界面工程莫尔石墨烯超晶格：突破红外单光子探测的俄歇载流子倍增极限

杜思超[1, 2#*], 李宁[1#], 潘竹峰[1#], Munir Ali[2, 3#], 张恒瑞[4], 常多凯[1], 张月航[1], 温强[1], 张硕[3,5], 吴昊[1,6], 孙云雷[1,7], 王秋婷[1], 谢昊[1,2], 陈超豪[8], 倪振毅[5], 郭强兵[6], 肖铎[1], 和殷文艳[2*]

[1]浙江省量子材料调控重点实验室，信息与电气工程学院，杭州城市大学，中国浙江省杭州市 310015

[2] 电磁信息与电子集成创新研究院（EIEI），浙江省智能电磁控制与电子集成重点实验室，电子元器件可靠性技术国家重点实验室

，

中国浙江省杭州市 310027，浙江大学（ZJU）信息与电子工程学院

[3]浙江大学集成电路学院，中国浙江省杭州市 310058[4]罗切斯特大学物理学院，美国纽约州罗切斯特市 14627[5]浙江大学材料科学与工程学院硅材料国家重点实验室，中国浙江省杭州市 310027[6]浙江大学光电科学与工程学院极端光学与仪器国家重点实验室，中国浙江省杭州市 310027[7]浙江大学物理学院，中国浙江省杭州市 310027[8]悉尼科技大学理学院，澳大利亚新南威尔士州厄尔蒂莫 2007

通讯作者*

电子邮箱: sichaodu@zju.edu.cn; wyyin@zju.edu.cn#这些作者贡献相同。

关键词：莫尔石墨烯超晶格、非平衡电荷载流子、载流子倍增、热化光学声子、弹道雪崩

摘要：

二维材料是下一代光电探测器的有望候选材料，但其光电转换效率受到超快载流子复合和固有低光吸收率的限制。莫尔超晶格已成为调控光电特性的多功能平台，但其能否克服高增益光电探测中的基本载流子损失机制，仍有待探索。在此，我们报道了一种10°扭转五层莫尔石墨烯，通过协同调控电子结构与载流子动力学，突破了俄歇载流子倍增极限。该超晶格在双层界面处呈现额外的局域态密度，并增强了层间电子波耦合，实现了 ~103的载流子倍增增益。通过构建热化光学声子瓶颈，我们将热电子寿命延长至~100μs，比传统二维材料长三个数量级，从而实现了最高~10^{15} $ps^{-1}·cm^{-2}$的俄歇散射率。将该超晶格与厚度为90 nm的全耗尽绝缘体上硅（SOI）衬底耦合，可实现热电子的弹道输运，并通过肖特基势垒抑制噪声。在仅有~10^{-13} $W·cm^{-2}$的超低入射光功率下，该器件的信噪比超过100 dB，探测率达到 10^{14} 琼斯。该器件兼容互补金属氧化物半导体（CMOS）工艺，可在1310 nm波长下以低功耗（60 mW）实现100×100像素近红外成像，在成本、尺寸和暗计数率方面优于主流InGaAs/InP和Ge/Si单光子雪崩二极管（SPAD）。这项工作表明，莫尔超晶格工程是调控非平衡载流子动力学、实现高增益光电探测的可行策略，并为实际红外传感应用搭建了纳米材料科学与电子工程之间的桥梁。

引言

红外光探测器是自动驾驶、深空探索和生物医学成像中的关键组件，市场对高增益、低功耗和CMOS兼容性的需求日益增长。[1, 2] 2D材料具备高灵敏度光电探测和超快载流子输运能力，但其性能受到两个关键因素的制约：电荷载流子寿命短（光生电荷载流子快速复合，~100 fs），以及二维材料本征光吸收率低（源于其超薄特性，~ 3 nm）。[3, 4]

现有解决这些问题的策略，包括异质结构设计、波导集成和纳米颗粒耦合等，侧重于外部结构优化，却未从根本上改变载流子倍增机制。[5-13]因此，基于二维材料的光电探测器，其载流子倍增增益长期以来一直低于 5。[14-17] 莫尔超晶格通过扭转两个或更多二维层，形成周期性原子排列，是一种强大的平台，可利用扭转角调控的层间相互作用来调控电子性质。先前研究表明，莫尔石墨烯超晶格具有可调谐的能带结构和增强的电子关联，但其在实现高载流子倍增增益的光电探测中的应用仍未得到探索。

本文报道了一种弹道载流子倍增势垒晶体管，该器件基于集成了全耗尽 SOI 衬底的 10°扭转五层莫尔石墨烯超晶格。该器件利用莫尔超晶格的两种本征效应——增强的局域态密度和层间电子波耦合——来提高俄歇散射效率。通过构建热化光学声子瓶颈，我们将热电子寿命延长至 ~100 μs，从而实现高效的载流子倍增。与 SOI 的集成进一步通过弹道雪崩放大增益，并通过肖特基势垒阻挡抑制噪声，使总增益达到 ~10^7。

1. 器件工作原理

本研究中石墨烯莫尔超晶格内的载流子倍增输运过程以及器件能带结构如图 1a 所示。其主要

工作机制包括俄歇散射、层间耦合、弛豫瓶颈、弹道雪崩和噪声抑制。首先，莫尔石墨烯超晶格结构增强了光吸收，能够产生更多能量高于费米面的热电子。由扭转角调控的电子波函数增强了层间耦合，并增加热电子之间的散射。其次，莫尔石墨烯层间界面处电子关联态的增加提高了电子间俄歇散射的效率。因此，热电子单位时间内能够倍增出更多冷电子。由于电子集中在狭窄的能量范围内，电子态密度极高，从而加速热电子散射。[18] 第三，通过调节顶栅和底栅电压，可以调控热电子弛豫过程中的竞争性冷却路径，即光学声子（热化声子效应[12, 19]）或声学声子（超碰撞[20, 21]）。因此，可以建立弛豫“瓶颈”，以实现时间域内最大的俄歇载流子倍增。第四，优化绝缘体上硅（SOI）中硅的横向尺寸，使其厚度小于热电子的平均自由程。由此可实现热载流子弹道雪崩。第五，肖特基势垒高度可有效阻挡从莫尔超晶格注入的白噪声。

不同偏置电压下的光电流时间响应及相应的电流-电压曲线，证明了我们所称的载流子倍增过程，如图1b-d所示。每条曲线对时间的积分等于倍增后的热电子收集数量。尽管微秒级的时间尺度主要由耗尽型绝缘体上硅结的电容决定，但当顶栅电压高于 10 V 时，热电子的累积时间延长了近 100 μs。这意味着我们的器件实现了极高的热电子倍增增益（补充信息图1-2）。其根本原因在于，生成的热电子不会被声学声子迅速弛豫。我们通过优化莫尔超晶格厚度、SOI 硅衬底厚度、入射激光通量和栅极电压，将光学声子设计为主要的弛豫途径，从而利用热声子效应。[22] 当系统中散射产生大量高能热电子时，能量耗散率达到“瓶颈”[23, 24]。这迫使热电子留在电子系统中，继续发生俄歇载流子倍增。最终，系统中的过剩能量逐渐被声学声子淬灭，并

以SOI硅衬底的焦耳热形式耗散，使整个系统达到平衡。相应的机制随时间变化的流程如图1c所示。热电子数量增加带来的极高增益必然会增强光电流，这意味着将入射光功率转化为光电流的效率有所提高。如图1e和f所示，我们的器件在 10^{-4} mW/cm^2, 下实现了 10^7 增益、10^4 A/W 的响应度和 10^{14} 琼斯的比探测率。

2. 器件与材料结构

2.1. 器件结构

我们研究了莫尔石墨烯超晶格中的超快能量弛豫动力学，以探索其载流子倍增背后的内在机制。如图2a所示，我们提出了一种四端弹道载流子倍增势垒晶体管（BCMB）器件结构，其中热电子的级联雪崩倍增对于实现高效光电探测至关重要。顶部金属栅控和底部光电栅控用于调节莫尔超晶格中的热载流子动力学。莫尔超晶格中热载流子弛豫动力学所提供的倍增增益，可通过隧穿载流子在薄而深度耗尽的SOI硅层中进行级联雪崩时的弹道输运进一步放大。 更多器件制造信息请参见补充信息图3-4。

2.2. 材料结构

图2b展示了本研究所用莫尔石墨烯超晶格的可见-近红外吸收率谱。在相邻莫尔石墨烯层之间扭转角恒定为10o的条件下，随着石墨烯层数从2层增加到5层，吸收峰强度逐渐增大。当石墨烯层数为5层时，吸收率达到5.5%。吸收峰出现在950纳米附近，对应于10o双层莫尔石墨烯的额外层间局域态密度所处的能量位置。[25] 这一现象表明，由于层间相互作用的协同增强，扭转石墨烯表现出不同于先前少层结构的层间耦合效应。[26-28] 此外，刻蚀硅与周围SiO_2 之间的台阶高度分布表明，SOI的顶硅层经过减薄，以形成全耗尽半导体层，从而确保如图2c所示的弹道雪崩[29], 。此外，SOI衬底在相邻器件之间提供完全介电隔离，

从而在雪崩电压工作期间降低漏电流并减少电容耦合。图2d–f展示了莫尔石墨烯超晶格的角分辨光电子能谱（ARPES）。ARPES测量结果表明，K点附近的四条狄拉克型色散彼此以10o的莫尔角扭转。更多材料表征结果见补充信息图5–6。

2.3. 器件性能

作为评估光电探测器性能的核心指标，需要通过协同优化“增强有效信号”和“抑制无用噪声”来实现最高信噪比。[30] 我们的工作通过对整个电荷载流子输运链进行多维度调控，实现了高达~100 dB的超高信噪比。在噪声拦截方面，我们优化了SOI硅的厚度，以实现热电子的弹道输运，如图2g和补充信息图7d所示。因此，载流子散射产生的噪声得以最大程度地降低。莫尔超晶格的较小厚度使得在11 V偏置电压下，整个莫尔石墨烯层内均产生超过30 kV/cm^2 的强电场。莫尔石墨烯层与SOI硅完全电隔离，也阻止了光生载流子从高场区域缓慢扩散出去。此外，如图2h所示，肖特基势垒可用于阻挡从莫尔石墨烯超晶格注入的白噪声。在信号增益方面，通过栅极电压调节热电子弛豫的最佳路径（平衡光学声子与声学声子的冷却[31]）。这增强了俄歇载流子倍增和热化光学声子弛豫瓶颈效应，进而促进热电子积累，以实现高增益并放大光电流信号。温度依赖的电流-电压扫描也证实了这一点：在100 K以下，可观察到周期性的法布里–珀罗型干涉振荡（补充信息图8）。此外，温度依赖的二极管特性拟合显示，与传统扩散输运机制相比，该器件处于弹道输运机制，如图2i所示。图中绘制的是饱和电流（I_{sat}）与温度平方（T2）的乘积相对于温度倒数（1/T）的自然对数。线性趋势表明，I_{sat} 遵循阿伦尼乌斯型行为，这是热激活电荷载流子输运的典型特征。正斜率表明，I_{sat} 随

T增大而增加，这与载流子生成增强以及电荷载流子输运能量势垒降低有关。

3. 热电子动力学

3.1. 瞬态吸收测量

随后，我们采用瞬态吸收光谱，在宽广的光激发能量范围内研究莫尔石墨烯超晶格中光激发热狄拉克费米子的动力学，如补充信息图9所示。功函数已被证实，其数值为± 20 毫电子伏，表明样品的掺杂接近本征状态。由于泵浦光子能量高于莫尔石墨烯样品费米能的两倍，因此初始时不会发生带内跃迁。所有光激发能量均会使差分透射率$\Delta T/T_0$产生光漂白。这表明热电子的占据状态通过泡利阻塞，阻止了探测脉冲激发的电子填充能态。因此，这些等高图显示了碰撞电离诱导的带间散射过程，从而产生载流子倍增效应，如图3a所示。

这些带间跃迁会导致不同的热电子散射动力学，可在400至450毫电子伏的探测能量范围内监测，如补充信息图10所示。图3b-c所示的$\Delta T/T_0$ 信号对应于探测能量低于初始光激发能态的热电子。而图3e-f所示的 $\Delta T/T_0$信号则对应于探测能量高于初始光激发能态的热电子。这清楚地表明，热电子从较低能态散射而来，说明发生了俄歇复合诱导的带内散射过程，如图3d所示。在此色标下，$\Delta T/T_0$ 振幅的变化范围不超过三个数量级。较高的光激发能量意味着产生更多热电子。这也证实，只要提供足够的光激发能量，俄歇载流子倍增散射的强度就会增强，如补充信息图11所示。图中所示的 $\Delta T/T_0$代表倍增后的热电子，它们通过碰撞电离与价带中的冷电子发生散射。

3.2. 载流子倍增分析

随后，我们明确计算载流子倍增（CM）因子，其定义为生成电子密度 $N_G(\tau, \varepsilon)$ 与光注入

载流子密度 $N_I(\tau,\varepsilon)$ 的比值，即 $CM = N_G/N_I$。总激发载流子密度 N_G 始终高于初始光注入密度 N_I。通过对拟合布居曲线进行数值积分，提取积分载流子密度 $N_G(\tau) = \int n_{(E,\tau)}dE$ 随时间延迟 τ 的变化。高效的载流子倍增需要较长的时间范围，并且碰撞激发占主导地位。随后可以计算热电子的产生率（图 3g），随着泵浦光子波长从 905 纳米增加至 1550 纳米，其峰值出现延迟。然而，随着泵浦光子波长增加，布居密度的峰值如图 3h 所示逐渐降低。这些计算直接研究了在实验分析的泵浦通量范围内，载流子倍增随泵浦-探测延迟时间的出现情况。通量越高，散射越强，最初相关的碰撞激发越有效，从而产生更大的 N_G。图 3i 展示了 300 fs、500 fs、800 fs 和 1 ps 时，载流子倍增随泵浦光子波长的变化。载流子倍增随着泵浦光子波长增加而降低。它从 300 fs 增加至 500 fs，随后从 500 fs 降低至 1 ps。2 ps 之后，载流子倍增趋近于零。

莫尔石墨烯超晶格产生的强电子关联增强了器件的光敏度，而较高的电场强度则确保倍增后的电子在弹道雪崩区内快速加速至其饱和速度。为了增强石墨烯的载流子倍增效应，我们需要为其提供更大的相空间。鉴于莫尔石墨烯界面处增强的强电子关联能态，我们利用莫尔石墨烯的能带平坦化效应。这显著提高了局域态密度，并为载流子倍增提供了更大的相空间，从而促进俄歇效应下的电子散射（补充信息图10 e-f）。弱耦合的扭转石墨烯莫尔超晶格结构会产生级联效应，并捕获更多热载流子，以供后续弹道雪崩过程使用。

4. 成像应用

目前，光激光探测与测距（LiDAR）的主流技术路线基于 InGaAs/InP [32] 和 Ge/Si[33] 单光子雪崩二极管（SPAD）阵列。InGaAs/InP SPAD 通常存在成本高、体积大和制造工艺复杂等问题。而对于 Ge/Si SPAD，Ge/Si界面处 4.2% 的晶格失配会引入缺陷，导致像素的暗计数率（DCR）升高。这需要增加缓冲层并进行多步

