

## 光热电效应的机理、表征与性能综述

管志强<sup>1,2,3,4\*</sup>, 代伟<sup>2</sup>, 陈修平<sup>2</sup>, 徐红星<sup>2,3,4</sup><sup>1</sup>湖北江城实验室, 湖北 武汉 430205;<sup>2</sup>武汉大学物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430072;<sup>3</sup>武汉大学微电子学院, 湖北 武汉 430072;<sup>4</sup>武汉大纳米科学与技术研究中心, 人工微结构教育部重点实验室, 湖北 武汉 430072

**摘要** 光热电效应是近年来涌现的一种新型的光电探测机制,具有可零偏压工作、宽谱响应、不受带隙限制的优点,在红外和太赫兹波段具有广阔的应用前景。随着纳米材料中热载流子的高效利用以及对室温长波探测需求的增加,光热电效应研究近年来发展迅速,涌现出一系列新材料和新型器件设计方法。在近年来已发表的光热电效应综述文章的基础上,本文重点对光热电效应的机理、仿真、材料相关参数测量方法、器件设计,以及探测性能近三年的进展进行了梳理和总结,希望能给相关领域的研究人员提供有益参考。

**关键词** 探测器; 光热电效应; 热载流子; 塞贝克效应; 多物理场模型

中图分类号 TN247

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL221306

## 1 引言

光的探测是利用光子作为信息传输手段的重要一环。对于光的探测,有多种传感手段,其中光热和光电探测器是目前集成度较高且应用较广泛的两类光探测器件。光热探测的优势是宽谱响应和可室温工作,缺点是探测速度较慢,探测效率的上限较低,而且光热探测器件由于隔热需求导致器件的小型化程度受限。传统的光热探测器受限于声子主导的热输运过程,响应时间相对较长,通常在毫秒量级。光电探测的优势是灵敏度高和响应快速,缺点是探测波长受材料带隙的限制。另外,在中长波红外和太赫兹波段,由于光子的能量小,通常需要用窄带隙半导体材料作为光电探测器的响应层,而且需要工作在低温条件下,以减小热激发载流子产生的噪声干扰,提高信噪比。这些低温设施的引入增加了中长波光电探测器的体积和系统复杂度。中长波红外是自然界物体热辐射以及大气透明的主要波段。实现中长波红外探测对于全天候监视、夜视、导弹追踪、生物医疗诊断具有重要意义。太赫兹(波长为 0.3~3 mm)电磁波能够穿透大多数介电材料,并且可以覆盖分子振动和转动能级,在安检成像、材料鉴定、医疗诊断和高速通信等领域具有广阔的应用前景。如何突破材料带隙限制,实现中长波甚至太赫兹波段的室温光探测是当前面临的关键科学问题,亟须探索新材料、新机制和新器件设计原理。

光热电效应是一种利用光照产生的热效应,结合材料中的热电性质产生电信号的光电探测机制,具有可在零偏压、室温下工作的优点。近十多年来,随着纳米光学结构设计和低维优异热电材料的研究,结合纳米光场调控和材料热电响应的光热电效应型光电探测器发展迅速,在器件设计、响应机制和器件性能等方面取得了一系列成果。本文在近年来相关代表性著作和综述<sup>[1-5]</sup>的基础上,对光热电效应的机制、物理模型和材料优选、性能测试方法等进行了综述和展望,期望能给相关领域的研究人员提供参考。

## 2 光热电效应的近期进展

### 2.1 光热电效应机制

#### 2.1.1 物理原理

人们通常认为光热电效应属于光热探测,即利用光照使材料中的声子、载流子系统产生温差,进而基于热电效应产生电压/电流响应。影响光热电效应的因素主要包括材料的塞贝克系数、载流子迁移率、光吸收效率、热学特性(比热容、热导率)等。光热电效应光电探测器可以工作在零偏压情况下,也可以工作在有偏压情况下。施加外界偏压可以提高光热电效应的响应度,但同时也会导致额外的功耗和电学探测 1/f 噪声。近年来涌现出了在低维材料中利用载流子系统的温差产生光热电效应的研究。光热电效应的核心是利用材料冷热端不同的载流子化学势差异。在体材料中,载

收稿日期: 2022-10-08; 修回日期: 2022-11-28; 录用日期: 2022-12-09; 网络首发日期: 2022-12-29

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFA1401100)、国家自然科学基金(12174293)

通信作者: \*zhiqiang.guan@whu.edu.cn

流子与声子系统可以进行充分的能量交换,因此载流子的温度主要由声子系统的温度决定。

对于光热转换过程,局部光照下的温差  $\Delta T$  可以简单地表示为

$$C \cdot m \cdot \Delta T = Q_{\text{Heat}} - Q_{\text{Loss}}, \quad (1)$$

式中:  $C$  是比热容;  $m$  是质量;  $Q_{\text{Heat}}$  是用于加热系统的吸收能量的一部分;  $Q_{\text{Loss}}$  是耗散到环境中的能量。因此,理想的光热电效应探测器应具有较大的光吸收系数和较小的比热容,以建立较大的温差。

光热电效应产生的温差电动势一般认为由式(2)决定。

$$\Delta V = - \int_{x_L}^{x_R} \nabla T \cdot S(T, \epsilon_F) dx, \quad (2)$$

式中:  $\Delta V$  为温差电动势;  $T$  为温度;  $S(T, \epsilon_F)$  为塞贝克系数;  $\epsilon_F$  为费米能级;  $x_R$  和  $x_L$  分别为器件的右端和左端坐标。

由上述公式可知,可以通过设计器件的温差和调控材料的塞贝克系数来提高最终的开路电压响应,抑或结合器件冷热端的电动势差与器件电阻得到短路电流响应。具体的器件设计可以分为温度分布非对称型和塞贝克系数分布非对称型,其中,温度分布非对称型具体可以通过非均匀光照实现,塞贝克系数分布非对称型可以通过改变材料组合、材料尺寸等手段实现。下面将分别从材料的电学性质、热学性质以及光热电效应与光伏效应的实验区分三个方面阐述相关的物理机制。

