

带有垂直石墨烯的金属热电堆红外探测器*

李凯¹⁾ 孙捷^{2)3)†} 杜在发¹⁾ 钱峰松¹⁾ 唐鹏昊¹⁾ 梅宇¹⁾
徐晨¹⁾ 严群²⁾ 柳鸣¹⁾ 李龙飞¹⁾ 郭伟玲^{1)‡}

1) (北京工业大学微电子学院, 光电子技术教育部重点实验室, 北京 100124)

2) (中国福建光电信息科学与技术创新实验室, 福州大学, 平板显示技术国家地方联合工程实验室, 福州 350100)

3) (瑞典查尔摩斯理工大学, 量子器件物理实验室, 哥德堡 41296)

(2022年8月1日收到; 2022年10月27日收到修改稿)

热电堆红外探测器主要是由热电偶为基本单元所构成的一种探测器件, 因其原理简单、工作时不需要冷却设备等优势已被广泛应用在生产生活的各个方面. 然而, 传统热电堆器件所选用材料的吸收率通常处在较低水平, 并且大部分与微加工工艺不兼容. 在此, 本文设计提出了一种带有垂直石墨烯 (vertical graphene, VG) 的金属热电堆红外探测器. 通过等离子体增强化学气相沉积 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 生长 VG 并将其保留在器件的热结处, 从而实现热电堆红外探测器的宽带和高响应特性. 这种复合结构的探测器在波长 792 nm 的情况下, 室温响应率最高可达 1.53 V/W, 与没有 VG 的热电堆红外探测器相比, 前后响应结果可增加 28 倍左右, 响应时间缩短至 0.8 ms 左右. 该制备过程与微加工工艺相兼容, 同时整体提升了器件性能, 并适合于大规模生产. 此外, 利用表面等离激元共振的原理将 VG 与金属纳米颗粒相互结合, 发现在前后同等条件下材料的光吸收有明显的增强, 所产生的热电势响应最高可增 6 倍. 以上结果表明, VG 在多种应用中具有巨大的潜力, 包括光电检测、微发电装置等, 该技术为制备高性能热电堆红外探测器和其他传感器件提供了一种新的途径.

关键词: 垂直石墨烯, 热电堆, 红外探测器, 表面等离激元共振**PACS:** 81.05.ue, 85.60.Gz, 85.60.-q, 85.80.Fi**DOI:** 10.7498/aps.72.20221564

1 引言

在光电探测领域, 红外光电探测器一直扮演着至关重要的角色, 并在军事、工业和日常生活中都得到了广泛的应用. 近年来, 石墨烯作为一种新兴的二维薄膜材料, 因其极高的载流子迁移率^[1]、宽带光谱吸收^[2]、极高的导热性和导电性等^[3,4]优势, 逐渐得到了科研人员的关注. 相对而言, 大多数红外吸收材料在上述特性中都无法与石墨烯相媲美,

因此, 石墨烯材料在红外探测领域中有着优异的前景. 但是, 实际制备中得到的石墨烯光电探测器光响应率比较低, 往往只在几个 mA/W^[5,6], 这与石墨烯较低的光吸收率有较大关系 (单层为 2.3%). 因此, 科研人员通过将石墨烯与其他的纳米材料相互耦合, 如等离激元纳米颗粒^[7,8]、纳米线^[9,10]、量子点^[11]等, 来增加石墨烯对光的吸收率以达到提升器件响应率的目的. 相较于传统置于衬底表面的石墨烯薄片, 垂直石墨烯 (vertical graphene, VG) 是由许多垂直向上分布的石墨烯薄片堆叠而

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0209000)、福建省科技厅项目 (批准号: 2021HZ0114, 2021J01583, 2021L3004) 和中国福建光电信息科学与技术创新实验室项目 (批准号: 2021ZZ122) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jie.sun@fzu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: guoweiling@bjut.edu.cn

成的碳纳米网络结构, 具有尖锐且锋利的边缘^[12]. 因此, VG 不仅保留有石墨烯的基本性质, 还具有极大的比表面积、较高的光吸收率等优势^[13,14], 是一种很有潜力的传感材料. 例如, 利用 VG 极大的比表面积来为气体分子提供了更多的吸附空间, 从而可以实现高灵敏度的气体传感器^[15], 但是目前 VG 在红外探测器领域的应用还很少有报道. 依据红外探测器在实际工作中是否需要额外的冷却设备, 可以将其分为制冷型和非制冷型两类. 制冷型红外探测器的主要原理是材料吸收光子后的光电效应, 大多数需要在液氮环境下工作, 例如碲镉汞红外探测器等, 非制冷型红外探测器是利用红外热辐射来进行探测的, 在室温下即可满足工作条件, 如热电堆红外探测器等. 目前, 由多数热电偶串连组成的热电堆作为一种简单的物理结构, 在军事、工业生产和消费电子领域都能看到它的身影, 例如非接触式温度测量^[16–18]、热传感器^[19,20]、气体传感器^[21,22]、发电装置^[23,24]等. 特别是当前在 COVID-19 病毒肆虐的大背景下, 全球各个国家对人体非接触式测温仪器的需求都在日益激增.

热电堆红外探测器基于塞贝克效应, 可以实现将外界的红外热辐射信号转换为电信号, 器件在室温下即可达到工作条件不需要额外的冷却设备, 因此在实际使用过程中相对比较便捷. 热电堆红外探测器通常由底部基底、表面支撑层、热电偶带和吸收材料^[25]四部分组成. 为了提升器件的整体性能, 吸收材料通常覆盖在热端上来扩大温差, 表面支撑层的导热系数通常很低, 以减少吸收层与基底之间的热损耗. 因此, 制备高性能的热电堆红外探测器的一种途径是提高温差, 这是由器件的材料和结构所决定的. 一些热电堆器件使用氮化硅作为吸收材料^[26,27], 但氮化硅的吸收率相对于 VG 而言在较低水平. 在之前的报道中, 黑色金属、黑色纳米材料、黑硅^[16,28]等也逐步被引入来增强红外吸收, 最终实现提升器件性能的目的, 然而这些材料所制备得到的热电堆传感器不够灵敏, 器件的响应时间较长.

本文研究制备了一种带有 VG 的热电堆红外探测器, 通过等离子体增强化学气相沉积 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 将 VG 生长在金属热电堆的热结. 由于 VG 特殊的堆叠形貌, 其不仅可以全面提高光和热的吸收率, 还是一种适宜做光热的传感材料, 在系统测试了器

件的响应结果后, 最终发现光照在复合器件上响应的主要来源有三种机制: 第一种是仅仅由金属热电堆本身所产生的响应; 第二种是金属热结点处覆盖的 VG 扩大了冷热结两端的温差所贡献的响应增量; 最后一种是器件表面连续的 VG 材料吸收热量后, 内部存在的温度梯度所产生的响应, 同时也一并分析了各部分响应机制在总响应中的占比. VG 的存在不仅改善了器件整体的响应度, 还大大地缩短了器件的响应时间, 与只有金属的热电堆探测器相比, 在 792 nm 的光照下响应度从 55 mV/W 提升至 1.53 V/W, 上升时间从 0.67 s 下降至 0.8 ms, 下降时间从 0.51 s 下降到 1.6 ms. 同时我们还将 VG 与金属纳米颗粒相互结合, 利用表面等离子体共振的原理来提高 VG 的光吸收, 最终前后所产生的热电势响应最高增加 6 倍, 这种结构简单易制备并与半导体工艺相兼容. 以上结构为 VG 在热电堆红外探测和能源转换领域的实际应用提供了一种新的途径.