钝化补偿。相比之下，我们的载流子倍增势垒晶体管是一种采用互补金属氧化物半导体（CMOS）工艺制造的肖特基型浅结雪崩光电探测器。莫尔石墨烯超晶格的顶层和底层充当保护势垒，而其内层则保持本征状态。通过产生动态栅极电场，光诱导载流子倍增使器件能够降低噪声，这得益于莫尔石墨烯层之间的洁净界面。这些结果为提升单光子雪崩探测器、硅光电倍增管和图像传感器的性能提供了一种实用方法。

图4a展示了本工作中采用的单像素扫描成像方法示意图，所用掩模为汉字“杭（Hang）”。图4b-c显示了我们器件的光子感测窗口，以及在1310纳米脉冲激光器照射下相应的二维光电流映射。将三维成像扩展至红外范围可减少环境背景可见光的干扰。莫尔石墨烯超晶格光电晶体管与高密度像素的混合集成已在100 × 100 扫描图像阵列中得到验证。图4d展示了我们利用时间相关的1310纳米脉冲激光器采集的室温红外图像，以及相应的光响应度灰度。

将光转换为自由电子-空穴对是光电探测领域的关键过程。[34, 35] 该过程的效率取决于不同弛豫路径之间的竞争。当光生载流子不以热的形式损失能量，而是通过载流子倍增效应将其多余能量转移用于产生额外的电子-空穴对时，该效率可得到显著提升。我们的结果表明，载流子散射非常高效，其作用超过声子散射，并导致产生源自价带的次级热电子。通过分析瞬态吸收光谱，我们得到莫尔超晶格的载流子倍增增益为~10^3。深耗尽硅的雪崩增益为~10^4，在光子通量约为10^9 photons/cm^2的条件下，总增益达到~10^7 。因此，如图4e所示，我们器件的光敏度随辐照度变化呈现出趋近单光子探测极限的趋势。随后，我们可以据此估算单光子雪崩二极管扫描阵列的功耗；该阵列包含100 ×100 个像素，且V_{bias}= 2.8 V。由于I_{static} = 1 pA且$I_{static,total}$ = 100 × 100 × 1 pA = 10 nA，因此P_{static} =

2.8 V × 10 nA = 28 nW，如图4e所示。如果每个像素的平均触发率为1 KHz，则$E_{avalanche}$ = 1 nJ。于是$P_{avalanche}$ = 100 × 100 × 1000 × 1 nJ/s = 10 mW。读出电路的功耗约为50 mW。因此，$P_{total} \approx P_{static} + P_{avalanche} + P_{read\text{-}out}$ = 60 mW，使我们的有源器件源具备如图4e所示的低功耗特性。

结论

通过确定性组装多层范德华原子层，可以将其设计为人工纳米电子构件。这些范德华晶体具有较弱的层间相互作用，因此可以独立控制二维晶格之间任意的方位角取向。随扭转角变化的电子关联可实现高效的载流子倍增，尤其有利于电荷载流子收集。我们的高增益归因于热化光学声子引发的热电子能量弛豫瓶颈。这一效应大幅增强了热电子的积累，从而延长俄歇载流子倍增过程。值得注意的是，莫尔超晶格的能带结构对所施加的垂直栅控电场高度敏感，因此提供了额外的调控自由度，可调节电子关联的相对强度。将莫尔超晶格与SOI平台上的深度耗尽薄硅膜耦合，进一步印证了这一点；该平台可实现CMOS兼容性，适用于大规模制造。薄硅膜还可促进传统的基于碰撞电离的载流子增益，这些载流子通过莫尔超晶格的SiO2层隧穿而来。我们预计，莫尔超晶格工程将成为一种通用策略，用于调控多种二维材料中的载流子倍增。

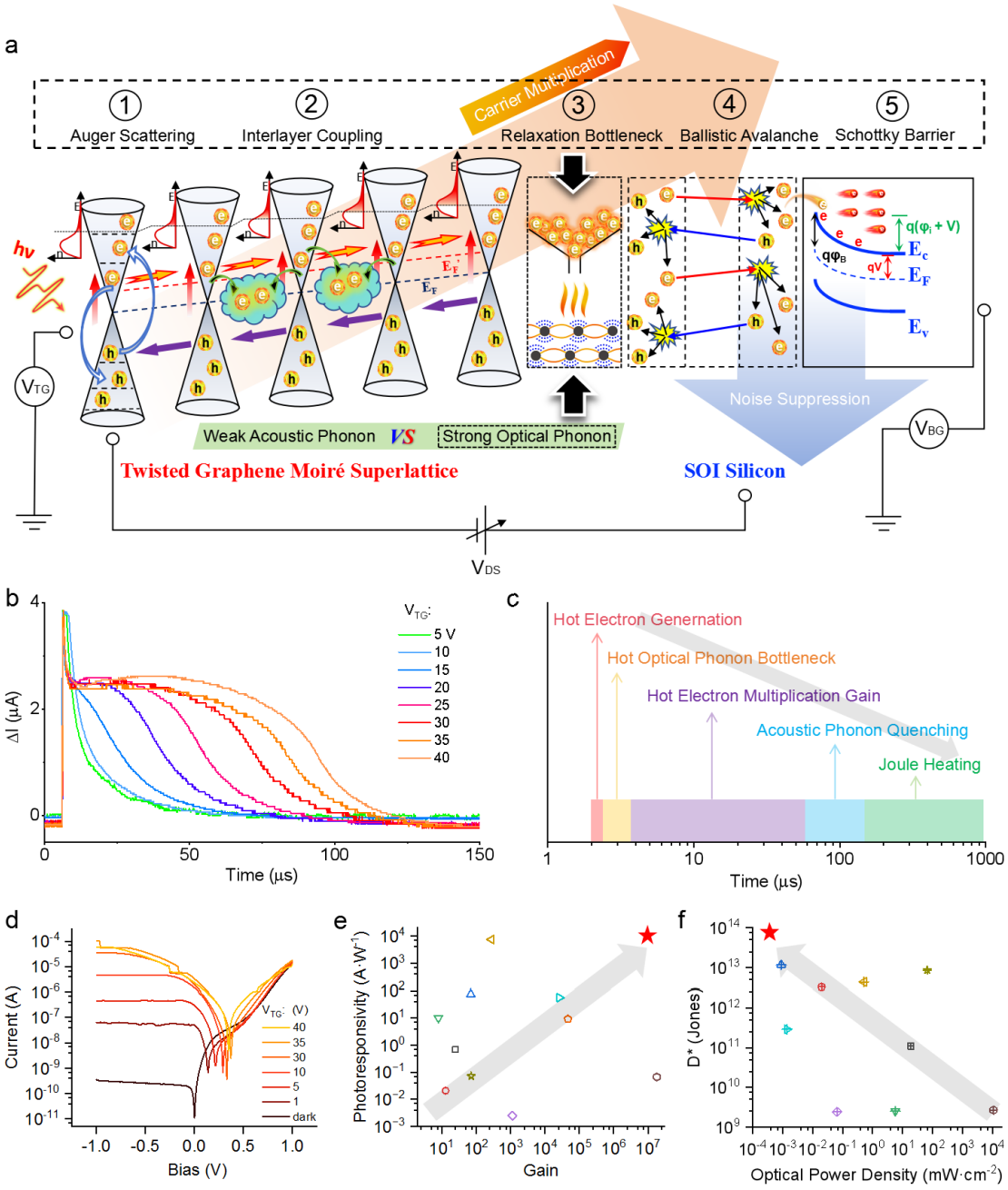


图 1. 工作原理与器件性能。**a**，器件的能带图示意图及电荷载流子的传输过程。**b**，器件在不同栅极电压下的单个时间响应周期。**c**，器件单个时间响应周期中的主导效应。**d**，器件在不同栅极电压下的电流-电压曲线。**e**，文献中不同类型器件的光响应度与增益之间的关系，红色星号表示本研究的参数。**f**，文献中不同类型器件的探测率随光功率密度变化的关系，红色星号表示本研究的参数。更多信息请参见补充信息表 I。

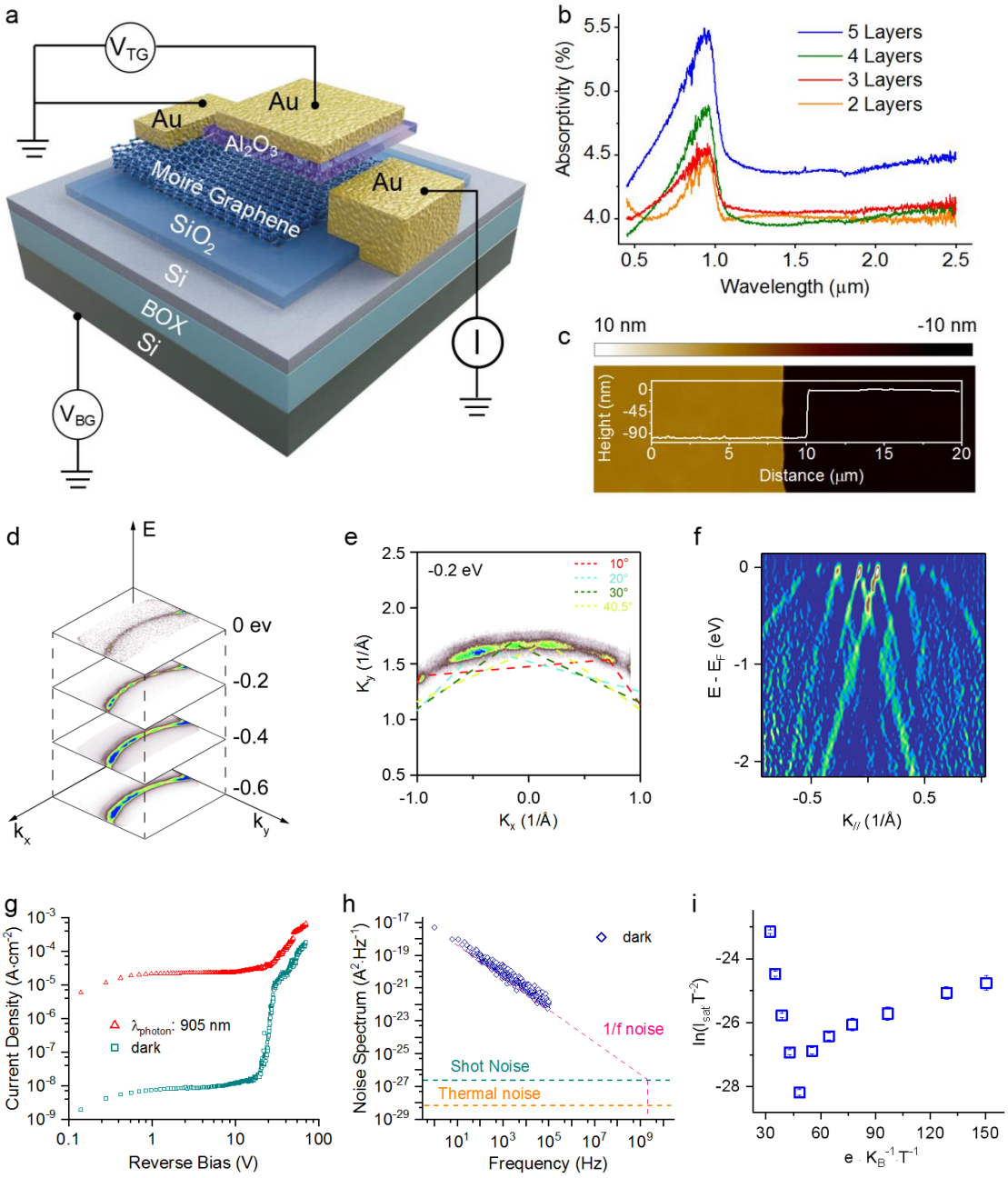


图2.**器件**与材料结构。**a**，器件示意结构。**b**，不同石墨烯层数的莫尔石墨烯吸收率随光波长的变化。**c**，硅与二氧化硅之间台阶的原子力显微镜映射俯视图及高度剖面。**d**，莫尔石墨烯角分辨光电子能谱表征中等能量图的二维曲率图像。**e**，能量为– 0.2 eV时。**f**，相应方向上K点附近测得的狄拉克型色散的二阶卷积。**g**，器件在暗态和光照条件下的电流密度随反向偏压的变化。**h,** 器件噪声谱随扫描频率的变化。**i**，测量温度相关的二极管特性拟合。