### 2.1.2 电学性质

目前研究人员对热电响应机制的理解已经比较充分<sup>[1]</sup>。对于常用的热电材料(半导体)来说,主要通过能带工程调控带隙、载流子态密度有效质量等参数,进而提高其电导率和塞贝克系数,或者通过调控材料选材、结构等来调控声子谱及对应的热导率,从而筛选出在室温及室温以上温度范围内具有较高热电优值的热电偶材料,进而考虑发电、制冷或探测等不同用途,优化相应的器件设计和性能参数。此外,对于光热电效应,还需要考虑光生载流子过程的物理机制。

首先考虑半导体材料中载流子系统对电输运和热输运的贡献。这里假设能带为抛物线型,电子能态的占据概率用费米-狄拉克分布函数表示为

$$f_0 = \left[ \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1 \right]^{-1}, \quad (3)$$

考虑电子的能态密度为  $g(E)dE$ , 所以平衡态时的电子总数为

$$n = \int_0^\infty f_0(E) g(E) dE, \quad (4)$$

式中:  $E$  为能量;  $E_F$  为费米能级;  $k$  为玻尔兹曼常数。

导带边的能态密度为

$$g(E) dE = \frac{4\pi(2m^*)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE}{h^3}, \quad (5)$$

式中:  $m^*$  为电子的有效质量;  $h$  为普朗克常数。

下面先讨论 n 型半导体(p 型半导体讨论方法类似)。引入载流子弛豫时间  $\tau_e$ , 受扰动的分布函数动态描述为

$$\frac{df(E)}{dt} = - \frac{f(E) - f_0(E)}{\tau_e}, \quad (6)$$

式中:  $f(E)$  为费米-狄拉克动态分布函数;  $f_0(E)$  为费米-狄拉克分布函数。

$\tau_e$  中的不同散射机制可以贡献不同的弛豫时间,一般来讲弛豫时间的倒数可以叠加。载流子的散射机制包括声学模式晶格振动的贡献  $\tau_0 E^{-1/2}$  和离化杂质的贡献  $\tau_0 E^{3/2}$ , 其中  $\tau_0$  表示弛豫时间常数。

用玻尔兹曼方程考虑外加电场的影响,微扰近似下有

$$\frac{f(E) - f_0(E)}{\tau_e} = \mu \frac{df_0(E)}{dx} \left( \frac{dE_F}{dx} + \frac{E - E_F}{T} \frac{dT}{dx} \right), \quad (7)$$

进而可求得电流密度为

$$i = \mp \int_0^\infty e \mu f(E) g(E) dE, \quad (8)$$

热流密度为

$$j = \int_0^\infty \mu(E - E_F) f(E) g(E) dE, \quad (9)$$

式中:  $e$  表示基本电荷;  $\mu$  表示载流子的漂移速度。

最终,由载流子的能量分布、漂移速度  $\mu$  (与  $E$ 、 $m^*$  有关) 可以得到载流子系统的电流密度和热流密度。从式(8)、(9)看,电流密度和热流密度涉及费米能级(实际反映能量分布)的空间梯度、温度的梯度空间分布和载流子的散射机制等相关信息。

对于大多数半导体,应用非简并半导体近似,引入  $n$  阶费米狄拉克积分

$$F_n(\eta) = \exp(\eta) \int_0^\infty \xi^n \exp(-\xi) d\xi = \exp(\eta) \Gamma[n + 1], \quad (10)$$

则有

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{2}{h^3} \right) e^2 (m^*)^{\frac{1}{2}} T \tau_0 (kT)^{r + \frac{3}{2}} \Gamma\left(r + \frac{5}{2}\right) \exp(\eta) = ne\mu, \quad (11)$$

$$\alpha = \mp \frac{k}{e} \left[ \eta - \left( r + \frac{5}{2} \right) \right], \quad (12)$$

$$\lambda_e = \frac{1}{T^2} \left( K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \right), \quad (13)$$

其中,

$$K_s = - \frac{2T}{3m^*} \int_0^\infty g(E) \tau_e E^{s+1} \frac{df_0(E)}{dE} dE =$$

$$\frac{8\pi}{3} \left( \frac{2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m^*)^{\frac{1}{2}} T \tau_0 \left( s + r + \frac{3}{2} \right) (kT)^{s+r+\frac{3}{2}} F_{s+r+\frac{1}{2}}, \quad s=0, 1, 2, \quad (14)$$

$$n = 2 \left( \frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp(\eta), \quad (15)$$

$$\mu = \frac{4}{3\pi^{\frac{1}{2}}} \Gamma \left( r + \frac{5}{2} \right) \frac{e\tau_0 (kT)^r}{m^*}, \quad (16)$$

式中： $\sigma$  为电导率； $\alpha$  为塞贝克系数； $\lambda_e$  为载流子热导率； $r$  是与散射机制相关的常数。

在声学模式晶格振动对载流子散射占主导的情况下，迁移率表达式中的  $r$  取  $r = -1/2$ ，进而得到

$$\mu_0 = \frac{4}{3\pi^{\frac{1}{2}}} \frac{e\tau_0 (kT)^{-\frac{1}{2}}}{m^*}, \quad (17)$$

因此载流子平均自由程为

$$l_0 = \frac{3\mu_0 (2\pi m^* kT)^{\frac{1}{2}}}{4e}. \quad (18)$$

考虑晶粒的边界散射后，载流子平均自由程变为

$$l_e = \left( \frac{1}{l_0} - \frac{1}{L} \right)^{-1}, \quad (19)$$

式中： $L$  表示晶粒的等效尺寸。载流子迁移率变为

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{L}{l_0 + \frac{L}{l_0}}. \quad (20)$$

如果是双极性半导体材料，例如高温下的本征半导体或者常温下的窄带隙本征半导体，其电导率表达式为

$$\sigma = \frac{i_n + i_p}{dT/dx} = \sigma_n + \sigma_p, \quad (21)$$

塞贝克系数表达式为

$$\alpha = \frac{dV/dx}{dT/dx} = \frac{\alpha_n \sigma_n + \alpha_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p}, \quad (22)$$

