doi:10.11887/j.cn.202201007

http://journal. nudt. edu. cn

新型微纳材料制备的高性能室温太赫兹光电探测器^{*}

张雅婷,张海建,李依凡,李梦瑶,唐 新,姚建铨 (天津大学精密仪器与光电子工程学院,天津 300072)

摘 要:可室温运转的高灵敏度太赫兹探测器是该领域的难点。热电原理的太赫兹探测器为解决室温下的宽频段、高灵敏探测提供可能。通过利用石墨烯和钙钛矿等新型微纳材料的高载流子迁移率和优异的 热电性能,制备出高性能室温运转的太赫兹光电探测器,探测的光电响应度最高可达到 271 mA/W,响应时间 小于 20 ms。研究表明,石墨烯和钙钛矿等光热电探测器有望成为太赫兹频段新一代高性能探测器。

关键词:太赫兹;室温;高灵敏度;探测器;石墨烯;钙钛矿

中图分类号:TN95 文献标志码:A 文章编号:1001-2486(2022)01-040-08

High-performance room temperature terahertz photodetectors prepared by new micro-nano materials

ZHANG Yating, ZHANG Haijian, LI Yifan, LI Mengyao, TANG Xin, YAO Jianquan

(School of Precision Instruments and Opto-electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The realization of high sensitivity terahertz detector which can be operated at room temperature poses difficulty in this field. The terahertz detector based on the principle of thermoelectricity provides the posibility for wide detection frequency range and high sensitivity detection at room temperature. By utilizing the high carrier mobility and excellent thermoelectric properties of new micro-nano materials such as graphene and perovskite, the high-performance terahertz photodetectors operating at room temperature were prepared, the detection of the photoelectric response can be up to 271 mA/W, and the response time is less than 20 ms. Results show that photothermoelectric detectors prepared by graphene and perovskite are expected to be a new generation of high performance detectors in terahertz frequency band.

Keywords: terahertz; room temperature; high sensitivity; detector; graphene; perovskite

太赫兹光电探测器在生物医学成像、光通信、 导弹制导和遥感等多光电系统中发挥着重要作 用^[1-2]。然而,由于太赫兹光子能量太低,无法激 发传统半导体材料中的电荷,因此通过带隙直接 激励很难实现太赫兹(Tera Hertz, THz)波段探 测^[3-4]。一般来说,利用塞贝克效应、辐射热效应 等物理效应,基于热电材料的光电探测器可以将 光引起的温升转化为电信号^[5-6]。由于没有波 长选择性,这种类型的光电探测器往往不受波长 范围限制,理论上,光热电探测器可以实现对太赫 兹波段的探测^[7-8]。

各种新型纳米材料作为光热电探测器的工作 材料已被广泛研究,包括纳米线和二维(2D)材 料。石墨烯作为一种典型的2D材料,具有非常 优秀的光学和电子特性^[9]。然而,单层石墨烯, 光吸收度较低(单层为2.3%),因此在室温下对 THz 波段的光响应较低,加上单层石墨烯在大面 积制备过程中遇到的技术瓶颈,使得单层石墨烯 并不是最理想的光热电探测器候选材料^[10]。三 维石墨烯泡沫(Three-Dimensional Graphene Foam, 3D GF)由多个交联石墨烯片组成,不仅继承了单 层石墨烯的优点,并且具有更强的光吸收能力、热 性能以及长范围的导电网络^[11-12]。此外,由于材 料合成技术的显著进步,3D GF 也可以获得较大 的比表面积,并且可以用于柔性器件的制备。因 此,3D GF 是一种有前途的太赫兹光电探测器 材料^[13-14]。

此外,具有 MAPbX₃ 结构的有机 – 无机杂化 钙钛矿 (MA = CH₃NH₃⁺;X = I、Br 或 Cl)因其具有 高载流子迁移率、大的光吸收系数和宽的吸收光 谱而受到广泛关注^[15-16]。到目前为止,钙钛矿 在太阳能电池领域和紫外 – 可见光高灵敏度光电 探测器方面取得了显著进展。但研究表明,通过 以上技术手段,即使能够将所探测的波长范围延 伸至 2 000 nm,也未达到中红外(Mid-Infrared, MIR)或 THz 波段^[4,17-18]。然而,对于钙钛矿来 说,热电是一个重要但容易被人们忽视的特性。 钙钛矿具有极低的导热系数和较高的塞贝克系 数,是一种很有前途的热电材料^[19-20],给热电器 件带来了新的生命。因此,可以预期钙钛矿热电 光电探测器可以实现对 THz 波段的探测,并且有 望在未来得到广泛应用。

