

## 氧锌镁:从材料特性到紫外探测应用

朱勇学<sup>1#</sup>, 程 祯<sup>1#</sup>, 刘可为<sup>1,2\*</sup>, 申德振<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 特种发光科学与技术重点实验室, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 材料科学与光电工程研究中心, 北京 100049)

**摘要:** 氧锌镁(ZnMgO)是由宽禁带半导体材料氧化锌(ZnO)和氧化镁(MgO)构成的三元合金,作为直接带隙宽禁带半导体,其禁带宽度理论上可在ZnO的3.37 eV和MgO的7.8 eV之间连续可调,并且具有纳米结构丰富、制备温度低、抗辐射能力强、稳定性高等特性,是一种优异的紫外光电探测材料。更为有趣的是,除了上述优点外,ZnMgO还具备压电性、热释电性和铁电性等丰富的物理性质,为其紫外探测器的应用拓展提供新的可能,相关研究也成为近年来紫外探测领域的研究热点。鉴于此,本论文全面综述了ZnMgO丰富的材料特性,重点介绍和讨论了能带工程、铁电/热释电/压电极化、低维结构等在其紫外探测器件的结构设计、性能调控和应用发展等方面的研究进展。

**关键词:** 氧锌镁; 紫外探测器; 能带工程; 纤锌矿铁电; 柔性器件

中图分类号: 文献标识码:

DOI: 10.37188/CJL.20240307 CSTR: 32170.14.CJL.20240307

## Zinc Magnesium Oxide: From Material Properties to UV Detection Applications

ZHU Yongxue<sup>1#</sup>, CHENG Zhen<sup>1#</sup>, LIU Kewei<sup>1,2\*</sup>, SHEN Dezhen<sup>1,2\*</sup>

(1. Key Laboratory of Luminescence Science and Technology, Chinese Academy of Sciences & State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: liuku@ciomp.ac.cn, shendz@ciomp.ac.cn

**Abstract:** Zinc Magnesium Oxide (ZnMgO), a ternary alloy constituted of wide bandgap semiconductor materials zinc oxide (ZnO) and magnesium oxide (MgO). As a direct bandgap semiconductor, theoretically, its bandgap width can be continuously tuned between 3.37 eV of ZnO and 7.8 eV of MgO. It possesses numerous properties such as abundant nanostructures, low preparation temperature, strong radiation resistance, and high stability, making it an excellent detection material for ultraviolet photodetectors. Moreover, apart from the aforementioned advantages, ZnMgO also exhibits rich physical properties such as piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity, which provide new possibilities for the expansion of the applications in ultraviolet detectors. Consequently, related research has become a hotspot in the field of ultraviolet detection in recent years. In view of this, this thesis comprehensively reviews the material properties of ZnMgO, focusing on the research progress in bandgap engineering, ferroelectric/pyroelectric/piezoelectric polarization, and low-dimensional structures in the structural design, performance regula-

收稿日期: 2024-11-XX; 修订日期: 2024-12-XX

基金项目: 国家自然科学基金(12304111, 12304112, 62074148, 11727902, 12204474); 中组部万人计划青年拔尖人才项目; 长春市重点研发计划(21ZY05); 中国科学院青年创新促进会(2020225); 吉林省中青年科技创新创业卓越人才(团队)项目(20220508153RC); 吉林省自然科学基金(20220101053JC和20210101145JC)

Supported by National Natural Science Foundation of China(12304111, 12304112, 62074148, 11727902, 12204474); the National Ten Thousand Talent Program for Young Top-notch Talents; the Key Research and Development Program of Changchun City (21ZY05); the Youth Innovation Promotion Association, CAS (2020225); the Jilin Province Young and Middle-aged Science and Technology Innovation Leaders and Team Project (20220508153RC); and the Jilin Province Science Fund (20220101053JC and 20210101145JC)

tion, and application development of its ultraviolet detection devices.

**Key words:** Zinc Magnesium Oxide; Ultraviolet Photodetectors; Bandgap Engineering; Wurtzite Ferroelectricity; Flexible Devices

## 1 引 言

紫外探测技术在火焰探测、天基预警、电晕检测、生化分析、紫外通讯等诸多领域具有巨大的商业和国防应用价值<sup>[1-3]</sup>。紫外探测器作为紫外光电探测技术中的核心部件,是决定探测系统性能的关键<sup>[4]</sup>。基于 Zn(Mg)O、Ga(Al)N、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等宽禁带半导体材料的紫外探测器,具有全固态、尺寸小、本征可见盲/日盲、抗辐射能力强、量子效率高优点,已成为紫外探测领域的研究热点<sup>[5-8]</sup>。近年来,随着科技的不断进步,除了提升器件的综合性外,某些特定的应用场景对紫外探测器提出了更多针对性的要求。例如,在光谱探测应用中,需要对探测器的响应谱段实现灵活调控<sup>[9-12]</sup>;在人工神经网络领域,希望探测器的光响应度可以根据需求进行动态调整<sup>[13,14]</sup>;在便携可穿戴设备中,要求探测器具备机械灵活性<sup>[15,16]</sup>;在空间应用中,则期望器件能够在极端环境下保持稳定的工作性能<sup>[17,18]</sup>。

直接带隙宽禁带半导体,其禁带宽度理论上可在 ZnO 的 3.37 eV 和 MgO 的 7.8 eV 之间连续可调,并且具有纳米结构丰富、制备温度低、抗辐射能力强、稳定性高等特性,是一种优异的紫外光电探测材料<sup>[19-22]</sup>。更为有趣的是,除了上述优点外,ZnMgO 还具备压电性<sup>[23,24]</sup>、热释电性<sup>[25,26]</sup>和铁电性<sup>[27,28]</sup>等丰富的物理性质,为其紫外探测器的应用拓展提供新的可能,相关研究也成为近年来紫外探测领域的研究热点。

二十多年来,ZnMgO 基材料及其紫外探测器的相关研究已经取得了长足进展,特别是在 ZnMgO 材料的组分调控和物性研究、纳米结构的可控制备、高性能紫外探测器的研制等方面硕果颇丰。截至目前,已有多篇综述文章对 ZnMgO 紫外探测器的器件结构与探测性能的关系<sup>[29-33]</sup>、ZnMgO 能带工程和异质结<sup>[34]</sup>、ZnO 纳米结构<sup>[35,36]</sup>及其压电传感器的设计与应用等进行了介绍与总结<sup>[37-39]</sup>。然而,随着最近以六角纤锌矿 ZnMgO (*w*-ZnMgO) 铁电特性<sup>[40-43]</sup>和立方岩盐矿 ZnMgO (*c*-ZnMgO) 能带工程新理论<sup>[44-47]</sup>为代表的新发现的报道,人们对于 ZnMgO 材料的认知也产生了颠覆性的变化,这为未来 ZnMgO 材料与器件的发展带来了新的机遇。鉴于此,本论文全面总结了 ZnMgO 丰富的材料特性,重点介绍和讨论了能带工程、铁电/热释电/压电极化、低维结构等在其紫外探测器的结构设计、性能调控和应用发展等方面发挥的积极作用,并对 ZnMgO 材料及其紫外探测器的未来发展趋势进行了展望和预测。

## 2 氧锌镁能带工程及紫外探测器响应谱段调控

光学带隙是半导体材料关键的参数之一,在太阳能电池、光电探测器、固态光发射器和激光器涉及光子吸收或发射的应用中,器件的波长调制依赖于带隙的调控。此外,带隙调控是创建势垒层或量子阱的核心步骤,这对于异质结构的设计和制造至关重要。光电子器件的进一步发展需要实现对半导体带隙的精确调控,即能带工程<sup>[34]</sup>。

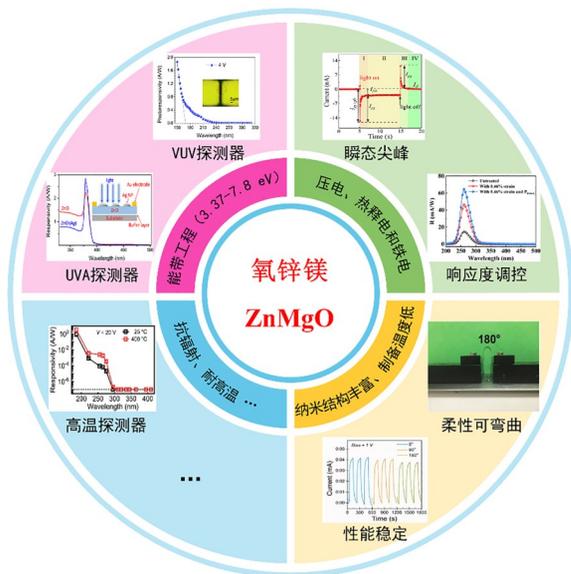


图1 氧锌镁的材料特性及其紫外探测应用。

Fig. 1 Material properties of magnesium-zinc oxide and its application in ultraviolet detection.

器件功能的多样性本质上依赖于丰富的材料性质。由宽禁带半导体材料氧化锌(ZnO)和氧化镁(MgO)构成的三元合金氧锌镁(ZnMgO),作为

热力学稳定相的六角纤锌矿 ZnO 和立方岩盐矿 MgO 的禁带宽度分别为 3.37 eV 和 7.8 eV, 通过控制 ZnMgO 合金的晶相及 Zn、Mg 的元素比例, 可以实现从 3.37 eV 到 7.8 eV 的连续禁带宽度调控, 由于  $Zn^{2+}$  (74 pm) 的离子半径略大于  $Mg^{2+}$  (72 pm), 在 *c*-ZnMgO 合金体系中, 随 Zn 组分增加晶格常数变大; 在 *w*-ZnMgO 合金体系中, 随 Mg 组分增加, 键长和键角都会发生变化, 导致 *c* 轴减小, *a* 轴缓慢增加<sup>[34]</sup>。由于 *w*-ZnMgO 薄膜在外延过程中主要为 *c* 轴取向, *a* 轴缓慢增加的特性意味着异质外延过程中更小的晶格失配, 这为 *w*-ZnMgO 基复杂结构器件的设计提供了更高的容许度。ZnMgO 合金带隙与组分的依赖关系大致呈现为两条不相交的线性关系, 最近的理论研究表明, 严格意义上 ZnMgO 合金应该根据晶相进一步地划分为 *w*-ZnMgO 合金体系和 *c*-ZnMgO 合金体系。

