

# 低噪声、宽谱响应的碳纳米管薄膜-石墨烯 复合光探测器

李子坤 刘旸 许海涛 魏楠 於若珉 王胜<sup>†</sup>

纳米器件物理与化学教育部重点实验室, 北京大学电子学系, 北京 100871; <sup>†</sup>通信作者, E-mail: shengwang@pku.edu.cn

**摘要** 采用高纯半导体碳纳米管薄膜和石墨烯构建复合结构光探测器, 研究其光电响应特性。结果表明, 在光照下, 顶层石墨烯中的光生载流子通过碳纳米管与石墨烯之间薄的非晶硅层, 隧穿至底层的碳纳米管薄膜中, 在非晶硅层两侧分别富集电子和空穴, 形成光致栅压(Photogating), 有效地改变了碳纳米管薄膜晶体管的电流。器件在可见光(633 nm)条件下得到响应度为 83 mA/W, 并在近红外波段范围内仍保持好的光响应特性。由于石墨烯具有宽谱光吸收特性, 半导体碳纳米管薄膜晶体管具有小的暗电流, 碳纳米管-石墨烯复合光探测器发挥了两种材料的优势, 为今后高性能宽谱光电探测器的制备奠定了基础。

**关键词** 碳纳米管; 石墨烯; 光电探测器; 复合

**中图分类号** TN362; TN386

## Hybrid CNT Film-Graphene Photodetectors with Low Noise and Broadband

LI Zishen, LIU Yang, XU Haitao, WEI Nan, YU Dangmin, WANG Sheng<sup>†</sup>

Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nano Devices, Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871;

<sup>†</sup> Corresponding author, E-mail: shengwang@pku.edu.cn

**Abstract** Highly purified semiconducting carbon nanotube (CNT) thin films and graphene are used to fabricate hybrid photodetector. The results indicate that the hot carriers generated in graphene can tunnel into bottom CNT film through nanometer thick silicon film when illuminated. As a result, electrons and holes are accumulated at separated side of the silicon layer, resulting in a modulation of the current in the CNT film transistor due to the photogating effect. The photodetector shows a responsivity of 83 mA/W for visible light (633 nm) and a good response within the near-infrared range. Such CNT film-graphene photodetector, taking advantages of both broadband absorption of graphene and small dark current of semiconducting CNTs, paves the way to future high performance infrared photodetectors.

**Key words** carbon nanotube; graphene; photodetector; hybrid

光探测器广泛应用于成像、通讯、探测等领域<sup>[1-4]</sup>, 宽光谱探测是一个重点发展方向<sup>[5-6]</sup>。由于石墨烯具有独特的能带结构, 使其拥有优异的宽光谱吸收特性, 成为制备宽光谱光电探测器的良好材料。另外, 石墨烯具有高的载流子迁移率, 在高速光电器件应用方面具有非常大的潜力<sup>[4]</sup>。虽然石墨烯具有很高的吸收率, 但单层石墨烯光吸收较低<sup>[7]</sup>, 导致器件响应度低, 与现有的商用探测器相差较

大。因此, 关于石墨烯光探测器的研究主要围绕如何提高光响应度展开<sup>[8-16]</sup>。

由于石墨烯具有零带隙的能带结构, 一方面在光激发下, 表现出从紫外到红外波段的宽谱响应特性<sup>[9,12-13]</sup>, 另一方面因其光生空穴电子对寿命很短, 通常在皮秒量级( $10^{-12}$ s)<sup>[8]</sup>, 在没有电场作用的情况下, 非常容易复合, 难以形成光电流。因此, 基于石墨烯的光电探测器通常利用石墨烯与接触电极形

国家重点基础研究发展计划(2011CB933002, 2011CB933001)和国家自然科学基金(61370009, 61271051, 61321001)资助

