

激光诱导氮掺杂石墨烯宽光谱光电探测器

王雨童^{1,2}, 韩春蕊^{1*}, 柯常军³, 范元媛¹, 周 翊¹

1. 中国科学院微电子研究所, 北京 100029;
2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 中国科学院空天信息创新研究院, 北京 100094)

摘要: 石墨烯作为一种新型半金属材料,具有良好的导电性、光学透明度和机械性能,自发现以来备受研究者关注。特别是石墨烯的零带隙狄拉克色散关系赋予其特殊的光电性质,如宽带光吸收和高载流子迁移率,使得石墨烯基光电探测器具有宽广谱检测和快速响应能力。然而,传统的石墨烯制备方法包括机械剥离法、化学气相沉积法和氧化还原法等存在产量低、设备昂贵、工艺复杂和化学污染等问题。除此之外,单层石墨烯光吸收率和载流子寿命短,严重影响了石墨烯光电探测器的响应度。为了解决上述问题,文中采用一步激光刻蚀法在三聚氰胺-聚酰亚胺复合薄膜上原位诱导生成氮掺杂的多孔石墨烯,制备了光响应增强的石墨烯宽光谱探测器。这种激光直写的制备工艺效率高、成本低、无污染,可快速制备石墨烯光电探测器。经测试,该探测器在 630 nm 可见光辐照下的光响应度为 $2.17 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$,相比未掺杂的激光诱导石墨烯光电探测器的响应度提高了一个数量级。此外,该探测器在 343 nm 紫外和 1 550 nm 红外波段都具有光响应能力,响应度分别为 3.06 、 $2.63 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$ 。该方法为简单、高效、低成本制备高性能石墨烯基光电器件提供了可行性方案。

关键词: 激光诱导石墨烯; 光电探测器; 氮掺杂; 宽光谱探测

中图分类号: TN15; TN249 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20230140

0 引言

石墨烯光电探测器基于石墨烯材料超高的载流子迁移率、零带隙狄拉克色散关系可以实现快速的宽光谱响应^[1]。然而石墨烯的超短光生载流子寿命(皮秒量级)和低光吸收率(单层石墨烯的吸光率只有 2.3%)严重影响了石墨烯光电探测器的光生电流生成效率和光响应度^[2]。同时,传统的石墨烯制备工艺都是基于化学气相沉积^[3-4]、机械剥离^[5]、氧化还原^[6]等方法,这些方法存在工艺步骤复杂、价格昂贵或不可控等缺点。近年来,激光诱导石墨烯(Laser Induced Graphene, LIG)^[7]作为一种一步制备石墨烯的方法受到很多研究者的关注,通过激光作用在聚酰亚胺

(Polyimide, PI) 等一类含有芳香环的材料上直接生成多孔石墨烯,无需掩膜和预处理,可以高效在各种衬底上制备生物传感器^[8-9]、超级电容器^[10-11]和储能器件等^[12-13]。采用这种方法制备的石墨烯区别于传统的二维材料,具有一定的厚度且分布多孔结构^[14],克服了单层石墨烯的弱吸光性,已经有一部分研究者将激光诱导石墨烯用于光电探测器的制备,然而器件响应度普遍较低^[15-17]。杂原子掺杂可以增强石墨烯中电荷储存和转移^[11],有助于减少光生电子空穴对的复合并增强光电流。对于石墨烯来说,杂原子掺杂操作简单且相对可控,在掺杂剂的选择上,氮原子作为常见且容易获得的碳材料掺杂剂,与碳原子直径大小相

收稿日期:2023-03-14; 修订日期:2023-04-05

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFB2800700);国家自然科学基金项目(61975205, 62075221, 12074405);北京市自然科学基金项目(4222084)

作者简介:王雨童,女,博士生,主要从事激光表面技术方面的研究。

导师(通讯作者)简介:韩春蕊,女,研究员,博士,主要从事微纳光电子器件、光子集成技术方面的研究。

导师简介:周翊,男,研究员,博士,主要从事激光技术及应用、光纤激光器等方面的研究。

近,能大幅度地减少对石墨烯本身结构的破坏,并与碳原子形成稳定的共价键^[18]。目前将氮原子掺入石墨烯需要经过多步化学反应过程和高温高压条件,因此发展一种便捷、高效、简易的制备氮掺杂石墨烯的方法至关重要。

针对以上问题,笔者团队提出一种基于激光刻蚀法制备的多孔石墨烯光电探测器,制备工艺简单,通过一步激光刻蚀的方法在 PI 上制备具有一定厚度的石墨烯,可以增加光吸收率;同时使用激光原位掺杂氮的方法对石墨烯的电荷输运特性进行调控,可以增加器件中光生载流子浓度,进一步提升石墨烯光电探测器的光响应。

文中使用连续波 CO₂ 激光诱导生成原位氮掺杂的多孔石墨烯,制备出响应度增强的掺氮石墨烯光电探测器,通过对掺杂的样品进行元素结构测试和表征,证明了激光诱导掺杂的可行性。测试了不同掺杂比例的石墨烯探测器在可见光波段的光响应。结果表明随着掺杂浓度的升高,器件光电响应度随之增加,在掺杂比例为 5 wt% 时,相比未掺杂的 LIG 探测器响应度提升了 5 倍。此外还对器件在紫外 (343 nm) 和红外 (1 550 nm) 波段的光响应特性进行测试表征,结果表明经过掺杂的 LIG 器件可以实现从可见到红

外波段的宽光谱探测。

1 样品制备

1.1 实验材料

以 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐 (BTDA, 购于上海迈瑞尔生化科技有限公司) 和 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA, 购于上海迈瑞尔生化科技有限公司) 为单体原料, N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc, 购于上海易恩化学技术有限公司) 为反应溶剂, 三聚氰胺 (C₃H₆N₆, 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司) 作为掺杂剂。

