

# 碳纳米管薄膜制备及其光电探测应用进展

杨露寒<sup>1,2</sup>, 张家振<sup>2</sup>, 徐煌<sup>2</sup>, 周洁<sup>2,3</sup>, 邱汉迅<sup>1\*</sup>, 陈刚<sup>2\*</sup>

(1. 上海理工大学材料科学与工程学院, 上海 200093;

2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083;

3. 上海师范大学数理学院, 上海 200234)

**摘要:** 光电探测器在遥感、夜视、侦察、医学成像、环境保护和化学检测等方面的应用十分广泛, 而光电探测材料的结构与性能直接影响着光电探测器的性能。近年来碳纳米管由其所具有的独特光学和电学性能迅速成长为光电探测中不可或缺的材料。虽然前期研究主要集中在基于单根碳纳米管的光电响应机理研究, 但由于未来应用场景中必然是以碳纳米管薄膜为基础的, 因而围绕制备大面积、高密度、高取向、高均匀度碳纳米管薄膜, 并以此为基础制备光电探测器件成为了近期碳纳米管光电应用领域的研究热点。本文围绕近年来碳纳米管薄膜制备及其在光电探测器件应用这两个方面的进展, 分别进行了详尽的介绍和讨论, 并展望了碳纳米管薄膜光电探测器的发展趋势。

**关键词:** 碳纳米管; 碳纳米管有序阵列薄膜; 光电探测器; 光伏效应; 光热电效应

**中图分类号:** O437; O434.3

**文献标识码:** A

## Progress in carbon nanotube films based photodetectors

YANG Lu-Han<sup>1,2</sup>, ZHANG Jia-Zhen<sup>2</sup>, XU Huang<sup>2</sup>, ZHOU Jie<sup>2,3</sup>, QIU Han-Xun<sup>1\*</sup>, CHEN Gang<sup>2\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. State Key Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

3. School of Mathematics and Physics, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

**Abstract:** Photodetectors play a key role in various demanding applications, such as remote sensing, night vision, reconnaissance, medical imaging, thermal imaging and chemical detection, etc. Structures and features of the photodetecting materials directly affect the performance of the photodetectors. In recent years, carbon nanotubes (CNT) have rapidly grown into the alternative materials in photodetection due to their unique optical and electrical properties. The early researches were mainly focused on photodetectors based on individual carbon nanotubes, while potential applications require carbon nanotube thin films as the detecting layers to maximize the photo absorption ability and the detective efficiency. Therefore, preparation of large-area, high-density, high-orientation, and high-uniformity carbon nanotube thin films, and fabrication of the photodetectors based on these thin films, have attracted great research interest in the field of CNTs. Herein we elaborate the development of preparation methods of CNT thin films as well as the recent progress in the CNT-based photodetectors with a discussion on its development tendency in the near future.

**Key words:** carbon nanotube, aligned carbon nanotube film, photodetector, photovoltaic effect, photothermoelectric effect

收稿日期: 2020-11-17, 修回日期: 2021-04-21

Received date: 2020-11-17, Revised date: 2021-04-21

基金项目: 国家自然科学基金(61474130, 62075230), 上海自然科学基金(19ZR1465400, 18ZR1426300)

**Foundation items:** Supported by National Natural Science Foundation of China (61474130, 62075230), and Shanghai Natural Science Foundation (19ZR1465400, 18ZR1426300)

作者简介(Biography): 杨露寒(1994-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向是基于碳纳米管红外光电探测器件的制备和表征

E-mail: 211271185@qq.com

\*通讯作者(Corresponding author): gchen@mail.sitp.ac.cn; hxqiu@usst.edu.cn

## 引言

光电探测器已经很大程度上取代人眼,成为了最重要的图像感知手段。在可见光波段,基于超大规模集成电路技术的发展,硅基电荷耦合器件和COMS器件开启了数字成像的时代。与此同时,近年来,红外-太赫兹光电探测器也已经被广泛地应用在夜视、遥感、环境监测、医学成像,食品检查、无损检测、安全反恐和军事领域中。光电探测器性能提高的背后是数十年来探测材料的迅速发展的结果。1960年代,HgCdTe由于其光学带隙小,且可调节,因而被广泛应用于超灵敏短波和中波红外光电探测器件。其后,基于III-V族材料的GaAs和InAs量子阱红外探测器也得到了广泛的应用。这类传统的半导体材料主要是基于材料的带间跃迁光子吸收机制,具有较高光电转换效率,工作范围可以覆盖近红外到中远红外多个波段,但是这类材料的光电探测器制备成本高,室温下探测需要额外的制冷系统,无法满足兼顾高性能和低成本的要求<sup>[1-3]</sup>,因此人们始终在探索新的光电探测材料体系,而21世纪以来,纳米技术与纳米材料领域的巨大进展为此提供了良好的契机<sup>[4]</sup>。

纳米材料和低维材料具有独特的结构和光电特性,使纳米光电探测材料的可调性、适应性、可重构等性能获得了巨大的发展。其中碳材料是目前唯一一种涵盖零维富勒烯、一维碳纳米管、二维石墨烯、三维石墨的半导体材料。这些低维碳纳米材料具有更小的尺寸、更大的比表面积等优势,在电学、光学、光电子以及柔性电子等方面表现优异<sup>[5-7]</sup>。其中二维碳基材料石墨烯具有超高的载流子迁移率和零带隙的能带结构,使其在宽光谱超快光电探测方面具有巨大的研究价值,但受限于单原子层的光吸收以及超快载流子复合机制,其光电响应度并不理想<sup>[8-10]</sup>。不同于二维石墨烯,一维的碳纳米管近年来已经被证实可以用来制备高性能光电器件<sup>[11]</sup>。2012年Zhu等人在可见光波段通过利用光照下经历顺反过程的偶氮苯改变偶极矩作为碳纳米管的附加栅极实现了高达 $10^4$  A/W响应率,然而由于器件较低的光学吸收率很难计算出其响应率和探测率<sup>[11]</sup>。虽然单根碳纳米管的响应率较高但其研究意义局限在光电响应机理的探究。显然,未来应用场景中所需的探测成像器件必然是基于碳纳米管薄膜的光电探测器。因此,近年来学术界围绕大面积、高均匀性、高定向性碳纳米管薄膜的制备,

和基于碳纳米管薄膜的从可见、红外到太赫兹的光电探测原型器件开展了大量研究,取得了丰富的成果<sup>[12-15]</sup>。本文将首先介绍与光电探测有关的碳纳米管材料性质,然后详细阐述碳纳米管薄膜的制备和碳纳米管薄膜光电探测器件这两个研究领域的进展,并展望其发展前景。

## 1 碳纳米管与光电探测相关的性能

单壁碳纳米管是碳原子的管状圆柱体,其在1993年的发现激发了学者对其合成和电子光电器件应用的大量研究<sup>[16]</sup>。单壁碳纳米管是单层石墨烯通过沿一定方向卷曲而形成的,根据其导电性可分为金属和半导体型<sup>[17]</sup>。金属型单壁碳纳米管由于没有带隙,量子电导可以到 $2e/h$ ,费米能级附近的宽范围内能量密度恒定,也不会出现线性带间跃迁。而半导体型单壁碳纳米管具有可变的带隙(根据它们的直径而定)平均自由程较长(弹道输运)超过 $1\mu\text{m}$ <sup>[18-21]</sup>。由于具有独特的准一维结构,使碳纳米管的光电性能和二维的石墨烯相比,存在发生很大的不同<sup>[22]</sup>。其一由于碳纳米管每个子带都有特定的角动量,因而具有选择性的光学跃迁。比如说在波长和轴偏振方向特定的某些情况下,可以实现对光吸收的最大化抑制<sup>[23-24]</sup>。其二由于一维材料中库伦相互作用的增强,导致碳纳米管存在着显著的激子结合能,进而影响其在可见光,近红外光和中红外光的吸收<sup>[25-27]</sup>。因此碳纳米管基的光电探测器需要足够大的电场,才能有效分离电子空穴对。同时要值得注意的是,碳纳米管的掺杂也在一定程度上影响激子的性质,并且可以通过引入等离子体激发促成其带内转变<sup>[28-29]</sup>。一般而言,半导体型碳纳米管对可见光、近红外和紫外线范围内的光吸收主要由带间跃迁主导<sup>[30-32]</sup>,中远红外和太赫兹波段的光吸收则主要受热效应主导。

碳纳米管的迁移率主要取决于制备碳纳米管和器件的制备方法。单根CVD生长的碳纳米管的迁移率达到了 $10^5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,利用分散液得到的碳纳米管的迁移率则一般为 $300\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ <sup>[33-35]</sup>。碳纳米管的塞贝克系数类似于石墨烯,当零掺杂的时候碳纳米管的塞贝克系数均为零,然而随着掺杂的增加,金属型碳纳米管的塞贝克系数达到 $40\mu\text{VK}^{-1}$ ,而半导体型碳纳米管最大可以达到 $300\mu\text{VK}^{-1}$ <sup>[36-37]</sup>。单根碳纳米管的导热率取决于碳纳米管的直径,温度和碳纳米管的质量,数值 $1000\sim 3000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。实际应用场景中,绝大多数器件采用的是碳纳米管

薄膜而非单根碳纳米管。因此必须研究碳纳米管薄膜的特性。虽然在特定情况下碳纳米管薄膜的属性可以当做是所有单根碳管属性的一个加和,由于碳纳米管薄膜是由随机取向的单个碳纳米管组成,载流子输运是在碳纳米管结之间传递的,必然会影响其迁移率,塞贝克系数和电导率<sup>[38-40]</sup>。碳纳米管中载流子的复合受到则受到其金属性、手性、掺杂、温度和载流子密度等影响<sup>[41-42]</sup>。由金属型和半导体型碳纳米管组成的混合碳纳米管薄膜中,金属型碳纳米管由于快速非辐射衰减,复合时间小于1 ps,而半导体型碳纳米管在弱光激发下,载流子复合时间要大一个数量级,在强光激发下会快速发生俄歇复合即激子猝灭<sup>[43-47]</sup>。

## 2 碳纳米管薄膜的制备

碳纳米管薄膜的制备方法从制备过程中是否接触液体可以分为干法制备和湿法制备。其中干法制备主要包括抽膜法、LB(Langmuir-Blodgett)膜法、化学气相沉积法(CVD)等;湿法制备主要包括旋涂法、浸涂法、电泳法、真空过滤法、喷涂法、静电层层自组装技术、电化学沉积法和自组装法等。

### 2.1 碳纳米管薄膜的干法制备

#### 2.1.1 LB(Langmuir-Blodgett)膜法

将单层分子转移到固体基质表面形成薄膜,再通过逐层转移可以制备多层膜。基于LB膜法制备的薄膜的稳定性主要取决于膜中分子和基底表面、层内的分子以及层层之间的范德华力和氢键结合能,因此该技术虽然应用广泛,但制备的薄膜机械稳定性、热稳定性存在问题且需要特定的成膜设备,和严格的操作,难以制成大面积的薄膜。2003年Kim等人采用LB膜法通过势垒压缩诱导取向,如图1(a-b)所示,第一种是水平沉积的碳纳米管薄膜,第二种是垂直沉积的碳纳米管薄膜,两种取向的碳纳米管薄膜均展现出良好的铺展性能,且后者比前者具有更高度度的定向性<sup>[48]</sup>。2010年Venet等人研究发现在外加电压较低的条件通过LB膜法制备的单壁碳纳米管薄膜表现出非线性电流-电压行为,但薄膜接触不好稳定性差<sup>[49]</sup>。

#### 2.1.2 抽膜法

从碳纳米管垂直阵列中直接抽取获得碳纳米管薄膜。2002年,Jiang等人成功从碳纳米管阵列中直接抽出长达30 cm的碳纳米管线<sup>[50]</sup>。2005年,Baughman等人成功从碳纳米管垂直阵列中连续地抽出碳纳米管透明薄膜,薄膜长度可达到米级<sup>[51]</sup>。

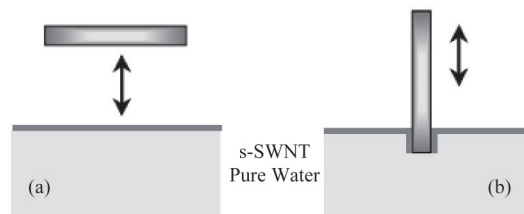


图1 (a)水平提升,(b)垂直浸入<sup>[48]</sup>

Fig. 1 (a)horizontal lift, (b)vertical immersion<sup>[48]</sup>

在此研究基础上为了能够实现碳纳米管薄膜的大规模生产和应用,2009年Fan等人在硅基底上成功制备了面积的超顺排的碳纳米管垂直阵列,并结合传统的干法纺丝技术,得到了高度取向的连续碳纳米管薄膜,如图2所示,该薄膜长达300 m<sup>[52]</sup>。

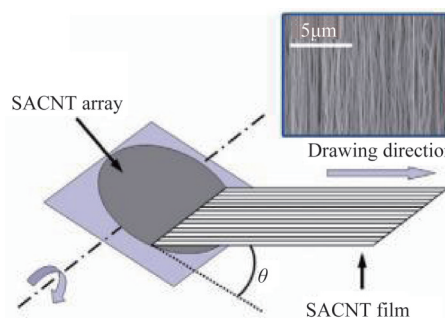


图2 各种角度拉伸形成碳纳米管薄膜<sup>[52]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of carbon nanotube films prepared by different angle stretching<sup>[52]</sup>

#### 2.1.3 化学气相沉积法(CVD)

含碳物质在气相、高温条件下,通过使用一定的催化剂如铁、钴、镍等,在合适的基底上通过催化裂解反应可以生成具有一定序列结构的碳纳米管薄膜。其主要原理为碳氢化合物在金属催化剂的作用下分解为碳原子,沉积并生长成碳纳米管薄膜。该方法制备的碳纳米管薄膜纯度高,杂质多为反应后残留的催化剂。通过对反应中气流、催化剂、基底等条件的控制可以有效控制纳米微粒的生长方向,从而使制备的碳纳米管薄膜具有在导电、导热等方面各向异性的特质。但是该工艺需要在一定真空下操作,对反应气氛要求严格,因此在制备大面积均匀薄膜方面存在困难。2004年Holt等人采用化学气相沉积法利用Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>填充多壁碳纳米管阵列中的间隙合成碳纳米管薄膜,该膜具有极高的水通量。在此研究基础上同年Hata等人通过添加适当的氧化剂发现经过10 min就可以生长出孔径一致、密度高、纯度高的单壁碳纳米管阵列<sup>[53-54]</sup>。2009年Yu等人通过化学气相沉积法制备了高密度

