中国科学: 技术科学 2023 年 第 53 卷 第 6 期: 929 ~ 948
SCIENTIA SINICA Technologica techcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
评 述 北京纳米能源与系统研究所专辑

热释电光电子学效应

杨亚[1,2†], 胡超胜[1,2†], 王中林[1,3*]

1. 中国科学院北京纳米能源与系统研究所, 北京 101400;
2. 中国科学院大学纳米科学与技术学院, 北京 100049;
3. 佐治亚理工学院材料科学与工程学院, 亚特兰大 30332-0245, 美国
† 同等贡献
* E-mail: zhong.wang@mse.gatech.edu

收稿日期: 2023-02-02; 接受日期: 2023-03-21; 网络版发表日期: 2023-05-15
国家自然科学基金面上项目(批准号: 52072041)和北京市杰出青年科学基金项目(编号: JQ21007)资助

摘要 光探测器作为一种将光能转换为电能的电子器件, 在军事医疗、遥感通信等方面被广泛地应用. 当半导体材料中同时产生光电和热释电时, 器件的输出电流及光照时的光响应度, 探测率等性能有明显的提升. 因此, 基于热释电-光伏-半导体三者协同耦合产生的热释电光电子学效应被作为提升光电器件性能的一种有效手段, 被应用在多个领域. 当器件被光照射时, 光感应产生的热释电势对器件接触界面的内建电场进行调制, 从而改变载流子的传输过程, 而不同类型的材料与半导体接触时形成的内建电场和热释电电势各不相同, 因此产生的热释电光电子学效应也存在差异. 本文首先介绍了热释电光电子学效应的原理, 然后研究了不同类型的材料与半导体接触时产生的热释电光电子学效应对器件电学性能的影响, 具体包括半导体与半导体、半导体与金属、半导体与有机物以及半导体与氧化物接触; 此外, 对提升热释电光电子学效应的方法进行了介绍, 包括压电-热释电-光电、铁电-热释电-光电等多物理场协同作用, 以及对材料进行掺杂等方法; 最后对热释电光电子学效应面临的挑战及在未来的发展作了进一步的展望.

关键词 光电, 热释电, 半导体, 耦合, 热释电光电子学效应

1 引言

近年来由于物联网技术的快速发展, 大量的电子器件将广泛地分布在世界的每个角落. 同时, 这些电子器件的能量供给问题,也受到了人们的广泛关注. 许多研究表明通过从环境中收集可再生能源为电子器件进行供电, 具有非常大的研究价值[1~4]. 它不需要外部电源, 而且可以收集多种形式的能量, 包括光能[5,6]、热能[7,8]、风能[9,10]以及摩擦[11~13]产生的能量. 光能作为一种可持续且可再生的新能源, 在能量供给方面受到了广泛的关注. 光探测器是一种收集光能的电子器件, 它可以通过光电效应将光能转换为电能, 此外由于其结构简单, 易集成, 便携带等特点, 在军事医疗、遥感通信等方面被广泛地应用[14~16]. 光探测器对光能的收集效率与多种因素有关, 包括光探测器的材料组成, 材料对光的吸收能力, 载流子的浓度及类型等, 这

引用格式: 杨亚, 胡超胜, 王中林. 热释电光电子学效应. 中国科学: 技术科学, 2023, 53: 929–948
Yang Y, Hu C S, Wang Z L. Pyro-phototronic effect (in Chinese). Sci Sin Tech, 2023, 53: 929–948, doi: 10.1360/SST-2023-0043

© 2023 《中国科学》杂志社

些因素对光探测器的输出性能具有至关重要的作用. 通常情况下主要是通过器件的光响应度、探测率、响应速度、信噪比以及稳定性等指标来评估探测器的性能[17].

在过去, 许多宽带隙材料被应用于传统的紫外光探测器[18~23], 但由于光电导过程中载流子分离及传输过程速度较慢, 使得器件在光照时的响应速度较低. 为了提高光探测器的性能, 研究者们通过构建不同类型的异质结, 对材料进行掺杂, 以及探索新的材料等方法对器件的性能进行优化[24~30]. 有研究发现, 纤锌矿ZnO由于具有非中心对称结构, 其不仅存在光电效应, 还存在热释电效应和压电效应[31~33]. 王中林课题组[34,35]首次提出光感应产生的热电势可以对器件接触界面的内建电场进行调制, 从而改变载流子的传输过程, 并将此效应称为热释电光电子学效应. 研究表明热释电光电子学效应使得光探测器的性能大幅度提升[36~38]. 在激光照射的瞬间, 由于光照导致器件表面温度迅速上升, 促进光生电子和空穴的传输, 从而产生了热释电信号, 这使得器件的响应速度有所提高. 相对于压电光电子效应, 热释电光电子学效应不需要外部施加压力, 因此后者在自驱动光探测器性能的优化等方面被广泛地应用.

对于热释电光电子学效应, 通常是以半导体材料为基础, 在外加光照的条件下同时实现光伏效应和热释电效应, 即热释电-光伏-半导体三者之间的耦合[39]. 图1(a)展示了三者耦合的示意图, 通过耦合热释电效应和光电效应, 自然地利用光诱导的热释电极化电荷提出了热释电光电子学效应, 有效快速地调节界面或结上的电荷传输, 从而调制局部载流子的光电过程, 如生成、分离、扩散和重组[34].

图1(b)展示了基于p-Si/n-CdS自供电光探测器的热释电光电子学效应的原理[40]. 由于能带的移动, 在p-Si/n-CdS界面处形成了由n-CdS指向p-Si的内建电场$E_{\text{build-in}}$; 在激光照射时, 器件温度快速上升, 热释电效应会导致负的热电荷在CdS的–c端聚集, 而正的热电荷在+c端产生, 从而形成了沿着–c方向的热释电电场E_{pyro}, 此时热释电电场方向与内建电场方向一致, 会提高瞬时短路电流. 当激光关闭时, CdS内的温度迅速降低, 从而在其两端产生相反的热释电电荷, 此时热释电电场E_{pyro}的方向与内建电场方向相反, 获得反向输出电流.

在激光照射和关闭的过程中, p-Si/n-CdS的光响应可分为四个阶段[40], 如图1(c)所示. 在第一阶段, 当激光开始照射时, 由于温度瞬间升高使电流信号产生了瞬时的尖峰, 对应的最大输出电流为$I_{\text{pyro+photo}}$, 其代表输出电流来自热释电效应和光伏效应; 在第二阶段, 由于没有温度变化, 热释电电流消失, 只存在稳定的光电流, 称为I_{photo}. 对于第三阶段, 激光关闭, 温度瞬间下降, 热电荷反向分布, 形成反向的热释电电流I_{pyro}. 对于第四阶段, 热释电电流逐渐消失, 光电流也不存在, 电流逐渐恢复到接近零的稳定值. 此外, 在激光照射时, 热释电产生瞬态电流与稳态光电流的差值称为I_{pyro}, 其代表激光开启的瞬间仅由热释电产生的信号.

通常情况下, 我们选用具有非中心对称结构的半导体, 如纤锌矿结构的ZnO或CdS, 或者TiO_2等[34,41,42]来激发热释电光电子学效应, 其目的是在保证光照开启或关闭瞬间造成的温度变化能够在材料内部产生热电极化, 从而形成热释电电流. 对于光伏效应, 除了需要光照条件外, 还需要在半导体材料表面形成内建电场, 而半导体材料与不同材料接触形成pn结, 肖特基结或欧姆接触等不同接触界面时, 构建的内建电场也存在较大差异, 这对于载流子的传输具有较大的影响. 因此, 不同接触界面处的热释电光电子学效应具有不同的特点.

2 不同接触界面中的热释电光电子学效应

当半导体与不同类型的材料接触时, 由于材料的功函数不同, 会形成欧姆接触或肖特基接触等不同的接触界面, 从而影响载流子的传输. 此外, 当激光照射时, 不同材料的温度变化率及其对光照的响应度存在差异, 导致热释电-光电耦合性能存在差异. 因此, 不同接触界面处的热释电光电子学效应会存在不同的特征. 本节将以材料的接触界面为基础, 总结不同接触界面条件下热释电光电子学效应的输出性能, 具体包括半导体与半导体、半导体与金属、半导体与有机物以及半导体与氧化物这四种不同的接触类型.

2.1 半导体-半导体接触的热释电光电子学效应

当两种不同类型的半导体接触时, 通常会形成pn结, 同时在接触界面处产生肖特基势垒, 从而影响光电信号的大小[43~46]. 不同的半导体材料, 由于其能带

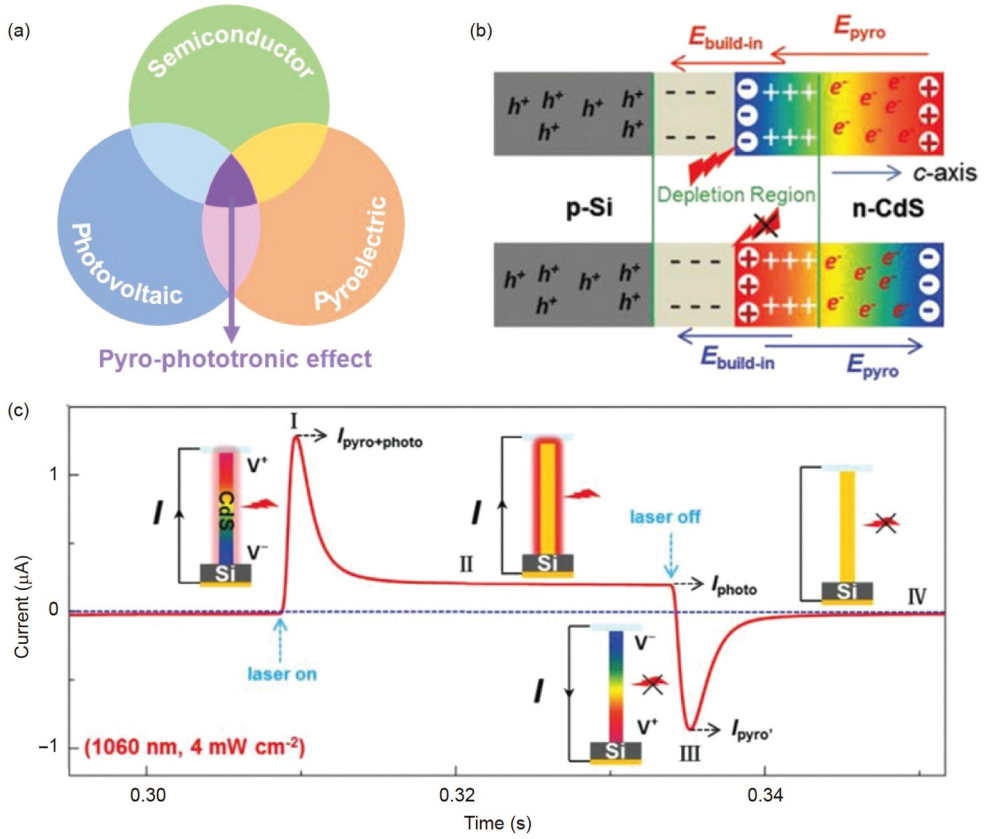

图 1　(a) 热释电-光伏-半导体三者耦合示意图; (b) p-Si/n-CdS自供电光探测器的热释电光电子学效应的原理[40]; (c) 热释电光电子学效应的四个阶段[40]

Figure 1　(a) Schematic diagram of the triple coupling of pyroelectric-photovoltaic-semiconductor; (b) principle of pyro-phototronic effect in p-Si/n-CdS self-powered photodetector [40], Copyright©2018, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; (c) four stages of pyro-phototronic effect [40]. Copyright©2018, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

位置和功函数不同, 形成的势垒高度也存在差异. 当外加激光照射时, 温度的瞬间变化也会造成能带的偏移[47~49], 这对热释电信号也形成一定的影响. 因此, 不同的半导体材料接触时, 对激光照射时产生的响应也存在差异. ZnO作为常用的半导体材料, 由于具有非中心对称结构, 因此被广泛地应用于提高热释电性能这一方面的研究.