1.2 样品制备

激光诱导氮掺杂石墨烯的制备过程如图 1 所示。首先将三聚氰胺 (Melamine) 作为掺杂氮源加入到聚酰胺酸 (Poly (amic acid), PAA) 溶液中充分搅拌, 将含三聚氰胺的 PAA 混合溶液 (M-PAA) 悬涂在硅衬底上, 经过阶梯加热的亚胺化过程得到含三聚氰胺的聚酰亚胺 (M-PI) 膜。再由激光器标刻出器件的图案, 激光标刻过程的瞬时高温可以使 PI 和三聚氰胺分解, 使 N 原子掺入到重组形成的石墨烯晶格中, 形成激光诱导氮掺杂石墨烯 (N-LIG)。最后将器件接入电路方便后续的电学测试。PI/M-PI 和 LIG/N-LIG 详细制备过程如下:

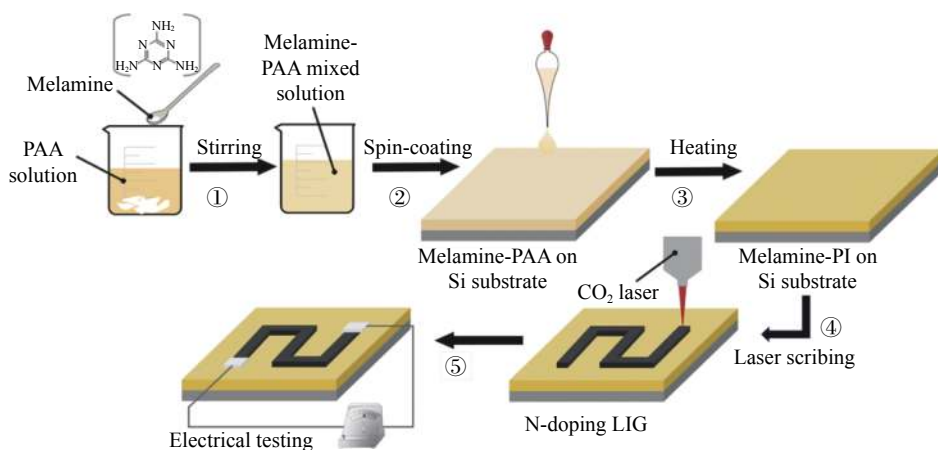


图 1 激光诱导氮掺杂石墨烯的工艺制备过程

Fig.1 Preparation processing of laser induced nitrogen-doped graphene

1) PI 和 M-PI 的制备

首先, 将 2 g ODA 单体加入到 30 mL 的 DMAc 溶液中, 充分搅拌至溶解, 得到透明的混合溶液, 然后将 3.282 8 g 的 BTDA 单体分 4 次加入上述溶液中并不断

搅拌, 每次加入的时间间隔为 30 min, 最后一次加入 BTDA 单体后, 将混合溶液不停搅拌 4 h, 最后得到均匀粘稠呈淡黄色的 PAA 溶液。

将质量分数为 1 wt%, 3 wt% 和 5 wt% 的三聚氰

胺粉末分别加入到 5 mL 的 PAA 溶液中,将混合物充分搅拌 10 min 后得到 M-PAA 溶液。将 PAA 溶液和不同掺杂比例的 M-PAA 溶液悬涂到硅片表面,置于加热板上通过梯度升温进行热亚胺化,具体的升温过程为:60 °C 保温 8 h、然后依次升温至 80 °C 保温 1 h、120 °C 保温 1 h、180 °C 保温 30 min、230 °C 保温 10 min,待自然降温冷却后得到 PI 薄膜和 M-PI 薄膜。

2) LIG 和 N-LIG 的制备

采用一台波长为 10.6 μm 的连续波 CO₂ 激光器对 PI 和 M-PI 薄膜进行加工,标刻的图案通过计算机软件设计成蛇形回转的样式,图形的长度为 10 mm,宽度约为 700 μm,激光扫描线间距为 100 μm,扫描次数为 6 次,激光光斑直径约为 180 μm,激光功率设置固定值为 6 W,扫描速度为 300 mm·s⁻¹。激光加工的过程在大气环境中进行。

1.3 表征及测试仪器

样品表面的微结构通过扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM, TESCAN MIRA LMS) 进行表征,并使用 SEM 配套的能谱仪 (Energy Dispersion Spectroscopy, EDS, Xplore 30) 对样品化学成分进行表征分析。共聚显微拉曼光谱仪使用 532 nm 波长的激光作为激发光源,测试范围为 1000~3000 cm⁻¹。使用激发源为 Al Kα 射线 (1486.6 eV) 的 X 射线光电子能谱仪 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, Thermo Scientific Kα) 用于表征样品的化学成分。

测试器件光电响应的光源如下:紫外波段采用 343 nm 激光光源,光斑大小为 5 mm;可见光采用 630 nm 红光 LED;红外波段采用 1550 nm 激光光源,光斑直径为 3 mm。样品的电阻值和伏安特性曲线使用数字源表 (Keithley SMU 2450) 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征和分析

使用 SEM 对 LIG 和 N-LIG 的表面微观形貌进行观察,图 2 显示了 LIG 不同掺杂程度的 N-LIG 表面形貌图。可以看到 LIG 和 N-LIG 都呈现三维的多孔结构,LIG 表面的大孔直径约 20 μm,N-LIG 的孔径相比 LIG 较小,平均为 10~15 μm。N-LIG 表面的大孔周围出现大量细密的丝状结构,随着掺杂浓度的升高,丝状物增多,同时表面的孔更加密集。在左上角更大倍

