示意图

Fig. 1 Fundamental of surface plasmons^[29]. (a) Schematic of surface plasmon polaritons at metal-dielectric interface; (b) schematic of localized surface plasmon resonance in metal nanosphere

当分子处于局部强电磁场时,分子的红外光谱响应^[30-33]会得到增强,进而提高红外光谱的探测灵敏度。激发表面等离子激元的必要条件是使入射光频率与吸收材料的吸收频率发生共振。研究人员根据这一点,结合所用材料研究设计出了多种基于表面等离子激元的光电探测器。如:利用特定波长的入射光、谐振腔结构增大对光的吸收;采用不同尺

2 理论基础

2.1 表面等离子激元的产生机制

表面等离子激元是在金属表面区域由自由电子和光子相互作用形成的电磁振荡,且其波长小于自由空间光的波长,在材料表面可以获得强度远远高于自由空间光强度的强局域电磁场。表面等离子激元与入射光的相互作用,因作用机理不同,可以产生两种表面等离子激元,即传输型表面等离子极化激元和非传输型局域表面等离子激元^[24-28]。图1(a)和图1(b)所示分别为在金属与介质界面处传播的表面等离子极化激元和金属纳米球的局域表面等离子激元^[29]。其中:在金属与介质界面处传播的表面等离子极化激元指的是金属表面的自由电子与介质界面处的入射电磁波相互耦合而形成的可沿界面传播的电磁波,见图1(a)。而金属纳米球的局域表面等离子激元为非传输波,产生原理如图1(b)所示。当入射电磁波与金属球表面自由电子相互作用时,外部电场的存在使得自由正负电荷在同方向上偏离球心,偏离球心之后的自由正负电荷形成偶极子,偶极子产生的电场方向刚好与外部电场的方向相反。在偶极子产生的电场作用下,自由正负电荷受到电场力的作用会回到平衡位置,当产生电场的电场力的固有频率和入射电磁波的频率一致时,局部表面等离子激元产生。

寸的纳米结构激发表面等离子激元、棱镜耦合和光栅耦合等。

2.2 表面等离子激元的应用及发展

很久以前,研究人员就发现金属纳米颗粒或者合金纳米颗粒在可见光具有很高的宽带光吸收特性。这种情况产生的原因是费米能级附近导带上的自由电子在电磁场的驱动下发生集体振荡,即产

生局域表面等离子激元。金属等离子激元最早被应用的时间可以追溯到古罗马时期。金和银纳米颗粒是最早被发现可以利用其表面等离子激元性质显著增加单分子膜红外吸收的金属。由于贵金属金和银具有较低的光学损耗,因此被视为最常用的红外表面等离子激元材料。然而,银化学性质不稳定,在空气中极易被氧化,会影响等离子激元器件的稳定性;而金的化学性质比较稳定,是一种具有高性能的红外表面等离子激元材料。由于科技的发展,研究人员对表面等离子激元的研究日益深入,而金属表面等离子激元场约束较弱、光谱共振较窄和可调谐范围有限等,极大地限制了其在红外区域等离子激元的应用及发展。为了克服金属表面等离子激元调制的瓶颈,研究人员尝试着用半导体、超导体、拓扑绝缘体等材料激发表面等离子激元。后来,随着石墨烯材料的发现,凭借其优越的性能,研究人员将研究的目标集中在石墨烯上,发现石墨烯作为一种类金属材料,也可以产生表面等离子激元,这一发现进一步促进了表面等离子激元应用的发展。与其他激发表面等离子激元的材料相比,石墨烯表面等离子激元对光谱的增强作用最为明显。此外,石墨烯表面等离子激元具有高光场压缩(自由空间光的波长可以被压缩 10^{-2} 以上)、高度增强的局域电磁场(增强倍数可超过5个数量级)、动态可调的光谱响应以及较低的本征损耗等优异性质^[34-36],极大地促进了宽波段表面增强红外光谱领域的发展。

然而石墨烯表面等离子激元除了具有上述优点外,也有其不足之处。其一,石墨烯表面等离子激元激发效率比较低(1%~5%),等离子激元谐振模式与分子振动模式的相互作用较弱,导致当前石墨烯表面等离子激元红外光谱技术存在增强倍数较低的问题。因此,提高石墨烯表面等离子激元的激发效率,具有重要的科学研究意义。其二,石墨烯表面等离子激元极易与基底声子发生耦合,这是因为石墨烯表面等离子激元在太赫兹到中红外波段都是可调的,这个波长范围包括了声子振动频率。当等离子激元频率与基底声子的频率比较接近时,两者就会发生耦合。特别地,对于单层石墨烯而言,当石墨烯表面等离子激元的频率在声子频率范围很宽的区域时,两者就可以发生耦合;然而对于双层石墨烯或多层石墨烯而言,其表面等离子激元的频率只有在与声子频率十分接近时才会发生耦合。这对光电探测器结构的设计是一个局限条件。为解决这一问题,需

采用特定频率的入射光或者特殊的基底材料。

经过十几年的研究,石墨烯表面等离子激元相关的理论和实践都已经取得了重要进展。2007年,通过随机相位近似理论得到了石墨烯等离子激元的色散关系;2011年,借助石墨烯微米条带,科研人员第一次用实验验证了石墨烯等离子激元的色散关系;2012年,采用散射型近场光学显微镜在实空间观测到了6H-SiC基底的石墨烯等离子激元模式的分布情况,并且实现了等离子激元模式的开关;2013年,实现了利用实验解释石墨烯等离子激元的衰减机制。基于石墨烯等离子激元的发展,其在生物传感、成像、晶体管、光电探测器等领域都有广泛的应用且具有更大的发展空间,表面等离子激元可以极大地增强对入射光的利用,这将为之后更高性能器件的研制打开一扇新的大门。

3 探测器研究进展

光电探测器是一种将光信号转换为电信号的器件,其在军事、国防、人们日常生活中都有重要作用,因此光电探测器的发展非常迅速。随着科技的进步,更多新型的光电材料被发现,并且随着制造工艺技术的提高,制成的光电探测器的性能也越来越好。但是人们对光电探测器的需求也越来越高,希望探测器具有更高的比探测率和更高的光电转换效率等,因此对探测器展开更进一步研究具有重要意义。

在继发现金属表面等离子激元以及石墨烯材料之后,科研人员发现采用石墨烯材料作为光吸收材料或者光电流传输的沟道,可以在一定程度上提高光电探测器的性能指标;后来在不断的尝试过程中发现,借助石墨烯表面等离子激元的特殊性质,可以进一步提高光电探测器的性能。因此,后续出现了很多基于石墨烯表面等离子激元光电探测器的报道。石墨烯表面等离子激元具有低本征损耗、高局域性电场、动态可调谐等特点,采用纳米结构成功激发石墨烯表面等离子激元可以使入射光得到高效利用,进而有效地提高石墨烯光电探测器的光响应。这为后续高性能光电探测器的进一步研究奠定了基础。

激发石墨烯表面等离子激元的纳米结构有两种制作方法:一种是通过光刻的方法将周期性纳米结构图形化到石墨烯上,这种方法需要事先设计好所需要的纳米结构模板;另一种是通过石墨烯与其他表面等离子体结构(金属纳米颗粒、量子点、光栅