进而，热流(面)密度表达式为

$$j_{n,p} = \alpha_{n,p} T i_{n,p} - \lambda_{n,p} \frac{dT}{dx}, \quad (23)$$

所以总载流子的热导率为

$$\lambda_e = \lambda_n + \lambda_p + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} (\alpha_n - \alpha_p)^2 T, \quad (24)$$

式中： $i_n$  和  $i_p$  分别为电子和空穴的电流密度； $\sigma_n$  和  $\sigma_p$  分别为电子和空穴的电导率； $\alpha_n$  和  $\alpha_p$  分别为电子和空穴的塞贝克系数； $\lambda_n$  和  $\lambda_p$  分别为电子和空穴的热导率。

### 2.1.3 热学性质

半导体材料中的热传导主要来自声子系统的贡献。晶格热导率为

$$\lambda_L = \frac{c_V v l_t}{3}, \quad (25)$$

式中： $c_V$  表示材料的比热容，为单位体积内声子系统的总能量(内能)与温度的微商； $v$  表示声子群速度(对应声子谱色散曲线的斜率)； $l_t$  表示声子的平均自由程， $l_t$  一般与  $\exp(\Theta_D/T)$  成正比，其中  $\Theta_D$  为德拜温度。声子

与不同缺陷(如点缺陷)的散射机制会在低温环境下影响声子的平均自由程，从而影响晶格热导率与温度的指数关系。另外，虽然半导体中的载流子主要受低能声子的散射作用，且热传导涉及高能声子，但是在某些情况下(如外场偏压下)也需要考虑载流子系统获得的动量会部分耦合到声子系统，从而贡献部分热流，即声子拖曳效应。

对于半导体纳米材料，低频声子的数目虽然少一些，但平均自由程较大，因此对晶格热导率会有相当大的贡献。当晶粒尺寸较小，边界散射主导声子散射过程时，对于单一元素半导体材料，可采用

$$\lambda_L = \lambda_0 - \frac{2}{3} \lambda_0 \sqrt{\frac{l_t}{3L}}, \quad (26)$$

进行修正，直到晶格热导率  $\lambda_L$  减小到体材料热导率  $\lambda_0$  的 1/3(对应  $L$  减小到  $l_t/3$ )；此后随着晶粒尺寸的进一步减小，晶格热导率公式的计算可以采用

$$\lambda_L = \frac{\lambda_0 L}{l_t}, \quad (27)$$

式中： $L$  表示晶粒的等效尺寸，该尺寸一般很接近实际的晶粒平均尺寸。

这里，声子平均自由程  $l_t$  可由体材料的热导率关系得到，即

$$\lambda_0 = \frac{c_V v l_t}{3}. \quad (28)$$

纳米结构热电性能的改善主要源于晶格热导率的降低。Bulat 等<sup>[6]</sup>计算了声子谱的非线性对铋-碲碲化物系统热导率的影响。纳米结构材料热导率的降低被认为是边界散射的贡献。用德拜近似计算声子谱可以发现，当晶粒尺寸为 20 nm 时，晶格热导率下降了 55%。如果考虑声子谱的非线性，则晶格热导率的下降幅度会进一步增大到 75%。随着晶粒尺寸减小，纳米材料晶格热导率下降幅度较大的原因是：低频声学模式对热导率贡献的权重较大，而低频声学模式受纳米晶界和杂质的影响最大。Dames 等<sup>[7]</sup>基于 Born-von Karman 模型的计算结果表明，高温下 90% 的热导率是由波长小于  $2.94\Lambda_0$  的声子贡献的，其中  $\Lambda_0$  是与单位元胞大小相关的最小可能声子波长。Dames 的研究结果表明，90% 的热是由波长小于 2 nm 的声子携带的，这个声子波长小于除了最小纳米结构以外所有纳米结构的尺寸。声子波长小的一个结果是，声子将在界面表现为漫散射，而不是镜面反射。纳米线和超晶格的粗糙度不小于 1 或 2 nm，因此大多数界面是声子的漫散射体，从改善热电优值的角度来看，这是有利的。考虑到电子波长要大得多，因此载流子迁移率不会随着纳米材料晶粒尺寸的减小而降低。直径为 56 nm 的硅纳米线的实验观察结果与理论预测结果对比如图 1 所示。由使用纳米结构而导致的晶格热导率的降低是明显的，同时器件的尺寸也需要足够大，以保证电子参数相比体材料没有明显变化，尤其是要保证载流子迁移

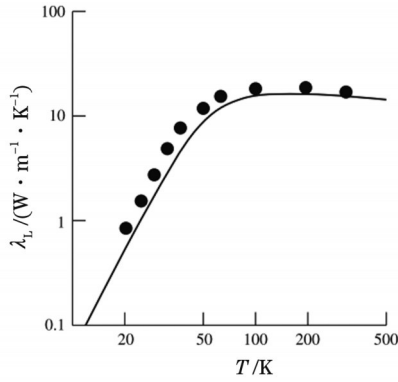


图 1 56 nm 直径硅纳米线的晶格热导率随温度的变化, 实心点是文献[8]的实验数据, 曲线是文献[7]的计算数据  
Fig. 1 Temperature dependence of lattice thermal conductivity of 56 nm diameter silicon nanowires, where the solid point is experimental data of reference [8] and the curve represents the calculated data of reference [7]

率不会显著小于体材料的载流子迁移率。

#### 2.1.4 光热电效应与光伏效应的实验区分

零偏压光电探测机制除了光热电效应外, 还有光伏效应。它们的主要区别在于: 光热电效应是由温度梯度驱动的电动势, 在零外加偏压下光电流主要由扩散电流贡献, 电流方向由温度梯度和塞贝克系数的极性决定; 光伏效应是由不同材料接触处内建电场驱动载流子分离产生的电动势, 在零外加偏压下光电流主

要由漂移电流贡献, 电流方向由内建电场的方向决定。光伏效应器件的暗场电流-电压( $I$ - $V$ )特性是非线性依赖的, 存在整流效应; 而光热电效应器件的暗场  $I$ - $V$  特性可以是线性的。光伏效应和光热电效应可以同时存在<sup>[9]</sup>, 两者提供的电流/电压方向可以同向也可以反向<sup>[10]</sup>, 在具体器件设计中需要加以考虑。