数下的 SEM 图像上可以看出 LIG 的大孔孔壁光滑,如图 2(a) 所示,在 N-LIG 的大孔孔壁上出现网状小孔,如图 2(b)~(d) 所示。由于激光的光热效应,PI 产生晶格振动产生高于 2500 °C 的瞬时温度,同时打破 C-O、C=O 和 N-C 键。在高温的作用下,一部分 C 原子重组形成石墨烯,另一部分 C、O、N 等元素结合成 CO、CO₂、HCN 等并以气体的形式释放^[7,19],这是 LIG 呈现孔状结构的主要原因。同时 N-PI 中的三聚氰胺在高温作用下分解,一部分 N 原子与 O 等元素结合成气体释放,由此导致了 N-LIG 的表面形成更多气孔。

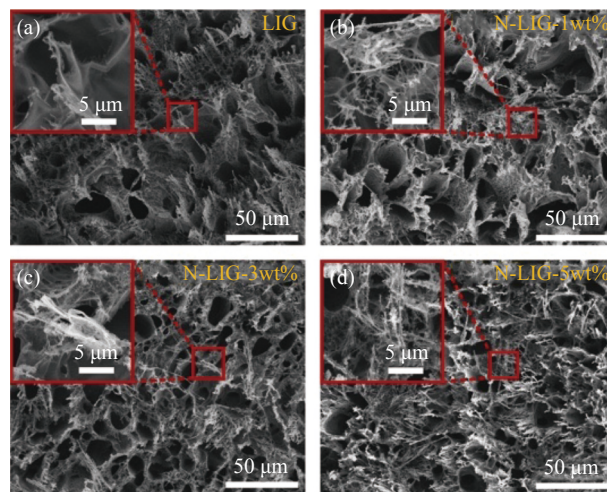


图 2 (a) 激光诱导石墨烯和 (b)~(d) 掺杂比例分别为 1 wt%、3 wt%、5 wt% 的激光诱导氮掺杂石墨烯的扫描电子显微镜表面形貌图
Fig.2 SEM images of (a) LIG and (b)~(d) N-LIG with doping concentration of 1 wt%, 3 wt% and 5 wt% respectively

使用 SEM 的元素映射分布 (Mapping) 和 EDS 对 LIG 和 N-LIG 的元素分布进行表征。结果如图 3 所示,样品中的主要元素为碳,且分布均匀,各样品中均含有少量的氧元素,在 LIG 中几乎看不到氮元素的分布,而在掺杂浓度为 5 wt% 的 N-LIG 中氮元素的比例达到 8.14 wt%,证明氮元素通过激光原位掺杂的方式成功引入 LIG。

使用拉曼光谱仪对 LIG 和 N-LIG 的晶格结构和缺陷程度进行表征测试。图 4 分别展示了 PI、LIG 和掺杂比例分别为 15 wt%、35 wt%、5 wt% 的 N-LIG 的拉曼特征谱。可以看出,PI 的拉曼谱中没有出现任何特征峰,而 LIG 和 N-LIG 的拉曼谱都显示三个特征峰,分别是:在 1340 cm⁻¹ 处的 D 峰,这是由于石墨烯

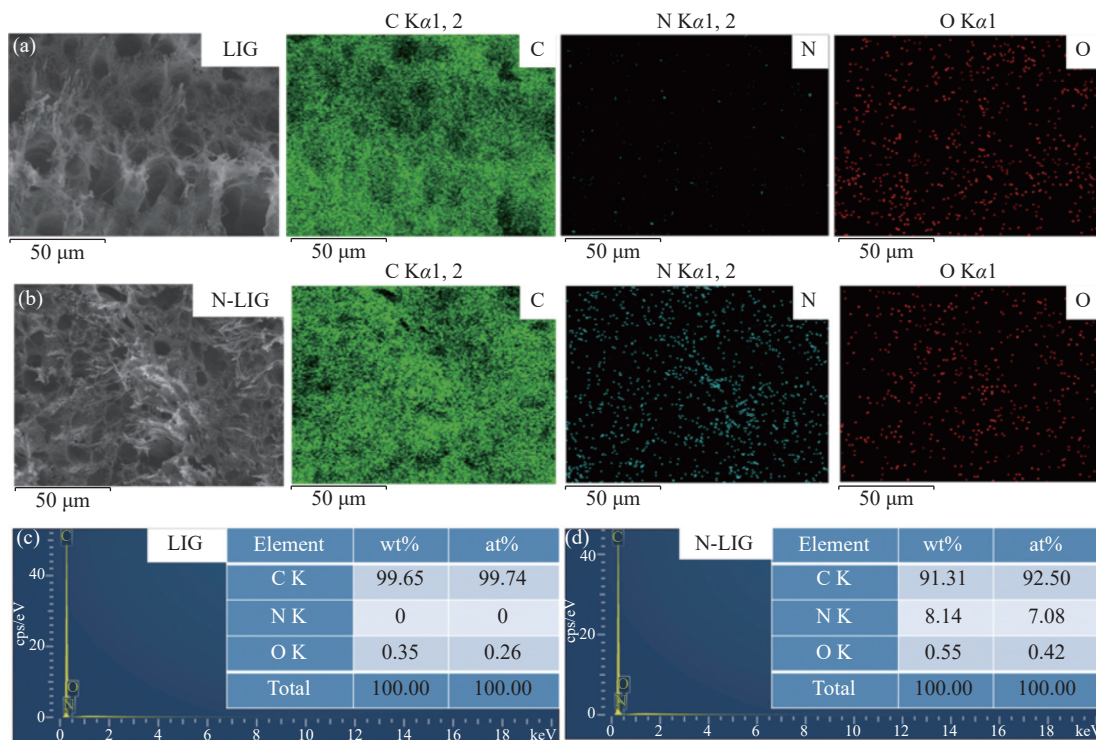


图 3 (a)、(b) LIG 和 N-LIG 的元素映射分布图; (c)、(d) LIG 和 N-LIG 的能量色散谱及元素比例

Fig.3 (a), (b) The element mapping of LIG and N-LIG; (c), (d) EDS and element ratio of LIG and N-LIG