## 2.1 氧锌镁能带工程

*w*-ZnMgO 合金被认为是由热力学稳定的纤锌矿 ZnO 和非热力学稳定的纤锌矿 MgO 构成

的。2017 年, Djelal 等人通过理论计算表明纤锌矿 MgO 的禁带宽度约为 6.0-6.2 eV, 理论上完整的 *w*-ZnMgO 合金带隙与组分大致呈线性依赖关系<sup>[46]</sup>。由于 Mg 在纤锌矿 ZnO 中的固溶度较低, 常规制备 *w*-ZnMgO 合金的方法如水热法、磁控溅射、金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 等在维持单一晶相的情况下, Mg 组分很难超过 40%。通过非热力学平衡生长方法, 如分子束外延 (MBE)、脉冲激光沉积 (PLD) 等, 结合缓冲层工艺可以进一步将 Mg 组分提升到 ~50%, 目前实验上获得的 *w*-ZnMgO 合金的带隙最大值约为 4.5 eV<sup>[44]</sup>。*w*-ZnMgO 合金的价带主要由 O 的 2p 轨道构成, 在合金化的过程中价带位移不大。2022 年, Takahashi 等人通过复合型 PLD 技术在 *c* 面蓝宝石衬底上制备了 Mg 组分横向连续变化的单晶 ZnMgO 薄膜, 并通过紫外光电子能谱研究了 *w*-ZnMgO 合金的能带结构随 Mg 组分的变化关系, 研究发现在合金化过程中, 能带变化主要表现为导带上移<sup>[48]</sup>。

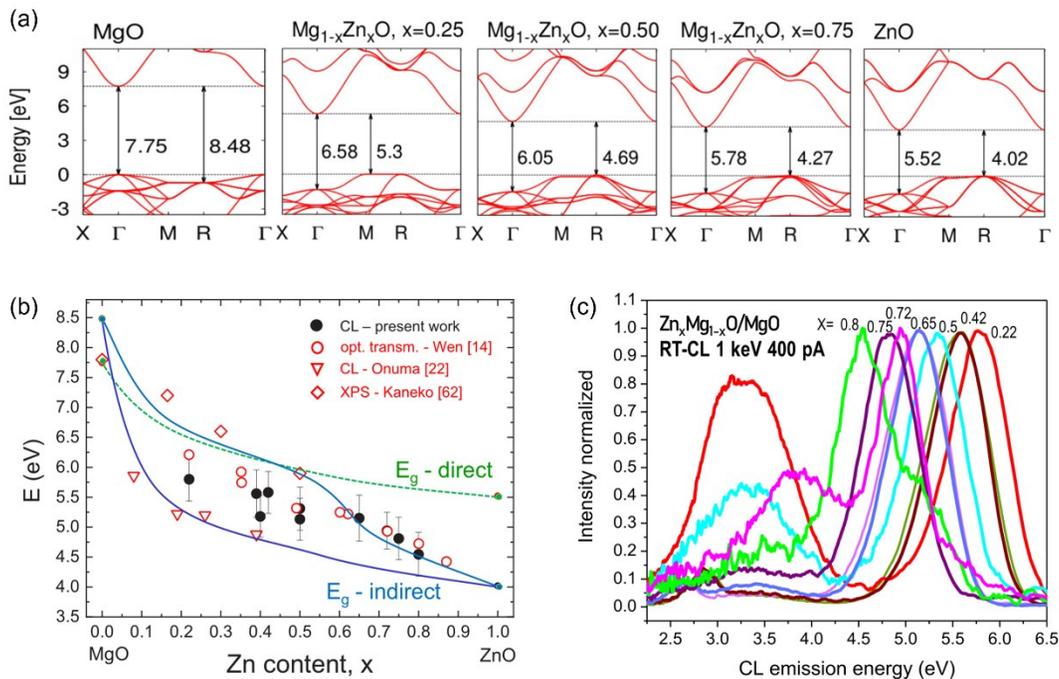


图2 不同 Zn 组分 *c*-ZnMgO 合金的能带结构 (a)、禁带宽度 (b)、和阴极荧光光谱 (c)<sup>[49]</sup>。

Fig. 2 Band structure (a), band gap (b), and cathode fluorescence spectra (c) of *c*-ZnMgO alloys with different Zn components<sup>[49]</sup>.

近年来, 随着深紫外光电器件等应用需求的提升, 对于更宽带隙半导体的研究迅猛发展, 立方 MgO 及 *c*-ZnMgO 合金再度吸引了人们的兴趣。*c*-ZnMgO 合金可以认为是由热力学稳定的岩盐矿

MgO 和非热力学稳定的岩盐矿 ZnO 构成。2020 年, Gorkczyca 等人首次通过理论对 *c*-ZnMgO 合金的能带结构进行了计算, 结果如图 2(a), 其中岩盐矿 ZnO 的禁带宽度约为 4.02 eV<sup>[49]</sup>。研究发现

立方 MgO 为直接带隙,立方 ZnO 为间接带隙。在形成 *c*-ZnMgO 合金的过程中,Zn 原子的分布情况会对带隙产生非常大的影响,如图 2(b)。对于均匀分布的理想情况,在 Zn 组分小于 50% 的情况下,其间接带隙宽度(蓝色曲线)大于直接带隙(绿色虚线),此时 *c*-ZnMgO 合金可认为是直接带隙。当 Zn 聚集分布时,其间接带隙变化如图中紫色曲线所示,由 Zn 元素分布情况差异造成的禁带宽度变化超过了 1 eV。实际生长过程中,Zn 的分布是随机的,实验测得的禁带宽度值主要位于两条曲线之间。由于这种特殊的依赖关系,*c*-ZnMgO 合金的吸收截止边通常较缓。虽然在理论上认为 *c*-ZnMgO 合金可能为间接带隙结构,但近年来的实验仍然发现其可以实现良好的深紫外发光,如图 2(c)。大量的实验结果表明 *c*-ZnMgO 在深紫外发光方面具有优秀的潜力<sup>[49-52]</sup>,其合金体系被认为是下一代深紫外发光材料研究重点<sup>[45]</sup>。

## 2.2 紫外探测器响应谱段调控

UVA 波段(320-400 nm)紫外探测器的研发主

要基于纤锌矿 ZnO 以及低 Mg 组分 *w*-ZnMgO 合金。由于光电导增益的存在,基于这些材料的金属-半导体-金属(MSM)结构器件通常表现出超过 10 A/W 的高峰值响应度。在长波方向,这些器件表现出陡峭的响应截止边,对应于材料的直接带隙;而在短波方向,响应度缓慢下降,形成了宽广的光谱响应范围,如图 3(a)所示。高的光电导增益虽然提高了响应度,但由于持续光电导现象的存在,通常会导致器件响应速度的降低。这主要是由于在材料性质上影响光电导增益的主要因素有载流子迁移率和非平衡载流子寿命。从低质量多晶到高质量单晶,载流子迁移率变化幅度不大,约  $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  到  $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,而由各种载流子陷阱能级引起的非平衡载流子寿命变化则可能由 ns 到  $\mu\text{s}$  甚至 ks 量级。长的非平衡载流子寿命一方面提高了响应度,但另一方面却降低了响应速度。因此,通过氧气退火<sup>[30]</sup>、表面处理<sup>[53,54]</sup>和器件封装<sup>[55]</sup>等方法来优化器件的综合性能,已成为该领域的主要研究方向。

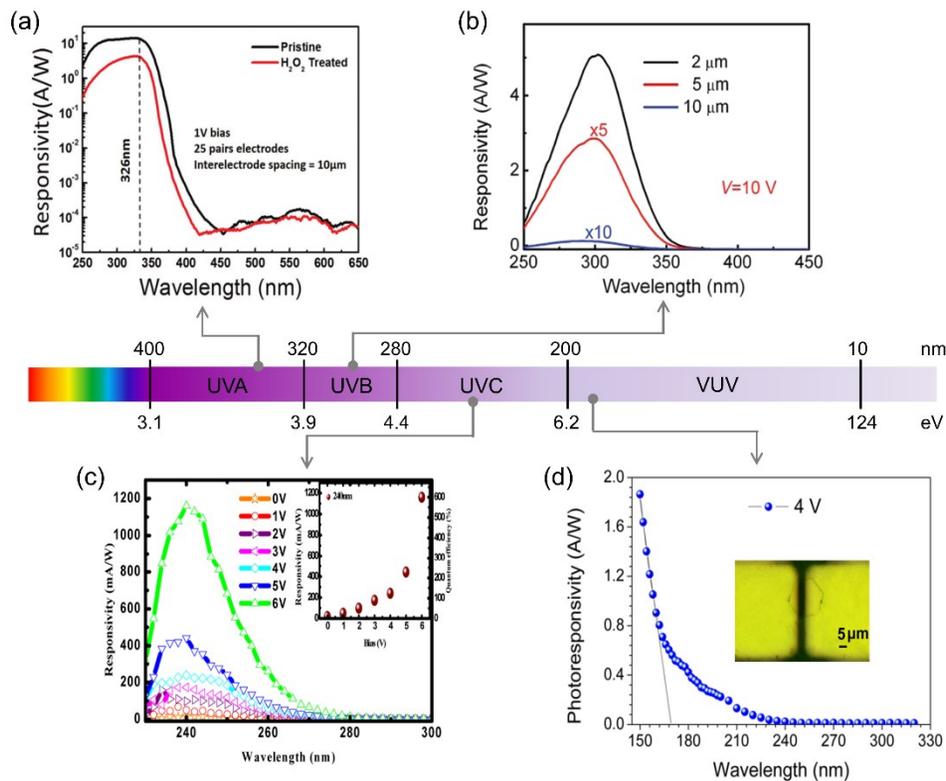


图 3 (a)低 Mg 组分 *w*-ZnMgO 基紫外探测器光谱响应特性<sup>[53]</sup>; *c*-ZnMgO 基紫外探测器光谱响应特性,高 Zn 组分(b)<sup>[56]</sup>、结型器件(c)<sup>[57]</sup>及二维 MgO(d)<sup>[58]</sup>。

Fig. 3 (a) Spectral response characteristics of low Mg-component *w*-ZnMgO based UV detector<sup>[53]</sup>; spectral response characteristics of high Zn-component *c*-ZnMgO based UV detector (b)<sup>[56]</sup>, junction device (c)<sup>[57]</sup> and two-dimensional MgO detector(d)<sup>[58]</sup>.