Mohit Kumar等人[50]通过溅射技术在Si衬底上垂直生长SnS层来构建基于SnS/Si的超快自供电光电探测器, 实现从紫外(365 nm)到近红外(850 nm)的光响应. 通过利用热释电光电子学效应, SnS/Si器件的光致电流密度从100提高到470 μA cm^{-2}, 并且显示出超快的光响应速率, 上升时间和衰减时间分别达到~12 μs和~55 μs. 此外, 在760 nm的激光以7 mW cm^{-2}强度照射时, 该器件具有13 mA W^{-1}的响应度和3×10^{14} Jones的高检测率, 二者分别增加了~340%和~3960%. 这种出色的性能归因于垂直生长的SnS层中的热释电光电子学效应调节载流子收集过程, 进而增强宽带光响应. 北京师范大学王兆娜等人[51]对p-Si/n-ZnO构成的光探测器的热释电和光电性能与激光开关频率及外部偏压的关系进行了研究. 与传统的没有pn结的热释电探测器不同, 基于热释电光电子学效应的光探测器具有最佳响应频率, 当光照强度从7.9×10^{-5}增加到1.5×10^{-3} W cm^{-2}时, 该探测器对应的最佳斩波频率从50增加到200 Hz. 另外, 当外加偏压在−0.4 V~0.2 V范围内, 随着斩波频率从20增加到1000 Hz, 该光探测器的瞬态电流逐渐增加, 并且从非线性行为逐渐过渡到线性行为, 这种转变可能归因于热释电光电子效应对载流子通过pn结传输的调谐功能. 在同样的偏压范围内, 激光开启时热释电产生的电流I_{pyro}存在最大值, 对应的偏置电压为

−0.2 V, 且不同频率下的最佳偏置电压不变. 在频率较低时, 极化电荷产生的电场与内建电场方向一致, 导致耗尽层宽度扩大; 另外, 由热极化产生的负电荷的数量将因更大的温升速率而增加, 这两个因素导致增加斩波频率时瞬态电流的提升; 当斩波频率大于电路的谐振频率f_0时, 热极化电荷引起的有效输出电压将随着频率的增加而降低, 从而导致瞬态电流减小. 此外, 当施加负偏压时, 耗尽区宽度增加, 并且光电流也增加. 同时, 由于温度升高, 热释电效应引起的瞬态电流随着偏置电压的增加而减小[34]. 这两个因素使得光电效应和热释电效应耦合产生的总瞬态电流在施加负偏置电压时具有最大值.

王中林课题组[34]利用水热法在P-Si上面生长出ZnO纳米线, 并研究了热释电光电子学效应对p-Si/n-ZnO异质结的光响应度和响应时间的影响. 图2(a)展示了该器件的结构, 通过对该器件施加不同偏压, 可以发现在外加反向偏压时, 该器件在325 nm的激光的照射下具有良好的光响应度, 且反向饱和电流随着光强的增加而明显增加, 说明了p-Si与n-ZnO接触界面形成了肖特基势垒, 对应的I-V曲线在图2(b)展示. 当用325 nm紫外光以不同光强照射时, 该器件呈现出明显的热释电光电子学效应. 随着光强的增大, 热释电光电子学效应能够明显提高尖峰电流$I_{pyro+phot}$, 且尖峰电流始终远大于光电流I_{photo}, 图2(c)展示了相应的结果. 图2(d)展示了光强为5.0×10^{-5} W cm^{-2}时, 稳定的光电流对应光响应度的最大值为2.17 mA W^{-1}, 而激光开启瞬间产生的电流对应的光响应度以及开启和关闭瞬间电流尖峰的差值对应的光响应度分别可达8.32和13 mA W^{-1}, 其光响应度的增强因子分别为383%和599%, 充分展示了热释电光电子学效应对于光响应度的增强效果. 此外, 热释电光电子学效应能够缩短对激光的响应时间, 图2(e)展示在外加0.04 V偏压时, 响应时间从20提高到15 μs, 恢复时间从18提高到12 μs, 相当于上升和下降时间提高了33%和50%. 上述结果显示在半导体-半导体接触形成的光探测器中, 热释电光电子学效应对于器件的输出电流, 光响应度以及响应时间均有大幅度提高.

2.2 半导体-金属接触的热释电光电子学效应

当半导体与金属接触时, 会形成肖特基接触或欧姆接触, 由于肖特基结容易制造、成本低、响应速度快等特点, 被广泛地应用于自供电光探测器[52~55]. 但肖特基结形成的内建电场通常较小, 阻碍了其在高性能光探测器中实际的应用, 因此需要对其进行大幅度改善.

Arup R.Pal课题组[56]通过在ZnO上溅射沉积Au纳米颗粒来构建Au/ZnO光探测器, 发现由于热释电光电子学效应使得该器件对紫外光的响应变得更加灵敏. 随着沉积时间的增加, Au纳米粒子中的带间跃迁变得突出, 因此这些纳米粒子表现出强烈的紫外线吸收, 产生大量的电荷载流子, 从而提高光电探测性能; 此外, 非中心对称ZnO晶体固有的热释电特性提高了器件对光照的响应速度, 在365 nm的LED照射时, 该器件会产生最高的光电流, 其最大光响应性和比探测率为4.68 A W^{-1}和8.18×10^{11} Jone. 当对该器件施加偏压时发现热释电效应对施加的偏压非常敏感. 当施加的偏压小于V_{oc}时, 光伏效应优于热释电效应. 随着对开路电压施加偏压的增加, 热释电效应开始占主导地位, 并且当施加的偏压等于V_{oc}时, 热释电效应完全优于光伏效应. 在这种情况下, 施加的偏置电压使开路电压无效. 所以, 光伏效应消失了. 随着所施加偏压的进一步增加, 光伏效应再次开始主导高温效应, 但产生的电流方向相反. 由于热释电效应的存在, 该器件的响应时间得到了很大的提高, 在0 V偏压下, 该器件仅需15 μs的时间即可将其状态从关闭变为开启. 而在外加1.5 V偏压且不产生热释电信号时, 该器件的上升时间需要4 ms.这一结果说明, 由于热释电光电子学效应的存在, Au/ZnO构成的光探测器对紫外光的响应速度有了极大的提高, 而且还提高了整体光电检测性能, 使该光探测器成为热释电-光电子学应用的理想选择. 类似地, 李舟课题组[57]也制备了基于Au纳米粒子和ZnO纳米线构成的光探测器, 并利用局域表面等离子体共振增强热释电光电子学效应. 在波长为325 nm、光照功率密度为68 nW cm^{-2}的条件下, Au纳米粒子修饰后的光电探测器的响应度从0显著提高到0.485 mA W^{-1}, 检测灵敏度从0提高到27.49×10^{10} Jones. 在功率密度为170 nW cm^{-2}的光照射下, 自供电光探测器的响应度和探测率显著提高了3290%以上和3298%以上.

王中林课题组[58]通过水热合成和磁控溅射工艺, 制备了基于ZnO/Ag接触的自供电柔性紫外光探测器, 发现了二次热释电效应. 图3(a)的I-V曲线表明ZnO纳米线和Ag电极之间形成了肖特基接触. 在不同的光照

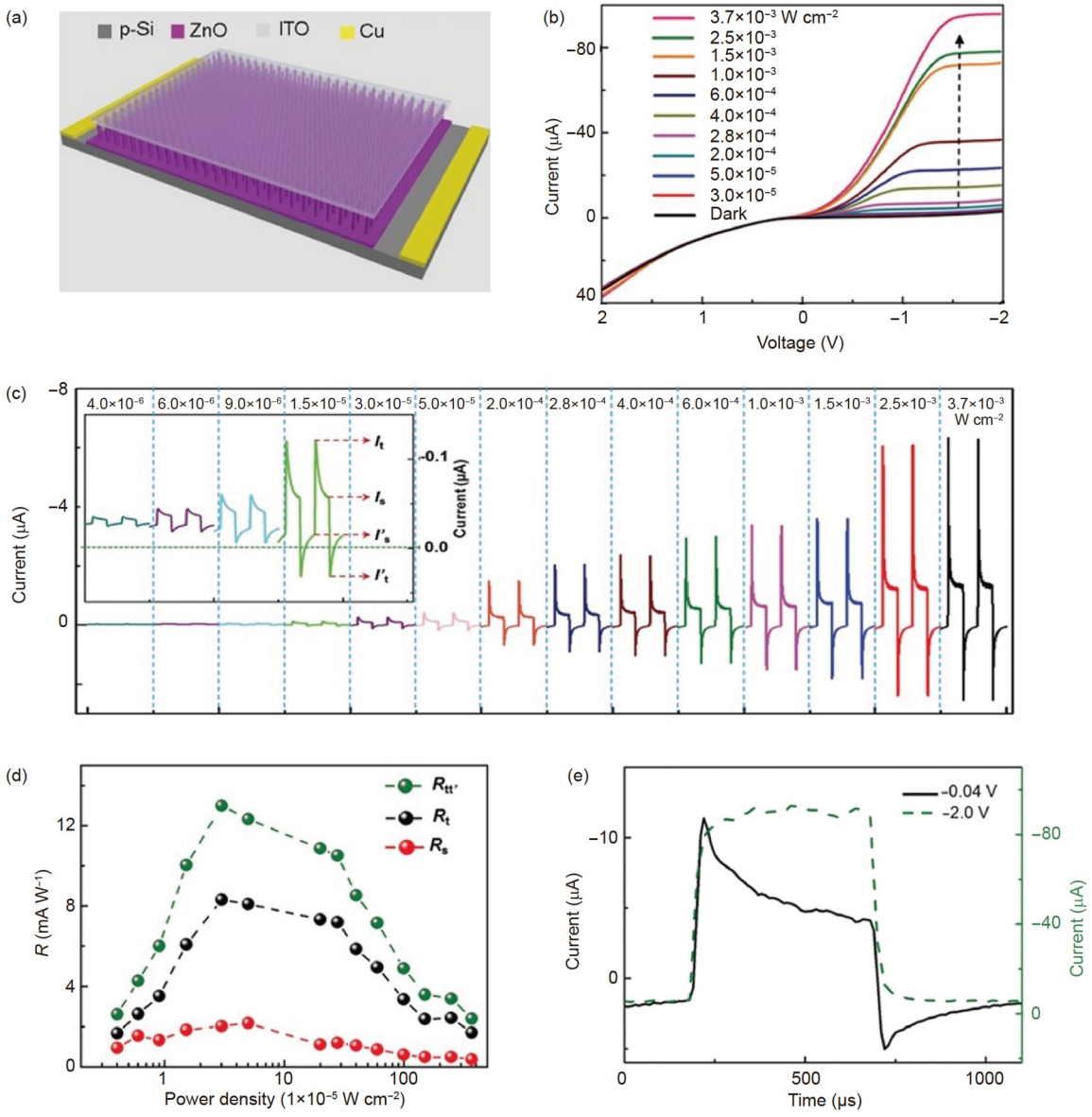

图 2　(a) 基于p-Si/n-ZnO接触的器件结构图; (b) 器件的*I-V*曲线; (c) 325 nm激光以不同光强照射时器件的输出电流; (d) 不同光强下器件的光电流, 热释电电流以及热释电电流尖峰差值对应的光响应度; (e) 施加−0.04和−2 V偏压时器件的响应时间[34]

Figure 2　(a) Structure of the device based on p-Si/n-ZnO contact; (b) *I-V* curve of the device; (c) output current of the device with different light intensities of the 325 nm laser; (d) photocurrent, pyroelectric current, and the difference of pyroelectric current spikes corresponding to the optical responsiveness of the device at different light intensities; (e) response time of the device when bias voltage of −0.04 and −2 V is applied [34]. Copyright©2016, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

强度下, 由于热释电-光电耦合增强效应, 激光照射的瞬间产生的电流$I_{\mathrm{pyro+photo}}$对应的光响应度$R_{\mathrm{pyro+photo}}$始终大于稳态光电流I_{photo}对应的光响应度R_{photo}, 在3.8×10^{-5} W cm^{-2}的功率密度下$R_{\mathrm{pyro+photo}}$显示最大值约为1.25 mA W^{-1}, 相对于从稳态信号获得的值提高了1465%, 其结果如图3(b)所示. 此外, 在ZnO/Ag结构中, 热释电光电子学效应能够增加光照过程中产生的电荷量, 并且可以缩短瞬态峰值电流$I_{\mathrm{pyro+photo}}$过渡到稳态电流I_{photo}的衰减时间常数τ_{Decay}. 通过对热释电电流I_{pyro}与时间t进行积分得到热释电电荷Q_{pyro}, 从图3(c)可看出