收稿日期: 2015-01-26; 修回日期: 2015-05-14; 网络出版日期: 2016-02-11

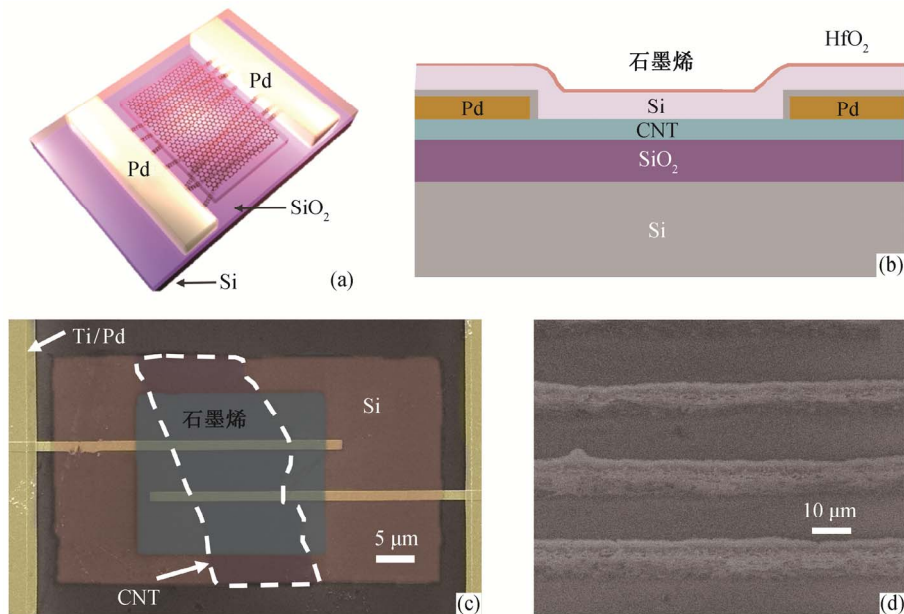
成的内建电场将光生载流子分离。该内建电场是由于电极对所接触石墨烯的掺杂,导致在电极接触区附近产生能带弯曲<sup>[9-13]</sup>。相关研究结果表明,基于接触电极掺杂的石墨烯光电器件的有效作用区域只集中在电极附近,一般仅为几百 nm,较小的有效工作区域使器件响应度大部分为 mA/W 量级。石墨烯光探测器还可与表面等离子激元金属结构<sup>[17-21]</sup>或微腔结构相结合<sup>[22-23]</sup>。由于这两种结构均可使局部光场强度产生数量级的提升,当石墨烯位于其光场增强位置时,将极大的增强石墨烯与光场的相互作用,有效提高器件的响应度,达到几十 mA/W 量级。但是,上述结构对波长的响应具有选择性,使器件不能够发挥石墨烯的宽谱响应特性。

此外,关于量子点与石墨烯的复合结构光探测器已有报道<sup>[24-25]</sup>。这种复合光探测器的工作原理主要是基于两种材料中载流子存在巨大的迁移率差别(达到 3 个数量级以上,其中 PbS 量子点中的载流子迁移率非常低( $1 \times 10^{-3} \sim 1 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ),而石墨烯中的载流子迁移率非常高(约  $1 \times 10^3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ),量子点材料在光激发下产生的载流子引起的光致栅压(photogating)效应,即限制在量子点中的光生载流子,通过电容耦合影响石墨烯沟道的电阻,使器件转移特性曲线发生漂移,器件在可见光波段的响应

度最高可达  $10^7 \text{ A/W}$ <sup>[24-25]</sup>。由于器件中主要光吸收材料是量子点,而 PbS 量子点光吸收只能到近红外波长,因此量子点石墨烯复合器件的长波响应一般截止到 1500 nm,没有充分发挥石墨烯的宽谱吸收特性,同时其光响应速度很低,暗电流也较大。采用顶层石墨烯作为吸光材料,底层石墨烯作为沟道材料,利用 photogating 效应可以获得可见到中红外宽谱的光探测性能<sup>[26]</sup>。但是,由于石墨烯的零带隙结构,对应器件暗电流较大,导致探测率相对较低。高纯半导体碳纳米管(CNT)薄膜是一种具有优异电学特性的薄膜材料,具有暗电流小等特点,有利于提高光电器件的探测率。本文主要研究高纯碳纳米管薄膜和石墨烯复合光探测器,底层使用定向排列的 99%高纯 CNT 薄膜作为沟道材料<sup>[27]</sup>,顶层采用单层石墨烯作为光吸收材料,利用 photogating 效应增大器件响应度,同时保持器件的宽谱探测特性和较小的暗电流,充分发挥上述两种材料在光电探测器中的优势。