高合金比例的  $w$ -ZnMgO 和  $c$ -ZnMgO 都可以用于实现 UVB (280-320 nm) 和 UVC (200-280 nm) 波段的紫外探测器。对于纤锌矿结构, 通过引入 ZnO 及低 Mg 组分的 ZnMgO 缓冲层, 研究人员已经利用 MBE、MOCVD 和磁控溅射等多种制备工艺成功实现了高 Mg 组分的单一  $w$ -ZnMgO 薄膜, 并制备了相应的日盲紫外探测器。然而, 引入“窄”带隙缓冲层后, 器件在 UVA 波段会产生光响应, 导致现有的 MSM 结构  $w$ -ZnMgO 日盲紫外探测器普遍存在日盲/可见盲抑制比不高的问题<sup>[59]</sup>。肖特基结的内建电场通常分布在靠近电极的材料表面, 同时深紫外的光吸收也主要发生在材料表面, 因而肖特基结构的  $w$ -ZnMgO 日盲紫外探测器可以有效减少来自底层的光响应。2018 年, Endo Haruyuki 等人通过 MBE 技术在 ZnO 单晶衬底上外延了 Mg 组分约为 44% 的  $w$ -ZnMgO 薄膜, 其半峰宽约为 107 arcsec, 进而与 Pt 电极结合制备了肖特基探测器。-0.01 V 偏压下, 器件在 280 nm 处峰值响应度约为 30 mA/W<sup>[60]</sup>。

基于 MgO 缓冲层制备的  $c$ -ZnMgO 薄膜也可

以有效减少缓冲层带来的响应干扰, 在 2009 年, Likun Wang 等人基于 MOCVD 技术首次实现了  $c$ -ZnMgO 日盲紫外探测器<sup>[61]</sup>。2015 年, Mingming Fan 等人进一步通过 MBE 技术生长了 Zn 组分为 51% 的单一  $c$ -ZnMgO 薄膜, 基于此制备了 MSM 结构紫外探测器, 将  $c$ -ZnMgO 探测器的响应范围扩展到了 UVB 波段, 其光谱响应曲线如图 3(b), 由于立方相中 Zn 组分涨落对带隙的巨大影响, 其光响应谱较宽<sup>[56]</sup>。由于 ZnMgO 材料稳定的 p 型掺杂还没有得到有效解决, 关于结型器件的研究主要集中于 pn 异质结、肖特基结等。其中 Si 基异质结由于与 Si 工艺的兼容性得到了广泛关注, 2015 年, Xiuhua Xie 等人通过 p 型 Si 和渐变组分的  $c$ -ZnMgO 实现了异质结型日盲紫外探测器, 并在 6 V 偏压下观察到了雪崩增益, 如图 3(c)<sup>[57]</sup>。在 2018 年, Wei Zheng 等人基于二维 MgO 制备了 ZnMgO 体系中响应波段最短的紫外探测器, 如图 3(d), 其在 4 V 偏压下对 150 nm 真空紫外线的响应度达到了 1.86 A/W<sup>[58]</sup>。

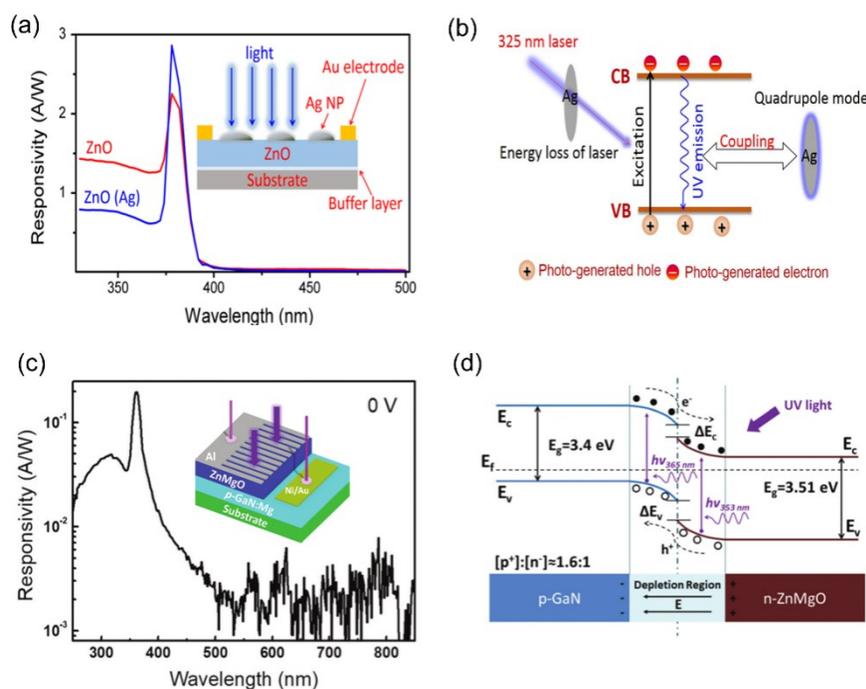


图 4 ZnMgO 基高波长选择性紫外探测器, 金属表面等离子体增强法 (a, b)<sup>[62]</sup> 和异质结法 (c, d)<sup>[63]</sup>。

Fig. 4 ZnMgO based high wavelength selective UV detector, metal surface plasma enhancement (a, b)<sup>[62]</sup> and heterojunction (c, d) method<sup>[63]</sup>.

通过 ZnMgO 能带工程可以实现对探测器响应截止边的调控, 但材料合金化导致的带隙展宽使得此类器件的响应谱较宽。而在光通讯、紫外

杀菌、特征谱线检测等领域中, 准确计量紫外光信号在特定波段的辐射强度, 即高波长选择性探测具有重要意义<sup>[9, 10, 64]</sup>。目前, 实现高波长选择性光

电探测器件的主要方法有:金属表面等离子体增强法、谐振腔增强法、异质结法等。2017年,Xiao Wang等人利用纳米Ag颗粒中局域表面等离子体与入射光的耦合效应,实现了对ZnO紫外探测器中特定波段响应度的增强,进而实现了波长的选择性调控(图4a、4b)<sup>[62]</sup>。2013年,Hsin-Ying Lee等人通过在ZnO基MSM结构器件上下表面引入布拉格(DBR)反射镜制备了谐振腔增强型紫外探测器,非谐振波段的入射光因反射不会到达器件光敏区,进而有效降低了探测器的光谱响应半峰宽<sup>[65]</sup>。2020年,Yongxue Zhu等人利用低Mg组分n-ZnMgO(3.51 eV)和p-GaN(3.4 eV)两种禁带宽度非常接近的材料构成异质结器件,实现了响应半峰

宽~10 nm的波长选择性调控,如图4(c)和4(d)<sup>[63]</sup>。

### 3 氧锌镁的极化特性及其对紫外探测器的性能调控

由于纤锌矿ZnMgO晶格中 $c/a$ 比小于理想因子1.633,因此存在与[001]晶向相反的自发极化。四面体结构被认为是纤锌矿中最小的自发极化单元,对于Zn极性面,其负电荷中心高于正电荷中心,进而形成了反向自发极化,并且其自发极化大小很容易受到外界因素影响而发生变化<sup>[24]</sup>。自发极化场的变化会影响器件中载流子的产生、运输、分离和复合过程,基于此可以实现对光电器件性能的增强或动态调控。

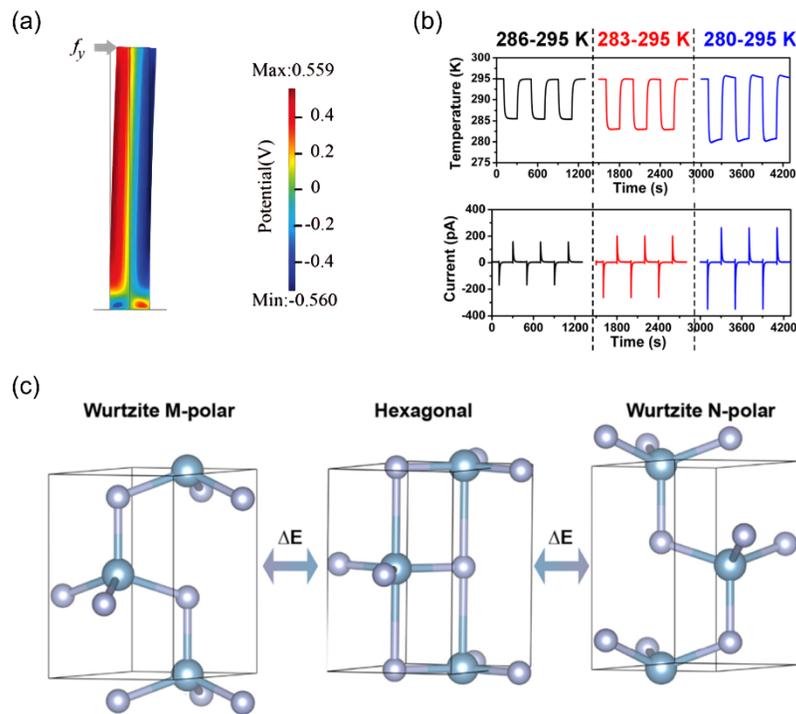


图5 (a)横向弯曲力下ZnO纳米线压电电位分布情况<sup>[66]</sup>; (b)温度变化引起的热释电尖峰电流<sup>[67]</sup>; (c)纤锌矿AlScN极化翻转过程原理图<sup>[68]</sup>。

Fig. 5 (a) Piezoelectric potential distribution of ZnO nanowire under transverse bending force<sup>[66]</sup>; (b) pyroelectric peak current caused by temperature change<sup>[67]</sup>; (c) schematic diagram of wurtzite AlScN polarization flipping process<sup>[68]</sup>.

#### 3.1 压电性及其紫外探测器

当受到沿 $c$ 轴的压应力时,其自发极化将增强,在Zn极性面形成负的压电电势,张应力时,其自发极化减弱,在Zn极性面形成正的压电电势<sup>[37]</sup>;受到垂直 $c$ 轴的应力时,被拉伸部分主要形成正电势,压缩部分主要形成负电势,具体的电势分布情况如图5(a)所示<sup>[66]</sup>。这种因压力形变而产生电势差的现象即被称为ZnO的压电效应。在基

于压电半导体的光电器件中,外加应变产生的压电电位能够控制金属-半导体接触或p-n交界面上载流子的产生、运输、分离和复合过程,从而显著提升光电探测器、太阳能电池和发光二极管(LED)等光电器件的性能<sup>[24, 39, 69, 70]</sup>。自该效应被发现以来,压电和压电光电子效应因其能够显著提高光电子器件的性能而引起了广泛的研究兴趣。大多数报道的压电和压电光电子器件主要基于

ZnO 纳米线, 其沿极化方向的尺寸通常为百纳米至几微米。随着纳米电子学和纳米光电子学的发展, 在纳米尺度上探索超薄纳米器件和纳米系统的压电效应和压电光电子效应具有重要的应用价值。在 2021 年, Chunhua An 等人研究了原子薄 ZnO 纳米带中的压电光电子学效应, 当对器件施加压应力后, 其光响应度最大提高了约 4 倍, 这主要是因为 ZnO 纳米带与顶部的两个 Au 电极形成肖特基接触, 光照下其载流子输运受到势垒的阻挡, 压应力下表面形成负电荷降低了势垒高度, 提高了载流子输运效率进而提高了响应度<sup>[69]</sup>。