等)耦合,这种方法操作简单,成本低。基于此,结合在此之前发表的相关文献,接着根据石墨烯表面等离激元的两种激发方式展开论述。

3.1 直接激发石墨烯表面等离激元

将石墨烯作为光活跃材料,直接激发石墨烯表面等离激元可以有效地提升光电转换效率,并且实现从红外到太赫兹波段的光电探测。直接激发石墨烯表面等离激元有两种方法:一是使用特定波长的入射光,使光波长与基底形成共振;二是使用多种形状的纳米结构将石墨烯图形化。在后续的研究中发现,将石墨烯图形化可以更有效地发挥二维材料石墨烯表面等离激元的优势,进一步促进科研事业的发展。

有研究人员提出,激发光束经过一个玻璃棱镜耦合^[37]可以满足入射光波矢的动量匹配条件并成功激发表面等离激元,如图 2(a)所示。实验中采用了不同波长的激发光和不同极化方式的入射光进行对比,结果发现:一是在表面等离子体共振倾角

处具有最大的光电流;二是入射光的波长越短,表面等离子体共振倾角就会越深越宽,光电流就会越大;三是与s极化光相比,p极化的入射光可以更好地与表面等离激元进行耦合,从而产生更大的光电流。这打破了单层石墨烯吸收率低对石墨烯基光电探测器光响应的限制,极大地增加了光电流的产生。利用石墨烯表面等离激元可以实现气体分子的无标记检测,这在微量元素的检测与应用方面具有重要作用。Hu等^[38]利用石墨烯表面等离激元较强的场限域效应以及气体分子在石墨烯纳米棒上较高的物理吸附特性,设计了如图 2(c)所示的检测气体分子装置,采用带压力计的金属腔室进行精准测量并控制气体参数。通过红外光束照射,激发石墨烯纳米棒阵列中的表面等离激元,并直接通过静电掺杂实现原位控制栅极电压。表面等离激元与气体分子耦合,实现了气体分子旋转振动谱的探测。这为利用石墨烯表面等离激元纳米结构识别气体分子的各种新兴应用打开了大门。

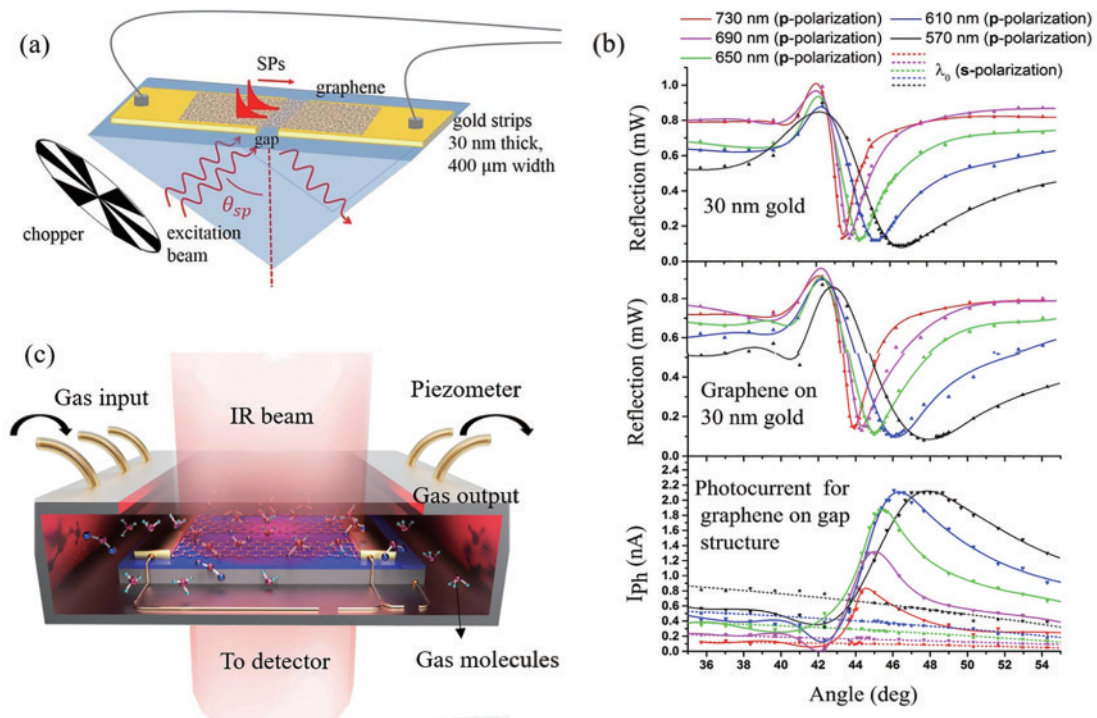


图 2 石墨烯光电探测器的实验原理图。(a)石墨烯光电探测器原理结构图^[37]; (b)不同极化角度的光电流^[37]; (c)石墨烯表面等离激元识别气体的设备原理图^[38]

Fig. 2 Schematic of the graphene photo-detector experiment. (a) Structure schematic of the graphene photo-detector^[37]; (b) photocurrents at different polarization angles; (c) schematic diagram of the graphene plasmon device for gas identification^[38]

与金属表面等离激元相似,石墨烯也可被各种不同尺寸和形状的纳米结构图形化,从而实现表面

等离激元的激发。一般情况下,实验上对石墨烯表面等离激元的研究都是通过分析石墨烯微纳结构

阵列的吸收光谱来实现的,最常用的微纳结构阵列包括纳米条带阵列和纳米圆盘阵列两种。

最初,Salamin等^[39]提出通过纳米尺寸、蝴蝶结形状的金属将石墨烯图形化,如图3(a)和图3(b)所示,石墨烯上蝴蝶结形状的金属纳米结构可以增强石墨烯的场限域效应和增加对光的吸收,位于硅波导两侧的金属电极,可对其施加偏置电压。其中,当入射光被石墨烯吸收时,由于热计量效应,产生的载流子会增加石墨烯通道的导电性,这在很大程度上增强了石墨烯的场限域效应和光吸收;此外,通过调节不同的偏压分析探测器的光响应,当石墨烯为双层时,得出在偏压为-0.6 V时该探测器具有0.4 A/W的响应度。这一设计为新型、迷你型光

电探测器的研究提供了新思路,且首次基于石墨烯表面等离激元的设备实现了具有100 Gbit的数据接收。全石墨烯光子集成电路(PLCs)概念^[40]的提出,进一步推动了基于石墨烯表面等离激元的光电探测器的发展。研究人员提出由一条细长的石墨烯带和一个矩形石墨烯带组成的探测器结构,如图3(c)所示,该结构中把细长的石墨烯带用于表面等离子体波导,把矩形的石墨烯带用于有源光子器件(如光电探测器或调制器)。用其对水平入射的光信号进行检测,可得在一定开关比情况下光电流的变化情况,如图3(d)所示,由图可以看出在石墨烯-金属界面处具有最大的光电流,且时间常数小于39.7 ms。杨晓霞等^[41]研究人员通过在石墨烯上制