## 1 器件结构及实验方法

图1(a)为实验所制备器件的示意图,图1(b)为器件截面示意图,图1(c)为器件扫描电子显微镜(SEM)照片。碳纳米管薄膜材料为 99%高纯半导体



(a) 碳纳米管和石墨烯复合光探测器结构示意图; (b) 器件截面图; (c) 器件的 SEM 照片, 红色区域为非晶硅, 蓝色区域为石墨烯, 虚线部分为 CNT 薄膜, 电极宽 2 μm; (d) 高纯半导体 CNT 条带薄膜的 SEM 照片

图 1 CNT 薄膜-石墨烯复合结构光电探测器  
Fig. 1 CNT film-graphene hybrid structure photodetector

碳纳米管(NanoIntegris 公司)。利用咖啡环效应,采用蒸发自组装方式<sup>[27-28]</sup>制备定向排列的碳纳米管条带薄膜,如图1(d)的 SEM 照片所示,条带的宽度一般为 10~12  $\mu\text{m}$ 。使用电子束曝光及剥离工艺在 CNT 薄膜上制作源漏电极,电极所用金属为 Ti/Pd (0.5 nm/30 nm)。使用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)在沟道 CNT 薄膜上生长厚度约为 6 nm 的非晶硅作为隧穿层。最后将石墨烯转移到器件表面,并采用反应离子刻蚀(RIE)工艺将石墨烯刻蚀为图 1(c)中蓝色区域大小,以防止石墨烯与源漏电极连接,造成短路。石墨烯是在铂片上使用化学气相沉积(CVD)方法生长得到<sup>[29]</sup>。

器件的电学测量使用 EVERBEING BD-6 型探针台在室温条件下进行,光电测量利用 JY HR 800 Raman Spectroscopy 系统,使用激光波长为 633 nm 的 He-Ne 激光器,长波测量中使用 NKT photonics 公司的 Supercontinuum laser sources 连续谱激光器,光斑直径约 4  $\mu\text{m}$ 。p<sup>+</sup>型硅衬底作为背栅电极,全部电学及光电测量都使用 Keithley 4200 半导体分析仪。

## 2 实验结果

首先研究生长非晶硅隧穿层之前的碳纳米管薄膜条带的电学特性,器件的转移特性曲线如图 2(a)中蓝色曲线所示,呈现典型的 p 型掺杂特性。橙色曲线为生长非晶硅薄膜之后的曲线,相比初始的蓝色曲线整体左移,开关比略微增大,表明 Si 隧穿层对器件影响较小,且具有一定的封装效果。使用 633 nm 激光照射器件,发现其转移特性曲线明显向正栅压方向漂移,如图 2(b)所示。转移特性曲线漂移量随激光功率的增大而增大,器件关态电流最小值对应的栅极电压( $V_m$ )随入射光功率增大,其变化量  $\Delta V$  由 -1 V (0.9  $\mu\text{W}$ ) 变为 -16 V (0.6 mW) (图 2(c)),曲线均呈现明显的规律性。图 2(d)为器件光电流随栅极电压变化曲线,在不同栅压下,光电流均随着入射光功率的增大而增大,且当栅极电压为 -50 V、入射激光功率为 0.9  $\mu\text{W}$  时,器件响应度可以达到 83 mA/W,而无结构 CNT 薄膜器件的响应度为  $\mu\text{A/W}$  量级<sup>[30]</sup>,说明实验所设计的复合结构探测器极大地提高了光探测器的响应度。此外,图 2(b)显示器件的暗电流为 nA 量级,比基于石墨烯光电器件的暗电流(几十  $\mu\text{A}$ )小近 4 个数量级<sup>[13]</sup>。对于光电导类型探测器,其噪声的主要来源一般是 Johnson

噪声,即热噪声:

$$i_j^2 = \frac{4kTB}{R},$$

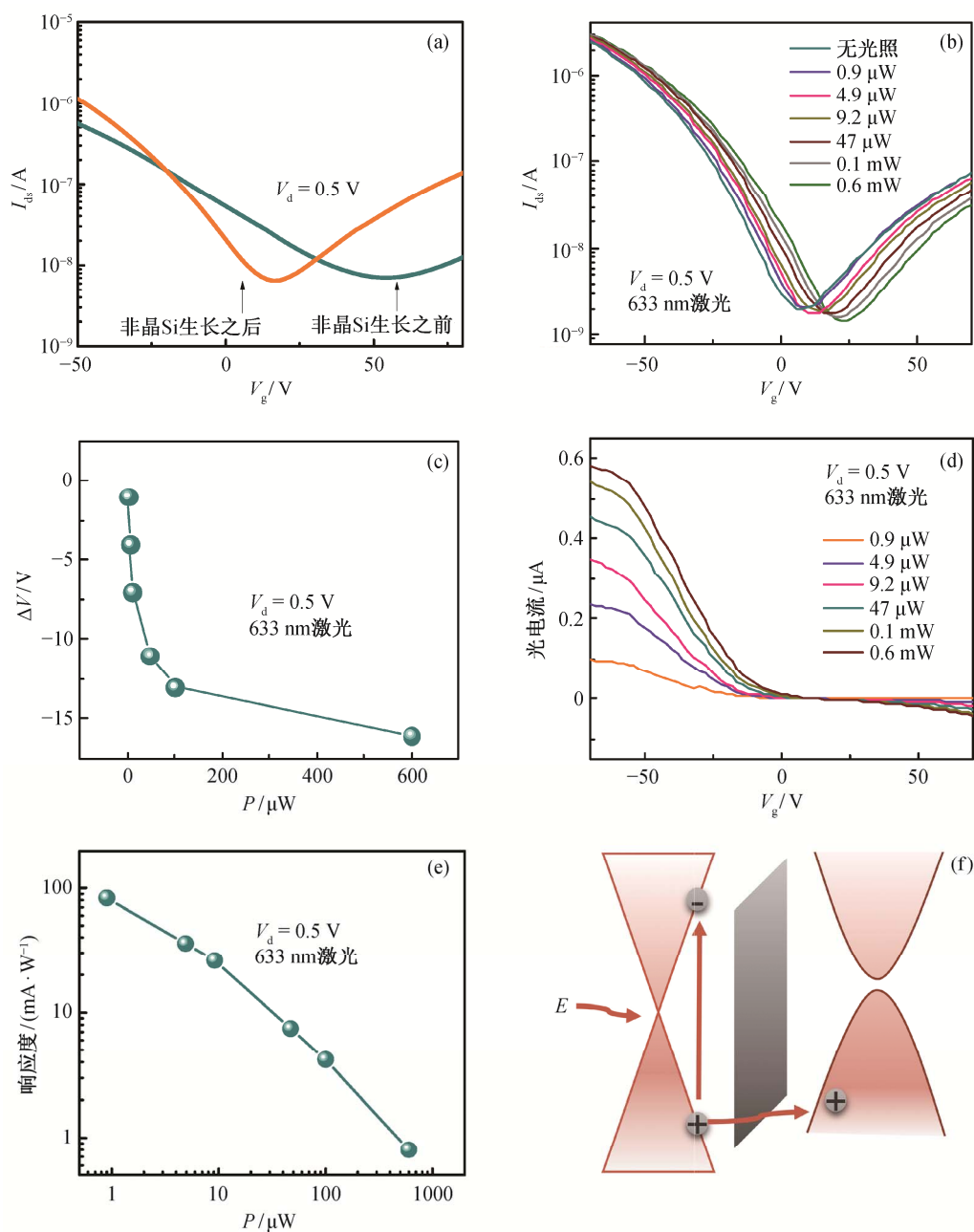
其中,  $k$  为玻尔兹曼常数;  $T$  为器件工作时的温度;  $B$  为带宽;  $R$  为无光照时的电阻,与暗电流成反比,因此减小暗电流可以有效的提高器件的探测率。图 2(e)显示器件响应度随激光功率的变化,随着激光功率的增大,器件响应度不断减小,说明该器件更适合弱光信号探测。

从光电流随偏压的变化关系(图 3(a))可以看出,随着偏压的增大,器件的光电流还将继续增大,表明器件的响应度仍有进一步提升的空间。图 3(b)为器件的时间响应特性,测量时入射激光功率为 0.1  $\mu\text{W}$ ,得到响应时间对应的上升沿和下降沿分别约为 285 和 559 ms。此外这个响应速度可以通过在栅极外加脉冲电场进行调控,获得更快的响应<sup>[26]</sup>。