### 3.2 热释电性及其紫外探测器

除了压力外, 温度变化也会引起 ZnO 自发极化的变化, 如图 5(b), 即热释电效应<sup>[67]</sup>。实验上发

现在部分光电探测器中, 在光开关的瞬间, 光电信号上会叠加上一个热释电尖峰电流, 利用这一信号可以有效增强器件的光电流和响应速度<sup>[25]</sup>。2024 年, Haiming You 等人制备了 ZnO:Sb 纳米线/n-Si 异质结光电探测器, 并观察到了热释电尖峰电流, 如图 6(a) 所示<sup>[71]</sup>。并对各段过程进行了原理解释(图 6b), 在开光的瞬间, ZnO 微米线吸光后温度上升, 自发极化变化产生了电动势, 进而形成了热释电电流, 之后温度稳定只剩下光电流信号。在关光瞬间, ZnO 微米线温度下降, 形成反向的电动势和热释电电流, 随着温度稳定, 热释电电流消失。图 6(c) 为光照后 ZnO 微米线的红外照片, 可以看到其温度发生了明显变化, 进而对上述理论假设提供了有力的实验证据。

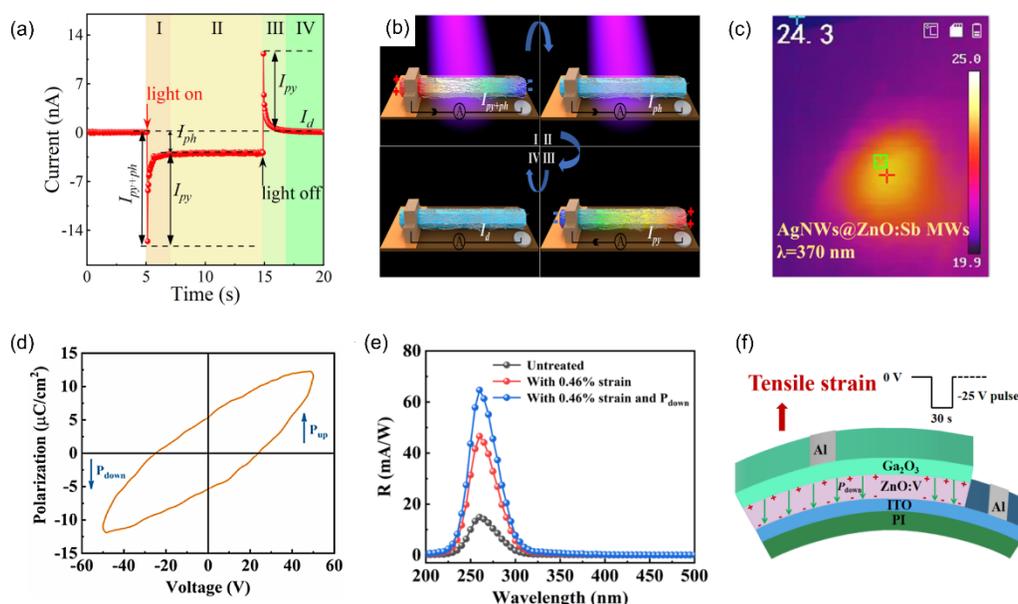


图 6 ZnO:Sb MW/n-Si 异质结探测器中四段  $I-t$  特性曲线(a)及其原理示意图(b), 和光照下热成像图片(c)<sup>[71]</sup>; (d) ZnO:V 薄膜极化迟滞回路与电场的关系, 及  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO:V}$  异质结探测器不同状态下响应谱(e)和原理示意图(f)<sup>[72]</sup>。

Fig. 6 Four-stage  $I-t$  characteristic curve (a) and schematic diagram (b) of ZnO:Sb MW/n-Si heterojunction detector, and thermal imaging images (c) under light<sup>[71]</sup>; (d) the relationship between the polarization hysteresis loop and the electric field of ZnO:V thin films, the response spectrum (e) and schematic diagram (f) of the  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO:V}$  heterojunction detector in different states<sup>[72]</sup>.

### 3.3 铁电性及其紫外探测器

在上述效应中, 仅自发极化大小发生了变化, 对于纤锌矿结构其自发极化方向也可以在强电场作用下翻转, 即铁电效应。以研究较为全面的 AlScN 为例, 其翻转过程如图 5(c) 所示, 金属极性的纤锌矿, 在电场作用下其四面体结构被“压平”, 此时金属原子不仅与上面的气体原子成键, 也与下面的气体原子成键, 形成了六方相过渡态结构;

之后, 金属原子与上面的气体原子键断裂, 仅与下面的气体原子成键, 完成极性翻转<sup>[68]</sup>。在理想的 ZnO 块体材料中, 由于矫顽场大于击穿电场, 无法观察到铁电现象, 而在以往的研究中发现元素掺杂、纳米颗粒化及应变薄膜中可以诱导 ZnO 出现铁电性<sup>[28]</sup>。Ferri Kevin 等人在最近的研究中发现类似于 AlScN 合金体系,  $w\text{-ZnMgO}$  合金中也存在优异的铁电性<sup>[43]</sup>。

相对于 AlScN 合金体系,  $w$ -ZnMgO 合金铁电性的研究尚处于起步阶段, 有待进一步探索。2022 年, Jiawei Huang 等人通过密度泛函理论对  $w$ -ZnMgO 合金的铁电性来源进行了详细的分析和计算, 部分结果如图 7a-c<sup>[42]</sup>。理论计算表明, 随着 Mg 的掺入,  $w$ -ZnMgO 的自发极化强度由 ZnO 的  $85 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  小幅度减小为  $\text{Zn}_{0.56}\text{Mg}_{0.44}\text{O}$  的  $81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 并阐明在理想情况下其实验上限应为此理论值。而在 Martínez-Aguilar 等人 2023 年基于密度泛函的计算中, 发现随着 Mg 组分增加, 极化强度先增加后减小, 在 37% 组分时达到最大值  $\sim 134 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 这与 Ferri Kevin 等人的实验报道值  $\text{Zn}_{0.66}\text{Mg}_{0.34}\text{O}$  的  $109 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  较为接近<sup>[41]</sup>。

在铁电诱导机制上, Jiawei Huang 等人认为, 不同于 Sc 合金化对 AlN 的“软化”作用降低了翻转势垒<sup>[68]</sup>, ZnMgO 中弹性常数的变化很微弱(图 7b)。Martínez-Aguilar 等人的理论计算结果也表明极化翻转势垒没有降低<sup>[41]</sup>。Ferri Kevin 等人认

为, Mg 的引入增加了 ZnMgO 的击穿场强, 进而诱导了铁电性。黄等人的计算还发现在纤锌矿 ZnMgO 合金中, MgO 无自发极化的六方相为能量最低值(图 7c), 这可能导致高 Mg 组分 ZnMgO 合金呈现出特别的铁电特性, 并且认为其也可能是 ZnMgO 铁电性的来源之一。

在 2024 年, Jonghee Yang 等人通过带原位极化功能的压电力显微镜(PFM)技术详细研究了 ZnMgO 薄膜的铁电特性<sup>[40]</sup>。实验发现在 ZnMgO 中存在两种极化状态, 即低极化电压下的小电滞回线, 其极化强度会随电场增加而增加; 以及大电压下的正常翻转极化状态, 其呈现饱和的电滞回线。通过详细的实验和理论分析, 其认为这主要源于 ZnMgO 中铁电晶核独特的演化方式, 在电场作用下其铁电晶核趋向于横向发展而不是传统铁电材料中的纵向发展, 并将各极化状态与 PFM 图像进行了对应, 如图 7(d)所示。这种“多段”极化特性无疑将为 ZnMgO 的铁电性能应用提供许多新的可能。

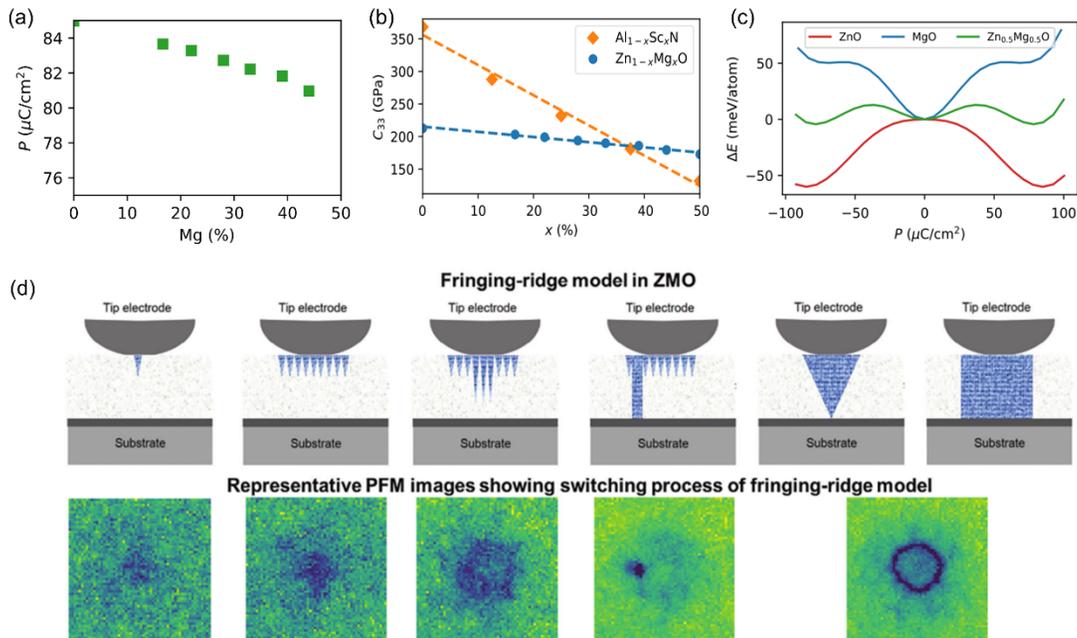


图 7 (a) ZnMgO 合金极化强度、(b) 弹性常数与 Mg 组分的变化关系, 及 (c) 能量与极化强度的依赖关系<sup>[42]</sup>; (d) ZnMgO 两种极化状态的机制图以及对应切换过程的代表性 PFM 图像<sup>[40]</sup>。

Fig. 7 The variation of polarization strength (a), elastic constant (b) with Mg composition of ZnMgO alloy, and (c) the dependence of energy and polarization strength<sup>[42]</sup>; (d) fringing-ridge mechanism in ZMO and representative PFM images corresponding to the switching process of fringing-ridge model<sup>[40]</sup>.