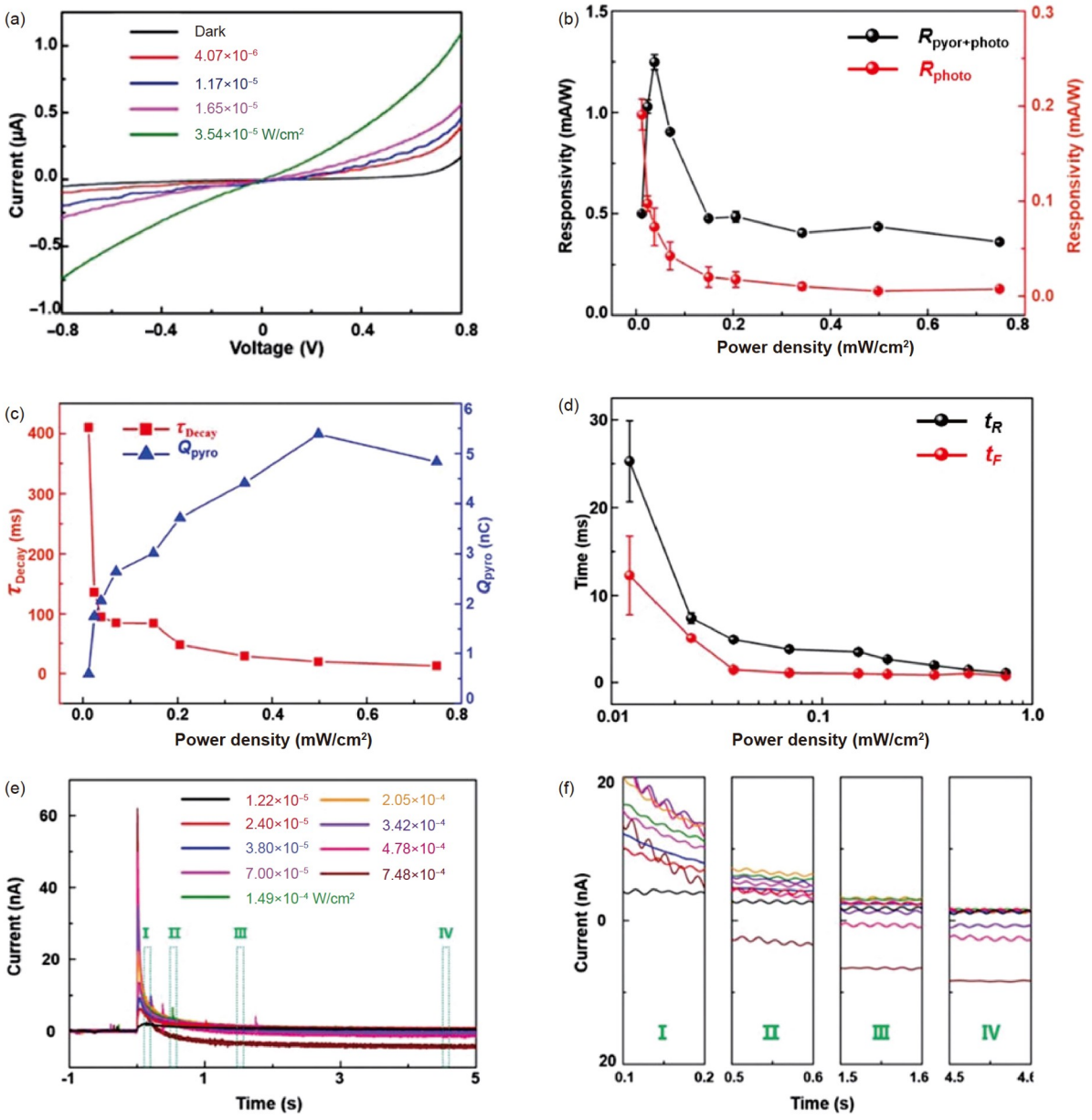

图 3 (a) 基于ZnO/Ag接触的器件的*I-V*曲线; (b) 热释电-光电耦合电流$I_{pyro+photo}$及稳态光电流I_{photo}在不同光强下对应的光响应度; (c) 不同光强下$I_{pyro+photo}$的衰减时间及产生的电荷量; (d) 不同光强下$I_{pyro+photo}$的上升和下降时间; (e) 不同光强下$I_{pyro+photo}$及I_{photo}的变化; (f) 图(e)中电流信号的放大图[58]

Figure 3 (a) *I-V* curves of the ZnO/Ag contact-based device; (b) corresponding photoresponsivity of the coupled pyroelectric-photo current $I_{pyro+photo}$ and steady-state photocurrent I_{photo} at different light intensities; (c) decay time of $I_{pyro+photo}$ and the amount of charge generated at different light intensities; (d) rise and fall times of $I_{pyro+photo}$ at different light intensities; (e) changes of $I_{pyro+photo}$ and I_{photo} at different light intensities; (f) enlarged view of the current signal in Figure (e) [58]. Copyright©2018, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

随着光强增加, 热释电产生的电荷量也逐渐增加; 此外, 衰减时间常数τ_{Decay}也随着光强的增加而显著降低. 由于热释电光电子学效应的增强效果, 该器件的上升时间和下降时间明显减少了, 图3(d)展示了不同光强下器件的上升和下降时间. 此外, 通过研究发现温度升高也会导致纤锌矿ZnO晶体发生热变形, ZnO纳米线内部也会因热应变效应产生同方向的相对持续热电势(称为二次热电势), 从而降低界面处肖特基势垒的

高度. 通过将325 nm激光的功率密度从1.22×10^{-5}增加至7.84×10^{-4} W cm^{-2}, 可以看出, 瞬态短路电流$I_{\text{pyro+photo}}$随功率密度的增加而增大, 而I_{photo}先增大后减小, 其结果如图3(e)和图3(f)所示. 由于肖特基势垒高度受光致热应变效应引起的相对持久极化电荷的极大调节, 因此在肖特基结内改变了光生载流子的传输特性, 导致稳态光电流随着功率密度的增加而降低. 当功率密度足够大时, 稳态光电流变为反向. 上述结果表明, 半导体ZnO与金属接触容易形成肖特基结, 且存在的热释电光电子学效应同样也会使器件对光照的响应变得灵敏.

2.3　半导体-有机物接触的热释电光电子学效应

钙钛矿太阳能电池是目前收集光能时常用的电子器件之一, 当激光照射在以钙钛矿为基础的电子器件上时, 能够产生明显的光伏效应. 钙钛矿作为收集光能的常用的有机物材料, 在与非中心对称的半导体材料接触形成电子器件时, 会同时产生光电和热释电, 从而产生热释电光电子学效应[59~61].

王中林课题组[36]通过将ZnO与钙钛矿结合, 构成自供电ZnO/钙钛矿异质结构光电探测器, 并发现热释电光电子学效应使ZnO/钙钛矿异质结光探测器的性能有了大幅度提升, 且热释电光电子学效应对温度存在较大的依赖性. 在300 K条件下的$I_{\text{pyro+photo}}$和I_{photo}始终比77 K时的电流值大, 且随着光强增加, $I_{\text{pyro+photo}}$和I_{photo}也逐渐增加, 这与半导体-半导体接触时的结果相似, 展示了高温对ZnO/钙钛矿异质结光电探测器的$I_{\text{pyro+photo}}$和I_{photo}增强效应. 当器件中不存在ZnO层时, 输出的电流中也不存在热释电信号, 且电流信号远小于ZnO/钙钛矿异质结构的电流信号, 这充分说明了ZnO/钙钛矿结构所产生的热释电光电子学效应对于输出电流有显著的增强效果. 通过计算电流增强比$(I_{\text{pyro+photo}}-I_{\text{photo}})/I_{\text{photo}}$可发现, 当热释电光电子学效应存在时该探测器对紫外光的电流响应在77 K时增强了174.1%, 在300 K时增强了28.7%, 这为低温条件下的高输出性能的光探测器提供了很好的参考价值. 在不同温度下, 热释电电流的平均值也随着温度的降低而逐渐升高, 且光强越大, 对应的热释电电流平均值也越大. 此外, 在对器件施加正向偏压时, 可以发现低温条件下热释电光电子学效应导致的电流增强效果同样优于高温条件下的值, 且外部施加的正向偏压越大, 增强效果越弱, 这可能与偏压导致热释电信号的衰减有关. 上述结果说明了ZnO与有机物钙钛矿接触时, 也会产生热释电光电子学效应, 且该耦合效应对于器件的输出性能有明显的提高.

杨亚课题组[62]通过将ZnO纳米线阵列与聚(3-己基噻吩)(P_3HT)薄膜接触, 得到了热释电-光电子耦合增强的太阳能电池. 图4(a)的扫描电子显微镜图展示了器件的横截面结构. 随着光照强度的增加, 该器件的光电流逐渐增加, 如图4(b)所示. 当对该器件施加周期性温度变化时, 能够产生明显的热释电电流, 如图4(c)所示, 当以30 lux的LED照射器件时, 由于太阳能电池的光伏特性, 器件的电流迅速增加到30 nA, 当该器件的温度周期性地从室温冷却到6°C时, 可以看到出现明显的热释电信号; 当LED的光照度为77 lux时, 光电流和热释电电流随着光强的增加也得到了提升. 图4(d)展示了随着光强的增加, 光电流I_{photo}以及热释电电流与光电流的相对值$I_{\text{pyro+photo}}-I_{\text{photo}}$均会增加, 表明了$P_3HT$/ZnO太阳能电池在LED照明下的热释电增强光伏特性. 通过对器件进行冷却降温, 在室内光照下器件的输出电流从105急剧增加到124 nA, 提高了18%, 其结果如图4(e)所示; 当对器件进行加热时, 其电流下降率也达到了21%, 如图4(f)所示. 本研究再次证明了温度变化引起的热释电光电子学效应对半导体-有机物材料构成的太阳能电池的性能有显著的提升作用. 与其他接触材料不同的是, 该器件的输出性能受温度影响非常明显, 且温度越低, 器件的电流增强效果越明显.

2.4　半导体-氧化物接触的热释电光电子学效应

ZnO薄膜在与氧化物接触时, 同样也能够构成光探测器[63~65]. 当半导体与氧化物材料接触时, 二者之间由于能带差异也会造成能带弯曲, 从而影响载流子的流动.

Joondong Kim等人[66]设计并制造了具有Cu_4O_3/ZnO/FTO/玻璃结构的半透明光电探测器, 并研究了不同电极对该器件的热释电光电子学效应的影响. 当使用的氧化铟锡(ITO)用作顶部接触, 显示出69/80 μs的上升/下降时间, 以及36 mA W^{-1}的高响应度和8.83×10^8 Jones检测率; 当单独应用银纳米线(AgNWs)网络时, 显示出相对较高的动态光响应速度, 上升/下降时间可达60/70 μs, 响应度和检测率分别为262 mA W^{-1}