基于以上分析,通过利用石墨烯和钙钛矿等 新型微纳材料制备出高性能室温运转的 THz 光 电探测器,器件光电响应度最高可达到 271 mA/W, 响应时间小于 20 ms。本文为未来室温工作、高 灵敏度、新型 THz 光电探测器研究提供了理论基 础和技术支撑。

1 三种材料的基本表征

为了更好地进行太赫兹探测研究,选取了三 种不同的材料来制备探测器,分别为三维氧化还 原石墨烯泡沫材料、激光刻蚀还原氧化石墨烯 (Laser Scribed Reduces Graphene Oxide, LSRGO) 材料以及钙钛矿 MAPbI, 材料。

图1(a)和图1(b)分别显示了3DGF和 LSRGO 的扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope,SEM)表面形貌图。从 SEM 图中可以 看到,在100 µm和 30 µm 刻度下 3D GF 呈现出由 三维交联石墨烯片与三维多孔结构组合而形成的 微纳米尺度三维结构,同时,在1 µm 刻度下, LSRGO 呈现出三维交联石墨烯片三维结构。 图1(c)展示了 MAPbI, 材料的原子力显微镜图 (Atomic Force Microscopy, AFM)。表面形貌图显 示薄膜致密且晶粒边界清晰。为了确定还原度,对 3D GF 进行了拉曼测量。如图 1(d) 所示, 3D GF 的 D 和 G 峰分别出现在 1 350 cm⁻¹ 和 1 580 cm⁻¹。 值得注意的是,石墨烯 D-G 峰的强度比为 1.28 (大于1)。结果表明,还原反应后,缺陷数大幅减 少,石墨烯层的形成明显。如图1(e)所示,LSRGO 的 D 和 G 峰分别出现在 1 358 cm⁻¹ 和 1 598 cm⁻¹。 值得注意的是,石墨烯 D-G 峰的强度比为 1.05 (大于1)。结果表明,还原反应后,石墨烯层形成。 由图1(f)所示的X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)图可以看出,典型的衍射峰位主要在14.1°、 28.42°和31.88°,分别对应钙钛矿的(110)、(220) 和(310)晶面,这说明形成了较好的钙钛矿多晶薄 膜。图1(g)展示了3D GF的太赫兹时域光谱(Tera Hertz Time Domain Spectroscopy, THz - TDS), 范围

为0~2 THz。如图1(g)所示,样品在THz 区域吸收差距不大。图1(h)和图1(i)表明 MAPbI,薄膜 在紫外到太赫兹波段都有吸收,且在紫外到可见光 (UltraViolet Visible,UV-Vis)波段吸收强度远高于 THz 波段,这一结果与钙钛矿薄膜在不同波段的 主要吸收机制有关。在UV-Vis 波段主要吸收光 子能量产生电子跃迁,进而产生大量的光生载流 子,而在THz 波段,则主要依靠吸收热量产生的 热载流子。

2 三种材料制备的探测器结构及特定辐 照测试



为研究探测器的光电流变化规律,针对不同

(a) 三维氧化还原石墨烯扫描电子显微镜图^[5]
 (a) SEM image of 3D GF^[5]



(b) 激光还原氧化石墨烯扫描电子显微镜图^[6]
 (b) SEM image of LSRGO^[6]



· 42 ·



图 2 展示了不同热电材料制备的光电探测器器件结构图,图 2(a)展示的 3D GF 器件尺寸为 14×14 mm。以玻璃为衬底,器件的有源层为 3D GF,两个电极之间的距离为 2 mm。图 2(b) 展示的 LSRGO 器件沟道尺寸为 0.1 mm×2 mm, 以玻璃为衬底,将 LSRGO 作为器件的有源层。

图 2(c) 展示的 MAPbI, 器件电极尺寸为1 mm × 1 mm。该结构由垂直结构的 ITO/MAPbI₃/Au 构 成。图2(d)~(f)对比了不同光照强度下测得的 器件 I-V 特性图。由图中可以看出,在黑暗条件 下,电流处于较低的水平。随着光照的逐渐增大, 光电流增大,表现出良好的光强依赖特性。另外, 图 2 测试所用 THz 源是光斑直径约为 3 mm 的 2.52 THz 气体激光器(爱丁堡仪器有限公司 FIRL 100)。所有器件测试所得数据均直接由 keithley 2400 数字源表采集,并由自行编写的 LabVIEW 程序读取。图2(d)~(e)中器件的I-V曲线可 以直接体现 3D GF 的 N 型半导体特性。由于 3D GF与二维石墨烯的能带结构不同,为研究其 半导体特性(N型或P型)对性能的影响,通过霍 尔效应仪测试直接得到 3D GF 的霍尔系数、迁移 率等参数,测试数据如表1所示,测试过程中磁 场、霍尔电流分别固定为512 mT、1 mA。由不同 霍尔电压下的霍尔系数小于零这一结果也可以看 出,3D GF 在当前条件下表现出 N 型半导体特 性。由于 N 型半导体材料中电子是主要的载流 子,这也导致 3D GF 拥有更好的太赫兹吸收、光 热转换能力和热电性能。