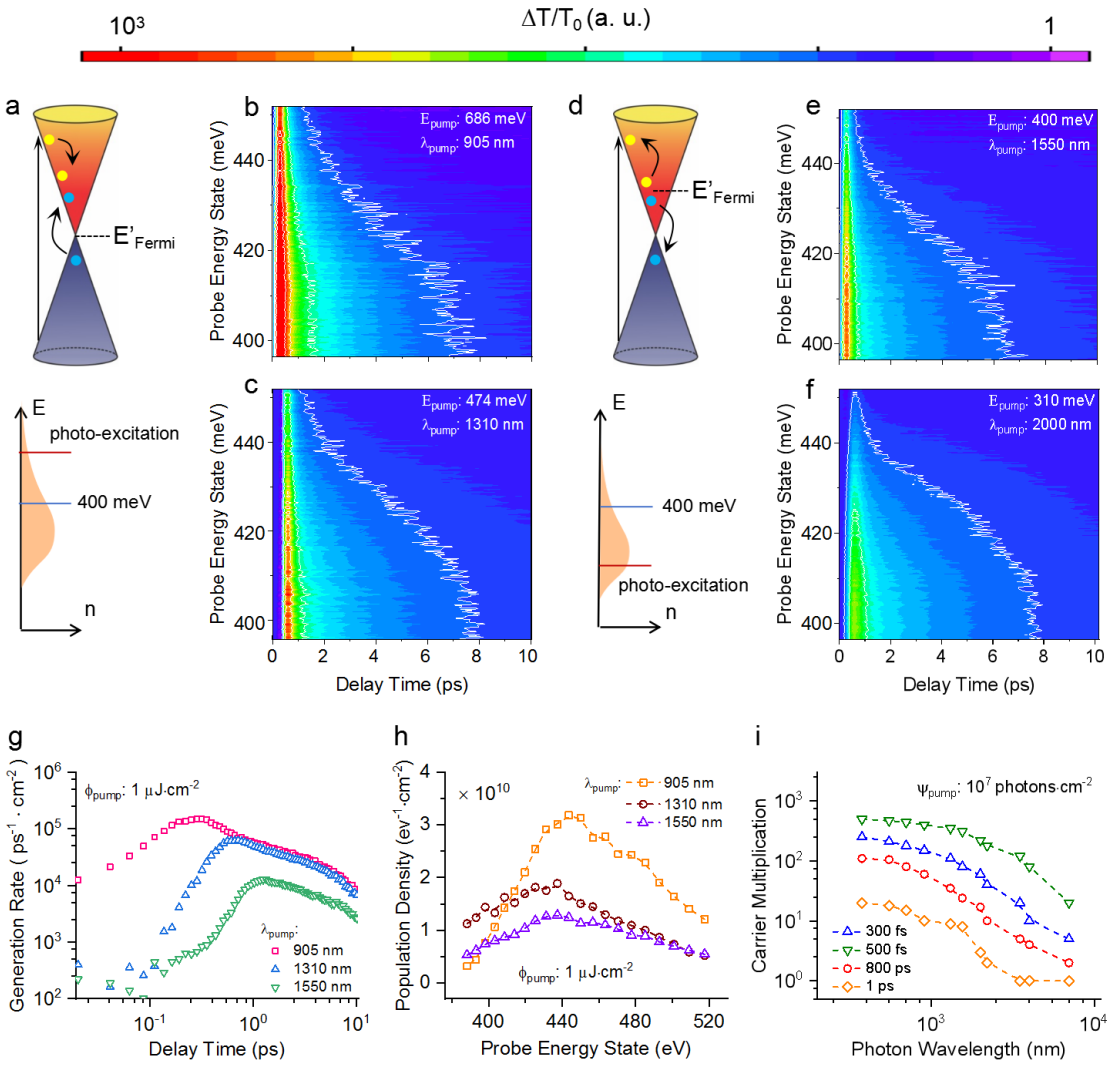
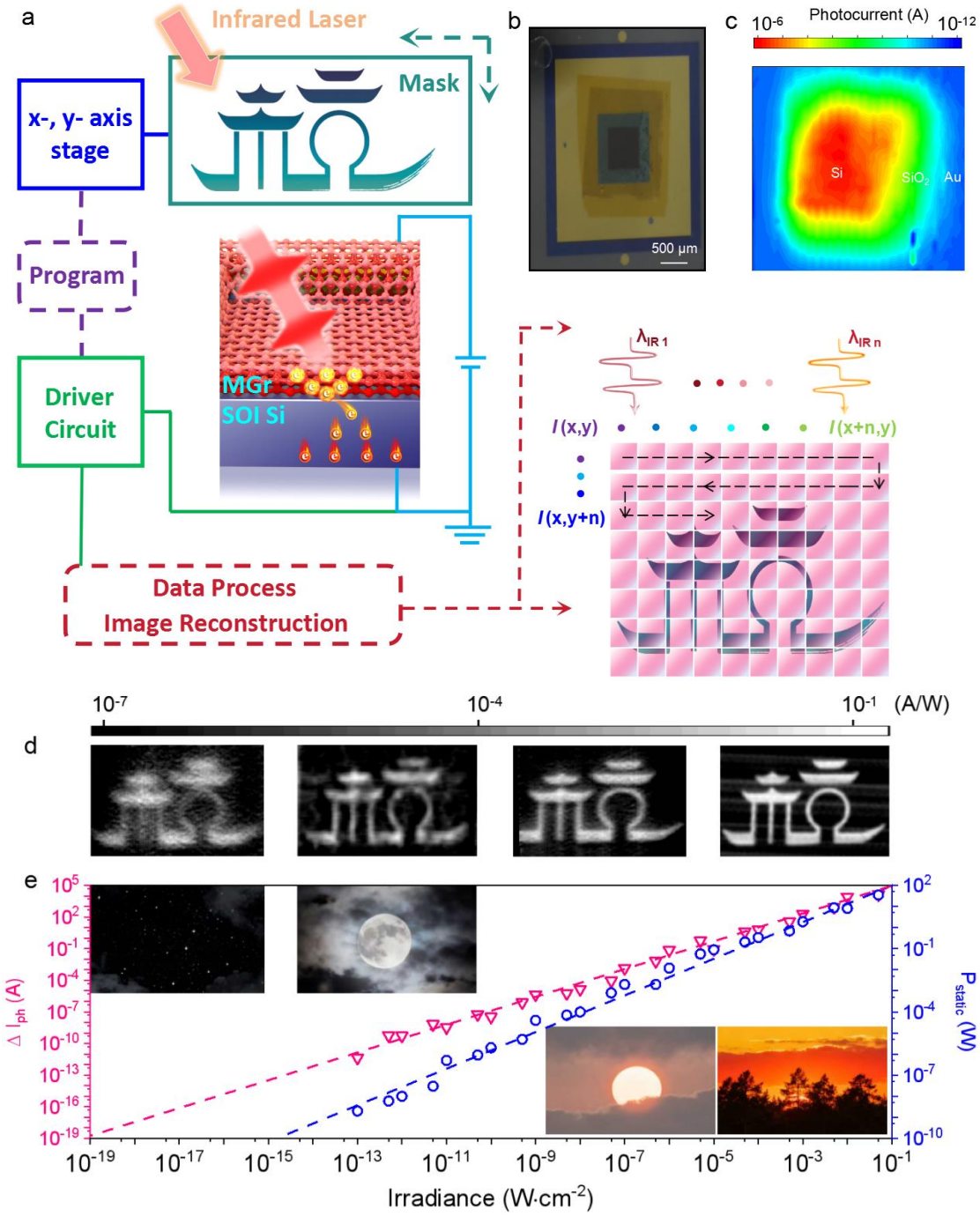


图 3. 载流子倍增的瞬态吸收表征。单层石墨烯中碰撞电离诱导的**a**载流子倍增和**d**俄歇复合示意图，以及相应的费米-狄拉克分布。载流子密度 n 随能态 E 的变化，展示了泵浦光激发能量的高度以及探测能量在 400 毫电子伏处的底部位置。图中还显示了动态准费米能级 E'_{Fermi}，用于区分带间和带内跃迁。泵浦光子能量 E_{pump}（及对应的泵浦光子波长 λ_{pump}）分别为**b**686 毫电子伏（905 纳米）、**c**474 毫电子伏（1310 纳米）、**e**400 毫电子伏（1550 纳米）和 **f**310 毫电子伏（2000 纳米）时，莫尔石墨烯的二维差分透射率等高线图随探测能态和延迟时间的变化。**g**热电子产生速率随延迟时间的变化。**h**热电子布居密度随探测能态的变化。**i**在延迟时间为 300 fs、500 fs、800 fs 和 1 ps 时，提取的载流子倍增随泵浦光子波长的变化。



图像传感表征。**a**，本研究中单像素成像原理示意图。**b**，单像素器件的光子传感窗口；**c**，在通量为 10 nJ·cm^{-2} 的 1310 nm激光脉冲照射下对应的光电流映射。**d**，相应的灰度扫描图像。**e**，单个器件的光电流

像素以及扫描阵列的静态功耗随辐照度的变化关系，其中环境照片标示了相应的辐照度值。

方法

器件制备

采用具有10 μm厚、轻掺杂（1–10 Ω cm）n型硅器件层（100）的SOI晶圆来制备平面莫尔石墨烯硅肖特基二极管。通过在80 °C的30 wt%氢氧化钾溶液中对硅进行湿法刻蚀，并随后进行干法刻蚀（电感耦合等离子体反应离子刻蚀，ICP-RIE），将顶硅减薄至25至200纳米。通过电感耦合等离子体增强化学气相沉积（ICP-PECVD，Oxford Instruments）在顶硅上沉积100纳米厚的二氧化硅（SiO_2）层。随后，在SiO_2 层中开出两个区域，用于形成结和金属-硅接触。硅窗口的尺寸从50 μm × 50 μm到500 μm × 500 μm。这些区域由光刻定义。这些区域中的氧化层通过在缓冲氧化物刻蚀液（BOE）溶液中湿法刻蚀去除。然后，通过额外的光刻步骤，随后热蒸发金/铬（5/100纳米）并剥离，制备与顶硅层的接触。 在平面器件的莫尔石墨烯–硅结周围设计了金属框架，以便与石墨烯电接触，从而最小化串联电阻。通过ICP-PECVD（Oxford Instruments）在硅表面沉积10纳米SiN_x ，随后进行Al_2O_3 原子层沉积，实现与顶栅的介电隔离。铬/金（5纳米/50纳米）顶栅沿硅窗口中心沉积。在所有测量之前，将器件在H_2 下于300 oC退火120分钟，以去除残留物和污染物。随后将金线与电极键合。

器件测量

使用法布里–珀罗量子级联激光器作为光源，并对其进行斩波，使光以特定频率调制。激光束经反射式

物镜聚焦。分别使用锁相放大器和电流放大器 Stanford SR830、SR560 测量光电压响应。使用 Agilent B1500A 和 Keithley 2602B 双通道数字源表测量光电流响应。使用噪声测量系统（PDA NC300L，带宽为 100 kHz）测量噪声。将器件和跨阻放大器连接至示波器（Keysight UXR1102B，带宽为 110 GHz），以测量光电压。使用红外带通滤光片（FB2000-500 至 FB4000-500，Thorlabs）滤除红外激光的杂散光。使用中性密度（ND）滤光片调节光强。使用氟化钙非球面透镜系统将红外光聚焦到器件上。使用光电二极管和热电堆探测器（Newport 818/918）测量功率。温度依赖性测量在 Lakeshore CPX 低温探针台中进行。为拍摄照片，我们搭建了扫描系统，采用聚焦激光器和可编程 XY 位移台。使用数据采集（DAQ）卡获取光电流数据。为确保结果具有可比性，对每个样品均在相同条件下记录测量结果。对样品进行了多次测试，未发现损坏，且测量结果具有良好的重复性。

泵浦-探测测量

对于飞秒瞬态吸收与时间分辨光谱（Femto-TR100，Time-Tech Spectra LLC），镱掺杂钨酸钆钾激光器（PHAROS，Light Conversion Ltd.）的基频输出（1030 纳米，~190 飞秒脉冲宽度，200 μ 焦耳/脉冲，重复频率为 100 kHz）被分成多束光。其中一束光入射到配备差频产生（DFG）功能的光学参量放大器（OPA，Orpheus-HP，Light Conversion Ltd.），以产生近红外波长，作为探测光束。另一束光则照射到钇铝石榴石（YAG）晶体上，产生白光连续谱，作为泵浦光束。

材料制备

莫尔石墨烯样品通过化学气相沉积法生长在镍箔上。[36,37] 生长了若干种具有不同厚度的石墨烯样品。莫尔石墨烯超晶格/镍薄膜通过旋涂聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）进行涂覆，其厚度小于100 μm。旋涂速度在开始的

5s内为500 rpm，随后60s内为4000 rpm。接着，将PMMA/莫尔石墨烯超晶格/镍样品置于镍刻蚀溶液中12 h，以刻蚀镍衬底。随后，用去离子水清洗刻蚀后的薄膜。之后，将PMMA/莫尔石墨烯超晶格转移到SOI硅衬底上。最后，使用50 oC的二氯甲烷和异丙醇洗去PMMA。

材料表征

莫尔石墨烯的厚度最初通过光学显微镜识别，最终由原子力显微镜（布鲁克Multi-Mode 8）测定。扫描电子显微术（SEM）图像在日立S4800场发射系统上以3 kV加速电压采集。拉曼光谱使用共聚焦拉曼显微镜（Senterra, BRUKER）和配备532纳米激光的雷尼绍Invia系统进行。广角X射线散射测量和角分辨光电子能谱在中国上海的上海同步辐射光源开展。X射线能量为18.981 keV，波长为0.653 Å。

致谢

作者感谢分子反应动力学国家重点实验室（大连化学物理研究所）、上海光学精密机械研究所、中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室、半导体研究所超晶格与微结构国家重点实验室，以及南京大学固体微结构国家重点实验室和浙江大学化学系提供的设施支持。作者还感谢蔚山国立科学技术院的Rodney S. Ruoff 提供材料。作者还要感谢 Peng Li 博士、Srikrishna Chanakya Bodepudi 博士、Muhammad Abid 博士、Muhammad Malik 博士、Nasir Ali 博士、Peng Wang 博士、Fang Zhong 博士、Qiaohui Zhou 博士、Haiming Zhu 教授、Runchen Lai 博士、Junxue Liu 博士、Kaifeng Wu 教授、Shengye Jin 教授、Yujie Peng 博士、Chunhui Zhu 博士和 Fengqiu Wang 教授提供的帮助。

资金支持

本研究获得国家自然科学基金委员会（项目编号：62474155 和 61704150）、杭州市自然科学基金（项目编号：2024SZRZDA040001）、杭州高层次留学回国人员（项目编号：202000-591807）以及浙江大学城市学院青年人才计划（项目编号：202000-581832）的资助。

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

数据可用性

支持本研究结论的数据可向通讯作者合理申请获取。

参考文献

1. K.J. Tielrooij, J.C.W. Song, S.A. Jensen 等，“石墨烯中的光激发级联与多重热载流子产生，”《自然·物理》. 9: 248, 2013年。2. J.-J. Chen, Q. Wang, J. Meng 等，“具有非对称金属接触的石墨烯垂直同质结中的光伏效应与载流子倍增证据，”ACS Nano. 9(9): 8851-8858, 2015年。3. K.K. Paul, J.-H. Kim 和 Y.H. Lee，“范德华异质结构中的热载流子光伏，”《自然综述：物理》. 3(3): 178-192, 2021年。4. Q. Ma, R. Krishna Kumar, S.-Y. Xu 等，“光电流：量子材料的多物理场诊断，”《自然综述：物理》. 5(3): 170-184, 2023 年。5. Yuzhong Chen, Yujie Li, Yida Zhao 等，“电子-空穴热化前从石墨烯中高效收集热电子，”《科学进展》. 5: eaax9958, 2019年。6. R. Lin, W. Zheng, D. Zhang 等，“具有热电子激发载流子倍增效应的高性能石墨烯/β-Ga2O3异质结深紫外光电探测器，”《ACS应用材料与界面》. 10(26): 22419- 22426, 2018年。7. K.-J. Tielrooij, N.C.H. Hesp, A. Principi 等，“通过电子-双曲声子耦合实现范德华堆叠结构中的面外热传递，”《自然·纳米技术》. 13(1): 41-46, 2018年。8. F. Rezaeifar, R. Ahsan, Q. Lin 等，“波导集成石墨烯中的热电子发射过程，”《自然·光子学》. 13(12): 843-848, 2019年。9. Y. Lin, Q. Ma, P.-C. Shen 等，“石墨烯-二维半导体横向异质结中的非对称热载流子热化与宽带光响应，”《科学进展》. 5(6): eaav1493, 2019年。