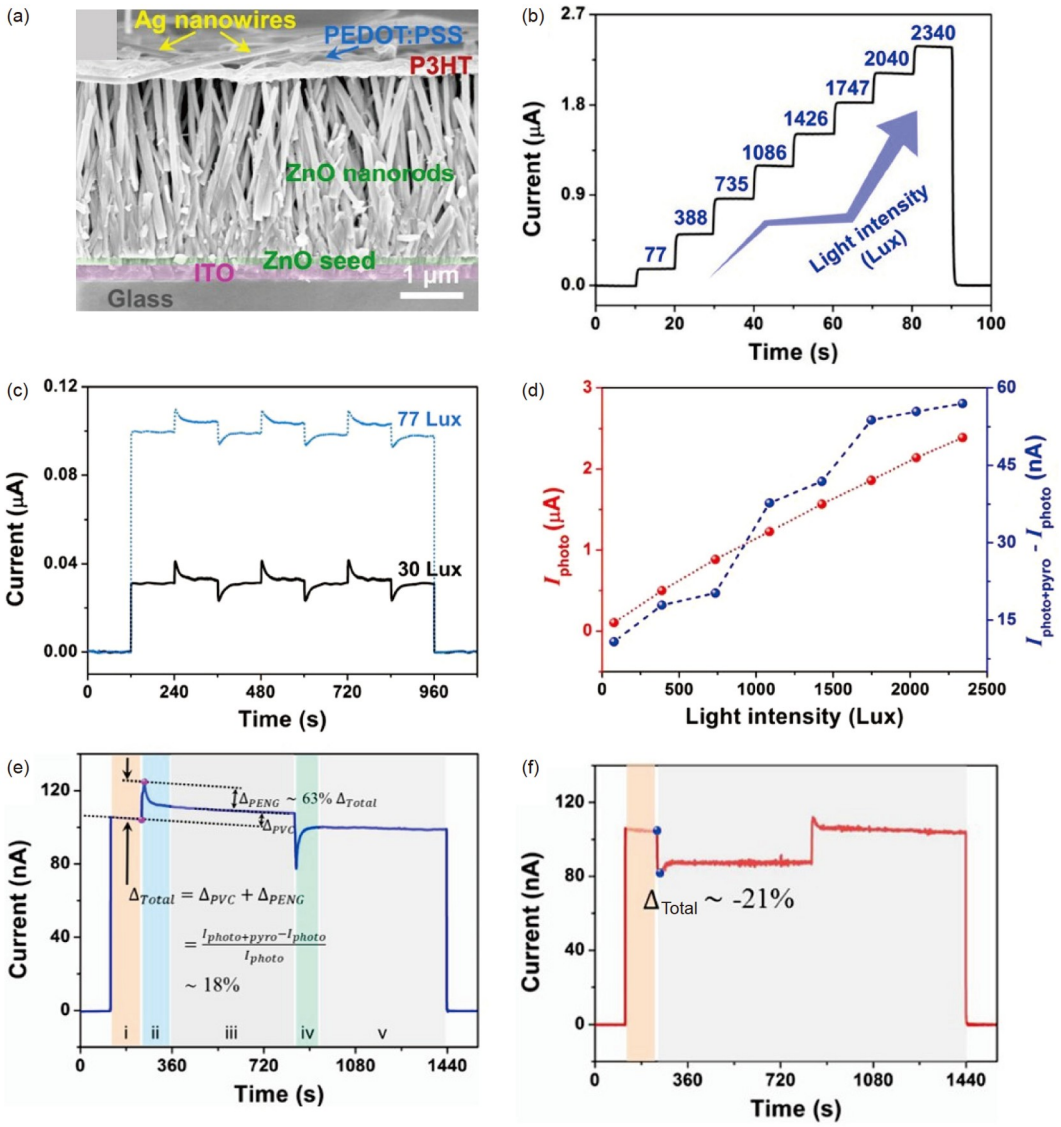

图 4 (a) 基于ZnO/聚(3-己基噻吩)(P_3HT)的器件扫描电子显微镜图; (b) 不同光强下器件的光电流; (c) 光照条件下对该器件施加周期性降温时输出电流的变化; (d) 不同光强下器件的稳态光电流I_{photo}及热释电-光电耦合电流与光电流的差值$I_{pyro+photo}-I_{photo}$; (e) 室内光照下对器件周期性降温时电流的增加率; (f) 室内光照下对器件周期性升温时电流的下降率[62]

Figure 4 (a) Scanning electron micrographs of ZnO/poly(3-hexylthiophene) (P_3HT)-based devices; (b) photocurrent of the device at different light intensities; (c) variation of the output current when periodic cooling is applied to the device under illumination conditions; (d) steady photocurrent I_{photo} and the difference between the coupled pyroelectric-photo current and photocurrent $I_{pyro+photo}-I_{photo}$ of the device at different light intensities; (e) the increase rate of current when periodic cooling is applied to the device under room illumination; (f) the increase rate of current when periodic warming is applied to the device under room illumination [62]. Copyright©2016, American Chemical Society.

和3.66×10^9 Jones. 最后, 当采用混合的具有AgNWs涂层的ITO时, 显示出7/10 μs的超高上升/下降时间, 最高响应度为488 mA W^{-1}, 与仅使用ITO电极的器件相比提高了1355倍.

Silva等人[67]通过在n-ZnO和n-Si中插入了氧化层SnO_x构成了n-Si/p-SnO_x/n-ZnO三层异质结, 并研究了热释电和光电耦合作用下该器件优异的光电性能. 由于耦合效应, 在405 nm波长激光的照射下, 该探测器的性能随着斩波器频率的增加而提高; 当激光功率密度为36 mW cm^{-2}时, 其最佳响应度和检测率分别为

36.7 mA W^{-2}和1.5×10^{11} Jones. 这一器件与钙钛矿/Si异质结和过渡金属二硫化物横向异质结器件相比，具有相当强的光电探测器特性.

王幸福等人[68]将Al_2O_3薄膜插入p-Si和n-ZnO纳米线中构成p-Si/Al_2O_3/n-ZnO NWs异质结近红外光探测器，该器件表现出高达0.41 A W^{-1}的优异光响应性和3.68×10^{12} Jones的检测率，其光响应时间低至15 μs.这些结果比之前报道的大多数基于半导体纳米线甚至其他新兴二维材料的近红外光探测器都要好得多. 该器件性能的提高，主要是由于在p-Si/Al_2O_3/n-ZnO NWs的内建电场耦合作用下, ZnO NWs内产生的热电势可以有效地促进电荷载体的分离和传输; 此外，插入的Al_2O_3纳米层不仅可以钝化界面缺陷, 还可以作为抗反射膜来提高硅的近红外吸收. 在上述双重作用下, 热释电光电子效应更加显著，使得该光探测器的性能被明显提高.

Junsin Yi等人[69]通过在ZnO薄膜上溅射V_2O_5薄膜, 使用ITO作为上下电极，检测出热释电光电子学效应. 由于界面能带弯曲，来自ZnO的电子注入不允许进入顶部V_2O_5. 事实上，V_2O_5的存在不仅阻止了光生电子的流动，而且还阻止了与来自ZnO的空穴在接触处的复合，其能带结构如图5(a)所示. 图5(b)展示了ZnO与V_2O_5接触时的*I*-*V*曲线, 可以看出在零偏置电压且存在光照下, 该器件能够产生光电流, 证实了ZnO与V_2O_5接触形成了内建电场. 通过图5(c)的*I*-*T*曲线可以明显看到, 在波长为λ=365 nm, 光强为4 mW cm^{-2}的脉冲紫外光照射下, 由于热释电光电子学效应, 该器件的光电流从19 μA增强到42 μA, 在光照开启和关闭的瞬间, 电流的波形与热释电光电子学效应的四个阶段一致. 图5(d)展示了该器件显示出超快的响应速度, 上升时间为~4 μs，下降时间为~16 μs.此外，测量到该探测器的光响应和光电探测率分别为~36.34 mA W^{-1}和~6.04×10^{14} Jones，两者均提高了725%. 上述结果充分证明了ZnO与V_2O_5接触产生的热释电光电子学效应能够对该探测器的光响应性能产生大幅度提高. 此外, 为了进一步证实热释电电势对该器件的超快响应的作用, 通过对该器件施加不同的偏压, 研究了器件在不同偏压下的光响应，如图5(e)~(g)所示. 可以发现偏压的大小及方向会影响该器件对光照的响应, 在0.2 V 偏压时仅观察到热释电尖峰，这很可能是由于结电位被抵消了.

通过总结半导体薄膜与不同材料接触时所构成的光探测器的电学性能，可以发现只要选择的半导体材料具有非中心对称的特点，它在与不同材料接触形成不同界面时，均会产生热释电光电子学效应，且该效应的存在使器件的输出电流有一定的提高，且器件的光响应度和光电探测率也会得到大幅度提升. 这也充分说明了热释电-光电效应对于不同的接触界面的光探测器均会产生积极影响，且接触材料种类不受限制, 这也为制造高灵敏度的光探测器提供了非常大的参考价值.

3　增强热释电光电子学效应的其他方法

通过将半导体与各种材料接触，产生的热释电光电子学效应对于光探测器的性能有了明显的提升. 为了进一步优化光探测器的性能，研究者们通过各种办法来改变器件接触界面处的势垒高度，从而改变器件的性能. 本章将主要总结通过压电-热释电-光电耦合和铁电-热释电-光电耦合等多物理场耦合作用，以及对材料进行掺杂等方法，来实现热释电光电子学效应的增强效果，从而进一步探索高性能的光探测器在光电子器件方面的巨大应用潜力.

3.1　压电-热释电-光电耦合效应

当对材料施加压力使材料产生应变时，器件界面处的势垒高度会发生一定的改变，从而影响载流子的传输特性[70~72]. 基于Cu(In,Ga)Se_2(CIGS)的材料由于高吸收系数、可调带隙，以及出色的稳定性在光电器件中得到了广泛的应用. 王中林课题组[73]在云母基板上制造了基于CIGS/CdS/ZnO异质结的柔性太阳能电池, 并通过基于ZnO薄膜的压电和热释电光电子学效应展示了器件增强的性能. 当以~0.6°C S^{-1}的速率将温度从31°C降低到2°C时，由于热释电光电子学效应的存在，该器件的能量转换效率从13.48%提高到14.23%, 通过进一步施加静态压缩应变，通过压电光子效应进一步提高14.37%. CIGS/CdS/ZnO异质结内部热释电电势和压电电势对能带的调控被认为是导致该现象的原因.

王淑芳等人[74]构建了$MAPbI_3$/n-Si异质结光探测器，并对器件垂直方向施加压力引入压电光电子效应, 从而提高器件的光响应度. 当用780 nm激光以

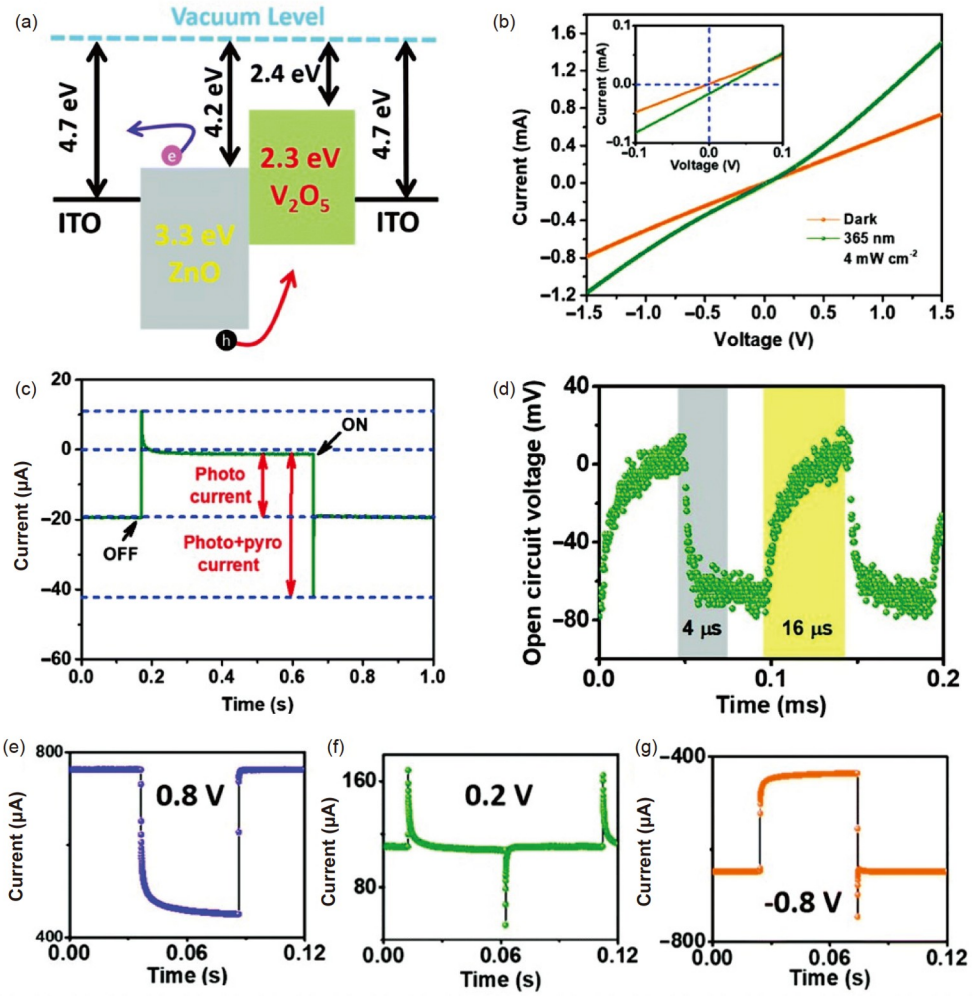

图 5 (a) 基于ZnO/V_2O_5接触的器件能带图; (b) 该器件在光照和黑暗下的*I-V*曲线; (c) 波长为365 nm, 光强为4 mW cm^{-2}时器件的I-T曲线; (d) 光照开启和关闭时器件的响应时间; (e-g) 施加不同偏压时器件的输出电流[69]

Figure 5 (a) Energy band diagram of the device based on ZnO/V_2O_5; (b) *I-V* curve of the device under light and darkness; (c) *I-T* curve of the device at a wavelength of 365 nm and light intensity of 4 mW cm^{-2}; (d) response time of the device when light is turned on and off; (e)–(g) output current of the device when different bias voltages are applied [69]. Copyright©2018, The Royal Society of Chemistry.