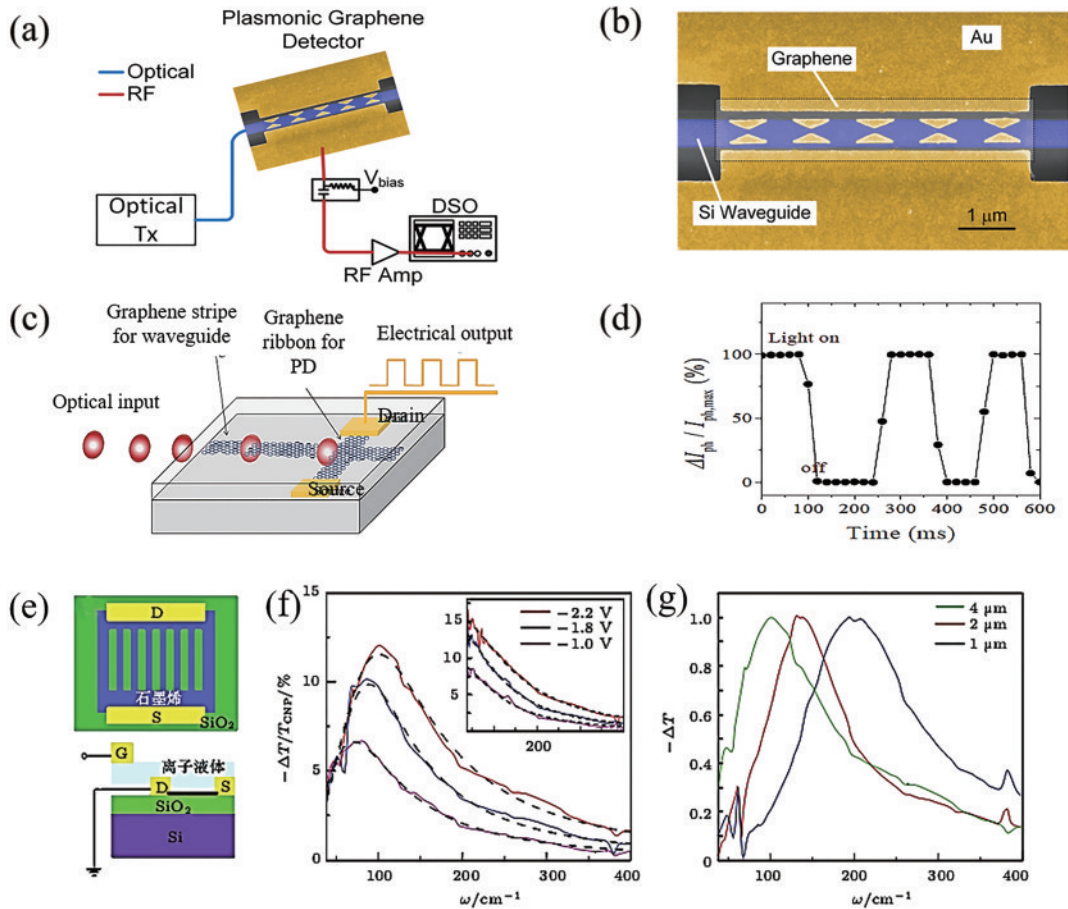


图3 探测器原理图。(a)光学数据接收装备^[39]; (b)等离激元增强石墨烯探测器原理图^[39]; (c)石墨烯等离激元光电探测器的原理图^[40]; (d)一定开关比对应的光电流^[40]; (e)石墨烯条带阵列的俯视图和侧视图^[41]; (f)石墨烯等离激元吸收峰随栅极电压的变化^[41]; (g)石墨烯等离激元吸收峰随石墨烯条带宽度的变化^[41]

Fig. 3 Detector schematic. (a) Experimental setup for optical data reception^[39]; (b) schematic of a plasma enhanced graphene detector^[39]; (c) schematic of the proposed graphene plasmonic photodetector^[40]; (d) photocurrents depending on the light excitation on and off^[40]; (e) top- and side-view illustration of a typical graphene micro-ribbon array^[41]; (f) variation of the absorption peak of graphene plasmon with gate pressure^[41]; (g) change of the absorption peak of graphene plasmon with different graphene micro-ribbon widths^[41]

作微米条带阵列激发了石墨烯表面等离子激元,石墨烯微米条带阵列的俯视图和侧视图如图 3(e)所示。他们指出入射光垂直照射在石墨烯条带阵列,当入射光的偏振方向与石墨烯条带垂直时,可以成功激发石墨烯局部表面等离子激元;当入射光的偏振方向与石墨烯条带平行时,石墨烯条带的光响应就类似于整片石墨烯光响应的情况。也因此可以通过调节偏振片的偏振方向,原位扣除背景信号,从而实现表面等离子激元信号的高精度检测。原位扣除背景信号使得测试光谱上的消光峰来源于石墨烯载流子的集体振荡,也即是石墨烯表面等离子激元,如图 3(f)所示,通过调节栅压可以探测到石墨烯等离子激元信号的变化情况,即实现了动态调节。从图 3(g)中可以看出石墨烯条带的宽度也可以影响石墨烯等离子激元共振的频率,当石墨烯条带的宽度

从几十纳米变化到几微米的过程中,石墨烯等离子激元的共振频率也会相应地从中红外变化到太赫兹波段,从而实现宽光谱的探测。

因为在照明的情况下,石墨烯本征载流子的温度会随着热载流子的产生而增加,这表现为塞贝克电压^[42]。基于塞贝克电压这一机制,有研究人员提出在室温条件下非对称表面等离子激元引入的热载流子光电探测器,如图 4(a)所示,石墨烯基片上的箭头表示热载流子扩散过程;图 4(b)中左部分为石墨烯图形化样品的光学显微镜图像,右边为扫描电子显微镜图像;图 4(c)显示为在费米能级 $E_F = -0.85$ eV,入射光波长 $\lambda_{res} = 8.15$ μm 和源漏极电压 $V_{SD} = 0.9$ V 的条件下石墨烯光电探测器的模拟温度(上)和电位(下)。在这种探测机制下的光电探测器具有 2900 V/W 的响应度、1.1 ×