下面以 2020 年 Dai 等<sup>[11]</sup>发表的硅纳米带光热电效应工作为例进行介绍。Dai 等分别设计了欧姆接触器件和肖特基接触器件, 并通过  $I$ - $V$  曲线和扫描光电流的极性区分出了光伏效应和光热电效应, 如图 2 所示。图 2(a)、(b) 展示的是肖特基接触器件, 图 2(c)、(d) 展示的是欧姆接触器件。对于肖特基接触器件来说, 在零外加偏压下光电流主要由漂移电流贡献, 光电流的方向与内建电场方向一致; 对于欧姆接触器件来说, 在零外加偏压下光电流主要由扩散电流贡献, 光电流方向与温度梯度、塞贝克系数极性有关。这里定义电流从左到右为正向。对于肖特基接触器件来说, 硅纳米条左端具有电流负的最大值, 电流随着激光向右移动而变小, 在中间位置由于流向两端的电流大小相同, 因此表现为净电流为 0; 之后随着激光向右移动, 电流又增大。只有激光照射到硅纳米条上时才有电流, 激光照射在电极上无电流。当光照射到硅纳米条左端时, 空穴越过势垒形成从右到左的电流, 光电流方向与肖特基能带弯曲方向一致, 因此, 肖特基接触器件的光电

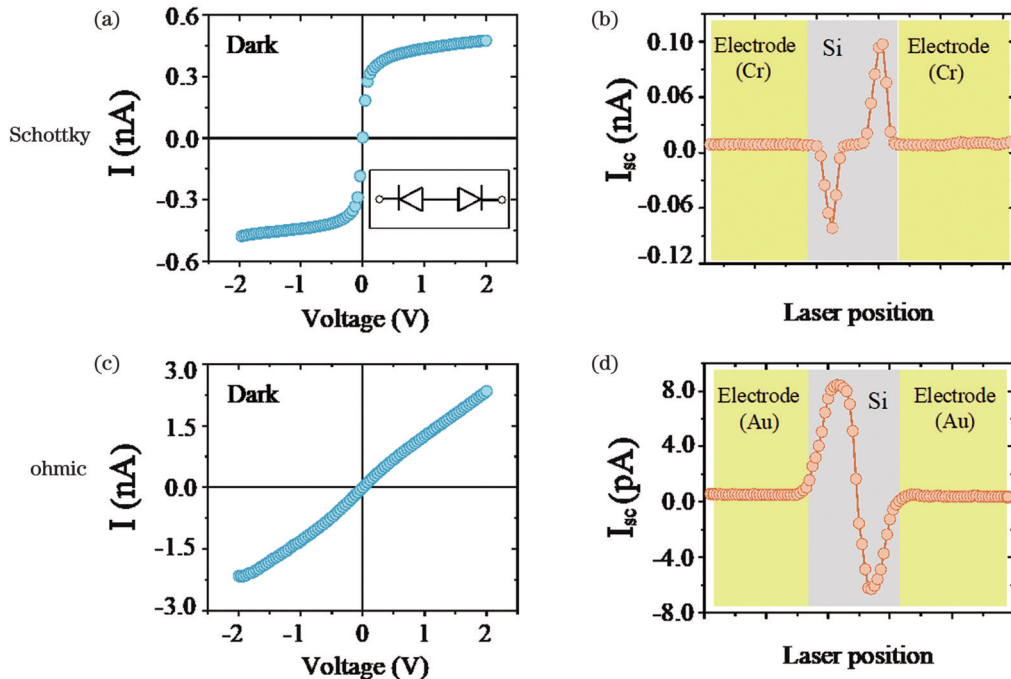


图 2 肖特基/欧姆电极接触器件的伏安特性曲线和短路光电流<sup>[11]</sup>。(a)(c)肖特基/欧姆电极接触器件在没有光照射情况下测得的伏安特性曲线; (b)(d)肖特基/欧姆电极接触器件的短路光电流( $I_{sc}$ ), 激光波长为 633 nm, 功率为 0.18  $\mu$ W (3.67  $W/cm^2$ ), 黄色和灰色区域分别对应电极和硅纳米条

Fig. 2  $I$ - $V$  curves and short-circuit photocurrent scanned of Schottky/ohmic electrode contact devices<sup>[11]</sup>. (a)(c) Measured  $I$ - $V$  curves of Schottky/ohmic electrode contact devices without light irradiation; (b)(d) short-circuit photocurrent ( $I_{sc}$ ) of Schottky/ohmic electrode contact devices, the laser wavelength was 633 nm, the power was 0.18  $\mu$ W (3.67  $W/cm^2$ ), and the yellow and grey regions correspond to the electrode and Si nanoribbon

流响应是由肖特基结引起的光伏效应导致的。对于欧姆接触器件,其空间扫描光电流的方向与肖特基接触器件完全相反,随着激光从左向右扫描,硅纳米条左端和右端靠近电极处的电流分别达到正的最大值和负的最大值,中间位置的电流接近 0。根据塞贝克系数描述的热电效应( $j = -\sigma \nabla T$ , 其中  $\sigma$  为电导率,  $S$  为塞贝克系数), P 型硅的塞贝克系数  $S$  为正, 因此 P 型硅中由热电效应导致的短路电流从热端流向冷端, 故而欧姆接触器件的扫描光电流是光热电效应导致的。激光照射的地方有大量的热电子-空穴对, 在 P 型硅中, 载流子多数为空穴, 因此电流由空穴决定。当激光照射硅纳米条的左端(右端)时, 照射区域载流子的温度明显高于其他区域, 在达到热平衡时, 左电极(右电极)离光斑更近, 左电极(右电极)处的载流子温度高于右电极(左电极)处的载流子温度, 因此在两端形成了一个温度梯度, 由此温度梯度导致的光电流从左端流向右端(从右端流向左端), 即为正(负); 当入射激光照射在硅纳米条的中间位置时, 由于左右电极的温度一致, 虽然热载流子在温度梯度的作用下会分别向左右电极扩散, 但它们的电流大小相同, 方向相反, 因此最终表现出净电流为 0。