3D GF、LSRGO 材料与两个电极之间具有良 好的欧姆接触,这对太赫兹光电流的产生非常有 利。如图2(e)所示,在黑暗条件下,LSRGO器件 的电流同样处于较低的水平,并且随着光照的逐 渐增加而增加。值得注意的是, LSRGO 器件的 I-V曲线随着太赫兹光照强度的增加,产生了平 移,也就是说器件的电阻随着太赫兹光照强度的 增加并不会发生变化,只有电流值增加,也就是产 生了电压差。这一特性是典型的塞贝克效应。因 此可以肯定在零偏或者很小的偏压下,LSRGO器 件在太赫兹光照条件下是通过寒贝克效应产生的 光电流。如图 2(f) 所示, MAPbI, 器件电流随着 光照强度的逐渐增加而增加。同样值得注意的 是,随着太赫兹光照强度的增加,器件的电阻值变 小。这一结果说明太赫兹通过改变器件的电阻导 致光电流的产生。根据图 1 (h),可以判断 MAPbl₃的禁带宽度大约为1.55 eV。对于光子能 量低于1.55 eV 的激光波段,无法顺利激发电子 跃迁从而产生光载流子。因此,对于该器件在太 赫兹波段的响应只能用热电机制进行讨论。而电 阴随光照强度的增加而减小的现象是明显的辐射 热效应。众所周知,辐射热效应取决于入射光子 增加的热量引起的电阻变化,所以它的光谱响应 本质上是波长独立的。基于辐射热效应的基本理 论,电阻遵循电阻温度特性公式:

$$R_T = A e^{B/T} \tag{1}$$

· 43 ·

其中: R_T 是电阻,T是温度; $A \rightarrow B$ 是常数;e 为自然指数。







Fig. 2 Structure diagram of different photoelectric devices and their I – V curves under 2. 52 THz irradiation

表 1

不同 3D GF 的霍尔测试数据

	Tab. 1 Hall test data for different 3D GF				
序号	霍尔电压/	霍尔系数/	迁移率/		
	${ m mV}$	(cm^3/C)	$(cm^3/V \cdot s)$		
1	-5.890 862	-2 876.397	14 693.51		
2	- 116.453 600	-56 862.130	213 529.80		
3	-66.586 750	-32 513.060	110 518.40		
4	- 36, 572 360	- 17 857,600	62 693.04		

3 三种探测器在 2.52 THz 下的光开关响 应测试

光开关响应情况是衡量探测器响应度、灵敏 度的一种有效方法。

图 3(a)~(c)显示了不同器件在 2.52 THz 不同光照条件下的光开关响应。如图 3(a)所示, 随着 光功率的增加, 3D GF 器件的光电流从 1.1 μA增加到6μA,表明该器件在 THz 波照射下 具有可重复且快速的光开关特性。图 3(b)展示 了 LSRGO 器件在不同光功率下,光电流从 0.17 μA增加到 0.25 μA。该器件在 THz 波照射 下也显示出可重复的光开关特性,但是该器件的 响应速度明显低于 3D GF。如图 3(c)所示, MAPbI₃器件在不同功率太赫兹波照射下,光电流 从 5 μ A 增加到 15 μ A。该器件在 THz 照射下不仅 显示可重复且快速的光开关特性,而且该器件的响 应速度高于 3D GF。光电探测器的光响应性能一 般通过几个重要的参数来评估,包括光响应度 (*R*)、探测度(D^*)、噪声等效功率(*NEP*)和响应时 间。其中 *R*、 D^* 和 *NEP* 可从以下公式中获得:

$$R = \frac{\Delta I}{P} = \frac{I_{\text{illu}} - I_{\text{dark}}}{E_e \times A} \tag{2}$$

$$D^* = \frac{RA^{1/2}}{(2eI_{\text{dark}})^{1/2}}$$
(3)

$$NEP = \frac{A^{1/2}}{D^*}$$
 (4)