本身缺陷和石墨烯片层边缘的不对称碳原子振动导致的; 位于 1570 cm^{-1} 处的 G 峰, 来源于 sp^2 杂化碳的拉伸振动; 在 2685 cm^{-1} 处的 2D 峰是双声子共振二阶拉曼峰, 可以用于判定石墨烯的层数^[20-21]。从拉曼

光谱图中看出, LIG 和 N-LIG 的 2D 峰的半高宽大于 60 cm^{-1} , 远大于单层石墨烯 2D 峰的半高宽 ($\sim 30\text{ cm}^{-1}$), 证明 LIG 和 N-LIG 为堆叠的、有一定厚度的无定形碳^[22]。

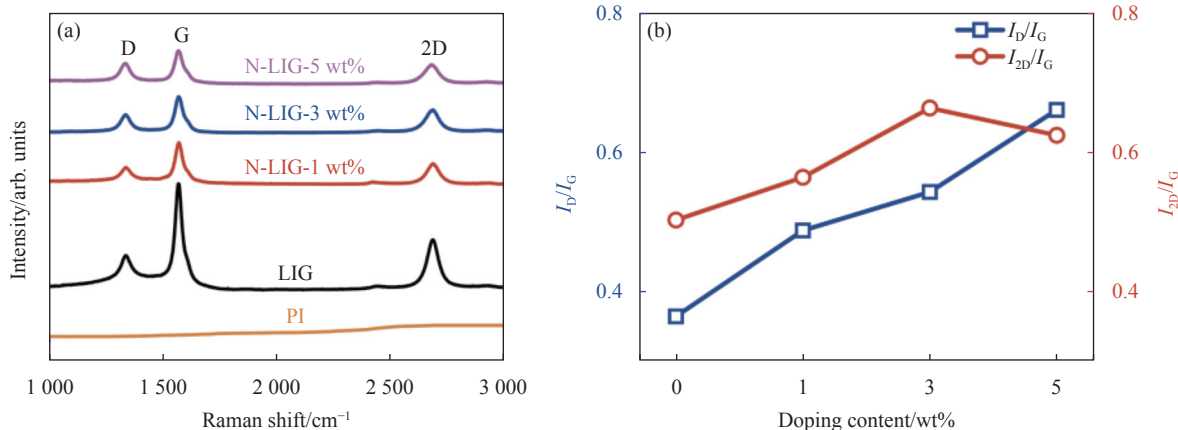


图 4 (a) PI, LIG 和 N-LIG 的拉曼光谱图; (b) I_D/I_G 和 I_{2D}/I_G 与掺杂浓度的关系

Fig.4 (a) Raman spectra of PI, LIG and N-LIG; (b) I_D/I_G and I_{2D}/I_G of LIG and N-LIG as a function of doping content

拉曼光谱中 D 和 G 峰的比值常用于描述石墨材料的缺陷程度, I_D/I_G 的值越大表示晶体结构的中缺陷越多。图 4(b) 中蓝色曲线展示了 I_D/I_G 与掺杂浓度的关系, 随着掺杂浓度增加, I_D/I_G 值增加, 说明 N 原子

引入增加了材料晶格的缺陷程度。图 4(b) 中红色曲线为 I_{2D}/I_G 与掺杂浓度的关系, 可以看出在不同掺杂浓度下, I_{2D}/I_G 的值差距不大, 均在 0.6 左右, 意味着掺杂 N 后的石墨烯的层数变化不大。激光作用下的高

温使 PI 裂解,同时掺杂在 PI 中的三聚氰胺也在高温下分解,其中的碳元素重组形成了石墨烯。重组形成的石墨烯存在各种各样的缺陷,包括空位、晶界和 sp^3 杂化碳等,而三聚氰胺中的氮原子也在高温下掺杂到石墨烯晶格结构中,增加了缺陷程度。

使用 XPS 对 LIG 和不同掺杂浓度的 N-LIG 样品进行分析来确定 LIG 和 N-LIG 具体元素组成和化学结构。图 5(a) 展示了结合能范围在 0~800 eV 的 LIG 和不同掺杂浓度的 N-LIG 样品的 XPS 能谱全谱图。LIG 和 N-LIG 在 ~284 eV 出现明显的特征峰,为 C1s

峰,在 ~533 eV 处出现 O1s 峰,在 N-LIG 的全谱图中出现 ~399 eV 的 N1s 峰。对 C、N、O 三种元素的占比结果如图 5(b) 所示,可以看到在 LIG 中的氮元素含量极少,仅为 1.92%,而掺杂浓度为 5 wt% 的 N-LIG 中的 N 含量高达 6.71%,该结果与 EDS 的测试结果基本一致,证明 N 元素被成功掺入 LIG,且随着三聚氰胺掺杂比例的增加,LIG 中 N 元素含量增加。而 O 元素的比例随掺杂浓度增加而减少,这是由于在激光高温作用下三聚氰胺分解的部分产物与 O 元素结合以气体形式排出,消耗了 O 元素^[1]。