垂直阵列碳纳米管薄膜,解决了孔隙率低、渗透效率低等问题<sup>[55]</sup>。2007年Xie等研究人员通过浮动催化化学气相沉积法生长出均匀的具有高电导率、高透明度水平有序碳纳米管薄膜。由浮动催化化学气相沉积法所制备的薄膜具有良好的定向性,但制备的碳纳米管薄膜密度较低<sup>[56]</sup>。2016年Wang等人利用浮动化学气相沉积法连续制备出碳纳米管宏观筒状物,在大气环境下将碳纳米管筒状物直接沉积在滚筒上,制备得到大面积碳纳米管薄膜,如图3(a)所示。通过滚筒对筒状物的牵引来提高薄膜的取向性,然后采用机械辊压工艺提高薄膜的致密性,成功制备出高强度(9.6 GPa)、高杨氏模量(130 GPa)和高延伸率(8%)的水平有序碳纳米管薄膜<sup>[57]</sup>。

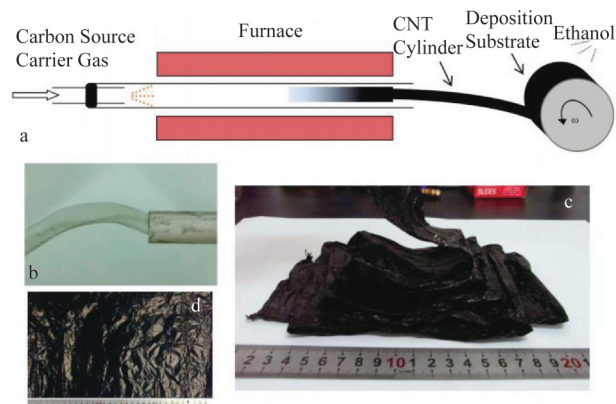


图3 (a)装置示意图,(b)从碳纳米管中吹出空心碳纳米管圆柱的反应照片,(c)从基材上去除的整个薄膜,(d)切下的小片碳纳米管薄膜<sup>[57]</sup>

Fig. 3 (a) device diagram, (b) reaction photos of hollow carbon nanotube cylinders blown from carbon nanotubes, (c) the entire carbon nanotube film removed from the substrate, (d) cut small pieces of carbon nanotube film<sup>[57]</sup>

2010年Zhang等人利用TCVD法,以乙炔为碳源,在硅衬底上以镍作为催化剂制备了多壁碳纳米管,在生长前利用氨气对催化剂膜的预处理可以对碳纳米管的定向生长起关键作用,在750℃左右时氨气能将催化剂膜刻蚀成分散均匀、活性更高的纳米催化剂颗粒,从而制备出定向的碳纳米管薄膜<sup>[58]</sup>。接着在此研究基础上2013年Li等人利用热化学气相沉积系统,用乙炔为碳源,氮气为载气,氢气为还原气体,氨气为刻蚀气体,在单晶硅上制备出水平定向碳纳米管薄膜<sup>[59]</sup>。由于具有较大带隙的小直径单壁碳纳米管阵列用于制造高性能光电探测器器件更有利,2016年Zhang等人在Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催

化体系中引入Cu抑制FeNPs的扩散,促进Fe催化剂的充分还原,实现了NPs的高密度和小尺寸。在NPs均匀的氧化状态下,可以高选择性控制合成对准的半导体型的单壁(多壁)碳纳米管。通过进一步优化Fe-Cu或其他双金属催化剂的制备工艺,以及CVD生长条件,促进具有更可控结构和性能的对准碳纳米管的生长,如直径、电学性能甚至手性,可以得到生长良好的对准亚纳米直径的单壁碳纳米管阵列,密度为0.3~0.5/μm<sup>[60-61]</sup>。同年Zhang等人使用乙醇/乙烷,利用化学气相沉积法生长出密度高于100 tubes/μm的水平半导体单壁碳纳米管阵列,其中半导体型单壁碳纳米管的比例超过91%。在一定温度下,乙醇被完全热分解,为促进生长高密度单壁碳纳米管阵列的“Trojan-Mo”催化剂提供碳原子,甲烷的不完全热解提供了适当的活性H自由基,抑制金属型单壁碳纳米管的生长,同时由于甲烷不完全分解的H自由基的反应性较轻,可控性较高,阵列的密度没有明显下降。在乙醇/甲烷混合物的协同作用下半导体型单壁碳纳米管富集,并且由于其在适当较温和的生长条件下反应具有较高的可控性因此不会降低纳米管密度。最终将“Trojan-Mo”催化剂与乙醇/甲烷CVD相结合,在大面积上得到高密度的高半导体型碳纳米管薄膜。这项工作为定向高密度半导体型碳纳米管的生长提供了一个可能的选择,并显示了其在未来碳纳米管基纳米光电中的潜在应用<sup>[62]</sup>。

2018年,Ming等人利用浮动催化化学气相沉积方法在反应炉的高温(1100℃)区域连续生长单壁碳纳米管,然后通过气体过滤和转移系统在室温下收集所制备的碳纳米管。当微孔滤膜沿着过滤腔室的四周移动时,可以在其上连续沉积大面积碳纳米管薄膜,并且制备的碳纳米管薄膜可通过卷到滚筒压转移方式转移至柔性聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基底上,获得了长度超过2m的成卷碳纳米管薄膜,薄膜具有优异的光电性能,在550nm波长下其透光率为90%,方块电阻65Ω·sq<sup>-1</sup>,率先实现了大面积、高均匀性单壁碳纳米管薄膜的连续制备与转移,这为碳纳米管薄膜的实际应用奠定了基础<sup>[63-64]</sup>。2019年Haque通过化学气相沉积法,用脉冲激光熔化金刚石,形成复合碳纳米管薄膜。该方法通过分离流体或者气体可以达到控制碳纳米管膜孔径的目的,具备操作方便、低成本、生产率高的特点,适合大规模生产使用<sup>[65]</sup>。

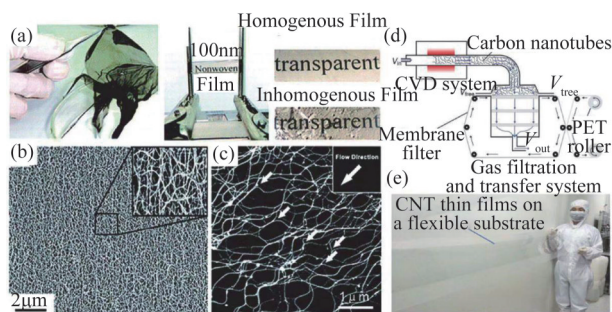


图4 (a)-(c) 制备的碳纳米管薄膜的宏观和微观形貌, (d) 显示了为合成、沉积和转移单壁碳纳米管薄膜而设计的设备原理图, (e) 简易衬底上的碳纳米管薄膜<sup>[63]</sup>

Fig. 4 (a)-(c) Macro and micro morphology of the prepared carbon nanotube film, (d) a schematic diagram of a device designed to synthesize, deposit, and transfer SWCNTS films, (e) carbon nanotube film on simple substrate<sup>[63]</sup>

## 2.2 碳纳米管薄膜的湿法制备

### 2.2.1 旋涂法

用匀胶机将碳纳米管分散液旋涂在石英衬底上,待分散剂自然挥发干燥后再进行第二层旋涂,经过多次旋涂可以得到不同厚度的碳纳米管薄膜。2004年Zhou等人利用单根单壁碳纳米管制备的溶液旋涂在PDMS基底上制备了图案化的碳纳米管薄膜,证明了碳纳米管薄膜晶体管在柔性电路应用中的潜力<sup>[66]</sup>。近几年来研究人员通过配制一定浓度的硝酸铁酒精溶液,在基板表面旋涂成膜,并在650~750℃温度下保温10 min使硝酸铁分解成氧化铁,最后通入乙炔,可以制备均匀、定向的碳纳米管薄膜。

### 2.2.2 浸涂法

通过将基底浸入碳纳米管分散液中使碳纳米管吸附在基底上,一段时间后将基底从液中拿出,待干燥后自然成膜从而得到连续的碳纳米管薄膜。研究人员通过以碳纳米管为原料并通过添加表面活性剂制备分散均匀的碳纳米管水溶液,然后将基底浸入该溶液中制备碳纳米管薄膜,得到的薄膜表面相对较为光滑,且该碳纳米管薄膜可以从原始基底上转移到其他基底。利用金属盐溶液,将基材直接浸泡在其中可以在其表面成膜,Xu等人把不同孔径的多孔硅浸入盐酒精24 h,再通入乙炔在580℃温度下还原5~8 h,可以制备定向的碳纳米管薄膜<sup>[67]</sup>。

### 2.2.3 电泳法

利用合适的溶质使碳纳米管带上某种单种电荷,从而在电极基片上聚集形成碳纳米管薄膜,电泳法制备碳纳米管薄膜的关键在于将碳纳米管均

匀的分散在电解液中,因此碳纳米管溶液的均匀程度、电解液的选取、电压的调节以及碳纳米管含量、电泳时间、衬底会对成膜产生直接影响。大部分碳纳米管膜具有各向同性的外观,在电场的作用下可以将碳纳米管排列起来在表面上具有一定程度的取向。2002年Du等将乙醇/丙酮悬浮液中的多壁碳纳米管沉积在金属基材上,在阴极放出大量氢气,形成了孔径从1~70 μm的碳纳米管多孔膜,并通过改进溶剂组成,制造工艺制备了大面积的碳纳米管薄膜/聚合物复合材料<sup>[68-69]</sup>。同年Jin等人将吡咯和单壁碳纳米管水性悬浮液沉积到氧化铟锡(ITO)上,吡咯通过电化学方式在表面聚合,制备了1 μm厚的垂直取向的碳纳米管复合薄膜<sup>[70]</sup>。2004年Oh等人通过使用化学氧化的单壁碳纳米管改善了碳纳米管悬浮液的均匀性,并显著增强了碳纳米管与基质之间的附着力,制备出具有20 μm具有良好附着力和图案化的碳纳米管薄膜<sup>[71]</sup>。同年Girishkumar等人在四氢呋喃(THF)中沉积经四辛基溴化铵(TOAB)改性的单壁碳纳米管薄膜,引入APS涂层在OTE表面可通过电泳沉积获得更均匀碳纳米管薄膜<sup>[72]</sup>。2006年Aldo等人通过共电泳沉积获得的直径最大为100 nm的空隙的多孔碳纳米管薄膜<sup>[73]</sup>。2010年Thomas等人在没有使用额外的表面活性剂、聚合物或稳定剂的条件下,在较低电场强度下将多壁碳纳米管沉积在不锈钢基材上,期间电极没有氢气逸出。形成的氢氧化物键合到氧化的纳米管表面,导致薄膜具有强大的粘附力,通过在同一电极上的几次连续沉积产生厚度高达100 μm的均匀薄膜<sup>[74]</sup>。

### 2.2.4 真空抽滤法

将碳纳米管溶解并均匀分散在有机溶剂中,通过合适的过滤装置,采用抽真空的方法将溶剂排除,剩余的碳纳米管自然成膜。这种制备方法对设备条件的要求很低,没有温度要求,但是该方法制备的碳纳米管薄膜在柔韧性方面明显不好。2004年,Rinzler等首次报道了用真空抽滤法制备碳纳米管薄膜。研究人员用十二烷基硫酸钠(SDS)水溶液分散碳纳米管,通过超声获得在均匀分散的碳纳米管溶液,再通过真空抽滤的方法使碳纳米管沉积在滤膜上形成薄膜,再用去离子水冲洗后得到干净的碳纳米管薄膜,薄膜展现出优异的导电性和透光性,但是由于碳纳米管是随机分散搭接的,因此制备的碳纳米管薄膜不具备定向性<sup>[75]</sup>。2016年,He研

究组改进了真空抽滤的方法,通过表面带负电荷的表面活性剂增强碳纳米管间的排斥力,使碳纳米管在溶液中得以更均匀的分散,同时降低碳纳米管悬浊液浓度和抽滤速度得到了高度定向的碳纳米管薄膜。通过调控实验参数,这种慢真空抽滤的方法可以控制薄膜厚度从几纳米到几百纳米,且碳纳米管的密度为  $106 \text{ lines}/\mu\text{m}$ <sup>[76-78]</sup>。2018年 Urper 等人将单壁碳纳米管分散在十二烷基硫酸钠(SDS)溶液中,将分散液真空悬浮在过滤膜上,在滤膜上形成一层均匀的碳纳米管薄膜,将碳纳米管薄膜转移到适当的基底上通过热处理和酸处理碳纳米管薄膜的导电率提高了8倍,高导电率和透射率与基于ITO的光电器件的相当<sup>[79-80]</sup>。

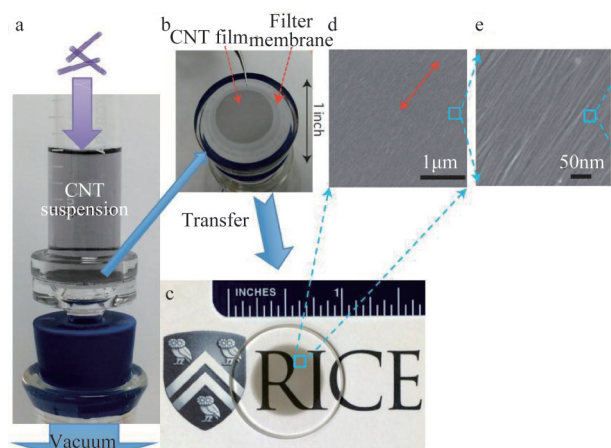


图5 真空抽滤法制备单壁碳纳米管薄膜的流程及表征(a)碳纳米管悬浮液真空抽滤系统,(b)在滤膜上形成晶圆级均匀的CNT膜,(c)制得的膜转移到透明基材上后的光学图像,(d)高分辨率SEM图像,(e)薄膜的俯视TEM图像<sup>[76]</sup>