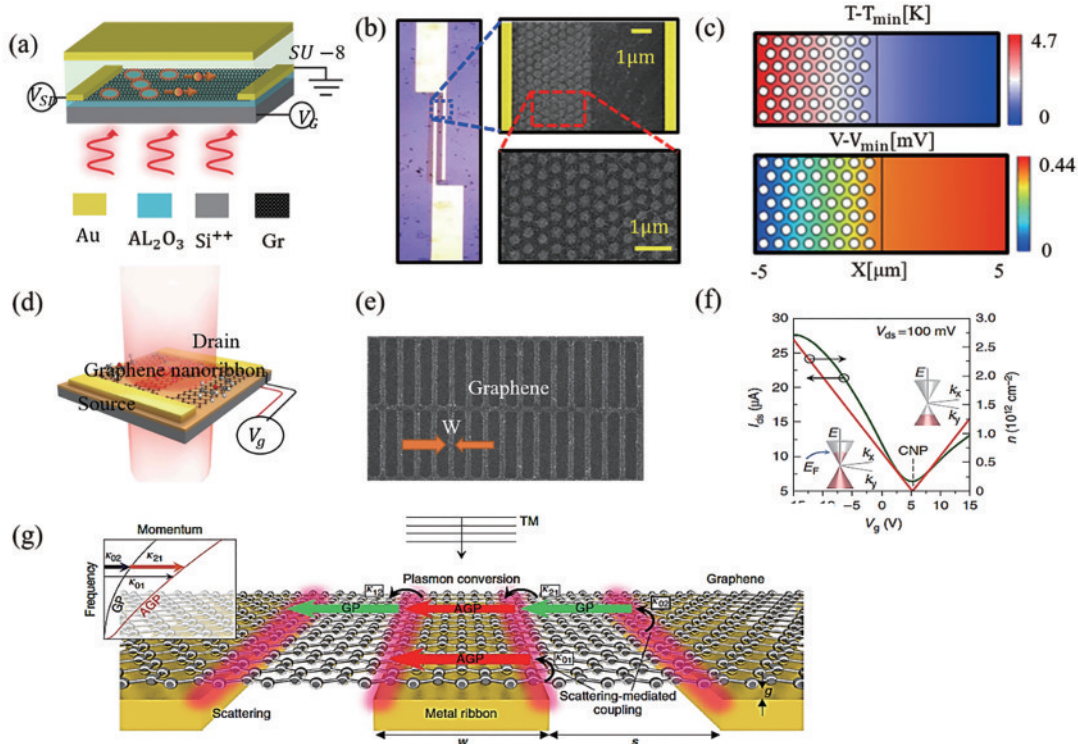


图 4 石墨烯光电探测器的原理图。(a)等离子体辅助热载流子在非对称纳米石墨烯上产生的器件结构示意图^[42];(b)部分图形化石墨烯的扫描电镜图像^[42];(c)石墨烯光电探测器的模拟温度和电位^[42];(d)传感器原理图^[43];(e)石墨烯纳米棒的扫描电镜图像^[43];(f)石墨烯-氟化钙指纹传感器的传输曲线^[43];(g)声等离子体谐振器结构示意图和通常与 TM 极化入射的平面波到等离子体模的耦合路径^[44]

Fig. 4 Schematic of the graphene photo-detector experiment. (a) Schematic of the device architecture of the plasmon-assisted hot carrier generation on an asymmetrically nanopatterned graphene^[42]; (b) a scanning electron microscope image of the partly patterned graphene^[42]; (c) simulated temperature and potential of a graphene photodetector^[42]; (d) schematic of the sensor^[43]; (e) a scanning electron microscope image of the graphene nanoribbon pattern^[43]; (f) transfer curve of our graphene/CaF₂ fingerprint sensor^[43]; (g) schematic illustration of the acoustic plasmon resonator architecture and coupling routes to plasmon modes for an incident plane wave with TM polarization^[44]

10^9 J 的探测率、并且在 $8\sim 12\ \mu\text{m}$ 的区间内具有 $100\ \text{ns}$ 的快速响应^[42]。这种机制的实现首先是利用化学气相沉积法直接制得单层石墨烯,然后对部分石墨烯进行图形化,从而形成不对称结构,再利用狄拉克费米子表面等离激元的激发来控制热载流子的温度,从而实现高性能、可调谐的红外探测器。其中,石墨烯表面等离激元的作用区间一般为太赫兹到中红外,而“分子指纹^[43]”区域特指波长在 $6\sim 16\ \mu\text{m}$ 这一区间。为了进一步推进对纳米尺寸的“分子指纹”这一“领域”的认识,有研究人员提出在氟化钙纳米膜上转移石墨烯,如图 4(d) 所示。由于氟化钙在中红外区域没有基底声子效应,避免了石墨烯表面等离激元结构中较强的表面等离激元-声子耦合问题,并且可以实现覆盖整个“分子指纹区域”的探测,这一机理用于分子检测,可以达到很高的灵敏度,甚至可达到亚单层水平。

然而,表面等离激元的发展仍然面临一些挑战:在激发源与等离激元模式之间存在很大的动量不匹配,导致电磁场限域与自由空间光的耦合不平衡。特别地,石墨烯的声等离子体具有很高的场限域效应,同时也存在很大的动量不匹配^[44]。

基于此,有研究人员指出借助金属带和石墨烯结构,采用两阶耦合机制制成声等离子体谐振器结构,即自由空间光耦合到传统的石墨烯表面等离激元,然后再进一步耦合到超限域的声等离子体上。结构原理如图 4(g) 所示,其中:AGP 和 GP 分别代表石墨烯声表面等离子体和石墨烯表面等离激元; k_{ij} 表示从 i 到 j 模式的耦合系数, $i, j \in \{0, 1, 2\}$ 分别表示自由空间波、石墨烯声等离子体和石墨烯等离激元; w, s, g 分别表示金属棒的宽度、相邻金属棒之间的距离以及石墨烯层与金属棒之间的距离。提到的石墨烯声等离子体谐振腔对入射的中红外光有将近 94% 的吸收,且可以有效地克服电磁场约束与耦合效率之间的不平衡。

3.2 与表面等离激元结构耦合激发石墨烯表面等离激元

3.2.1 金属纳米颗粒

表面等离激元纳米结构作为亚波长散射源和纳米天线,在表面等离激元发生共振的频率处,可以增强光学探测和光响应,进而增强石墨烯光电探测器的灵敏度。有研究人员提出石墨烯-金纳米颗粒探测器,如图 5(a) 所示。该器件在源漏极零偏压和零

栅压的情况下产生 1.5% 的外量子效率,优于之前传统光电探测器量子效率(0.1%~0.2%)一个数量级;光响应可达 $2.2\ \text{mA}\cdot\text{W}^{-1}$,而无金纳米颗粒的光响应为 $0.42\ \text{mA}\cdot\text{W}^{-1}$,光响应率平均提高了 400%^[45]。并且将有纳米颗粒激发与没有纳米颗粒激发的石墨烯表面等离激元的光谱图进行对比,如图 5(b) 所示,石墨烯在玻璃上的紫外可见光谱显示出接近平坦的光谱,吸收量约为 2.3%,纳米颗粒/石墨烯在玻璃上的紫外可见光谱在 515 nm 处存在表面等离激元共振峰,吸收量约为 21%^[45]。此外,也提出金纳米颗粒-石墨烯-甲基硅纳米线阵列探测器,如图 5(c) 所示,其工作原理是:入射的近红外光在表面等离激元和修饰石墨烯的金纳米颗粒的耦合作用下进入硅纳米线。自由空间传输波与纳米结构的耦合作用极大地提高了光电探测器件的开关比(在 850 nm 处具有 10^6 的开关比)^[46]。此外,研究人员指出由金纳米粒子产生的等离子体热电子的隧道效应,可以垂直地通过单层石墨烯,其原理如图 5(e) 所示。由热电子引起的强光电流在石墨烯基垂直光探测器中被测得,强度在等离子体共振波长处达到最大值^[47]。文章还通过逐步增加入射激光功率和上下电极间的偏置电压,研究了等离子体热电子的隧穿效应,其中单层石墨烯充当了放置在上下电极之间的隔离层,由此证明等离子体的热电子可以有效地通过单层石墨烯,产生很强的垂直于表面等离子体的光电流,通过调节入射激光的功率和波长还可以实现对光电流的有效控制。此外,用多层石墨烯片与单层石墨烯进行对比,进一步研究了等离子体热电子在激发态下的动态衰减过程。