综上, 在所制备的具有肖特基/欧姆接触的硅纳米条器件上可以分别观测到光伏效应和光热电效应贡献的光电响应, 同时, 通过其扫描光电流的方向可以区分出光伏效应和光热电效应。近三年来, 研究人员在其他材料制备的光热器件中也通过这种方式区分出了光伏效应和光热电效应<sup>[12-15]</sup>。

此外, 还可以通过器件在真空和大气环境中的光电响应来区分光热电效应与光伏效应。在大气环境中, 样品中产生的热量可以通过周围空气迅速消散, 因而导致较低但更快的温度上升; 在真空中, 样品中的热积累更多, 热平衡时间更长。因此, 由光热电效应主导的器件在真空环境具有更高的光电响应和更低的噪声, 但其响应速度更慢<sup>[12-13]</sup>。

### 2.1.5 模拟仿真

这里以 2020 年 Dai 等<sup>[11]</sup>发表的硅纳米带光热电效应工作为例, 介绍通过 COMSOL 有限元计算软件建立光热电效应的多物理场仿真模型和相关讨论结果。在模型中调用了 COMSOL 软件的半导体模块和热输运模块。在半导体模块中, 针对实验中器件沿着电输运方向长度大于几百纳米的情况, 通过偏微分方程建立载流子的漂移-扩散模型。当然这里采用了一些必要的近似:

1) 弛豫时间被用于描述载流子散射过程, 且只考虑了弹性散射和各向同性散射过程。

2) 半导体材料采用抛物线能带近似, 忽略了实际能带在带边附近复杂的能带结构。

3) 对于实验所用轻掺杂硅材料, 采用非简并半导

体模型, 从而使得给定室温下的载流子满足麦克斯韦-玻尔兹曼分布, 降低了半导体方程的非线性。如果模型中存在简并半导体, 或者在较低温度下, 则必须使用费米-狄拉克统计。

在调用半导体模块求解载流子的连续性方程和泊松方程时, 须注意模型的离散格子细度要能反映电场变化的尺寸, 即德拜长度

$$L_d = \sqrt{\frac{k_B T \epsilon_0 \epsilon_r}{q^2 N_A}}, \quad (29)$$

式中:  $T$  是晶格温度;  $N_A$  是离化的受主浓度(针对本例);  $k_B$  为玻尔兹曼常数;  $\epsilon_0$  为真空介电常数;  $\epsilon_r$  为硅的介电常数,  $\epsilon_r = 15 + 0.113i$ 。针对实验中所用的  $10^{18} \text{ m}^{-3}$  的掺杂浓度, 当温度为 300 K 时,  $L_d \approx 3 \mu\text{m}$ ; 随着光激发载流子浓度增加, 例如当掺杂浓度达到  $10^{21} \text{ m}^{-3}$  时, 在 300 K 温度下,  $L_d \approx 140 \text{ nm}$ 。

第一步, 建立稳态下的载流子浓度平衡方程。建立方程时考虑了连续激光照射半导体材料后的光生载流子和载流子的复合过程。激光波长  $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ , 对应的能量为 1.96 eV, 该能量值超过了硅的带隙 1.12 eV, 所以主要考虑单光子吸收和自由载流子吸收<sup>[16]</sup>。载流子复合过程考虑了俄歇复合<sup>[16-17]</sup>和碰撞离化过程<sup>[16, 18]</sup>, 忽略了直接复合、双光子吸收、光电子发射和缺陷复合过程。根据文献<sup>[17]</sup>, 只要电子浓度不超过临界值  $10^{27} \text{ m}^{-3}$ , 俄歇复合率可以近似表示为

$$R_{\text{Auger}} = \gamma n^3, \quad (30)$$

式中:  $\gamma$  是俄歇复合速率,  $\gamma = 3.8 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $n$  是自由电子浓度。

电子和空穴数量的稳态平衡方程<sup>[19]</sup>为

$$\frac{Q(\beta + \Theta n)}{h\nu} = \gamma n^3 - \delta n, \quad (31)$$

$$\frac{Q(\beta + \Theta p)}{h\nu} = \gamma p^3 - \delta p, \quad (32)$$

式中:  $Q$  为硅纳米带中光吸收的功率密度;  $\beta$  为硅中单光子吸收率,  $\beta = 1.021 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ ;  $\Theta$  为自由载流子的光吸收率<sup>[16]</sup>,  $\Theta = 5 \times 10^{-18} (T_c/300 \text{ K}) \text{ cm}^2$ , 其中  $T_c$  是载流子系统温度;  $p$  为自由空穴浓度;  $h\nu$  是光子能量;  $\delta$  为离化速率,  $\delta = 3.6 \times 10^{10} \exp[-1.5 E_g / (k_B T_c)] \text{ s}^{-1}$ , 其中  $E_g = 1.12 \text{ eV}$ 。式(31)、(32)的左边代表载流子的产生速率, 右边代表载流子的复合速率。硅纳米带中光吸收的功率密度的计算公式为

$$Q(r) = I_0(1 - R)[1 - \exp(-\alpha z)] \exp(-r^2/r_0^2)/z, \quad (33)$$

式中:  $I_0$  是入射高斯光斑激光的功率密;  $R$  是计算得到的硅纳米带的反射率;  $\alpha$  是硅纳米带的吸收系数,  $\alpha = 4\pi \text{Im}(n_{\text{si}})/\lambda_0$ , 其中  $n_{\text{si}}$  是硅的折射率;  $r_0$  是激光高斯束腰的半径,  $r_0 = 1.25 \mu\text{m}$ ;  $z$  为硅纳米带的厚度,  $z = 80 \text{ nm}$ 。

