

文章编号: 1000-7032(2025)07-1160-22

极化场调控的热释电光电探测器:从均匀极化到梯度极化

邱显淳, 朱 蒙, 黄 河, 曾梓蒙, 王兆娜*

(北京师范大学 物理与天文学院, 应用光学北京地区重点实验室, 多尺度自旋物理教育部重点实验室, 北京 100875)

摘要: 微型化、低能耗且性能优异的光电传感器是光电集成芯片和智能传感领域的重要研究方向。其中, 极化场调控的热释电光电探测器具有自供能、快速响应、高响应度和大带宽的优点, 已成为光电传感领域的新兴研究热点。本文首先阐释了热释电光电子学效应的基本原理, 概述了均匀极化场诱导的热释电光电子学效应对不同结区类型光电探测器的光电响应性能提升的关键作用, 总结了多种热释电光电探测器的优化策略及其特色应用。在此基础上, 深入探讨了 PN 结中非均匀极化场对热释电光电子学效应的增强机制及其构建方法; 通过引入梯度极化场, 在宽光谱范围内实现了响应性能优良的 PN 结型热释电光电探测器。最后, 从设计原理、器件构型和特色应用三方面展望了热释电光电传感器的发展前景。基于极化场调控的光电探测器研究将为热释电光电传感的发展提供灵活的设计思路, 有力地推动热释电光电探测器在智能传感、通讯和超快成像等领域的实际应用。

关键词: 热释电光电子学效应; 极化场; 梯度极化场; 光电传感器; 自供能

中图分类号: TN366 **文献标识码:** A

DOI: 10. 37188/CJL. 20250131

CSTR: 32170. 14. CJL. 20250131

Polarization-field-tuned Pyro-phototronic Detectors:
From Uniform Polarization to Gradient Polarization

QIU Xianchun, ZHU Meng, HUANG He, ZENG Zimeng, WANG Zhaona*

(Department of Physics and Astronomy, Applied Optics Beijing Area Major Laboratory, Key Laboratory of Multiscale Spin Physics, Ministry of Education, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhniwang@bnu. edu. cn

Abstract: Miniaturized, low-power, and high-performance photoelectric sensor is a key research topic in integrated optoelectronic chips and intelligent sensors. Particularly, pyro-phototronic detectors have emerged as a vital research direction in optoelectronic sensing due to their self-powered capability, fast response, high responsivity, and broad bandwidth. Here, the fundamental principles of pyro-phototronic effect are elucidated, followed by an overview of performance optimization strategies and specialized applications of this effect in various junctions-based photodetectors. Subsequently, enhancement of non-uniform polarization field on pyro-phototronic effects in PN junctions is demonstrated through enhancement mechanism and constructing methodologies for gradient polarization fields. Based on the engineered gradient polarization, we achieved the PN-junction pyro-phototronic detectors with superior performances in responsivity and spectral bandwidth. Finally, we offer insight into the future development of pyro-phototronic detectors in design principles, device architectures, and specific applications. The studies on polarization-field-tuned photodetectors offer flexible design paradigms for advancing pyro-phototronic sensing, which might significantly accelerate the practical applications of pyro-phototronic detectors in smart sensing, communication and ultrafast imaging.

Key words: pyro-phototronic effect; polarization field; gradient polarization field; photodetector; self-power

收稿日期: 2025-04-28; 修订日期: 2025-05-07

基金项目: 北京市科委委托的国际科技合作项目(Z221100002722019); 国家自然科学基金(61975018, 921501109)

Supported by International Science and Technology Cooperation Projects Commissioned by Beijing Municipal Science and Technology Commission(Z221100002722019); National Natural Science Foundation of China(61975018, 921501109)

1 引言

光电转换的核心机制涉及光场与物质相互作用,这一过程主要包含光吸收、载流子产生与分离、载流子弛豫和动力学行为、光电流收集四个关键环节。其中,光场诱导的极化效应是载流子产生的基础。研究表明^[1],强光场同时激发实载流子和虚载流子:具有净动量的实载流子直接驱动光电流,而虚载流子则通过极化产生稳态电流,这表明极化是光电转换的基本物理机制。同时,材料的自发极化、应变、界面对称性破缺等因素均可在半导体中诱导极化场。这些极化场通过调控掺杂浓度^[2]、电子态分布^[3]和光生载流子的传输特性来影响和调控光电流。此外,极化场与界面效应的耦合作用还衍生出挠曲电光伏效应^[4-5]、铁电光伏效应^[6]以及热释电光电子学效应^[7]等新型光电转换机制。研究者们通过利用极化场成功增强了毫秒甚至微秒尺度下的界面光电流,显著提升了光电传感器的响应性能^[8-9]。这表明极化场调控是实现光电传感器性能优化的有效途径^[10-11]。其中,热释电光电子学效应作为一种耦合了极化场、光场和内建电场的界面物理效应^[12-15],利用光热效应在极短时间使非中心对称材料发生温度变化,扰动材料或器件中的极化场,进而快速调节能带结构和内建电场,促进载流子的有效分离,从而提升光电流的转换效率和响应速度^[16-17]。基于热释电

光电子学效应实现的光电传感器具有响应速度快、易于操控且响应波段不受材料带隙限制的特点,在传感^[12]、成像^[18]、人工智能^[19]、光催化^[20]和能源^[21]等多个领域展现出广泛的应用潜力(图1(a))。自热释电光电子学效应提出以来,相关研究论文数量逐年攀升,在传统热释电研究领域的占比逐步扩大,呈现快速增长趋势(图1(b))。这充分表明热释电光电子学效应已成为光电领域的重要研究方向。特别是在传感领域,该效应已被成功应用于不同材料体系,实现了对紫外、可见及红外等波段光的高性能自供能检测,成为自供能光电传感器设计与性能优化的关键途径。

热释电光电子学效应巧妙结合了光场诱导的热释电效应与光伏效应,通过增强界面光电流显著提升了自供能光电探测器的关键性能指标,包括开关比^[22-23]、响应度^[16]、探测率^[24]、响应速度^[7]以及光谱响应范围^[16,25]。研究者们利用具有自发极化的半导体材料构建结区,基于热释电光电子学效应设计并实现了PN结^[12,26]、NN结^[27]、肖特基结^[28]和双极性结^[29]等多种结型的光电探测器。然而,传统的热释电效应高度依赖材料中的自发极化场。由于自发极化场仅存在于非中心对称结构材料中,这一特性限制了该效应在更广泛材料体系中的应用范围。为克服这一材料限制,研究者开发了多种产生极化场的方案。例如,通过界面内建电场^[30]或范德瓦尔斯界面^[31-32]等方案打破对

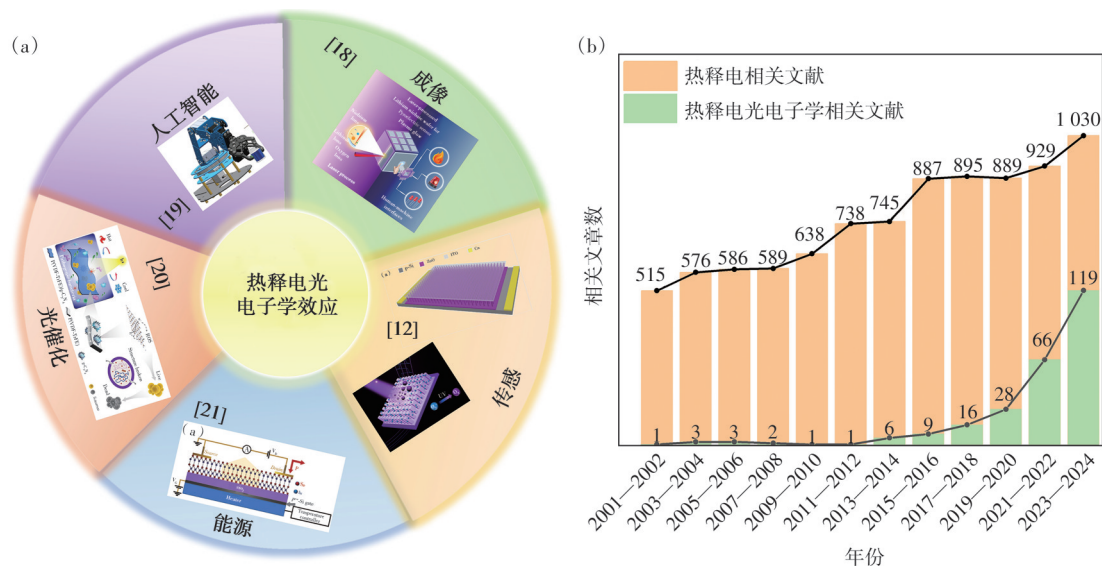


图1 (a)热释电光电子学效应的应用;(b)出版物关于“热释电”和“热释电光电子学效应”主题每年的发表量统计图。数据来源:在Web of Science数据库检索出版物的标题或主题中包括“pyroelectric”和“pyrophototronic”的文献

Fig.1 (a)The applications of pyrophototronic effect. (b)Number of publications per year retrieving the term “pyroelectric” and “pyrophototronic” in the title or topic at Web of Science

称性,在中心对称结构半导体中诱导产生极化场;利用外部应力^[33]诱导非均匀应变,通过挠曲电效应在半导体材料局部引入极化场。这些研究表明,通过打破对称性的方法可以在任何半导体材料中诱导相应的极化场^[34]。基于实现的极化场,结合光场诱导的热释电光电效应,研究者能够灵活设计并实现不同波段的热释电光电探测器。此外,电场、磁场等外部物理量也能调控极化场,这为利用极化场调控界面光电流提供了多样化的物理方案。针对温度^[35]、光切换频率^[36]、偏压^[12]等物理量对热释电光电传感器响应性能的影响,研究者开展了深入研究。通过操控极化场,实现了光电响应性能的显著提升。目前,热释电光电探测器主要基于均匀极化场实现。在理论机制研究方面,研究者通常基于含极化的理想PN结物理模型,考虑均匀极化场在材料界面上诱导的极化电荷,定性分析了这些极化电荷对内建电场和载流子输运性质的影响。值得注意的是,为了克服均匀极化场的局限性并进一步提升性能,近年来研究者提出利用非均匀极化场来打破体系对称性的设想。通过在材料内部构建非均匀极化场,实现结区内空间分布极化电荷的引入。这种非均匀电荷分布能够大幅提升PN结结区的内建电场,并显著增强热释电光电效应,对光电流的提升效果^[37-38]。这些研究表明,非均匀极化场是实现热释电光电探测器在响应度、探测率、光谱响应范围等方面进一步突破的有效途径。

热释电光电效应自提出以来,受到研究者的广泛关注,被用来设计和优化不同材料实现的自供能光电传感器的响应性能。其中,氧化锌(ZnO)材料因其制备工艺简单、环境友好,特别是具有自发极化场的特性,成为热释电光电探测器的明星材料,已有相关综述工作对其进行总结梳理^[13,39]。本文则以极化场调控机制为核心,按照“均匀极化场到梯度极化场”的研究脉络,系统阐述了其对热释电光电探测器关键性能的提升作用。首先梳理了热释电光电学的发展历程和基本原理,阐述了热释电光电效应在提升光伏型光电探测器响应性能方面的独特优势。随后,我们从热释电光电探测器的设计和性能优化角度出发,系统分析了均匀极化场调控下的热释电光电效应在PN结型、肖特基结型、双极性结型光电探测器中的具体应用,并对其性能优化进行

探讨。在此基础上,论述了非均匀极化场对PN结内建电场的增强作用,介绍了梯度掺杂和外加电场辅助紫外光辐照两种构建非均匀极化场的有效方法,展示了基于这两种方法实现的非均匀极化场增强型热释电光电探测器在宽光谱响应方面的显著性能优势。最后,对热释电光电探测器的发展前景进行了展望。

2 热释电光电效应及其光电器件研究简介

热释电光电效应耦合利用光自诱导的热释电效应和光电效应,通过极化场调控以增强界面光电流响应。为了实现热释电光电效应,需要在异质结或同质结中引入极化场,进而利用光场对极化场的扰动作用,实现对半导体结区能带结构和内建电势的有效调控,以促进光生载流子的分离和输运过程,从而显著提升光电转换器件的光电转换效率和响应速度。因此,本部分将介绍热释电光电效应提出的历史背景、工作机制,介绍极化场的形成机制与调控规律,简要综述热释电光电效应在光电器件设计中的研究进展。

2.1 热释电光电效应

早在约公元前315年,古希腊人就发现了一种被称为电气石的石头,当其温度变化时,可以吸引麦秸屑和小木片,这种现象被认为是有关热释电效应的最早记录^[40]。随着研究的不断深入,研究者发现具有非中心对称结构的晶体在温度变化的过程中会俘获或释放电荷,该过程被称为热释电效应。热释电效应依赖于材料的自发极化,当材料的温度升高时,其内部的自发极化 P_s 由于分子热运动的加剧而减小,从而释放被极化场俘获的屏蔽电荷,并在外接电路中产生电流响应。依据其产生原理,热释电效应释放的电荷量与其温度在时间尺度上的改变量之间的关系可以表示为:

$$\Delta P_s = p \Delta T, \quad (1)$$

其中, ΔT 表示材料温度的变化量, p 为材料的热释电系数。基于光热效应和热释电效应的联合使用,研究人员观察到了光场诱导的热释电电流现象,实现了超越材料带隙限制、低耗能的光电转换^[41-42]。利用光致热释电效应,研究者制备了对红外波段具有较高灵敏度的热释电探测器。中国科学院福建物质结构研究所罗军华团队^[43]利用热释