2 材料和方法

2.1 材料的生长

本研究中的 VG 是通过 AIXTRON 公司生产的 Black Magic 系统生长, 如图 1 所示腔室的示意图, 主要包括气体入口、气体排出口、加热片和等离子体片四部分. 通入腔室的甲烷和氢气等反应气体首先被等离子体解离, 从而形成一些自由基等物质然后到达衬底表面, 之后逐渐形成基底的石墨烯层,

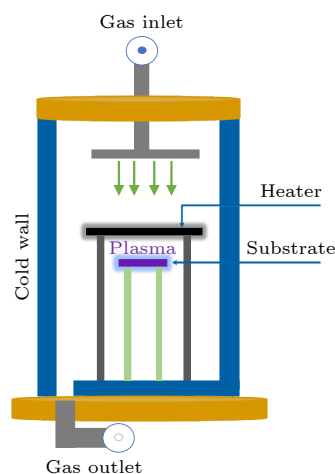


图 1 PECVD 系统反应腔室结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the structure of the reaction chamber of the PECVD system.

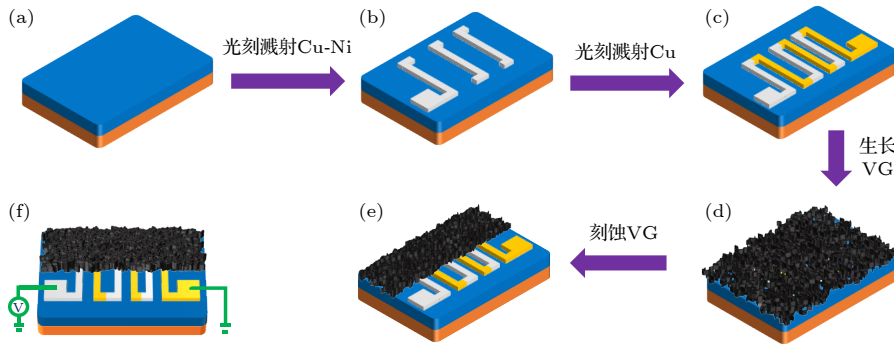


图 2 (a)–(e) VG 热电堆探测器制备流程; (f) VG 热电堆探测器及器件测试示意图

Fig. 2. (a)–(e) Preparation process of VG thermopile detector; (f) schematic diagram of the VG thermopile detector and device measuring.

由于内应力的作用该层会形成许多缺陷, 随着反应气体的持续通入, 腔室内垂直与衬底表面的电场将会促进碳原子沿着缺陷处结合, 最终垂直向上生长成为 VG 的结构. VG 薄膜的厚度主要取决于生长时间, 生长时间越长材料越厚, 相应的光吸收率也越高, 但是较薄厚度的 VG 有利于材料的刻蚀以便于进行图形化, 同时尽可能地提高生长温度, 从而可以提升 VG 的质量 [29].

2.2 器件的制备

VG 热电堆探测器其制备过程如图 2 所示. 首先将带有 300 nm 二氧化硅的硅晶圆切割成 $2\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 的大小作衬底, 依次用丙酮溶液、乙醇溶液和去离子水对衬底样品进行清洗. 接下来, 用光刻胶作为掩膜光刻并溅射 200 nm 厚的铜镍合金, 剥离后形成热电堆的其中一种金属材料, 然后再进行一次光刻并溅射 250 nm 厚的铜作为另一种金属材料, 由此形成三组热电偶串联构成的金属热电堆结构, 金属交叠处的大小为 $0.05\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$. 随后再放入 PECVD 系统中, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下直接生长 2 min VG, 最后利用光刻和等离子体刻蚀技术刻蚀掉下半部分的 VG. 如图 3 所示为器件的实物图, 黑色部分为刻蚀后的 VG, 其保留在金属热电堆的热结处, 底部为金属组成的热电堆结构.

金属纳米颗粒的制备过程是将衬底先切割成 $1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 的大小, 重复以上清洗步骤, 随后在衬底表面分别溅射 8 nm 的 Au 和 Ag 薄膜然后放入 PECVD 中, 在不同温度下退火得到金纳米颗粒和银纳米颗粒 (AuNPs 和 AgNPs), 退火程序步骤与生长 VG 一致, 退火时不通入甲烷气体并根据退火条件改变不同的温度参数, 最后生长 VG 在金属纳

米颗粒的表面. 考虑到 Ag 在较高的温度下会很容易发生氧化, 所以另外也选择先在衬底上生长 VG, 然后将现有的 AgNPs 混合到乙醇溶液中并超声使其充分溶解, 最后将其旋涂到 VG 的表面.

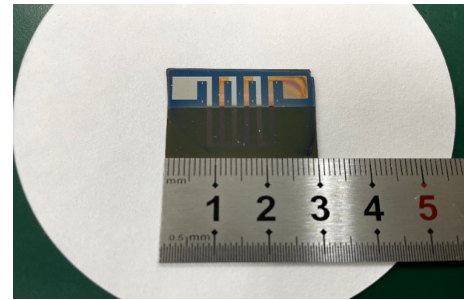


图 3 带有 VG 金属热电堆红外探测器实物图

Fig. 3. Physical image of infrared detector with VG metal thermopile.

2.3 材料和器件的表征

通过 Aixtron 公司的 Black Magic 垂直冷壁 PECVD 系统生长 VG, 然后通过 HORIBA FRANCE SAS 公司的 LABRAM HR EVO 拉曼光谱仪对 VG 进行拉曼光谱表征. 采用日立 S-U9000-SEM (scanning electron microscope, SEM) 对 VG 和金属纳米颗粒进行扫描电子显微镜表征, 通过分光光度计 (日立 U-4100) 测量 VG 样品的光吸收率, 使用 Keysight 公司生产的综合分析仪 B1500A 在室温下测试了器件的电学特性.

3 结果与讨论

图 2(e) 为 VG 热电堆探测器结构示意图. 包括溅射在二氧化硅上的金属热电堆结构以及覆盖在金属表面的 VG, 器件制备的细节在实验部分有

详细的介绍. VG 热电堆光热电探测器的工作原理可以通过图 2 中器件的结构图来理解, 溅射在二氧化硅上的三组 Cu-Ni/Cu 热电偶作为金属热电堆结构, VG 作为探测器的光和热的吸收层, 能够很大程度上提升探测的表面积, 同时减少了金属对大部分光的反射. 也就是说, VG 能够增加金属热电堆探测器热结处光和热的吸收, 扩大顶端热结和下端冷结的温度差, 最终器件可以产生更高的热电压和更高的光响应率. 不仅如此, 结构底部的二氧化硅由于其具有较低的导热系数可以有效防止器件整体热量的散失.

首先, 对生长后的 VG 进行了基本表征, 图 4(a) 为所制备的 VG 的扫描电子显微镜图像, 可以看出 VG 呈现波浪状且具有锋利的边缘. 图 4(b) 显示了拉曼光谱仪对 VG 进一步表征的结果, 可以观察到 D 峰 ($\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$) 和 G 峰 ($\approx 1550 \text{ cm}^{-1}$) 两个主要的特征峰. D/G 峰的强度比是 1.4, 较高的 D 峰值主要原因在于 VG 本身所存在的缺陷、不规则的波纹和褶皱等.