铁电材料因其独特的双稳态特性被广泛应用于信息存储领域, 近年来, 将其与光伏特性耦合所带来的新奇物理效应被人们广泛地应用于光电探测器领域<sup>[68]</sup>。铁电材料中的正负极化态会对光生

载流子的传输和收集产生重要影响, 基于此可以实现对光电探测器性能的调控。然而常规的铁电材料通常光电性能较差, 以其作为光敏层的耦合器件光电性能通常较低。通过采用铁电和光电复

合结构可以有效改善探测器光电性能,然而由于铁电场与光吸收区分离,这种结构对器件性能的调控幅度有限。 $w\text{-ZnMgO}$ 是一种少有的同时拥有优异光电性能和铁电性的材料,其可以实现光敏区和铁电调控区的耦合。2024年,Hongbin Wang等人研究了铁电场和压电场共同作用对 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}:\text{V}$ 异质结紫外探测器性能的影响<sup>[72]</sup>。图6(f)为 $\text{ZnO}:\text{V}$ 薄膜极化迟滞回路与电场的关系,其剩余极化约为 $5.2\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,通过切换上下极化实现了对光电流大小的调控。并且在施加应力的情况下,其光响应可以进一步提高,在下极化态和应力共同作用下,峰值响应提高了3倍以上,如图6(g),在形变和极化下(图6h),内建电场的增强被认为是响应度提高的主要原因。

## 4 氧锌镁基柔性及其他类型紫外探测器

在生物紫外暴露监测、智能仿生眼、健康监测手环等可穿戴器件领域,柔性紫外光电探测器因其具有可弯曲折叠、重量轻等优势而受到广泛关注。与其他应用场景相比,机械灵活性与工作稳定性是衡量柔性紫外光电探测器性能的额外参数<sup>[6]</sup>。氧化锌材料微纳结构丰富,零维结构(量子点、纳米晶)<sup>[73]</sup>、一维结构(微米线、纳米管)<sup>[74]</sup>、二维结构(微米带、纳米片)<sup>[15]</sup>等形貌层出迭见。低维微纳结构材料由于尺寸可调、制备工艺简单、机械柔韧性好、成本低以及易与柔性衬底结合等优势,常被转移组装至柔性衬底上制备光电探测器件<sup>[75,76]</sup>。此外,通过喷墨印刷<sup>[77]</sup>、激光直写<sup>[78]</sup>、三维打印<sup>[79]</sup>等低温合成工艺,在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)<sup>[80]</sup>、聚酰亚胺(PI)<sup>[81]</sup>、云母或纸基等柔性衬底<sup>[82-84]</sup>上直接低温制备氧化锌薄层,也是制备柔性紫外光电探测器的可行途径。按照光敏材料的构成,氧化锌基柔性紫外探测器可分为氧化锌基柔性器件与氧化锌异质结型柔性器件。

### 4.1 氧化锌基材料柔性紫外探测器

低维氧化锌材料具有良好的机械灵活性,可以通过旋涂、浸渍以及机械转移等方式与柔性衬底结合,制备紫外探测器。2015年,Jingda Wu等人在天然芦苇膜上浸渍沉积了 $\text{ZnO}$ 纳米晶,结合Al、Au电极,制备了自驱动型柔性紫外光电探测器<sup>[87]</sup>。无外加偏压下,器件对 $350\ \text{nm}$ 的入射光响应度为 $8.5\ \text{mA}/\text{W}$ 。该探测器在可见光波段近乎

透明,且在160次弯折后依然具有稳定的紫外光探测性能。

在无衬底自支撑型器件方面,2021年Zhiyao Zheng等人利用化学气相沉积工艺生长了自支撑的 $\text{ZnO}$ 纳米网络,并基于此制备了柔性紫外探测器(图8a)<sup>[85]</sup>。由于纳米线之间的界面势垒以及纳米线表面大量氧空位引起的氧气吸附脱附的作用,该器件具有比同类器件更快的响应速度与优异的紫外/可见响应抑制比, $R_{350\ \text{nm}}/R_{450\ \text{nm}}$ 超过 $10^4$ 。此外,在 $0^\circ$ 至 $60^\circ$ 的弯曲条件下,该器件光电流、暗电流以及响应速度几乎保持不变,表现出良好的工作稳定性和可重复性。

对于微米级尺度的 $\text{ZnO}$ 材料,可以实现精准的定位与转移来进而制备探测器件。2024年Shulin Sha等人将Sb掺杂的p型 $\text{ZnO}$ 微米线与Ga掺杂的n型 $\text{ZnO}$ 微米线交叉叠放,在PET衬底上构建了垂直结构的p-n同质结光电二极管紫外探测器(图8b)<sup>[86]</sup>。器件在 $-0.1\ \text{V}$ 偏压下,峰值响应度为 $2.32\ \text{A}/\text{W}$ ,紫外/可见响应抑制比( $R_{350\ \text{nm}}/R_{450\ \text{nm}}$ )约为430。该探测器在 $90^\circ$ 弯曲条件下、或经过400次弯曲释放后,光探测性能衰减均小于20%(图8c),表明其具有良好的机械灵活性与工作稳定性。

### 4.2 氧化锌异质结型柔性紫外探测器

利用氧化锌与其他材料结合,设计并构建异质结结构以此辅助载流子输运、抑制光生载流子复合,是提升探测器光电性能的一种常见思路。2016年,Yuhui Dong等人利用浸渍法在氧化锌纳米线阵列上合成了聚乙烯醇(PVK)壳层,并进一步编织制备了pn异质结自供能型柔性探测器<sup>[89]</sup>。0 V偏压下,器件对 $350\ \text{nm}$ 入射光的响应度为 $9.96\ \text{mA}/\text{W}$ ,且能够在 $90^\circ$ 弯曲条件下稳定工作。

利用一步工艺制备两种材料从而形成异质结构,可以避免转移等步骤,简化工艺流程,降低器件制备成本。2018年Jianing An等人利用单步的选择性激光直写手段,构建了 $\text{ZnO}$ -还原氧化石墨烯(rGO)柔性光电探测器(图9a)<sup>[78]</sup>。得益于rGO三维超多孔薄膜对入射光的高效吸收, $\text{ZnO}$ -rGO异质结对光生载流子的辅助分离,以及rGO纳米片的良好电子传输性能;器件在1 V偏压下对 $365\ \text{nm}$ 入射光的响应度为 $3.24\ \text{A}/\text{W}$ ,并且在500次弯折后依然具有稳定的光响应(图9b)。

生物兼容性器件是柔性探测器未来应用发展

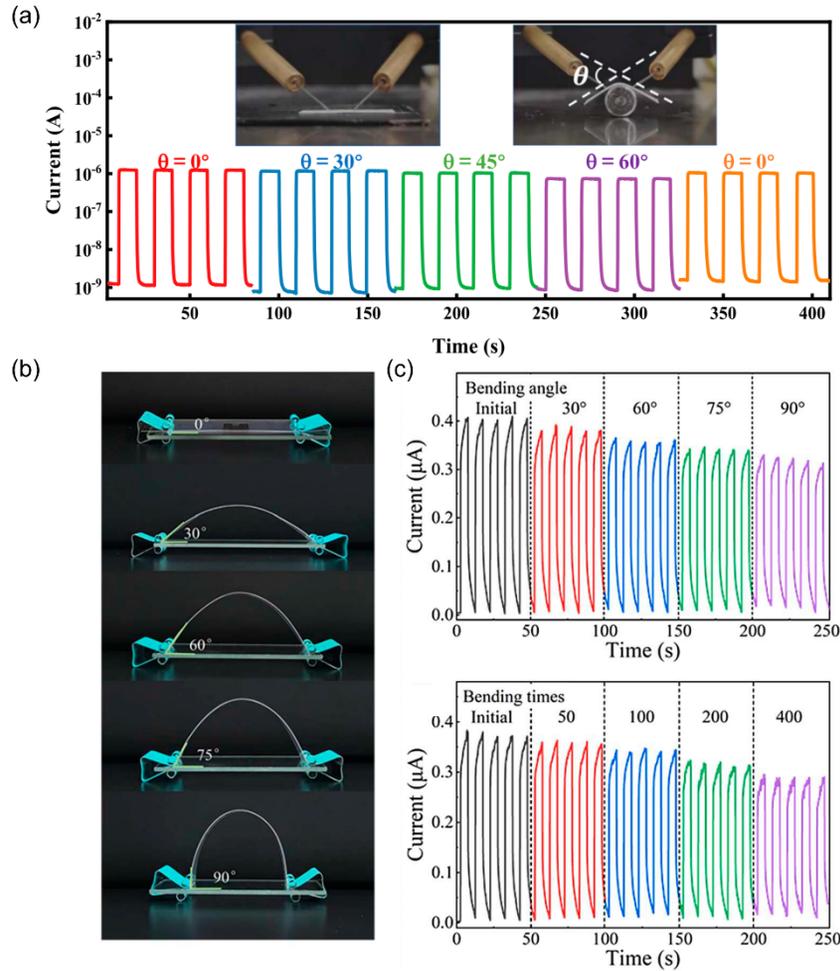


图 8 (a) 5 V 偏压下自支撑型柔性探测器在不同弯曲条件的  $I-t$  曲线<sup>[85]</sup>; (b) ZnO 微米线交叠柔性探测器不同角度弯曲图像, (c) 器件随弯曲角度、弯曲次数增加的  $I-t$  曲线对比<sup>[86]</sup>。

Fig. 8 (a)  $I-t$  curves of the self-supporting flexible detector under different bending conditions at 5 V bias; (b) Bending images at different angles of the ZnO micron line overlap flexible detector, and (c)  $I-t$  curve comparison of the device with increasing bending angles and bending times<sup>[86]</sup>.

的重要方向, 2019年 Xinglai Zhang 等人利用溅射工艺与水热法在人类头发表面 Al 掺杂的 ZnO (AZO) 以及 ZnO 纳米棒层, 制备了 AZO/ZnO 纳米棒/PVK/PEDOT:PSS 异质结构柔性紫外探测器(图 9c)<sup>[88]</sup>。基于该柔性光纤光电探测器设计了相关电路, 进而实现光触发的与、或、与非逻辑门运算功能。此外将七个上述异质结器件组合排列, 形成了 0-9 的数字图像传感器。

对异质界面的精确控制是影响异质结型器件性能的关键因素, 2024年 Yinzhe Liu 等人采用磁控溅射技术在化学气相沉积法生长的 ZnO 微米线上沉积了非晶态  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , 在 PET 衬底上构建了自供能型 ZnO-非晶  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  核壳异质结紫外光电探测器<sup>[90]</sup>。低温溅射过程抑制了界面互扩散, 使得异

质界面清晰锐利, 因而器件具有良好的整流特性与自供电工作性能。0 V 偏压下, 器件对 265 nm 入射光的响应度为 131.4 mA/W; 且具有优异的机械耐久性, 经过 500 次弯折试验后性能稳定无退化。

另外, 结合上文介绍的 ZnO 极化特性, 还可以将其制备成柔性的压电纳米发电机 (PENGs)<sup>[91]</sup>、摩擦纳米发电机 (TENGs)<sup>[92]</sup> 以及热电发电机 (TEGs)<sup>[93]</sup> 等, 同时实现自供能的柔性光电探测。综上所述, 低维微纳结构 ZnO 由于其尺寸小、柔韧性好等特性, 在构建柔性探测器方面具有独特优势。然而在实际应用中, 低维材料在相对较低的载流子输运效率、大规模合成均匀性、以及长期工作稳定性等方面依然存在挑战。此外, 柔性基底