其中, I_{illu} 和 I_{dark} 分别为光照和黑暗条件下的电流, $P \ E_e \ A \ e \ D$ 别为入射激光功率、激光辐照度、有效照度区域、电子电荷。

根据式(2)~(4),将不同激光功率的 R、 NEP 绘制在图 3(d)~(f)中。本文中基于 3D GF、LSRGO 和 MAPbI₃ 探测器的最大 R 值及 偏压情况如表 2 所示。同时 R 和 P 之间的关系 如图 3(d)~(e)所示,此外,3D GF 探测器件显示 了较小的噪声等效功率,为60 pW・Hz^{-1/2}。



(a) 3D GF 光开关电流曲线

(a) 3D GF optical switching current curve



(b) LSRGO optical switching current curve





curve of different photoelectric devices under 2.52 THz irradiation with different light intensity 响应时间是探测器的另一个关键参数,它反 映了光信号转换为电信号的速度。一般情况下, 上升时间可以定义为光电流从最大值的10%增 加到90%的时间,下降时间可以定义为光电流从 最大值的90%下降到10%的时间。不同器件的 响应时间已在表2中列出,MAPbI,器件具有最快 的光响应时间且光响应度最大。

	表 2	不同探测器最大响应度及响应时间
--	-----	-----------------

Tab. 2 Maximum R and response time of different detectors						
探测器类型	最大 R 值/ (mA・W ⁻¹)	偏置电压/ V	响应时间/ ms			
3D GF	12	0.1	36			
LSRGO	0.54	0	280			
$MAPbI_3$	271	1	18			

4 不同器件的塞贝克效应测试

为了得到 3D GF 和 MAPbI₃ 材料的塞贝克 值,本文进行了塞贝克系数(Seebeck coeffficient) 测量实验。实验设备的连接如图 4(a)所示。电 极接触方式为有利于电流输入和输出的欧姆接 触。实验过程中,左侧电极通过功率稳定可控的 加热台加热,两个电极之间的电压差(ΔV)和温度 分布分别由 2400 吉时利源表和红外热成像仪 (FLIR T630sc)测量得到,测量时源表电压(V_{sre}) 设为0.00 mV,箝位值(C_{mpl})设为 11.00 mA。当 红外相机监测其温度在测试环境下稳定后,可 读取并记录当前 ΔV 。该方案可以较为准确地 测量温度及其对应的电流值,提高塞贝克的计 算精度。

塞贝克系数的计算式是 – $S = \Delta V / \Delta T$, $\Delta T = T_{hot} - T_{cold}$ 。图 4(b)为 3D GF 的电压和塞贝克系数随加热温度的变化关系。如图 4(b)所示,随着加热温度增高,器件电压增加,塞贝克系数保持稳定,其值约为 8.5 μV·K⁻¹。图 4(c)为 MAPbI₃的塞贝克系数随加热温度的变化关系,随着加热温度增高,器件塞贝克系数逐渐增加,到达一定值后呈现下降趋势。在低温下塞贝克系数呈现负值,随着温度增加到 305 K 左右,塞贝克系数呈现 正值,且随着温度增加到 318 K 后,塞贝克系数不再增加。这一结果是钙钛矿在不同温度下呈现的晶体结构不同所导致的。



(a) 塞贝克系数测试系统示意图

(a) Diagram of Seebeck coefficient test system



(b) 3D GF 在不同温度条件下的塞贝克系数值
 (b) Seebeck coefficient values of 3D GF at different temperatures



 (c) MAPbI3 在不同温度条件下的塞贝克系数值
 (c) Seebeck coefficient values of MAPbI3 at different temperatures

图 4 不同光电材料在不同温度环境下的塞贝克系数 Fig. 4 Seebeck coefficients of different photoelectric materials at different temperatures

5 结论

本文研究了基于 3D GF、LSRGO 和 MAPbI, 三种新型微纳光电材料设计的光热电太赫兹探测 器。结果表明,以上三种材料在 2.52 THz 辐照下 表现出稳定的探测性能。I - V 特性曲线表明, 3D GF和 MAPbI, 器件太赫兹光电流的产生是基 于辐射热效应,而 LSRGO 器件太赫兹光电流的产 生是基于塞贝克效应。光开关特性曲线显示,三 种器件均表现出稳定较快的光响应特性,且基于 MAPbI₃ 器件的响应时间最快(低于 20 ms)。同 时,MAPbI₃在1 V 偏压下表现出较高的光响应度 (271 mA/W)。该研究实现了高性能及室温运转 太赫兹热电探测器的制备,为未来室温下工作的 高灵敏度新型光电探测器的研究提供了理论基础 和技术支撑。

参考文献(References)