先在石英衬底上制备了 VG 薄膜, 然后利用分

光光度计测量 VG 薄膜的透射率和反射率, 结果如图 4(c) 和图 4(d) 所示, VG 的光透射率和反射率都随波长的增加而逐渐增加, 当波长一定时材料的透射率和反射率会随着生长时间的增加而减小, 这表明了 VG 生长时间的增加, 对应的光吸收率会逐渐增强. 以上结果表明, 金属热电堆和 VG 的结合可以有效地提高在热结处光和热的吸收, 特别是在可见光以及近红外波段, 最终可以提升器件整体的光热响应. 为了验证 VG 热电堆探测器的优势, 分别测试了 VG 金属热电堆探测器件和只含有金属热电堆探测器件的光响应并相互进行比较. 先用波长为 792 nm 的激光照射两种器件, 在有效光功率密度为 488 mW/cm^2 下得到器件的热电势如图 5(a) 和图 5(b) 所示.

通过结果对比可以发现, 在 792 nm 的光照射下, 无 VG 的器件热电势的响应电压仅在 0.16 mV 左右, 而 VG 与金属热电堆相结合的器件响应最高提升至 4.5 mV 左右, 响应提升明显 (大约为 28 倍). 之后还使用了波长为 1550 nm 的激光光源, 以 500 mW/cm^2 的有效光功率照射器件, 观察

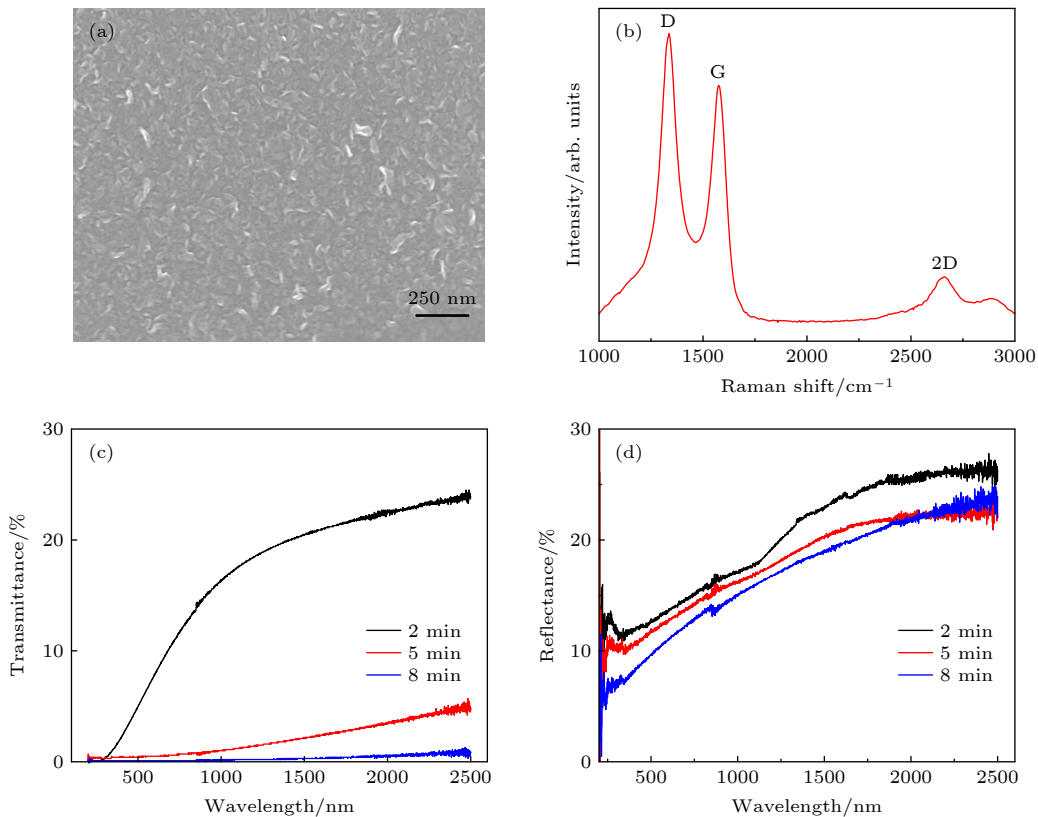


图 4 VG 的 (a) SEM 图和 (b) 拉曼光谱图; 不同生长时间的 VG 对应的 (c) 光透射率和 (d) 反射率

Fig. 4. (a) SEM image and (b) Raman spectrum of VG; (c), (d) corresponding optical transmittance (c) and reflectance (d) of VG with different growth time.

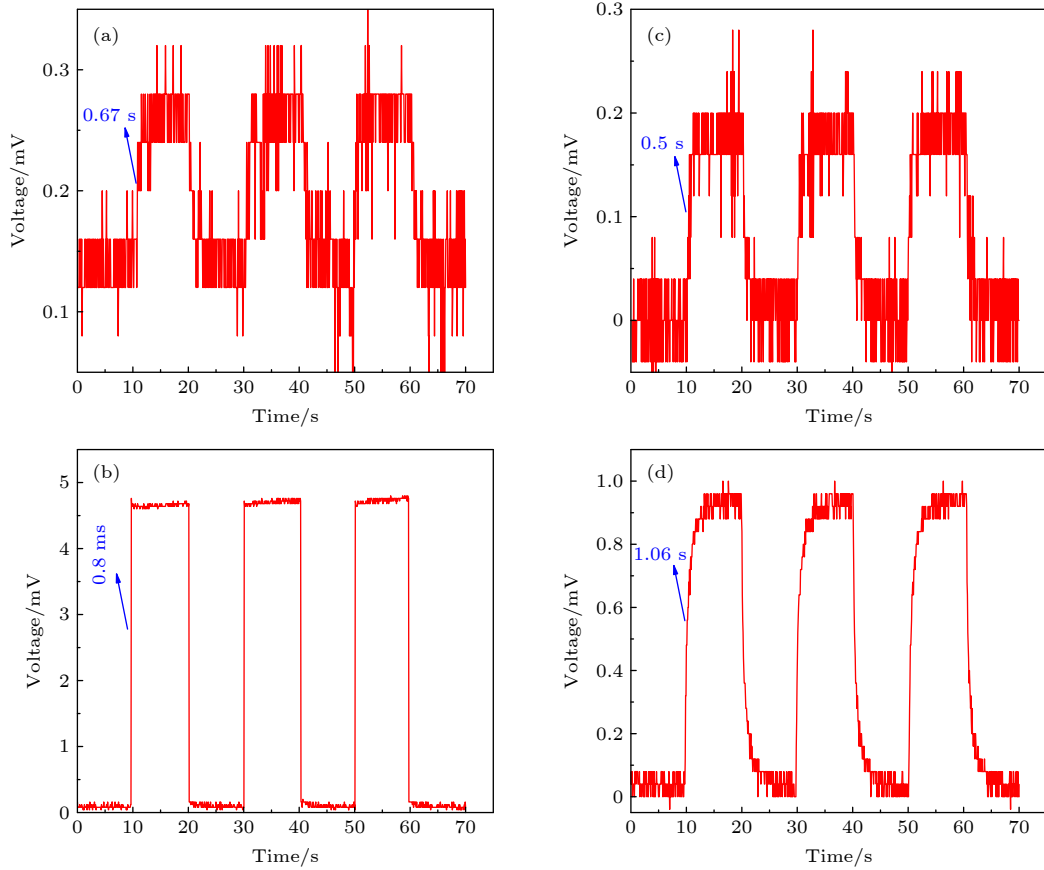


图 5 器件在 (a), (b) 792 和 (c), (d) 1550 nm 下的响应结果 (a), (c) 仅有金属的热电堆器件; (b), (d) 带有 VG 的金属热电堆器件
 Fig. 5. Response results of the device at (a), (b) 792 and (c), (d) 1550 nm: (a), (c) Metal-only thermopile device; (b), (d) metal thermopile device combined with VG.