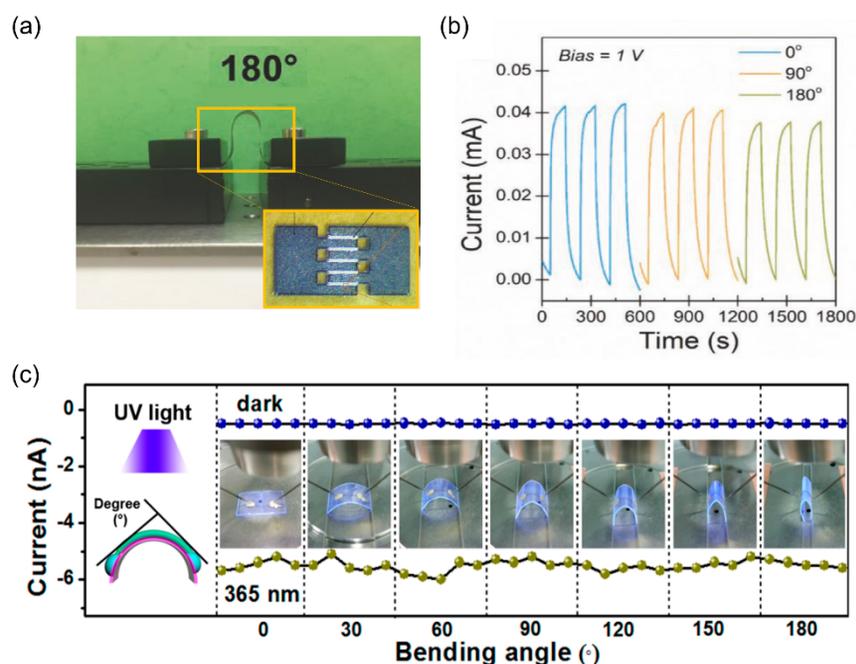


图9 (a) ZnO-rGO 柔性探测器光学图以及 (b) 1 V 偏压下器件在不同弯曲条件的  $I-t$  曲线对比<sup>[78]</sup>; (c) ZnO 柔性毛发探测器在不同弯曲角度下的光暗电流值对比<sup>[88]</sup>。

Fig. 9 (a) Optical diagram of ZnO-rGO flexible detector and (b)  $I-t$  curve comparison of the device under different bending conditions at 1 V bias<sup>[78]</sup>; (c) comparison of light-dark current values of ZnO flexible hair detectors at different bending angles<sup>[88]</sup>.

上器件制备过程的工艺简化与良率控制,也是氧化锌基柔性紫外探测器未来发展需着重考虑的问题。

#### 4.3 其他类型氧锌镁基探测器

作为宽禁带氧化半导体 ZnO 和 MgO 还具有良好的抗辐射性和耐高温性,这有助于实现可在高温下稳定工作的紫外探测器。2024年, Lianjie Xin 等人基于分子束外延的 MgO 薄膜实现了可在 400 °C 高温下稳定工作的真空紫外探测器<sup>[18]</sup>。在温度从室温到 400 °C 的过程中,光暗电流都升高(图 10a),暗电流升高主要源于缺陷能级的热电离,由于较好的控制了缺陷数量,在 400 °C 时,暗电流仍小于 10 pA。光电流的增加主要由两方面因素引起,一是温度升高带隙变窄载流子吸收效率增加,二是一些载流子陷阱态在高温促使下失去作用,这一部分效果与暗电流增加相似。由于 MgO 材料出色的高温稳定性(熔点 2852 °C),器件性能在连续高温及长时间的跟踪测试中都保持了非常高的稳定性,如图 10(b)和 10(c)。

在上述介绍的的工作中,通常是在传统光电探测器的基础上增加新的功能。ZnMgO 作为一种优异的光电材料,其下转化过程也可以用于实现

紫外探测。2022年, Saha Avijit 等人基于 ZnMgO 量子点的下转换过程实现了 Si 基探测器紫外响应的增强及紫外谱段识别<sup>[94]</sup>。通过旋涂工艺将两种 Mg 组分的 ZnMgO 量子点转移至玻璃衬底上,由于 ZnMgO 量子点的带隙差异,在不同波段紫外光照射下其可以发出由黄到蓝的可见光,通过对可见光进行探测即可实现紫外谱段的分辨。此外,基于光生载流子对声表面波的影响,还可以实现声表面波紫外探测器<sup>[95, 96]</sup>。2023年, Manisha Bharati 等人利用生长在 SiO<sub>2</sub>/Si 膜上的 ZnO, 制备了声表面波谐振器型的紫外探测器,器件的频率响应测试表明其存在多种声学震荡模式,对应于对称模和反对称模及其高次谐波如图 10(d)和 10(e)所示<sup>[97]</sup>。光学耦合测试结果表明,谐振器的最高频率模式(A<sub>2</sub>, 192.27 MHz)显示出最大的频移(535 kHz/(mW/cm<sup>2</sup>))和非常高的灵敏度(2.78 × 10<sup>3</sup> ppm/(mW/cm<sup>2</sup>)),如图 10(f)。

## 6 结论与展望

本文对 ZnMgO 的材料特性及其在紫外探测器件中的不同应用方向进行了系统性介绍,特别关注了 ZnMgO 合金化的最新理论研究,以及  $w$ -

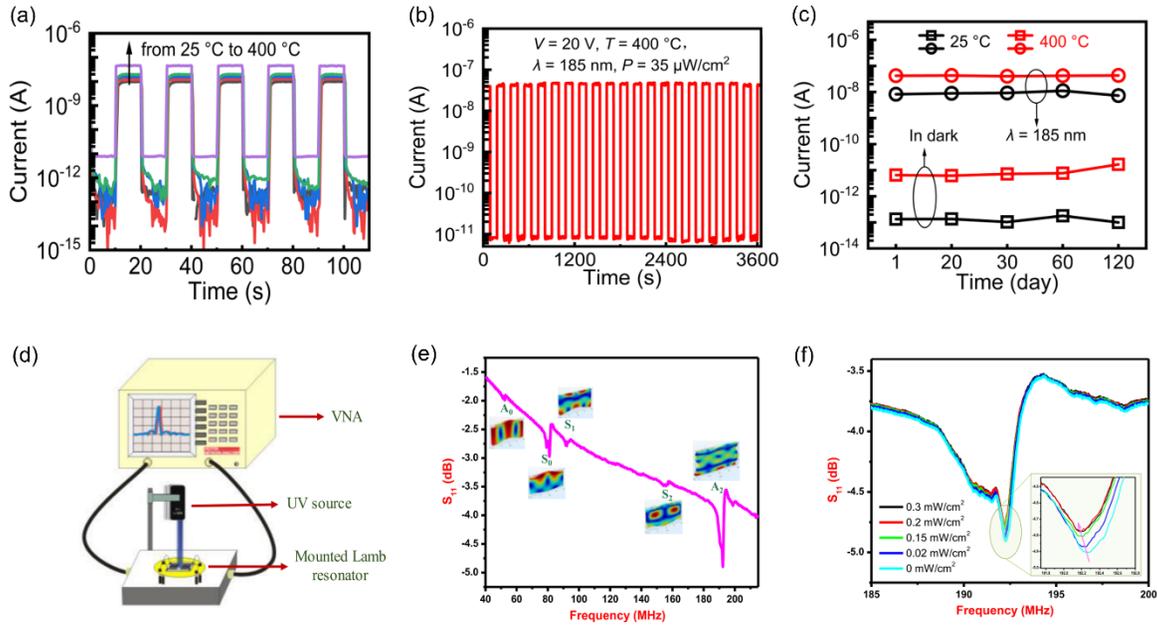


图 10 MgO 真空紫外探测器光暗电流随温度 (a), 测试时间 (b) 的变化, (c) 长时间跟踪测试<sup>[18]</sup>; (d) ZnO 基声表面波紫外探测测试装置示意图, (e) 器件的  $S_{11}$  随频率变化关系 (插图为模拟的特征震动模式), (f) 不同强度紫外光照下, 高模态 ( $A_2$ ) 的  $S_{11}$  随频率变化图<sup>[97]</sup>。

Fig. 10 The change of light and dark current of MgO vacuum ultraviolet detector with temperature (a) and test time (b), (c) long-term tracking test; (d) Schematic diagram of ZnO-based surface acoustic wave UV detection and test device, (e)  $S_{11}$  variation of the device with frequency (illustrated with simulated characteristic vibration modes), (f)  $S_{11}$  variation of high mode ( $A_2$ ) with frequency under different intensities UV light.

ZnMgO 铁电性的理论与实验进展。现阶段 Zn-MgO 基紫外探测器的光谱调控范围已经覆盖了大部分紫外区间, 并研发出了热释电增强型、压电(铁电)调控型、柔性及多种类型的探测器件。与此同时 *c*-ZnMgO 优异的真空紫外波段光电特性、以及 *w*-ZnMgO 奇特的铁电性必将为新器件的研发注入非凡的活力。尽管近年来 ZnMgO 基紫外探测器已经取得了显著进展, 但未来实用化和产业化发展仍面临诸多挑战, 以下列出了其未来的研究重点: (1) 探测器的综合性能还有待进一步完善, 例如 *w*-ZnMgO 探测器中的持续光电导、日盲/可见盲抑制比低、立方相中响应截止边平缓等。(2) *w*-ZnMgO 的极化特性还需要进一步深入研究, 在压电和热释电方面之前的研究工作主要集中于 ZnO 微纳材料, 缺少 *w*-ZnMgO

合金薄膜的相关研究工作; 在铁电特性方面现阶段关于材料和器件的实验测试研究还不够充分, 例如缺少高 Mg 组分 *w*-ZnMgO 的铁电性质、以及材料晶体质量与铁电性质的关系等, 同时在理论上也需要进一步研究其铁电性质的来源, 以及 Mg 组分对自发极化强度、矫顽场等材料特性的影响。(3) 目前氧化锌基柔性紫外探测器的器件灵敏度普遍低于其他类型器件, 另外微纳材料的大规模、高质量均匀合成以及器件的制备成本与良率控制是氧化锌基柔性紫外探测器未来应用需着重考虑的问题。(4) 紫外探测器的应用常常要面对高温、强辐射等极端环境, 因此耐高温器件的研制也是未来发展的一大趋势。此外, 基于 ZnMgO 半导体的大面阵成像器件、多功能智能器件等也应引起高度重视。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] ZHANG X N, CHENG R Q, DENG Y H, *et al.* Tailoring performance of perovskite-based tunneling photodetector for portable monitoring of ultraviolet radiation risk [J]. *Nano Energy*, 2024, 122: 109282.
- [ 2 ] YANG J L, LIU K W, ZHU Y X, *et al.* High-performance solar-blind UV bipolar junction phototransistor based on a ver-