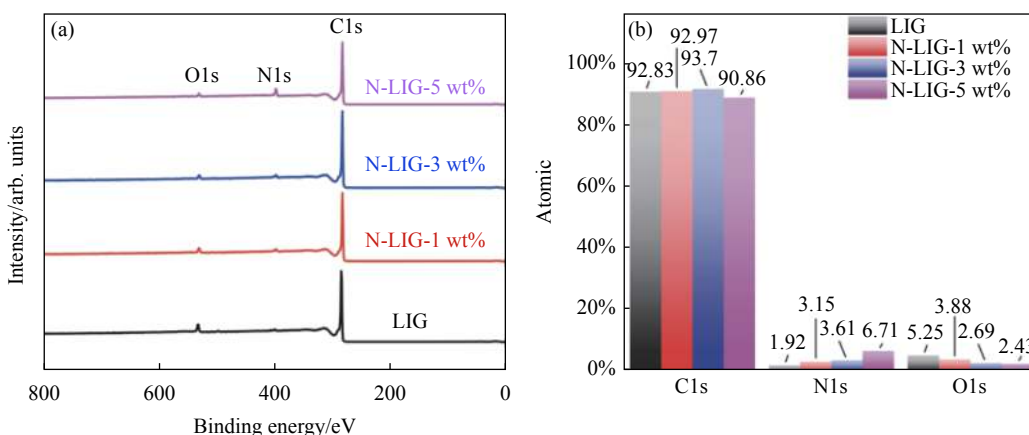
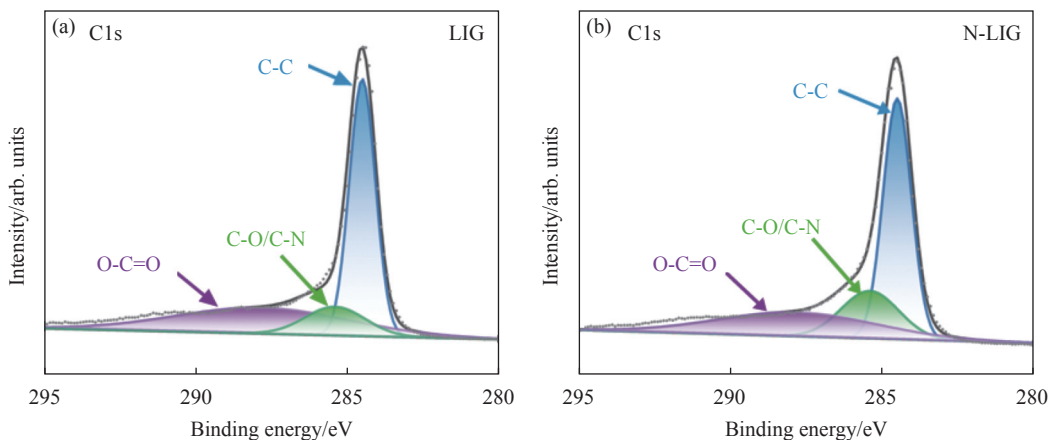


图 5 (a) LIG 和 N-LIG 的 XPS 全谱图; (b) LIG 和 N-LIG 的 C、N、O 元素百分比分布图

Fig.5 (a) XPS full spectrum of LIG and N-LIG; (b) Percentage distribution of C, N, and O elements for LIG and N-LIG

为了探究 LIG 和 N-LIG 的元素键合构型,对 LIG 和掺杂比例为 5 wt% 的 N-LIG 的 C1s 和 N1s 峰进行分峰拟合,用 sp^2 杂化碳峰 (284.5 eV) 作为参考峰进行校正,结果如图 6 所示。图 6(a)、(b) 展示了 LIG 和 N-LIG 的 C1s 精细谱图,可以看到位于 284.5 eV 的峰较弱,来源于 C=O。图 6(c)、(d) 展示了高分辨率的 C-C 峰为主峰,说明 N-LIG 和 LIG 的 C 元素都主

要以 sp^2 杂化方式存在,证明激光诱导材料产生石墨化,这与拉曼测试结果一致;位于 285.4 eV 的 C-O/C-N 键,且 N-LIG 峰占比高于 LIG,证明 N-LIG 中由于氮元素的掺杂出现更多的 C-O/C-N 键;位于 287.8 eV 的峰较弱,来源于 C=O。图 6(c)、(d) 展示了高分辨率的 N1s 谱图,经过对比分析,得到了 N 元素的键合类



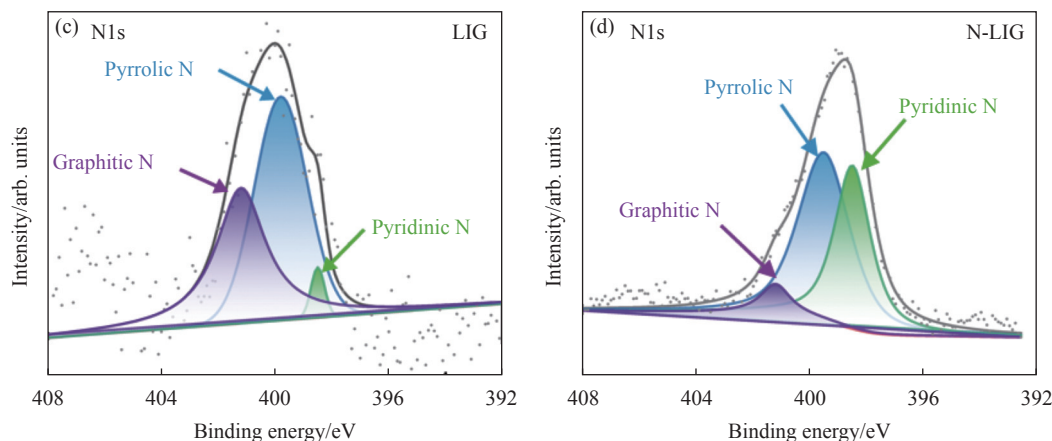


图 6 (a)、(b) LIG 和 N-LIG 的 C1s 谱峰拟合结果; (c)、(d) LIG 和 N-LIG 的 N1s 谱峰拟合结果

Fig.6 (a), (b) C1s spectral peak fitting results of LIG and N-LIG; (c), (d) N1s spectral peak fitting results of LIG and N-LIG

型, 分别为在 398.5 eV 的吡啶氮 (pyridinic N)、在 399.6 处的吡咯氮 (pyrrolic N) 和 401.2 eV 处的石墨氮 (graphitic N)。LIG 中的 N1s 峰整体信号较弱, 键合方式以吡咯氮和石墨氮为主, 而 N-LIG 中还显示出较高的吡咯氮和吡啶氮含量, 一方面证明 N-LIG 中的氮元素被成功掺入石墨烯, 另一方面也说明 N 元素的加入增加了原本 LIG 晶格的缺陷程度, 该结果与拉曼光谱测试结果一致。