如图 5(d) 所示的结果可以发现器件在长波光源的照射下, 前后的响应电压仍提升明显 (大约为 4.8 倍). 金属热电堆与 VG 结合的器件响应提升是因为 VG 本身具有较高的光吸收率、优良的导热性和导电性, 因此能够加速光和热的转化并可以减少热量的散失, 并且也会提升器件整体的导电能力降低整体电阻, 最终使得器件整体的响应得到提升. 由图 5(b) 和图 5(d) 可以看出, 带有 VG 的热电堆器件在 792 nm 下响应相对较大, 这主要是因为 VG 对 1550 nm 的光吸收率低于 792 nm 的光. 光响应率 (R) 是光电探测器的重要特征之一, 可以衡量器件的光电转换能力, 它定义为输出电压 (V_{ph}) 与输入光功率 (P_{in}) 的比值, $R = V_{ph}/P_{in}$. 利用图中数据计算得到热电势的绝对值 ($|V_{ph}|$), 分别计算出在波长为 792 和 1550 nm 下 VG 的热电堆器件的响应度最高为 1.53 V/W 和 102 mV/W, 这不难发现结合有 VG 的红外热电堆器件在整体响应度上也有着优良的表现.

光探测器的响应时间是器件在实际应用中的

重要参数之一, 器件的响应时间主要可以分为上升时间 (τ_{rise}) 和下降时间 (τ_{fall}), 上升时间定义为光响应从峰值的 10% 增加到 90% 的时间, 下降时间的定义与之类似^[30]. 对于只有金属热电堆的器件, 在 792 nm 光照下的 τ_{rise} 和 τ_{fall} 分别为 0.67 s 和 0.51 s, 在 1550 nm 光照下的 τ_{rise} 和 τ_{fall} 分别为 0.5 s 和 0.6 s, VG 金属热电堆复合器件在 792 nm 的光照下 τ_{rise} 和 τ_{fall} 分别为 0.8 ms 和 1.6 ms, 在 1550 nm 的光照下 τ_{rise} 和 τ_{fall} 分别为 1.06 s 和 1.55 s, 792 nm 下的响应时间都明显优于前者. 结合 VG 以后器件整体的光热吸收会更强烈, 这有利于加速冷热结点处温度差的建立, 所以能够更快地产生响应并且达到峰值, VG 的存在提升了响应建立的速度, 因此, 器件的响应时间就会整体缩短.

表 1 所列为不同热电堆红外探测器的具体参数比较. 以上器件的吸收层分别为 Au, Ti 等金属和 SiN-SiO₂ 的无机材料, 首先这些吸收层相较于 VG 材料的成本较高, 因为 Au 和 Ti 是造价较高的贵金属, VG 材料制作成本相对较低, 通过 PECVD

直接免转移生长即可. 其次, 这些器件选用 P 型多晶硅和 N 型多晶硅所组成热电偶, 因此需要进行掺杂工艺, 这也会增加器件制备的成本和制备流程步骤. 最后, 在响应度的数量级接近的情况下, VG 热电堆红外探测器的响应时间具有较为明显的优势. 因此在一定条件下, 带有 VG 的金属热电堆红外探测器具有成本较低、制作工艺相对简单, 响应速度相对较快的优势.

表 1 不同种热电堆红外探测器的参数比较

Table 1. Parameter comparison of different thermopile infrared detectors.

吸收层	热电堆材料	响应度 $R/(V \cdot W^{-1})$	响应时间 τ/ms
Au ^[31]	P/n-polySi	16.5	14
Ti ^[32]	n-polySi/Ti	2	10
SiN-SiO ₂ ^[33]	p/n-graphene	9	23
VG	Cu/Cu-Ni	1.53	0.8

如图 6(a) 所示为 VG 结合金属热电堆器件在实际测试过程中的示意图, 红色的点代表激光所照射热结的位置. 在实验过程中, 我们发现一个特殊的现象, 在用波长为 792 nm 的激光器从左至右依次照射三点的过程中, 器件产生热电势的符号会发生翻转. 起初认为是热电堆金属左右两端的不对称

性所导致的电压反向, 但是在测试了只有金属的热电堆的器件响应后发现不同点处的响应几乎没有差别, 如图 6(b) 和图 6(c) 所示, 结果表明, 三点处的热电势响应都在 250 μV 附近并且符号一致. 后来, 考虑这种反向的原因与 VG 有关, 于是设计实验并进行验证. 将与之前同样的衬底片切割成 1 cm \times 3 cm, 洗净后通过 PECVD 直接生长 VG, 生长时间等参数与之前保持一致. 然后将激光照射在材料左右两端的边缘, 在探针台上测试发现两端的电势方向相反, 更有趣的是当激光照射在材料的对称中心附近, 发现产生的电势响应几乎为零, 如果光照点恰好在材料的对称中心, 则此时将没有热电势产生. 图 6(d)、图 6(e) 和图 6(f) 三图所示的结果与图 6(b) 和图 6(c) 相对比, 含有 VG 的器件中点附近产生的热电势与不含 VG 的器件所产生的电势大小相近, 并且左右光照点两端所产生的热电压相反, 由此可判断是由于金属热电堆表面的 VG 导致器件热电势出现反向, 这也表明 VG 的存在对器件的整体响应也有一定的贡献, 并且这种现象在 792 和 1550 nm 的激光器照射下均可以重复观察到. 一旦光照射到 VG 的表面, 材料就会吸收光进而快速转换成热汇聚在照射点处, 激光点的照射处热量最多温度最高, 并且由于 VG 优异的导