电系数为 $6.9 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ 的 N 型三氟乙酸异丙基苄胺材料构建光电探测器,利用光场自诱导的热释电效应,0 V 偏压下,在超宽的光谱范围内 (266~1 950 nm) 实现了有效的光电转换。其中,在 405 nm 激光照射下,其最大响应度为 $1.1 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 。基于热释电效应实现的光电转换机制能突破半导体材料带隙的限制,实现宽光谱探测,然而仅依赖光致热释电效应实现的光电探测器面临着响应度较低、探测率较小、能量转换效率受限的问题。

热释电光电子学效应通过耦合光场诱导的热释电效应、光伏效应及光电导效应实现多机制协同的光电转换,突破了单一光致热释电效应转换效率低的瓶颈。2015 年,美国佐治亚理工学院联合北京师范大学的研究团队^[7]利用具有自发极化的 ZnO 与钙钛矿材料构建异质结,通过有机耦合光照诱导的热释电效应和异质结界面的光伏效应提升光电转换效率,展示了热释电效应和光伏效应诱导的瞬态光电流响应,通过调谐参数实现了两种机制诱导光电流的协同作用,并首次提出了热释电光电子学效应这一概念。

热释电光电子学效应可以有效地增强光电转换效率和光电响应速度。以理想 PN 结为例,构建

了含均匀极化场的物理模型(图 2(a))。在无光照条件下,均匀极化场可有效地调控 PN 结中电荷的分布。在电荷守恒条件下,不含极化场的普通 PN 结和含均匀极化场的 PN 结中的电荷分布如图 2(a)所示。根据计算,在材料介电常数等参量不变的前提下,普通 PN 结的电荷分布和耗尽层宽度由 PN 结两侧材料的掺杂浓度决定;而在含极化场的 PN 结中,均匀极化场 P_s 会在 PN 结界面处产生一层均匀分布的极化面电荷,该面电荷的正负由极化场 P_s 的方向决定,该面电荷与材料的掺杂浓度共同决定了 PN 结界面处的电荷分布和耗尽层宽度。根据电荷守恒条件,正极化面电荷存在时,界面处电荷分布关系满足:

$$P_s - qN_A W_{Dp} + qN_D W_{Dn} = 0, \quad (2)$$

其中 N_A 和 N_D 分别为 P 区和 N 区的掺杂浓度, W_{Dp} 和 W_{Dn} 分别为理想情况下, P 区和 N 区的耗尽层宽度。利用泊松方程和 Anderson's 理想模型^[23]求解上述电荷分布条件下的电势和电场分布,可以对结区能带进行解析求解。将解析求解的结果与数值模拟的结果相比较,得到如图 2(b)所示的对比示意图。结果表明,极化面电荷可有效调控异质结界面的能带结构,正的极化电荷导致结区中

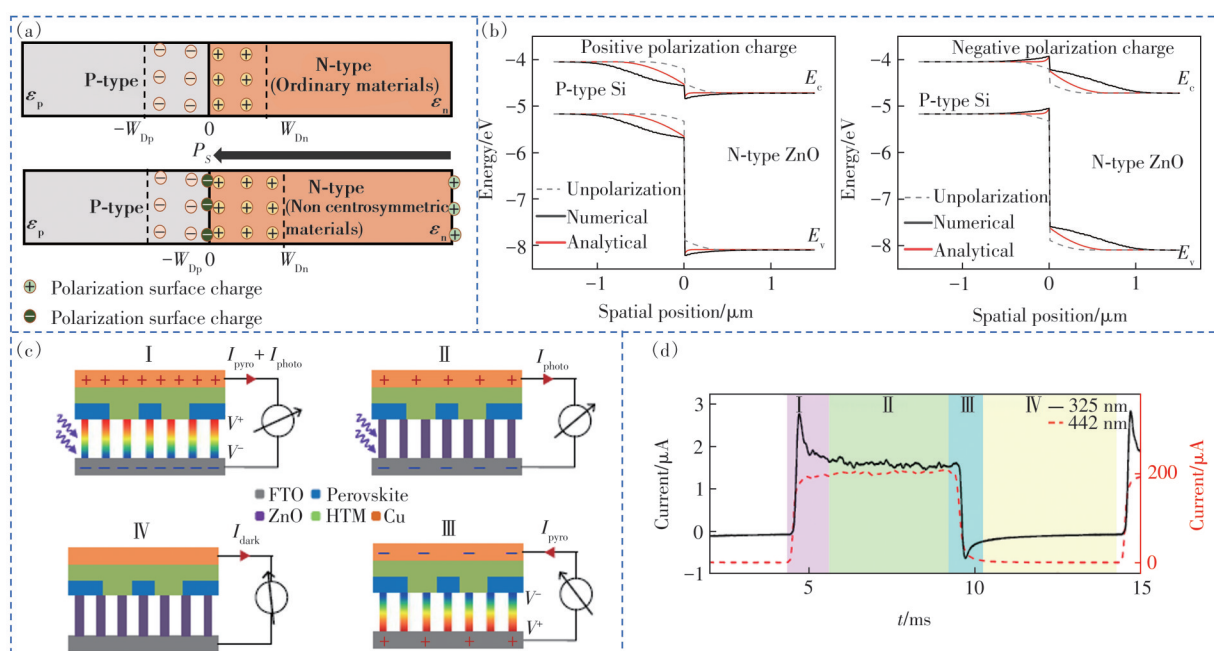


图2 (a)不含极化场(上图)和含极化场(下图)的PN结模型;(b)极化电荷对PN结能带的调控作用;(c)热释电光电子学效应的工作机制示意图^[7];(d)325 nm和442 nm照明条件下,单个热释电光电子学效应输出周期的“ I、II、III、IV”四个阶段响应过程^[7]

Fig.2 (a)The PN junctions without (the upper panel) and with (the lower panel) polarization field. (b)Modulation effect of polarization field on the energy band of PN junction. (c)Schematic illustration of the working mechanism of pyro-phototronic effect^[7]. (d)A single cycle output for both 325 nm and 442 nm illuminations, divided into four stages of “ I, II, III, IV ”^[7]

ZnO 的能带向下弯曲。而负的极化电荷将导致其能带向上弯曲,同时增大 ZnO 侧结区的宽度,有利于结区载流子的分离和输运。当光入射到极化场调控下的 PN 结器件时,光场诱导的热释电效应和光电效应耦合产生热释电光电子学效应,从而提升光电探测器的响应性能。

为了更好地利用光场诱导的热释电光电子学效应,热释电光电传感器需要光脉冲的照光方式,其瞬态响应具有相应的四阶段响应特性。图 2(c)展示了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{ZnO}$ 界面对紫外光的四阶段光电响应过程^[7]:(I)在开光瞬间,光照导致 ZnO 纳米线的自发极化场减小并在氧化锌两端诱导产生瞬时热释电电势,该瞬时热释电电势与光伏电势叠加,从而在外电路产生瞬时的光伏信号。当瞬时热释电电势对应的电场与内建电场同向且作用时间重叠时,等效的内建电场被有效地增大,从而产生增强的光电流信号 $I_{\text{pyro}} + I_{\text{photo}}$;(II)持续光照条件下,ZnO 纳米线的温度稳定,极化场不再随着时间变化,与极化场变化对应的热释电电势消失,而光伏过程依旧稳定存在并受到稳态极化场调控,外电路中产生的电流信号只包含受到极化场调控的稳态 I_{photo} 部分;(III)在关光瞬间,光伏信号消失,而 ZnO 纳米线开始降温,在其两端诱导与开光过程相反的瞬时热释电电势,并产生与开光反向的电流信号 I'_{pyro} ;(IV)持续关光条件下,ZnO 纳米线的温度趋于稳定,热释电效应和光伏效应均消失,半导体器件输出暗态电流信号。实验上,通过斩波器调制光脉冲的重复频率,探测光电流或光电电压信号随时间的变化曲线可以很好地揭示热释电光电子学效应的四阶段响应特性。在 325 nm 光激发下, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{ZnO}$ 界面的光电流响应具有明显的四阶段响应特性,在开光和关光瞬间,可以观察到极化场瞬时变化诱导的尖峰电流信号(图 2(d))。

为了定量描述热释电效应对光电响应的增强作用,引入热释电光电子学效应的增强因子。该因子定义为热释电光电子学效应导致的光电响应参数(光电流、光响应度、光电电压等)相对于对应的稳态光电响应参数的提升倍数。以光电流为例,其热释电光电子学效应的增强因子表达式为:

$$\gamma = \frac{I_{\text{pyro} + \text{photo}} - I_{\text{photo}}}{I_{\text{photo}}}, \quad (3)$$

基于该增强因子可以很好地揭示环境温度、入射光脉冲的重复频率和外加偏压等物理量对热释电光电子学效应的调控作用。西安交通大学联合佐

治亚理工学院研究团队^[35]基于 ZnO/钙钛矿异质结,表征了热释电光电子学效应的温度依赖性。测试发现,在 300 K 的温度条件下,器件的热释电光电子学效应的增强因子为 28.7%,而在 77 K 的低温条件下,该增强因子达到了 174.1%。该增强因子在低温下的提升可以归因于冻析效应对稳态光伏信号的减弱和更大温差对热释电信号的增强作用。热释电光电探测器的响应特性还与入射光脉冲的重复频率和外加偏压有关。北京师范大学王兆娜课题组^[36]基于 p-Si/n-ZnO 异质结实现了热释电光电探测器,在不同功率密度的光照下,发现光电探测器均存在一个最佳响应的重复频率,且该重复频率随着被探测光的光功率密度的增加而增大;还展示了偏压对瞬态光电流的调控作用,在一定偏压条件下,由热释电效应诱导的瞬态光电流信号会消失。这些研究表明,热释电光电子学效应可以通过多物理场进行联合操控并实现器件响应性能的优化。

相较于传统的光伏效应和光电导效应,热释电光电子学效应因有效地利用光热效应和光激发过程,并通过极化场调控光电转换过程,从而极大地提升光电转换效率,实现自供能光电传感器开关比、响应度和探测率等响应特性的优化;同时,热释电光电子学效应利用瞬时的热释电电势来调控载流子的瞬时产生和分离行为,具有响应速度快的特点;不仅如此,光场诱导的热释电效应是光场对极化场的扰动作用的瞬时体现,不受材料带隙的限制,有利于实现宽光谱响应范围的光电传感。此外,热释电光电子学效应通常在零偏压或小偏压下具有更大的增强因子,表明热释电光电子学探测器天然满足自供能探测的选择需求。这些特性使热释电光电子学效应在提升自供能光电探测器的响应速度、开关比、响应度、探测率、光谱响应范围等方面,具有极大的应用潜力。

2.2 极化场的产生

极化场的构建是实现热释电光电子学效应的关键环节,其产生根源是材料或体系的对称性破缺。根据对称性破缺的来源,可以把极化场的诱导机制分为材料本身对称性破缺和外场诱导的对称性破缺两种(图 3)。

对均匀材料来说,材料本身对称性破缺将诱导产生自发极化,该现象广泛地存在于以 GaN^[29, 44]、CdS^[45]、ZnO^[12, 44, 46-47] 等为代表的纤锌矿结

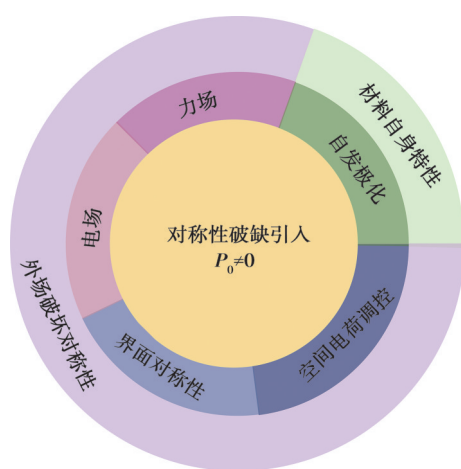


图3 对称性破缺引入极化场

Fig.3 Introduction methods of symmetry breaking

构半导体材料中。材料的结构对称性破缺导致晶体的正负电荷中心分离并诱导定向排列的电偶极矩,形成自发极化场。该极化场会俘获环境中的电荷以屏蔽极化场,使整个材料保持电中性并达到平衡状态。对空间均匀分布的极化场,束缚电荷以面电荷形式等量异号地分布在材料两端界面处。对于异质界面,由于晶格失配导致的应变也会诱导极化场,产生的极化场通常局域在界面附近几十纳米的范围内^[48]。这些由材料或者界面结构对称性破缺产生的极化场会对自由载流子的输运行为产生或增强或抑制的影响,因而,内部极化场操控成为微纳光电器件和光电集成芯片性能优化或封装的重要方向。

为了调控材料内部极化场,研究者通过不同的外场来破坏材料内部对称性从而诱导极化场。其中,应力操控利用压电效应和挠曲电效应调控内部极化场分布,成为调控极化场的一种常用手段。挠曲电效应因不受材料对称性影响,具有适用范围广的特点,成为近年来极化场操控的重要手段。其基本原理是在任意材料中引入非均匀的应变,从而在局部区域内诱导产生极化场^[33]。该极化场导致界面附近的能带弯曲,可有效调控界面电荷的输运特性。兰州大学秦勇教授团队与王中林院士合作^[49],利用纳米级针尖分别对P型和N型Si晶体施加局部应力,通过挠曲电效应诱导的极化场调控了针尖与Si之间形成的肖特基界面的电学输运性质。南昌大学王支国研究团队^[50]通过Nb掺杂改变材料的介电系数调控材料的挠曲电系数,在适当的掺杂浓度条件下,BaTiO₃的挠曲电系数增大了40倍。这些研究结果为通过挠曲