6.37 mW cm^{-2}的光强照射器件并对其垂直方向施加压力时, 施加的压力越大, 热释电尖峰信号和稳定的光电信号也越大. 随着垂直压力从0增加到155 kPa, 上升时间和下降时间分别从17降到9 ms, 以及56降到25 ms, 响应和恢复速度分别增强了1.9倍和2.2倍. 此外, 施加的压力越大, 相对电流$\Delta I/I_0$(其$\Delta I=I_{pressure}-I_0$, $I_{pressure}$和I_0分别是有压力和无压下的电流)也是逐渐增大的, 另外器件的光响应度也随着施加压力的增大逐渐增大. 上述结果充分说明了垂直方向的压力对于器件光响应度的增强效果. 上述增强效果归因于利用极化电荷调制异质结能带结构的压电光子学和热释电光电子学耦合效应.

王中林课题组[75]制备了基于PEDOT:PSS/ZnO的自供电有机/无机柔性光探测器, 并研究了外部施加的应变对热释电光电子学效应和光伏效应的影响. 通过将器件与三维位移台进行结合, 可以实现对器件的拉伸和压缩应变, 其结果如图6(a)所示. 当用325 nm的激光以不同的光强照射该器件时, 热释电光电子学效应耦合产生的电流$I_{pyro+photo}$始终大于光伏效应产生的稳态电流I_{photo}, 且二者均随着光强的增加逐渐增加; 此外, 电流增强比也随着光强的增大而增加, 如图6(b)所示. 当对器件施加不同大小的应变时, 其电流信号如

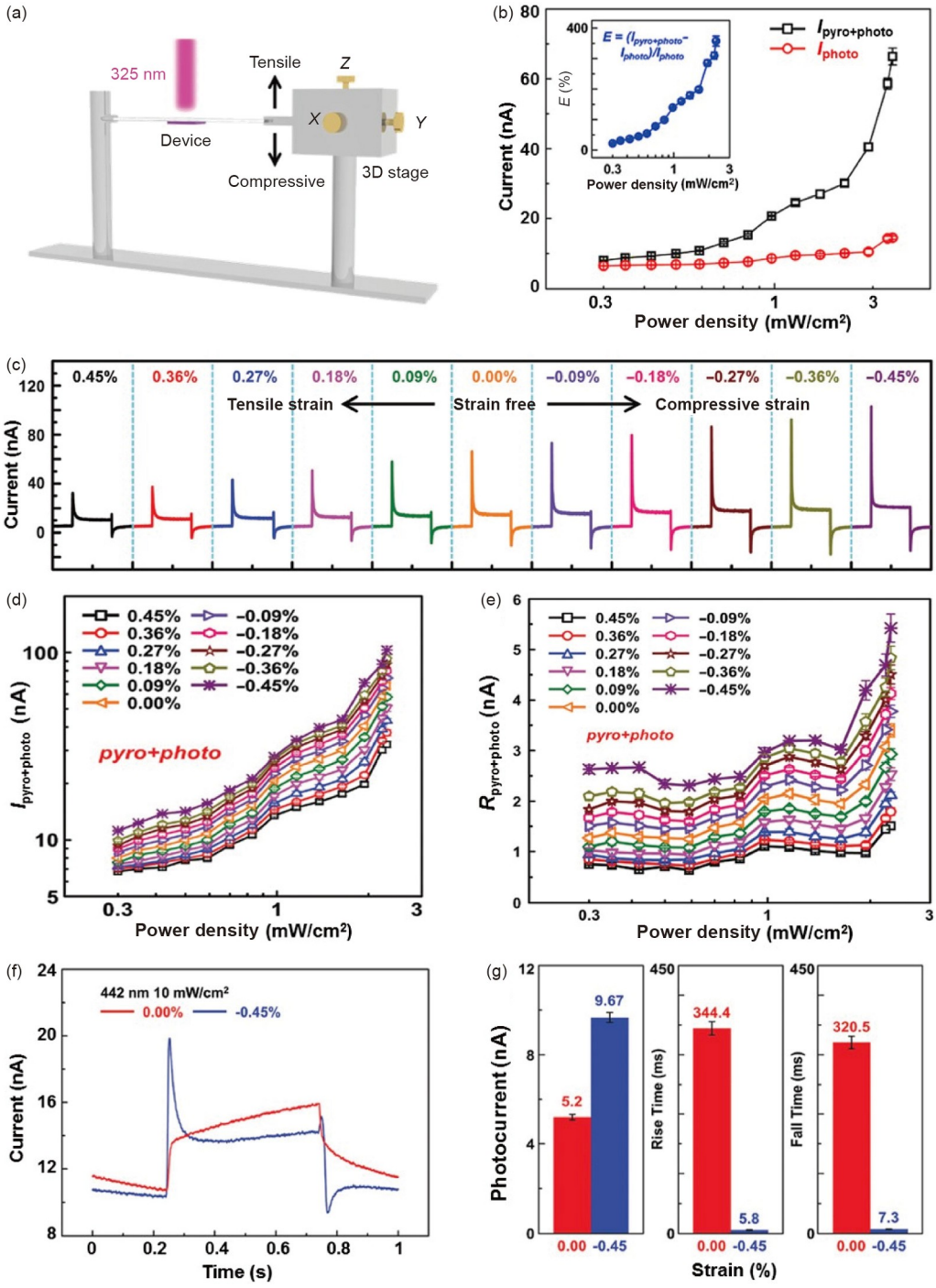

图 6　(a) 基于PEDOT:PSS/ZnO器件在施加应变时的结构图; (b) 不同光强下该器件的热释电-光电耦合电流$I_{pyro+photo}$及稳态光电流I_{photo}; (c) 施加不同外部应变时器件输出电流的变化; (d)~(e) 在各种光强下施加不同应变时器件的$I_{pyro+photo}$(d)及对应的光响应度$R_{pyro+photo}$(e); (f)~(g) 施加−0.45%的压缩应变和不施加应变时, 器件的*I-T*曲线(f)及光电流、上升时间和下降时间(g)[75]

Figure 6　(a) Structural diagram of the PEDOT:PSS/ZnO-based device when strain is applied; (b) the pyroelectric-photoelectric coupling current $I_{pyro+photo}$ and steady photocurrent I_{photo} of the device at different light intensities; (c) variation of the device output current when different external strains are applied; (d)–(e) the $I_{pyro+photo}$ (d) and the corresponding photoresponsivity $R_{pyro+photo}$ (e) of the device when different strains are applied at various light intensities; (f)–(g) *I-T* curves (f) and the photocurrent, rise time and fall time of the device (g) without strain and with −0.45% compressive strain [75]. Copyright©2017, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

图6(c)所示. 随着压缩应变幅度增加, 耦合电流$I_{pyro+photo}$和稳态电流I_{photo}均逐渐增加; 但对器件施加拉伸应变时, 应变幅度越大, 两种电流却越来越小. 产生这种现象的原因是施加压缩应变时, PEDOT:PSS/ZnO异质结的势垒高度变高, 且由压缩应变和热电势产生的压电电荷在界面处均为正, 增强了有效的正热电势, 从而使得$I_{pyro+photo}$和I_{photo}均增大; 而对器件施加拉伸应变时, 异质结处势垒的降低, 以及界面处产生的负压电电荷使得$I_{pyro+photo}$和I_{photo}均减小. $I_{pyro+photo}$和I_{photo}都随着拉伸应变而减小, 并随着压缩应变而增加, 这表明热释电光电子学效应和光伏效应同时在同一方向上被调制. 当对该器件施加不同应变, 并改变照在器件上的光强时, 可以发现在不同光照条件下压缩应变均能提升$I_{pyro+photo}$, 且压缩幅度越大, 电流提升幅度越大, 而拉伸应变则产生相反的规律, 具体结果如图6(d)所示. 当器件被325 nm的激光在2.30 mW cm^{-2}光强照射且施加−0.45%压缩应变下, 器件的光电流从≈14.5显著增强到≈103 nA, 显示出超过600%的显著改善. 同样地, 图6(e)展示了施加不同应变后器件的光响应度在不同光照强度下的变化, 其变化规律与耦合电流$I_{pyro+photo}$的变化规律一致, 说明压缩应变对于器件的响应度也有提高的作用. 此外, 可以通过施加−0.45%的压缩应变来引入热释电光电子学效应, 可以增强该光探测器对442 nm光照的响应, 包括光电流、上升时间和下降时间, 具体结果如图6(f)和(g)所示. 这项工作通过在光探测器件中施加应变, 发现应变对热释电光电子学效应的增强作用, 这也为多效应耦合提高热释电-光电子学信号提供了巨大参考价值.

3.2 铁电-热释电-光电耦合

上述报道的热释电光电子学效应, 都是基于半导体、热释电和光激发三者之间的耦合, 通过该耦合增强效应提高光探测器或太阳能电池的电学性能. 然而, 由于半导体材料具有较低的热释电性能, 要想实现更大的光电流调制仍然存在一定的问题. 因此, 有必要利用其他热释电性能更好的材料来实现下一代高性能热释电光伏器件. 通常铁电材料相对于半导体材料而言具有更好的热释电性能[76~78], 通过将铁电材料与热释电光电子学效应耦合, 构建铁电-热释电-光电耦合效应, 从而充分提高器件的电学性能.

杨亚课题组[79]利用$BaTiO_3$薄膜这一铁电材料实现了高性能的热释电光电子学效应. 在365 nm紫外光照射下, 通过温度的变化激起$BaTiO_3$中的热释电光电效应. 当以1.25 K/s的速率升温时, 电流信号先出现一个尖锐的峰值, 然后是一个稳定光电流平台, 随着光强和温度增加, 光电流和热释电电流均逐渐增加, 如图7(a)所示. 在0.6 mW cm^{-2}的光照强度下, 输出电流峰值可以提高30倍以上. 当以−1.14 K/s的速率降温时, 热释电信号与光电信号相反, 但降温使得光电流增加幅度更大, 如图7(b)所示. 上述结果这可以很好地归因为$BaTiO_3$和ITO电极之间的界面处的热释电光电子学效应诱导的能带弯曲.

郑阳等人[80]将二维铁电钙钛矿单晶材料PMA_2PbCl_4与金属Bi/Ag结合, 构成了Ag/Bi/PMA_2PbCl_4/Bi/Ag自驱动光探测器. 由于该铁电材料具有优异的热释电系数, 当320 nm的激光照射在器件上时, 光照引起的温度变化使器件产生较大的热释电信号. 通过计算耦合电流$I_{pyro+photo}$, 光电流I_{photo}, 以及激光开启和关闭瞬间产生的电流尖峰差值$I_{pyro+photo-pyro}$, 所对应的光响应度, 得到$I_{pyro+photo-pyro}$, 对应的光响应度最高可达9 A/W, 远高于之前报道的自驱动紫外光探测器, 结果如图7(c)所示. 与光伏效应引起的光响应度相比, 该铁电材料中的热释电光电子学效应引起的响应度大128倍. 通过计算相同条件下的检测率可以发现, 电流尖峰差值$I_{pyro+photo-pyro}$所对应的检测率最大, 可达1.01×10^{11} Jones, 结果如图7(d)所示. 更重要的是, 由该二维铁电钙钛矿材料构成的光探测器在高湿度、连续激光照射和热条件下表现出显著的稳定性.

通过上述结果可以看出, 由于铁电材料相对于半导体而言具有优异热释电系数, 从而可以产生较大的热释电信号. 基于这一特点, 可以充分激发光照时铁电材料的热释电光电效应, 从而扩展铁电材料在高性能的热释电-光电耦合电子器件方面的应用范围.

3.3 掺杂对热释电光电子学效应的影响

掺杂作为改善器件输出性能常用的方法之一, 在半导体及微电子器件方面得到了广泛的应用. 通过掺入不同的元素, 能够使材料内部的原子结构产生变化, 对于半导体材料而言, 掺杂能够引入施主离子或受主离子, 使得材料的载流子的浓度甚至类型发生变化, 从而改变器件的光电性能[81~83].