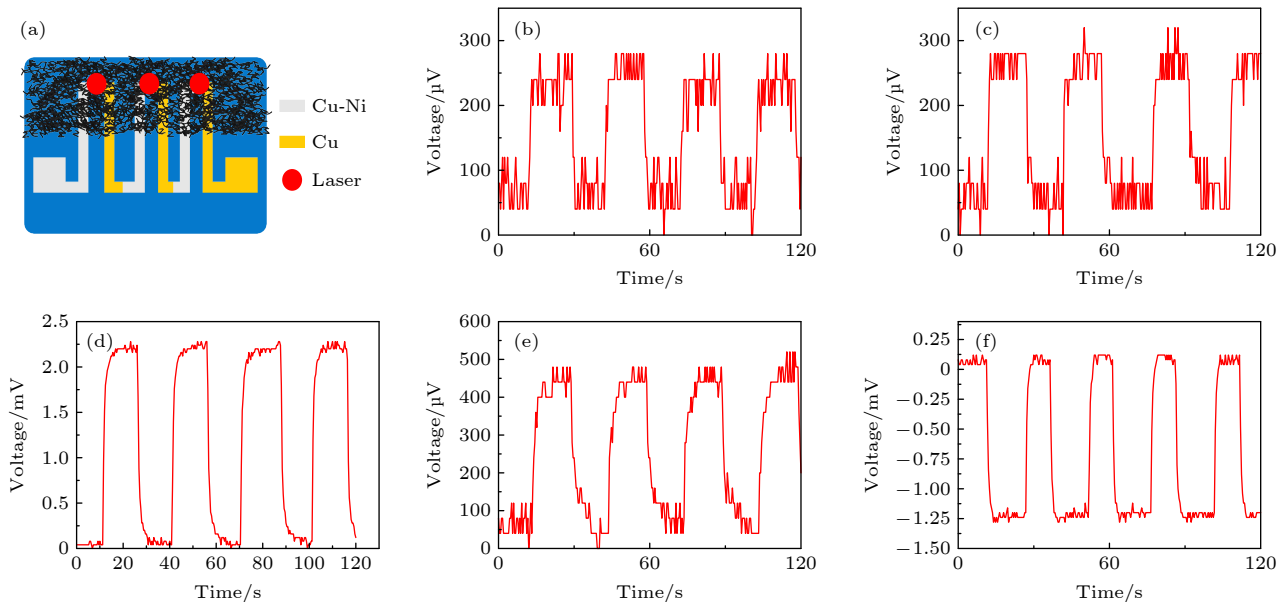


图 6 VG 热电堆探测器在 792 nm 下的测试结果 (a) 响应测试示意图; (b) 仅有金属的器件光照在左端; (c) 仅有金属的器件光照在右端; (d) 带有 VG 的器件光照在左端; (e) 带有 VG 的器件光照在中点; (f) 带有 VG 的器件光照在右端

Fig. 6. Measure results of VG thermopile detector at 792 nm: (a) Measure schematic diagram; (b) metal-only device (laser on the left end); (c) metal-only device (laser on the right end); (d) with VG device (laser on the left end); (e) with VG device (laser on the midpoint); (f) with VG device (laser on the right end).

热性, 热量会沿着材料的方向梯度性扩散, 导致在整个表面形成渐变的热分布, 进而产生不规则的载流子分布, 最终载流子沿着材料热梯度的方向扩散形成热电压, 不同方向的热梯度导致载流子的扩散方向不同就此产生相反方向的热电势.

此现象的发现可以进一步帮助理解 VG 热电堆器件响应产生的原理, 主要可以概括为以下三种机制. 首先是仅由金属热电堆所产生的响应, 这一部分的值基本不会随着光照点位置的改变而有产生较大的波动, 因为在同样的光功率照射下, 金属冷热结点的温度差值不会有较大的变化. 另一种机制就是当 VG 覆盖在热结以后会提升金属热结处光和热的吸收, 因而能够扩大金属冷结和热结的温度差, 从而能够进一步提升响应值. 最后一种机制是光照射器件表面上的 VG 时, 会导致 VG 产生温度梯度进而会产生响应, 这最终也会增加器件所产生的热电势. 不仅如此, 通过进一步总结图 6 中的数据, 还可以得到这三部分机制所产生的响应在总响应中的占比, 因为单由金属热电堆所产生的响应是可以直接测得的, 三点处的热电势都集中在 $250 \mu\text{V}$ 附近, 所以这一部分的占比相对容易确定, 大约在 17%. 第二种机制的占比可以通过对比图 6 中的数据确定, 图 6(e) 是光照在器件中点处的热结所产生的响应, 值得注意的是, 此时的光照点基本位于整个 VG 材料的中点处, 这时由于 VG 在左右两个方向上都会产生温度梯度, 这将会有相反符号的热电势产生, 相互抵消后单由 VG 所产生的热电势几乎为零由此可以忽略不计, 因此这时前后响应的提升基本都可以归结于是第二种机制的贡献, 也就是 VG 增加了热量的吸收导致热结

和冷结温度差值的扩大, 最终使得器件的热电势增加, 这个增加的差值大约在 $200 \mu\text{V}$ 左右, 占比为 14%. 第三种机制的占比相较于前两种高一些, 同时这种机制也是改变热电势符号的机制, 通过分析图 6(d) 和图 6(f) 的数据可以计算这个差值在 1 mV 附近, 得到最后一种机制为响应提供的占比在 69% 左右. 另外对只有 VG 所产生的响应也进行了测试 (见后文图 10(a) 和图 10(b)), 响应的数值同样位于 1 mV 左右, 这个结果也帮助印证了第三种机制的存在以及在总响应中的占比, 以上结果更有助于去理解分析器件中存在的物理机制和响应的产生机理.

如图 7 所示, 为带有 VG 的金属热电堆器件在 1550 nm 下的测试结果, 通过对比 792 nm 和 1550 nm 下器件在三点的响应表现, 可以发现器件的电压反向现象在 1550 nm 下依旧是存在的, 并且 1550 nm 光源下器件的响应强度要低于在 792 nm 光源下的表现, 这主要是由第三种响应产生机制所主要决定的. 对于带有 VG 器件的响应时间, 可以发现 792 nm 波长下表现更佳, 左右两点的响应时间大约在 0.66 s 和 0.49 s , 这与 VG 在 792 nm 下较高的光吸收率和较高的光子能量有关, 光子能量越大引起的温度梯度就相对越大, 在一定程度上, 温度越高载流子的移动速度就越快, 从而建立稳定的电压时间就越短, 器件的响应时间就越快, 也是带有 VG 的热电堆器件响应时间最快能提升至毫秒级的原因. 在 1550 nm 下, 带有 VG 器件的响应时间有所延长, 左右两点的响应时间大约在 2.14 s 和 1.74 s . 这与材料在较长波长下光吸收率相对较低以及载流子的运动速度相对较慢有关.

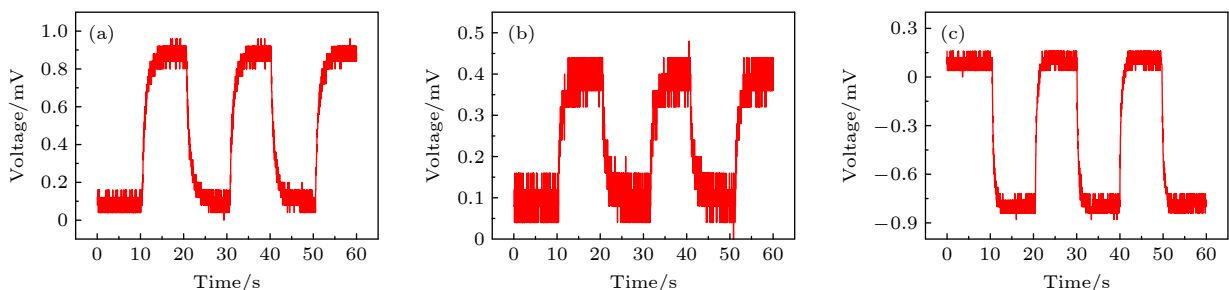


图 7 VG 热电堆探测器在 1550 nm 下的测试结果 (a) 带有 VG 的器件光照在左端; (b) 带有 VG 的器件光照在中点; (c) 带有 VG 的器件光照在右端

Fig. 7. Measure results of VG thermopile detector at 1550 nm : (a) With VG device (laser on the left end); (b) with VG device (laser on the midpoint); (c) with VG device (laser on the right end).