Fig. 5 Fabrication and characterization of wafer-scale monodomain films of aligned CNTs (a) A CNT suspension goes through a standard vacuum filtration system. For spontaneous CNT alignment to occur, the filtration speed must be kept low and the CNTs must be well dispersed in the suspension, (b) A wafer-scale, uniform CNT film is formed on the filter membrane, (c) Optical image of the produced film after being transferred to a transparent substrate by dissolving the filter membrane, (d) a high-resolution SEM image, (e) and a top-view TEM image<sup>[76]</sup>

### 2.2.5 喷涂法

喷涂法是指将碳纳米管分散液直接喷于基底上的工艺,优点在于成膜效率高,适合制备大面积薄膜,而且通过控制溶液的浓度、喷涂流量及喷涂时间能够对薄膜厚度实现良好的调控。2007年,

Lee课题组使用喷涂法在平整基底上制备了碳纳米管薄膜,研究发现酸处理可以显著改善薄膜的导电性能,并成功制得了透光率为80%、方块电阻为  $70 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$  的碳纳米管薄膜。随后,该小组利用正丙醇水溶液和全氟磺酸化树脂的混合溶液分散单壁碳纳米管溶液,将分散液喷涂在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基底上,通过p型掺杂使得碳纳米管薄膜的导电性得到提高,最终得到了方块电阻为  $100 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 、透光率为80%的薄膜<sup>[81]</sup>。喷墨打印技术不需经过光刻就能制备出各种复杂图案,对材料的利用率高。在此技术上Li等通过喷墨打印技术将聚乙烯醇功能化的碳纳米管制成了方块电阻仅为  $225 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$  的薄膜,为实现低成本的电子产品应用提供了可能。然而上述的喷涂技术都需要表面活性剂来使碳纳米管稳定分散,从而降低了制得的薄膜的电学性能<sup>[82]</sup>。2015年,hu等人发明了一种无表面活性剂碳纳米管油墨,导电率达到  $2100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,发现碳纳米管油墨Zeta电位与喷涂膜导电性呈正相关,为实现高性能印刷电子产品带来了可能<sup>[83]</sup>。2017年Guo等人用乙醇溶液对聚集在一起的碳纳米管进行喷雾致密,当乙醇挥发后形成一层疏松的碳纳米管膜,然后将疏松的碳纳米管薄膜从主轴上剥离出来放在两个光滑的压力100 N的压力板之间挤压,即可以获得高取向、高密度的碳纳米管薄膜<sup>[84]</sup>。

### 2.2.6 静电层层自组装技术

该方法利用带有相反电荷的聚电解质,在基底上沉积制备多层薄膜。与LB技术相比,操作简单,成膜速度快,不需要特定设备,制成的薄膜具有稳定性。利用逐层交替沉积的原理,通过溶液中目标化合物与基片表面功能基团的强相互作用(如化学键等)或弱相互作用(如静电引力、氢键、配位键等),使目标化合物自发地在基体上缔和形成结构完整、性能稳定、具有某种特定功能的薄膜。例如通过在带有正负电荷的基体表面不停地交替吸附,可以得到合适厚度的碳纳米管薄膜。2009年LEE使用层层自组装技术制备已被表面功能化的带有正负电荷的多壁碳纳米管薄膜,通过pH值控制碳纳米管薄膜厚度和形貌,与单壁碳纳米管的复合材料相比,具有更高的导电性。在此研究基础上研究人员通过使用涂层技术将成膜之前分散在水中的碳纳米管包裹起来,再用静电层层自组装技术制备碳纳米管薄膜,极大地提高了碳纳米管薄膜电导率和热电功率<sup>[85]</sup>。

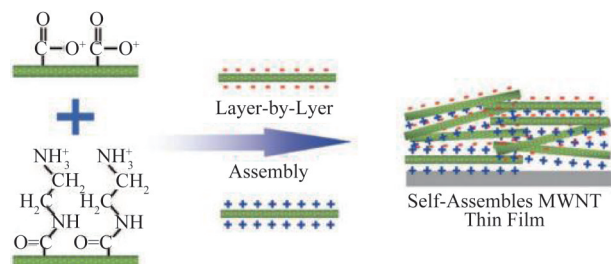


图6 带负电的多壁碳纳米管层层自组装多壁碳纳米管薄膜原理示意图<sup>[85]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of layer by layer self-assembly of MWCNTs with negative charge<sup>[85]</sup>

### 2.2.7 电化学沉积法

2005年Guo等人通过电场实现了排列规则的碳纳米管薄膜的制备,且电场越强,成膜速度将会越快<sup>[86]</sup>。在此研究基础上2009年Cheng等人采用先电位沉积,随后对其进行热压的工艺,制备出方块电阻为 $220 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ ,透光率为81%的薄膜,并且具有良好的柔性和稳定性,在弯折过程中其导电性不受影响。这类方法得到的碳纳米管薄膜均匀、光洁,成膜速度快且可反复利用,可得到多种形状的薄膜<sup>[87]</sup>。

### 2.2.8 自组合法

自组装(self-assembly)是指基本结构单元(单根碳纳米管)自发形成有序结构的一种技术。在2008年,Engel等利用黏滑机制将硅片基底放入用质量分数为1%SDS分散的碳纳米管溶液中,干燥后自组装得到了超晶格顺排结构碳纳米管薄膜,碳纳米管的密度达到 $20 \text{ lines}/\mu\text{m}$ <sup>[88]</sup>。2008年Jia等使用两亲分子对碳纳米管进行化学修饰,加工成膜。发现碳纳米管的长度为 $1\sim 2 \mu\text{m}$ 时可以得到定向性良好的碳纳米管薄膜,碳纳米管过长或太短都会影响碳纳米管的定向排列。使用该方法得到大约为18层的薄膜,其透光率可以达到93%<sup>[89]</sup>。2013年Cao等将纯度为99%的半导体型碳纳米管排列成高密度顺排碳纳米管薄膜,碳纳米管的密度达 $500 \text{ lines}/\mu\text{m}$ 接近于理论极限,使用这种碳纳米管薄膜加工而成的晶体管,其导电率高于 $40 \mu\text{S} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ,开关比可达 $10^3$ 量级<sup>[90]</sup>。2014年Joo等提出了“剂量控制,浮动蒸发自组装”的方法。先将基底垂直浸入水中,在靠近基底的位置逐滴滴加溶解于有机溶剂中的碳纳米管溶液,同时逐渐向上提拉基底。由于一滴碳纳米管溶液中包含的碳纳米管有限,需要碳纳米管溶液的不断滴入,随后液面上会形成一条条顺排的碳纳米管薄膜带。该工艺对沉积的半导体碳

纳米管的条纹位置和数量有很好的控制,这种方法得到的碳纳米管密度大约为 $50 \text{ lines}/\mu\text{m}$ <sup>[91]</sup>。

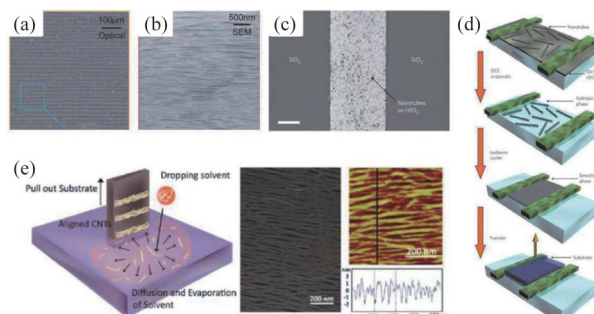


图7 (a)-(c)碳纳米管薄膜光学和SEM微观图像,(d)器件制备流程及原理图,(e)器件测试示意图<sup>[91]</sup>

Fig. 7 (a)-(c) Carbon nanotube optical and SEM microscopic images, (d) device preparation process and schematic diagram, (e) schematic diagram of device testing,<sup>[91]</sup>

## 3 碳纳米管薄膜光电器件

基于碳纳米管薄膜的光电探测原理一般基于热探测和光子探测。前者包括测辐射热计和光电探测器,后者则包含碳纳米管薄膜光电二极管、光电导探测器和晶体管探测器。

### 3.1 碳纳米管测辐射热计

测辐射热计(Bolometer)的工作原理是基于材料所具有的小比热容和大电阻温度系数(TCR)。当探测器所吸收的光辐射使探测物质的温度发生变化,继而导致其电阻的变化,其 $I-V$ 特性曲线参见图8(a)。电阻的变化大小取决于探测物质的电阻温度系数。由于碳纳米管具有出色的热特性,例如高红外吸收率,低比热容,高热稳定性,因而许多研究聚焦于基于碳纳米管薄膜的室温辐射热计在中长波红外和THz探测应用<sup>[92]</sup>。其研究重心则在于提高碳纳米管薄膜的电阻温度系数,同时优化其隔热性能<sup>[93]</sup>。

2006年Haddon等人证明了由辐射热效应引起的真空中悬浮单壁碳纳米管的高红外光响应。在50 K的温度下,将具有不同厚度( $40 \text{ nm}\sim 1 \mu\text{m}$ )的碳纳米管薄膜,置于真空中,在波长为940 nm红外辐射下,所得到悬浮的碳纳米管薄膜(厚度为40 nm)测辐射热计的响应时间为50 ms。该工作表明悬浮的单壁碳纳米管膜可实现良好的隔热效果,因而得到良好的红外光响应<sup>[94]</sup>。此后Wu等人报道了一种单壁碳纳米管薄膜红外测辐射热计,其厚度约为80 nm,悬浮在通过电子束光刻技术制备的Si微通道

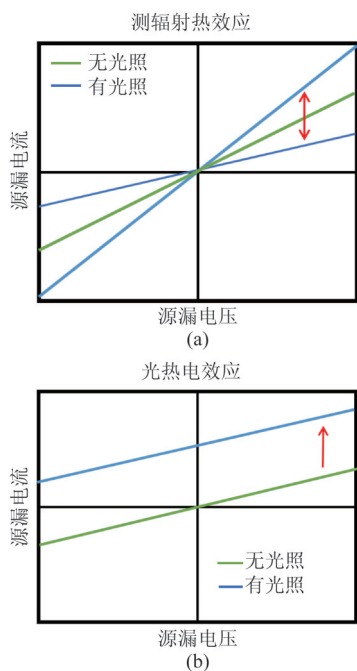


图8 (a)-(b)分别是在有无光照条件下测辐射热计和光热电探测器的电流-电压特性

Fig. 8 (a)-(b) are the respective current-voltage characteristics of bolometer and PTE devices under darkness and illuminated conditions.

上。探测器的响应时间为40~60 ms,在室温下的比探测率为 $4.5 \times 10^5 \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ 。他们通过进一步制备的 $8 \times 8$ 像素的单壁碳纳米管薄膜微辐射热计阵列,室温下在近红外和中波红外波段获得了10 ms的响应速度和 $5.5 \times 10^6 \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ 的比探测率<sup>[95]</sup>,参见图9。2018年Liu等人报道了基于悬浮碳纳米管薄膜的超宽带测辐射热计,涵盖紫外线至太赫兹波段。当沟道长度减小到 $100 \mu\text{m}$ ,该器件紫外响应达 $0.58 \text{ A/W}$ ,在真空中的响应时间短至 $150 \mu\text{s}$ <sup>[96-97]</sup>。

为了进一步提高碳纳米管薄膜的TCR,人们引入了单壁碳纳米管-非导电聚合物复合材料。常用的聚合物包括聚碳酸酯(PC),聚苯乙烯,聚苯胺,聚(N-异丙基丙烯酰胺)和聚乙烯基吡咯烷酮等材料<sup>[98-99]</sup>。2013年Xu等人将单壁碳纳米管掺入聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAm)中,制成SWCNT-PNIPAm复合材料,所获得的最高TCR达到了 $10\%/K$ 。这是由于聚合物的体积相变(VPT)而使单壁碳纳米管的活化能大大增强<sup>[100]</sup>。

另一个技术路线是采用多壁碳纳米管(MWCNT)取代单壁碳管。虽然多壁碳纳米管(MWCNT)直径较大,并且由金属和半导体单壁碳纳米管壳组

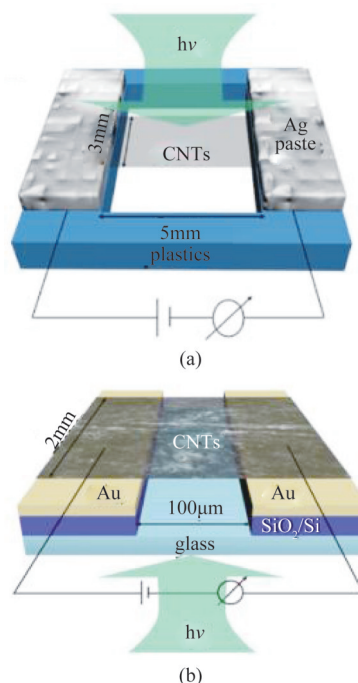


图9 (a)毫米尺度沟道器件结构示意图,(b)微米尺度沟道器件结构示意图<sup>[96]</sup>

Fig. 9 Schematics of the (a) millimeter-scale and (b) micrometer-scale CNT-based photodetector<sup>[96]</sup>

成,所以与单壁碳纳米管相比,它们倾向于显示出较小的TCR值。而且多壁碳纳米管多层嵌套的独特结构导致每根碳管的吸光率随内壳的数量增加成比例提高。同时碳纳米管外壳隔绝了内部碳管与环境间的热传导,进一步提高了测辐射热计的探测灵敏度。目前文献中报道的多壁碳纳米管测辐射热计所采用的薄膜结构包括多壁碳纳米管网络,垂直对齐的多壁碳纳米管阵列,有序多壁碳纳米管薄膜和带有天线结构的多壁碳纳米管束。

Xiao等人报道了由高度对准的多壁碳纳米管薄膜制成的偏振敏感红外测辐射热计,这种对准的多壁碳纳米管膜的厚度为几纳米,是通过从垂直对准的多壁碳纳米管阵列中机械拉制多壁碳纳米管制成的,多壁碳纳米管的高度对齐不仅可以制备偏振敏感红外测辐射热计还能够检测红外辐射的极化<sup>[101]</sup>。