- tical Pt/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/p-Si Schottky emitter structure [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1008: 176668.
- [ 3 ] HAN S, YUE D W, CAO P J, *et al.* Ultra-high response solar-blind UV detector based on mix-phase MgZnO thin film on fused quartz substrate [J]. *Optical Materials*, 2024, 147: 114612.
- [ 4 ] ZHANG Q Y, LI N, ZHANG T, *et al.* Enhanced gain and detectivity of unipolar barrier solar blind avalanche photodetector via lattice and band engineering [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 418.
- [ 5 ] CAO F, LIU Y, LIU M, *et al.* Wide bandgap semiconductors for ultraviolet photodetectors: approaches, applications, and prospects [J]. *Research (Wash D C)*, 2024, 7: 0385.
- [ 6 ] YANG J L, LIU K W, CHEN X, *et al.* Recent advances in optoelectronic and microelectronic devices based on ultrawide-bandgap semiconductors [J]. *Progress in Quantum Electronics*, 2022, 83: 100397.
- [ 7 ] ZHANG C, LIU K W, AI Q, *et al.* High-performance fully transparent Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solar-blind UV photodetector with the embedded indium - tin - oxide electrodes [J]. *Materials Today Physics*, 2023, 33: 101034.
- [ 8 ] 申德振, 梅增霞, 梁会力, 等. 氧化锌基材料、异质结构及光电器件 [J]. *发光学报*, 2014, 35(1): 1-60.  
SHEN D Z, MEI Z X, LIANG H L, *et al.* ZnO-based material, heterojunction and photoelectronic device [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, 35(1): 1-60 (in Chinese)
- [ 9 ] YANG Z Y, ALBROW-OWEN T, CAI W W, *et al.* Miniaturization of optical spectrometers [J]. *Science*, 2021, 371: 6528.
- [ 10 ] JOHNSTON M B. Colour-selective photodiodes [J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(10): 634-636.
- [ 11 ] YANG Z, ALBROW-OWEN T, CUI H, *et al.* Single-nanowire spectrometers [J]. *Science*, 2019, 365(6457): 1017.
- [ 12 ] BAO J, BAWENDI M G. A colloidal quantum dot spectrometer [J]. *Nature*, 2015, 523(7558): 67-70.
- [ 13 ] DU J Y, XIE D G, ZHANG Q H, *et al.* A robust neuromorphic vision sensor with optical control of ferroelectric switching [J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106439.
- [ 14 ] CHUNG W, KIM D, KIM J, *et al.* Optically and electrically modulated artificial synapses based on MoS<sub>2</sub>/PZT ferroelectric field-effect transistor for neuromorphic computing system [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 218: 25-34.
- [ 15 ] PATIL S A, JAGDALE P B, SINGH A, *et al.* 2D Zinc Oxide - synthesis, methodologies, reaction mechanism, and applications [J]. *Small*, 2023, 19(14): 2206063.
- [ 16 ] ZOU W Y, SASTRY M, GOODING J J, *et al.* Recent advances and a roadmap to wearable UV sensor technologies [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2020, 5(4): 1901036.
- [ 17 ] ZHU Y X, LIU K W, HUANG X Q, *et al.* Self-powered p-GaN/i-ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/n-ITO heterojunction broadband ultraviolet photodetector with high working temperature [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2023, 44(5): 737-740.
- [ 18 ] XIN L J, LIU K W, ZHU Y X, *et al.* MBE-grown MgO thin film vacuum ultraviolet photodetector with record high responsivity of 3.2 A/W operating at 400 °C [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2024, 45(5): 913-916.
- [ 19 ] SANAM M, SHAH Z H, ULLAH F, *et al.* Structural, electronic, and optical study of Zn:MgO compositions by computational and experimental approach [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(16): 28078-28086.
- [ 20 ] LIN Y P, PISKUNOV S, TRINKLER L, *et al.* Electronic and optical properties of rocksalt Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O and wurtzite Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O with varied concentrations of magnesium and zinc [J]. *Materials*, 2022, 15(21): 7689.
- [ 21 ] J-SSHIAU, BRAHMA S, HUANG J-L, *et al.* Fabrication of flexible UV-B photodetectors made of Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O films on PI substrate for enhanced sensitivity by piezophototronic effect [J]. *Applied Materials Today*, 2020, 20.
- [ 22 ] CHENG Z, LIU K W, QIAO B S, *et al.* High-performance photodetector based on semi-encompassed CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub> - ZnO microwire heterojunction with alterable spectral response [J]. *Physica Scripta*, 2023, 98(3): 035520.
- [ 23 ] CHEN M X, ZHAO B, HU G F, *et al.* Piezo-phototronic effect modulated deep UV photodetector based on ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction microwire [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(14): 1706379.
- [ 24 ] YANG X, DONG L, SHAN C, *et al.* Piezophototronic-effect-enhanced electrically pumped lasing [J]. *Adv Mater*, 2017, 29(5): 1602832.
- [ 25 ] PANWAR V, NANDI S, MAJUMDER M, *et al.* Self-powered ZnO-based pyro-phototronic photodetectors: impact of heterointerfaces and parametric studies [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(35): 12487-12510.
- [ 26 ] 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]. *Advanced Materials*, 2016, 28(32): 6880-6886.

- [ 27 ] JACQUES L, RYU G, GOODLING D, *et al.* Wake up and retention in zinc magnesium oxide ferroelectric films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2023, 133(22): 224102.
- [ 28 ] GOEL S, KUMAR B. A review on piezo-/ferro-electric properties of morphologically diverse ZnO nanostructures [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 816: 152491.
- [ 29 ] ZHOU C Q, AI Q, CHEN X, *et al.* Ultraviolet photodetectors based on wide bandgap oxide semiconductor films [J]. *Chinese Physics B*, 2019, 28(4): 048503.
- [ 30 ] YANG J L, LIU K W, SHEN D Z. Recent progress of ZnMgO ultraviolet photodetector [J]. *Chinese Physics B*, 2017, 26(4): 047308.
- [ 31 ] LIU K W, SAKURAI M, AONO M. ZnO-based ultraviolet photodetectors [J]. *Sensors*, 2010, 10(9): 8604-8634.
- [ 32 ] HOU Y N, MEI Z X, DU X L. Semiconductor ultraviolet photodetectors based on ZnO and  $Mg_xZn_{1-x}O$  [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014, 47(28): 283001.
- [ 33 ] DEKA BORUAH B. Zinc oxide ultraviolet photodetectors: rapid progress from conventional to self-powered photodetectors [J]. *Nanoscale Adv*, 2019, 1(6): 2059-2085.
- [ 34 ] ZHANG T, LI M K, CHEN J, *et al.* Multi-component ZnO alloys: Bandgap engineering, hetero-structures, and optoelectronic devices [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2022, 147: 100661.
- [ 35 ] HU J, CHEN J, MA T, *et al.* Research advances in ZnO nanomaterials-based UV photodetectors: a review [J]. *Nanotechnology*, 2023, 34(23): 232002.
- [ 36 ] CHEN X, ZHOU C, LIU K W, *et al.* Review of ultraviolet photodetectors based on micro/nano-structured wide bandgap semiconductor oxide [J]. *Chinese Optics*, 2022, 15(5): 912-928.
- [ 37 ] WANG Z L. Piezopotential gated nanowire devices: Piezotronics and piezo-phototronics [J]. *Nano Today*, 2010, 5(6): 540-552.
- [ 38 ] WANG Y, XIE W, PENG W, *et al.* Fundamentals and applications of ZnO-nanowire-based piezotronics and piezo-phototronics [J]. *Micromachines (Basel)*, 2022, 14(1): 1-33.
- [ 39 ] GHOSH R. Recent progress in piezotronic sensors based on one-dimensional zinc oxide nanostructures and its regularly ordered arrays: From design to application [J]. *Nano Energy*, 2023, 113: 108606.
- [ 40 ] YANG J, IEVLEV A V, MOROZOVSKA A N, *et al.* Coexistence and interplay of two ferroelectric mechanisms in  $Zn_{1-x}Mg_xO$  [J]. *Adv Mater*, 2024: e2404925.
- [ 41 ] MARTINEZ-AGUILAR E, HMÖK H L, HERRERA O R, *et al.* Ferroelectricity in  $Zn_{1-x}Mg_xO$  solid solutions [J]. *Current Applied Physics*, 2023, 56: 9-15.
- [ 42 ] HUANG J W, HU Y H, LIU S. Origin of ferroelectricity in magnesium-doped zinc oxide [J]. *Physical Review B*, 2022, 106(14): 144106.
- [ 43 ] FERRI K, BACHU S, ZHU W, *et al.* Ferroelectrics everywhere: Ferroelectricity in magnesium substituted zinc oxide thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2021, 130(4): 044101.
- [ 44 ] TAKAGI T, TANAKA H, FUJITA S, *et al.* Molecular Beam Epitaxy of High Magnesium Content Single-Phase Wurtzite  $Mg_xZn_{1-x}O$  Alloys ( $x \approx 0.5$ ) and Their Application to Solar-Blind Region Photodetectors [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42(4B): L401-L403.
- [ 45 ] MASIAK P, GORCZYCA I, TEISSEYRE H. Theoretical study of the electronic and optical properties of ZnO/MgO rock salt superlattices [J]. *Micro and Nanostructures*, 2023, 182: 207647.
- [ 46 ] DJELAL A, CHAIBI K, TARI N, *et al.* Ab-initio DFT-FP-LAPW/TB-mBJ/LDA-GGA investigation of structural and electronic properties of  $Mg_xZn_{1-x}O$  alloys in Würtzite, Rocksalt and Zinc-Blende phases [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2017, 109: 81-98.
- [ 47 ] BENKRIMA Y, SOUGAT A, KORICHI Z, *et al.* Structural and optical properties of Wurtzite phase MgO: first principles calculation [J]. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2022, 17(4): 1211-1222.
- [ 48 ] TAKAHASHI R, DAZAI T, TSUKAHARA Y, *et al.* Mg substitution effect on the electron affinity of ZnO films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2022, 131(17): 175302
- [ 49 ] GORCZYCA I, WIERZBOWSKA M, JAROSZ D, *et al.* Rocksalt ZnMgO alloys for ultraviolet applications: Origin of band-gap fluctuations and direct-indirect transitions [J]. *Physical Review B*, 2020, 101(24): 245202.
- [ 50 ] OGAWA K, KOSAKA W, KUSAKA H, *et al.* Realization of cathodoluminescence in the 180 nm spectral range by sup-