## 3 实验讨论

下面分析器件的工作原理。在无光照情况下,石墨烯、非晶硅薄膜和碳纳米管薄膜复合结构体系处于平衡态。由于石墨烯和碳纳米管薄膜掺杂程度不同,费米能级拉平时,将在非晶硅层处形成一个内建电势。当激光照射复合结构表面时,上层石墨烯吸收光并产生空穴电子对,如图 2(f)所示。在内建电场的作用下,光生空穴更容易从石墨烯层通过非晶硅隧穿至底部的碳纳米管薄膜层,使石墨烯内富集电子,碳纳米管薄膜内富集空穴,会对碳纳米管薄膜施加一个额外的电场,也即产生 photogating 效应,使器件的碳纳米管薄膜器件转移特性曲线整体向正向移动。通过石墨烯的光吸收引起碳纳米管薄膜晶体管的电流变化,可以使器件响应度得到很大提高。

本实验采用的器件结构只将石墨烯作为光吸收层,而不用做沟道材料,一方面充分利用石墨烯宽谱吸收特性,另一方面也避免石墨烯较大暗电流导致的低探测率。选择非晶硅作为隧穿层,因其价带顶与石墨烯狄拉克点相差较小(约 0.5 eV<sup>[26]</sup>),有助于石墨烯光生载流子隧穿,使电子空穴对有效分离,延长光激发电子寿命,从而增强 photogating 效应,并且该差值也可同时满足长波响应要求。此外,非晶硅隧穿层厚度选定为 6 nm,是一个相对折中的结果,在这个厚度下,石墨烯里面光激发的空穴相对容易隧穿进入底层的碳纳米管,同时又可有效覆盖



(a) 生长非晶硅前后器件的  $I_{ds}$ - $V_{gs}$  曲线; (b) 不同功率光照下的  $I_{ds}$ - $V_{gs}$  曲线; (c) 关态电流最小值对应栅极电压( $V_m$ )的改变量  $\Delta V$  随入射光功率的变化; (d) 不同入射光功率下光电流随栅极电压的变化; (e) 器件响应度随入射光功率的变化; (f) 器件光照情况下的能带图

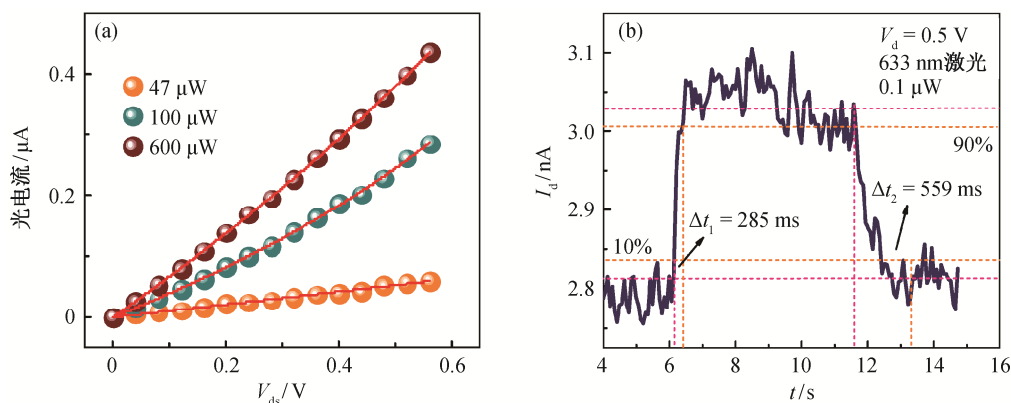
图 2 碳纳米管-石墨烯复合光电探测器电学及光电响应特性

Fig. 2 Characteristics of electric and optoelectronic of the CNT film-graphene hybrid device

CNT 薄膜, 防止石墨烯与 CNT 薄膜直接相连。选择 CNT 薄膜作为沟道材料, 可以保证器件具有较小暗电流和较高探测率。综合上述材料以及结构的特点, 器件在 photogating 效应的作用下可将石墨烯的光响应转化为 CNT 薄膜晶体管转移特性曲线的移动, 有效地增加光电流, 提高器件光响应度。