10. K. Wei, Y. Sui, Z. Xu 等，“石墨烯-二硫化钨异质结构中用于光生载流子产生的声学声子回收，”《自然·通讯》. 11(1): 3876, 2020年。11. T. Jia, W. Zhang, Z. Zhang 等，“光学-声学声子相互作用在CVD石墨烯超快冷却过程中的作用，”物理化学杂志C. 125(49): 27283-27289, 2021年。12. E.A.A. Pogna, X. Jia, A. Principi 等，“高质量石墨烯中的热载流子冷却本质上受光学声子限制，” ACS Nano. 15(7): 11285-11295, 2021年。13. X. Yu, Y. Li, X. Hu 等，“窄带隙氧化物纳米颗粒与石墨烯耦合，实现高性能中红外光电探测，”《自然·通讯》. 9(1): 4299, 2018年。14. J.C. Johannsen, S. Ulstrup, A. Crepaldi 等，“石墨烯中可调谐的载流子倍增与冷却，”纳米快报. 15(1): 326-331, 2015年。15. P.A. Obraztsov, M.G. Rybin, A.V. Tyurnina 等，“多层石墨烯中的宽带光致吸光度变化，”纳米快报. 11(4): 1540- 1545, 2011年。16. T. Plötzing, T. Winzer, E. Malic 等，“石墨烯中载流子倍增的实验验证，”纳米快报. 14(9): 5371-5375, 2014年。17. T. Winzer, A. Knorr 和 E. Malic，“石墨烯中的载流子倍增，”纳米快报. 10(12): 4839-4843, 2010年。18. Y. Yu, K. Zhang, H. Parks 等，“具有莫尔平带的转角双层石墨烯中的可调角度依赖电化学，”自然化学. 14(3): 267-273, 2022年。19. J. Nathawat, I. Mansaray, K. Sakanashi 等，“莫尔带隙石墨烯重入金属态与半导体态中热载流子和热声子的特征，”《自然·通讯》. 14(1): 1507, 2023年。20. A.C. Betz, S.H. Jhang, E. Pallecchi 等，“未掺杂石墨烯中的超碰撞冷却，”《自然·物理》. 9(2): 109-112, 2013年。21. M.W. Graham, S.-F. Shi, D.C. Ralph 等，“石墨烯中超碰撞冷却的光电流测量，”《自然·物理》. 9(2): 103-108, 2013年。22. D.H. Chae, B. Krauss, K. von Klitzing 等，“电偏置石墨烯收缩结构中的热声子，”纳米快报. 10(2): 466-471, 2010年。23. S. Wu, W.-T. Liu, X. Liang 等，“石墨烯中的热声子动力学，”纳米快报. 12(11): 5495-5499, 2012年。24. J. Shang, T. Yu, J. Lin 等，“CVD生长石墨烯中的超快电子–光学声子散射与准粒子寿命，” ACS Nano. 5(4): 3278-3283, 2011年。25. P. Moon 和 M. Koshino，“转角双层石墨烯中的光吸收，”《物理评论 B 》. 87(20): 205404, 2013 年。26. P. Stepanov, I. Das, X. Lu 等，“解开魔角石墨烯中的绝缘序与超导序，”《自然》. 583(7816): 375-378, 2020年。27. Q. Wu, J. Qian, Y. Wang 等，“波导集成转角双层石墨烯光电探测器，”《自然·通讯》. 15(1): 3688, 2024年。28. C. Zhong, K. Liao, T. Dai 等，“用于相干光学神经网络中可重构相位相关激活函数的石墨烯/硅异质结，”《自然·通讯》. 14(1): 6939, 2023年。29. A. Gao, J. Lai, Y. Wang 等，“纳米尺度垂直硒化铟/黑磷异质结构中的弹道雪崩现象观察，”《自然·纳米技术》. 14(3): 217-222, 2019年。

30. B. Xu、Z. Chen、T.W. Hänsch等，“近紫外光子计数双梳光谱”，《自然》627(8003)：289-294，2024年。31. A. Stange、C. Sohrt、L.X. Yang等，“石墨中的热电子冷却：超碰撞与热声子衰减”，《物理评论B》92(18)：184303，2015年。32. Z. Guo、W. Wang、Y. Li等，“InGaAs/InP雪崩光电二极管器件中的材料缺陷与暗电流”，《IEEE电子器件汇刊》69(9)：4944-4949，2022年。33. M.N.S. Dhrubo、J.W. Rollinson、R.F. Karlicek等，“采用45纳米横向SOI工艺的顶照式环形锗硅雪崩光电二极管，在4 V反向偏压下实现高增益带宽积”，《IEEE电子器件汇刊》71(10)：6153-6160，2024年。34. J. Wu、J. Zhang、R. Jiang等，“借助具有垂直传输通道的范德华异质结构实现高灵敏度、高速、宽带中红外光电探测器”，《自然·通讯》16(1)：564，2025年。35. H. Agarwal、K. Nowakowski、A. Forrer等，“具有高响应度的扭转石墨烯异质结构超宽带光电导”，《自然·光子学》17(12)：1047-+，2023年。36. S. Xu、L. Zhang、B. Wang等，“薄金属膜上石墨烯的化学气相沉积”，《细胞报告·物理科学》2(4)：100410，2021年。37. M. Wang、D. Luo、B. Wang等，“大面积单晶石墨烯的合成”，《化学趋势》3(1)：15-33，2021年。

补充材料第1节

雪崩击穿特性

A. 弹道雪崩输运现象

温度依赖的电流-电压扫描图像证实了该器件的载流子弹道雪崩特性（补充信息图7-8）。扫描结果显示，在 100k 处出现了法布里-珀罗型干涉的周期性振荡，这是由载流子在两个部分反射电极之间的多重反射路径所产生的量子干涉造成的。偏压控制载流子的动能，从而调节其波长。这种量子力学波的特性清楚地表明，载流子波在 SOI硅中的传播是弹道式的——几乎不存在散射。与传统的扩散输运机制相比，温度依赖的二极管特性表明该器件采用弹道输运机制。

噪声谱分为三部分：（1）热噪声或约翰逊噪声，（2）散粒噪声，以及（3）1/f噪声。低于 100kHz 时，噪声谱呈现出经典的 1/f 形状，与粉色倾斜虚线一致，这不同于传统雪崩光电二极管的过剩噪声（白噪声）。绿色水平虚线表示传统散粒噪声的理论极限，黄色水平虚线表示传统热噪声的理论极限。热噪声的谱密度由奈奎斯特公式给出，

$$\boldsymbol{S_I(f) = 4k_BT/R}$$

其中k_B是玻尔兹曼常数，t 是温度。散粒噪声的谱密度由肖特基定理给出：

$$\boldsymbol{S_I(f) = 2q < I >}$$

其中$< I >$是电流的平均值。热噪声和散粒噪声是由电荷载流子的随机运动引起的。这两种噪声称为白噪声，因为它们的谱密度不依赖于f。

与其他类型的本征噪声不同，1/f噪声主要源于载流子密度和迁移率，并且在低频下占主导地位。最常用的品质因数——霍格参数α_H——基于其经验公式：

$$\boldsymbol{S_R/R^2 = \alpha_H/Nf}$$

其中，$S_R \sim (\delta R)^2$是电阻涨落的功率谱密度 $S_R/R^2 = S_I/I^2 = S_V/V^2$，V 为电压。许多类型传感器的灵敏度和选择性，尤其是依赖电学响应的传感器，受 1/f 噪声限制。尽管 1/f 噪声只在低频下占主导，但由于器件或系统中不可避免的非线性，它会被上变频至高频。因此，1/f 噪声是通信系统和传感器中相位噪声的主要来源。缩小纳米尺度器件中任何材料系统的尺寸，都会进一步提高 1/f 噪声水平，并使实际应用更加复杂。

B. 硅中的载流子浓度

对于本征半导体，载流子浓度可通过以下公式计算，

$$n_{\mathrm{e}} n_{\mathrm{h}}=4\left(\frac{k_0}{2\pi\hbar^2}\right)^3\left(m_e^* m_h^*\right)^{3/2} T^3 \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T}\right)$$

其中，n_{e} 是电子浓度，n_{h} 是空穴浓度，k_0 是玻尔兹曼常数，ħ 是约化普朗克常数，m_e^* 是电子的有效质量，m_h^* 是空穴的有效质量，T 是温度，E_g 是带隙。对于电子或空穴的有效质量 m^* ，可根据以下公式计算：

$$\frac{1}{m^*}=\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$$

其中，k 是波矢，E 是能量。迁移率计算中使用的有效质量是输运有效质量，需要对电子或空穴的纵向有效质量和横向有效质量进行统计平均，$m_e^* \approx (m_l \cdot m_t^2)^{1/3} \approx (0.98m_0 \cdot 0.19m_0^2)^{1/3} \approx 0.26m_0$，$\mathrm{m_l}$ 是纵向有效质量，$\mathrm{m_t}$ 是横向有效质量。有效质量也可以通过回旋共振实验直接测量。以硅本征半导体为例，$m_e^* = 0.26m_0$，$m_{\mathrm{h}}^* = 0.39m_0$，$m_0 = 9.109 \times 10^{-31} Kg$是电子静止质量，硅的带隙 E_g为 1.12 eV。根据公式，$n_{\mathrm{e}} = n_{\mathrm{h}} \approx 1.15 \times 10^{10} cm^{-3}$。

C. 平均自由程和迁移率

晶格散射源于高于绝对零度时晶格原子的热运动。晶格振动随温度升高而增强。高温下的平均自由程主要由晶格散射决定，其平均自由程可表示为以下公式，

$$l=\frac{3\sqrt{2\pi m^* k_0 T}}{4e}\mu$$

其中l 为平均自由程，μ 为迁移率，m^* 为电子或空穴的有效质量。迁移率可由以下公式计算，

$$\mu = \frac{J \cdot L}{neV_{ds}}$$

J 为电流密度，n 为载流子浓度，L 为材料的厚度。本征硅中的电子迁移率 $\mu \approx 2000 cm^2/(V \cdot s)$，根据上述公式，$l \approx 74\, nm.$ 室温下的平均自由程也可由热速度估算，$l = V_{th} \cdot \tau$，τ 为平均自由时间，V_{th} 为平均热速度，k 为玻尔兹曼常数，

$$\frac{1}{2} m^* V_{th}^2 = \frac{3}{2} kT$$

硅中电子的有效质量为$0.26 m_0$。根据热速度公式，硅在 300K 时的热速度约为$2.3 \times 10^5 m/s$。根据$q\tau = m_e^* \mu$，平均自由时间$\tau \approx 2.96 \times 10^{-13} s$。根据热速度公式，$l = V_{th} \cdot \tau \approx 68\ nm$ 的估算值与上述公式的计算结果大致一致。

D. 雪崩过剩噪声

雪崩光电二极管中的白噪声除了热噪声或约翰逊噪声以及散粒噪声外，还包括雪崩噪声（过剩噪声）。通常，在雪崩击穿之前，电流噪声水平随电压变化时强度相近，但会随着倍增因子的增大而迅速增加。雪崩光电二极管的过剩噪声可通过以下公式计算：

$$S(f) = 2eI_{\mathrm{ug}} M^2 F(M)$$

$$M = (I_{\mathrm{ph}} - I_{\mathrm{dark}})/I_{\mathrm{ug}}$$

$$F(M) = M\left[1 - \left(\frac{1-k}{k}\right)\left(\frac{M-1}{M}\right)^2\right]$$

其中，I_{ug} 是 $M = 1$处的光电流，M 是电流倍增因子，$F(M)$是过剩噪声因子，k 是电离系数，$k = \alpha_{\mathrm{h}}/\alpha_{\mathrm{e}}$。理论上，过剩噪声的极限是在 $F(M) = 1$时的噪声。此时，噪声功率谱密度为 $S(f)/I^2 = 2eF(M)/I_{\mathrm{ug}}$。

E. 噪声极限与信噪比

以石墨烯/硅肖特基结为例，在热平衡条件下（V=0），根据热电子发射理论，可对热噪声极限进行估算。

$$I = I_s(\exp\frac{qV}{\eta kT} - 1)$$

$$I_s = AA^*T^2\exp(\frac{-e\phi_B}{kT})$$

其中，I 为暗电流，即反向饱和电流$I_s = J \times A = 35$。$7\mu A/cm^2 \times 1 \times 10^{-4}cm^2 = 3$。$57 \times 10^{-9}A$，$J$ 为电流密度，V 为肖特基结电压，η 为理想因子，A 为肖特基结接触面积，A^*为硅的有效理查森常数，ϕ_B为肖特基势垒。exp（$\frac{qV}{\eta kT}$）$\approx 1 + \frac{qV}{\eta kT}$，$\eta \approx 1$。203。根据公式，$I \approx I_s$（$\frac{qV}{\eta kT}$），热平衡下的结电阻$R_i$是$V$的偏导数，$R_i = \frac{dV}{dI}|_{V=0} = \frac{\eta kT}{I_s \cdot q} \approx 8$。$71 \times 10^6\Omega$。根据热噪声谱密度公式，$S_I$（$f$）$= 4k_BT/R_i \approx 1$。$9 \times 10^{-27}A^2/Hz$。散粒噪声的谱密度由肖特基定理给出：$S_I$（$f$）$= 2q < I > \approx 1$。$14 \times 10^{-27}A^2/Hz$。器件的总噪声谱密度为$S_{ALL}$（$f$）$= \frac{4k_BT}{R_i} + 2q < I > + I^2 \cdot \frac{\alpha_H}{Nf}$。总噪声电流$I_{ALL}$ 是测量频率范围$[f_1, f_2]$内总谱密度的积分。

理论上，光子发射的随机性符合泊松分布，在弱光条件下这一特性更加显著。单位时间内，光源发射n 个光子的概率满足，$p\{x = n\} = \frac{\mu^n}{n!} \cdot e^{-\mu}$，光生载流子数量为 $m = \eta \times n$。理想情况下，器件的信噪比可表示为$SNR = m^2/\sigma_m^2 = m$，其中，m是光生载流子的期望数量，σ_m^2 是光生载流子数量的涨落方差。考虑到实际器件以较大的雪崩增益工作，电路噪声包括以下几部分：（1）热噪声或约翰逊噪声；（2）散粒噪声；（3）雪崩增益噪声；（4）1/f噪声（通常在f<100khz时出现）。信噪比公式修正为，$SNR =$ $\langle m\rangle^2$ $\langle m\rangle F + \sigma_q^2/\langle G\rangle_2$，其中$\sigma_q$ 是电路噪声，增益$G =$ ^{1}。$\frac{24 \cdot R}{\alpha \cdot \lambda}$（$\mu m$），$F$ 是过剩增益噪声，R 是响应度。其中$\sigma_q{}^2 = \frac{I_{ALL}}{4e^2 \cdot \Delta f^2}$。

补充材料第2节

载流子倍增计算

载流子倍增的具体效率可用以下公式描述：

$$CM(t) \equiv \frac{n_c(t) - n_c(-\infty)}{n_c(0) - n_c(-\infty)}$$

其中 $n_c(t) = \sum \int d\varepsilon f_\mu(\mu \quad {}_0^\infty \quad \varepsilon \ \nu \ \varepsilon \ )()$表示时间 t 时导带中每个晶胞的电子数。$v(\varepsilon) = \frac{2\varepsilon A_0}{2\pi \quad v^{\ 2}}(\hbar)$这是平衡状态下麦克斯韦分布函数（MDF）对应的态密度。其中，v 表示费米速度。

在光激发莫尔石墨烯后，它会形成非平衡分布，并进入弛豫阶段。在弛豫阶段，热电子将热量传递给

晶格，这一过程称为莫尔石墨烯的冷却过程。莫尔石墨烯中存在多种冷却机制，主要包括以下四种方式。

包括正常碰撞冷却（涵盖本征光学声子耗散模式和面外耗散模式）以及维德曼–弗兰兹冷却。

针对不同的热耗散模式，采用不同的模型：

正常碰撞冷却

下面介绍一种传统的冷却方法，其中晶格温度记为 T_L。电子密度为 n，整个冷却过程由电子温度$T_e(t)$随时间的演化来表征。电子温度T_e由化学势 μ确定，而 n 由分布函数确定。当电子-电子（e-e）散射结束后（在此模型中，假设只有 e-e 散射会使所建模的系统升温），系统达到热平衡并开始冷却。此时，当电子温度等于晶格温度时，冷却过程便完成。因此，电子温度的变化可表示为：

$$T_e(t) = \frac{T_0}{\sqrt{t/\tau_0 + 1}}$$

特征时间 τ_0

$$\tau_0 = \frac{424}{D^2 T_0^2}\ \mu\text{s}.$$

D 表示形变势。通常，将实验获得的数据代入上述公式，即可求得形变势D。利用玻尔兹曼方程，我们可以得到：

$$Q = \partial_t \sum_{\mathbf{k}\alpha} \epsilon_{k\alpha} f_{\mathbf{k}}^{\alpha} = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \epsilon_{k\alpha} S_{ph}(f_{\mathbf{k}}^{\alpha})$$