基于 VG 内部温度梯度所产生的光热电势以及自身高热导性、导电性、超强的机械强度、超高的比表面积等优异的物理化学性质, 有望促进 VG 材料在高效太阳能电池、光热电探测器等光电装置上得到利用. 为了提升热电势的响应, 可以考虑将

金属纳米颗粒与 VG 相互结合, 最终发现在实际中取得了良好的效果. 在这项工作中, 先通过 PECVD 对厚度为 8 nm 的 Au, Ag 薄膜退火, 研究了不同温度下退火后的颗粒形貌并进行粒径分析, 金属纳米颗粒的 SEM 和统计数据结果如图 8 所示.

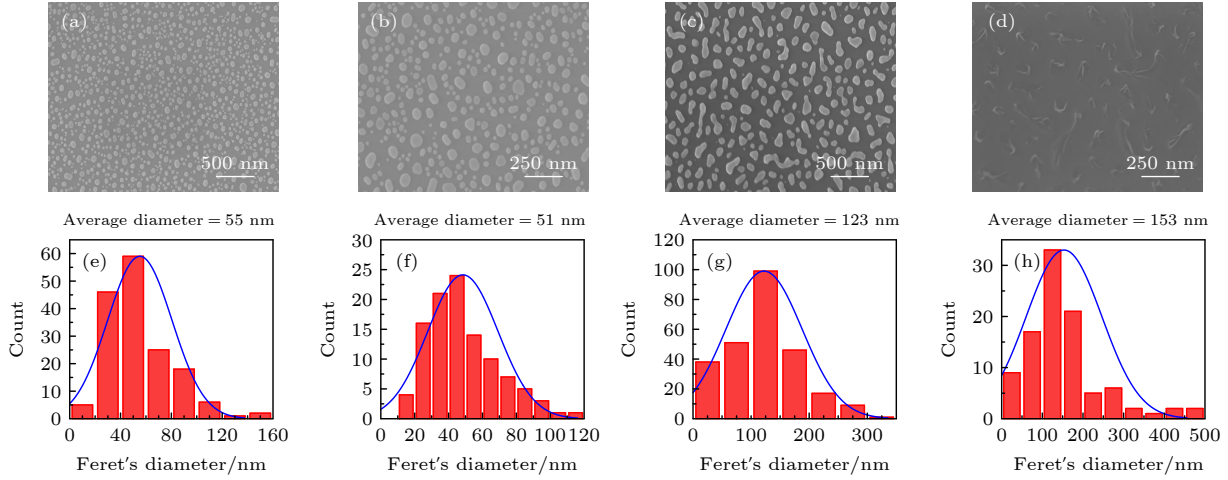


图 8 厚度为 8 nm Au 薄膜和 Ag 薄膜退火后的 SEM 图和粒径统计直方图 (a) Au 退火 700 °C; (b) Au 退火 900 °C; (c) Ag 退火 300 °C; (d) Ag 退火 700 °C; (e)–(h) 相对应的粒径统计直方图结果

Fig. 8. SEM images and particle size statistical histograms of 8 nm thick Au films and Ag films after annealing: (a) Au annealed at 700 °C; (b) Au annealed at 900 °C; (c) Ag annealed at 300 °C; (d) Ag annealed at 700 °C; (e)–(h) corresponding particle size statistical histogram results.

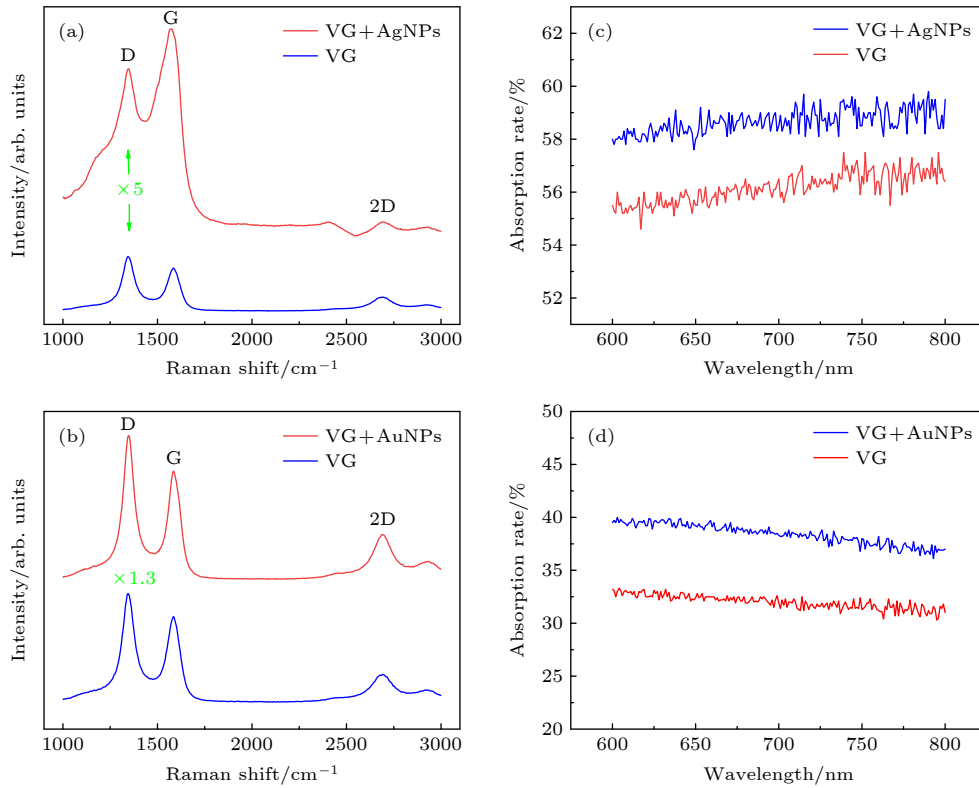


图 9 VG 与金属纳米颗粒结合前后的 (a), (b) 拉曼测试和 (c), (d) 光吸收率结果 (a), (c) VG 与 AgNPs; (b), (d) VG 与 AuNPs
Fig. 9. (a), (b) Raman and (c), (d) optical absorption results before and after the combination of VG and metal nanoparticles: (a), (c) VG with AgNPs; (b), (d) VG with AuNPs.