3.2.2 量子点

硅量子点的光吸收掺杂诱导可调谐性已被广泛应用于量子点/石墨烯混合光电晶体管的光检测范围。硼掺杂的硅量子点由于电子传输而产生的亚带宽光学吸收效应将量子点-石墨烯混合光电探测器的吸收光谱从紫外扩展至近红外区域,此外,硼掺杂硅量子点的局部表面等离激元增强又将光电探测器吸收图谱扩展至中红外区域。硅量子点-石墨烯混合光电探测器在从紫外到中红外区域内具有超高的响应度、超高的增益和精确的比探测率。此外,硼掺杂硅量子点的带间和亚带隙吸收引起的 photogating 效应^[48-49],使得量子点-石墨烯混合光电探测器在从紫外到中红外的区域内可以高效运行。

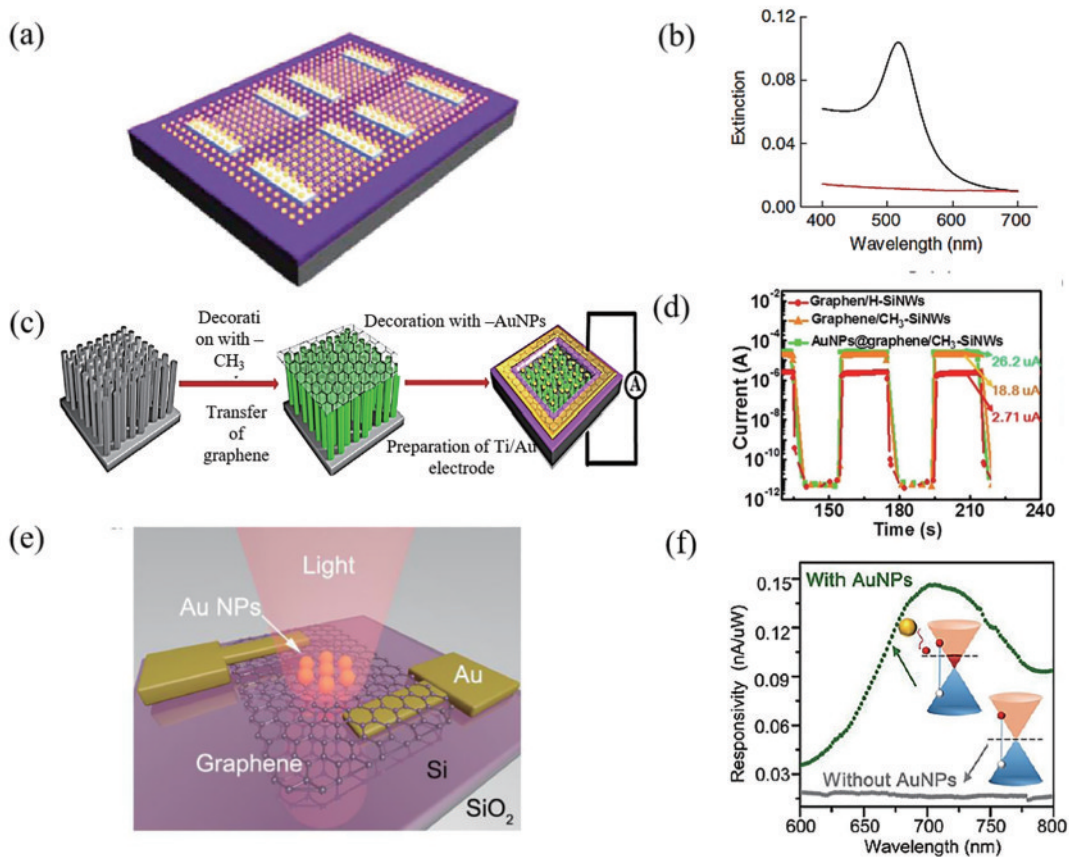


图 5 石墨烯基探测器原理图。(a)石墨烯基纳米颗粒光电探测器原理图^[45];(b)无纳米结构与有纳米结构对应的等离激元激发图谱^[45];(c)近红外光电探测器的制作流程^[46];(d)偏置电压 $V_{\text{bias}} = 0 \text{ V}$, 850 nm 光照下三种典型设备的光响应^[46];(e)石墨烯基光电探测器原理图^[47];(f)在波长为 550 nm 到 850 nm 时,单层石墨烯带金纳米颗粒和不带金纳米颗粒对应的光响应曲线^[47]

Fig. 5 Schematic diagrams of graphene-based detector. (a) Schematic diagram of the graphene-based detector with plasmonic nanoparticles^[45]; (b) a plasmonic excitation map of nanostructure-free and nanostructure^[45]; (c) schematic illustration of the step-wise process for fabrication of the near infrared photodetector^[46]; (d) photoresponse of three representative devices under 850 nm light illumination at bias voltage $V_{\text{bias}} = 0 \text{ V}$ ^[46]; (e) schematic diagram of the graphene-based photodetector^[47]; (f) responsivity of monolayer graphene with and without Au nanoparticles versus excitation wavelength varying from 550 nm to 850 nm^[47]

一种典型的硅量子点/石墨烯光电晶体管的结构原理如图 6(a)所示^[48]。该光电晶体管处于工作状态时,有两种光学机制,如图 6(b)所示:其一,在中红外区域,与硼掺杂硅量子点的局部表面等离激元相关的强近场可能会增强石墨烯的直接激发,使器件能够有效地对中红外光产生响应;其二,硅量子点的紫外-近红外吸收会导致量子点中产生光载流子(电子和空穴),光电晶体管将一种载流子从量子点转移到石墨烯上,并捕获量子点中的另一种载流子,进而呈现出设备所具有的光响应。

另外一种是由 Salmanogli 等^[50]提出的基于等离子的量子点光电探测器,其原理如图 6(c)所示。

通过将少量量子点嵌入到等离子体纳米颗粒的热点区域,形成高强度的局域场。由于等离子体场与量子点在热点的重叠度最大,量子点的一些光学特性,特别是自发辐射衰减率发生了变化。文献从工程角度重点计算了衰减率,发现量子点光电探测器的响应率在可见光范围内增强了 100 倍。结果表明,将量子点嵌入到纳米颗粒的热点位置,会显著影响量子点的衰减率,此外利用等离子体效应可以提高光电探测器的响应率^[51-54],即使是非常小的入射信号也可以被检测到。