电效应构建和调控极化场提供了思路。

此外,内建电场、空间电荷诱导的电场^[51]等外场也可以打破材料的对称性,从而在材料内引入极化场。华威大学杨明敏研究团队^[30]利用金属与Si接触形成的肖特基结的内建电场打破界面对称性,从而在半导体材料中引入极化场。通过测量该界面的压电系数和热释电系数,证明了通过内建电场引入极化场这一方案的可行性。近年来,研究者还利用层间的对称性调控构建具有面内极化的范德瓦尔斯异质结界面。例如,东京大学Akamatsu等^[31]利用具有三重旋转对称性的WSe₂以及具有二重旋转对称性的黑磷二维界面构成范德瓦尔斯界面,当黑磷的对称性方向与WSe₂的其中一个对称方向重叠时,由于层内电子云的相互作用,导致范德瓦尔斯界面的旋转对称性消失,衍生出面内极化。在极化场的驱动下,研究者观测到了由极化场决定的方向光电流现象。这些研究结果为极化场的定量调控提供了多种有效方案,同时为基于热释电光电子学效应的光电转换器件设计及性能优化提供了新思路。

2.3 热释电光电子学效应在光电器件设计中的应用

灵活可控且多样化的极化场可以调控多种材料体系的能带结构、载流子输运特性及分离效率等关键过程,从而影响和决定着界面的电学输运性能。而光场通过对极化场的扰动诱导热释电光电子学效应,通过调控光生载流子的输运过程,大幅提高光电器件的转换效率,在传感^[24-25]、通讯^[52]、成像^[53]、能源^[54]、光催化^[20]等多个领域均展现出了巨大的应用潜能。

热释电光电子学效应因有效耦合了热释电传感器的快响应和异质结探测器的高响应度特性受到研究者的广泛关注。尤其是,以氧化锌为代表的第三代半导体材料是构建紫外光电传感器的材料基础,其具有的自发极化场特性使热释电光电子学效应成为调控紫外光电传感性能的重要途径。北京师范大学王兆娜课题组联合王中林院士团队^[12]构建p-Si/n-ZnO结光电探测器,利用热释电光电子学效应,实现了上升沿时间为19 μs、下降沿时间为22 μs的紫外传感。而且,在低温条件下,该器件依然表现出明显的四阶段光电流响应,具有对氧不依赖的快速响应特性,这一发现为提高氧化锌基光电探测器的响应速度提供了重要参

考。同时,极化场还可以显著增大异质结型光电器件的内建电场,从而进一步提高光生载流子的分离效率,并有效抑制探测器暗电流,极大地提高自供能光电探测器的响应度。河北大学王淑芳研究团队^[55]利用具有自发极化的二维钙钛矿铁电材料 $\text{PMA}_2\text{PbCl}_4$ 构建自供能光电探测器,在无外加偏压的条件下,利用热释电光电子学效应,对 320 nm 光波实现了 $9 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 的高响应度。暨南大学关贺元课题组^[22]利用具有铁电极化的 LiNbO_3 材料与二维二硫化钼构建异质结自供能器件,制备了具有 $17.4 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 超高响应度的光电探测器。热释电光电子学效应还可实现超越能带限制的光电转换过程。河北大学郭林娟团队^[56]利用具有热释电效应的 MAPbI_3 单晶层与 n 型 Si 构建自供能异质结光电探测器,实现了紫外(360 nm)到红外(1 550 nm)波段的宽光谱响应。超越能带限制的特性使得热释电光电探测器在宽光谱范围内具有相对稳定的响应度,有望用于超宽带的 CCD 成像和光谱仪成像系统。此外,热释电光电子学效应的温度依赖性使其在温度传感领域也具有一定的应用前景,西里西亚理工大学 Mistewic 团队^[57]利用热释电光电子学效应带来的高效电荷收集能力,采用具有铁电极化的硫磺化锑材料与摩擦纳米发电机结构相结合,设计实现了高热灵敏度的自供能热探测系统。

在能源领域,利用太阳光诱导的热释电光电子学效应,可将光能和热能同时转化成电能,提高能量利用率,同时该效应超越禁带实现光电转换的特点也为解决太阳能电池的转换效率限制问题提供了全新思路。中国科学院北京纳米能源与系统研究所王中林研究团队^[54]利用 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ 构建了光伏器件,通过低温和外加应力的方式增大了界面极化场,极化场有效地降低了 ZnO 和 CdS 界面的势垒高度,促进光生载流子的输运,增强了太阳能电池输出性能。中国科学院北京纳米能源与系统研究所杨亚研究团队^[58]利用 P3HT 与 ZnO 纳米线构建异质结太阳能电池,在外加冷源的条件下,利用热释电光电子学效应增强了光伏电池的输出电流和电压,相较于常温下,光电流分别增大了 18% 和 152%。上述实验结果说明,结合热释电光电子学效应有望通过外加冷源等多种方式突破带隙限制,实现太阳能电池的能量转换效率提升。此外,热释电光电子学效应还

可用来调控多种化学过程,从而实现对光催化效果的增强。南京大学董衡研究团队^[20]利用热释电光电子学效应提高了光生载流子分离和转移效率,帮助复合薄膜 $\text{P}(\text{VDF}-\text{TrFE})/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 更有效地进行光催化过程,提升了薄膜抗菌的效率。

热释电光电子学效应凭借高效的光电转换效率,在传感、能源、甚至光催化等领域展现出广阔的应用前景。该效应所特有的快响应特性以及突破半导体材料能带限制的独特优势,使其在光电传感领域具有尤为突出的应用价值。

3 热释电光电探测器的实现与性能优化

热释电光电子学效应通过耦合材料内部的极化场、光场和半导体界面的内建电场,为提升多种光电器件的关键性能参数提供了思路,在探测器领域具有尤其显著的应用优势。自提出以来,热释电光电子学效应已成功推动深紫外至红外波段光电探测器的快速发展。相较于传统的光电探测器,热释电光电探测器因其高响应度、高探测率、快响应、宽光谱响应范围和零偏压等优势,逐渐成为光电探测领域的研究热点。

3.1 热释电光电探测器的设计与实现

热释电光电探测器整合了光场诱导的热释电效应与半导体界面光伏效应,实现了高性能的光电转换。界面的光伏效应与半导体的结区类型相关,结区的大小和分布直接影响光生载流子的分离与输运特性,因此结区设计是热释电光电探测器制备的关键环节。通过将具有自发极化场的非中心对称性材料同 PN 结、肖特基结、双极性结等多种结区进行有机的结合,可以针对不同的应用场景,设计并制备高性能热释电光电探测器。

3.1.1 PN 结型热释电光电探测器

PN 结因其较大的内建电场可有效驱动光生载流子的输运,将光信号转化为电信号,在自供能光电传感方面具有极为重要的应用价值。耦合均匀极化场与 PN 结的内建电场进行光电转换,可在零偏压下实现更加快速、高效的电荷分离和输运^[58-60]。以 p-Si 与 n-ZnO 纳米线构建的 PN 结型热释电光电探测器为例,ZnO 纳米线具有沿 *c* 轴方向的自发极化,在周期性光照的调控下,热释电光电子学效应诱导的能带变换如图 4(a)、(b) 所示,开光时,ZnO 纳米线在 PN 结界面处引入负的热释电

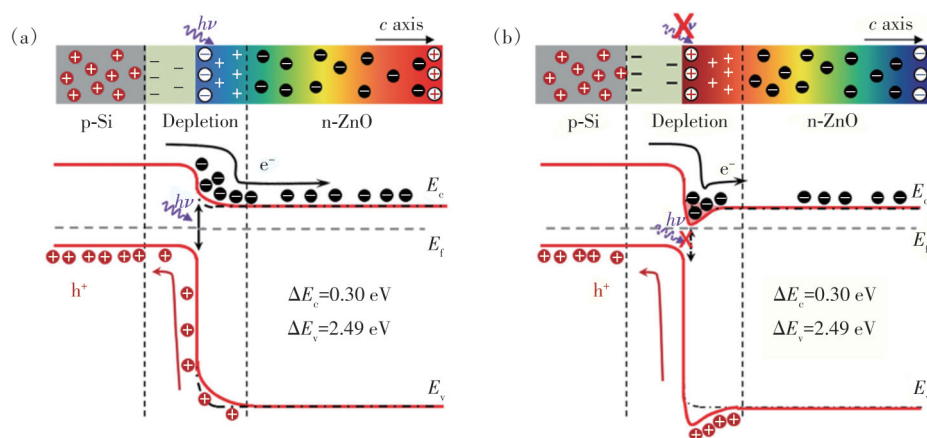


图4 p-Si/n-ZnO 异质结的能带示意图^[12]: 开光(a)、关光(b)条件下的能带,以说明基于热释电光电子学效应的光电探测器工作机制

Fig.4 Schematic band diagrams of p-Si/n-ZnO heterojunction^[12], as turning on (a) and turning off (b) light to illustrate the working mechanism of pyrophototronic effect based PDs

极化面电荷,结区能带向上弯曲。弯曲的能带显著增强了界面对光生载流子的分离和传输效率,进而提高界面光电流响应的速度和转换效率;当光突然关闭,与开光过程相反的温度变化将在界面处引入正的热释电极化电荷,向下弯曲的能带会在结区形成“载流子陷阱”,阻碍载流子通过结区,从而有效降低了器件暗电流,大幅提高探测器的开关比。

热释电光电子学效应与PN结型光电探测器的协同耦合可显著提升探测器的响应速度。马来西亚理科大学 Ahmed 研究团队^[61]制备了 p-Si/n-ZnO 异质结,构建了PN结型自供能光电探测器,利用热释电光电子学效应,设计了超快响应的PN结型光电探测器,在 10 kHz 的脉冲光照射下,该探测器展现出了上升沿时间为 9.8 μs 、下降沿时间 31.2 μs 的超快响应。此外,热释电光电子学效应还可以综合优化 PN 结型光电探测器的光谱响应范围、开关比等响应性能。佐治亚理工学院的研究团队^[62]利用 P 型超薄 Si 与 ZnO 纳米线构建了柔性 PN 结自供能光电探测器,该器件同样具有较短的响应时间;基于热释电光电子学效应,该 PN 结型光电探测器实现了近红外波段(1 064 nm)的热释电响应和较高的开关比(10^7)。此外,热释电光电子学效应独特的工作机制,使 PN 结型热释电光电探测器在低温探测领域体现出显著的性能优势^[35, 63-65]。华南师范大学王幸福研究团队^[63]构建了 p-Si/n-ZnO 纳米线异质结紫外光电探测器,该探测器在 77~300 K 的超宽温度范围内均展现出稳定的热释电光电响应性能。这些研究表

明,基于PN结的热释电光电传感器已在紫外、可见到近红外和红外波段的传感方面展示出出色的响应性能。

热释电光电子学效应的调控机制不仅限于 ZnO 基 PN 结型光电探测器,同样可运用于其他具有自发极化场的材料体系。河北大学乔双研究团队^[66]利用 P 型金字塔 Si 与 N 型柔性 CdS 构建了 PN 结型热释电光电探测器,在零偏压条件下,利用 CdS 自发极化场大幅提高了界面分离电荷的能力,实现了 $2.56 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 的高响应度,其光谱响应范围为 405~1 064 nm。利用该探测器优越的宽光谱特性,研究者开发了高性能的波长分辨光学成像系统。基于 PN 结型热释电光电探测器,研究者还围绕着低温探测、智能运算等领域开发相应的特色应用。最近,河南大学程纲研究团队^[67]利用 p-Si/n-ZnO 异质结器件构建了全光学控制的传感-存储-运算一体硬件系统,为人工视觉网络的应用发展提供了全新思路。

3.1.2 肖特基结型热释电光电探测器

与 PN 结相比,肖特基结具有较弱的内建电场。弱的内建电场不利于高性能自供能光电传感器的实现。然而,由于其具有响应速度快、易于加工的特点,肖特基结在快响应的自供能光电传感器设计方面具有一定的特色应用^[68]。同时,肖特基结较小的内建电场更有利于通过外场操控结区的能带,从而有利于界面效应间的相互耦合作用研究。肖特基界面的热释电光电子学效应不仅可以很好地揭示热释电电势和内建电场对载流子的时域调控特性,也有利于提高肖特基结的光电性

能,从而拓展肖特基结在光电探测器领域的应用潜力^[28, 69-71]。

相对小的内建电势使得肖特基结成为揭示界面处热释电电势的调控作用效果的理想平台。北京师范大学研究团队^[71]利用非中心对称性半导体材料 ZnO 与金属 Ag 相结合构建了肖特基结型热释电光电探测器。自发极化场对肖特基界面的能带和结区电势的调控机制如图 5(a)所示。当弱光入射到具有自发极化的 ZnO 界面时,材料瞬间的温度变化在 ZnO 纳米线内引入瞬态热释电电势,促进光生载流子的瞬时分离,使光生载流子快速通过 ZnO/Ag 界面,表现为瞬时光电流。与此同时,温度升高还会导致纤锌矿结构 ZnO 晶体发生热应变,在 ZnO 纳米线内部产生同向且相对持久的次级热释电势,从而降低界面处的肖特基势垒高度,进而调控并降低所制备的光电探测器的稳态光电流。当激发光强足够大时,次级热释电效