描述本征光学声子模式引起的冷却速率：

$$\mathcal{Q}_o = \frac{g^2 \omega_0^4}{(2\pi v_g^2)^2} [N_e(\omega_0) - N_L(\omega_0)] \mathcal{F}(T_e, \mu)$$

$$\mathcal{F}(T_e,\mu)=\int_{-\infty}^{\infty}dx|x(x-1)|[f([x-1]\omega_0)-f(x\omega_0)]$$

N_e 和 N_L 分别对应温度为 T_e 和 T_L 时的玻色分布。

维德曼–弗兰兹冷却

$$dT_{el}/dt=-\gamma_1(T_{el}-T_0)$$

其中，γ_1 表示冷却速率。

$$\gamma_1=\frac{3V^2\mu^3}{4\pi^2\hbar^3\rho v_{\mathrm{F}}^4 k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{el}}}\approx 0.87\frac{(\mu[\mathrm{meV}]/100)^3}{T_{\mathrm{el}}[\mathrm{K}]/300}\mathrm{ns}^{-1}$$

以下是对莫尔石墨烯中载流子动力学的具体描述。

V 是形变势常数，μ 是费米能级，ρ 是莫尔石墨烯的面密度。该公式表明，莫尔石墨烯中由声学声子介导的冷却速率强烈依赖于温度和费米能级。费米能级 μ 越高（即掺杂浓度越高），冷却速率 γ 越大，且与 μ^3 成正比。相反，电子温度 T_{el} 越高，冷却速率越低，与 T_{el} 成反比。莫尔石墨烯中的载流子动力学可用莫尔石墨烯的布洛赫方程描述：

入射光用矢量 A(t) 描述。

p_k 它是跃迁概率的度量。

$$p_k(t)=\langle a_{vk}^{\dagger}a_{ck}\rangle(t)$$

ρ_k^{λ}这表示光激发改变了两个能带中的占据概率。这里，λ = v、c分别表示价带和导带。

$$\rho_k^{\dagger}(t)=\langle a_{\lambda k}^{\dagger}a_{\lambda k}\rangle(t)$$

n_q^j表示激发电荷载流子弛豫后声子占据数增加的概率。这里，j 表示不同的声子模式。(j =Γ-LO, Γ-TO, K, Γ-LA)

$$n_q^j(t) = \langle b_{jq}^\dagger b_{jq} \rangle(t)$$

接下来，我们需要确定这三个量随时间的演化。莫尔石墨烯的布洛赫方程为：

$$\dot{p}_{\boldsymbol{k}} = \left(i\Delta\omega_{\boldsymbol{k}} + \Omega_{\boldsymbol{k}}^{\lambda\lambda}\right)p_{\boldsymbol{k}} - i\Omega_{\boldsymbol{k}}^{vc}(\rho_{\boldsymbol{k}}^c - \rho_{\boldsymbol{k}}^v) + \dot{p}_{\boldsymbol{k}}|_{\text{hf+s}}$$

$$\dot{\rho}_{\boldsymbol{k}}^v = -2\Im m(\Omega_{\boldsymbol{k}}^* p_{\boldsymbol{k}}) + \dot{\rho}_{\boldsymbol{k}}^v|_{\text{hf+s}}$$

$$\dot{n}_{\boldsymbol{q}}^j = -\gamma_j\left(n_{\boldsymbol{q}}^j - n_B\right) + \dot{n}_{\boldsymbol{q}}^j\big|_s$$

能隙为：

$$\hbar\Delta\omega_{\boldsymbol{k}} = (\varepsilon_{\boldsymbol{k}}^v - \varepsilon_{\boldsymbol{k}}^c)$$

拉比频率为：

$$\Omega_{\boldsymbol{k}}^{vc}(t) = i\frac{e_0}{m_0}\boldsymbol{M}(\boldsymbol{k})^{vc} \cdot \boldsymbol{A}(t)$$

唯象声子的寿命为：

$$\gamma_j^{-1} = 1.2\text{ps}$$

ρ_k^λ和n_q^j分布在此处描述，分别代表前文提到的倍增过程和冷却过程。

在莫尔石墨烯的布洛赫方程中，多体相互作用分为哈特里－福克项$\dot{p}_{\boldsymbol{k}}|_{\text{hf}}$和散射项$\dot{p}_{\boldsymbol{k}}|_{\text{s}}$。载流子倍增关注的是散射概率。要描述散射概率，应从粒子的相干性入手，因为多个粒子之间的相互作用会导致退相干过程。对角退相位率可进一步描述。

$$\gamma_{2,\boldsymbol{k}}(t) = \frac{1}{2}\sum_\lambda [\Gamma_{\lambda,\boldsymbol{k}}^{\text{in}}(t) + \Gamma_{\lambda,\boldsymbol{k}}^{\text{out}}(t)]$$

非对角相位抵消可进一步描述为

$$\mathcal{U}_{\boldsymbol{k}}(t) = \sum_{\boldsymbol{k}'}[T_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}^a(t)p_{\boldsymbol{k}'}(t) + T_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}^b(t)p_{\boldsymbol{k}'}^*(t)]$$

在本研究中，我们仅考虑库仑相互作用下的非对角退相位：

$$T^{i}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}=\frac{\pi}{\hbar}\sum_{\mathbf{l}_1,\mathbf{l}_2,\lambda}[\hat{V}^{\mathbf{k}c,\mathbf{l}_2}_{\mathbf{k}'\lambda_i,\mathbf{l}_1}\hat{V}^{\mathbf{k}'\lambda'_i,\mathbf{l}_1}_{\mathbf{k}v,\mathbf{l}_2}\mathcal{T}^{\mathbf{k}\lambda}_{\mathbf{l}_1,\mathbf{l}_2}\delta(\varepsilon^{\lambda}_{\mathbf{k}}\mp\varepsilon^{\lambda}_{\mathbf{k}'}-\varepsilon_{\mathbf{l}_1}+\varepsilon_{\mathbf{l}_2})+V^{\mathbf{k}c,\mathbf{k}'\lambda'_i}_{\mathbf{l}_2,\mathbf{l}_3}\hat{V}^{\mathbf{l}_2,\mathbf{l}_3}_{\mathbf{k}v,\mathbf{k}'\lambda_i}\tilde{\mathcal{T}}^{\mathbf{k}\lambda}_{\mathbf{l}_1,\mathbf{l}_2}\delta(\varepsilon^{\lambda}_{\mathbf{k}}\mp\varepsilon^{\lambda}_{\mathbf{k}'}-\varepsilon_{\mathbf{l}_1}-\varepsilon_{\mathbf{l}_2})]$$

其中 $\lambda_i=c,\ \ \lambda'_i=v$（$\lambda_i=v,\ \ \lambda'_i=c$）

$$\mathcal{T}^{\mathbf{k}\lambda}_{\mathbf{1}_1,\mathbf{1}_2}=(1-\rho_{\mathbf{1}_1})\rho_{\mathbf{1}_2}\rho^{\lambda}_{\mathbf{k}}+\rho_{\mathbf{1}_1}(1-\rho_{\mathbf{1}_2})(1-\rho^{\lambda}_{\mathbf{k}})$$

$$\tilde{\mathcal{T}}^{\mathbf{k}\lambda}_{\mathbf{l}_1,\mathbf{l}_2}=(1-\rho^{\lambda}_{\mathbf{k}})\rho_{\mathbf{l}_1}\rho_{\mathbf{l}_2}+\rho^{\lambda}_{\mathbf{k}}(1-\rho_{\mathbf{l}_1})(1-\rho_{\mathbf{l}_2})$$

$$\hat{V}^{\mathbf{l}_1,\mathbf{l}_2}_{\mathbf{l}_3,\mathbf{l}_4}\equiv V^{\mathbf{l}_1,\mathbf{l}_2}_{\mathbf{l}_3,\mathbf{l}_4}-V^{\mathbf{l}_2,\mathbf{l}_1}_{\mathbf{l}_3,\mathbf{l}_4}$$

其中，与时间和动量相关的散射概率：

$$\Gamma^{\mathrm{in/out}}_{\mathbf{l}}(t)=\Gamma^{\mathrm{in/out}}_{\mathbf{l},\mathrm{cc}}(t)+\Gamma^{\mathrm{in/out}}_{\mathbf{l},\mathrm{cp}}(t)$$

它分为载流子-载流子散射部分和载流子-声子散射部分。对于仅存在库仑散射的情况，我们给出载流子-载流子散射部分的公式：

$$\Gamma^{\mathrm{in/out}}_{\mathbf{l},\mathrm{cc}}(t)\ \ =\frac{2\pi}{\hbar}\sum_{\mathbf{l}_1,\mathbf{l}_2,\mathbf{l}_3}V^{\mathbf{l},\mathbf{l}_1}_{\mathbf{l}_2,\mathbf{l}_3}\left(2V^{\mathbf{l},\mathbf{l}_1*}_{\mathbf{l}_2,\mathbf{l}_3}-V^{\mathbf{l},\mathbf{l}_1*}_{\mathbf{l}_3,\mathbf{l}_2}\right)\times\mathcal{R}^{\mathrm{in}}_{\mathrm{out}},^{\mathrm{cc}}(t)\delta\left(\varepsilon_{\mathbf{1}}+\varepsilon_{\mathbf{l}_1}-\varepsilon_{\mathbf{l}_2}-\varepsilon_{\mathbf{l}_3}\right)$$

其中

$$\mathcal{R}^{\mathrm{in,cc}}(t)=[1-\rho_{\mathbf{l}_1}(t)]\rho_{\mathbf{l}_2}(t)\rho_{\mathbf{l}_3}(t)$$

$$\mathcal{R}^{\mathrm{out,cc}}(t)=\rho_{\mathbf{l}_1}(t)[1-\rho_{\mathbf{l}_2}(t)][1-\rho_{\mathbf{l}_3}(t)]$$

这两项显然包含泡图中的阻塞项。

散射通道的效率由库仑矩阵元决定$V_{\mathbf{l}_2,}{}^{\mathbf{l}\mathbf{l}_1}_{\mathbf{l}_3,}$

这里的库仑矩阵元包含库仑相互作用的所有矩阵元，包括俄歇复合和碰撞电离的矩阵元。

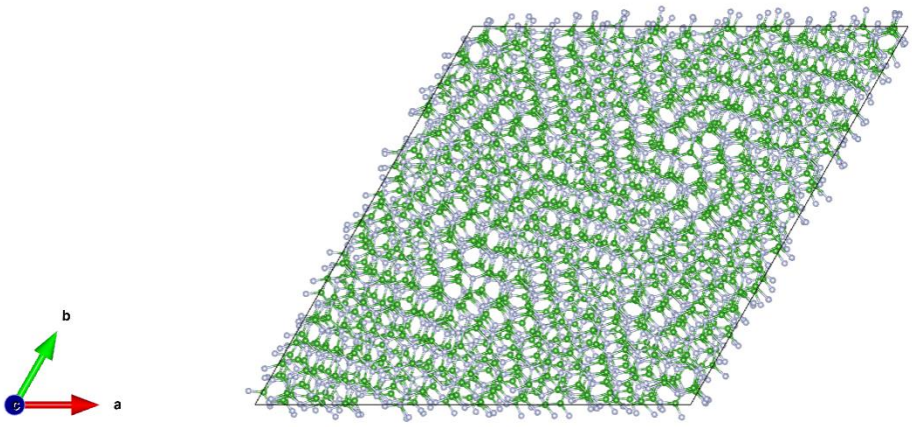
补充章节3

态密度计算

我们使用理论公式：

$$cos\ (\theta) = \frac{n^2 + 4nm + m^2}{2(n^2 + nm + m^2)}$$

具有5层角部结构的莫尔石墨烯以每层10°的角度进行建模，而具有5层且旋转角为10°的莫尔石墨烯则使用Spyder软件进行建模。我们导入ASE库进行建模，建模思路是先计算m和n的值，得到的数据分别为19和14。因此，我们获得了两层之间夹角为10°的石墨烯；下一层的m和n也相同，但其角部会与第二层产生重叠效应，因此我们在此基础上加入补偿角，以实现后续层数在更大角度下的构建。最后，输出VASP文件。



由于我们要输出具有不同层数的 5 个文件，因此需要编写一个 .sh 文件。该脚本会对每一层执行堆叠操作。最后输出一个堆叠文件，并可通过 VESTA软件将 VASP文件进行可视化。

获得文件后，我们将其设置为 POSCAR 文件，并基于 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) 平台，计算具有 10° 转角的 5 层莫尔石墨烯体系的电子态密度；我们需要将 POSCAR、INCAR、POTCAR 和 KPOINTS 文件整合到同一个文件夹中。INCAR 文件根据密度泛函理论（DFT）计算要求配置关键参数，以确保态密度计算的准确性和可靠性；POTCAR 文件是碳元素的赝势文件。KPOINTS 文件采用 Monkhorst-Pack（MP）k 点网格对布里渊区（BZ）进行采样，通过高密度 K 点采样确保布里渊区积分的收敛性，从而避免因 K 点稀疏导致的态密度统计偏差。

修改上述文件夹后，我们登录超级计算平台。这里使用的节点配置为 96 核，单节点内存为 1.5 TB。在该节点上，我们采用基于 Linux 的集群架构，通过 SCP/SFTP 协议将上述工作目录传输到超级计算节点的指定存储路径。在上述文件夹中编写作业提交脚本。以 VASP 为核心，采用密度泛函理论，重点开展“电子结构求解—布里渊区统计—态密度生成”。其核心方程为 Kohn-Sham 方程：

$$[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(r)]\psi_{s,k}(r) = E_{s,k}\psi_{s,k}(r)$$

$\psi_{s,\ k}(r)$ 自旋为 s，波矢为 k，$V_{eff}(r)$ 为有效势场，$E_{s,\ k}$ 为单电子能级。VASP 的态密度（DOS）计算分为两个步骤：“自洽计算（SCF）”和“非自洽计算（NSCF）”，其原理是先确保电子结构的准确性，再确保态密度统计的可靠性，二者缺一不可。

自洽计算（SCF）——获得收敛电子态（波函数和能级）的核心目的是求解收敛的单电子波函数 $\psi_{s,k}(r)$ 和能级 $E_{s,k}$，因为态密度正是 $E_{s,k}$ 如果电子态本身不准确，态密度结果就没有意义。步骤2：非自洽计算（NSCF）——密集采样统计 NSCF的核心目的是

对布里渊区进行密集K点采样，计算所有电子态的能量分布，并获得平滑且准确的态密度。

最后，我们可以在Vesta中可视化输出文件，从而获得态密度图像。

补充材料第4节

热化光学声子效应

热声子，我们这里所描述的热声子是“热光学声子”。这里光学声子与一般光学声子的区别在于，一般光学声子是处于热平衡的光学声子，材料宏观晶格温度所占据的声子数由材料宏观晶格的温度决定，并遵循玻尔兹曼分布。热光学声子处于非平衡态，其占据的声子数远高于预期的热平衡值，相应的有效温度也远高于晶格温度。

对于一般光学声子和热光学声子，我们使用玻色–爱因斯坦分布；二者都属于玻色子，不遵循泡利阻塞效应。我们通常用玻色–爱因斯坦分布来描述它；这里的一般光学声子是指处于热平衡的光学声子，其占据数完全由晶格的宏观热平衡温度决定。分布公式为：

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/(k_B T_{lattice})} - 1}$$

此时，$T_{lattice}$晶格温度就是晶体晶格的温度。但准热平衡下的玻色–爱因斯坦分布为：

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/(k_B T_{\text{phon}})} - 1}$$