3.2.3 周期性纳米结构

石墨烯等离激元与纳米颗粒相结合,增强了石

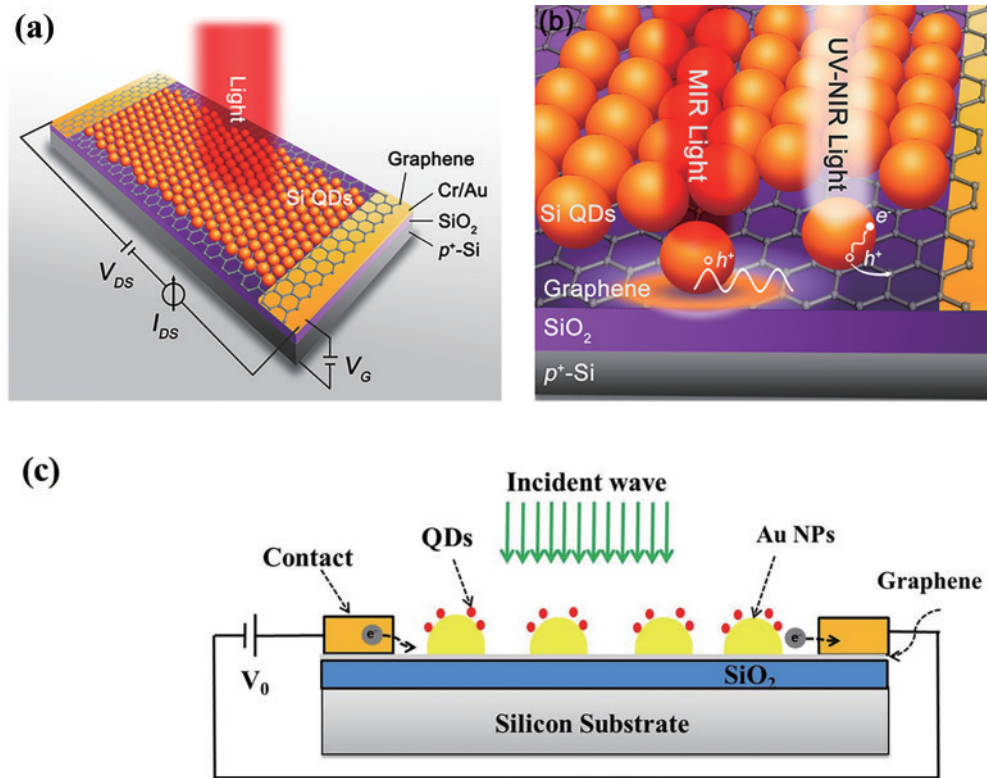


图 6 量子点探测器原理图。(a)硅量子点和石墨烯光电晶体管原理图^[48];(b)光电晶体管工作中两种光学现象^[48];(c)基于等离子体的量子点光电探测器原理图^[50]

Fig. 6 Schematic diagram of quantum dot detector. (a) Structure schematic of the hybrid phototransistor based on Si QDs and graphene^[48]; (b) two distinct optical optical phenomena of Si QDs exploited during the phototransistor operation^[48]; (c) schematic of quantum dot photodetector based on plasma^[50]

石墨烯光电探测器的响应度,提高了探测器的光谱选择性。但是金属纳米颗粒与石墨烯的结合面积很小,即诱导电子-空穴对分离的区域大小有限,限制了光活性区域的亚微米级长度。周期性纳米结构^[51-58]的引入刚好可以解决这一问题。

牛眼光栅可以在较大面积范围内收集入射光并将其耦合到表面中心处,从而成功地激发表面等离子激元。基于此,有研究人员指出采用牛眼光栅结构,并且将纳米棒用小孔沿径向隔开,如图 7(a)所示。这一设计极大地促进了光栅下石墨烯材料对入射光的吸收,同时也提升了探测器对长波红外光的探测率(与没有表面等离子激元的石墨烯探测器相比,探测率增加 288 倍)^[55]。同时,也有研究人员提出将石墨烯与等离子激元光栅耦合^[56],并且利用产生的表面等离子激元极化将收集到的光子运输到光电探测器中金属-石墨烯-金属的结合区域,如图 7(c)所示。这使得探测器的光谱选择性可调谐,其光响应度增加 400%,光敏感长度增加 1000%^[56]。

此外,也有研究人员设计了如图 7(f)所示结构

的探测器^[57]。首先将硅衬底上的光栅进行图形化处理,随后调整光栅间距及厚度,使光电探测器在红外区域具有较强共振和窄带光电流响应的特点。实验结果显示,在没有偏压的情况下,1295~1635 nm 波长内器件的峰值响应率为 $-0.6 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$,内量子效率可达 0.2%,这两个性能指标是在此之前报道的基于纳米颗粒阵列的 20 倍以上,但是器件的光响应效率在 1470 nm 时的半峰全宽仅有 54 meV,比之前报道的器件低了 3 个数量级^[57]。

与声子的耦合使石墨烯表面等离子激元的性质发生了很大的变化。为了研究声子对石墨烯条带上等离子激元之间耦合强度的影响^[58],有研究人员设计了如图 7(g)所示的不同纳米条带阵列,其具有相同的条带宽度和不同的条带间距,实验发现当等离子激元与基底声子发生耦合时,等离子激元与等离子激元之间的耦合明显减弱。结合数值模拟,得出以下结论:在没有基底声子影响的情况下,石墨烯等离子激元之间的耦合强度随着间距的减小呈指数增加,且变化规律不受石墨烯的介电环境、条带宽度以及费

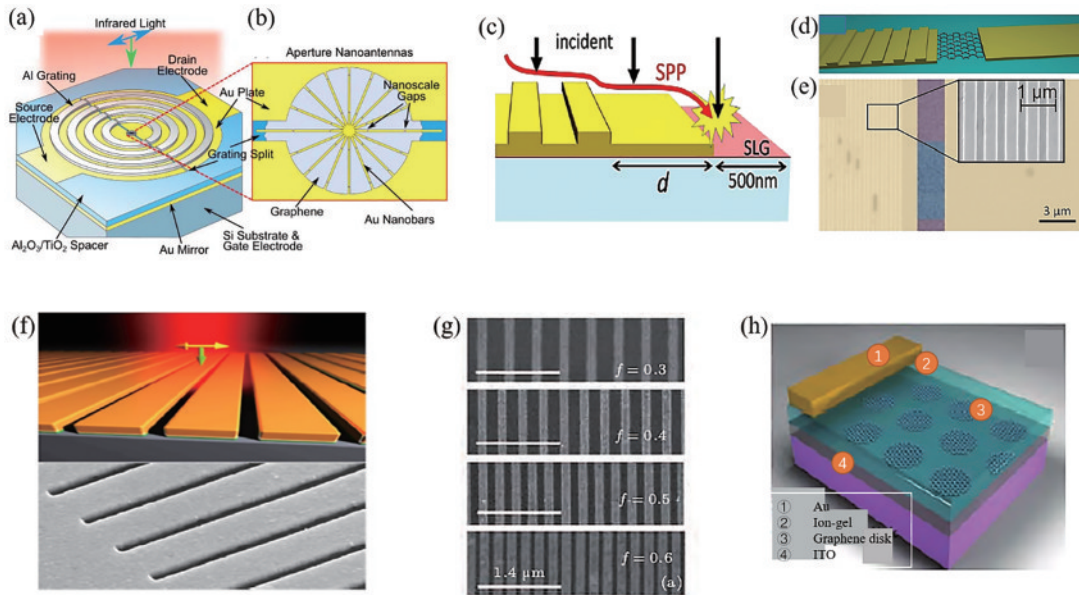


图 7 基于周期性纳米结构的探测器原理图。(a)由混合等离子体结构组成的 LWIR 光电探测器原理图^[55]；(b)孔径纳米天线的放大视图^[55]；(c)干涉机制原理图^[56]；(d)光电探测器的原理图^[56]；(e)扫描电子显微镜图片^[56]；(f)由 Si/Au 纳米光栅构成的肖特基光电探测器示意图^[57]；(g)不同间距的石墨烯纳米条带,条带宽度均为 140 nm^[58]；(h)石墨烯纳米圆盘阵列^[58]