2.2 LIG 和 N-LIG 的光电性能测试

首先对 LIG 和 N-LIG 的电学性质进行了测试,

图 7(a) 为不同掺杂比例的 N-LIG 的电阻值测试结果, 可以看出随着掺杂浓度的增加, LIG 的阻值减小, 这是由于 N 元素掺杂增加了石墨烯中自由电子的数目, 从而增加了材料的导电性。此外, 对器件在 -5.0~5.0 V 偏置电压下的暗电流进行测试, 结果如图 7(b) 所示。在无光照的条件下, 流经 LIG 和各掺杂浓度的 N-LIG 的电流与电压均呈线性关系, 且掺杂浓度越大, 直线的斜率越大, 这与阻值测试结果一致。电流-电压曲线呈线性关系证明石墨烯与电极之间呈现欧姆接触, 该器件为光电导型探测器。

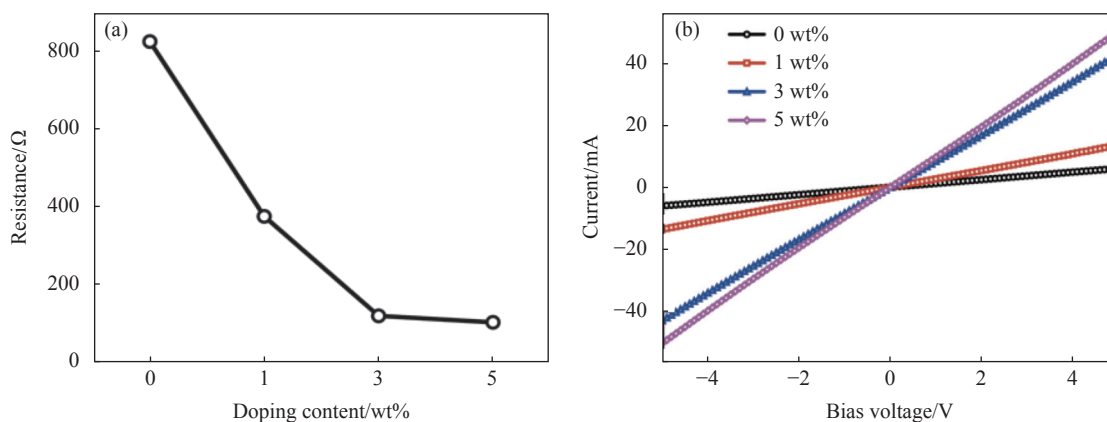


图 7 (a) LIG 和不同氮掺杂比例的 N-LIG 的电阻值; (b) -5.0~5.0 V 偏压下 LIG 和不同氮掺杂比例的 N-LIG 的暗电流

Fig.7 (a) The resistance of LIG and N-LIG with different doping content; (b) Dark currents of LIG and N-LIG with different doping content at bias voltages from -5.0 to 5.0 V

以 630 nm 红光 LED 作为辐照光源, 在外接 1.0 V 的偏置电压下测试氮掺杂浓度对石墨烯光电响应特性的影响。图 8 展示了开关光循环下各器件的光电流 (I_{ph}) 随时间变化的曲线, 开关时, 光电流增加后保

持稳定; 关光后, 光电流衰减, 器件恢复到初始状态。在重复的开关光测试中, 可以看到器件的光电流大小保持稳定, 表明该器件具有很好的重复性和稳定性。随着掺杂浓度的增加, 光电流增加, 在掺杂浓度为

5 wt% 时,光电流大小为 12 μA 。相比未掺杂的 LIG 光电流 (1.8 μA), N-LIG 增加了 5 倍。

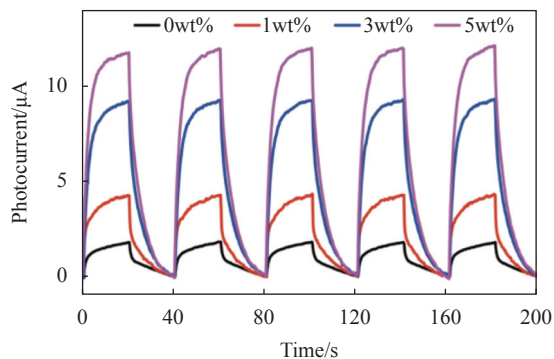


图 8 630 nm 光源辐照下, LIG 和各掺杂浓度下的 N-LIG 的光电流响应曲线

Fig.8 Photocurrent curves of LIG and N-LIG with different doping content under irradiated by a 630 nm light source

光电流的大小与器件的感光面积有直接关系,因此,光电流无法作为衡量器件性能的指标。一般使用光响应度作为光电探测最主要的性能指标,计算公式为: $R = I_{ph}/P_L$, P_L 为入射光功率,其大小为入射光源的光功率密度与器件感光面积的乘积。通过计算,未掺杂的 LIG 在 630 nm 光辐照下的响应度为 $0.32 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$,而掺杂浓度为 1 wt%、3 wt%、5 wt% 的 N-LIG 光响应大小分别为 0.77、1.67、2.17 $\text{mA}\cdot\text{W}^{-1}$,证明通过 N 原子的掺杂可以将器件的光响应度提高一个数量级。由于所制备的器件为光导型器件,其探测机制基于光电导效应,在掺杂了氮原子之后,增加了 LIG 的缺陷程度,从而可以捕获更多的光生空穴,此时光生电子将在电路中多次循环,增加了器件中的光电流增益。另一个评价光电探测器性能的指标为响应速度,用上升时间(光电流从最大值的 10% 升高至 90% 所需时间)和下降时间(光电流从最大值的 90% 下降到 10% 所需时间)表示。通过计算得到各掺杂浓度的器件上升时间约为 5~11 s,下降时间为 13 s 左右。