第二步,建立电势的平衡方程。对于开路电压的计算模型,电势的平衡方程由电荷密度的泊松方程得到,即

$$\nabla \cdot (-\epsilon_r \nabla V) = q(p - n + N_D - N_A), \quad (34)$$

式中: $q$ 是电子携带的基本电量的大小; $N_A$ 为p型掺杂受主杂质浓度, $N_A = 1.72 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ;  $N_D$ 为施主杂质浓度, $N_D = 0 \text{ m}^{-3}$ ;  $n$ 是自由电子浓度; $p$ 是自由空穴浓度。自由电子浓度和自由空穴浓度的表达式分别为

$$n = N_C F_{\frac{1}{2}}(\eta_e), \quad (35)$$

$$p = N_V F_{\frac{1}{2}}(\eta_h), \quad (36)$$

其中,

$$N_C = 2 \left( \frac{m_e^* k_B T_c}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (37)$$

$$N_V = 2 \left( \frac{m_h^* k_B T_c}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (38)$$

$$\eta_e = \frac{E_{F_n} - E_C}{k_B T}, \quad (39)$$

$$\eta_h = \frac{E_V - E_{F_p}}{k_B T}, \quad (40)$$

$$E_C = -(qV + \chi), \quad (41)$$

$$E_V = -(qV + \chi + E_g), \quad (42)$$

式中: $\hbar$ 为约化普朗克常数; $E_{F_n}$ 为电子费米能级; $E_C$ 为导带底能量; $E_{F_p}$ 为空穴费米能级; $E_V$ 为价带顶能量; $E_g = E_{g0} + \Delta E_g = E_{g0} + E_{F_n} - E_{F_p}$ ,其中硅的带隙  $E_{g0} = 1.12 \text{ eV}$ ;  $V$ 是待求解的电势;亲和能  $\chi = 4.05 \text{ eV}$ ;电子的传导有效质量  $m_e^* = 0.26 m_e$ ,其中  $m_e$ 为电子质量;空穴的传导有效质量  $m_h^* = 0.37 m_e$ 。这些参数的取值来自参考文献[20]。 $F_j$ 是j阶费米狄拉克积分,

$$F_j(\eta) = \frac{1}{\Gamma(j+1)} \int_0^\infty \frac{\epsilon^j}{1 + \exp(\epsilon - \eta)} d\epsilon, \quad (43)$$

因为实例中载流子浓度小于  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,所以可忽略带隙变窄效应[21-22]。

电流密度定义为

$$j_e = q\mu_e n \nabla V + \mu_e k_B T_c \frac{F_{\frac{1}{2}}(\eta_e)}{F_{-\frac{1}{2}}(\eta_e)} \nabla n - q\mu_e n S_e \nabla T_c, \quad (44)$$

$$j_h = q\mu_h p \nabla V - \mu_h k_B T_c \frac{F_{\frac{1}{2}}(\eta_h)}{F_{-\frac{1}{2}}(\eta_h)} \nabla p + q\mu_h p S_h \nabla T_c, \quad (45)$$

式中: $S$ 是塞贝克系数[23],

$$S_e = \frac{k_B}{q} \left[ \frac{3}{2} \frac{F_{\frac{1}{2}}(\eta_e)}{F_{-\frac{1}{2}}(\eta_e)} - \left( r + \frac{5}{2} \right) \frac{F_{r+\frac{3}{2}}(\eta_e)}{F_{r+\frac{1}{2}}(\eta_e)} \right], \quad (46)$$

$$S_h = \frac{k_B}{q} \left[ \frac{3}{2} \frac{F_{\frac{1}{2}}(\eta_h)}{F_{-\frac{1}{2}}(\eta_h)} - \left( r + \frac{5}{2} \right) \frac{F_{r+\frac{3}{2}}(\eta_h)}{F_{r+\frac{1}{2}}(\eta_h)} \right]. \quad (47)$$

式(44)、(45)包括了漂移电流以及由浓度和温度梯度分别驱动的扩散电流。该模型中主要考虑的是声学声子散射机制主导的电子散射,所以  $r = 1/2$ 。 $\mu_e$ 和 $\mu_h$ 分别是电子和空穴的迁移率,载流子迁移率模型主要考虑了晶格散射贡献和载流子散射贡献[24],

$$\frac{1}{\mu_e} = \frac{1}{\mu_{e0}} + \frac{1}{\mu_{ec}}, \quad (48)$$

$$\frac{1}{\mu_h} = \frac{1}{\mu_{h0}} + \frac{1}{\mu_{hc}}, \quad (49)$$

$$\mu_{ec} = \frac{\left( \frac{T}{T_{ref}} \right)^{\frac{3}{2}} F_1}{(np)^{\frac{1}{2}} \left[ 1 + \left( \frac{T}{T_{ref}} \right)^2 (np)^{-\frac{1}{3}} F_2 \right]}, \quad (50)$$

式中: $\mu_{e0}$ 和 $\mu_{h0}$ 分别为电子和空穴的基本迁移率, $\mu_{e0} = 0.015 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , $\mu_{h0} = 0.0045 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $\mu_{ec}$ 为载流子散射贡献的迁移率; $T_{ref}$ 为参考温度;相关参数  $F_1 = 1.04 \times 10^{21} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , $F_2 = 7.45 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。

最后,建立热能平衡方程。使用具有载流子温度和晶格温度的双温度模型[25-26]建立热能平衡方程(忽略热辐射损失)。考虑到硅纳米带的厚度(80 nm)远小于633 nm激光的衰减深度(3.45  $\mu\text{m}$ ),并且硅的热导率( $131 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )远高于二氧化硅的热导率( $1.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),因此可以假设晶格温度在z方向上均匀分布。模型使用体硅材料的热导率作为硅纳米带热导率的上限,同时忽略了硅纳米带热导率的各向异性和尺寸效应[27-28]。

通过多物理模型计算了硅纳米带中的晶格温度分布和相应的电压分布,计算结果如图3所示。入射激光功率为0.1  $\mu\text{W}$ ,对应的功率密度为  $2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。假设吸收的光子能量全部进入晶格系统,采用COMSOL软件中的传热模块计算晶格温升。硅的比热容为  $1.63 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ ,氧化硅的比热容  $1.55 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ 。模拟结果显示晶格温升不超过0.01 K(与文献[29]报道的在  $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光强辐照下产生的温差仅为0.88  $^\circ\text{C}$ 的情况类似),模拟的最大电压差约为1  $\mu\text{V}$ ,比实验结果小5个数量级。因此,晶格温升对光热电效应的贡献可以忽略。