应导致肖特基势垒高度显著降低,使 ZnO/Ag 肖特基结转变为类欧姆接触,此时外电路中的稳态光电流趋近于零。当功率密度继续增大时,ZnO/Ag 界面势垒完全消失,光生电子在内电路中更易从 ZnO 流向银电极,从而观察到与弱光照条件下方向相反的光电流。基于上述分析可以看出,协同利用热释电效应和次级热释电效应可以在减弱稳态光电流信号的同时增强瞬态光电流信号,从而显著增强热释电光电子学效应对光电流的增强作用。在 $4.98 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 功率密度的 325 nm 激光照射下,热释电光电子学效应的增强因子高达 8371%,证实了热释电光电子学效应对肖特基结型光电探测器响应度的增强作用。实验上,研究者也观察到稳态光电流随着入射光功率密度的增大而减小,甚至反向的有趣现象。该研究结果表明,热释电光电子学效应是调控肖特基结瞬态和稳态光电流的有效手段。

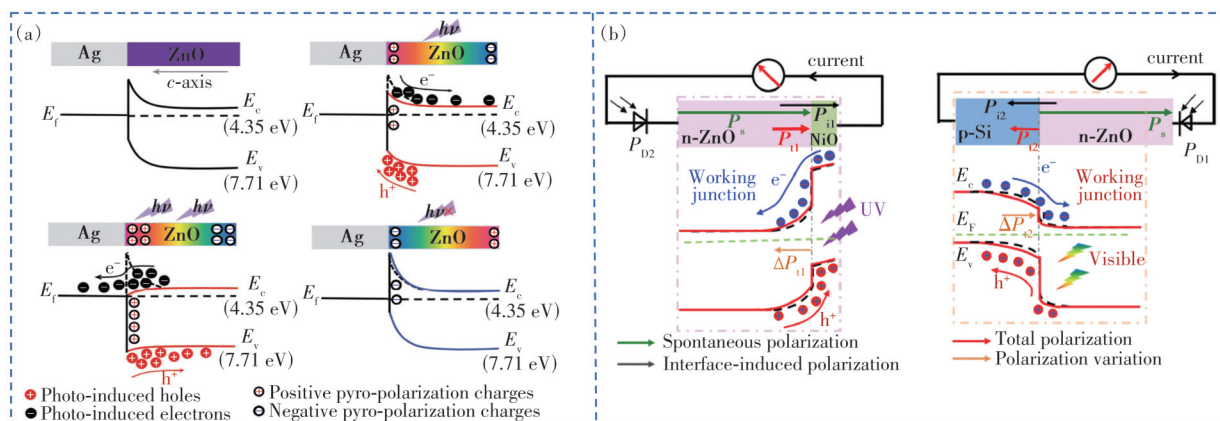


图 5 (a)次级热释电效应对稳态电流的作用机制^[71]; (b)波长可区分的光电探测器设计示意图^[72]

Fig.5 (a) Working mechanism of the secondary pyrophototronic effect on the steady-state current^[71]. (b) Design principle of wavelength-distinguishable photodetector^[72]

围绕肖特基结构,研究人员成功利用热释电光电子学效应实现了光电响应性能优良的自供能光电传感器。中国科学院长春光机所刘可为研究团队^[73]在 Pt 和 Al 层状电极之间插入自发极化场的 ZnGa_2O_4 材料构建肖特基结型日盲波段光电探测器,在 255 nm 光照下,热释电光电子学效应对器件响应度的增强因子为 170%。南京邮电大学李山研究团队^[74]利用 Ni 与 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 构建肖特基结型光电探测器,利用热释电光电子学效应的增强作用,在 125 °C 以下实现了对 254 nm 深紫外光波的快速探测。中国科学院北京纳米能源与系统研究所李舟研究团队^[52]基于热释电光电子学效应的增强作用,实现了毫秒量级 (12 ms) 响应的肖特基结型

光电探测器。中国科学院大学朱来攀研究团队^[75]基于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 制备了不对称的肖特基结,利用界面诱导的极化机制在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中引入热释电光电子学效应,实现了 200~980 nm 波段的宽带响应。这些研究不仅揭示了热释电光电子学效应对肖特基结型光电探测器响应性能的增强作用,也为快速响应的光电探测器实现和应用研究提供了思路。

3.1.3 双极性结型热释电光电探测器

双极性结型光电探测器通过多个结区的协同作用进行光电转换,是实现多功能光电传感的有效途径^[46]。通过耦合两个内建电场方向相反的半导体界面构建双极性结型光电探测器,可充分利

用入射光信号在材料中的穿透深度依赖性,诱导产生方向相反的光电流响应,从而在光电转换过程中引入光电流方向这一额外的调控维度。实现的双极性结型光电探测器在无滤波系统^[76]、保密通讯^[77]、光通讯^[78]、波长可区分成像^[79-83]等领域有着重要的应用价值。然而,传统的双极性响应光电探测器因具有方向相反的内建电场而具有较小的光电流响应,限制了其实际应用。因而,研究者通过精心设计双极性结的构型,协同利用两个或多个结区的热释电光电子学效应,从而实现具有双极性响应的高性能光电探测器。

北京师范大学王兆娜课题组^[72]利用具有自发极化的 ZnO 材料构建 p-NiO/n-ZnO/p-Si 异质结双极性型光电探测器,分析了热释电光电子学效应对 PNP 双极性结输运特性的调控作用。以 p-NiO/n-ZnO/p-Si 形成的异质结为例,构建了内建电场诱导的热释电极化和氧化锌材料自发极化诱导的热释电极化调控能带的物理模型(图 5(b))。协同利用氧化锌的自发极化强度 P_s 和内建电场诱导的界面极化强度 P_i ,在 NiO/ZnO 结区的氧化锌中产生更大的总极化强度 P_{it} ,在 Si/ZnO 结区的硅中诱导极化强度 P_{is} ,进而分别利用两个结区的极化场动态调控载流子输运特性。在紫外光激发下,p-NiO/n-ZnO 结作为工作结。在开光瞬间,光场在氧化锌中诱导与原极化场方向相反的热释电极化场。这种热释电极化场与内建电场一起驱动光生载流子的分离;同时,热释电极化场将在 NiO/ZnO 界面处诱导负极化电荷,提升局部导带和价带,形成有利于光生载流子输运的上弯曲能带结构,从而在外电路中产生顺时针流动的瞬态光电流信号。在持续照射条件下,对应的热释电效应消失,外电路产生顺时针的稳态光电流信号。在关闭紫外光的瞬间,总极化强度 P_{it} 增加,产生负的热释电极化电势,从而在外电路中产生反向的尖峰电流和电压信号。在可见光激发下,光子主要被 Si 吸收,p-Si/n-ZnO 结是工作结。在开光瞬间,总极化强度 P_{is} 降低,导致等效的热释电极化场,进一步在外部电路中产生逆时针流动的瞬态电流信号。在关闭可见光的瞬间,温度降低诱导反向的热释电极化场,从而在外电路中产生相应的瞬时电流和电压响应。热释电光电子学效应显著增强了探测器对紫外光和可见光的响应度,对应的增强因子分别高达 2310% 和 5950%。通

过氧化锌层的结构参数优化,实现了紫外/可见可区分传感的热释电光电探测器。这一机制为基于光电流响应极性实现波长可区分传感奠定了基础。

基于热释电增强的双极性结型光电探测器有望用于实现多波长通讯和智能成像等领域。西北工业大学翟薇研究团队^[76]利用 CdS/PEDOT:PSS/Au 异质结构建了双极性响应光电探测器,对 808 nm 的光波,其光电流响应对应的热释电光电子学效应的增强因子最高可达 1896%。进而,基于实现的双极性响应特性,通过定义 532 nm(650 nm)波段光照产生的正向信号为“1”(“-1”),设计并实现了无滤波通信系统。此外,该团队^[80]通过 CdS/PEDOT:PSS/Au 异质结构建核-壳结构的自供能光电探测器阵列,实现了热释电增强的双极性响应的光电传感,并利用其双极性响应特性搭建了波长可区分的成像系统^[80]。这些研究表明,热释电光电子学效应可以极大地增强双极性光电探测器的双极性响应性能,有望推动热释电光电探测器在无滤波通信、传感、成像等领域的应用。

除上述结区类型外,热释电光电子学效应也能调控其他异质结光电探测器的响应性能。河南大学程纲课题组^[27]基于热释电光电子学效应构建了 n-Si/n-ZnO 异质结探测器,研究了这种结型光电探测器在 300~340 K 温度下的光电响应特性。在升温过程中,热释电瞬态电流信号表现出比稳态电流信号更低的衰减率。同时相较于室温,340 K 条件下,器件的热释电瞬态响应时间进一步缩短,这说明热释电光电探测器相较于传统光电探测器具有更好的耐高温特性,有望应用于高温环境下的快速检测仪器设计。广西大学研究团队^[84]利用 BaTiO₃ 和 P 型 GaN 构建了具有高响应度和快速响应速度的异质结型自供能热释电光电探测器。Koren 等^[21]利用二维铁电材料 α -In₂Se₃ 制备了 FET 器件,通过耦合热释电光电子学效应实现了 10³ 开关比的稳定短路电流切换,构建了非易失性、自供能的光伏存储设备。山西大学符冬营研究团队^[85]利用具有自发极化的无铅杂化钙钛矿材料构建光电探测器,通过热释电光电子学效应实现了从 X 射线到 980 nm 红外波段的超宽光电响应。上述研究结果展示出了热释电光电探测器优越的响应性能以及应用潜力。

3.2 热释电光电探测器的性能优化

通过在结区设计中耦合均匀极化场及其诱导的热释电光电子学效应,可以有效提升不同结区类型光电探测器的光电转换性能。结合材料电学性能调控、表界面态优化和界面效应耦合增强等手段,可以进一步实现热释电光电探测器的性能优化。

3.2.1 材料光电性能调控

在光电器件的优化中,运用掺杂调控、制备工艺改善等多种技术手段对材料进行光电性能的调控,可以增大载流子浓度、调控带隙以及减少材料的缺陷态,从而显著改善材料的光生载流子的产生与输运效率,实现热释电光电探测器响应性能的整体提升。

适量的掺杂能够有效提高材料的载流子浓度从而增强材料导电性,有效增大光生载流子的产生和输运效率^[87-88]。基于上述原理,苏州大学李亮研究团队^[37]通过氧掺杂的硫化镉实现的热释电光电探测器,在无偏压下,实现了 $0.48 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 的响应度。掺杂还可调控材料的吸收和带隙等光学特性^[89],南京航空航天大学阚彩霞研究团队^[90]通过增大 ZnO 微米线中的 Ga 掺杂浓度,增大带隙,使截止波长逐渐蓝移,提升器件对深紫外波段的光电转换效率。此外,在 370 nm 紫外光照射下,研究者测试了不同的 Ga 掺杂浓度 ZnO 纳米线的温度变化并计算了相应的光热转换效率,发现掺杂浓度越大的纳米线具有更大的光热转换效率。这说明掺杂不仅可以调控带隙,还可以有效提高材料的光热转换效率和热释电光电子学效应,进而提升热释电光电探测器的瞬态响应度。

制备工艺的改善也是优化材料光电性能的有效手段。这其中包括引入阻挡层和缓冲层、钝化等多种方式,这些制备工艺的优化方案可以有效提升晶体的质量,从而减少结构中的缺陷态,可有效抑制光生载流子的复合,从而在电极处更好地收集电荷,提高光电转换效率。河南师范大学夏从新研究团队^[91]使用真空辅助模版限制生长的方法进行钙钛矿材料的可调控生长,通过降低钙钛矿微米线的缺陷态,实现了 200 fA 超低暗电流以及 1.21×10^{13} Jones 探测率的高性能热释电光电探测器。

3.2.2 表界面态优化

宽禁带半导体氧化锌(ZnO)凭借其本征自发

极化特性,已经成为热释电光电探测器研发领域的核心材料之一。然而,作为一种典型的金属氧化物半导体,ZnO 晶体表面/界面态密度较高,在光生载流子的输运过程中易形成非辐射复合中心,显著抑制器件的光电转换效率。通过控制退火温度^[92]、氢等离子体处理^[47]、紫外光辐照^[26](图 6(a))等多种表界面态调控策略,有效提高晶体质量,降低表界面态对载流子的俘获效应,已经成为突破 ZnO 基自供能热释电光电探测器性能瓶颈的重要途径。

我们课题组^[26]利用 p-Si/n-ZnO 构建了 PN 结型热释电光电探测器,通过紫外光辐照脱附 ZnO 表面吸附的 O_2 离子,从而对其表面进行修饰(图 6(a))。利用 C^2-V 曲线对其表面态进行定量计算,发现在能量密度 $736 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 325 nm 激光辐照下,ZnO 薄膜中的表面态密度降低了 $1.38 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。如图 6(b)所示,降低的表面态浓度使结区的复合中心减少,同时结区处的导带向下弯曲。在同等条件的 785 nm 激光照射下,经过紫外光辐照处理的 PN 结界面具有更大的瞬态光电流,相应的光电传感器具有更大的响应度和探测率。这说明,通过紫外光辐照的方式对氧化物进行界面态修饰,可以有效地提升 PN 结型热释电光电探测器的响应性能。此外,这种表界面态优化策略可用于其他的氧化物材料体系中,通过减小缺陷诱导的非辐射复合中心,实现更加高效的光电转换^[93]。

3.2.3 界面效应耦合增强

在热释电光电探测器的性能优化策略中,除了对材料的特性进行调控外,通过将热释电光电子学效应与表面等离激元、压电效应、铁电效应等其他界面效应相耦合,可实现对载流子动力学的协同调控,为突破器件的响应度等性能提供新的路径。