- pressing thermal stress in mist chemical vapor deposition of rocksalt-structured MgZnO films [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2024, 63(2): 02sp30.
- [ 51 ] ONUMA T, KUDO K, ONO M, *et al.* Steady-state and dynamic characteristics of deep UV luminescence in rock salt-structured Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O [J]. *Journal of Applied Physics*, 2023, 134(2): 025102.
- [ 52 ] ONUMA T, ONO M, ISHII K, *et al.* Impact of local arrangement of Mg and Zn atoms in rocksalt-structured Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O alloys on bandgap and deep UV cathodoluminescence peak energies [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(6): 061903.
- [ 53 ] ZHU Y X, LIU K W, WANG X, *et al.* Performance improvement of a ZnMgO ultraviolet detector by chemical treatment with hydrogen peroxide [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(30): 7598-7603.
- [ 54 ] CHEN X, LIU K W, WANG X, *et al.* Performance enhancement of a ZnMgO film UV photodetector by HF solution treatment [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(40): 10645-10651.
- [ 55 ] CHEN X, WANG L Y, LIU K W, *et al.* Responsivity improvement of a packaged ZnMgO solar blind ultraviolet photodetector via a sealing treatment of silica gel [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(3): 1089-1094.
- [ 56 ] FAN M M, LIU K W, CHEN X, *et al.* Realization of cubic ZnMgO photodetectors for UVB applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(2): 313-317.
- [ 57 ] XIE X H, ZHANG Z Z, LI B H, *et al.* Ultra-low threshold avalanche gain from solar-blind photodetector based on graded-band-gap-cubic-MgZnO [J]. *Opt Express*, 2015, 23(25): 32329-32336.
- [ 58 ] ZHENG W, LIN R, ZHU Y, *et al.* Vacuum ultraviolet photodetection in two-dimensional oxides [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(24): 20696-20702.
- [ 59 ] ZHOU X, JIANG D Y, ZHAO M, *et al.* Heteroepitaxial growth of high Mg-content single-phased W-MgZnO on ZnO matrixes in various nucleation states for solar-blind and visible-blind dual-band UV photodetectors [J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 142: 111438.
- [ 60 ] ENDO H, TAKAHASHI K, KASHIWABA Y. Fabrication and characterization of a Pt/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O/ZnO Schottky barrier photodiode utilizing a field plate structure [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2018, 57(4S).
- [ 61 ] WANG L K, JU Z G, ZHANG J Y, *et al.* Single-crystalline cubic MgZnO films and their application in deep-ultraviolet optoelectronic devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(13).
- [ 62 ] WANG X, LIU K W, CHEN X, *et al.* Highly wavelength-selective enhancement of responsivity in Ag nanoparticle-modified ZnO UV photodetector [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(6): 5574-5579.
- [ 63 ] ZHU Y X, LIU K W, AI Q, *et al.* A high performance self-powered ultraviolet photodetector based on a p-GaN/n-ZnMgO heterojunction [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(8): 2719-2724.
- [ 64 ] ZHAO Z J, XU C Y, MA Y, *et al.* Ultraviolet narrowband photomultiplication type organic photodetectors with Fabry-Pérot resonator architecture [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(29): 2203606.
- [ 65 ] LEE H Y, HSU Y T, LEE C T. ZnO-based resonant cavity enhanced metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors [J]. *Solid-State Electronics*, 2013, 79: 223-226.
- [ 66 ] GAO Y F, WANG Z L. Electrostatic potential in a bent piezoelectric nanowire. The fundamental theory of nanogenerator and nanopiezotronics [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(8): 2499-2505.
- [ 67 ] YANG Y, GUO W, PRADEL K C, *et al.* Pyroelectric nanogenerators for harvesting thermoelectric energy [J]. *Nano Lett*, 2012, 12(6): 2833-2838.
- [ 68 ] ZHANG Y, ZHU Q, TIAN B, *et al.* New-generation ferroelectric AlScN materials [J]. *Nanomicro Lett*, 2024, 16(1): 227.
- [ 69 ] AN C H, QI H, WANG L F, *et al.* Piezotronic and piezo-phototronic effects of atomically-thin ZnO nanosheets [J]. *Nano Energy*, 2021, 82: 105653.
- [ 70 ] WANG Y, ZHU L P, FENG Y J, *et al.* Comprehensive pyro-phototronic effect enhanced ultraviolet detector with ZnO/Ag Schottky junction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(5): 1807111.
- [ 71 ] YOU H M, WAN P, CHENG D P, *et al.* Performance-boosted AgNWs@ZnO:Sb microwire/n-Si heterojunction Self-Powered ultraviolet photodetector by coupling Pyro-Phototronic and plasmonic effects [J]. *Ieee Sensors Journal*, 2024, 24(7): 9855-9867.
- [ 72 ] WANG H, MA J, HAN Y, *et al.* Enhanced performance of self-powered Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO:V heterojunction solar-blind ultraviolet photodetectors by coupling ferroelectricity and piezoelectricity [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(27):

- 35293-35302.
- [ 73 ] THEERTHAGIRI J, SALLA S, SENTHIL R A, *et al.* A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(39): 392001.
- [ 74 ] ZOU Y, ZHANG Y, HU Y, *et al.* Ultraviolet detectors based on wide bandgap semiconductor nanowire: A review [J]. *Sensors (Basel)*, 2018, 18(7): 2072.
- [ 75 ] MADHAVANUNNI REKHA S, VADAKKE NEELAMANA H, BHAT S V. Recent advances in solution-processed zinc oxide thin films for ultraviolet photodetectors [J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2023, 5(8): 4051-4066.
- [ 76 ] PENG M F, WEN Z, SUN X H. Recent progress of flexible photodetectors based on low-dimensional II – VI semiconductors and their application in wearable electronics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 33(11): 2211548.
- [ 77 ] TRAN V T, WEI Y, YANG H, *et al.* All-inkjet-printed flexible ZnO micro photodetector for a wearable UV monitoring device [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(9): 095204.
- [ 78 ] AN J, LE T D, LIM C H J, *et al.* Single-step selective laser writing of flexible photodetectors for wearable optoelectronics [J]. *Adv Sci (Weinh)*, 2018, 5(8): 1800496.
- [ 79 ] LEE D, SEOL M L, MOTILAL G, *et al.* All 3D-printed flexible ZnO UV photodetector on an ultraflat substrate [J]. *ACS Sens*, 2020, 5(4): 1028-1032.
- [ 80 ] DONG Y, ZOU Y, SONG J, *et al.* An all-inkjet-printed flexible UV photodetector [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(25): 8580-8585.
- [ 81 ] KWON D K, PORTE Y, KO K Y, *et al.* High-performance flexible ZnO nanorod UV/gas dual sensors using Ag nanoparticle templates [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(37): 31505-31514.
- [ 82 ] YANG D W, MA H L, LI J Q, *et al.* Sunscreen-inspired ZnO/PEG composites for flexible ultraviolet photodetectors with a giant on – off ratio [J]. *ACS Photonics*, 2023, 10(5): 1320-1327.
- [ 83 ] LI H X, HUANG J, ZHENG Q H, *et al.* Flexible ultraviolet photodetector based ZnO film sputtered on paper [J]. *Vacuum*, 2020, 172: 109089.
- [ 84 ] MANEKKATHODI A, LU M Y, WANG C W, *et al.* Direct growth of aligned zinc oxide nanorods on paper substrates for low-cost flexible electronics [J]. *Adv Mater*, 2010, 22(36): 4059-4063.
- [ 85 ] ZHENG Z Y, LIU K W, CHEN X, *et al.* High-performance flexible UV photodetector based on self-supporting ZnO nano-networks fabricated by substrate-free chemical vapor deposition [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(47): 475201.
- [ 86 ] SHA S L, TANG K, LIU M S, *et al.* High-performance, low-power, and flexible ultraviolet photodetector based on crossed ZnO microwires p-n homojunction [J]. *Photonics Research*, 2024, 12(4): 648.
- [ 87 ] WU J D, LIN L Y. A flexible nanocrystal photovoltaic ultraviolet photodetector on a plant membrane [J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(11): 1530-1536.
- [ 88 ] ZHANG X, LI J, YANG W, *et al.* High-Performance Flexible Ultraviolet Photodetectors Based on AZO/ZnO/PVK/PEDOT:PSS Heterostructures Integrated on Human Hair [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(27): 24459-24467.
- [ 89 ] DONG Y H, ZOU Y S, SONG J Z, *et al.* Self-powered fiber-shaped wearable omnidirectional photodetectors [J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 173-179.
- [ 90 ] LIU Y Z, LIU K W, YANG J L, *et al.* A self-powered flexible UV photodetector based on an individual ZnO-amorphous Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell heterojunction microwire [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, 12(26): 9623-9629.
- [ 91 ] XU S M, WAN X, MANSHAH F, *et al.* Advances in piezoelectric nanogenerators for self-powered cardiac care [J]. *Nano Trends*, 2024, 7: 100042.
- [ 92 ] ZHANG Y, PENG M, LIU Y, *et al.* Flexible self-powered real-time ultraviolet photodetector by coupling triboelectric and photoelectric effects [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(17): 19384-19392.
- [ 93 ] WANG Y C, GUO X T, SHI Y G, *et al.* Self-powered wearable ultraviolet index detector using a flexible thermoelectric generator [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2019, 29(4): 045002.
- [ 94 ] SAHA A, KUMAR G, PRADHAN S, *et al.* Visible-blind ZnMgO colloidal quantum dot downconverters expand silicon CMOS sensors spectral coverage into ultraviolet and enable UV-band discrimination [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(10): 2109498.
- [ 95 ] GUO Y H, YIN C S, ZHOU J, *et al.* Decoupling acoustoelectric and thermal effects of ultraviolet responses for acoustic wave sensing mechanisms [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2023, 23(11): 11444-11452.

- [ 96 ] ZHANG Y, CAI Y, ZHOU J, *et al.* Surface acoustic wave-based ultraviolet photodetectors: a review [J]. *Sci Bull (Beijing)*, 2020, 65(7): 587-600.
- [ 97 ] BHARATI M, RANA L, JINDAL K, *et al.* Lamb wave resonator for UV photodetection and impact of induced piezopotential on Schottky barrier height toward enhanced sensitivity [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2023, 23(10): 10568-10576.



朱勇学(1994-),男,辽宁铁岭人,博士,助理研究员,2021年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事宽禁带半导体材料外延与光电器件应用等方向的研究。

E-mail: zhuyongxue@ciomp. ac. cn



刘可为(1981-),男,辽宁铁岭人,博士,研究员,博士生导师,2008年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事宽禁带半导体光电材料与器件方面的研究。

E-mail: liukw@ciomp. ac. cn



程祯(1993-),女,山东青岛人,博士,助理研究员,2020年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事紫外光电探测器件与光电功能材料等方向的研究。

E-mail: chengzhen@ciomp. ac. cn



申德振(1959-),男,辽宁铁岭人,博士,研究员,博士生导师,1993年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事宽禁带II-VI族半导体光电材料、器件与物理方面的研究。

E-mail: shendz@ciomp. ac. cn