Lu等人开发了一种等离子体增强的多壁碳纳米管红外测辐射热计。多壁碳纳米管束在水平方向生长,并悬浮在 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底的银纳米天线阵列上形成约 $100 \text{ nm}$ 的小间隙上。由于等离子体效应,红外光强烈集中在纳米天线的缝隙处,并能够有效地加热多壁碳纳米管。该器件的室温响应度高达 $800 \text{ V/W}$ ,在 $10.6 \mu\text{m}$ 的中波红外辐射下的比探测率为



$1 \times 10^7 \text{ cm Hz}^{-1/2} \text{ W}^{-1}$ <sup>[102]</sup>。2016年Guadalupe等人通过制备利用胸腺嘧啶功能化的多壁碳纳米管薄膜,在可见和短波红外波段的响应时间达到0.8~1.6 ms,光响应达到252 V/W<sup>[103]</sup>。

此外近年来,基于碳纳米管与其他低维结构的复合材料测辐射热计也陆续出现。2016年Kopylova等人制备了基于碳纳米管和石墨烯复合材料的测辐射热计,在碳纳米管膜上施加额外的石墨烯层可以使辐射热计的电压响应度提高1.5倍,并减少了辐射热计的响应时间。该器件在室温下的响应时间仅为2.6 ms,比商业辐射热计响应时间快数倍,通过将温度降低到-175°C,可以进一步减少响应时间到1 ms<sup>[104-105]</sup>。2018年他们利用有孔的碳纳米管薄膜,改善超快速宽带测辐射热计的电阻温度系数,通过等离子体处理单壁碳纳米管薄膜实现了短波红外到甚长波红外(3~50 μm)的宽带响应和快速响应(3 ms)<sup>[106]</sup>。2017年Fu等人报道采用水热法制备了二氧化钒(VO<sub>2</sub>)纳米线/碳纳米管薄膜测辐射热计,随着VO<sub>2</sub>薄膜厚度的减小,室温下器件对红外响应明显增强,厚度为25 μm时高的导热系数和超小热容量使响应率可达17.83 mA/W<sup>[107]</sup>。

### 3.2 碳纳米管光热电探测器

光热电(PTE)探测器的光响应机制是由光辐射导致的塞贝克(Seebeck)效应,指光辐射在热电偶材料上施加温度梯度会产生的电压和电流响应。与测辐射热计不同,光电热探测器原则上可以在零电流或零电压下工作,而无需消耗外部功率。由于碳纳米管具有较大的塞贝克系数,较低的热导率和较低的体电阻率,因而是良好的光热电探测材料。实际器件中,往往通过pn结或非对称的电极结构等途径实现热电偶结构。为了提高光吸收效率,碳纳米管-光热电探测器一般是采用碳纳米管网络,碳纳米管有序阵列薄膜和碳纳米管-聚合物复合材料等大面积碳纳米管薄膜制成的。基于碳纳米管的光热电探测器具有超宽带响应,可以涵盖UV,可见光,红外和THz波段,因而在长波长辐射检测方面具有独特优势,特别适合在室温下检测THz。其弱点则在于较低的响应速度和探测灵敏度<sup>[108]</sup>。这是由于其光响应依赖于热耗散,导致响应时间往往在毫秒到秒的范围内,且其比探测率也较低,往往小于 $10^7 \text{ cm Hz}^{-1/2} \text{ W}^{-1}$ ,与大多数碳纳米管测辐射热计相当。有无光照条件下光热电探测器的I-V特性可以参见图8(b)。改善碳纳米管光电热探测器性能的

可能途径包括(i)将光热电效应与光伏效应相结合,通过复合光响应机制来提高器件的响应度;(ii)采用悬浮超薄膜以减少热容量并改善响应时间。

2010年Martel等人在悬浮单壁碳纳米管薄膜中通过沉积钾实现n型掺杂。p型单壁碳纳米管薄膜的塞贝克系数为30 μV K<sup>-1</sup>,而钾暴露区域的塞贝克系数为-10 μV K<sup>-1</sup>。利用p-n结,该光热电探测器获得了36 ms的响应时间和1.6 V/W的响应度,在可见光和近红外波段的比探测率为 $2 \times 10^6 \text{ cm Hz}^{-1/2} \text{ W}^{-1}$ <sup>[109]</sup>。Fan等人通过使用基于聚乙烯亚胺(PEI)掺杂方法,成功地将p型单壁碳纳米管薄膜转变为n型单壁碳纳米管,在PEI掺杂后显示出较大的负系数(-87 V K<sup>-1</sup>),而原始的p型片材显示出正系数(70 μV K<sup>-1</sup>)。通过串联集成p型和n型单壁碳纳米管片,该器件(由50个p型元素和50个n型元素组成)850 nm获得1.3 V/W的响应,但也付出了响应时间超过10 s的代价<sup>[110]</sup>,参见图10。2017年Ochiai等人碳纳米管薄膜中利用p-n结获得了比以前的碳纳米管探测器高三倍的探测灵敏度<sup>[111]</sup>。2019年Utaki等人将p型碳纳米管膜和n型碳纳米管膜接替覆盖,并在CNT膜上覆以冷却剂,太赫兹辐照下响应信号随着PN结数量的增加而增强,最终在5个PN结中实现了响应度的10倍提高<sup>[112]</sup>。

另一种有效途径是引入碳纳米管有序阵列等来改善热电性能。2013年He等人制备了第一个基于单壁碳纳米管有序阵列薄膜的光热电探测器,通过将垂直排列的超长单壁碳纳米管转移到SiO<sub>2</sub>/Si基板上制备了水平单壁碳纳米管薄膜。通过在单壁碳纳米管有序阵列薄膜的两端(Pd和Ti)形成不对称电极获得的响应度约为0.028 V/W<sup>[113]</sup>。2015年他们进一步引入了p-n结,并将器件整个器件悬浮在胶带上,以实现良好的热隔离。在1~3 THz波段获得了平均响应度为2.5 V/W。此外,由于单壁碳纳米管薄膜的结构排列有序,探测器具有偏振敏感性<sup>[114]</sup>。2019年Zhang等利用垂直高密度半导体型单壁碳纳米管阵列薄膜展示了一种大面积,宽带红外探测器,在2.5~25 μm光谱范围内,得到的比探测率为 $1.9 \times 10^7 \text{ cm Hz}^{-1/2}$ ,在4.3 THz时,比探测率高达 $2.3 \times 10^9 \text{ cm Hz}^{-1/2}$ <sup>[115]</sup>。

### 3.3 碳纳米管光电二极管

与上述热探测机制不同,碳纳米管光电二极管探测器的探测机制是基于半导体型碳纳米管p-n结的光伏效应,即由内置势垒产生的光电响应,其I-V

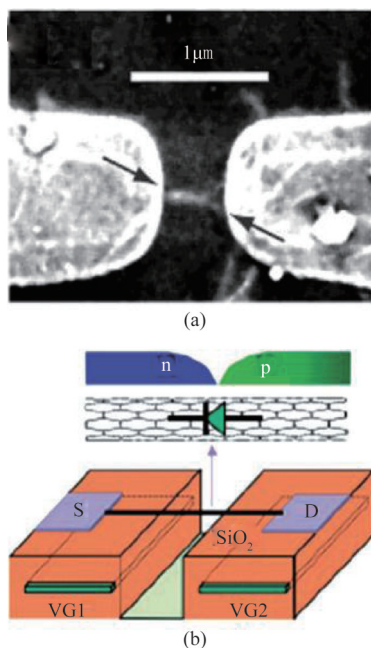


图 10 (a)厚度为 140 nm 的悬浮 SWCNT 薄膜, 铝金电极间隙为 3.9 μm; (b)具有 p-n 掺杂特性的 SWCNTs 光热电探测器<sup>[110]</sup>

Fig. 10 (a) suspended SWCNTs films with a thickness of 140nm, Al/Au electrode gap is 3.9μm; (b) photothermoelectric detector with p-n doping<sup>[110]</sup>

表 1 2010 年至 2020 年基于碳纳米管薄膜的辐射热和光热电光电探测器汇总

Table 1 Summary of Carbon nanotube film -based bolometric and PTE photodetectors with key device parameters from 2015to 2020

材料	响应率	响应时间	波长/频率
Aligned swcnt film <sup>[92]</sup>	2.5 V/W	0.1	1.39-3.11 THZ
Aligned swcnt film <sup>[113]</sup>	0.028 A/W	≈32 μs	0.66-3.3 μm
Aligned swcnt film <sup>[114]</sup>	2.5 V/W	0.1 s	1.39-3.11 THZ
M-swcnt/thymine <sup>[103]</sup>	252 V/W	0.8-1.6 ms	10.6 μm
VO <sub>2</sub> /swcnts <sup>[107]</sup>	0.017 A/W	0.28 s	0.8-2.5 μm
Suspended s-swcnts <sup>[96]</sup>	0.58 A/W	150 μs	10 THZ
Swcnt film <sup>[95]</sup>	N/A	N/A	0.66-1.8 μm
Aligned swcnt film <sup>[115]</sup>	N/A	N/A	2.5-25 μm

特性曲线参见图 11(a)。因此,探测材料以单壁碳纳米管薄膜为主,而探测器件一般通过 p-n 二极管、p-i-n 二极管和异质结等结构实现。

前期的工作主要集中在单根单壁碳纳米管半导体光电二极管。2011 年 Bindl 等人制备的基于 SWCNT/C60 异质结构的探测器获得了接近  $10^{12} \text{ cm Hz}^{-1/2} \text{ W}^{-1}$  的比探测率<sup>[116]</sup>。2013 年, Barkelid 等人的研究则阐明了金属纳米管的光电流产生是由于热

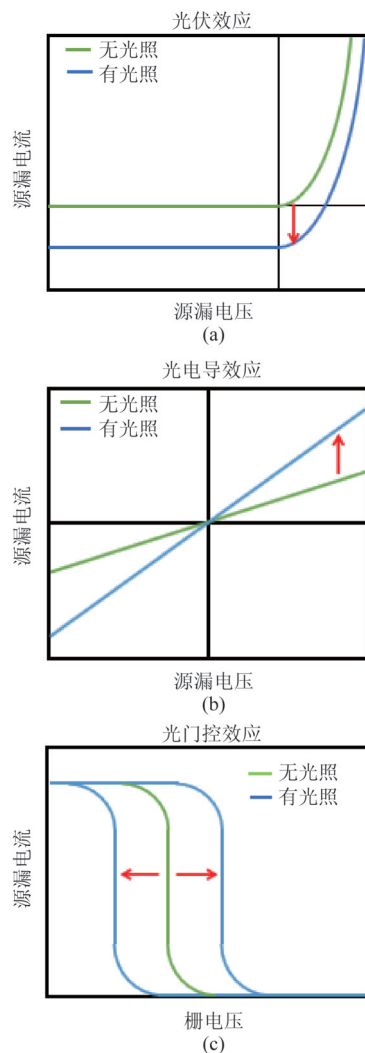


图 11 (a) 有无光照下光电导探测器的电流-电压特性, (b) 有无光照条件下光电二极管探测器的电流-电压特性, (c) 有无光照下光电晶体管电流-电压特性

Fig. 11 (a) The current-voltage characteristics of the photoconductive detector with or without light, (b) the current-voltage characteristics of the photodiode detector with or without light, (c) the current-voltage characteristics of the phototransistor with or without light

效应引起的,而半导体纳米管中的光响应则来主要自于光伏效应,但热效应仍然不可忽略。因此为了得到高性能的二极管探测器,单壁碳纳米管必须彼此分离,尤其是金属型碳纳米管需要从半导体型碳纳米管中去除<sup>[117]</sup>。

为了进一步提高对入射光的吸收能力,基于大面积高纯度碳半导体型纳米管膜的二极管型光电探测器成为该领域的主要研究方向<sup>[118-121]</sup>。同时,为了减少无序碳管间大量交叉接触点形成的缺陷,提高电子-空穴的分离效率和载流子的收集效率,利

用定向有序碳纳米管阵列薄膜取代无序碳纳米管薄膜也成为了一个重要趋势。例如 Zeng 等人制备了基于半导体型碳纳米管稀疏阵列的红外光电探测器,得到了  $6.58 \times 10^{-2}$  A/W 响应度和  $1.09 \times 10^7$  cm Hz<sup>1/2</sup> W<sup>-1</sup> 的比探测率<sup>[122-123]</sup>。

另一条技术路径是通过引入共轭聚合物,构造半导体型碳纳米管与聚合物平面异质结,利用较大的能带偏移,促进半导体型碳纳米管与聚合物之间的界面处的电子-空穴对的自发分离,形成电荷从碳纳米管向聚合物的转移,从而产生光电流<sup>[124]</sup>。研究表明,C60 及其衍生物([6,6]-苯基 C61 丁酸甲酯([C61]-PCBM))具有足够大的电子亲和力,故可用作电子接受材料从碳纳米管中提取光生电子。同时聚(3-辛基噻吩(P3OT))之类的聚合物具有足够小的电离电势以提取光生空穴。Bindl 等人在其单根碳纳米管异质结构器件的基础上,系统地研究了半导体单壁碳纳米管薄膜与一系列聚合光伏材料之间的界面上电子-空穴对的分离,发现单壁碳纳米管薄膜/C60 异质结探测器的光响应能力比其他单壁碳纳米管/聚合物器件高数倍<sup>[125]</sup>。他们获得的器件比探测率高达  $6 \times 10^{11}$  cm Hz<sup>1/2</sup> W<sup>-1</sup>,最大 EQE 和 IQE 分别提高到 12.9% 和 91%。并通过引入单手性(7,5)-SWCNT,进一步获得了 34% 的 EQE<sup>[126-127]</sup>。该研究结果表明单壁碳纳米管膜的厚度必须在激子扩散长度的范围内,以允许大多数激子在复合前到达界面,因此膜的最佳厚度必须小于 10 nm。且纳米管的带隙应足够大,因为直径大于 1 nm 的单壁碳纳米管不利于与 C60 形成异质结,这意味着此类探测器的工作波长存在上限<sup>[128-130]</sup>。