表面等离激元,尤其是局域表面等离激元共振(LSPR)作为一种由金属引入的局域界面效应可以有效地与肖特基结等界面进行耦合,实现热释电光电探测器性能的进一步提高和优化。其工作机制如图 6(c)所示^[86],同等光照条件下,LSPR 效应将会在金属纳米结构附近产生局部热点,进而在热释电材料中引起更大的温度变化,产生更强的热释电效应。中国科学院北京纳米能源与系统研究所李舟团队联合广西大学研究团队^[52]在 ZnO 材料表面制备 Ag 或 Au 纳米颗粒,利用 LSPR

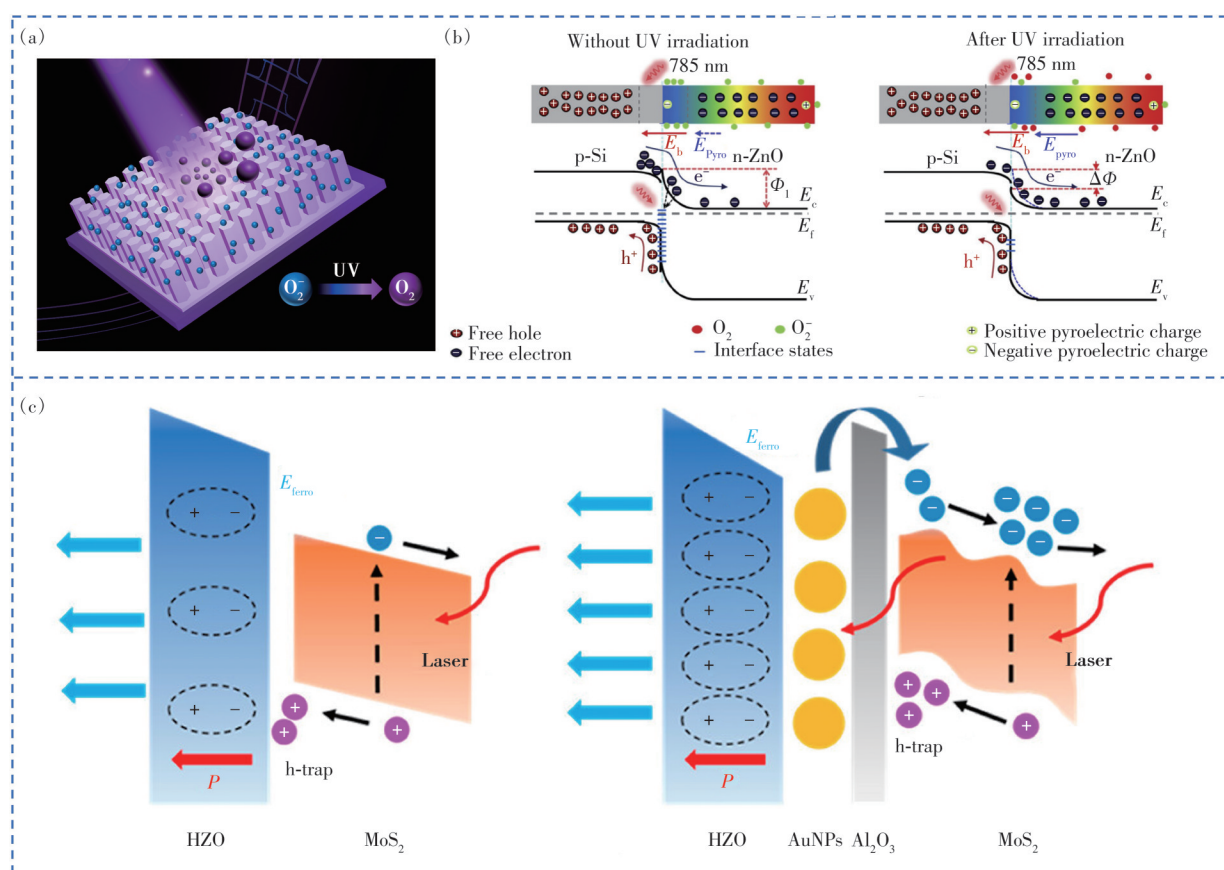


图6 (a)紫外光辐照修饰表面态;(b)热释光电探测器的紫外光辐照增强机制^[26];(c)局域表面等离激元(LSPR)与热释光电电子学耦合增强光电探测器的工作原理^[86]

Fig.6 (a) Interface state modification *via* UV irradiation. (b) Enhancement mechanism of UV irradiation for pyrophototronic detector^[26]. (c) Schematic of photodetectors enhanced by coupling localized surface plasmon resonance (LSPR) and pyrophototronic effect^[86]

效应极大地提升了器件的响应性能。经过测试发现,相对于无Au颗粒的器件,掺入Au纳米颗粒的器件对325 nm光的响应度提高了3290%。法国古斯塔夫埃菲尔大学联合苏州大学研究团队^[94]在热释电探测器表面制备了Al颗粒,入射光激发Al颗粒产生LSPR效应。进一步通过电子-声子散射实现光能向热能的转换,通过将这一快速的光热转换过程与热释电效应相耦合,实现了上升沿时间为22 μs 的快速响应的热释光电探测器。相较于无Al颗粒的器件,响应速度提高了两个数量级。此外,LSPR还会增强局部电场,调控热释电材料中电荷的分布和传输,进一步增强热释电材料的光电响应^[95]。

通过将压电调控与热释光电电子学效应有机结合,协同调制极化场的分布和载流子的输运过程,可进一步优化热释光电探测器的响应性能。西安交通大学联合佐治亚理工学院研究团队^[96]设计了一种基于Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO多层异质结

的自供能光电探测器,当压电材料受到外部机械刺激时,其界面会诱导产生压电极化场,在压电极化场的作用下界面处的光电转换和分离效率大大提升。固定入射光的波长(808 nm)和光功率密度($1.27 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$),逐渐增大施加在器件表面的压应力,发现器件的瞬态电流响应显著增大,该工作实现了 $7.22 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 的高响应度和 $1.17 \times 10^{13} \text{ Jones}$ 高探测率。相较于无压电极化的状态,响应度和探测率分别提升了1586.8%和1620.5%,响应波长也扩展至1550 nm。中国科学院北京纳米能源与系统研究所朱来攀和王中林研究团队^[97]利用MAPbI₃材料与MXene构成异质结,耦合利用MAPbI₃的压电效应和热释光电电子学效应增强器件的响应性能,实现了325~780 nm波段的宽光谱响应。

基于多种结区类型构建均匀极化场调控的热释光电探测器,可实现多功能、性能增强的自供能器件设计,为光电器件小型化、微型化提供了设

计思路;同时,热释电光电子学效应带来的高效光电转换过程也可成为成像、通信、无滤波系统、宽光谱平带响应系统等多种技术场景提供强有力的技术支持。此外,通过将包括材料改性、界面态优化、界面物理效应在内的多种方案同热释电光电子学效应相结合,还可实现热释电光电探测器的性能优化。

4 梯度极化场增强的热释电光电探测器

均匀极化场通过在材料界面诱导均匀分布的极化电荷,能够有效调控异质结的内建电场及载流子输运性质,从而为提升热释电光电探测器的响应性能提供有效的调控方法。极化电荷的空间非均匀分布会进一步打破体系的对称性,从而诱导出梯度极化场,实现对材料自发极化和异质结内建电势的显著调控。合理设计这种非均匀极化场,热释电光电子学效应将得以显著增强,从而大幅提升异质结的光电响应性能。本部分将从梯度极化场对热释电光电子学效应的增强作用、梯度极化场的构建、梯度极化场增强的PN结型热释电光电探测器的实现三个方面展开,阐述梯度极化场在热释电光电探测器的设计原理和光电性能提升中的作用及其优势。

4.1 梯度极化场对热释电光电子学效应的增强作用

为了阐述梯度极化场对异质结能带和载流子输运性质的调控作用,通过构建极化电荷的均匀、非均匀分布的异质结模型,利用有限元方法模拟极化电荷分布对异质结电学输运性质的影响。以p-Si/n-ZnO形成的理想PN结为研究对象,分析其在极化场作用下的电学特性。当极化场均匀分布时,材料两侧界面引入等量异号的极化面电荷,形成均匀分布的极化场。若材料内部的极化场非均匀分布,除了在界面处诱导极化面电荷外,材料内部也会引入空间体电荷分布,从而形成梯度分布的极化场。根据电荷守恒原理,材料内部的空间体电荷应与界面处的面电荷等量异号。为保证结果的可比性,均匀极化场和梯度极化场的极化电荷总量相同。基于上述理论模型(图7(a)),模拟非均匀极化场的梯度方向对异质结内建电场、能带、输运性质的调控作用。相较于均匀极化,与内建电场同向的梯度极化I使得异质结界面的能带向

上弯曲(图7(b)),并使远离界面的ZnO一侧的能带下移,促进电荷输运(图7(c))。结果表明,梯度极化场对异质结能带的调控相较于均匀极化场更加显著。这启示我们,若能在整个器件内实现梯度极化场的可控分布,有望显著改善异质结的电学性质。

为了揭示梯度极化场对瞬态响应信号的调控效果,构建如图7(d)、(e)所示的非均匀应变诱导的梯度极化场和热释电极化场耦合的物理模型^[38]。基于p-Si/n-ZnO异质结模型,通过引入非均匀应变在氧化锌内部诱导极化电荷分布,从而在整个ZnO层内形成梯度分布的极化场。梯度极化场不仅可以在整个ZnO薄膜内产生微微向上弯曲、更有利于载流子输运的特殊能带,还可以极大地增强PN结的内建电场。模拟结果表明,在梯度极化场的作用下,等效内建电场被增大了近两个数量级(图7(e))。如图7(d)所示,在紫外光照瞬间,梯度极化的ZnO薄膜内产生光生电子空穴对;同时,梯度极化的ZnO薄膜在紫外光的作用下瞬间产生热释电电势,在PN异质结界面处产生负热释电极化电荷。空间分布的极化电荷极大地增强了结区的内建电场,从而提升光生载流子的输运效率,实现的PN结型热释电光电探测器具有大的瞬态电流信号。不仅如此,增强的梯度极化场也可以综合提升可见光或近红外光诱导的热释电效应,从而提升热释电电流。在强内建电场和强光致热释电极化场的耦合作用下,这些载流子能有效地穿过异质结,从而大幅度提升光电探测器的稳态和瞬态响应性能。基于该机制,可以设计宽带的热释电光电探测器。综上所述,梯度极化场有效调控了异质结的内建电场和能带结构,通过耦合光伏效应和热释电效应可实现宽光谱响应的光电探测器。

4.2 梯度极化场的构建

梯度极化场为改善异质结的光电响应性能提供了可行方案。其中,梯度极化场的精准构建非常关键。通过外力对异质结局部施加非均匀应变是实现梯度极化场的一种有效方式。兰州大学秦勇研究团队^[49]将纳米级球状金属探针与Si形成肖特基接触,并通过金属探针在Si局部诱导非均匀应变,利用挠曲电效应在纳米尺度构建非均匀极化场。然而,这种非均匀极化场的作用效果仅限于纳米尺度,难以在整个器件尺度实现极化场的精准构

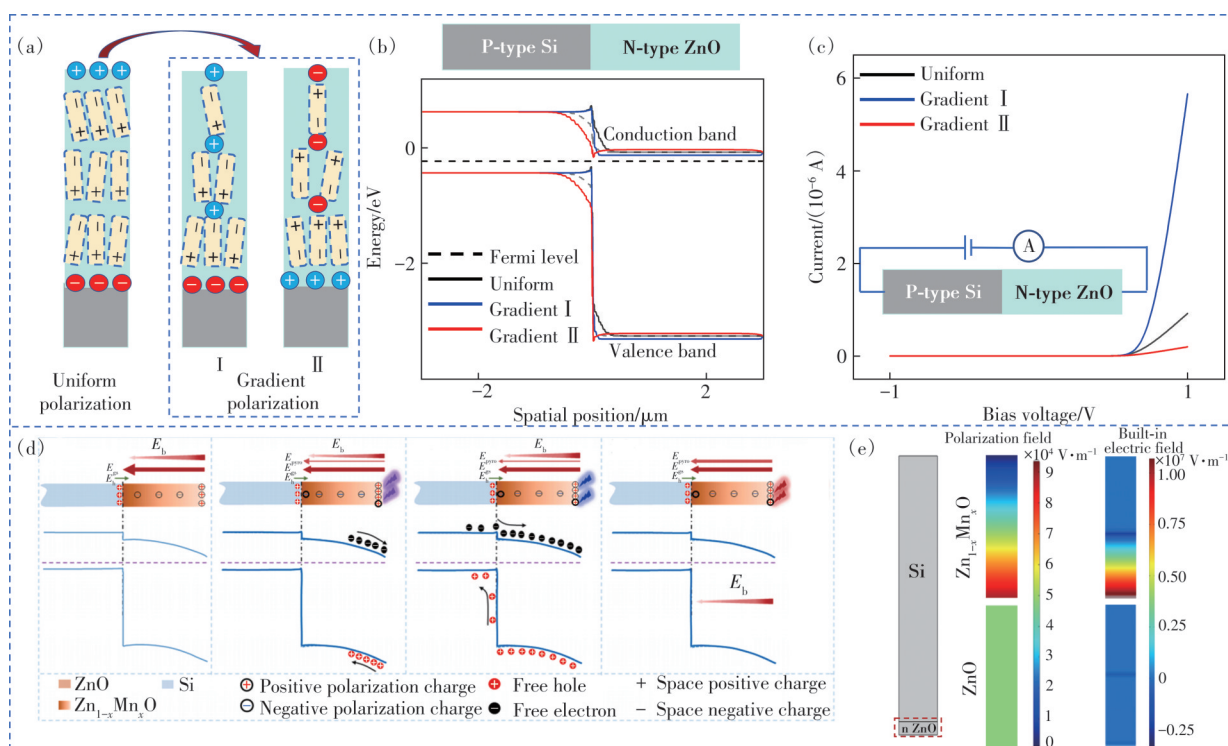


图7 (a)均匀极化与梯度极化模型;(b)两种梯度极化场调控下的理想PN结能带结构;(c)对两种梯度极化场调控理想PN结器件的输运性能;(d)梯度应变对p-Si/n-Zn_{1-x}Mn_xO热释光电探测器性能的增强机制^[38];(e)梯度掺杂的p-Si/n-Zn_{1-x}Mn_xO热释光电探测器与p-Si/n-ZnO光电探测器内的极化场、内建电场和空穴分布^[38]