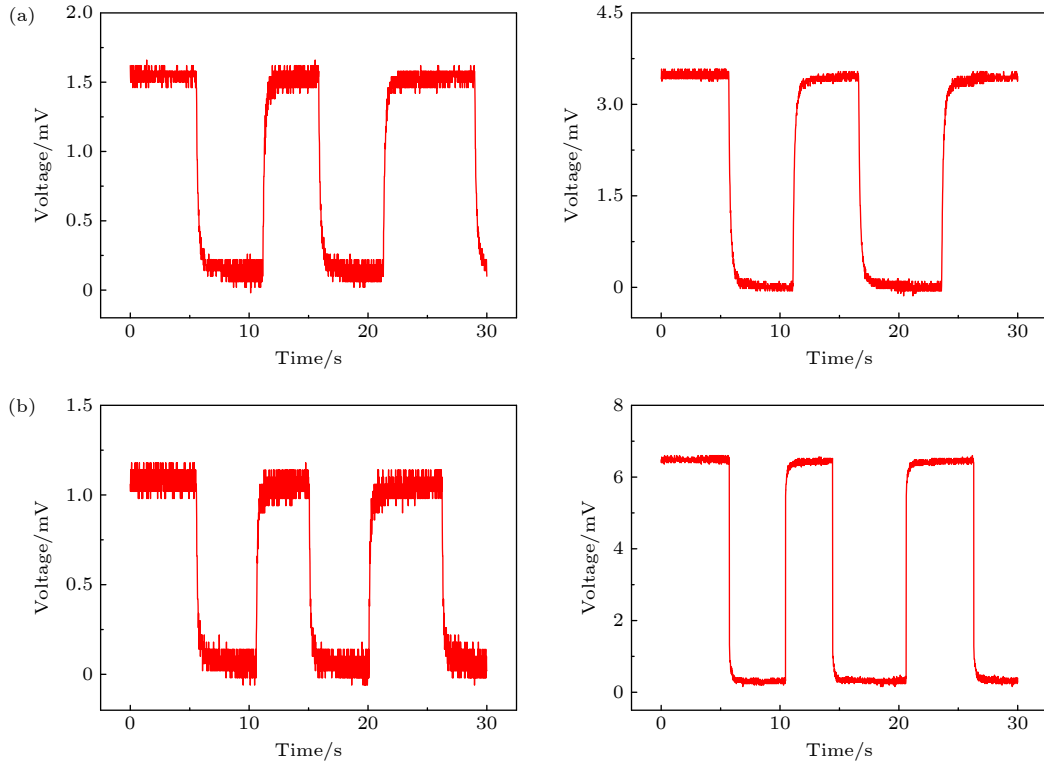


图 10 VG 与金属纳米颗粒结合前后的响应结果 (a) VG 与 AgNPs; (b) VG 与 AuNPs

Fig. 10. Response results before and after the combination of VG and metal nanoparticles: (a) VG with AgNPs; (b) VG with AuNPs.

从图 8 可以发现, Au 膜在 700 和 900 °C 下退火后的形貌区别不大, 颗粒的平均直径在 50 nm 附近, 通过退火得到 Au 纳米颗粒与 VG 相结合的纳米结构. Ag 膜在低温 300 °C 下退火得到了平均直径在 123 nm 的颗粒并且具有良好的形貌, 但这与 VG 生长的温度不匹配, 并且 700 °C 下的颗粒分布均匀性较差, 因此选择先生长 VG 再旋涂 AgNPs 在 VG 的表面. 随后分别测试了带有金属纳米颗粒的 VG 前后的光特性, 如图 9(a) 和图 9(b) 所示, 在 520 nm 的激光激发下, 含有 AgNPs 的 VG 材料拉曼光谱强度可以增强 5 倍, 相应的 AuNPs 也有 1.3 倍的增强, 表明结合有金属纳米颗粒以后的 VG 具有等离子体活性. 通过分光光度计测试了 600—800 nm 波段的光吸收, 都有较大幅度的提升, 如图 9(c) 和图 9(d) 所示的结果表明, 在 792 nm 处含有金属纳米颗粒前后 VG 吸收率的分别增强 6.4%(AuNPs) 和 2.2%(AgNPs), 这是由于金属纳米颗粒会引起自由电子共振, 然后产生一个局域的电场从而增强光的吸收.

一般在金属纳米颗粒中会较容易发生局域表面等离子体共振的现象, 当入射光与金属球表面自由电子相互作用时, 电场的存在会使得自由正负电

荷形成偶极子, 在偶极子产生的电场作用下, 金属纳米颗粒表面的电子会在平衡位置之间往复运动, 使得入射光局域在其中, 达到增强光吸收的效果^[34]. 接下来, 分别在室温下测量了只有 VG 和含有金属纳米颗粒的 VG 所产生的光电势响应, 使用波长为 792 nm 的近红外光源激发样品, 通过图 10(a) 和图 10(b) 的结果可以发现, 前后所产生的响应都有着成倍的增加. 在相同的测试条件下, 含有 AgNPs 的 VG 材料, 其响应前后最高可增加 2.4 倍左右, 含有 AuNPs 的最高可增加 6 倍左右. 因为金属纳米颗粒的加入, 能够增加材料整体光吸收, 这个过程还会促进电子-空穴对的产生, 将直接导致在温度梯度的驱使下更多的载流子加速移动, 最终导致整体电势的增强.

4 结 论

综上所述, 本文介绍了一种带有 VG 的金属热电堆红外探测器, 利用 PECVD 生长得到的 VG 作为优异的光热传感材料, 与简单的只含金属的热电堆探测器相比, 在 792 nm 时光响应提升了 28 倍左右, 响应时间缩短至 0.8 ms 附近, 器件的

性能提升较为明显, 并且该器件在 1550 nm 的光照时也有较好的光响应表现. 总结了器件响应产生的三种机制, 同时计算了各种响应机制在总响应中的占比, 这有助于理解带有其他吸收材料的热电堆器件中存在的物理原理和结果分析. 此外发现了 VG 在太阳能电池等能源转换器件上的潜力, 通过 PECVD 退火成功地得到了重复性较好的 AuNPs, 基于局域表面等离子激元的原理, 将 VG 结合不同金属纳米颗粒以提升材料的光吸收率. 在 792 nm 的光照时, 前后的电压响应都有不同程度的提升, 最高可增加 6 倍, 这些有望促进热电堆红外探测器、光能源转换等光电器件的发展, 以上过程具有可重复性并与目前的半导体器件工艺兼容, 因此容易大规模制备. 在后续工作中可以进一步调控参数减少 VG 在生长过程中的缺陷, 将 VG 与其他金属所组成的热电堆相结合, 使得器件的应用场景更为广泛. 此外, 不同尺寸和形状的纳米颗粒对材料表面等离子激元的激发效果也不同, 因此可以进一步对比分析产生的具体作用和实际效果, 最终整体提升材料和器件的优势.