近年来,基于碳纳米管与 PMMA、石墨烯、钙钛矿等材料异质结构的二极管探测器也被陆续报道。2016 年 Huang 等人在 SiO<sub>2</sub>/Si 和 PMMA 上集成了掺氮/非掺杂碳纳米管,获得了出较短的响应时间 50 ms,表明了碳纳米管在远红外探测的应用前景<sup>[131-133]</sup>。单壁碳纳米管/石墨烯肖特基结高性能全碳光电探测器由于其优异的光学和电子性能和高效的电荷转移具有巨大的潜力<sup>[134]</sup>。但由于超薄碳纳米管薄膜光的低吸收性和石墨烯连续较大的暗电流限制了性能的进一步提高。2017 年报道了一种基于碳纳米管/石墨烯肖特基结构的光电探测器。器件在可见和紫外区域表现出高光响应性(51 A/W)和快速响应时间(40 ms)<sup>[135-136]</sup>。Pyo 等人制备了卟啉-SWNT-石墨烯异质结构二极管探测

器,卟啉层的引入促进了电荷转移,获得了  $1.6 \times 10^{-2}$  A/W<sup>-1</sup> 的光响应<sup>[137]</sup>,参见图 12。2018 年 Cao 等人报道了一种大规模垂直堆叠的十字形石墨烯/半导体单壁碳纳米管(石墨烯/s-SWCNT)薄膜肖特基结光电二极管,结构如图 13。全碳结构增强了光电探测在宽波长范围内的响应能力。制备的碳基光电二极管在近红外波长快速响应上升时间为 15 μs,响应率高达 1.75 A/W。器件显示栅极可调谐和波长相关的光电特性,工艺与硅基兼容有利于制备大面积多元光电子器件<sup>[138]</sup>,参见图 13。

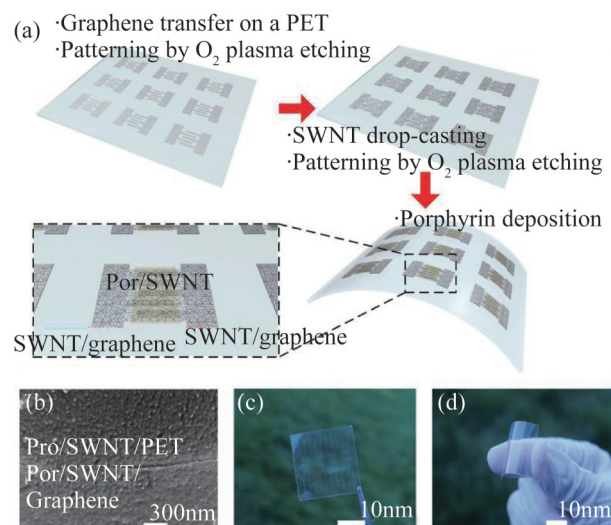


图 12 基于卟啉-SWNT-石墨烯异质结构的灵活且完全透明的光电探测器 (a) 示意图显示在塑料基板上制造石墨烯电极,SWNT 网络和卟啉层,(b) 卟啉官能化后,石墨烯电极与 PET 基底之间的边界的 SEM 图像;卟啉分子覆盖的单壁碳纳米管均匀地涂覆在石墨烯和 PET 基材上,(c)-(d) 制成的光电探测器的照片具有很高的透明度和柔韧性<sup>[137]</sup>

Fig. 12 Flexible and fully transparent photodetector based on porphyrin-SWNT-graphene heterostructure. (a) Schematic showing the fabrication of graphene electrodes, SWNT networks, and porphyrin layer on plastic substrate, (b) SEM image of boundary between graphene electrode and PET substrate after porphyrin functionalization. The SWNTs, covered by porphyrin molecules, are coated uniformly on the both graphene and PET substrate, (c)-(d) Photographs of as-fabricated photodetector exhibiting high transparency and flexibility<sup>[137]</sup>

同时,基于多壁碳纳米管的二极管探测器也取得了进展。2016 年 Huang 等人报道了一种基于多壁碳纳米管阵列 p-n 结柔性红外探测器。通过利用非掺杂 p 型半导体碳纳米管与氮掺杂的 n 型半导体碳纳米管形成 p-n 结,在器件弯曲超过 100 次后,探测器仍能工作,验证了其作为柔性传感器件的可行

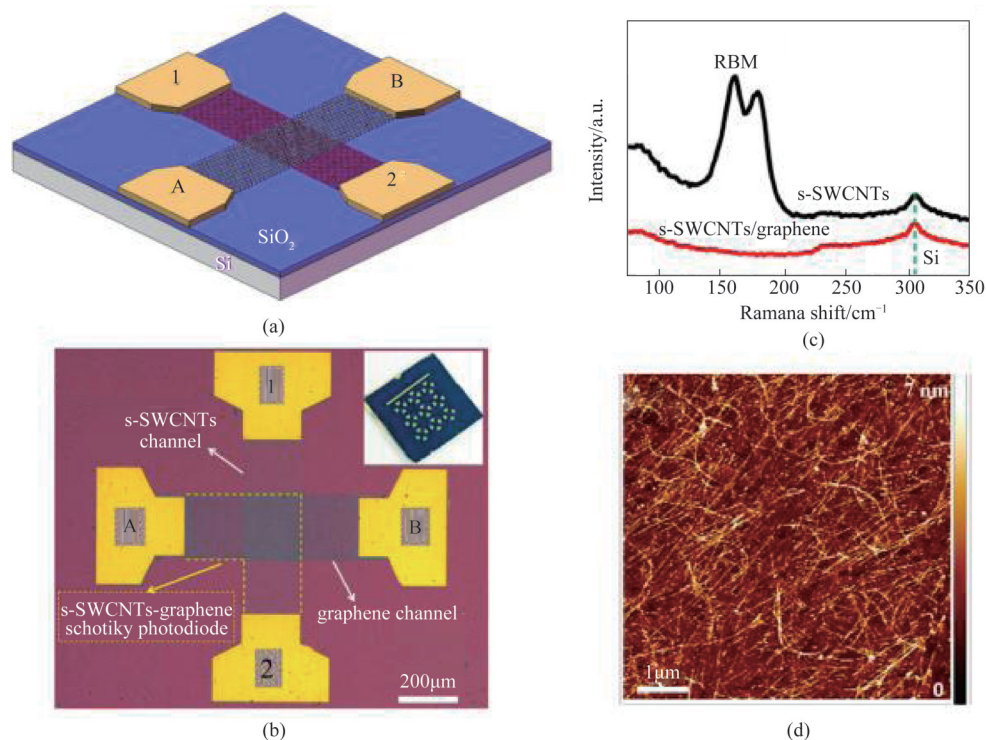


图 13 (a)石墨烯/s-SW CNTs 十字形光电二极管的原理图和, (b)光学图像, (c)s-SWCNT 薄膜在前后的径向拉伸模式拉曼光谱, (d)石墨烯/s-SWCNT 薄膜重叠区的 AFM 图像<sup>[138]</sup>

Fig. 13 (a) Schematic diagram of graphene/s-SW CNTs cross-shaped photodiode, (b) optical image, (c) Raman spectroscopy of s-SWCNT film in radial stretching mode before and after, (d) graphene/s-SWCNT AFM image of film overlap area<sup>[138]</sup>

性<sup>[139]</sup>。2018年 Raid 等人制备了多壁碳纳米管/n-Si 异质结光电器件。多壁碳纳米管/Si 异质结具有良好的整流特征和理想因子,漏电流小,整流比大,对可见光具有良好的时间响应性和高的开关比。在 600 nm 处的最大量子效率为 63%,响应时间在 30ns 左右<sup>[140-141]</sup>。2019年 Xiao 等人基于不对称氮化碳纳米管膜实现了一种基于离子传输的光电探测器。该器件具有较高的光谱选择性,信噪比高,灵敏度高,响应速度快,稳定性高工作<sup>[142]</sup>。

表 2 2015 年至 2020 年碳纳米管薄膜光伏光电探测器汇总  
Table 2 Summary of Carbon nanotube film photovoltaic detectors from 2015 to 2020

材料	响应率/(A/W)	比探测率/(cmHz <sup>1/2</sup> W <sup>-1</sup> )	波长/ $\mu$ m
S-swcnt/CO/PC71BM <sup>[121]</sup>	0.25	$0.9 \times 10^{12}$	0.86
Swcnts/SiO <sub>2</sub> <sup>[132]</sup>	N/A	N/A	0.85~1.2
Swcnt film <sup>[133]</sup>	N/A	N/A	1.65
Graphene/s-SWCNTfilm <sup>[135]</sup>	1.75	N/A	0.78~0.85
Mwcnts/n-Si <sup>[137]</sup>	N/A	N/A	0.6~0.8
Swcnts/NDIDPP <sup>[134]</sup>	0.15~0.4	$2 \sim 6 \times 10^{12}$	0.3~0.8
Swcnts/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> <sup>[124]</sup>	0.027~0.065	$1.2 \sim 3.8 \times 10^{12}$	0.4~1.2

### 3.4 碳纳米管光电导器件

光电导探测器件的响应机制是当比带隙能量大的光子被吸收,所产生电子空穴对改变了半导体的电导率,引起电流和电压的变化。因此其实质是一个光敏电阻,相应的  $I-V$  曲线形状与暗电流相同,参见图 11(b)。基于单根碳纳米管器件的研究工作已经阐明了碳纳米管光电导探测器的工作机制<sup>[143]</sup>,2003年 Freitag 等人验证了在外加电场作用下单个单壁碳纳米管中由电子-空穴对分离而产生的光电流,在波长 780~980 nm,功率约为  $5.6 \text{ KWcm}^{-2}$  的激光照射下,产生了 100 pA 的光电流。

近十年的研究重心转移到了基于碳纳米管薄膜的光电导探测器领域<sup>[144-145]</sup>,以提高光电导探测器的探测效率。研究发现碳纳米管薄膜厚度在 60~100 nm,可以实现对光的 100% 完全吸收,因此碳纳米管薄膜也被成为“最黑的材料”。由于碳纳米管薄膜的光电探测器件往往是混合有金属型和半导体型的碳纳米管组成的,因此光电响应机制大多是基于热效应,例如辐射热效应和光热电效应,而光电导效应相对较弱。例如 2009年 Wang 等人在  $40 \mu\text{m}$  的硅沟槽中通过生长对准的单壁碳纳米管阵

列,将电极与碳纳米管两端接触,在低于4 mW功率的条件下响应时间约为0.5 ms,红外辐射下电阻下降了22.86%。但由于低密度的碳纳米管的吸收截面还是较小,导致器件响应性能和探测性能较差<sup>[146]</sup>。Chen等人通过将碳纳米管掺入某些特定的聚合物中,提供了增强电子-空穴对分离的新技术途径。他们利用单壁碳纳米管和聚碳酸酯(PC)的复合材料,将碳纳米管薄膜放置在陶瓷基板上有效抑制了热效应,使器件的光电导效应超过了热效应。器件在红外波段的响应率为0.4  $\mu\text{A}/\text{W}$ ,响应时间为40~60 ms<sup>[147-148]</sup>。

碳纳米管作为低维材料,在其与其他材料形成的复合型或异质结构中存在具有丰富的界面缺陷,可以俘获某种光生载流子,因而诱发光生电势调控沟道电导的现象,也就是因为过剩少子寿命变长而导致高增益的光门控(Photogating)效应。利用该效应可通过高增益放大实现高响应率<sup>[149]</sup>,光门控器件的转移特性曲线参见图11(c)。2018年Cai等人报道了一种基于碳纳米管/石墨烯异质结的全碳光电探测器。借助CVD首先在SiO<sub>2</sub>衬底上生成分离的石墨烯纳米片,然后蒸镀50 nm Au电极最后将分散良好的单壁碳纳米管溶液滴在SGR纳米片的顶部,形成纳米杂化网络。经过自然干燥,制备了光电探测器。通过使用SWCNT/分离石墨烯(SGR)混合网络,器件从可见光到近红外的宽带波长(405~1 064 nm)的响应率高达3000 A/W,快速响应时间为44  $\mu\text{s}$ ,高光电导增益 $4\times 10^6$ <sup>[150]</sup>。2018年Cao制备了基于双层叠层异质结构的石墨烯-半导体单壁碳纳米管(石墨烯-s-SWCNTs)薄膜光电探测器,顶部石墨烯层底部为高纯度半导体单壁碳纳米管薄膜,实现了在可见光波段78 A/W的响应率和80  $\mu\text{s}$ 的快速响应时间。通过基于光门控效应的石墨烯-s-SWCNTs器件增益( $8\times 10^4$ ),该器件具有在极端环境中用于弱目标信号高灵敏度探测的应用潜力<sup>[151]</sup>。

### 3.5 碳纳米管光电晶体管

典型的场效应晶体管中,栅极电压被用来调节源电极和漏极之间的电流,晶体管的ON和OFF状态之间发生急剧的转变。任何光学诱导的有效栅极电压的变化都会导致源漏电流的变化。

在单根碳纳米管场效应晶体管的研究基础上<sup>[152]</sup>,2015年Bao等人报道了一种新型的光电晶体管实现了近红外波段 $10^9\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{W}^{-1}$ 的比探测率。器

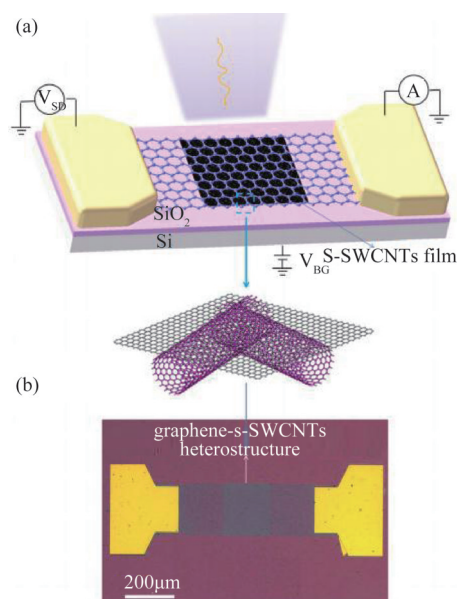


图14 (a)石墨烯-单壁碳纳米管异质结构光电管和测试电路的示意图,(b)器件的光学照片<sup>[151]</sup>

Fig. 14 (a) Schematic diagram of graphene s-SWCNTs heterostructure photocell and test circuit, (b) optical image of AS manufacturing device<sup>[151]</sup>