为进一步确认上述机制, 同时验证器件的长波

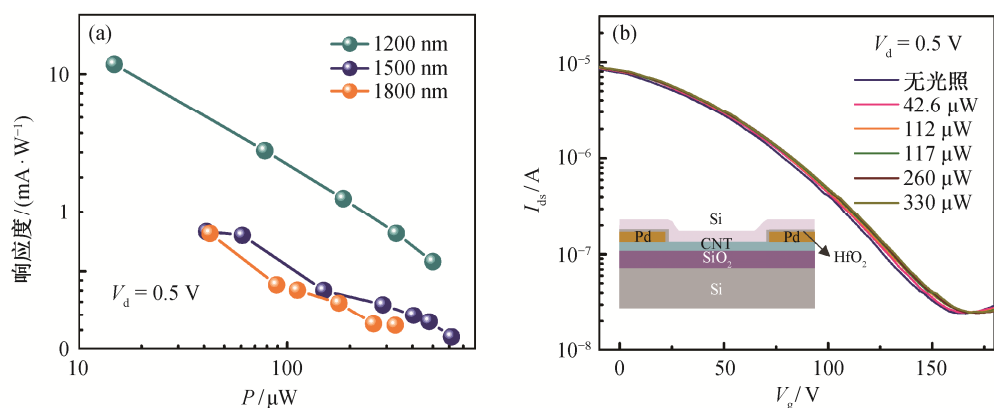
响应性能, 我们使用连续谱激光器分别在 1200, 1500 和 1800 nm 的波长下对器件进行光电响应测量。图 4(a)为同一器件在不同入射激光波长下得到的响应度随功率的变化。对比 3 个波长数据, 发现响应度均随入射光功率增大而逐渐减小, 并表现出对弱光的探测优势。器件在 1200, 1500 和 1800 nm 波长下测量得到的响应度分别为 11.2, 1.6 和 1.55



(a) 不同入射光功率下光电流随偏压的依赖关系; (b) 器件的时间响应特性

图 3 器件在不同偏压下的光响应以及响应时间

Fig. 3 Bias voltage dependent photocurrent and characterization of response time of device



(a) 器件在不同波长激光下响应度随功率的依赖关系; (b) CNT 薄膜及非晶硅复合器件在 1800 nm 激光激发下的光响应

图 4 光探测器不同红外波长下的光响应特性

Fig. 4 Photoresponse characteristics of the detector under illumination of different infrared wavelength

mA/W, 与单纯 CNT 薄膜光电探测器响应度(10  $\mu A/W$  量级)相比, 有 2~3 个数量级的提升, 说明该器件在长波激光入射下仍能保持较高的响应度, 具备宽谱探测特性。同时, 随着入射光波长增大, 器件响应度也显示出减小的趋势, 这是由于随着入射光能量不断降低, 石墨烯中光激发的载流子能量也随之减小, 隧穿难度增加, photogating 效应减弱, 最终导致光电流减小。此外, 本研究为检验 CNT 薄膜是否对近红外入射光吸收而产生光响应, 对只有 CNT 薄膜和非晶硅层的器件进行光电响应测量(1800 nm), 得到器件转移特性曲线, 如图 4(b)所示。可以明显看出, 在相同的光照条件下, 器件转移特性曲线几乎没有移动, 在 112  $\mu W$  入射光功率和 0.5 V 偏压条件下, 响应度只有 0.34 mA/W。由

图 4(a)可知, 在相同条件下, 有顶层石墨烯的复合器件响应度为 0.8 mA/W, 说明在器件中高的响应度主要不是来自 CNT 薄膜光吸收的贡献。以上结果表明, 高纯碳纳米管-石墨烯复合探测器结构可以在可见光到红外光范围有效增强器件的响应度, 其中石墨烯层富集的光生电子对沟道产生的 photogating 效应是器件性能增强的主要原因。

## 4 总结

本实验采用石墨烯-碳纳米管复合结构, 利用顶层的石墨烯进行宽谱光吸收, 其光生电子空穴在隧穿层非晶硅薄膜两边富集, 在光致栅压效应下, CNT 薄膜晶体管的转移特性曲线发生移动, 得到较大的光电流, 从而使器件具有高响应度特性。此外,

由于器件使用石墨烯单独作为吸收层,保证了宽谱响应特性,而 CNT 薄膜本身较小的暗电流又可使器件有较高的探测率。本研究结果为今后继续探索多种材料复合体系光电探测器奠定了一定的实验基础。