参考文献

- [1] Xia F, Mueller T, Lin Y, Valdes-Garcia A, Avouris P 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 839
- [2] Mittendorff M, Winnerl S, Kamann J, Eroms J, Weiss D, Schneider H, Helm M 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 021113
- [3] Compton O C, Nguyen S B T 2010 *Small* **6** 711
- [4] Katsnelson M I 2007 *Mater. Today* **10** 20
- [5] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308
- [6] Liu C, Chang Y, Norris T B, Zhong Z 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 273
- [7] Shi S F, Xu X, Ralph D C, McEuen P L 2011 *Nano Lett.* **11** 1814
- [8] Emani N K, Chung T F, Ni X, Kildishev A V, Chen Y P, Boltasseva A 2012 *Nano Lett.* **12** 5202
- [9] Lee H, Heo K, Park J, Park Y, Noh S, Kim K S, Lee C, Hong B H, Jian J, Hong S 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 8372
- [10] Babichev A V, Zhang H, Lavenus P, Julien F H, Egorov A Y, Lin Y T, Tu L W, Tchernycheva M 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 201103
- [11] Konstantatos G, Badioli M, Gaudreau L, Osmond J, Bernechea M, De Arquer P G F, Gatti F, Koppens F H 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 363
- [12] Bo Z, Yang Y, Chen J, Yu K, Yan J, Cen K 2013 *Nanoscale* **5** 5180
- [13] Bo Z, Mao S, Han Z J, Cen K, Chen J, Ostrikov K K 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2108
- [14] Zhu W, Xue Z Y, Wang G, Zhao M H, Chen D, Guo Q L, Liu Z D, Feng X Q, Ding G Q, Chu P K, Di Z F 2020 *ACS Appl. Nano Mater.* **3** 6915
- [15] Yu K, Wang P, Lu G, Chen K H, Bo Z, Chen J 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 537
- [16] Graf A, Arndt M, Sauer M, Gerlach G 2007 *Meas. Sci. Technol.* **18** R59
- [17] Chaglla E J S, Celik N, Balachandran W 2018 *Sensors* **18** 3315
- [18] Moisello E, Malcovati P, Bonizzoni E 2021 *Micromachines* **12** 148
- [19] Buchner R, Sosna C, Maiwald M, Benecke W, Lang W 2006 *Sens. Actuators, A* **130** 262
- [20] Dijkstra M, Lammerink T S, de Boer M J, Berenschot E J W, Wiegerink R J, Elwenspoek M 2014 *J. Microelectromech. Syst.* **23** 908
- [21] Randjelovic D, Petropoulos A, Kaltsas G, Stojanovic M, Lazic Z, Djuric Z, Matic M 2008 *Sens. Actuators, A* **141** 404
- [22] Yoo K P, Hong H P, Lee M J, Min S J, Park C W, Choi W S, Min N K 2011 *Meas. Sci. Technol.* **22** 115206
- [23] Itoigawa K, Ueno H, Shiozaki M, Toriyama T, Sugiyama S 2005 *J. Micromech. Microeng.* **15** S233
- [24] Dhawan R, Madusanka P, Hu G Y, Debord J, Tran T, Maggio K, Edwards H, Lee M 2020 *Nat. Commun.* **11** 4362
- [25] Xu D H, Wang Y L, Xiong B, Li T 2017 *Front. Mech. Eng.* **12** 557
- [26] Shahmarvandi E K, Ghaderi M, Wolffenbittel R F 2016 *J. Phys. Conf. Ser.* **757** 012033
- [27] Xu D, Xiong B, Wang Y 2010 *IEEE Electron Device Lett.* **31** 512
- [28] Zhang C C, Mao H Y, Shi M, Xiong J J, Long K W, Chen D P 2020 *33rd IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2020) Vancouver, Canada, January 18–22, 2020* p949
- [29] Qian F, Deng J, Xiong F, Dong Y, Xu C 2020 *Opt. Mater. Express* **10** 2909
- [30] Li X, Zhu M, Du M, Lv Z, Zhang L, Li Y, Yang Y, Yang T, Li X, Wang K, Zhu Y, Fang Y 2016 *Small* **12** 549
- [31] Tian W, Wang Y, Zhou H, Wang Y L, Li T 2020 *J. Microelectromech. Syst.* **29** 36
- [32] Sofiane B M, Sébastien E, Thomas B, Laurent T, Pascal V, Danick B, Jean-Paul G, Laurent C 2015 *Microsyst. Technol.* **21** 1627
- [33] Allen L H, Patrick K H, Nathaniel M G, Sungjae H, Yong C S, Yi S, Matthew C, Madan D, Anantha P C, Jing K, Pablo J, Tomás P 2015 *Nano Lett.* **15** 7211
- [34] Willets K A, Van Duyne, R P 2007 *Ann. Rev. Phys. Chem.* **58** 267

Metal thermopile infrared detector with vertical graphene*

Li Kai¹⁾ Sun Jie^{2)3)†} Du Zai-Fa¹⁾ Qian Feng-Song¹⁾
 Tang Peng-Hao¹⁾ Mei Yu¹⁾ Xu Chen¹⁾ Yan Qun²⁾
 Liu Ming¹⁾ Li Long-Fei¹⁾ Guo Wei-Ling^{1)‡}

1) (*Key Laboratory of Optoelectronics Technology, College of Microelectronics, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

2) (*Fujian Science and Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, National and Local United Engineering Laboratory of Flat Panel Display Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350100, China*)

3) (*Quantum Device Physics Laboratory, Chalmers University of Technology, Göteborg 41296, Sweden*)

(Received 1 August 2022; revised manuscript received 27 October 2022)

Abstract

Thermopile infrared detector is a kind of detector device mainly composed of thermocouple as the basic unit. Because of its simple principle, no need of cooling equipment, and other advantages, it has been widely used in various fields of production and life. However, the absorption rates of the materials in conventional thermopile devices are poor, and the majority of them are incompatible with microfabrication methods. In this work, a metal thermopile infrared detector with vertical graphene (VG) is designed and fabricated. The VG is grown via plasma enhanced chemical vapor deposition, and retained at the device's thermal ends to provide the thermopile IR detector's wideband and high response characteristics. The detector achieves a room temperature responsivity reaching a value as high as 1.53 V/W at 792 nm, which can increase the response results about 28 times and reduce the response time to 0.8 ms compared with the thermopile detector without VG. After systematically measuring the response results, it is finally found that there are three main mechanisms responsible for the response on the composite device. The first one is the response generated by the metal thermopile itself alone. The second one is the response increased eventually by the contribution of VG covered at the metal thermal junction that expands the temperature difference. The last one is the response generated by the temperature gradient existing inside the VG on the surface of the device after the absorption of heat. The portion of each partial response mechanism in the total response is also analyzed, providing a new reference direction for analyzing the response generation mechanism of thermopile detectors with other absorbing materials. The process is compatible with the microfabrication, while the device performance is enhanced and suitable for mass production. Furthermore, by utilizing the surface plasmon resonance to combine VG with metal nanoparticles, the material's light absorption is found to be enhanced significantly under the same conditions, and the resulting thermal voltage can be increased to 6 times. The results indicate that VG promises to possess practical applications, in many fields such as photoelectric sensing and power production devices. This technology provides a new method to manufacture high-performance thermopile infrared detectors and other sensor devices.

Keywords: vertical graphene, thermopiles, infrared detectors, surface plasmon resonance

PACS: 81.05.ue, 85.60.Gz, 85.60.-q, 85.80.Fi

DOI: 10.7498/aps.72.20221564

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFA0209000), the Fujian Provincial Science and Technology Department Project, China (Grant Nos. 2021HZ0114, 2021J01583, 2021L3004), and the Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China (Grant No. 2021ZZ122).

† Corresponding author. E-mail: jie.sun@fzu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: guoweiling@bjut.edu.cn



带有垂直石墨烯的金属热电堆红外探测器

李凯 孙捷 杜在发 钱峰松 唐鹏昊 梅宇 徐晨 严群 柳鸣 李龙飞 郭伟玲

Metal thermopile infrared detector with vertical graphene

Li Kai Sun Jie Du Zai-Fa Qian Feng-Song Tang Peng-Hao Mei Yu Xu Chen Yan Qun Liu Ming Li Long-Fei Guo Wei-Ling

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 038101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221564

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221564>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

表面等离激元“热点”的可控激发及近场增强光谱学

Surface plasmon resonance “hot spots” and near-field enhanced spectroscopy at interfaces

物理学报. 2019, 68(14): 147801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190305>

石墨烯等离激元增强红外光谱

Graphene plasmon enhanced infrared spectroscopy

物理学报. 2019, 68(14): 148103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190903>

后退火处理对铟锡氧化物表面等离激元共振特性的影响

Effect of annealing treatment on characteristics of surface plasmon resonance for indium tin oxide

物理学报. 2018, 67(17): 177802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180435>

人工微纳结构增强长波及甚长波红外探测器

Artificial micro- and nano-structure enhanced long and very long-wavelength infrared detectors

物理学报. 2022, 71(11): 110703 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220380>

IV-VI族化合物半导体异质结二维电子气研究进展

Recent progress on IV-VI compound semiconductor heterojunction two-dimensional electron gas

物理学报. 2019, 68(16): 166801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191074>

表面等离激元调控化学反应

Surface plasmon mediated chemical reaction

物理学报. 2019, 68(14): 147102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190345>