Fig.7 (a) Models of uniform polarization and gradient polarization. (b) Energy band structures of an ideal PN junction under two types of gradient polarization field modulation. (c) Transport characteristics of ideal PN junction under two types of gradient polarization field modulation. (d) Enhancement mechanism of the graded strain on the performances of the graded p-Si/n-Zn_{1-x}Mn_xO pyrophototronic detector^[38]. (e) Polarization field, built-in electric field, and hole concentration distribution within the graded p-Si/n-Zn_{1-x}Mn_xO (the top) and the p-Si/n-ZnO (the bottom) junctions^[38]

筑,限制了非均匀极化场在宏观器件中的应用。

考虑到在大尺度范围引入可控极化场分布的研究意义,北京师范大学王兆娜课题组^[38]利用掺杂和晶格形变的定量关系,提出了掺杂诱导可控应变的设计思路,在含自发极化的PN结内实现了整个器件范围内的非均匀极化场。研究人员在纤锌矿ZnO薄膜中掺杂与Zn²⁺离子半径有显著差异的Mn元素,在晶体中诱导晶格膨胀,并通过合理地设计掺杂梯度的方向,从而在整个薄膜中构建梯度拉伸应变。具体而言,在刻蚀的Si衬底上通过溶胶-凝胶法依次旋涂不同Mn元素占比的前驱体溶液,并进行退火处理,从而获得不同Mn掺杂浓度的ZnO薄膜(图8(a))。利用XRD的衍射峰提取Mn掺杂ZnO薄膜的晶格常数,通过晶格常数的变化揭示薄膜中应变的改变。通过测试,研究人员发现Zn_{0.95}Mn_{0.05}O薄膜相对ZnO薄膜沿c轴产生了0.4‰的相对应变,而Zn_{0.9}Mn_{0.1}O薄膜沿c轴产生了0.8‰的相对应变,这说明Mn掺杂在

ZnO薄膜内引入了有效的拉伸应变。由于纤锌矿ZnO在c轴方向的非中心对称,沿着晶格应变方向将会诱导产生极化场。基于掺杂诱导的拉伸应变,灵活、可控地控制Mn掺杂浓度梯度的方向可精准构筑梯度极化场(图8(b))。这种梯度掺杂引入大尺寸梯度极化场的实现方法具有工艺简单、应变梯度可调的优势。

非均匀极化场也可通过界面态的浓度梯度分布实现。在氧化物半导体中,界面态作为光生载流子的复合中心,由于其分布随机且难以操控的特点,传统上主要通过降低氧化物薄膜界面态的平均浓度,改善氧化物异质结的光电响应性能。最近,我们课题组发现^[51],通过外加电场辅助紫外光辐照的方式可以有效地操控材料的界面态分布,从而实现如图8(c)所示的梯度界面态分布。在ZnO纳米薄膜中,紫外光辐照产生的空穴可以有效地降低其晶粒界面处的O₂⁻离子,在辐照同时施加纵向电场,可在材料内引入梯度的空穴分布,

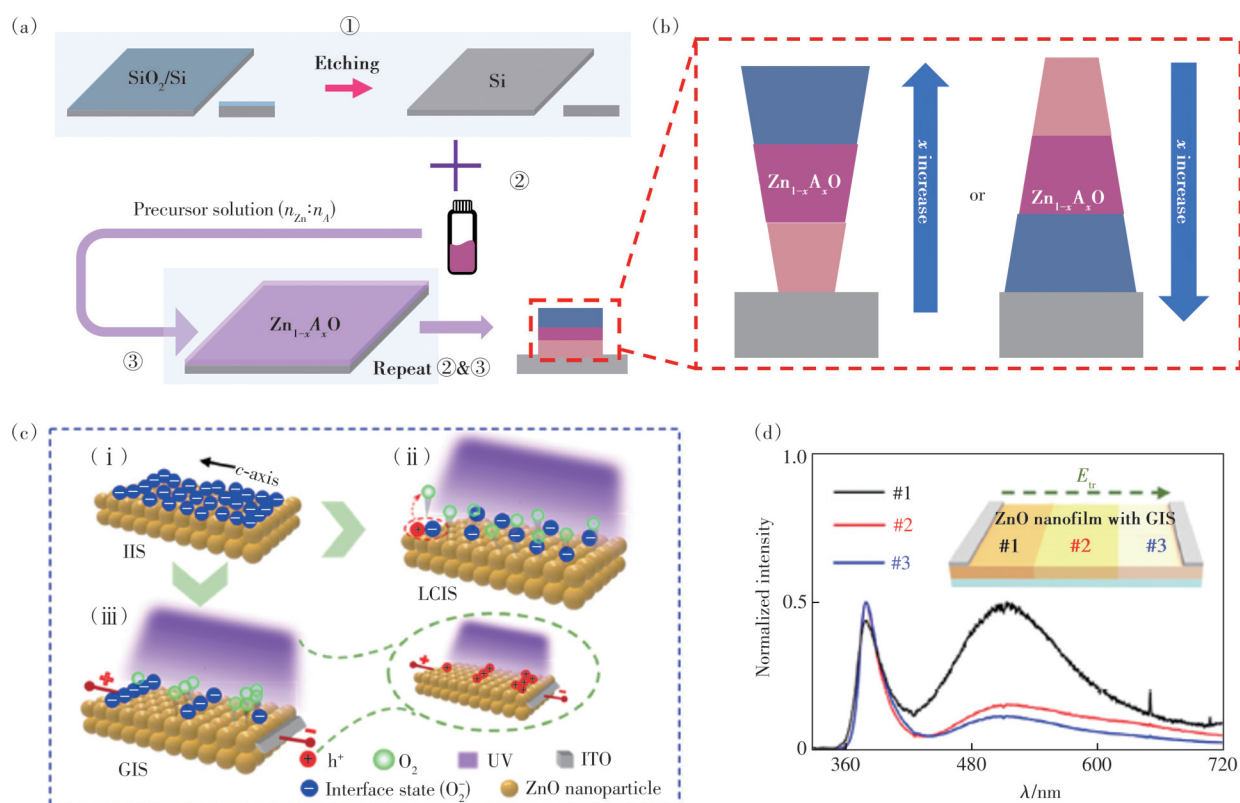


图 8 (a)溶胶-凝胶法进行单层薄膜掺杂;(b)梯度掺杂的多层薄膜器件设计;(c)操控 ZnO 薄膜中界面态分布的方法示意图^[51];(d)具有横向分布梯度界面态(GIS)/ZnO 薄膜不同区域的光致发光光谱图^[51]

Fig.8 (a) Single layer film doping via sol-gel method. (b) Schematic design of gradient doped multilayer thin film devices. (c) Schematic diagram of tailoring interface states distribution in ZnO nanofilm^[51]. (d) Photoluminescence spectroscopy characterization of ZnO thin films with lateral gradient interface states (GIS) in different regions^[51]

进一步调控界面态沿电场方向非均匀分布,从而实现界面态诱导的梯度极化场。如图 8(d)所示,通过表征 ZnO 薄膜中沿电场方向的局部光致发光光谱,证实了界面态的非均匀分布。这种梯度极化场的实现方法有效利用了氧化物中随机分布的界面态,提供了一种非均匀极化场的实现方式。

4.3 梯度极化场增强的热释电光电探测器实现

仿真结果表明,非均匀极化场对异质结的内建电场、能带和光电转换过程具有显著的调控效果,在提升热释电光电探测器的响应性能方面具有巨大潜力。梯度掺杂和梯度界面态为实现稳定且宏观尺度的非均匀极化场提供了实验基础。

掺杂诱导的梯度极化场可以显著增强 PN 异质结的光电响应性能。我们课题组^[38]通过溶胶-凝胶法制备了具有梯度极化的 p-Si/n-Zn_{1-x}Mn_xO 异质结光电探测器,实现了对 390~1 100 nm 波段光波的宽带高响应度传感。同时,在 390~1 100 nm 准单色光激发下,梯度极化场对热释电效应的增强作用显著,如图 9(b)所示,对应的瞬态光电流

的增强因子均高于 446%,在 420 nm 激光激发下最大可达到 992%。如图 9(a)、(c)所示,实现的自供能光电探测器对 900 nm 近红外光的响应度可达 140 mA·W⁻¹,探测率高达 4×10¹³ Jones。研究结果表明,掺杂诱导的梯度极化场在提升热释电效应方面具有显著优势,这为实现高性能、宽光谱响应的光电探测器提供了可行方案。

利用梯度界面态的方式同样可以实现热释电光电探测器响应性能的有效提升。北京师范大学研究团队^[51]通过外加电场辅助紫外光辐照的方式对 p-Si/n-ZnO 中的氧化锌薄膜进行后处理,在其内部引入了非均匀极化场。经过测试发现,梯度界面态的器件相较于均匀界面态器件和未处理器件,其 PN 结内建电场被显著地增强,同时异质结界面处的转移电阻被明显降低。增强的内建电场以及低界面电阻特性,使梯度界面态器件具有更优的稳态光伏响应和瞬态热释电响应(如图 9(d)所示)。如图 9(e)所示,梯度界面态器件同样展示出了优越的宽带光响应特性。相较于未处理的器件,梯度界面态使探测器的最

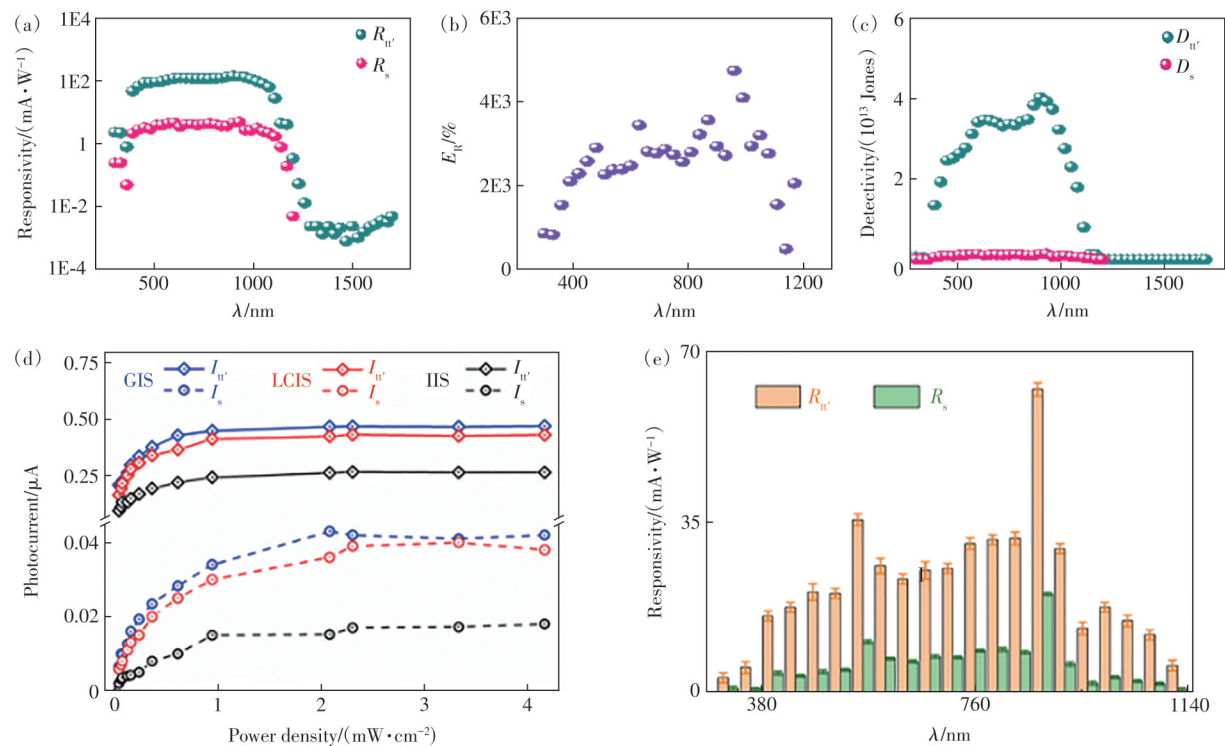


图 9 (a)~(c) 无偏压条件下, 梯度极化场增强的 p-Si/n-Zn_{1-x}Mn_xO 光电探测器的宽光谱响应特性^[38]: 器件对 300~1 700 nm 准单色光的光电响应度(a)、热释电增强因子(b)、探测率(c); (d) 初始界面态、低浓度界面态和梯度界面态调控的热释光电探测器的光电响应度随入射光功率密度的变化曲线^[51]; (e) 梯度界面态增强热释光电探测器波长-响应度曲线^[51]