Fig. 7 Schematic diagram of detector based on periodic nanostructure. (a) Schematic diagram of proposed LWIR photodetector with hybrid plasmonic structure^[55] ; (b) zoomed view of the aperture nanobar antennas^[55] ; (c) depiction of the interference mechanism^[56] ; (d) schematic map of the photodetector^[56] ; (e) scanning electron microscope image^[56] ; (f) schematic diagram of the Schottky photodetector composed of Si substrate/Au nanograting^[57] ; (g) graphene nanoribbon arrays with different filling factors, in which the ribbon widths are 140 nm^[58] ; (h) schematic of graphene nanodisk plasmon arrays^[58]

米能级等的影响。也有研究人员为了证明石墨烯表面等离激元在中红外波段具有可调谐性,在石墨烯上设计了如图 7(h)所示的纳米圆盘阵列结构,通过改变纳米圆盘的尺寸和栅极电压,成功证明石墨烯表面等离激元在中红外波段具有可调性的结论。

4 结束语

通过总结近几年利用不同机制制成的基于表面等离激元的石墨光电探测器,可知石墨烯材料的引入极大地促进了光电探测器的发展,表面等离激元的引入使光电探测器的发展又推进了一大步。本文从直接激发石墨烯表面等离激元以及与表面等离子体结构耦合激发表面等离激元两个方面进行了总结。

目前为止,基于表面等离激元的石墨烯光电探测器已经取得了很大的成就,在生物、医疗检测、光电探测等领域都具有很大的发展价值。但是真正实现相关光电探测器的大规模发展仍然具有很大挑战,如利用石墨烯表面等离激元研制的光电探测器重复使用率不高、大面积制备高质量石墨烯的技

术还不成熟等。

基于此,提出以下建议和期望:

1) 材料方面。单晶石墨烯的质量远远高于多晶石墨烯,但是单晶石墨烯尚不能大面积制备。将石墨烯转移至目标基底目前主要有两种方法。一是利用化学气相沉积法直接将石墨烯在目标基底上生长,这种方法需要高温退火和碳源气体,中间会发生一系列的化学反应,因此在目标基底的选择上存在一定的限制;二是采用湿法转移将石墨烯转移至目标基底,但在转移过程中会不可避免地引入杂质和缺陷,这会大大降低石墨烯载流子的迁移率,而载流子迁移率可以直接决定石墨烯表面等离激元的寿命和响应强度。因此,为了获得高质量石墨烯,需大力发展单晶石墨烯大面积转移技术。

2) 微纳结构方面。不同形状和尺寸的微纳结构会对石墨烯表面等离激元的激发和应用产生不同的影响,因此需在一定范围内对比分析不同尺寸微纳结构的具体影响和作用;此外,微纳结构的制作往往对设备的要求比较高,这将导致制作成本升高,同时纳米结构容易被破坏,在加工时需要投入

很大的精力,故精密仪器的制备与研发具有非常重要的现实意义。

3) 器件结构方面。因为石墨烯极易与基底声子进行耦合,所以需要优先考虑一些活性比较差的基底,比如氟化钙、氟化镁等;探究多种 P-N 结、肖特基结等结构的探测器以提高石墨烯表面等离子激元的寿命及响应率;发展石墨烯与其他材料结合的新型结构以提高石墨烯等离子激元的局域电磁场。

参 考 文 献

- [1] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, et al. Graphene photonics and optoelectronics[J]. *Nature Photonics*, 2010, 9(4): 611-622.
- [2] Dou L, Yang Y M, You J, et al. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5404.
- [3] Koppens F H L, Mueller T, Avouris P, et al. Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 215(9): 780-793.
- [4] 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, 4(9): 273-278.
- [5] Mueller T, Xia F N, Avouris P. Graphene photodetectors for high-speed optical communications [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(5): 297-301.
- [6] Roy K, Padmanabhan M, Goswami S, et al. Graphene-MoS₂ hybrid structures for multifunctional photoresponsive memory devices [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 11(8): 826-830.
- [7] Wei R X, Wang Y W, Jiang L W, et al. Detection of chemical vapor deposition-prepared graphene by surface plasmon polariton imaging [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(11): 1124002.
魏茹雪, 王延伟, 江丽雯, 等. 利用表面等离子激元成像检测化学气相沉积法生长石墨烯[J]. *光学学报*, 2019, 39(11): 1124002.
- [8] Sun Z H, Liu Z K, Li J H, et al. Infrared photodetectors based on CVD-grown graphene and PbS quantum dots with ultrahigh responsivity [J]. *Advanced Materials*, 2012, 43(24): 5878-5883.
- [9] Hong X P, Kim J, Shi S F, et al. Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS₂/WS₂ heterostructures [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(9): 682-686.
- [10] Kang Y M, Liu H D, Morse M, et al. Monolithic germanium/silicon avalanche photodiodes with 340 GHz gain-bandwidth product [J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(1): 59-63.
- [11] Lee Y, Kwon J, Hwang E, et al. High-performance perovskite-graphene hybrid photodetector [J]. *Advanced Material*, 2015, 27(1): 41-46.
- [12] Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, et al. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂ [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(7): 497-501.
- [13] Youngblood N, Chen C, Koester S J, et al. Waveguide-integrated black phosphorus photodetector with high responsivity and low dark current [J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(4): 247-252.
- [14] Mak K F, Shan J. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(4): 216-226.
- [15] Johannsen J C, Ulstrup S, Cilento F, et al. Direct view of hot carrier dynamics in graphene [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(2): 027403.
- [16] Li Y X, Li Z P, Ye W X, et al. Gold nanorods and graphene oxide enhanced BSA-AgInS₂ quantum dot-based photoelectrochemical sensors for detection of dopamine [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 295: 1006-1016.
- [17] Cheng J B, Wang C L, Zou X M, et al. Recent advances in optoelectronic devices based on 2D materials and their heterostructures [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(1): 1800441.
- [18] Guo J S, Li J, Liu C Y, et al. High-performance silicon-graphene hybrid plasmonic waveguide photodetectors beyond 1.55 μm [J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9(1): 1-11.
- [19] Zhang M S, Jiang M L, Feng Z W, et al. Fundamentals and applications of ultrafast laser induced photothermal reshaping of plasmonic nanomaterials [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11): 111401.
张明懿, 姜美玲, 冯紫薇, 等. 等离子激元纳米材料超快激光光热形变原理及应用 [D]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11): 111401.
- [20] Vaziri S, Lupina G, Henkel C, et al. A graphene-based hot electron transistor [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1435-1439.
- [21] Island J O, Blanter S I, Buscema M, et al. Gate controlled photocurrent generation mechanisms in high-gain In₂Se₃ phototransistors [J]. *Nano Letters*,