### 参考文献

- [1] Tan W D, Su C Y, Knize R, et al. Mode locking of ceramic Nd:yttrium aluminum garnet with graphene as a saturable absorber. *Appl Phys Lett*, 2010, 96(3): 031106
- [2] Wang F, Rozhin A G, Scardaci V, et al. Wideband-tunable, nanotube mode-locked, fiber laser. *Nature Nanotechnol*, 2008, 3(12): 738–742
- [3] Matyba P, Yamaguchi H, Eda G, et al. Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution processed light-emitting devices. *ACS Nano*, 2010, 4(2): 637–642
- [4] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, et al. Graphene photonics and optoelectronics. *Nat Photonics*, 2010, 4(9): 611–622
- [5] Rogalski A, Infrared detectors: status and trends. *Prog Quant Electron*, 2003, 27(2/3): 59–210
- [6] Clark J, Lanzani G, Organic photonics for communications. *Nat Photonics*, 2010, 4(7): 438–446
- [7] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines transparency of graphene. *Science*, 2008, 320: 1308
- [8] Dawlaty J M, Shivaraman S, Chandrashekhhar M, et al. Measurement of ultrafast carrier dynamics in epitaxial graphene. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(4): 042116
- [9] Mueller T, Xia F, Freitag M, et al. Role of contacts in graphene transistors: a scanning photocurrent study. *Phys Rev B*, 2009, 79(24): 245430
- [10] Lemme M, Koppens F, Falk A, et al. Gate-activated photoresponse in a graphene p-n junction. *Nano Lett*, 2011, 11(10): 4134–4137
- [11] Xia F N, Mueller T, Golizadeh-Mojarad R, et al. Photocurrent imaging and efficient photon detection in a graphene transistor. *Nano Lett*, 2009, 9(3): 1039–1044
- [12] Xia F N, Mueller T, Lin Y M, et al. Ultrafast graphene photodetector. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4(12): 839–843
- [13] Mueller T, Xia F, Avouris P. Graphene photodetectors for high-speed optical communications. *Nat Photonics*, 2010, 4(5): 297–301
- [14] Park J, Ahn Y H, Ruiz-Vargas C. Imaging of photocurrent generation and collection in single-layer graphene. *Nano Lett*, 2009, 9(5): 1742–1746
- [15] 魏子钧, 王志刚, 李晨, 等. 石墨烯场效应晶体管的光响应特性研究. *北京大学学报: 自然科学版*, 2014, 50(4): 704–708
- [16] Gabor N M, Song J, Ma Q, et al. Hot carrier-assisted intrinsic photoresponse in graphene. *Science*, 2011, 334: 648–652
- [17] Koppens F, Chang D, García de Abajo F. Graphene plasmonics: a platform for strong light-matter interactions. *Nano Lett*, 2011, 11(8): 3370–3377
- [18] Echtermeyer T, Britnell L, Jasnós P, et al. Strong plasmonic enhancement of photovoltage in graphene. *Nat Commun*, 2011, 2: 458
- [19] Liu Y, Cheng R, Liao L, et al. Plasmon resonance enhanced multicolour photodetection by graphene. *Nat Commun*, 2011, 2: 579
- [20] Fang Z, Liu Z, Wang Y, et al. Graphene-antenna sandwich photodetector. *Nano Lett*, 2012, 12(7): 3808–3813
- [21] Grigorenko A, Polini M, Novoselov K. Graphene plasmonics. *Nat Photonics*, 2012, 6(11): 749–758
- [22] Furchi M, Urich A, Pospischil A, et al. Microcavity-integrated graphene photodetector. *Nano Lett*, 2012, 12(6): 2773–2777
- [23] Engel M, Steiner M, Lombardo A, et al. Light-matter interaction in a microcavity-controlled graphene transistor. *Nat Commun*, 2012, 3: 906
- [24] Sun Z, Liu Z, Li J, et al. Infrared photodetectors based on CVD-grown graphene and PbS quantum dots with ultrahigh responsivity. *Adv Mater*, 2012, 24(43): 5878–5883
- [25] Konstantatos G, Badioli M, Gaudreau L, et al. Hybrid graphene-quantum dot phototransistors with ultrahigh gain. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7(6): 363–368
- [26] Liu C, Chang Y, Norris T, et al. Graphene photodetectors with ultra-broadband and high responsivity at room temperature. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9(4): 273–278
- [27] 赵青靓, 刘旸, 魏楠, 等. 自组装半导体碳纳米管薄膜的光电特性. *物理化学学报*, 2014, 30(7): 1377–1387
- [28] Deegan R, Bakajin O, Dupont T, et al. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 1997, 389: 827–829
- [29] Gao L, Ren W, Xu H, et al. Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum. *Nat Commun*, 2012, 3(2): 23–25
- [30] Zeng Q, Wang S, Yang L, et al. Carbon nanotube arrays based high-performance infrared photodetector. *Opt Mater Express*, 2012, 2(6): 839–848