件通过使用单壁碳纳米管和C60的复合结构来实现光生载流子的分离,在沟道长度为 $1\mu\text{m}$ 的条件下通过控制偏压,器件实现了100 ns的响应时间,获得了20 000~40 000的光电导增益,响应度达到了 $97.5/\text{W}$ <sup>[153-154]</sup>。2016年Spian等人利用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米线敏化碳纳米管制备了场效应晶体管,在低照射功率达到了 $R=7.7\times 10^5\text{A}/\text{W}$ 的响应率,在高照射功率下器件产生负光电流使器件绝缘<sup>[155-157]</sup>。2016年Zhang等通过在碳纳米管表面通过旋涂石墨烯制备了一种宽光谱高灵敏度的场效应管探测器。该器件在频率高达5 400 Hz时具有快速的开关比,上升/下降时间为68和78  $\mu\text{s}$ 。开关比为 $10^2$ ,响应率为 $209\text{mA}\text{W}^{-1}$ 和探测率为 $4.87\times 10^{10}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{W}^{-1}$ <sup>[158-159]</sup>。2016年Sedighe等人制备的石墨烯纳米窄带-碳纳米管复合结构光电晶体管的响应达到了 $50\text{A}/\text{W}$ ,展现了在室温下工作的潜力<sup>[160-162]</sup>。2018年上海技术物理研究所Tang等人通过将胶体PbS量子点与单壁碳纳米管相结合,大幅度增强了碳纳米管红外光探测器的性能。通过利用短链无机物对胶体PbS量子点进行了改性,提高了电荷传输效率和载流子迁移率。光诱导的电子空穴对可以通过在单壁碳纳米管和PbS量子点之间的界面上形成的内部电场有效地分离。该复合结构光电晶体管的响应率为 $7.2\text{A}/\text{W}$ ,比探测率为 $7.1\times 10^{10}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{W}^{-1}$ 。在1 550 nm

光照下响应时间为 1.58 ms,通过栅极电压调谐响应率可提高到 353.4 A/W<sup>[163]</sup>。2020年 Zhuo 等人将通过湿法转移将碳纳米管/PMMA 沉积在具有侧光光纤的单层石墨烯上获得了碳纳米管/石墨烯薄膜新型全光纤集成光电探测器器件结构。由于碳纳米管增强了石墨烯与纤维的相互作用,使光电探测器在可见光和红外波段显示出超高的光响应度。尤其是在 1 550 nm 波长处,光响应度达到了 1.48×10<sup>5</sup> A/W<sup>[164]</sup>。

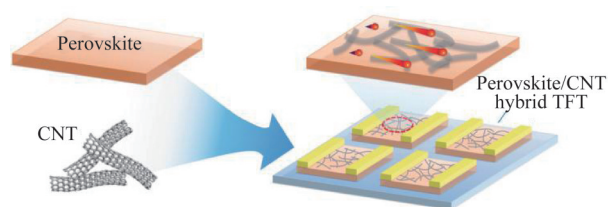


图 15 (PEA)<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>/半导体碳纳米管复合机构光电晶体管制备流程图<sup>[166]</sup>

Fig. 15 Schemes for the fabrication of the (PEA)<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>/semi-CNT hybrid TFTs<sup>[166]</sup>

与其他结构器件的情况相类似,钙钛矿的引入同样大幅度提高了碳纳米管基探测器的性能。2018年 Ka 等人将 PbS 量子点修饰的单壁碳纳米管嵌入钙钛矿基质中制备了超宽带、高灵敏度场效应管光电探测器。通过喷涂制备均匀碳纳米管薄膜,然后逐层沉积改性过 PbS-量子点,将钙钛矿通过旋涂在杂化膜上制备器件。在这种复合结构中,CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>和 PbS-量子点作为光吸收材料,而单壁碳纳米管薄膜则作为沟道层。器件在 500 nm 和 1 300 nm 出分别实现了了 0.5A/W 和 0.35A/W 的响应率,探测率在可见和红外分别达到了 1.4×10<sup>11</sup>

和 0.9×10<sup>11</sup> cm Hz<sup>1/2</sup>W<sup>-1</sup>,响应时间达到 250 μs<sup>[165]</sup>。2019年 Zhu 等报道了利用二维层状钙钛矿材料 (PEA)<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>和共轭聚合物包裹半导体碳纳米管薄膜杂化光电晶体管。与纯 (PEA)<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>相比较,半导体碳纳米管提高了晶体管的迁移率。实现高光响应率 6.3×10<sup>4</sup> A/W,比探测率达到了惊人的 1.12×10<sup>17</sup> cm Hz<sup>1/2</sup>W<sup>-1</sup><sup>[166]</sup>,参见图 15。2019年 Liu 等人采用简单的底栅底部接触结构制备,利用重 n 掺杂 Si 晶片用作栅极和介电层,将 CsBi<sub>3</sub>I<sub>10</sub>前驱体溶液自旋包覆在顶部形成 CsBi<sub>3</sub>I<sub>10</sub>/SWNTs 薄膜,用以制备探测器。通过栅极调制使器件的开关比超过 10<sup>2</sup>,器件光响应度高达 6.0×10<sup>4</sup> A/W,比探测率达到 2.46×10<sup>14</sup> cm Hz<sup>1/2</sup>W<sup>-1</sup>,外部量子效率为 1.66×10<sup>5</sup>%。这是目前报道的性能最好的无铅铋多功能性的钙钛矿型杂化光电晶体管<sup>[167-168]</sup>。

另一个进展是基于晶圆级单晶度单壁碳纳米管薄膜的场效应管探测器。2019年 Su 等人报道了通过 NaHCO<sub>3</sub>调节胺点之间的相互作用,离子化底物和表面活性剂在水溶液中分散快速制备具有可控密度的晶圆级均匀单壁碳纳米管薄膜。通过调节 NaHCO<sub>3</sub>、表面活性剂和单壁碳纳米管浓度,可以很好地控制在任何靶衬底上的沉积速率和密度。利用这种技术,可以在 1 s 内实现线性密度为 30 lines/mm 的 4 英寸 SWCNT 薄膜,在 30 s 内使用高浓度溶液则可达到 60 管/mm 以上。利用该均匀半导体型单壁碳纳米管薄膜制成的光电探测器获得了 2.5×10<sup>6</sup> V/W 的响应度<sup>[169-173]</sup>,这项工作对碳纳米管薄膜探测与成像器件的实际应用开辟了广阔的前景。

## 4 结论

碳纳米管在光电探测方面的应用大多是基于

表 3 2015 年至 2020 年碳纳米管薄膜光电导探测器和光电晶体管进展汇总

Table 3 Summary of Carbon nanotube film photoconductive detectors and phototransistors from 2015 to 2020

材料	响应率/(A/W)	比探测率/(cmHz <sup>1/2</sup> w <sup>-1</sup> )	波长/μm
Swent/SGR <sup>[150]</sup>	3000	N/A	0.38~0.77
Graphene/s-SWCNT film <sup>[151]</sup>	78	N/A	0.405~1.064
Swent/n-si <sup>[149]</sup>	N/A	N/A	0.532
Swent thin film/C60 <sup>[153]</sup>	97.5	10 <sup>9</sup>	1~1.4
Swents/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> <sup>[155]</sup>	7.7×10 <sup>5</sup>	N/A	0.52
Swent/SLG <sup>[158]</sup>	0.209	4.8×10 <sup>10</sup>	0.4~1.1
Swent/graphene <sup>[160]</sup>	50	N/A	0.4~1.2
Swent/PBSQDs <sup>[164]</sup>	353.4	7.1×10 <sup>10</sup>	1.55
Swents/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> /PBSQDs <sup>[165]</sup>	0.5~0.35	1.4~0.9×10 <sup>11</sup>	0.5~1.3
Swents/(PEA) <sub>2</sub> SnI <sub>4</sub> <sup>[166]</sup>	6.3×10 <sup>4</sup>	1.12×10 <sup>17</sup>	0.6~0.8
CsBi <sub>3</sub> I <sub>10</sub> /SWNTs <sup>[167]</sup>	6.0×10 <sup>4</sup>	2.46×10 <sup>14</sup>	0.74~0.76

碳纳米管薄膜,因此碳纳米管薄膜的均匀性,取向性,密度高低和表面缺陷高低直接影响了所制备器件的性能。近年来已经通过多种制备方法来提高制备碳纳米管薄膜的质量,但制备大面积、高取向、高密度、低表面缺陷的碳纳米管薄膜是目前的主要研究方向。碳纳米管薄膜光电探测器件涵盖了从可见到太赫兹波段的探测,基于光伏效应、光电导效应、场效应管效应的光子探测器工作集中在可见和近红外波段。近年来通过引入量子点、钙钛矿等新材料制备碳纳米管复合结构,并借助光门控等新效应,使碳纳米管探测器件在性能上取得了巨大进步,其比探测率可以达到  $10^{14} \text{ cm Hz}^{-1/2} \text{ W}^{-1}$  以上。同时基于热效应的碳纳米管探测器件在中红外到太赫兹波段器件也达到  $10^9\text{--}10^{10} \text{ cm Hz}^{-1/2} \text{ W}^{-1}$  量级的比探测率。通过进一步改善碳纳米管有序阵列薄膜的尺度、密度、纯度和有序性,并充分利用等离子体、与二维材料、钙钛矿形成复合结构等手段,碳纳米管长波红外/太赫兹室温高灵敏探测成像器件可以得到进一步的性能提升,因而具有广阔的应用前景。

## References

- [1] Kang Y, Mages P, Clawson A R, *et al.* Fused InGaAs-Si avalanche photodiodes with low-noise performances [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2002, **14**(11): 1593-1595.
- [2] Beling A, Campbell J C. InP-based high-speed photodetectors[J]. *Journal of lightwave technology*, 2009, **27**(3): 343-355.
- [3] Hareme D L, Koester S J, Freeman G, *et al.* The revolution in SiGe: impact on device electronics[J]. *Applied Surface Science*, 2004, **224**(1-4):9-17.
- [4] Reed G T, Knights A P, Du W, *et al.* Silicon-based GeSn photodetector and light emitter towards mid-Infrared applications, 2017[C]. San Francisco, CA:SPIE, 2017.
- [5] Li X, Deng Z, Li J, *et al.* Hybrid nano-scale Au with ITO structure for high-performance near-infrared silicon-based photodetector with ultralow dark current [J]. *Photonics Research*, 2020, **8**(11):1662-1670.
- [6] Mitchell W M. The chips are down for Moore's law [J]. *Nature*, 2016, **530**(7589):144.
- [7] Stahl H, Appenzeller J, Martel R, *et al.* Intertube coupling in ropes of single-wall carbon nanotubes [J]. *Physical Review Letters*, 2000, **85**(24):5186-5189.
- [8] Kim S H, Song W, *et al.* Carbon nanotube and graphene hybrid thin film for transparent electrodes and field effect transistors [J]. *Advanced Materials*, 2014, **26**(25): 4247-4252.
- [9] Baughman R H, Zakhidov A A, Heer W A D. Carbon nanotubes—the route toward applications [J]. *Science*, 2002, **297**(5582):787-792.
- [10] Merolla P A, Arthur J V, Alvarez-Icaza R, *et al.* A million spiking-neuron integrated circuit with a scalable communication network and interface [J]. *Science*, 2014, **345**(6197):668-673.
- [11] Zhu Y, Li L, Zhang C, *et al.* A seamless three-dimensional carbon nanotube graphene hybrid material [J]. *Nature Communications*, 2012, **3**:1225.
- [12] Sun Z, Liu Z, Li J, *et al.* Infrared photodetectors based on CVD-grown graphene and PbS quantum dots with ultrahigh responsivity [J]. *Advanced Materials*, 2012, **24**(43): 5878-5883.
- [13] Chen X Z, Alex Chortos, Yue W, *et al.* Stretchable temperature-sensing circuits with strain suppression based on carbon nanotube transistors [J]. *Nature Electronics*, 2018, **1**(3):183-190.
- [14] Bindl D J, Shea M J, Arnold M S. Enhancing extraction of photogenerated excitons from semiconducting carbon nanotube films as photocurrent [J]. *Chemical Physics*, 2013, **413**:29-34.
- [15] Lee J U. Photovoltaic effect in ideal carbon nanotube diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(7):0731011-0731013.
- [16] Chen Y, Zhang Y Y, Hu Y, *et al.* State of the art of single-walled carbon nanotube synthesis on surfaces [J]. *Advanced Materials*, 2015, **45**(43):5898-5922.
- [17] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, **354**:56-58.
- [18] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. Physical properties of carbon nanotubes [R]. Imperial College: London, 1998, 272.
- [19] Behabtu N, Young C C, *et al.* Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity [J]. *Science*, 2013, **339**(6166):182-186.
- [20] Wang X, Behabtu N, Young C C, *et al.* High-ampacity power cables of tightly-packed and aligned carbon nanotubes [J]. *advanced functional materials*, 2014, **24**(21): 3241-3249.
- [21] Franklin A D, Luisier M, Han S J, *et al.* Sub-10 nm carbon nanotube transistor [J]. *Nano Letters*, 2012, **12**(2): 758-762.
- [22] Shulaker M M, Hills G, Patil N, *et al.* Carbon nanotube computer [J]. *Nature*, 2013, **501**(7468):526-530.
- [23] Park J Y, Rosenblatt S, Yaish Y, *et al.* Electron-phonon scattering in metallic single-walled carbon nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2003, **4**(3):517-520.
- [24] Pourfath M, Kosina H. Computational study of carbon-based electronics [J]. *Journal of Computational Electronics*, 2009, **8**(3-4):427.
- [25] Mak K F, Ju L, Wang F, *et al.* Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet [J]. *Solid State Communications*, 2012, **152**(15):1341-1349.
- [26] Zhang J X, Wang W, Tan Z J, *et al.* Open access spatial analysis of schizotypal personality traits in Chinese male youths: evidence from a GIS-based [J]. *international journal of mental health systems*, 2014, **8**(1):1-9.
- [27] Gao W, Zhang Q, Ren L, *et al.* Terahertz and ultrafast dynamics of carriers and phonons in graphene and carbon nanotubes [J]. *Proc. of SPIE*, 2014, **8984**:89840K.
- [28] Mak K F, Shan J, Heinz T F, *et al.* Seeing many-body ef-