由于连续激光照射对硅纳米带晶格的加热效果不明显,因此,在双温度模型中,将晶格温度  $T_l$ 设置为室温,忽略晶格系统的稳态热平衡方程

$$0 = \nabla [\kappa_l(T_l) \nabla T_l] + \gamma_{cl}(T_c - T_l), \quad (51)$$

只计算载流子系统的热能平衡方程[26]

$$C_c \frac{\partial T_c}{\partial t} = \nabla [\kappa_c(T_c) \nabla T_c] - \gamma_{cl}(T_c - T_l) + S, \quad (52)$$

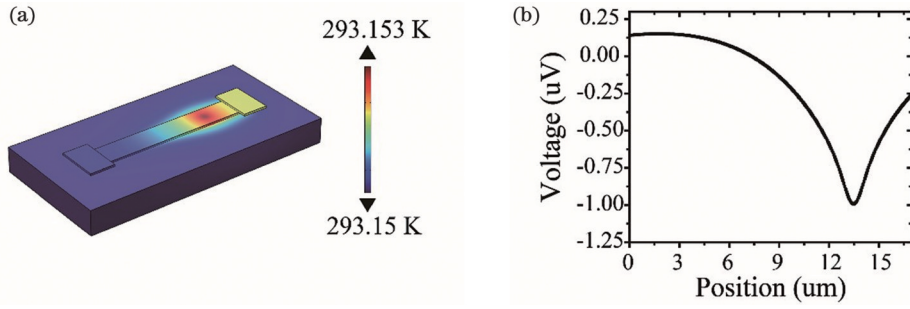


图 3 由晶格温升贡献的热电响应评估<sup>[11]</sup>。(a)连续激光照射下硅纳米带中的晶格温度模拟分布;(b)沿硅纳米带电学运输方向的电压模拟分布

Fig. 3 Estimated thermoelectric response by lattice temperature rising<sup>[11]</sup>. (a) Simulated lattice temperature distribution in silicon nanoribbons under continuous laser irradiation; (b) simulated voltage distribution along silicon nanoribbon direction

式中:  $C_c$  为载流子体系的比热容;  $T_c$  为载流子温度;  $\kappa_c$  为载流子系统的等效热导率; 载流子-晶格系统的耦合强度参数  $\gamma_{el} = \frac{C_c}{\tau_c}$ , 其中  $\tau_c$  是载流子晶格的相互作用时间, 在一些文献中也被称为热载流子的冷却时间, 是影响载流子与晶格之间温度差异的关键参数<sup>[16]</sup>;  $S = Q(\beta + \Theta n)$  或  $S = Q(\beta + \Theta p)$  是由入射激光引入载流子体系的能量输入。

在稳态情况下, 热输运方程变成

$$\nabla \cdot (-\kappa_e \nabla T_e) = Q(\beta + \Theta n) - \gamma_{el}(T_e - T_l), \quad (53)$$

$$\nabla \cdot (-\kappa_h \nabla T_h) = Q(\beta + \Theta p) - \gamma_{hl}(T_h - T_l), \quad (54)$$

这里设置晶格温度  $T_l = 293.15 \text{ K}$ 。电子和空穴温度分别为  $T_e$  和  $T_h$ ;  $\gamma_{el}$  和  $\gamma_{hl}$  分别为电子、空穴与晶格系统的耦合强度;  $\kappa_e$  和  $\kappa_h$  分别为电子和空穴的等效热导率。通过式(53)、(54)所示的热输运方程可以建立载流子温度与浓度的联系。

载流子系统热导率和比热容<sup>[17]</sup>的计算公式分别为

$$\kappa_c = k_B^2 N_c \mu_c \frac{T_c}{q} \frac{F_0(\eta_c)}{F_{\frac{1}{2}}(\eta_c)} \left[ \frac{6F_2(\eta_c)}{F_0(\eta_c)} - \frac{4F_1^2(\eta_c)}{F_0^2(\eta_c)} \right], \quad (55)$$

$$C_c = \frac{3}{2} k_B \left[ n \frac{F_{r+\frac{3}{2}}(\eta_e)}{F_{r+\frac{1}{2}}(\eta_e)} + p \frac{F_{r+\frac{3}{2}}(\eta_h)}{F_{r+\frac{1}{2}}(\eta_h)} \right]. \quad (56)$$

在模型考虑的温度范围(293~670 K)和载流子浓度范围( $10^{18} \sim 10^{21} \text{ m}^{-3}$ )内, 不同阶费米-狄拉克积分的比率接近 1。因此, 载流子系统的热导率和比热容的表达式可以简化为

$$\kappa_c = \frac{2k_B^2 T_c}{q} (\mu_e n + \mu_h p), \quad (57)$$

$$C_c = \frac{3}{2} k_B (n + p). \quad (58)$$

在光热电效应模型边界条件的设置中, 将电极接触设置为欧姆接触。对于开路电压  $V_{oc}$  的计算模型, 硅纳米带两端的边界条件为: 电子的电流密度  $j_e = 0$ , 空穴的电流密度  $j_h = 0$ ,  $\nabla \cdot \mathbf{q} = 0$ ,  $\mathbf{q}$  是热流密度矢量。

短路电流  $I_{sc}$  的计算模型采用的是稳态载流子浓度的平衡方程(这里忽略了直接复合过程), 即

$$\frac{1}{q} \nabla \cdot \mathbf{j}_e + \frac{Q(\beta + \Theta_e n)}{h\nu} = \gamma n^3 - \delta n, \quad (59)$$

$$\frac{1}{q} \nabla \cdot \mathbf{j}_h + \frac{Q(\beta + \Theta_h p)}{h\nu} = \gamma p^3 - \delta p. \quad (60)$$

考虑电流的帕尔贴效应后, 热平衡方程变为

$$\nabla \cdot (-\kappa_e \nabla T_e + S_e T_e \mathbf{j}_e) = Q(\beta + \Theta n) - \gamma_{el}(T_e - T_l), \quad (61)$$

$$\nabla \cdot (-\kappa_h \nabla T_h + S_h T_h \mathbf{j}_h) = Q(\beta + \Theta p) - \gamma_{hl}(T_h - T_l). \quad (62)$$