- 2015, 15(12): 7853-7858.
- [22] Sahin H, Tongay S, Horzum S, et al. Anomalous Raman spectra and thickness-dependent electronic properties of WSe₂[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(16): 165409.
- [23] Xia Y N, Halas N J. Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures [J]. *MRS Bulletin*, 2005, 30(5): 338-348.
- [24] Sun D, Aivazian G, Jones A M, et al. Ultrafast hot-carrier-dominated photocurrent in graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(2): 114-118.
- [25] Tian P, Tang L B, Teng K S, et al. Recent advances in graphene homogeneous p-n junction for optoelectronics[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 7(4): 1900007.
- [26] Xie C, Wang Y, Zhang Z X, et al. Graphene/semiconductor hybrid heterostructures for optoelectronic device applications[J]. *Nano Today*, 2018, 19: 41-83.
- [27] Xu H, Han X, Dai X, et al. High detectivity and transparent few-layer MoS₂/glassy-graphene heterostructure photodetectors [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(13): e1706561.
- [28] Guo Q S, Pospischil A, Bhuiyan M, et al. Black phosphorus mid-infrared photodetectors with high gain[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(7): 4648-4655.
- [29] Wang P W, Tang C J, Yan Z D, et al. Graphene-based superlens for subwavelength optical imaging by graphene plasmon resonances [J]. *Plasmonics*, 2016, 11(2): 515-522.
- [30] Yuan H T, Liu X G, Afshinmanesh F, et al. Polarization-sensitive broadband photodetector using a black phosphorus vertical p-n junction[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(8): 707-713.
- [31] Zhang B Y, Liu T, Meng B, et al. Broadband high photoresponse from pure monolayer graphene photodetector [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1811.
- [32] Huang J A, Luo L B. Low-dimensional plasmonic photodetectors: recent progress and future opportunities [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 8(6): 1701282.
- [33] Li W, Valentine J G. Harvesting the loss: surface plasmon-based hot electron photodetection [J]. *Nanophotonics*, 2017, 6(1): 177-191.
- [34] Politano A, Chiarello G. Plasmon modes in graphene: status and prospect[J]. *Nanoscale*, 2014, 19(6): 10927-10940.
- [35] Li X M, Rui M C, Song J Z, et al. Carbon and graphene quantum dots for optoelectronic and energy devices: a review [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 31(25): 4929-4947.
- [36] Guo J X, Liu Y, Lin Y, et al. Simulation of tuning graphene plasmonic behaviors by ferroelectric domains for self-driven infrared photodetector applications [J]. *Nanoscale*, 2019, 43(11): 20868-20875.
- [37] Maleki A, Coutts D W, Downes J E, et al. Graphene photo-detector enhanced by plasmonic coupling [C] // 2017 Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR), July 31 - August 4, 2017, Singapore. New York: IEEE Press, 2017: 1-4.
- [38] Hu H, Yang X X, Guo X D, et al. Gas identification with graphene plasmons[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1131.
- [39] Salamin Y, Ma P, Baeuerle B, et al. 100 GHz ultra-compact plasmonic photodetector[J]. *ACS Photonics*, 2018, 8(5): 3291-9297.
- [40] Kim J T, Chung K H, Yu Y J, et al. Graphene plasmonic photodetector for planar-type photonic integrated circuits [C] // CLEO: Science and Innovations 2014, June 8-13, 2014, San Jose, California United States. Washington D. C.: Optical Society of America, 2014, SM3H: SM3H.8.
- [41] Yang X X, Kong X T, Dai Q. Optical properties of graphene plasmons and their potential applications [J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(10): 106801. 杨晓霞, 孔祥天, 戴庆. 石墨烯等离激元的光学性质及其应用前景[J]. *物理学报*, 2015, 64(10): 106801.
- [42] Safaei A, Chandra S, Shabbir M W, et al. Dirac plasmon-assisted asymmetric hot carrier generation for room-temperature infrared detection [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 3498.
- [43] Hu H, Yang X, Zhai F, et al. Far-field nanoscale infrared spectroscopy of vibrational fingerprints of molecules with graphene plasmons [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12334.
- [44] Lee I H, Yoo D, Avouris P, et al. Graphene acoustic plasmon resonator for ultrasensitive infrared spectroscopy[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(4): 313-319.
- [45] Liu Y, Cheng R, Liao L, et al. Plasmon resonance enhanced multicolour photodetection by graphene [J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 579.
- [46] Luo L B, Zeng L H, Xie C, et al. Light trapping

- and surface plasmon enhanced high-performance NIR photodetector[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 3914.
- [47] Du B W, Lin L, Liu W, et al. Plasmonic hot electron tunneling photodetection in vertical Au-graphene hybrid nanostructures [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2017, 11(1): 1600148.
- [48] 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.
- [49] Radko I P, Bozhevolnyi S I, Grigorenko A N. Maximum modulation of plasmon-guided modes by graphene gating[J]. *Optics Express*, 2016, 24(8): 8266-8279.
- [50] Salmanogli A, Gokcen D, Gecim H S. Plasmonic effect on quantum-dot photodetector responsivity [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2019, 19(10): 3660-3667.
- [51] Castilla S, Terrés B, Autore M, et al. Fast and sensitive terahertz detection using an antenna-integrated graphene pn junction[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(5): 2765-2773.
- [52] Aouani H, Rahmani M, Pov H, et al. Plasmonic nanoantennas for multispectral surface-enhanced spectroscopies [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117: 18620.
- [53] Xia F N, Mueller T, Lin Y M, et al. Ultrafast graphene photodetector [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 12(4): 839-843.
- [54] Zhi T, Tao T, Liu B, et al. Surface plasmon semiconductor nanolaser [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(7): 0701010.
智婷, 陶涛, 刘斌, 等. 表面等离子激元半导体纳米激光器[J]. *中国激光*, 2020, 47(7): 0701010.
- [55] Azar N S, Shrestha V R, Crozier K B. Plasmonic enhancement of graphene long-wave infrared photodetectors via bull's eye concentrator, optical cavity and nanoantennas [C]//2019 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC), June 23-27, 2019, Munich, Germany. New York: IEEE Press, 2019: 1.
- [56] Echtermeyer T J, Milana S, Sassi U, et al. Surface plasmon polariton graphene photodetectors [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(1): 8-20.
- [57] 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.
- [58] Xu Y, Bian J, Zhang W H. Principles and processes of nanometric localized-surface-plasmonic optical sensors [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(20): 202407.
徐娅, 边捷, 张伟华. 局域表面等离子激元纳米光学传感器的原理与进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(20): 202407.