阚彩霞等人[84]制备了一种由掺Ga的ZnO微米线

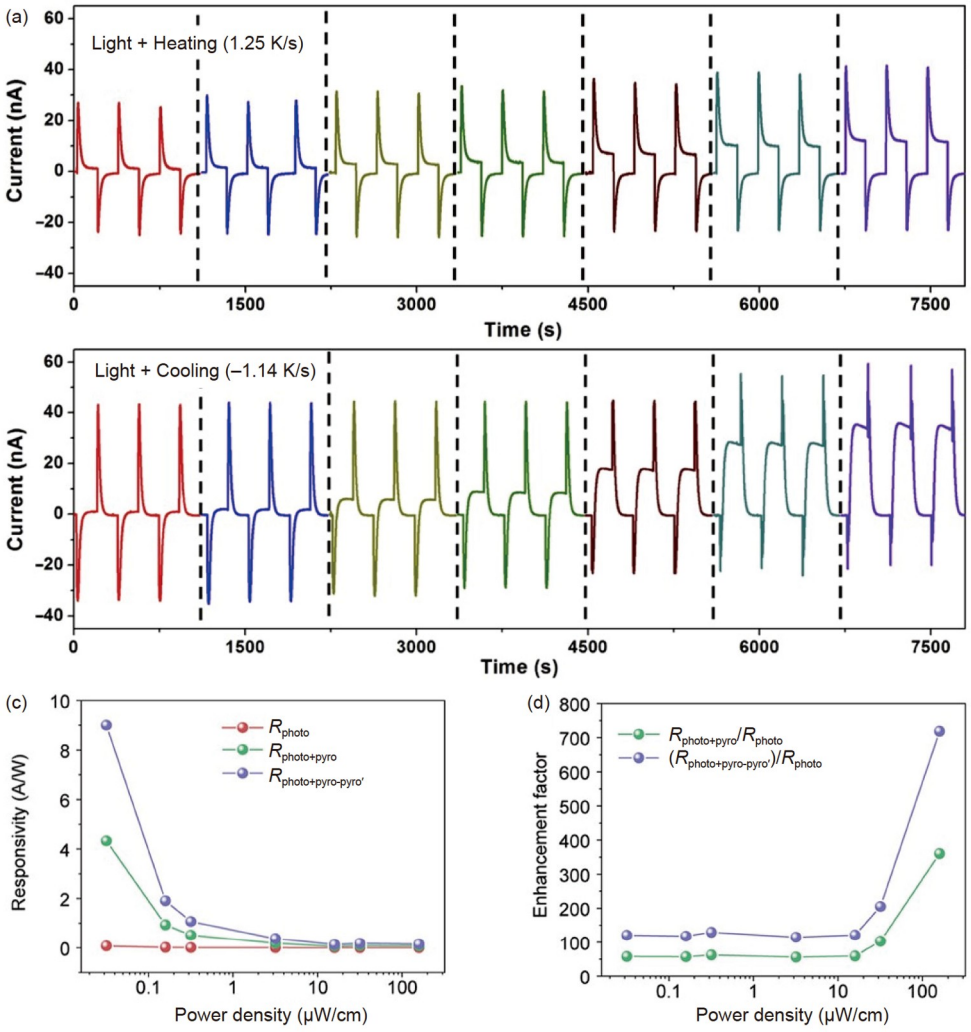

图 7　(a) 基于$BaTiO_3$薄膜的器件在不同光强下以1.25 K/s的速率升温时输出电流的变化[79]; (b) 不同光强下该器件在−1.14 K/s的速率降温时输出电流的变化[79]; (c) 基于二维铁电钙钛矿材料PMA_2PbCl_4在不同光强下, 耦合电流$I_{pyro+photo}$、光电流I_{photo}以及激光开启和关闭瞬间产生的电流尖峰差值$I_{pyro+photo-pyro}$, 所对应的光响应度[80]; (d) 图(c)条件下对应的电流提高因子[80]

Figure 7　(a) The change of the output current of the device based on $BaTiO_3$ thin film at different light intensities at a rate of 1.25 K/s ramp-up [79]; (b) the change of the output current of the device at different light intensities at a rate of −1.14 K/s ramp-down [79], Copyright©2018, The Author(s). This is an open access article under the CC BY license; (c) the corresponding photoresponsivity to the coupling current $I_{pyro+photo}$, the photocurrent I_{photo}, and the current difference of current spikes $I_{pyro+photo-pyro}$, generated at the moment of laser on and off at different light intensities based on the two-dimensional ferroelectric chalcogenide material PMA_2PbCl_4 [80], Copyright©2022, American Chemical Society; (d) the current enhancement factor corresponding to the conditions in Figure (c) [80]. Copyright©2022, American Chemical Society.

(ZnO:Ga MW)和p-GaN层组成的自供电光探测器, 并系统地研究了Ga掺杂浓度对热释电及光电信号的影响. 随着ZnO:Ga MWs中Ga浓度的逐渐增加, 测得器件的光电流I_{photo}先增加后减小, 开始时光伏电流的增加归因于适当浓度的Ga掺杂导致表面缺陷减少和ZnO:Ga MW的载流子传输特性增加[85~87]. 当Ga掺杂量进一步增加时, ZnO:Ga MWs中相对较高的载流子浓度可以缩小n-ZnO:Ga/p中的耗尽层宽度, 急剧变窄的耗尽层导致光伏电流急剧恶化, 进一步降低光伏灵敏度. 对于热释电光电效应耦合电流, 随着掺杂浓度的增加$I_{pyro+photo}$单调递增, 出现这一现象是由于ZnO:Ga MW中产生的热量随着Ga掺杂剂浓度的增加而增加, 在重掺杂时ZnO:Ga MW表现出更高的光热转换效率. 此外, Ga掺杂浓度越高, 热释电电流的衰减时间越短, 器

件的光响应度也明显增加. 上述结果表明Ga掺杂对于热释电光电子学效应有显著的增强作用, 使得器件对光照的响应变得更加灵敏.

王兆娜等人[88]将Mn元素掺入ZnO中构建了p-Si/n-$Zn_{1-x}Mn_xO$光探测器, 并发现由Mn梯度掺杂引起的梯度应变导致强极化场, 从而改善了器件的热释电光电子学效应和. 分级的p-Si/n-$Zn_{1-x}Mn_xO$光探测器具有约103 mA W^{-1}的平均光响应度, 相对于p-Si/n-ZnO提高了两个数量级. 在900 nm准单色光照射下, 响应度从0.18 mA W^{-1}增加到140 mA W^{-1}, 显示梯度应变诱导的极化场的增强因子达到了777.

王中林课题组[89]用N掺杂4H-SiC单晶芯片制造了具有潜在光映射和信息传输应用的高性能光探测器, 其优异的性能是通过源自肖特基和欧姆接触的共生调制的显着光致动态肖特基效应实现的. 通常情况下, 肖特基接触容易在材料之间建立内建电场, 从而为外部电子传输提供驱动力[90], 而欧姆接触形成的内建电场通常很小, 使得载流子的传输和收集比较困难, 导致器件的光响应度的较低. 当将两种连接方式结合时, 如图8(a)所示形成“肖特基+欧姆接触”, 器件可以同时支持电路中强大的驱动力和平滑的电流传输, 从而极大地优化了器件对光照的响应度和响应时间. 当该器件的两个电极在同侧连接且形成“肖特基+欧姆接触”时, 对4H-SiC中掺杂N元素, 首次证明了N掺杂4H-SiC单晶中存在热释电光电子学效应, 并实现了0.27 s的快速热释电响应时间, 几乎比在紫外线照射下从稳态信号(≈2.68 s)获得的响应时间短十倍, 如图8(b)所示. 当激光以25 mW的功率密度照射在电极附近时, 器件的最大瞬态光响应性达到9.12 nA mW^{-1}, 比传统的光电信号高约20%. 图8(c)展示了器件的两个电极在同侧连接形成“肖特基+欧姆接触”时, N掺杂4H-SiC中出现热释电-光电耦合增强效应, 当光照射在不同位置时电流大小不同且会出现反转. 图8(d)展示了电极同侧连接时的结构图及I_{photo}与I_{pyro}同向时电流的耦合增强效果. 图8(e)展示了器件的两个电极在异侧连接形成“肖特基+欧姆接触”时, N掺杂4H-SiC器件中不存在热释电光电子学效应, 图7(f)展示了电极异侧连接时的结构图, 可以看到激光开启时I_{photo}与I_{pyro}反向且耦合后的电流出现抵消效果, 从而导致热释电光电效应消失. 对于该器件, N掺杂能够激发器件的热释电光电子耦合增强效应, 但同时该效应也受器件与电极接触方式的影响.

Abha Misra等人[91]通过将卤族元素掺入氧化锌(ZnO)纳米棒(NRs)中, 彻底开发了由PEDOT:PSS/Cl:ZnO NRs组成的光探测器的热释电光电子学效应. 图8(g)展示了ZnO NRs中掺入不同卤族元素后激光照射时器件所能达到最大的温度, 可以看到Cl元素掺杂后器件升温幅度最大; 图8(h)展示了电荷密度对温度的依赖性. 与原始ZnONR相比, Cl掺杂的ZnO NRs(Cl: ZnO NRs)诱导产生大量自由电荷载流子以增强自供电光响应行为, 其响应电流增强近333%. 在不施加外部偏压且紫外线照射强度为3 mW cm^{-2}条件下, Cl:ZnO NRs PD的热释电电流相对于0.3 mW cm^{-2}时增强了405%. 此外, 由于热释电光电子学效应, 掺杂后该器件其他光响应参数如响应度、外量子效率和比探测率均有所提升.

通过上述结果可以看到, 通过在半导体材料中掺入合适的元素, 能够充分激发材料的热释电光电子学效应, 并且掺杂后器件在光照时的各种电学性能, 包括热释电电流, 响应时间以及光响应度等均有了不同程度的改善, 说明掺杂作为改善光探测器电学性能的一种有效的方法, 在高性能的光探测器方面具有非常大的应用前景.

4 总结与展望

在这篇综述中, 我们解释了热释电光电子学效应的机理, 总结了半导体材料与其他不同材料接触时产生的热释电光电子学效应, 包括半导体与半导体、半导体与金属、半导体与有机物以及半导体与氧化物的接触, 并总结了该效应对所形成的电子器件电学性能的影响, 包括热释电电流、光电流、光响应度、响应时间以及检测率等; 同时, 还分析了不同结构中影响热释电光电子学效应的其他因素, 如斩波器的频率、外置偏压大小, 以及温度等参数. 可以发现, 尽管不同材料与半导体材料接触时, 界面处的能带变化存在差异, 但接触界面处均形成了内建电场, 当光照射在二者接触界面时, 由光照引起的温度变化会瞬间激发热释电效应, 从而产生热释电与光电耦合的电流, 且不同接触材料中的热释电-光电耦合电流均表现出耦合增强效应, 从而使得器件对光照的响应变得更加灵敏迅速. 此外, 我们还总结了增强热释电光电子学效应信号的其他方法, 包括多物理场耦合作用, 如压电-热