为了探究氮掺杂石墨烯光电探测器在不同的光波长下的光响应,选择紫外光 343 nm、可见光 630 nm 和近红外 1 550 nm 三个波段的测试光源对掺杂浓度为 5 wt% 的 N-LIG 进行测试。开关光下光电流随时间变化曲线如图 9 所示,器件在三个波段都具有光响应。由于各波段光源的功率密度不同,经计算后得到器件在不同光波段下的响应度如图 10 所示。可以看

出该器件在 343 nm 波长下的光响应大于可见光 630 nm 和红外光 1 550 nm 的光响应。原因是由于短波长的光子具有更高的能量更容易通过带间跃迁产生更多的光生载流子,因此可以产生更大的光电流。另一方面,器件在红外 1 550 nm 的光响应大于可见光 630 nm 的光响应,这是由于在红外波长下器件会产生热载流子,增加了器件中的载流子数目,从而具有更高的光响应度。

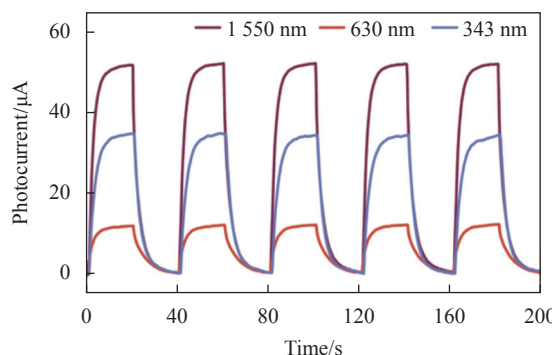


图 9 N-LIG 在 343、630、1 550 nm 光源辐照开关下的光电流响应曲线

Fig.9 Photocurrent curves of a N-LIG photodetector at illumination wavelength of 343, 630 and 1 550 nm

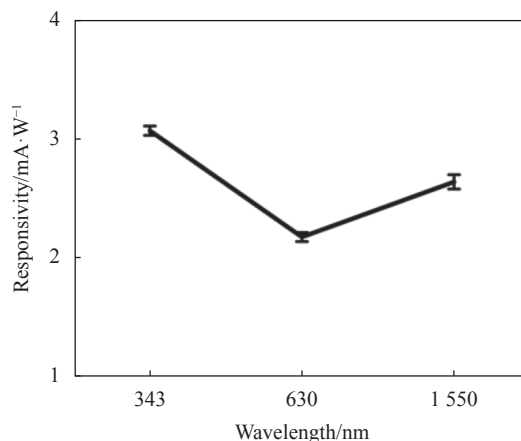


图 10 N-LIG 在 343、630、1 550 nm 光源辐照下的响应度

Fig.10 The responsivity of N-LIG photodetector at illumination wavelength of 343, 630 and 1 550 nm

3 结 论

文中通过一步激光刻蚀的方法制备氮掺杂的多孔石墨烯,使用 SEM、拉曼光谱、XPS 等对氮掺杂石墨烯的表面结构和元素构成进行表征,证明了激光原

位诱导石墨烯氮掺杂的可行性。其次,设计并制备了激光诱导氮掺杂石墨烯光电探测器,在 630 nm 光辐照下对不同的掺杂浓度的 N-LIG 的光电响应进行测试,测试结果表明随着掺杂浓度的升高,光电响应度升高,特别是在掺杂浓度为 5 wt% 的浓度下, N-LIG 光电探测器相比较未掺杂的器件响应度提高了一个数量级。最后测试了 N-LIG 光电探测器在 343 nm 和 1550 nm 波长光下的光响应,结果证明该器件可以实现从紫外到红外的宽光谱响应。此项工作表明,可以通过激光掺杂方法对石墨烯的光电性能进行调控,为实现低成本、高效率制备高性能的宽光谱石墨烯光电探测器提供可行性方案。

参考文献:

- [1] Yang Qi, Shen Jun, Wei Xingzhan, et al. Recent progress on the mechanism and device structure of graphene-based infrared detectors [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2020, 49(1): 0103003. (in Chinese)
- [2] Larki F, Abdi Y, Kameli P, et al. An effort towards full graphene photodetectors [J]. *Photonic Sensors*, 2022, 12(1): 31-67.
- [3] Dhaouadi E, Alimi W, Konstantakopoulou M, et al. Graphene synthesis by electromagnetic induction heating of oxygen-rich copper foils [J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 132(2): 109659.
- [4] Khan A, Gong J K, Kumar R R, et al. Chemical vapor deposition of graphene on self-limited SiC interfacial layers formed on silicon substrates for heterojunction devices [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(12): 17544-17555.
- [5] Yi M, Shen Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(22): 11700-11715.
- [6] Chen J Q, Bai Z H, Li X T, et al. Reduced graphene oxide-modified aluminum foils as highly conductive and corrosion-resistant cathode current collectors for Li-ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 606(12): 155002.
- [7] Lin J, Peng Z W, Liu Y Y, et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(5): 1-8.
- [8] Wan Z, Nguyen N-T, Gao Y, et al. Laser induced graphene for biosensors [J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2020, 25(9): e00205.
- [9] Santos N F, Pereira S O, Moreira A, et al. IR and UV laser-induced graphene: Application as dopamine electrochemical sensors [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 6(6): 2100007.
- [10] Rag S A, Selvakumar M, De S, et al. Laser induced graphene with biopolymer electrolyte for supercapacitor applications [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 48(2): 365-370.
- [11] Han S, Liu C, Li N, et al. One-step fabrication of nitrogen-doped laser-induced graphene derived from melamine/polyimide for enhanced flexible supercapacitors [J]. *CrystEngComm*, 2022, 24(10): 1866-1876.
- [12] Liu T, Wang H, Lei C, et al. Recognition of the catalytic activities of graphitic N for zinc-iodine batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 53(12): 544-551.
- [13] Wang H, Zhao Z, Liu P, et al. Laser-induced graphene based flexible electronic devices [J]. *Biosensors-Basel*, 2022, 12(2): 55.
- [14] Ye R, James D K, Tour J M. Laser-induced graphene [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(7): 1609-1620.
- [15] Samouco A, Marques A C, Pimentel A, et al. Laser-induced electrodes towards low-cost flexible UV ZnO sensors [J]. *Flexible and Printed Electronics*, 2018, 3(4): 044002.
- [16] An J, Truong-son Dinh L, Lim C H J, et al. Single-step selective laser writing of flexible photodetectors for wearable optoelectronics [J]. *Advanced Science*, 2018, 5(8): 1800496.
- [17] Suhorukov Y P, Telegin A V, Mikheev K G, et al. Laser-induced graphene based visible and near-infrared radiation detector [J]. *Optical Materials*, 2022, 133(11): 1800496.
- [18] Widjaja H, Altarawneh M, Jiang Z T. Trends of elemental adsorption on graphene [J]. *Canadian Journal of Physics*, 2016, 94(5): 437-447.
- [19] Kumar B R, Vijayaraghavan R K, McNally P, et al. Graphene growth kinetics for CO₂ laser carbonization of polyimide [J]. *Materials Letters*, 2022, 307(1): 131097.
- [20] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(18): 187401.
- [21] Meng Shuai, Yao Qifeng, Zhang Qiankun, et al. Characterization of polycrystalline graphene based CVD by laser polarization Raman [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2020, 49(2): 0205007. (in Chinese)
- [22] Ferrari A C, Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon [J]. *Physical Review B*, 2001, 64(7): 075414.