- SIZOV F, ROGALSKI A. THz detectors [J]. Progress in Quantum Electronics, 2010, 34(5): 278 - 347.
- [2] SIZOV F. Terahertz radiation detectors; the state-of-the-art[J]. Semiconductor Science and Technology, 2018, 33 (12); 123001.
- [3] ALWADAI N, HAQUE M A, MITRA S, et al. Highperformance ultraviolet-to-infrared broadband perovskite photodetectors achieved via inter-/intraband transitions [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(43): 37832 – 37838.
- [4] CHEN S, TENG C J, ZHANG M, et al. A flexible UV-vis-NIR photodetector based on a perovskite/conjugated-polymer composite[J]. Advanced Materials, 2016, 28(28): 5969 – 5974.
- [5] LI Y F, ZHANG Y T, YU Y, et al. Ultraviolet-to-microwave room-temperature photodetectors based on three-dimensional graphene foams [J]. Photonics Research, 2020, 8 (3): 368-374.
- [6] LI Y F, ZHANG Y T, CHEN Z L, et al. Self-powered, flexible, and ultrabroadband ultraviolet-terahertz photodetector based on a laser-reduced graphene oxide/CsPbBr₃ composite[J]. Photonics Research, 2020, 8(8): 1301 – 1308.
- [7] WANG Y X, NIU Y Y, CHEN M, et al. Ultrabroadband, sensitive, and fast photodetection with needle-like EuBiSe₃ single crystal[J]. ACS Photonics, 2019, 6(4): 895-903.
- [8] CAO Y, ZHAO Y J, WANG Y X, et al. Reduction degree regulated room-temperature terahertz direct detection based on fully suspended and low-temperature thermally reduced graphene oxides[J]. Carbon, 2019, 144: 193 – 201.
- [9] TU W G, ZHOU Y, LIU Q, et al. An in situ simultaneous reduction-hydrolysis technique for fabrication of TiO₂graphene 2D sandwich-like hybrid nanosheets: graphenepromoted selectivity of photocatalytic-driven hydrogenation and coupling of CO₂ into methane and ethane [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(14): 1743 – 1749.
- [10] MITTENDORFF M, WINNERL S, KAMANN J, et al. Ultrafast graphene-based broadband THz detector [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(2): 021113.
- [11] CAO X H, YIN Z Y, ZHANG H. Three-dimensional graphene materials: preparation, structures and application in supercapacitors[J]. Energy Environ Science, 2014, 7(6): 1850 – 1865.
- [12] LYU J L, YANG M, SUZUKI K, et al. Fabrication of 3D graphene foam for a highly conducting electrode[J]. Materials

Letters, 2017, 196: 369 - 372.

- [13] LIU Y, YIN J, WANG P F, et al. High-performance, ultrabroadband, ultraviolet to terahertz photodetectors based on suspended carbon nanotube films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(42): 36304 – 36311.
- [14] XU M Z, ZHANG C Y, WU J G, et al. PEG-detachable polymeric micelles self-assembled from amphiphilic copolymers for tumor-acidity-triggered drug delivery and controlled release[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(6): 5701-5713.
- [15] ZHANG Y, DU J, WU X H, et al. Ultrasensitive photodetectors based on island-structured CH₃NH₃PbI₃ thin films [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(39): 21634 – 21638.
- [16] LAI Q S, ZHU L P, PANG Y K, et al. Piezo-phototronic effect enhanced photodetector based on CH₃NH₃PbI₃ single crystals[J]. ACS Nano, 2018, 12(10): 10501-10508.
- [17] SUN H X, TIAN W, CAO F R, et al. Ultrahigh-performance self-powered flexible double-twisted fibrous broadband perovskite photodetector [J]. Advanced Materials, 2018, 30(21): 1706986.

- TONG S C, SUN J, WANG C H, et al. High-performance broadband perovskite photodetectors based on CH₃NH₃PbI₃/ C8BTBT heterojunction [J]. Advanced Electronic Materials, 2017, 3(7): 1700058.
- [19] XIONG Y, XU L, WU P, et al. Bismuth doping-induced stable seebeck effect based on MAPbI₃ polycrystalline thin films[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(16): 1900615.
- [20] PISONI A, JAĆIMOVIĆ J, BARIŠIĆ O S, et al. Ultra-low thermal conductivity in organic-inorganic hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(14): 2488 - 2492.
- [21] LI Y F, ZHANG Y T, LI T T, et al. A fast response, selfpowered and room temperature near infrared-terahertz photodetector based on a MAPbI₃/PEDOT: PSS composite[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(35): 12148 – 12154.