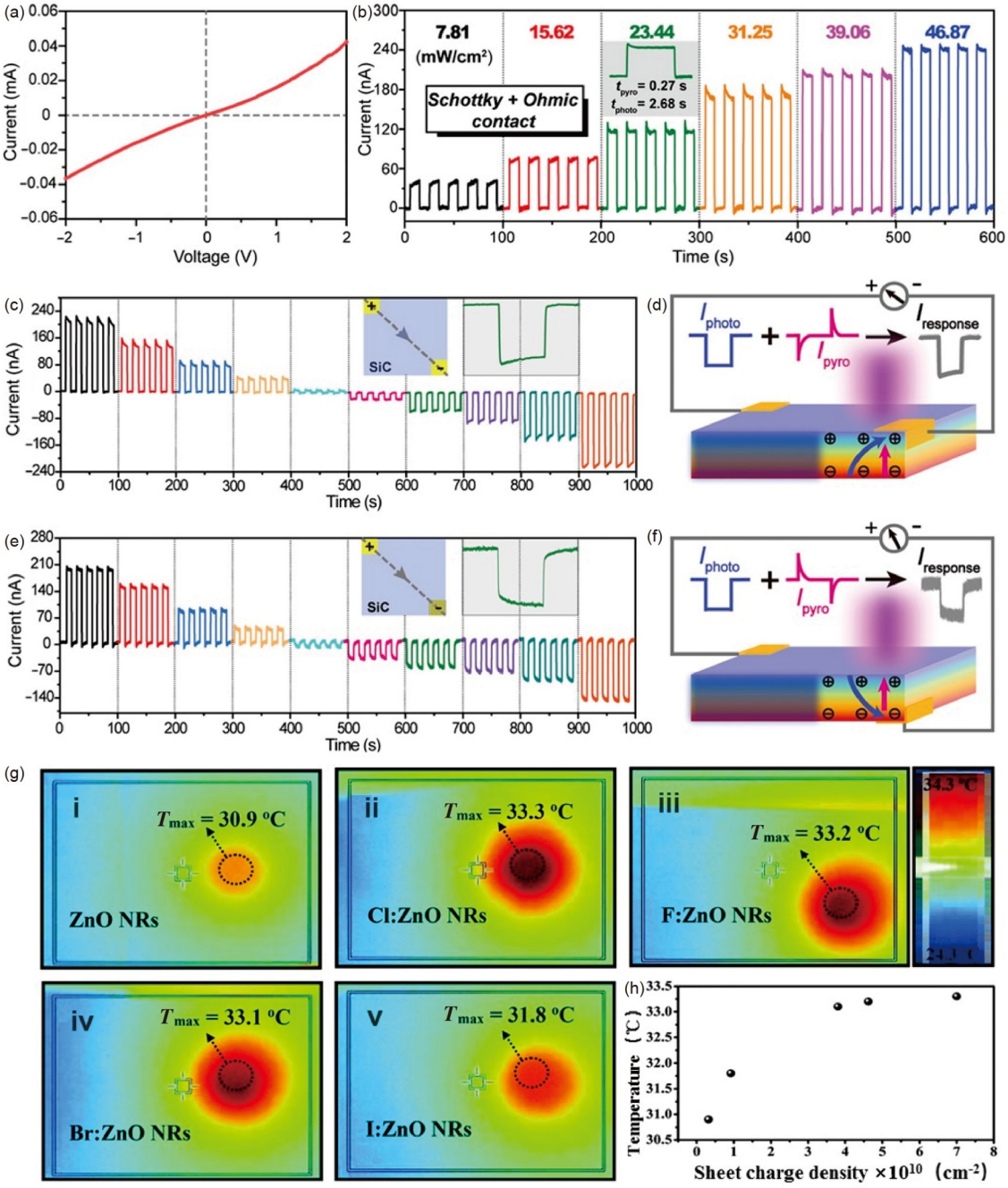

图 8　(a) 基于N掺杂4H-SiC单晶在“肖特基+欧姆接触”时的*I-V*曲线[89]; (b) 不同光强下该器件输出电流的变化[89]; (c)~(d) 光电信号与热释电信号同向时, 光照在不同位置处电流的变化(c)及电极连接方式(d)[89]; (e)~(f) 光电信号与热释电信号反向时, 光照在不同位置处电流的变化(e)及电极连接方式(f)[89]; (g) ZnO纳米棒中掺入不同卤族元素后激光照射时器件所能达到的最高温度[91]; (h) 电荷密度与温度的关系[91]

Figure 8　(a) *I-V* curve based on N-doped 4H-SiC single crystal in “Schottky+Ohmic contact” [89]; (b) the change of the output current of the device at different light intensities [89]; (c)–(d) the change of the current at different positions of the light (c) and the way of electrodes connection (d) when the photoelectric signal is in the same direction as the pyroelectric signal [89]; (e)–(f) the change of the current at different positions of the light (e) and the way of electrodes connection (f) when the photoelectric signal is reversed with the pyroelectric signal [89]; (g) the maximum temperature that the device can reach during laser irradiation when ZnO nanorods are doped with different halogen group elements [91]; (h) charge density versus temperature [91]. Copyright©2022, Wiley-VCH GmbH; Copyright©2018, The Royal Society of Chemistry.

释电-光电耦合和铁电-热释电-光电耦合, 以及通过掺杂来提高器件的热释电光电子信号. 通过总结发现, 当施加一定的压缩应变时, 器件的热释电光电子学效应有了明显的提高; 当选用铁电材料代替半导体作为光电器件的基本材料时, 铁电-热释电-光电的耦合同样使得器件的信号相对于纯光电信号而言明显增加; 此外, 通过对ZnO等半导体进行掺杂, 器件中载流子浓度增加或者缺陷的减少会导致热释电光电子学效应得到进一步改善.

由于热释电光电子学效应优异的耦合增强效果, 使得器件的输出电流以及对光照的响应速度得到了明显的提升, 且该效应在光探测器以及太阳能电池中被广泛应用. 然而, 在这些器件在实现大面积的商业化应用之前, 还面临一些挑战. 首先, 大部分基于热释电光电子学效应的光探测器都是在紫外光范围内工作, 对于可见光以及红外光区域的激光无法进行探测, 这限制了光探测器的应用范围. 因此, 将光探测器的工作范围扩展到可见光及近红外光波段, 是需要解决的一个问题. 其次, 对于多效应耦合来提高热释电光电子学效应的优化方法, 需研究更详细的机制来理解性能提高的具体原因, 弄清楚是哪一个因素导致载流子的传输方式或迁移率等发生改变; 对于元素掺杂提高性能的优化方法, 也需要更明确的机理来解释掺杂元素的类型以及缺陷等对材料性质造成哪些改变, 从而为进一步优化器件的性能提供参考. 最后, 需要进一步研发出性能优良的新型材料, 同时满足高光电和高热释电性能, 从而为商业化电子器件的广泛应用打下良好的基础.

参考文献

1 Feng Y, Han J, Xu M, et al. Blue energy for green hydrogen fuel: A self-powered electrochemical conversion system driven by triboelectric nanogenerators. Adv Energy Mater, 2021, 12: 2103143
2 Wang Y, Duan J, Zhao Y, et al. Self-powered PEDOT and derivate monoelectrodes to harvest rain energy. Nano Energy, 2017, 41: 293–300
3 Heo D, Song M, Chung S H, et al. Inhalation-driven vertical flutter triboelectric nanogenerator with amplified output as a gas-mask-integrated self-powered multifunctional system. Adv Energy Mater, 2022, 12: 2201001
4 Bui V T, Huynh N D, Chau N M, et al. High-temperature operatable triboelectric nanogenerator using microdome-patterned polyimide for self-powered sensors. Nano Energy, 2022, 101: 107612
5 Niu Y, Zeng J, Liu X, et al. A photovoltaic self-powered gas sensor based on all-dry transferred MoS_2/GaSe heterojunction for ppb-level NO_2 sensing at room temperature. Adv Sci, 2021, 8: 2100472
6 Han L, Zhao X, Ma M, et al. Self-powered visualization system by conjunction of photovoltaic effect and contact-electrification. Nano Energy, 2019, 57: 528–534
7 Wang X, Dai Y, Liu R, et al. Light-triggered pyroelectric nanogenerator based on a pn-junction for self-powered Near-Infrared Photosensing. ACS Nano, 2017, 11: 8339–8345
8 Xue H, Yang Q, Wang D, et al. A wearable pyroelectric nanogenerator and self-powered breathing sensor. Nano Energy, 2017, 38: 147–154
9 Zhao K, Wang Z L, Yang Y. Self-powered wireless smart sensor node enabled by an ultrastable, highly efficient, and superhydrophobic-surface-based triboelectric nanogenerator. ACS Nano, 2016, 10: 9044–9052
10 Zhao X, Zhang D, Xu S, et al. Stretching-enhanced triboelectric nanogenerator for efficient wind energy scavenging and ultrasensitive strain sensing. Nano Energy, 2020, 75: 104920
11 Fu H, Mei X, Yurchenko D, et al. Rotational energy harvesting for self-powered sensing. Joule, 2021, 5: 1074–1118
12 Zhang H, Yang Y, Su Y, et al. Triboelectric nanogenerator for harvesting vibration energy in full space and as self-powered acceleration sensor. Adv Funct Mater, 2014, 24: 1401–1407
13 Zhang M, Zhu W, Zhang T, et al. Lever-inspired triboelectric nanogenerator with ultra-high output for pulse monitoring. Nano Energy, 2022, 97: 107159
14 Morteza Najarian A, Vafaie M, Johnston A, et al. Sub-millimetre light detection and ranging using perovskites. Nat Electron, 2022, 5: 511–518
15 Liu W, Lv J, Peng L, et al. Graphene charge-injection photodetectors. Nat Electron, 2022, 5: 281–288
16 Zou Y, Zhang Z, Yan J, et al. High-temperature flexible WSe_2 photodetectors with ultrahigh photoresponsivity. Nat Commun, 2022, 13: 4372
17 Sahare S, Ghoderao P, Sharma M K, et al. Pyro-phototronic effect: An effective route toward self-powered photodetection. Nano Energy, 2023,

107: 108172
18 Lähnemann J, Den Hertog M, Hille P, et al. UV photosensing characteristics of nanowire-based GaN/AlN superlattices. Nano Lett, 2016, 16: 3260–3267
19 Oksenberg E, Popovitz-Biro R, Rechav K, et al. Guided growth of horizontal ZnSe nanowires and their integration into high-performance blue-UV photodetectors. Adv Mater, 2015, 27: 3999–4005
20 Fang X, Hu L, Huo K, et al. New ultraviolet photodetector based on individual Nb_2O_5 nanobelts. Adv Funct Mater, 2011, 21: 3907–3915
21 Li L, Gu L, Lou Z, et al. ZnO quantum dot decorated Zn_2SnO_4 nanowire heterojunction photodetectors with drastic performance enhancement and flexible ultraviolet image sensors. ACS Nano, 2017, 11: 4067–4076
22 Zheng L, Teng F, Zhang Z, et al. Large scale, highly efficient and self-powered UV photodetectors enabled by all-solid-state n-TiO_2 nanowell/p-NiO mesoporous nanosheet heterojunctions. J Mater Chem C, 2016, 4: 10032–10039
23 Deka Boruah B. Zinc oxide ultraviolet photodetectors: Rapid progress from conventional to self-powered photodetectors. Nanoscale Adv, 2019, 1: 2059–2085
24 Song W, Chen J, Li Z, et al. Self-powered Mxene/GaN van der Waals heterojunction ultraviolet photodiodes with superhigh efficiency and stable current outputs. Adv Mater, 2021, 33: 2101059
25 Chen J, Ouyang W, Yang W, et al. Recent progress of heterojunction ultraviolet photodetectors: Materials, integrations, and applications. Adv Funct Mater, 2020, 30: 1909909
26 Wu D, Guo J, Wang C, et al. Ultrabroadband and high-detectivity photodetector based on WS_2/Ge heterojunction through defect engineering and interface passivation. ACS Nano, 2021, 15: 10119–10129
27 Yadav P V K, Ajitha B, Ahmed M. Anees C, et al. Superior UV photodetector performance of TiO_2 films using Nb doping. J Phys Chem Solids, 2022, 160: 110350
28 Yuan S, Fan C, Tian H, et al. Enhanced photoresponse of indium-doped tin disulfide nanosheets. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12: 2607–2614
29 Lu Y C, Zhang Z F, Yang X, et al. High-performance solar-blind photodetector arrays constructed from Sn-doped Ga_2O_3 microwires via patterned electrodes. Nano Res, 2022, 15: 7631–7638
30 Jang H, Seok Y, Choi Y T, et al. High-performance near-infrared photodetectors based on surface-doped InSe. Adv Funct Mater, 2020, 31: 2006788
31 Li G Y, Zhang H D, Guo K, et al. Fabrication and piezoelectric-pyroelectric properties of electrospun PVDF/ZnO composite fibers. Mater Res Express, 2020, 7: 095502
32 Wang Z L. Novel nanostructures of ZnO for nanoscale photonics, optoelectronics, piezoelectricity, and sensing. Appl Phys A, 2007, 88: 7–15
33 Zhang Y, Su H, Li H, et al. Enhanced photovoltaic-pyroelectric coupled effect of $BiFeO_3$/Au/ZnO heterostructures. Nano Energy, 2021, 85: 105968
34 Wang Z, Yu R, Wang X, et al. Ultrafast response p-Si/n-ZnO heterojunction ultraviolet detector based on pyro-phototronic effect. Adv Mater, 2016, 28: 6880–6886
35 Wang Z, Yu R, Pan C, et al. Light-induced pyroelectric effect as an effective approach for ultrafast ultraviolet nanosensing. Nat Commun, 2015, 6: 8401
36 Peng W, Yu R, Wang X, et al. Temperature dependence of pyro-phototronic effect on self-powered ZnO/perovskite heterostructured photodetectors. Nano Res, 2016, 9: 3695–3704
37 Peng W, Pan Z, Li F, et al. Pyro-phototronic effect enhanced ZnO nanowire-based tri-layer heterojunction for visible light sensing and communication. Nano Energy, 2020, 78: 105268
38 Rana A K, Kumar M, Ban D K, et al. Ultrafast response p-Si/n-ZnO heterojunction ultraviolet detector based on pyro-phototronic effect. Adv Electron Mater, 2019, 5: 1900438
39 Li Q, Li Z, Meng J. Pyro-phototronic effect enhanced self-powered photodetector. Int J Optomechatronics, 2022, 16: 1–17
40 Dai Y, Wang X, Peng W, et al. Self-powered Si/CdS flexible photodetector with broadband response from 325 to 1550 nm based on pyro-phototronic effect: An approach for photosensing below bandgap energy. Adv Mater, 2018, 30: 1705893
41 Li L, Zheng D, Xiong Y, et al. Pyro-phototronic effect enhanced broadband photodetection based on CdS nanorod arrays by magnetron sputtering. RSC Adv, 2022, 12: 35341–35349