- fects in single- and few-layer graphene: Observation of two-dimensional saddle-point excitons [J]. *Physical Review Letters*, 2011, **106**(4): 046401.
- [29] Hartmann R R, Kono J, Portnoi M E. Terahertz science and technology of carbon nanomaterials [J]. *Nanotechnology*, 2013, **25**(32):322001.
- [30] Spataru D C, Léonard F. Tunable band gaps and excitons in doped semiconducting carbon nanotubes made possible by acoustic plasmons [J]. *Physical Review Letters*, 2010, **104**(17):177402.
- [31] Glanzmann L N, Mowbray D J, Rubio A, et al. PFO-BPY solubilizers for SWNTs: Modelling of polymers from oligomers [J]. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 2014, **251**(12): 2407-2412.
- [32] Háröz E H, Duque J G, Tu X, et al. Fundamental optical processes in armchair carbon nanotubes [J]. *Nanoscale*, 2013, **5**(4):1411-1439.
- [33] Haroz E H, Duque J G, Lu B Y, et al. Unique origin of colors of armchair carbon nanotubes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(10):4461-4464.
- [34] Sljivancanin Z. Electronic properties of the partially hydrogenated armchair carbon nanotubes [J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 2011, **84**(8):3189-3197.
- [35] Choi S J, Bennett P, Takei K, et al. Short-channel transistors constructed with solution-processed carbon nanotube [J]. *Acs Nano*, 2013, **7**(1):798-803.
- [36] Dürkop T, Getty S A, Cobas E, et al. Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2003, **4**:35-39.
- [37] Perebeinos V, Tersoff J, Avouris P. Mobility in semiconducting carbon nanotubes at finite carrier density [J]. *Nano Letters*, 2006, **6**(2):205-208.
- [38] Marconnet A M, Panzer M A, Goodson K E. Thermal conduction phenomena in carbon nanotubes and related nanostructured materials [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2013, **85**(3):1295-1326.
- [39] Gao Y, Marconnet A M, Panzer M A, et al. Nanostructured interfaces for thermoelectrics [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2010, **39**(9):1456-1462.
- [40] Ren L, Zhang Q, Pint C L, et al. Collective antenna effects in the terahertz and infrared response of highly aligned carbon nanotube arrays [J]. *Physical Review B*, 2013, **87**(16):1614011-1614015.
- [41] Hertel T, Moos G. Electron-phonon interaction in single-wall carbon nanotubes: A time-domain study [J]. *Physical Review Letters*, 2000, **84**(21):5002-5005.
- [42] Chen Y C, Raravikar N R, Schadler L S, et al. Ultrafast optical switching properties of single-wall carbon nanotube polymer composites at 1.55 m [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, **81**(6):975-977.
- [43] Lauret J, Voisin C, Cassabois G, et al. Third-order optical nonlinearities of carbon nanotubes in the femtosecond regime [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **85**(16):3572-3574.
- [44] Siitonen A J, Tsyboulski D A, Bachilo S M, et al. Surfactant-dependent exciton mobility in single-walled carbon nanotubes studied by single-molecule reactions [J]. *Nano Letters*, 2010, **10**(5):1595-1599.
- [45] Arnold M S, Blackburn J L, Crochet J J, et al. Recent developments in the photophysics of single-walled carbon nanotubes for their use as active and passive material elements in thin film photovoltaics [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(36):14896-14918.
- [46] Ma Y Z, Stenger J, Zimmermann J, et al. Ultrafast carrier dynamics in single-walled carbon nanotubes probed by femtosecond spectroscopy [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2004, **120**(7):3368-3373.
- [47] Murakami Y, Kono J. Nonlinear photoluminescence excitation spectroscopy of carbon nanotubes: Exploring the Upper density limit of one-dimensional excitons [J]. *Physical Review Letters*, 2009, **102**(3):037401.
- [48] Kim Y, Minami N, Zhu W, et al. Langmuir-blodgett films of single-wall carbon nanotubes: Layer-by-layer deposition and in-plane orientation of tubes [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, **42**(12):7629-7634.
- [49] Venet C, Pearson C, Jombert A S, et al. The morphology and electrical conductivity of single-wall carbon nanotube thin films prepared by the Langmuir - Blodgett technique [J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, **354**(1-3):113-117.
- [50] Jiang K L, Li Q Q, Fan S S, et al. Spinning continuous carbon nanotube yarns [J]. *Nature*, 2002, **419**(6909):801.
- [51] Zhang M, Fang S L, Zakhidov A A, et al. Strong, Transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets [J]. *Science*, 2005, **309**(5738):1215-1219.
- [52] Liu K, Sun Y, Liu P, et al. Periodically striped films produced from super-aligned carbon nanotube arrays [J]. *Nanotechnology*, 2009, **20**(33):335705.
- [53] Holt J K, Noy A, Huser T, et al. Fabrication of a carbon nanotube-embedded silicon nitride membrane for studies of nanometer-scale mass transport [J]. *Nano Letters*, 2004, **4**(11):2245-2250.
- [54] Hata K, Futaba D N, Mizuno K, et al. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes [J]. *Science*, 2004, **306**(5700): 1362-1364.
- [55] Yu M, Funke H H, Falconer J L, et al. High density, vertically-aligned carbon nanotube membranes [J]. *Nano Letters*, 2009, **9**(1):225-9.
- [56] Ma W, Song L, Yang R, et al. Directly synthesized strong, highly conducting, transparent single-walled carbon nanotube films [J]. *Nano Letters*, 2007, **7**(8):2307.
- [57] Xu W, Chen Y, Zhan H, et al. High-strength carbon nanotube film from improving alignment and densification [J]. *Nano Letters*, 2016, **16**(2):946-952.
- [58] ZHANG Bing-Yan, QI Xin. Influence of growth temperature on oriented carbon nanotube film prepared by TCVD method [J]. *Manufacturing Automation*, (张秉檐, 漆昕. 生长温度对TCVD法制备定向碳纳米管薄膜影响. *制造业自动化*)2010, 14:199-201.
- [59] LI Gang, LI Zhi-Gang, XU Xian-Feng. Preparation and controllable wettability of oriented carbon nanotube film [J]. *Journal of Material Heat Treatment* (李刚, 李志刚, 徐先锋. 定向碳纳米管薄膜的制备及可控浸润性. *材料热处理学报*)2013, **34**(7):12-15.
- [60] Li X, Kang, S B, et al. Selective growth of subnanometer diameter single-walled carbon nanotube arrays in hydro-



- gen-free CVD[J]. 2016, **138**(39):12723–12726.
- [61] Li P, Zhang J. CVD growth of carbon nanotube forest with selective wall-number from Fe - Cu catalyst[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**(2):11163–11169.
- [62] Kang L, Zhang S, Li Q, *et al.* Growth of horizontal semi-conducting SWNT arrays with density higher than 100 tubes/m using ethanol/methane chemical vapor deposition [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(21):6727–6730.
- [63] Wang B W, Jiang S, Zhu Q B, *et al.* Continuous fabrication of meter-scale single-wall carbon nanotube films and their use in flexible and transparent integrated circuits[J]. *Advanced Materials*, 2018, **30**(32):1802057.
- [64] Zhang S, Qian L, Zhao Q, *et al.* Carbon nanotube: Controlled synthesis determines its futur [J]. *Science China Materials*, 2019, **63**(1):16–34.
- [65] Haque S R, Narayan J. Synthesis of diamond nanostructures from carbon nanotube and formation of diamond-CNT hybrid structures[J]. *Carbon*, 2019, **150**:388–395.
- [66] Meitl M A, Zhou Y, Gaur A, *et al.* Solution casting and transfer printing single-walled carbon nanotube films [J]. *Nano Letters*, 2004, **4**(9):1643–1647.
- [67] Andrade M J D, Lima M D, Skakalova V, *et al.* Electrical properties of transparent carbon nanotube networks prepared through different techniques[J]. *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 2010, **1**(5):178–180.
- [68] Du C, Heldbrant D, Pan N. Preparation and preliminary property study of carbon nanotubes films by electrophoretic deposition [J]. *Materials Letters*, 2002, **57**(2):434–438.
- [69] Du C, Heldebrant D, Pan N. Preparation of carbon nanotubes composite sheet using electrophoretic deposition process [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, **21**(7):565–568.
- [70] Jin Y W, Jung J E, Park Y J, *et al.* Triode-type field emission array using carbon nanotubes and a conducting polymer composite prepared by electrochemical polymerization [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, **92**(2):1065–1068.
- [71] Oh S, Zhang J, Cheng Y, *et al.* Liquid-phase fabrication of patterned carbon nanotube field emission cathodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **84**(19):3738–3740.
- [72] Girishkumar G, Vinodgopal K, Kamat PV. Carbon nanostructures in portable fuel cells: single-walled carbon nanotube electrodes for methanol oxidation and oxygen reduction [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(52):19960–19966.
- [73] Boccaccini A R, Cho J, Roether J A, *et al.* Electrophoretic deposition of carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2006, **44**(15):3149–3160.
- [74] Thomas B J C, Boccaccini A R, Shaffer M S P. Multi-walled carbon nanotube coatings using electrophoretic deposition (EPD)[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **88**(4):980–982.
- [75] Wu Z C, Chen Z H, Du, *et al.* Transparent, conductive carbon nanotube films [J]. *Science*, 2004, **305**(5688):1273–1276.
- [76] He X, Gao W, Xie L, *et al.* Wafer-scale monodomain films of spontaneously aligned single-walled carbon nanotubes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, **11**(7):633.
- [77] Li H, Kang Z, Liu Y, *et al.* Carbon nanodots: synthesis, properties and applications[J]. *Journal o Materials Chemistry*, 2012, **22**(46):24230.
- [78] Chen F, Jia Y, Wang Q, *et al.* Strong and super-hydrophobic hybrid carbon nanotube films with superior loading capacity[J]. *Carbon*, 2018, **137**:88–92.
- [79] Urper O, Cakmak I, Karatepe N. Fabrication of carbon nanotube transparent conductive films by vacuum filtration method[J]. *Materials Letters*, 2018, **223**:210–214.
- [80] Geng H Z, Kim K K, So K P, *et al.* Effect of acid treatment on carbon nanotube-based flexible transparent conducting films.[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**(25):7758–9.
- [81] Lee Y D, Lee K S, Lee Y H, *et al.* Field emission properties of carbon nanotube film using a spray method[J]. *Applied Surface Science*, 2007, **254**(2):513–516.
- [82] Li Z, Kandel H R, Dervishi E, *et al.* Does the wall number of carbon nanotubes matter as conductive transparent material [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**(5):183119.
- [83] Preston C, Song D, Dai J Q, *et al.* Scalable nanomanufacturing of surfactant-free carbon nanotube inks for spray coatings with high conductivity[J]. *Nano Research*, 2015, **8**(7):2242–2250.
- [84] Han B S, Xue X, Xu Y J, *et al.* Preparation of carbon nanotube film with high alignment and elevated density [J]. *Carbon*, 2017, **122**:496–503.
- [85] Lee S W, Kim B S, Chen S, *et al.* Layer-by-layer assembly of all carbon nanotube ultrathin films for electrochemical applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(2):671–9.
- [86] Chen Z, Yang Y, Wu Z, *et al.* Electric-field-enhanced assembly of single-walled carbon nanotubes on a solid surface [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(12):5473–5477.
- [87] Pei S, Du J, Zeng Y, *et al.* The fabrication of a carbon nanotube transparent conductive film by electrophoretic deposition and hot-pressing transfer[J]. *Nanotechnology*, 2009, **20**(23):235707.
- [88] Engel M, Small J P, Steiner M, *et al.* Thin film nanotube transistors based on self-assembled, aligned, semiconducting carbon nanotube arrays [J]. *ACS Nano*, 2008, **2**(12):2445–52.
- [89] Jia L, Zhang Y, Li J, *et al.* Aligned single-walled carbon nanotubes by Langmuir - Blodgett technique [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, **104**(7):266.
- [90] Cao Q, Han S J, Tulevski G S, *et al.* Arrays of single-walled carbon nanotubes with full surface coverage for high-performance electronics [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, **8**(3):180–186.
- [91] Pénicaud A, Dragin F, Pécastaings G, *et al.* Concentrated solutions of individualized single walled carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2014, **67**:360–367.
- [92] Hu C, Liu C, Chen L, *et al.* A demo opto-electronic power source based on single-walled carbon nanotube sheets [J]. *Acs Nano*, 2010, **4**(8):4701–4706.
- [93] He X W, Léonard F, Kono J, *et al.* Uncooled carbon