Fig.9 (a)~(c) At 0 V bias voltage, transient responsivity under the quasi-monochromatic light excitations with a peak wavelength from 300 nm to 1 700 nm (a), pyroelectric enhancement factor (b) and detectivity (c) of the graded p-Si/n-Zn_{1-x}Mn_xO pyrophototronic detector^[38]. (d) Photocurrent responses of the junction with initial IS, low concentration IS and GIS vary with the exciting power density^[51]. (e) Photoresponsivity of the fabricated PD with the GIS varies with the peak wavelength of quasi-monochromatic illuminations^[51]

大稳态光电流提高了 1540%, 瞬态热释电光电流提高了 237%。梯度极化场增强的自供能宽带光电探测器在物联网、宽光谱检测和成像以及智能光电设备等领域具有广阔的应用前景。

表 1 对比了均匀极化场和梯度极化场调控的

自供能热释电光电探测器的性能参数, 展现出梯度掺杂和梯度界面态诱导梯度极化场在高性能、宽光谱响应的光电探测器的实现中具有显著优势, 为推动自供能探测器在物联网、宽光谱检测、成像和智能光电设备等领域的应用提供了重要支持。

表 1 均匀极化场与梯度极化场调控的自供能热释电光电探测器性能参数对比

Tab. 1 Comparison of performance parameters of self-powered pyrophototronic detectors controlled by uniform polarization and gradient polarization fields

Polarization field type	Materials	Responsive bandwidth/nm	Responsivity/(mA·W ⁻¹)	Detectivity/Jones	Response time (rise/fall)/ms	Ref.
Gradient	p-Si/n-Zn _{1-x} Mn _x O	300~1 700	140(900 nm)	4×10 ¹³ (900 nm)	—	[38]
Gradient	p-Si/n-ZnO	320~1 120	63(880 nm)	—	(0.02/0.07)	[51]
Uniform	p-Si/n-ZnO	325	17	—	(0.7/—)	[63]
Uniform	2D MoS ₂	470	24.6	2.85×10 ⁸	(0.741/2.83)	[24]
Uniform	NiO/ZnGa ₂ O ₄	246	88	2.03×10 ¹⁴	—	[59]
Uniform	N-IBATFA	260~1 950	1.1(405 nm)	2.3×10 ¹⁰ (405 nm)	—	[43]
Uniform	n-Si/MAPbI ₃	780	1.5	3.4×10 ⁷	(1.4/6.3)	[56]
Uniform	Ag/β-Ga ₂ O ₃	200~980	2.029×10 ⁻⁵ (450 nm)	568.627 3(450 nm)	—	[75]

5 总结与展望

近年来,随着研究者对光与物质相互作用认识的不断深入,耦合了内建电场、光场和极化场的热释电光电子学效应发展迅速,受到了光电探测领域研究者的广泛关注。通过极化场实现了内建电场的增大,热释电光电子学效应降低了器件的暗电流、提高了器件的光电转换效率、优化了自供能光电器件的性能,为实现光电芯片的小型化提供了可靠的理论基础和技术支撑;而且,实现的热释电光电探测器具有速度更快、效率更高、温度稳定的特点,在低温探测、可区分成像、光通讯等领域中具有广阔的应用前景。研究者们基于均匀极化场与PN结、肖特基结、双极性结等半导体结构的有机结合,设计并在实验室实现了一批响应性能优良的热释电光电子学探测器,揭示了均匀极化场对光生载流子分离和输运的调控作用,基于热释电光电子学效应大幅提升了自供能光电传感器的响应性能。在此基础上,研究了热释电光电子学效应和其他界面物理过程的耦合作用,提出了多种优化热释电光电子学探测器响应性能的物理方案。其中,极化场空间分布的优化方案因从源头同时优化极化场和内建电场而对热释电光电子学效应具有出色的增强作用。合适分布的非均匀极化场可以进一步打破体系的对称性,实现热释电效应和结区内建电场的同时增强,从而具有更显著的热释电光电子学效应。因而,精准构建极化场的空间分布是实现强热释电光电子学效应的关键。最近新提出的梯度掺杂和梯度界面态调控方法则为在器件尺寸内非均匀极化场的定制提供了可行的方案。构建的非均匀极化场不仅大幅增强了从紫外、可见、近红外光的热释电光电子学效应,也大幅增强了红外光的热释电效应。非均匀极化场诱导的热释电

光电子学效应大大提高了自供能探测器的响应带宽和响应度,实现了710 nm的宽平带响应,在物联网、宽光谱检测和成像以及智能光电设备等领域展示出广阔的应用前景。

尽管热释电光电探测器在器件设计与性能优化方面已取得显著进展,但在微观机制进一步明确、阵列化集成、产业化及特色应用等方面仍面临重要挑战。围绕上述限制,未来研究可聚焦设计原理、器件构型和特色应用三个关键方向进行突破。在设计原理方面,尽管研究者已经构建了唯像的物理模型,并初步揭示了热释电光电子学效应对光电流的调控和增强作用,但仍然存在微观机制不明确的问题。明确其微观机制,需要进一步研究极化场调控光电流产生的动力学过程,并构建含时的极化场和极化场梯度调控光电流的理论模型。在器件构型方面,现有的研究主要基于单一或两个结区实现的薄膜型热释电光电探测器,还存在光能利用率有限的问题。而微纳光学的研究表明,合适的微纳光学结构可以大幅提升光能利用率,尤其是一些通过微纳光学结构实现的谐振电磁模式,可以大幅提升光场的局域效果。因而,微纳结构和异质结的有机结合,有望为实现新型热释电光电探测器的设计与制造提供全新的发展平台。在特色应用方面,尽管研究者已经在实验室实现了性能优良的热释电光电探测器,但还面临着实验成功率和器件响应性能稳定性的重要考验。因而,需要进一步优化工艺参数,开发响应性能稳定的工艺流程;设计新型的热释电光电探测器构型,为批量化生产做准备;并进一步同超分辨成像、神经网络等新方向相结合,开发出具有特色的自供能光电探测器,为智能传感注入全新的视角和活力。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250131>

参 考 文 献:

- [1] BOOLAKEE T, HEIDE C, GARZÓN-RAMÍREZ A, *et al.* Light-field control of real and virtual charge carriers [J]. *Nature*, 2022, 605(7909): 251-255.
- [2] SIMON J, PROTASENKO V, LIAN C X, *et al.* Polarization-induced hole doping in wide-band-gap uniaxial semiconductor heterostructures [J]. *Science*, 2010, 327(5961): 60-64.
- [3] PENG W, PARK S Y, ROH C J, *et al.* Flexoelectric polarizing and control of a ferromagnetic metal [J]. *Nat. Phys.*,

- 2024, 20(3): 450-455.
- [4] YANG M M, KIM D J, ALEXE M. Flexo-photovoltaic effect [J]. *Science*, 2018, 360(6391): 904-907.
- [5] JIANG J, CHEN Z Z, HU Y, *et al.* Flexo-photovoltaic effect in MoS₂ [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2021, 16(8): 894-901.
- [6] SEIDEL J, FU D Y, YANG S Y, *et al.* Efficient photovoltaic current generation at ferroelectric domain walls [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107(12): 126805.
- [7] WANG Z N, YU R M, PAN C F, *et al.* Light-induced pyroelectric effect as an effective approach for ultrafast ultraviolet nanosensing [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6(1): 8401.
- [8] WANG L, ZHANG F Q, CHEN C, *et al.* Bandgap engineering of BZT-BCT by Mn doping and the emerging strong photopyroelectric effect [J]. *Nano Energy*, 2024, 119: 109081.
- [9] GUO L J, LIU X, CONG R D, *et al.* Patterned 2D ferroelectric perovskite single-crystal arrays for self-powered UV photodetector boosted by combining ferro-pyro-phototronic and piezo-phototronic effects [J]. *Nano Lett.*, 2022, 22(20): 8241-8249.
- [10] DU C H, HU W G, WANG Z L. Recent progress on piezotronic and piezo-phototronic effects in III-group nitride devices and applications [J]. *Adv. Eng. Mater.*, 2018, 20(5): 1700760.
- [11] MAHAPATRA A, AJIMSHA R S, MISRA P. Self-powered high responsivity ultraviolet radiation sensor by coupling ZnO based piezoelectric nanogenerator and photodetector [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2024, 124(10): 103503.
- [12] WANG Z N, YU R M, WANG X F, *et al.* Ultrafast response p-Si/n-ZnO heterojunction ultraviolet detector based on pyro-phototronic effect [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(32): 6880-6886.
- [13] XU Z X, ZHANG Y L, WANG Z N. ZnO-based photodetector: from photon detector to pyro-phototronic effect enhanced detector [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2019, 52(22): 223001.
- [14] LI Z, ZHENG Q, WANG Z L, *et al.* Nanogenerator-based self-powered sensors for wearable and implantable electronics [J]. *Research*, 2020, 2020: 8710686.
- [15] ZI Y L, LIN L, WANG J, *et al.* Triboelectric-pyroelectric-piezoelectric hybrid cell for high-efficiency energy-harvesting and self-powered sensing [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(14): 2340-2347.
- [16] SHIMATANI M, OGAWA S, FUKUSHIMA S, *et al.* Enhanced photogating via pyroelectric effect induced by insulator layer for high-responsivity long-wavelength infrared graphene-based photodetectors operating at room temperature [J]. *Appl. Phys. Express*, 2019, 12(2): 025001.
- [17] ZOU H Y, DAI G Z, WANG A C, *et al.* Alternating current photovoltaic effect [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(11): 1907249.
- [18] XIN D, HAN J, SONG W, *et al.* Laser-processed lithium niobate wafer for pyroelectric sensor [J]. *InfoMat*, 2024, 6(10): e12557.
- [19] YU X, JI Y, SHEN X Y, *et al.* Self-powered pressure-temperature bimodal sensing based on the piezo-pyroelectric effect for robotic perception [J]. *Sensors*, 2024, 24(9): 2773.
- [20] DAI B Y, GAO C C, GUO J H, *et al.* A robust pyro-phototronic route to markedly enhanced photocatalytic disinfection [J]. *Nano Lett.*, 2024, 24(16): 4816-4825.
- [21] UZHANSKY M, RAKSHIT A, KALCHEIM Y, *et al.* Coupled pyroelectric-photovoltaic effect in 2D ferroelectric α -In₂Se₃ [J]. *npj 2D Mater. Appl.*, 2025, 9(1): 6.
- [22] HE Z G, GUAN H Y, LIANG X J, *et al.* Broadband, polarization-sensitive, and self-powered high-performance photodetection of hetero-integrated MoS₂ on lithium niobate [J]. *Research*, 2023, 6: 0199.
- [23] ZHAO Z H, LI Y H, DU Y J, *et al.* Preparation and testing of anisotropic MAPbI₃ perovskite photoelectric sensors [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(39): 44248-44255.
- [24] ABNAVI A, AHMADI R, GHANBARI H, *et al.* Polarization-sensitive and self-driven pyro-phototronic photodetectors based on MoS₂-water heterojunctions [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(11): 2302651.
- [25] GUGGILLA P, BATRA A K, CURRIE J R, *et al.* Pyroelectric ceramics for infrared detection applications [J]. *Mater. Lett.*, 2006, 60(16): 1937-1942.
- [26] ZHANG Y L, HU M N, WANG Z N. Enhanced performances of p-Si/n-ZnO self-powered photodetector by interface state modification and pyro-phototronic effect [J]. *Nano Energy*, 2020, 71: 104630.
- [27] ZHANG Y L, YANG F, GUO Q W, *et al.* The self-powered photodetector of n-Si/n-ZnO heterojunction with enhanced