Laser-induced nitrogen-doped graphene photodetector for wide spectra

Wang Yutong^{1,2}, Han Chunrui^{1*}, Ke Changjun³, Fan Yuanyuan¹, Zhou Yi¹

(1. Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China)

Abstract:

Objective Graphene has been widely and actively used for photodetector due to its unique properties of extremely high mobility and broad optical bandwidth. However, the weak optical absorption of single-layer graphene and short photogenerated carriers' lifetime result in low responsivity of graphene photodetectors. In order to overcome the above problems, doping of heteroatoms is a good option for changing the charge transport properties and manipulating the chemical behavior of the graphene. The nitrogen atom is considered to be an exceptional dopant for carbon material, which has comparable atomic radius to the carbon atom to minimize the disruption of graphene and form strong covalent bond with the carbon atom. However, the traditional methods of doping nitrogen atoms often require complex experimental conditions and long reaction times. Therefore, the development of a convenient, time-saving and efficient strategy for the in-situ preparation of nitrogen-doped graphene has become a critical problem to be solved. Laser induced graphene (LIG) has been demonstrated to be an effective technique for fabricating designed device. On the one hand, the high porosity of LIG overcomes the weak light absorption of single layer graphene. On the other hand, the laser preparation process facilitates selective doping. Therefore, LIG provide a facile method for the fabrication of nitrogen-doped graphene photodetector.

Methods A one-step strategy for in-situ fabricating nitrogen-doped porous graphene by laser was demonstrated (Fig.1). The doping contents of melamine in poly (amic acid) (PAA) solution are 0, 1, 3 and 5 wt%, respectively. A continue-wave CO₂ laser with an aid of a control software is applied to mark patterns on melamine/polyimide layer. The length and width of pattern are 10 mm and 700 μm, respectively. The laser scribing time is 6 with the adjacent of two scribing lines of 100 μm. The wavelength and spot size of laser beam are 10.6 and ~180 μm, respectively. The laser power is set to 6 W and the scanning speed is 300 mm·s⁻¹. Laser processing is performed under ambient conditions. Scanning Electron Microscopy (SEM) was used to test the surface morphology and structure characteristics of nitrogen-doped LIG (N-LIG) and LIG. The crystal structure and defect degree of LIG and N-LIG were characterized by Raman spectroscopy. Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), were used to characterize the elemental composition of LIG and N-LIG and the specific doping ratio of N element in N-LIG. The wavelength of 343, 630 and 1 550 nm light sources were used to test the photoelectric response.

Results and Discussions Both LIG and N-LIG show porous structures according to the SEM images (Fig.2). Raman spectra show that LIG and N-LIG have the characteristic structure of graphene, and the lattice defect degree of N-LIG is higher (Fig.4). EDS and XPS measurement results show that the main component of LIG and N-LIG are carbon. There is a small amount of oxygen in LIG and N-LIG. There is almost no nitrogen element in LIG, but the proportion of nitrogen element in N-LIG reaches 8.14 wt%, which proves that nitrogen element is successfully introduced into graphene by laser in-situ doping (Fig.5). The time-dependent photocurrents of LIG

and N-LIG with light on/off cycles under illumination of 630 nm show good repeatability and stability (Fig.8). The photocurrent of N-LIG with doping content of 5 wt% is 12 μA , which is 5 times higher than that of LIG (1.8 μA). The N-LIG photodetector shows good responsivity in the range of 343 to 1550 nm (Fig.10).

Conclusions In summary, a nitrogen-doped graphene photodetector is prepared by one-step laser direct writing. The photoelectric response of N-LIG with different doping concentrations are tested under 630 nm light illumination. The test results show that the photoelectric response increased with the increase of doping concentration. Especially for the N-LIG at the doping concentration of 5 wt%, the responsivity is an order of magnitude more than LIG photodetector. Finally, the photoresponse of N-LIG photodetector at 343 nm and 1550 nm wavelength are tested. The results show that the device can achieve a wide spectral response from ultraviolet to infrared. This work shows that the photoelectric properties of graphene can be regulated by laser induced doping, which provides a feasible scheme for low-cost and efficient fabrication of high-performance broadband photodetectors.

Key words: laser induced graphene; photodetector; nitrogen doping; wide spectral detection

Funding projects: National Key Research & Development Program of China (2021YFB2800700); National Natural Science Foundation of China (61975205, 62075221, 12074405); Natural Science Foundation of Beijing (4222084)