这里提到的热声子效应是指：我们瞬间注入的能量及其较高的能级会使光学声子在此时聚集，无法散热，从而造成光学声子瓶颈。

热声子之所以会产生，是因为能量产生速率高于能量耗散速率。

补充说明两种瓶颈：

1. 热光声子瓶颈：

如果光学声子的非谐散射（衰变）效率极低（例如，难以快速衰变为声学声子并将能量传递至衬底），热光学声子就会大量积聚，导致载流子与光学声子之间的能量交换受阻——载流子难以通过“发射光学声子”进一步冷却（因为光学声子已经“变热”，难以接收载流子的能量）。

光学声子自身的“热量积聚”和“缓慢耗散”会阻碍载流子冷却。

2. 光学声子能量瓶颈：

光学声子的能量是量子化的（存在最低能量阈值，例如莫尔石墨烯中的光学声子能量为 ~200 毫电子伏）。当载流子能量降低至接近或低于光学声子能量时，载流子通过“发射光学声子”来损失能量会变得极其困难（因为能量不足以触发一次完整的光学声子发射）。此时，载流子冷却只能依赖较慢的过程（例如与声学声子发生散射），导致冷却速率骤降。

载流子自身的能量太低，无法满足“发射光学声子”的能量匹配要求，因此光学声子的能量成了冷却的“阈值”。

上述两种瓶颈可比作热声子效应与超碰撞效应之间的竞争关系。我认为，我们项目中提到的热声子效应更倾向于前者。

在低温下：由于载流子能量分布接近狄拉克储库，光学声子发射效率急剧下降。已产生的“热光学声子”难以通过非简谐散射（衰变为声学声子）耗散，形成“能量瓶颈”，导致载流子后续冷却（依赖于声学声子或光学声子衰变）变得极其缓慢。

核心公式：

$$C_e\big(T_e(t)\big)\partial_t T_e(t) = -\hbar\sum_\alpha \omega_\alpha \mathcal{R}_\alpha\big(T_e(t), T_\alpha(t)\big)$$

$$D\big(\omega_\alpha, T_\alpha(t)\big)\partial_t T_\alpha(t) = \frac{\mathcal{R}_\alpha\big(T_e(t), T_\alpha(t)\big)}{M_\alpha\big(T_e(t)\big)} - \gamma_\alpha\left[n_\alpha\big(T_\alpha(t)\big) - n_\alpha\left(T_\alpha^{(0)}\right)\right]$$

$C_e(T_e(t))$电子热容（随电子温度变化，反映电子储存能量的能力）；$\partial_t T_e(t)$电子温度对时间的导数；α光学声子模式标记；ω_α：α 模式下声子的角频率；R$\alpha(T_e(t),\ T_\alpha(t))$：$\alpha$ 模式下声子的发射率（电子单位时间内发射的声子数）；$D(\omega_\alpha, T_\alpha(t))$声子占据数对温度的偏导数；$M_\alpha(T_e(t))$声子布里渊区内受热区域的态密度（随$T_e$ 变化，并与电子-声子动量交换范围有关）；γ_α 光学声子弛豫至声学声子的阻尼率；$n_\alpha(T)$玻色-爱因斯坦声子占据函数；$T_\alpha^{(0)}$晶格平衡温度。

第一个方程：电子通过发射光学声子释放能量，导致电子温度下降；

第二个公式：光学声子（热声子）一方面由电子加热，另一方面通过非简单耦合弛豫至声学声子，体现了“热声子瓶颈效应”（当声子产生率 > 弛豫率时，热声子的积累会延缓冷却）。

$$C_e(T_e) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \nu(|\varepsilon|)(\varepsilon - \mu)[-\frac{\partial f[(\varepsilon-\mu)/(k_B T_e)]}{\partial \varepsilon}][\frac{\varepsilon-\mu}{T_e} + \frac{\partial \mu}{\partial T_e}]$$

是电子热容和介质密度的大小$\nu(|\varepsilon|) = \frac{N\ |\varepsilon|}{2\pi\ ^2 v^2}$ ħF；是化学势；它是电子的能量。

μ ε

$$R_\alpha(T_e, T_\alpha) = \frac{Q_\alpha(T_e, T_\alpha)}{\hbar\omega_\alpha}$$

声子发射率的表达式如下所述。

$$C_e(T_e)\partial_t T_e = -\sum_\alpha Q_\alpha(T_e, T_\alpha)$$

电子能量守恒的速率方程。电子温度对时间的偏导数，$\partial_t T_e$ 描述电子温度随时间的变化率；

$$Q(T_e, T_\alpha) = \hbar\omega_\alpha \frac{4\pi}{\hbar N_f} \int_\alpha^2 [n_\alpha(T_\alpha) - n_\alpha(T_e)]\,[\tilde{Q}(\mu, \omega_\alpha) - \tilde{Q}(\mu + \omega_\alpha, \omega_\alpha)]$$

表示电子向 α 模光学声子的能量转移率；N_f 自旋-谷简并度； $\tilde{g}_\alpha$ 归一化的电子-光学声子耦合~强度；Q 电子能量积分函数。

$$\tilde{g}_\alpha = \beta_\Gamma \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho_m \omega_\alpha}}$$

表示归一化的电子-光学声子耦合强度； β_Γ 形变势耦合常数（描述电子能量随晶格形变的变化率，反映"电子-晶格形变-

声子"耦合）；ρ_m石墨烯的面质量密度。$\beta_\Gamma = \frac{3}{2}\frac{\partial t}{\partial a}$

$$\tilde{Q}(\mu, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \nu(\varepsilon)\nu(\varepsilon - \omega)[f(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T_e}) - \Theta(-\varepsilon)].$$

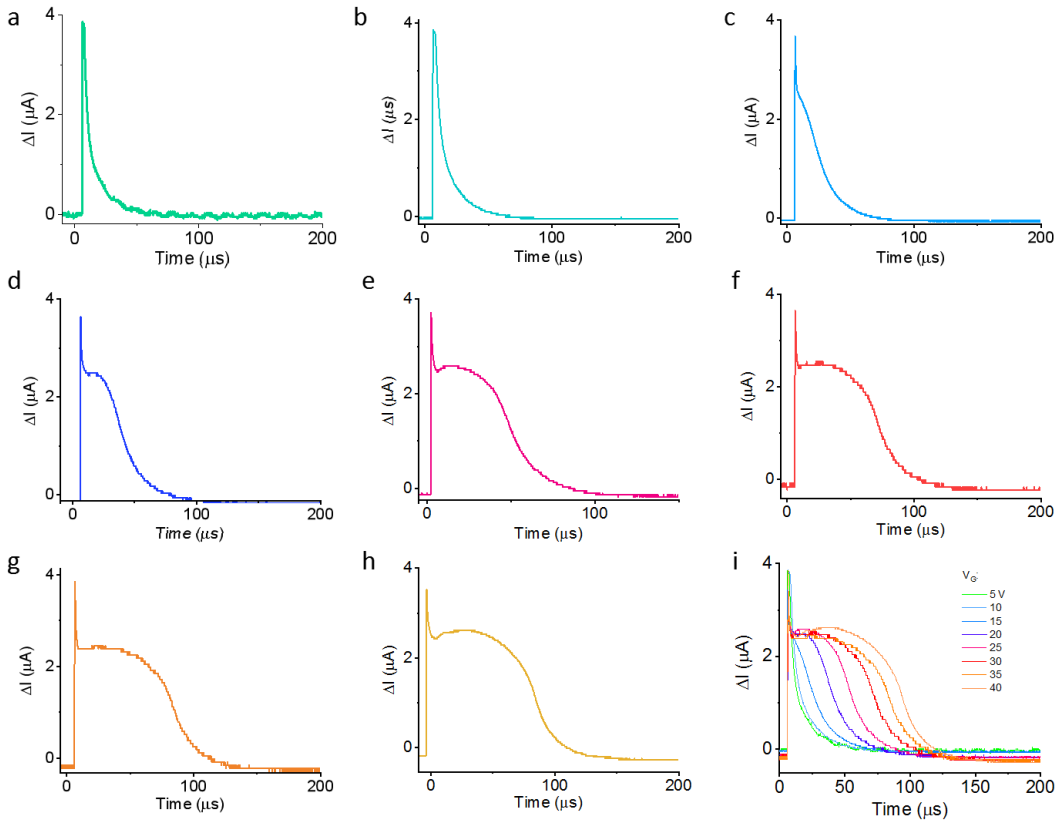
表示电子能量积分函数；$f(\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T_e})$表示费米-狄拉克分布；$\Theta(-\varepsilon)$阶跃函数。

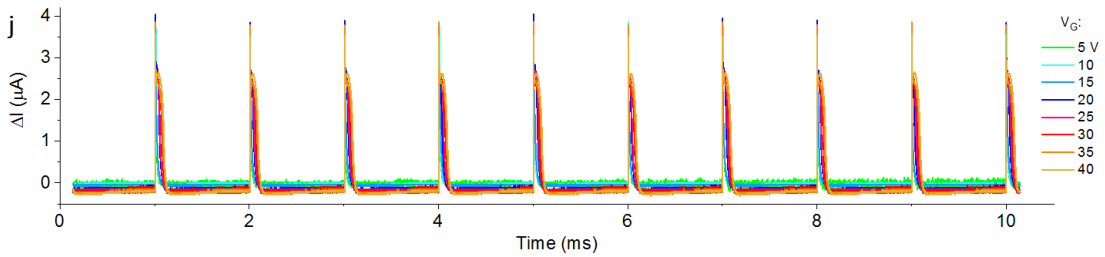
$$D(\omega_\alpha, T_\alpha) = \frac{\partial n_\alpha(T_\alpha)}{\partial T_\alpha}$$

表示声子占据数的温度导数

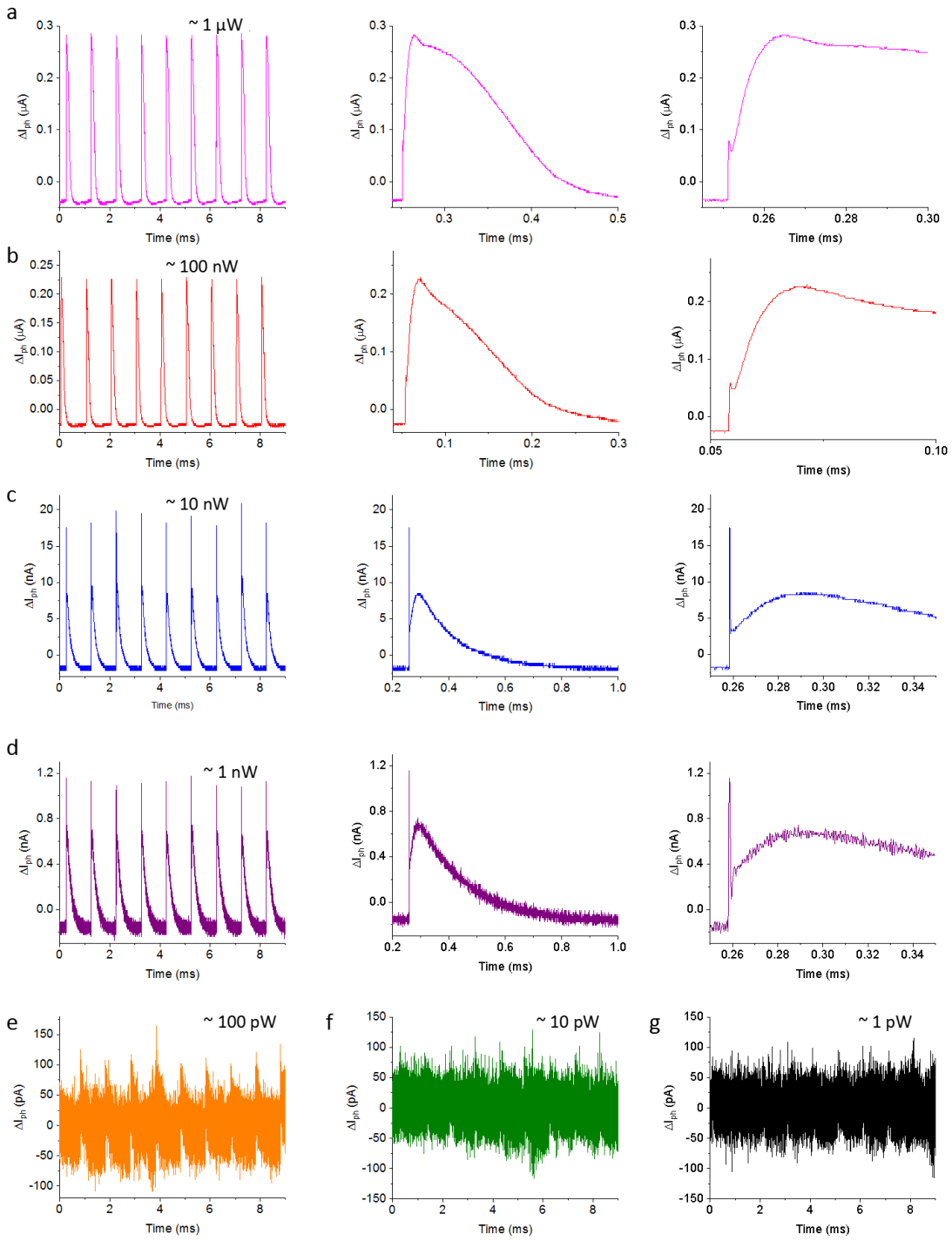
$$M_\alpha(T_e) = \frac{N_\alpha}{4\pi}[(\frac{\varepsilon_{max}(T_e)}{\hbar v_F})^2 - (\frac{\varepsilon_{min}(T_e)}{\hbar v_F})^2]$$

表示光学声子的有效态密度；N_α：α 模光学声子的简并度；ε_{max}（T_e）在电子-声子耦合中，电子交换的最大声子能量；电子-声子耦合中，ε_{min}（T_e）电子交换的最小声子能量。