- temperature adaptability *via* transient current response [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2022, 55(50): 504004.
- [28] LI H Y, BOWEN C R, DAN H Y, *et al.* Pyroelectricity induced by Schottky interface above the Curie temperature of bulk materials [J]. *Joule*, 2024, 8(2): 401-415.
- [29] FANG S, LI L A, WANG W Y, *et al.* Light-induced bipolar photoresponse with amplified photocurrents in an electrolyte-assisted bipolar p-n junction [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(28): 2300911.
- [30] YANG M M, LUO Z D, MI Z, *et al.* Piezoelectric and pyroelectric effects induced by interface polar symmetry [J]. *Nature*, 2020, 584(7821): 377-381.
- [31] AKAMATSU T, IDEUE T, ZHOU L, *et al.* A van der Waals interface that creates in-plane polarization and a spontaneous photovoltaic effect [J]. *Science*, 2021, 372(6537): 68-72.
- [32] LI F P, PENG W B, PAN Z J, *et al.* Rationally designed piezoelectric charge polarity at interfaces for largely improving photodiode performance by piezo-phototronic effects [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(45): 16057-16066.
- [33] PARK S M, WANG B, CHEN L Q, *et al.* Flexoelectric control of physical properties by atomic force microscopy [J]. *Appl. Phys. Rev.*, 2021, 8(4): 041327.
- [34] ZHAO C. Giant flexoelectric effect in snapping surfaces enhanced by graded stiffness [J]. *Acta Mech. Solida Sinica*, 2024, 37(4): 528-540.
- [35] PENG W B, YU R M, WANG X F, *et al.* Temperature dependence of pyro-phototronic effect on self-powered ZnO/perovskite heterostructured photodetectors [J]. *Nano Res.*, 2016, 9(12): 3695-3704.
- [36] FENG Y J, ZHANG Y L, WANG Y, *et al.* Frequency response characteristics of pyroelectric effect in p-n junction UV detectors [J]. *Nano Energy*, 2018, 54: 429-436.
- [37] CAO F R, MENG L X, WANG M, *et al.* Gradient energy band driven high-performance self-powered perovskite/CdS photodetector [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(12): 1806725.
- [38] WANG L, XUE H Y, ZHU M, *et al.* Graded strain-enhanced pyro-phototronic photodetector with a broad and plateau band [J]. *Nano Energy*, 2022, 97: 107163.
- [39] SAHARE S, GHODERAU P, SHARMA M K, *et al.* Pyro-phototronic effect: an effective route toward self-powered photodetection [J]. *Nano Energy*, 2023, 107: 108172.
- [40] LANG S B. Pyroelectricity: from ancient curiosity to modern imaging tool [J]. *Phys. Today*, 2005, 58(8): 31-36.
- [41] ROUNDY C B, BYER R L. Subnanosecond pyroelectric detector [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1972, 21(10): 512-515.
- [42] TIAN J L. An overview of pyroelectric photodetector: photoresponse mechanisms and applications [J]. *AIP Adv.*, 2023, 13(5): 050701.
- [43] ZENG X, LIU Y, WENG W, *et al.* A molecular pyroelectric enabling broadband photo-pyroelectric effect towards self-driven wide spectral photodetection [J]. *Nat. Commun.*, 2023, 14(1): 5821.
- [44] SHUR M S, BYKHOVSKI A D, GASKA R, *et al.* Accumulation hole layer in p-GaN/AlGaIn heterostructures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(21): 3061-3063.
- [45] LI Z W, HUANG G X, WANG Y B, *et al.* Pyroelectric effects in CdS phase junctions for dual-enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. *Catal. Sci. Technol.*, 2023, 13(8): 2559-2565.
- [46] JIANG J C, GUO Y J, WENG X L, *et al.* A tailorable polarity-flipping response in self-powered, flexible Sb₂Se₃/ZnO bilayer photodetectors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(14): 4978-4988.
- [47] LIU M J, KIM H K. Ultraviolet detection with ultrathin ZnO epitaxial films treated with oxygen plasma [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(2): 173-175.
- [48] ZHANG Y, ZHONG X L, VOPSON M, *et al.* Thermally activated polarization dynamics under the effects of lattice mismatch strain and external stress in ferroelectric film [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012, 112(1): 014112.
- [49] WANG L F, LIU S H, FENG X L, *et al.* Flexoelectronics of centrosymmetric semiconductors [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2020, 15(8): 661-667.
- [50] LI H, WU H, WANG Z G, *et al.* Space-charge-induced colossal dielectric constant and large flexoelectricity in Nb-doped BaTiO₃ ceramics [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2024, 124(6): 062904.
- [51] ZHU M, QIU X C, LIU J Y, *et al.* Electrically controlled interface state distribution for improving pyro-phototronic photo-sensing from UV to NIR [J]. *Nano Energy*, 2025, 138: 110900.
- [52] MENG J P, LI Q, HUANG J, *et al.* Self-powered photodetector for ultralow power density UV sensing [J]. *Nano Today*,

- 2022, 43: 101399.
- [53] ZHANG Y M, WANG Y C, WANG L F, *et al.* Highly sensitive photoelectric detection and imaging enhanced by the pyro-phototronic effect based on a photoinduced dynamic schottky effect in 4H-SiC [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(35): 2204363.
- [54] ZHU L P, LIN P, CHEN B D, *et al.* Piezo-phototronic and pyro-phototronic effects to enhance Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cells [J]. *Nano Res.*, 2018, 11(7): 3877-3885.
- [55] GUO L J, LIU X, GAO L J, *et al.* Ferro-pyro-phototronic effect in monocrystalline 2D ferroelectric perovskite for high-sensitive, self-powered, and stable ultraviolet photodetector [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(1): 1280-1290.
- [56] YANG Z, WANG H, GUO L J, *et al.* A self-powered photodetector based on MAPbI₃ single-crystal film/n-Si heterojunction with broadband response enhanced by pyro-phototronic and piezo-phototronic effects [J]. *Small*, 2021, 17(32): 2101572.
- [57] SONG H, HAJRA S, PANDA S, *et al.* Antimony sulfoiodide-based energy harvesting and self-powered temperature detection [J]. *Energy Technol.*, 2024, 12(3): 2301125.
- [58] ZHANG K W, WANG Z L, YANG Y. Enhanced P3HT/ZnO nanowire array solar cells by pyro-phototronic effect [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(11): 10331-10338.
- [59] KHAN T, ARORA K, AGARWAL R, *et al.* Unveiling superior solar-blind photodetection with a NiO/ZnGa₂O₄ heterojunction diode [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(42): 57290-57301.
- [60] ZHENG X M, DONG M J, LI Q, *et al.* High-performance UV photodetector *via* energy band engineering and LSPR-enhanced pyro-phototronic effect in Au decorated 2D-PbI₂/1D-ZnO heterojunction [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(17): 2303177.
- [61] AHMED A A, QAHTAN T F, HASHIM M R, *et al.* Eco-friendly ultrafast self-powered p-Si/n-ZnO photodetector enhanced by photovoltaic-pyroelectric coupling effect [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(11): 16142-16155.
- [62] WANG X F, DAI Y J, LIU R Y, *et al.* Light-triggered pyroelectric nanogenerator based on a pn-junction for self-powered near-infrared photosensing [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(8): 8339-8345.
- [63] DONG J Q, WANG Z J, WANG X F, *et al.* Temperature dependence of the pyro-phototronic effect in self-powered p-Si/n-ZnO nanowires heterojunctioned ultraviolet sensors [J]. *Nano Today*, 2019, 29: 100798.
- [64] JIA Y P, SHI K, YANG F, *et al.* Multifunctional nanoparticle loaded injectable thermoresponsive hydrogel as NIR controlled release platform for local photothermal immunotherapy to prevent breast cancer postoperative recurrence and metastases [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(25): 2001059.
- [65] LIU Y, JI Y, XIA Y L, *et al.* Enhanced photocurrent in ferroelectric Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ materials *via* ferro-pyro-phototronic effect [J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107312.
- [66] JIANG H Y, NIE M L, PU Z K, *et al.* Enhanced broadband photosensing and wavelength-resolved imaging *via* the piezopyroelectric effect in flexible CdS/pyramid-Si heterojunction [J]. *Nano Energy*, 2025, 137: 110818.
- [67] ZHANG Y L, GUO Q W, DUAN Y F, *et al.* The photoelectric synaptic device with sensing-memory-computing function regulated by all-optical pulse [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(13): 2310001.
- [68] ZHANG Y W, SHEN W, WU S, *et al.* High-speed transition-metal dichalcogenides based schottky photodiodes for visible and infrared light communication [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(11): 19187-19198.
- [69] LI W, ZHANG W H, XU Y, *et al.* Lignin-derived materials for triboelectric nanogenerators with emphasis on lignin multifunctionality [J]. *Nano Energy*, 2024, 128: 109912.
- [70] QIAN W Q, GUO C, DAN H Y, *et al.* Temperature-enhanced flexo-photovoltaic coupled nanogenerator for harvesting vibration and light energies [J]. *ACS Energy Lett.*, 2024, 9(4): 1907-1914.
- [71] WANG Y, ZHU L P, FENG Y J, *et al.* Comprehensive pyro-phototronic effect enhanced ultraviolet detector with ZnO/Ag Schottky junction [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(5): 1807111.
- [72] ZHANG Y L, XUE H Y, ZHU M, *et al.* Ultraviolet/visible distinguishable self-powered photodetector enhanced by pyro-phototronic effect in p-n-p junction [J]. *J. Appl. Phys.*, 2023, 134(9): 094502.
- [73] HUANG X Q, LIU K W, CHEN X, *et al.* Self-powered, temperature-sensitive, solar-blind photodetector based on a Pt-ZnGa₂O₄-Al Schottky junction induced by coupling of photovoltaic and interfacial pyroelectric effects [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2025, 13(4): 1857-1865.

- [74] ZHOU C, WANG J P, SHU L C, *et al.* ε -Ga₂O₃ solar-blind photodetector: pyroelectric effect and flame sensing application [J]. *Vacuum*, 2025, 234: 114060.
- [75] LUO X X, ZHANG Y M, LIU L D, *et al.* A self-powered Ag/ β -Ga₂O₃ photodetector with broadband response from 200 to 980 nm based on the photovoltaic and pyro-phototronic effects [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2025, 206: 125-134.
- [76] ZHANG B Y, CHANG Y, HAN Z K, *et al.* Improved dual-polarity response via pyro-phototronic effect for filterless visible light communication [J]. *Small*, 2023, 19(24): 2207718.
- [77] CHEN Y J, CAO G Y, ZHANG C Z, *et al.* Dual-polarity dember photodetectors for optical encryption communications [J]. *ACS Photon.*, 2024, 11(3): 1264-1270.
- [78] OUYANG B S, ZHAO H Q, WANG Z L, *et al.* Dual-polarity response in self-powered ZnO NWs/Sb₂Se₃ film heterojunction photodetector array for optical communication [J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104312.
- [79] FANG S, WANG D H, KANG Y, *et al.* Balancing the photo-induced carrier transport behavior at two semiconductor interfaces for dual-polarity photodetection [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(28): 2202524.
- [80] ZHANG B Y, ZHAI W, WANG J Y. Self-powered wavelength-dependent dual-polarity response photodetector based on CdS@PEDOT:PSS@Au sandwich-structured core-shell nanorod arrays [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(39): 45970-45980.
- [81] ZHANG Z X, LI Z R, CHEN Y F, *et al.* Progress on inkjet printing technique for perovskite films and their optoelectronic and optical applications [J]. *ACS Photon.*, 2023, 10(10): 3435-3450.
- [82] XIONG J H, ZHANG Z H, LI Z L, *et al.* Perovskite single-pixel detector for dual-color metasurface imaging recognition in complex environment [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2023, 12(1): 286.
- [83] LIU S L, DING Y J, RONG W Z, *et al.* Working voltage switching the photo-/thermo-electric effect for distinct ultraviolet and infrared signal detection [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(36): 25226-25236.
- [84] ZHANG Y M, CHEN J, ZHU L P, *et al.* Self-powered high-responsivity photodetectors enhanced by the pyro-phototronic effect based on a BaTiO₃/GaN heterojunction [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(20): 8808-8816.
- [85] FU D Y, MA Y L, WU S F, *et al.* Pyro-phototronic effect enhanced self-powered photoresponse in lead-free hybrid perovskite [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(44): 60616-60624.
- [86] JIANG W C, DENG Y H, SU R, *et al.* High-detectivity and broadband MoS₂ phototransistor array by coupling negative capacitance and local surface plasmon resonance effects [J]. *ACS Photon.*, 2024, 11(6): 2308-2315.
- [87] BORUAH B D, MAJJI S N, NANDI S, *et al.* Doping controlled pyro-phototronic effect in self-powered zinc oxide photodetector for enhancement of photoresponse [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(7): 3451-3459.
- [88] GUO S Y, ZHANG G J, WANG Q, *et al.* Photoresponse enhancement in MAPbI₃/Si heterojunction through P(VDF-TrFE) doping and introducing pyro-phototronic effect [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 18(7): 2400028.
- [89] DAI R M, LIU Y, WU J F, *et al.* Self-powered ultraviolet photodetector based on an n-ZnO: Ga microwire/p-Si heterojunction with the performance enhanced by a pyro-phototronic effect [J]. *Opt. Express*, 2021, 29(19): 30244-30258.
- [90] WAN P, JIANG M M, XU T, *et al.* Doping concentration influenced pyro-phototronic effect in self-powered photodetector based on Ga-incorporated ZnO microwire/p⁺-GaN heterojunction [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(2): 2101851.
- [91] ZHANG S C, GE Y L, QIN X, *et al.* Vacuum-assisted growth of single crystal perovskite arrays toward ultralow dark current photodetectors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(14): 2418968.
- [92] HWANG J D, WANG F H, KUNG C Y, *et al.* Annealing effects of Au nanoparticles on the surface-plasmon enhanced p-Si/n-ZnO nanorods heterojunction photodetectors [J]. *J. Appl. Phys.*, 2014, 115(17): 173110.
- [93] 贾斌, 童晓闻, 韩子康, 等. 氧空位对非晶 InGaZnO 基肖特基势垒二极管性能的影响 [J]. *发光学报*, 2025, 46(3): 412-420.
- JIA B, TONG X W, HAN Z K, *et al.* Impact of oxygen vacancy on performance of amorphous InGaZnO based Schottky barrier diode [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(3): 412-420. (in Chinese)
- [94] LU Y Y, LIU L Y, GAO R Q, *et al.* Ultrafast near-infrared pyroelectric detector based on inhomogeneous plasmonic metasurface [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2024, 13(1): 241.
- [95] LI Q, HUANG J, MENG J P, *et al.* Enhanced performance of a self-powered ZnO photodetector by coupling LSPR-inspired pyro-phototronic effect and piezo-phototronic effect [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(7): 2102468.
- [96] PENG W B, WANG X F, YU R M, *et al.* Enhanced performance of a self-powered organic/inorganic photodetector by

pyro-phototronic and piezo-phototronic effects [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(23): 1606698.

- [97] HAN G S, LI X F, BERBILLE A, *et al.* Enhanced piezoelectricity of MAPbI₃ by the introduction of MXene and its utilization in boosting high-performance photodetectors [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(23): 2313288.



邱显淳(1998-),女,贵州贵阳人,博士研究生,2020年于北京师范大学获得学士学位,主要从事微纳微纳光电子学的研究。

E-mail: 202331140041@mail.bnu.edu.cn



王兆娜(1980-),女,河南南阳人,博士,教授,博士生导师,2007年于北京师范大学获得博士学位,主要从事微纳光子学和微纳光电子学的研究。

E-mail: zhnwang@bnu.edu.cn