42 Zhang H, Abdiryim T, Jamal R, et al. Self-powered TiO_2 NRs UV photodetectors: Heterojunction with PTTh and enhanced responsivity by Au nanoparticles. J Alloys Compd, 2022, 899: 163279

43 Li X Y, Lu J B, Zheng R Z, et al. Comparison of time-related electrical properties of PN junctions and Schottky diodes for ZnO-based betavoltaic batteries. Nuc Sci Tech, 2020, 31: 18

44 Zheng R, Lu J, Liu Y, et al. Comparative study of GaN betavoltaic battery based on p-n junction and Schottky barrier diode. Radiat Phys Chem, 2020, 168: 108595

45 Cuesta S, Spies M, Boureau V, et al. Effect of bias on the response of GaN axial p-n junction single-nanowire photodetectors. Nano Lett, 2019, 19: 5506–5514

46 Cheng S, Han S, Cao Z, et al. Wearable and ultrasensitive strain sensor based on high-quality GaN pn junction microwire arrays. Small, 2020, 16: 1907461

47 Liang Z, Deng L, Shi X, et al. Composition-dependent contact resistivity in an n-type $Mg_3Sb_xBi_{2-x}$ thermoelectric single leg. Mater Today Energy, 2022, 29: 101099

48 Elemike E E, Onwudiwe D C, Wei L, et al. Synthesis of nanostructured ZnO, AgZnO and the composites with reduced graphene oxide (rGO-AgZnO) using leaf extract of stigmaphyllon ovatum. J Environ Chem Eng, 2019, 7: 103190

49 Niu Y, Wang Y, Wu W, et al. Ultrabroadband, fast, and flexible photodetector based on $HfTe_5$ crystal. Adv Opt Mater, 2020, 8: 2000833

50 Kumar M, Patel M, Kim J, et al. Enhanced broadband photoresponse of a self-powered photodetector based on vertically grown SnS layers *via* the pyro-phototronic effect. Nanoscale, 2017, 9: 19201–19208

51 Feng Y, Zhang Y, Wang Y, et al. Frequency response characteristicsof pyroelectric effect in p-n junction UV detectors. Nano Energy, 2018, 54: 429–436

52 Al-Ahmadi N A. Metal oxide semiconductor-based Schottky diodes: A review of recent advances. Mater Res Express, 2020, 7: 032001

53 Kaufmann IR, Zerey O, Meyers T, et al. A study about Schottky barrier height and ideality factor in thin film transistors with metal/zinc oxide nanoparticles structures aiming flexible electronics application. Nanomaterials, 2021, 11: 1188

54 Twitto A, Stern C, Poplinger M, et al. Optoelectronics of atomic metal-semiconductor interfaces in Tin-intercalated MoS_2. ACS Nano, 2022, 16: 17080–17086

55 Hu J, Zhai C, Zhu M. Photo-responsive metal/semiconductor hybrid nanostructure: A promising electrocatalyst for solar light enhanced fuel cell reaction. Chin Chem Lett, 2021, 32: 1348–1358

56 Podder S, Basumatary B, Gogoi D, et al. Pyro-phototronic application in the Au/ZnO interface for the fabrication of a highly responsive ultrafast UV photodetector. Appl Surf Sci, 2021, 537: 147893

57 Meng J, Li Q, Huang J, et al. Self-powered photodetector for ultralow power density UV sensing. Nano Today, 2022, 43: 101399

58 Wang Y, Zhu L, Feng Y, et al. Comprehensive pyro-phototronic effect enhanced ultraviolet detector with ZnO/Ag Schottky junction. Adv Funct Mater, 2018, 29: 1807111

59 Yang Z, Li X, Gao L, et al. Ferro-pyro-phototronic effect enhanced self-powered, flexible and ultra-stable photodetectors based on highly crystalized 1d/3d ferroelectric perovskite film. Nano Energy, 2022, 102: 107743

60 Guo L, Qi Y, Yang Z, et al. 2D Ruddlesden-Popper perovskite ferroelectric film for high-performance, self-powered and ultra-stable UV photodetector boosted by ferro-pyro-phototronic effect and surface passivation. Nano Energy, 2022, 102: 107714

61 Liu Y, Pan X, Liu X, et al. Tailoring interlayered spacers of two-dimensional cesium-based perovskite ferroelectrics toward exceptional ferro-pyro-phototronic effects. Small, 2022, 18: 2106888

62 Zhang K, Wang Z L, Yang Y. Enhanced P_3HT/ZnO nanowire array solar cells by pyro-phototronic effect. ACS Nano, 2016, 10: 10331–10338

63 Patel M, Kim J. Transparent NiO/ZnO heterojunction for ultra-performing zero-bias ultraviolet photodetector on plastic substrate. J Alloys Compd, 2017, 729: 796–801

64 Nasiri N, Bo R, Fu L, et al. Three-dimensional nano-heterojunction networks: A highly performing structure for fast visible-blind UV photodetectors. Nanoscale, 2017, 9: 2059–2067

65 Zheng Z, Gan L, Li H, et al. A fully transparent and flexible ultraviolet-visible photodetector based on controlled electrospun ZnO-CdO heterojunction nanofiber arrays. Adv Funct Mater, 2015, 25: 5885–5894

66 Abbas S, Kumar M, Kim D W, et al. Translucent photodetector with blended nanowires-metal oxide transparent selective electrode utilizing photovoltaic and pyro-phototronic coupling effect. Small, 2019, 15: 1804346

67 Silva J P B, Vieira E M F, Gwozdz K, et al. High-performance self-powered photodetectors achieved through the pyro-phototronic effect in Si/SnO_x/ZnO heterojunctions. Nano Energy, 2021, 89: 106347

68 Wang B, Zhu Y, Dong J, et al. Self-powered, superior high gain silicon-based near-infrared photosensing for low-power light communication. Nano Energy, 2020, 70: 104544

69 Kumar M, Patel M, Nguyen T T, et al. High-performing ultrafast transparent photodetector governed by the pyro-phototronic effect. Nanoscale, 2018, 10: 6928–6935

70 Lee I, Kang W T, Shin Y S, et al. Ultrahigh gauge factor in graphene/MoS_2 heterojunction field effect transistor with variable schottky barrier. ACS Nano, 2019, 13: 8392–8400

71 Katoch N, Kumar A, Sharma R, et al. Strain tunable Schottky barriers and tunneling characteristics of borophene/MX_2 van der Waals heterostructures. Physica E-Low-dimensional Syst NanoStruct, 2020, 120: 113842

72 Niu H, Jing Y, Sun Y, et al. Strain-induced tunable energy barrier of proton diffusion in Y-doped $BaCeO_3$ and Y-doped $BaZrO_3$. Intl J Energy Res, 2022, 46: 7816–7824

73 Zhu L, Lin P, Chen B, et al. Piezo-phototronic and pyro-phototronic effects to enhance Cu(In, Ga)Se_2 thin film solar cells. Nano Res, 2018, 11: 3877–3885

74 Yang Z, Wang H, Guo L, et al. A Self-powered photodetector based on $MAPbI_3$ single-crystal film/n-Si heterojunction with broadband response enhanced by pyro-phototronic and piezo-phototronic effects. Small, 2021, 17: 2101572

75 Peng W, Wang X, Yu R, et al. Enhanced performance of a self-powered organic/inorganic photodetector by pyro-phototronic and piezo-phototronic effects. Adv Mater, 2017, 29: 1606698

76 Vats G, Kumar A, Ortega N, et al. Giant pyroelectric energy harvesting and a negative electrocaloric effect in multilayered nanostructures. Energy Environ Sci, 2016, 9: 1335–1345

77 Ko Y J, Kim D Y, Won S S, et al. Flexible $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ films for a hybrid piezoelectric-pyroelectric nanogenerator under harsh environments. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8: 6504–6511

78 Zhang K, Wang S, Yang Y. A one-structure-based piezo-tribo-pyro-photoelectric effects coupled nanogenerator for simultaneously scavenging mechanical, thermal, and solar energies. Adv Energy Mater, 2016, 7: 1601852

79 Zhao K, Ouyang B, Yang Y. Enhancing photocurrent of radially polarized ferroelectric $BaTio_3$ materials by ferro-pyro-phototronic effect. iScience, 2018, 3: 208–216

80 Guo L, Liu X, Gao L, et al. Ferro-pyro-phototronic effect in monocrystalline 2D ferroelectric perovskite for high-sensitive, self-powered, and stable ultraviolet photodetector. ACS Nano, 2022, 16: 1280–1290

81 Qin Y, Yang L, Wei J, et al. Doping effect on Cu_2Se thermoelectric performance: A review. Materials, 2020, 13: 5704

82 Kim J S, Kim B J, Choi Y J, et al. An organic vertical field-effect transistor with underside-doped graphene electrodes. Adv Mater, 2016, 28: 4803–4810

83 Lim K H, Kim K, Kim S, et al. UV-visible spectroscopic analysis of electrical properties in alkali metal-doped amorphous zinc tin oxide thin-film transistors. Adv Mater, 2013, 25: 2994–3000

84 Wan P, Jiang M, Xu T, et al. Doping concentration influenced pyro-phototronic effect in self-powered photodetector based on Ga-incorporated ZnO microwire/p^+-GaN heterojunction. Adv Opt Mater, 2021, 10: 2101851

85 Wan P, Jiang M, Xu T, et al. High-mobility induced high-performance self-powered ultraviolet photodetector based on single ZnO microwire/PEDOT:PSS heterojunction via slight Ga-doping. J Mater Sci Tech, 2021, 93: 33–40

86 Zhou H, Yang L, Gui P, et al. Ga-doped ZnO nanorod scaffold for high-performance, hole-transport-layer-free, self-powered $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite photodetectors. Sol Energy Mater Sol Cells, 2019, 193: 246–252

87 Saha R, Karmakar A, Chattopadhyay S. Enhanced Self-powered ultraviolet photoresponse of ZnO nanowires/p-Si heterojunction by selective *in-situ* Ga doping. Optical Mater, 2020, 105: 109928

88 Wang L, Xue H, Zhu M, et al. Graded strain-enhanced pyro-phototronic photodetector with a broad and plateau band. Nano Energy, 2022, 97: 107163

89 Zhang Y, Wang Y C, Wang L, et al. Highly sensitive photoelectric detection and imaging enhanced by the pyro-phototronic effect based on a photoinduced dynamic Schottky effect in 4H-SiC. Adv Mater, 2022, 34: 2204363

90 Tang X, Wang S, Liang Y, et al. High-performance, self-powered flexible MoS_2 photodetectors with asymmetric van der Waals gaps. Phys Chem

Chem Phys, 2022, 24: 7323–7330
91 Deka Boruah B, Naidu Majji S, Nandi S, et al. Doping controlled pyro-phototronic effect in self-powered zinc oxide photodetector for enhancement of photoresponse. Nanoscale, 2018, 10: 3451–3459

Pyro-phototronic effect

YANG Ya[1,2], HU ChaoSheng[1,2] & WANG ZhongLin[1,3]

[1] *Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China;*
[2] *School of Nanoscience and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*
[3] *School of Material Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta GA 30332-0245, USA*

Photodetectors convert light energy into electrical energy and are widely used in military medical and remote-sensing communications. The output current of the device, as well as its photo responsivity and detectivity, are significantly enhanced during illumination via the simultaneous formation of photovoltaic and pyroelectricity in semiconductor materials. As a result, the pyro-phototronic effect based on the synergistic coupling of pyroelectric, photovoltaic, and semiconductor is used as an efficient measure to improve the performance of optoelectronic devices in various applications. As the device is irradiated by light, the pyroelectric potential produced by light induction modulates the built-in electric field at the device contact interface, which will change the carrier transport process. The built-in electric field and pyroelectric potential formed when different types of materials are in contact with the semiconductor vary; thus, the generated pyro-phototronic effect also differs. This review first introduces the principle of the pyro-phototronic effect and then studies the influence of this effect on the electrical properties of devices generated by various types of materials in contact with semiconductors, including semiconductor-semiconductor, semiconductor-metal, semiconductor-organic, and semiconductor-oxide contacts. Moreover, techniques for enhancing the pyro-phototronic effect are discussed, including the doping of materials and synergistic interactions between the piezo-pyro-phototronic effect. Finally, the challenges of the pyro-phototronic effect and its further development are anticipated.

photoelectric, pyroelectric, semiconductor, coupling, pyro-phototronic effect

doi: 10.1360/SST-2023-0043