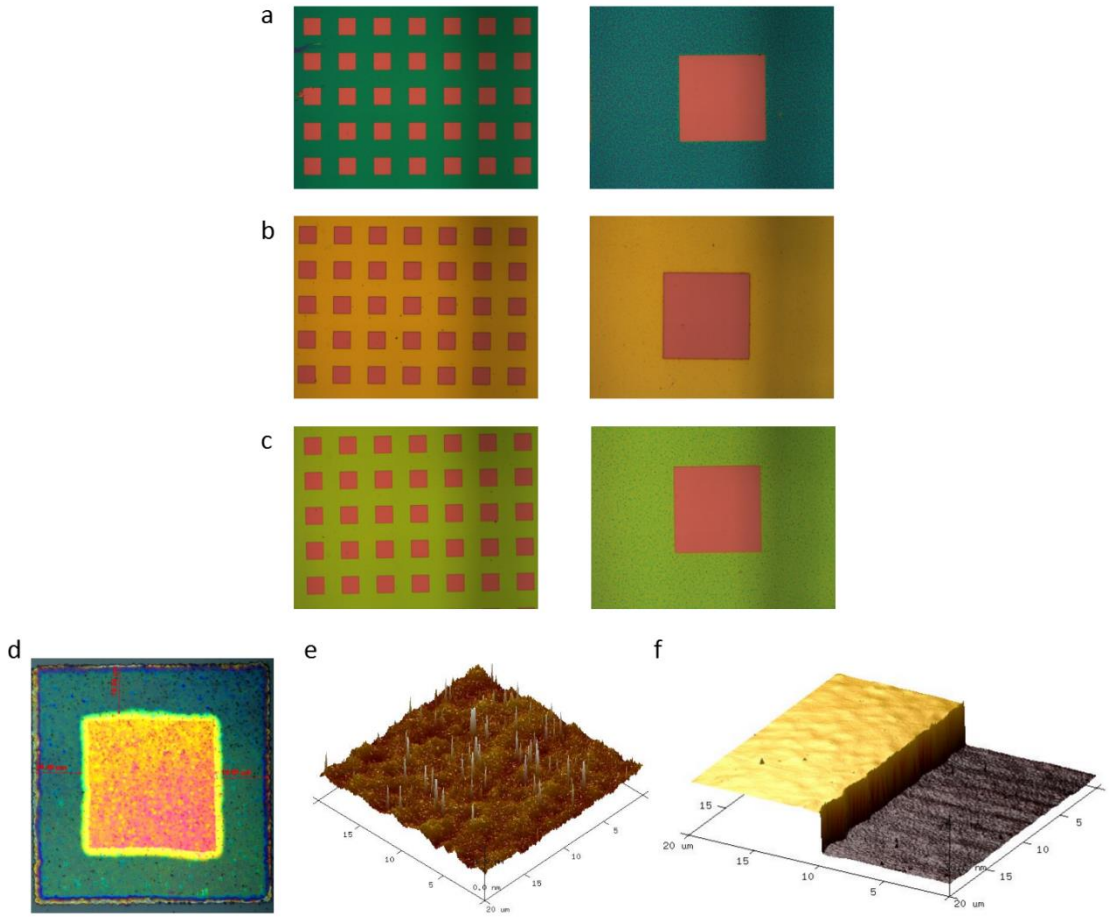




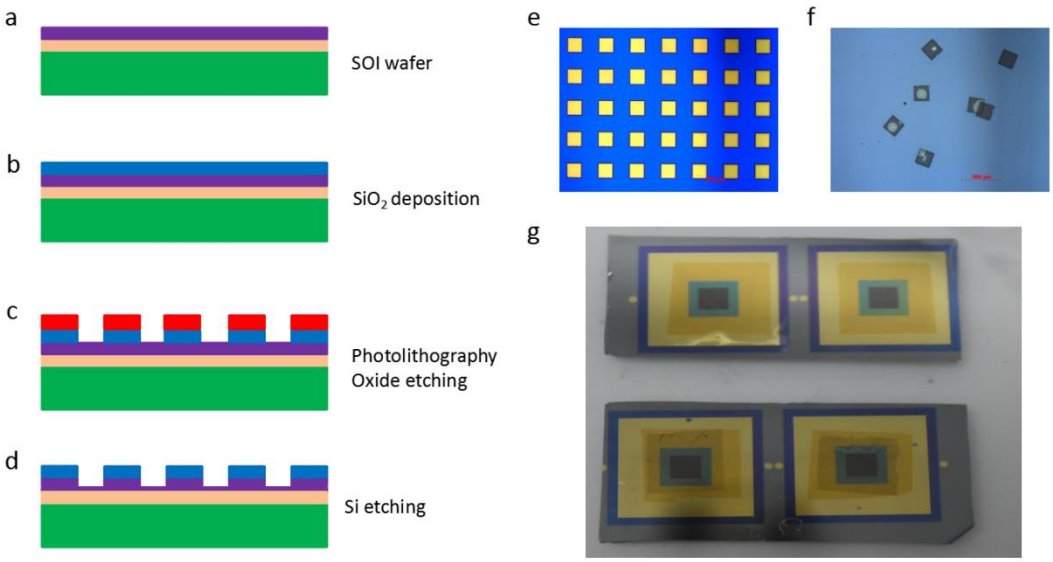
补充信息图1. 不同栅极电压下光电流随时间的变化，其中激光波长为1550纳米，脉冲宽度为200 fs。平均激光功率约为100 nW。



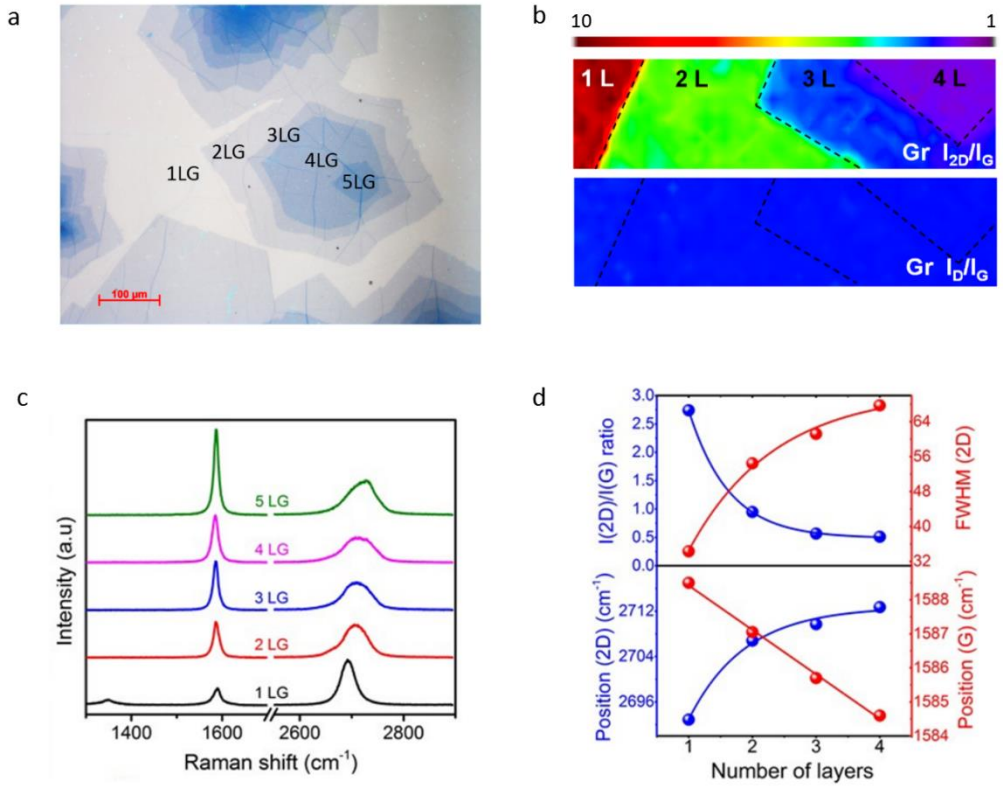
补充信息图 2。 a-g，在不同激光功率下光电流随时间的变化，其中激光波长为 1310 纳米，脉冲宽度为 200 飞秒。



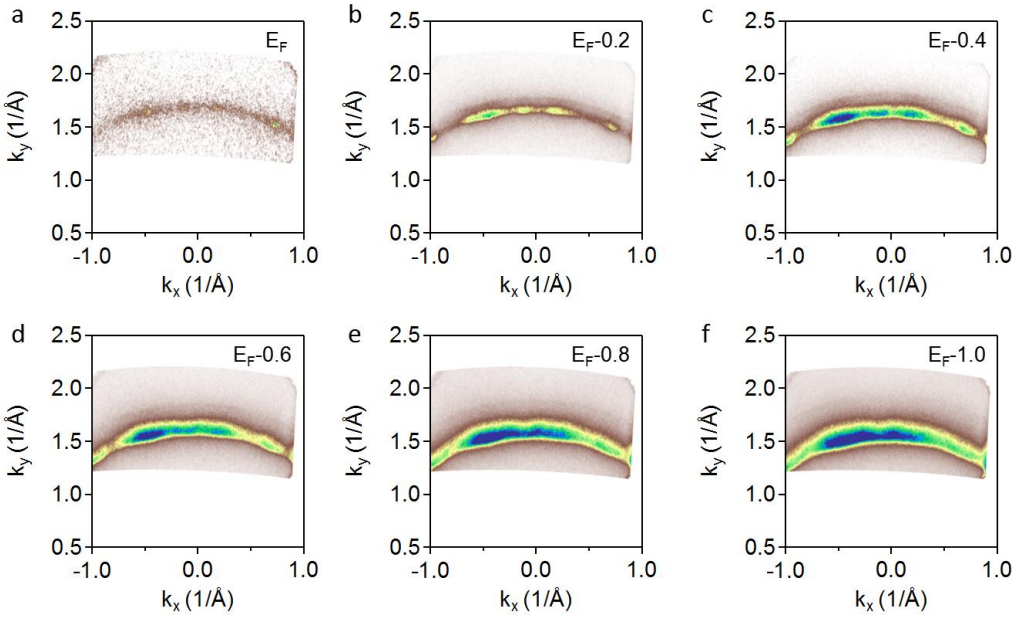
补充信息图3。**制造的器件**。a-c，不同厚度的刻蚀的绝缘体上硅的光学显微图像。**d**，电感耦合等离子体刻蚀硅窗口的光学显微镜俯视图。刻蚀硅窗口的**e**原子力显微镜映射，以及硅与二氧化硅之间台阶的**f**原子力显微镜映射。



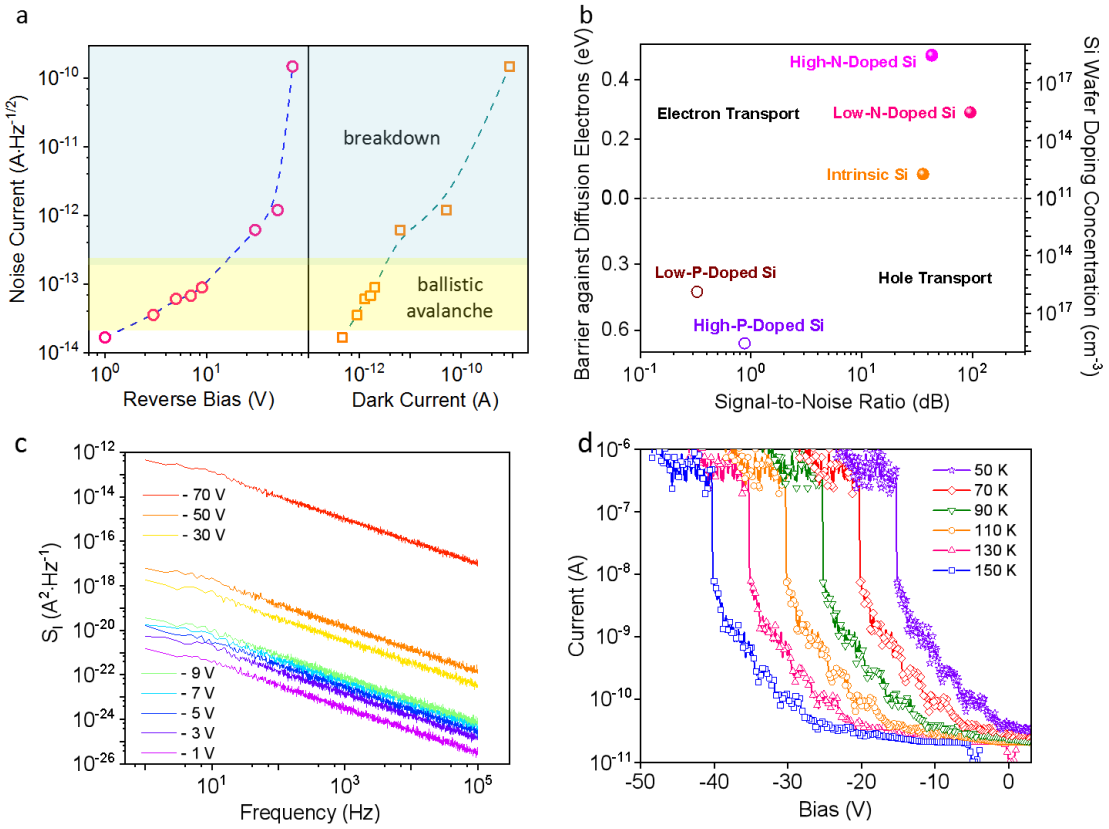
补充信息图4。 a-d，制备的绝缘体上硅示意图。 **e-f,** 刻蚀的绝缘体上硅的光学显微图像。**g**，制备的绝缘体上硅窗口和金电极，其顶部为莫尔石墨烯层。



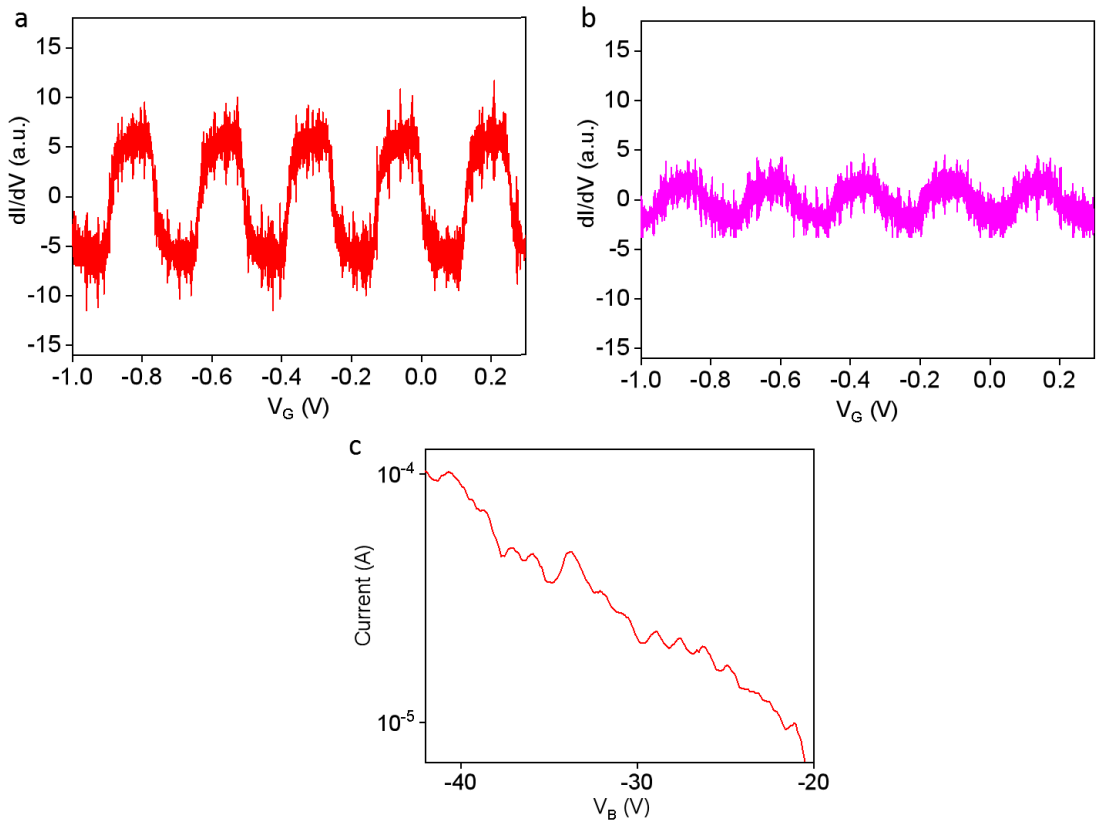
补充信息图5。 a，莫尔石墨烯层的光学图像。**b**，相应的 I_{2D}/I_G 和 I_D/I_G 拉曼映射。**c**，相应的拉曼光谱；**d**，其表征结果。