- nanotube photodetectors [J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, **3**(8):989–1011.
- [94] Itkis M E, Borondics F, Yu A, P, *et al.* Bolometric infrared photoresponse of suspended single-walled carbon nanotube films [J]. *Science*, 2006, **312**(5772):413–416.
- [95] Lu R, Li Z, Xu G, *et al.* Suspending single-wall carbon nanotube thin film infrared bolometers on microchannels [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(16):163110–163113
- [96] Liu Y, Yin J, Wang P, *et al.* High-performance, ultra-broadband, ultraviolet to terahertz photodetectors based on suspended carbon nanotube films [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(42):36304–36311.
- [97] Liu Y, Ma Z, Wang S, *et al.* Carbon nanotube-based photovoltaic receiver with open-circuit voltage larger than 10 V [J]. *Nano Energy*, 2018, **57**:241–247.
- [98] Aliev A E. Bolometric detector on the basis of single-wall carbon nanotube/polymer composite [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2008, **51**(6):541–545.
- [99] Bang D, Lee J, Park J, *et al.* Effectively enhanced sensitivity of a polyaniline - carbon nanotube composite thin film bolometric near-infrared sensor [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(7):3215–3219.
- [100] Fernandes G E, Kim J H, Sood A K, *et al.* Giant temperature coefficient of resistance in carbon nanotube/phase-change polymer nanocomposites [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**(37):4678–4683.
- [101] Xiao L, Zhang Y, Wang Y, *et al.* A polarized infrared thermal detector made from super-aligned multiwalled carbon nanotube films [J]. *Nanotechnology*, 2011, **22**(2):025502.
- [102] Mahjouri-Samani M, Zhou Y S, He X N, *et al.* Plasmonic-enhanced carbon nanotube infrared bolometers [J]. *Nanotechnology*, 2012, **24**(3):035502.
- [103] Garcia-Valdivieso G, Navarro-Contreras H R, Vera-Reveles G, *et al.* High sensitivity bolometers from thymine functionalized multi-walled carbon nanotubes [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017, **238**:880–887.
- [104] Kopylova D S, Boldyrev N Y, Iakovlev V Y, *et al.* A bolometer based on single-walled carbon nanotubes and hybrid materials [J]. *Quantum Electronics*, 2016, **46**(12):1163–1169.
- [105] Chizh K V, Chapnin V A, Kalinushkin V P. Metal silicide/poly-Si Schottky diodes for uncooled microbolometers [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, **8**(1):177–177.
- [106] Kopylova D S, Fedorov F S, Alekseeva A A, *et al.* Holey single-walled carbon nanotubes for ultra-fast broadband bolometers [J]. *Nanoscale*, 2018, **10**(39):18665–18671.
- [107] Fu W B, Ma H, Wei Y, *et al.* Preparation and infrared response properties of vanadium dioxide nanowire/carbon nanotube composite film [J]. *Journal of Materials science*, 2017, **52**(12):7224–7231.
- [108] St-Antoine B C, David Ménard, Martel R, *et al.* Photothermoelectric effects in single-walled carbon nanotube films: Reinterpreting scanning photocurrent experiments [J]. *Nano Research*, 2012, **5**(2):73–81.
- [109] St-Antoine B C, Martel R, *et al.* Single-walled carbon nanotube thermopile for broadband light detection [J]. *Nano Letters*, 2011, **11**(2):609.
- [110] Nanot S, Gummings A W, Pint C L, *et al.* Broadband, polarization-sensitive photodetector based on optically-thick films of macroscopically long, dense, and aligned carbon nanotubes [J]. *Scientific Reports*, 2013, **3**:1335.
- [111] Ochiai Y, Suzuki D, Kawano Y. Flexible terahertz imaging systems with single-walled carbon nanotube films [J]. *Carbon*, 2020, **162**:12–24.
- [112] Utaki R, Li K, Sun M, *et al.* Carbon nanotube film terahertz detectors with multiple pn junctions [C]. International Conference on Infrared Millimeter and Terahertz waves, 2019.
- [113] He X W, Wang X, Nanot S, *et al.* Photothermoelectric p-n Junction Photodetector with intrinsic broadband polarimetry based on macroscopic carbon nanotube films [J]. *ACS Nano*, 2013, **7**(8):7271–7277.
- [114] He X, Fujimura N, Lloyd J M, *et al.* Carbon nanotube terahertz detector [J]. *Nano Letters*, 2014, **14**(7):3953–3958.
- [115] Zhang M, Ban D, Xu C, *et al.* Large-area and broadband thermoelectric infrared detection in a carbon nanotube black-body absorber [J]. *ACS Nano*, 2019, **13**(11):13285–13292.
- [116] Bindl D J, Wu M Y, Prehn F C, *et al.* Efficiently harvesting excitons from electronic type-controlled semiconducting carbon nanotube films [J]. *Nano Letters*, 2011, **11**(2):455.
- [117] Barkelid M, Zwiller V. Photocurrent generation in semiconducting and metallic carbon nanotubes [J]. *Nature Photonics*, 2014, **8**(1):47–51.
- [118] Buchs G, Bagiante S, Steele G A. Identifying signatures of photothermal current in a double-gated semiconducting nanotube [J]. *Nature Communications*, 2014, **5**(3):5463–5463.
- [119] Abdula D, Shim M. Performance and photovoltaic response of polymer-doped carbon nanotube p-n diodes [J]. *ACS Nano*, 2008, **2**(10):2154–2159.
- [120] Wang S, Zhang L, Zhang Z, *et al.* Photovoltaic effects in asymmetrically contacted CNT barrier-free bipolar diode [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(17):6891–6893.
- [121] Yang L J, Wang S, Zeng Q, *et al.* Carbon nanotube photoelectronic and photovoltaic devices and their applications in infrared detection [J]. *Small*, 2013, **9**(8):1225
- [122] Zeng Q, Wang S, Yang L, *et al.* Carbon nanotube arrays based high-performance infrared photodetector [Invited] [J]. *Optical Materials Express*, 2012, **2**(6):839–848.
- [123] Zeng Q S, Wang S, Yang L J, *et al.* Doping-free fabrication of carbon nanotube thin-film diodes and their photovoltaic characteristics [J]. *Nano Research*, 2012, **5**(1):33–42.
- [124] Xu W, Guo Y, Zhang X, *et al.* Room-temperature-operated ultrasensitive broadband photodetectors by perovskite incorporated with conjugated polymer and single-wall carbon nanotubes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(7):107–116.
- [125] Arnold M S, Blackburn J L, Crochet J J, *et al.* Recent developments in the photophysics of single-walled car-

- bon nanotubes for their use as active and passive material elements in thin film photovoltaics [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(36):14896–14918.
- [126] Bindl D J, Safron N S, Arnold M S. Dissociating excitons photogenerated in semiconducting carbon nanotubes at polymeric photovoltaic heterojunction interfaces [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(10):5657–5664.
- [127] Bindl D J, Shea M J, Arnold M S. Enhancing extraction of photogenerated excitons from semiconducting carbon nanotube films as photocurrent [J]. *Chemical Physics*, 2013, **413**:29–34.
- [128] Bindl D J, Wu M Y, Prehn F C, *et al.* Efficiently harvesting excitons from electronic type-controlled semiconducting carbon nanotube films [J]. *Nano Letters*, 2011, **11**(2):455.
- [129] Arnold M S, Zimmerman J D, Renshaw C K, *et al.* Broad spectral response using carbon nanotube/organic semiconductor/C60 photodetectors. [J]. *Nano Letters*, 2009, **9**(9):3354.
- [130] Bindl D J, Arnold M S. Efficient exciton relaxation and charge generation in nearly monochiral (7, 5) carbon nanotube/C60 thin-film photovoltaics [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**(5):2390–2395.
- [131] Huang Z, Gao M, Pan T, *et al.* Interface engineered carbon nanotubes with SiO<sub>2</sub> for flexible infrared detectors [J]. *Applied Surface Science*, 2017, **413**(15):308–316.
- [132] Huang H, Wang F, Liu Y, *et al.* Plasmonic enhanced performance of an infrared detector based on carbon nanotube films [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9**(14):12743–12749.
- [133] Huang H X, Huang D H, Wei N, *et al.* Plasmon-induced enhancement of infrared detection using a carbon nanotube diode [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, **5**(6):1600865.
- [134] Zheng Z, Fang H H, Liu D, *et al.* Nonlocal response in infrared detector with semiconducting carbon nanotubes and graphdiyne [J]. *Advanced Science*, 2017, **4**(12):472.
- [135] Liu Y, Wei N, Zeng Q, *et al.* Room temperature broadband infrared carbon nanotube photodetector with high detectivity and stability [J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, **4**(2):238–245.
- [136] Liu Y, Wang S, Peng L M. Toward high-performance carbon nanotube photovoltaic devices [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, **6**(17):522.
- [137] Pyo S, Kim W, Jung H I, *et al.* Heterogeneous integration of carbon-nanotube-graphene for high-performance, flexible, and transparent photodetectors [J]. *Small*, 2017, **13**(27):918.
- [138] Cao J, Zou Y, Gong X, *et al.* Scalable production of graphene/semiconducting single-wall carbon nanotube film schottky broadband photodiode array with enhanced photoresponse [J]. *Applied Sciences*, 2018, **8**(12):2369.
- [139] Gong Y, Adhikari P, Liu Q, *et al.* Designing the interface of carbon nanotube/biomaterials for high-performance ultra-broadband photodetection [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(12):11016–11024.
- [140] Ismail R A, Mohammed M I, Mahmood L H. Preparation of multi-walled carbon nanotubes/n-Si heterojunction photodetector by arc discharge technique [J]. *Optik*, 2018, **164**:395–401.
- [141] Adnan R, Asiful A, *et al.* Near-infrared photoresponse of waveguide-integrated carbon nanotube – silicon junctions [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, **256**:169.
- [142] Xiao K, Chen L, Tu B, *et al.* Photo-driven ion transport for photodetector based on asymmetric carbon nitride nanotube membrane [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58**(36):12574–12579.
- [143] Akihiko F, Yasuyuki M, Hiroyoshi S, *et al.* Photoconductivity in semiconducting single-walled carbon nanotubes [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, **383**(18):2207–2212.
- [144] Salvato M, Scagliotti M, De Crescenzi M, *et al.* Increasing efficiency in single-walled carbon nanotube/n-Si photodetectors by voltage doping [J]. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2018, **17**(4):837–840.
- [145] Salvato M, Scagliotti M, De Crescenzi M, *et al.* Time response in carbon nanotube/Si based photodetectors [J]. *Sensors & Actuators A Physical*, 2019, **292**:71–76.
- [146] Rao F, Liu X, Li T, *et al.* The synthesis and fabrication of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes suspended across wide trenches for infrared detecting application [J]. *Nanotechnology*, 2009, **20**(5):55501–55501.
- [147] Pradhan B, Kohlmeyer R R, Setyowati K, *et al.* Advanced carbon nanotube/polymer composite infrared sensors [J]. *Carbon*, 2009, **47**(7):1686–1692.
- [148] Lu R, Christianson C, Weintrub B, *et al.* High photoresponse in hybrid graphene-carbon nanotube infrared detectors. [J]. *ACS Applied Material Interfaces*, 2013, **5**(22):11703–11707.
- [149] HU Wei-Da, LI Qing, CHEN Xiao-Shuang, *et al.* Infrared photodetector with transformative features [J]. *Journal of Physics* (胡伟达, 李庆, 陈效双, 等。具有变革性特征的红外光电探测器。物理学报), 2019, **68**(12):42–76.
- [150] Cai B F, Su Y J, Tao Y J, *et al.* Highly sensitive broadband single-walled carbon nanotube photodetectors enhanced by separated graphene nanosheets [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, **6**(23):1800791–1800797.
- [151] Cao J, Zou Y, Gong X, *et al.* Double-layer heterostructure of graphene/carbon nanotube films for highly efficient broadband photodetector [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, **113**(6):061112.
- [152] Franklin A D. Electronics: The road to carbon nanotube transistors [J]. *Nature*, 2013, **498**(7455):443–444.
- [153] Biswas C, Jeong H, Jeong M S, *et al.* Carbon nanotubes: Quantum dot – carbon nanotube hybrid phototransistor with an enhanced optical stark effect [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**(29):3597–3597.
- [154] Park S, Kim S J, Nam J H, *et al.* Significant enhancement of infrared photodetector sensitivity using a semiconducting single-walled carbon nanotube/C60 phototransistor [J]. *Advanced Materials*, 2015, **27**(4):759–765.
- [155] Spina M, Nafradi B, Tótháti H M, *et al.* Ultrasensitive 1D field-effect phototransistors: CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> nanowire sensitized individual carbon nanotubes [J]. *Nanoscale*,

- 2016, **8**(9):4888–4893.
- [156] Endre H, Spina M, Zsolt S, *et al.* Nanowires of methylammonium lead iodide (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) prepared by low temperature solution-mediated crystallization [J]. *Nano Letters*, 2014, **14**:6761.
- [157] Bondavalli P, Legagneux P, Pribat D. Carbon nanotubes based transistors as gas sensors: State of the art and critical review [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2009, **140**(1):304–318.
- [158] Zhang T F, Li Z P, Wang J Z, *et al.* Broadband photodetector based on carbon nanotube thin film/single layer graphene Schottky junction [J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**(1):38569.
- [159] Miao J S, Hu W D, Guo N, *et al.* High-responsivity graphene/InAs nanowire heterojunction near-infrared photodetectors with distinct photocurrent on/off ratios [J]. *Small*, 2014, **11**(8):936–942.
- [160] Salimian S, Araghi M E A. Study of the preparation and spectral response of stacked graphene nanoribbon-carbon nanotube-based phototransistors [J]. *Carbon*, 2016, **107**:754–764.
- [161] 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.
- [162] Xu H, Wu J, Feng Q, *et al.* High responsivity and gate tunable graphene-MoS<sub>2</sub> hybrid phototransistor [J]. *Small*, 2014, **10**(11):2300–2306.
- [163] Tang Y, Fang H, Long M, *et al.* Significant enhancement of single-walled carbon nanotube based infrared photodetector using PbS quantum dots [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2018, **24**(4):1.
- [164] Zhuo L, Fan P, Zhang S, *et al.* Broadband all-fiber integrated graphene photodetector with CNT-enhanced responsivity [J]. *Nanoscale*, 2020, **12**(26):14188–14193.
- [165] Ka I, Gerlein L F, Asuo I M, *et al.* An ultra-broadband perovskite-PbS quantum dot sensitized carbon nanotube photodetector [J]. *Nanoscale*, 2018, **10**(19):9044–9052.
- [166] Zhu H H, Liu A, Lopez Luque H, *et al.* Perovskite and conjugated polymer wrapped semiconducting carbon nanotube hybrid films for high-performance transistors and phototransistors. [J]. *ACS Nano*, 2019, **13**(4):3971–3981.
- [167] Liu Z, Dai S, Wang Y, *et al.* Photoresponsive transistors based on lead-free perovskite and carbon nanotubes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(3):19063351–190633510.
- [168] Zainal N, Ahmad M A, Maryam W, *et al.* Performance of polycrystalline GaN based metal-semiconductor-metal (MSM) photodetector with different contact [J]. *Superlattices and microstructures*, 2020, **138**:1063691–1063699.
- [169] Liang Y Q, Xiao M M, Wu D, *et al.* Wafer-scale uniform carbon nanotube transistors for ultrasensitive and label-free detection of disease biomarkers [J]. *ACS Nano*, 2020, **14**(7):8866–8874.
- [170] Zhang L, Wu Y, Deng L, *et al.* Photo-detection and Photoswitch based on polarized optical response of macroscopically aligned carbon nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2016, **16**(10):6378–6382.
- [171] Wu J, Jiao L, Antaris A, *et al.* Self-assembly of semiconducting single-walled carbon nanotubes into dense, aligned Rafts [J]. *Small*, 2013, **9**(24):4142–4148.
- [172] Dong G, Zhao J, Shen L, *et al.* Large-area and highly uniform carbon nanotube film for high-performance thin film transistors [J]. *Nano Research*, 2018, **11**(8):5356–4367.
- [173] Chen H T, Cao Y, Zhang J L, *et al.* Large-scale complementary macroelectronics using hybrid integration of carbon nanotubes and IGZO thin-film transistors [J]. *Nature Communications*, 2014, **13**(5):4097.