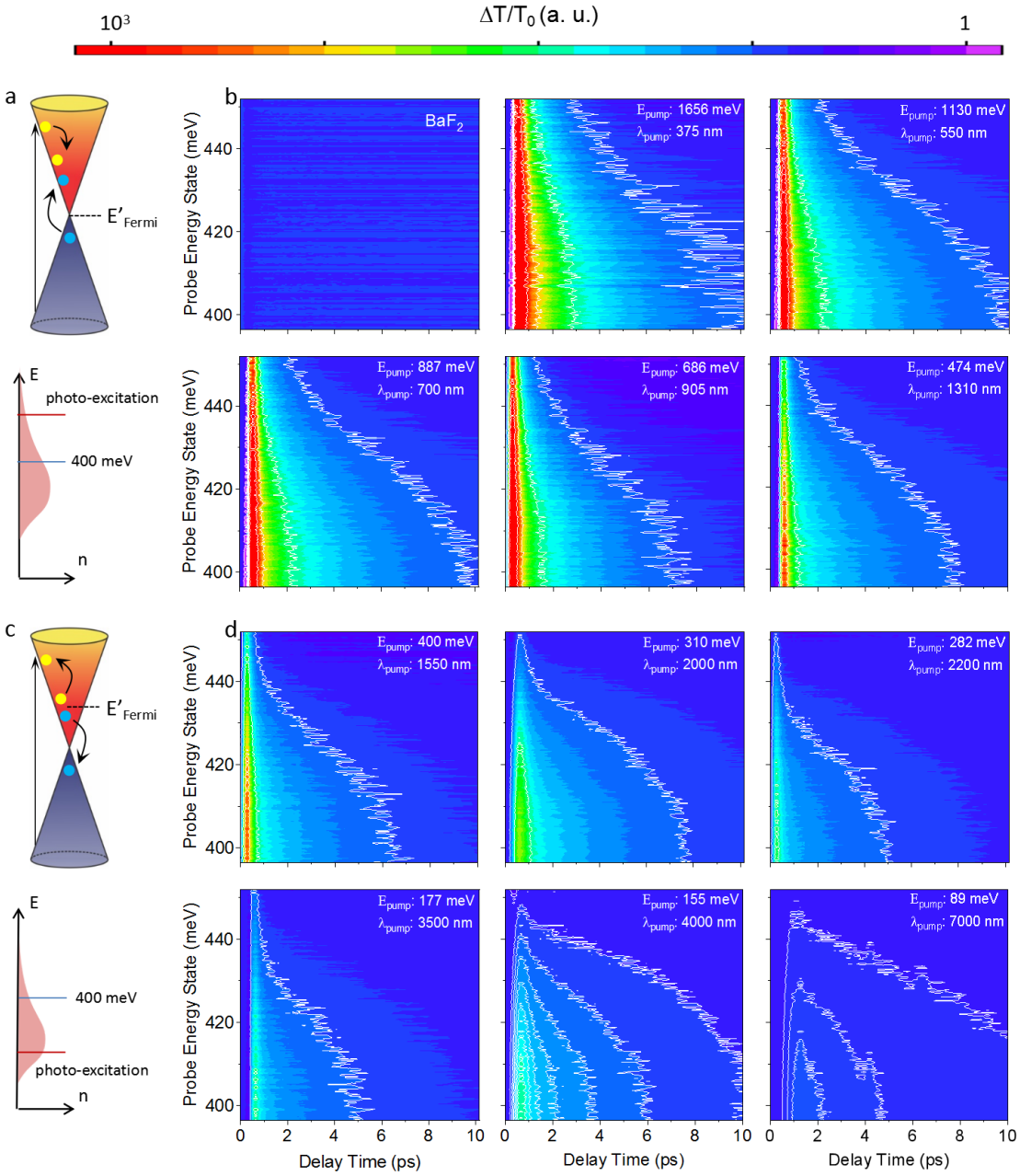
补充信息图6。**莫尔石墨烯的角分辨光电子能谱表征**。能量分别为 a，E_F；b，E_F – 0.2 eV；c，E_F – 0.4 eV；d，E_F– 0.6 eV；e，E_F – 0.8 eV；f，E_F – 1.0 eV 时等能量图的二维曲率图像。



补充信息图7。器件噪声特性。a，器件噪声电流随偏置电压和暗电流的变化。**b**，不同掺杂类型和掺杂浓度的硅的肖特基势垒高度及相应的信噪比。**c**，S_I 随扫描频率的变化，测量条件为不同的偏置电压和测量温度。**d**，器件在不同测量温度下的电流-电压曲线。

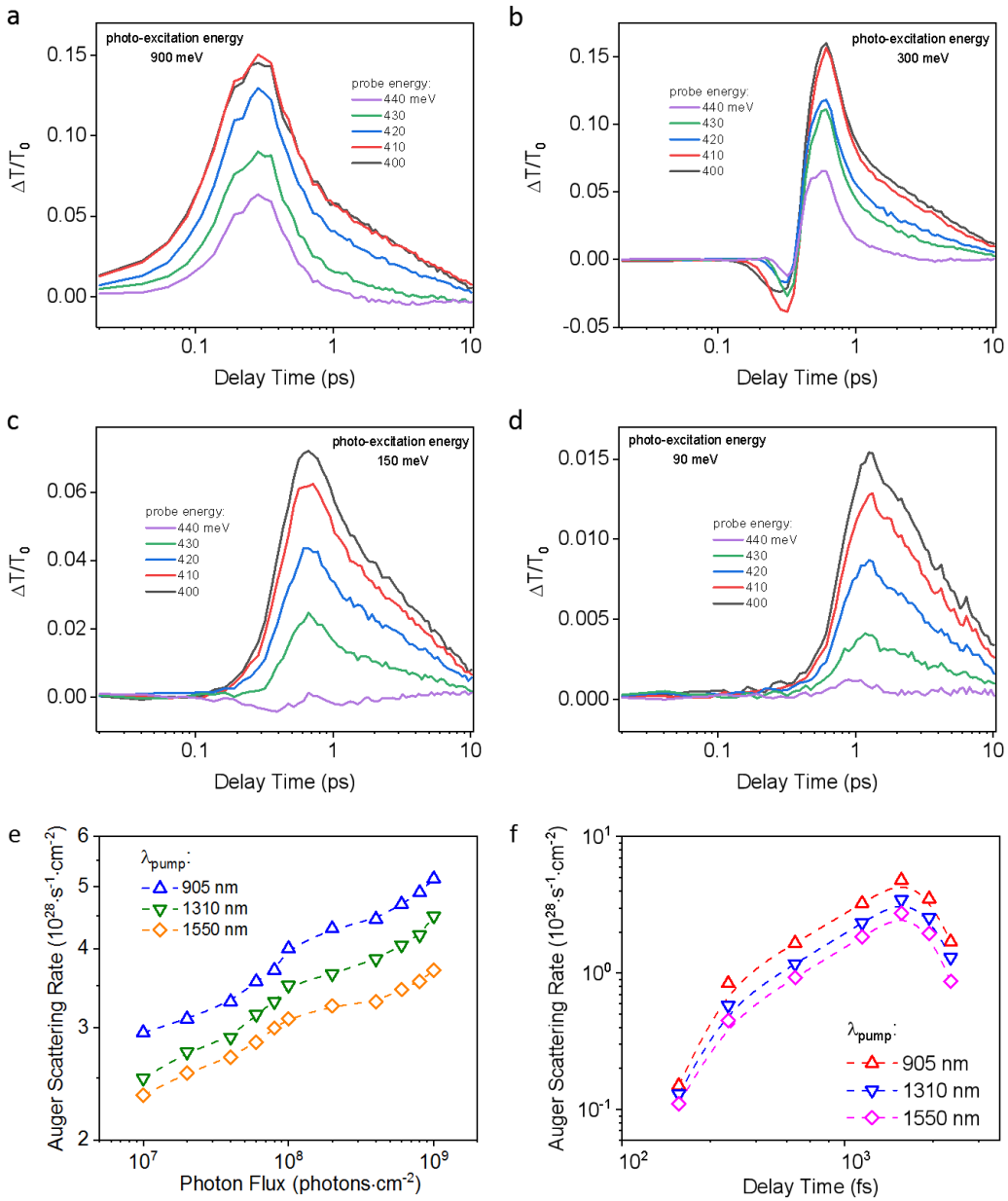


补充图 8。 **a-b**，微分电导 dI/dV 随栅极电压的变化。**c**，电流随偏置电压的变化。

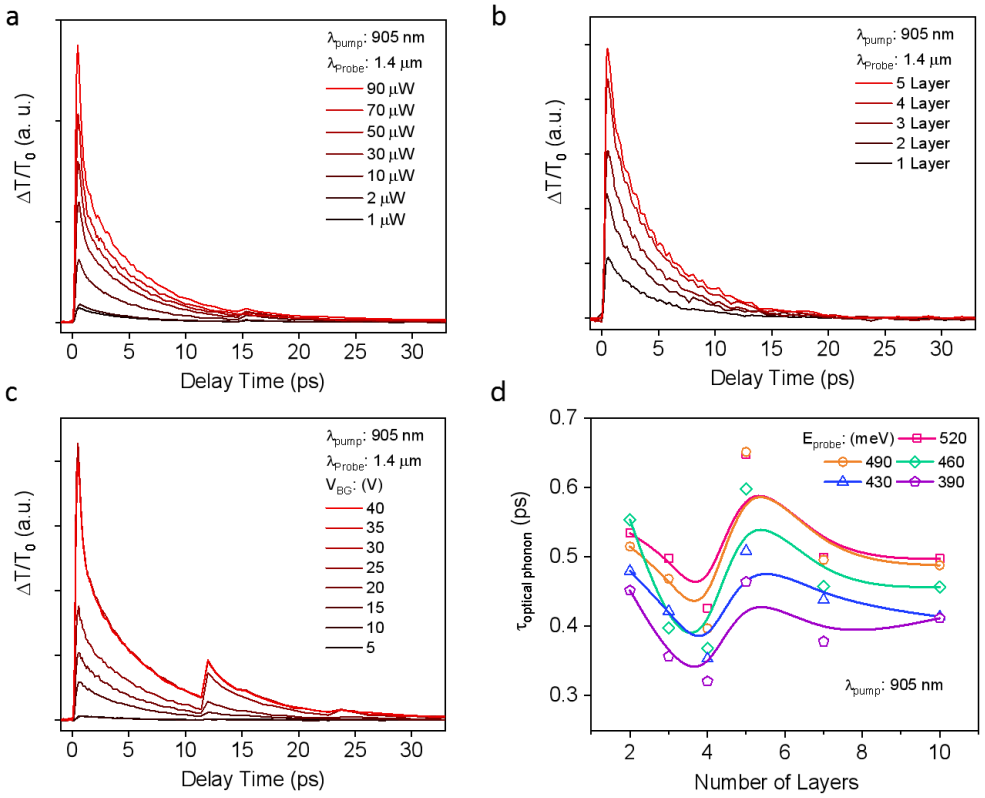


补充信息图 9。莫尔石墨烯的泵浦探测表征。 示意图展示了碰撞电离诱导的**a**载流子倍增，以及**h**俄歇复合，并给出了单层**石墨烯**中相应的费米-狄拉克分布。载流子密度 n 随能态 E 的变化关系，显示了泵浦光激发能量的高度以及探测能量在 400 meV 处的底部位置。图中还显示了动态准费米能级 E_{Fermi}，以区分带间和带内跃迁。二维差分透射率计数图以探测能态和延迟时间为函数，分别展示了**b**仅含 BaF_2 衬底，以及在 BaF_2 衬底上的石墨烯莫尔超晶格在泵浦光子能量 E_{pump} （及对应的泵浦光子波长 λ_{pump}）下的结果：**c**，1656 meV （ 375 nm ）； d，1130 meV （ 550 nm ）； **e**，887 meV（700 nm）； **f**，686 meV（905 nm）； **g**，474 meV（1310 nm）； **i**，400 meV（1550

纳米）； **j**，310 毫电子伏（2000 纳米）； **k**，282 毫电子伏（2200 纳米）； **l**，177 毫电子伏（3500 纳米）；**m**，155 毫电子伏（4000 纳米）， **n**，89 毫电子伏（7000 纳米）。



补充信息图10。差分透射随探测激光能量的变化，其中光激发能量分别为**a**，900 毫电子伏； **b**，300 毫电子伏；**c**，150 毫电子伏和**d**，90 毫电子伏。俄歇散射率随**e**，光子通量和**f**，延迟时间的变化。



补充信息图1。**a,** 差分透射随泵浦激光功率的变化。**b**，差分透射随石墨烯层数的变化。**c,** 差分透射随背栅电压的变化。**d**，光学声子寿命随石墨烯层数的变化。

表 1. 文献中相关光电探测器性能的比较。

Materials	Wavelength(nm)	R（AW^{-1}）	D (Jones)	Gain	Optical power density (mW/cm^2)	Response time	Temperature	Mechanism	Year	Ref.
SiO2-SiNWs/Gr	1550	56.58	/	2.64×10^4	/	1.5us	Room temperature	Photoconductive	2025	1
Gr/InSe/Cr	1550	0.067	/	1.8×10^7	/	2.9us	Room temperature	Avalanche	2025	2
InP+AlAs0.56Sb0.44+In0.53Ga0.47As	1550	0.92	/	9	/	/	Room temperature	Avalanche	2019	3
InP+GaAs0.5Sb0.5+Al0.85Ga0.15As0.56 Sb0.44	1550	7418	/	278	/	~0.9ns	Room temperature	Avalanche	2023	4
Si MRR-PN diode	1550	0.0728	/	72	/	45ps	Room temperature	Avalanche	2013	5
WS2/Bi2O2Se	1550	0.021	/	12.88	/	410us	Room temperature	Avalanche	2023	6
Gr/si	1550	0.00251	/	1123	/	1.4us	Room temperature	Avalanche	2024	7
QDS MCP	1300	75.4	/	70	/	/	Room temperature	Photocontrolled electric field regulation+ Charge tunneling - recycling effect	2023	8
Ge bipolar	1550	2	/	7	/	~90ps	Room temperature	Photovoltaic	2008	9
Si/PtSi/TiO_2/Gr	1310	9.1	/	4.7×10^4	/	300us	Room temperature	Photogating	2024	10
UCNPs/Gr/GaAs	980	0.0176	1.1×10^{11}	/	19	<0.04 s	Room temperature	Photovoltaic	2018	11
$PdSe_2$/Si	780	0.3002	1.1×10^{13}	/	0.0009	38μs	Room temperature	Photovoltaic	2018	12
CdS/CIGS	870	0.29	3.3×10^{12}	/	0.02	＜5 ms	Room temperature	Photovoltaic	2022	13
nMAG/epi-Si	1550	0.00251	2.67×10^9	/	11000	1.4 μs	Room temperature	Avalanche	2024	14
Gr/SiO_2-SiNW-APD	1550	56.58	8.64×10^{12}	/	67.3	1.5μs	Room temperature	Avalanche	2025	15
Gr/Ge	1550	0.75	2.53×10^9	/	5.76	＜60 μs	Room temperature	Photovoltaic	2019	16
MoS_2/WSe_2	840	0.0022	2.4×10^9	/	0.066	46μs	Room temperature	Photovoltaic	2025	17
$PtSe_2$/InP	940	0.718	4.37×10^{12}	/	0.5	4.35μs	Room temperature	Photovoltaic	2024	18
$MoTe_2$/Si	980	0.33	2.9×10^{11}	/	0.0014	22μs	Room temperature	Photovoltaic	2024	19