硅纳米带两端的边界条件为  $V = 0$ ,  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{D} = 0$ 。  $\mathbf{n}$  是硅纳米带端面法线方向的单位方向矢量,  $\mathbf{D}$  是电位移矢量。

以开路电压计算模型为例, 将光热电效应的多物理场模型简单小结如下: 首先通过电磁波模块计算出连续激光照射下硅中的能量吸收  $S$ , 以及激发的载流子浓度  $n, p$ ; 然后将它们作为参数输入到半导体电输运模块和热传输模块。由于载流子浓度、温度参数和电势之间相互关联, 需要迭代求解载流子浓度平衡方程[式(31)~(32)]、电势平衡方程[式(34)]和热能平衡方程[式(51)~(52)], 以获得电势  $V$  和载流子温度  $T_c$ , 直到满足收敛条件。

多物理模型计算结果如图 4 所示, 该结果证实了具有欧姆接触的硅纳米带中的载流子温度梯度和光热电效应。当激光照射到硅纳米带左侧时, 器件内形成电子/空穴温度分布, 如图 4(a) 所示。电子温度在激光光斑中心处达到最大值 670 K, 并在硅纳米带两端保持 55 K 的温差, 如图 4(b) 所示。图 4(a) 展示了计算得到的电子浓度分布, 其最大值为  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , 图 4(a) 上图为开路条件下的电压分布。图 4(c) 展示了  $V_{oc}$  对入射激光功率密度依赖性的模拟结果。多物理场模型很好地吻合了实验中观测到的  $V_{oc}$  随入射激光功率密度增加的饱和行为, 这种饱和现象可以通过硅纳米带两端的载流子温差随着激光功率密度增加而逐渐饱和

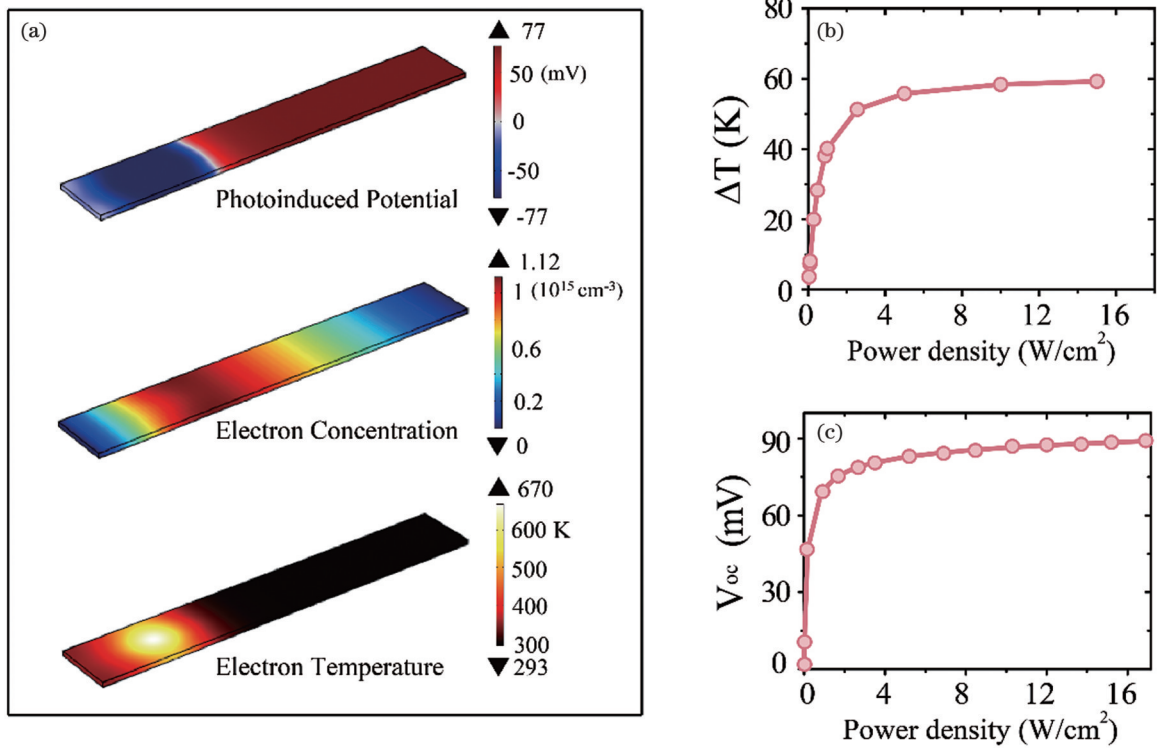


图 4 硅纳米带中光热电效应的仿真计算结果<sup>[11]</sup>。(a)  $16.2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  激光功率密度下硅纳米带中电势、电子浓度和电子温度的模拟空间分布；(b) 纳米带两端的载流子温度差 ( $\Delta T$ ) 对激光功率密度的依赖曲线；(c) 开路电压  $V_{oc}$  对激光功率密度的依赖曲线  
 Fig. 4 Simulation results of photothermoelectric effect in silicon nanoribbons<sup>[11]</sup>. (a) Simulated spatial distribution of electrical potential, electron concentration and electron temperature in silicon nanoribbons at  $16.2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  laser power density; (b) laser power density dependence of carrier temperature difference  $\Delta T$  between two ends of Si nanoribbons; (c) laser power density dependence of open circuit voltage  $V_{oc}$

来解释,如图 4(b)所示。

模型结果还显示,硅纳米材料中的载流子-晶格相互作用时间和掺杂浓度对硅纳米带两端载流子温差和光热电效应的光电响应(如开路电压)具有重要影响,如图 5 所示。通过与实测开路电压对激光功率密度的依赖曲线进行比较,确定了模型中硅纳米带中载流子-晶格相互作用时间为 160 ps。该数值与 Gabriel 等<sup>[30]</sup>报道的硅纳米线载流子寿命值(约 380 ps)比较接近。同

时,也采用多物理场模型计算了不同掺杂浓度下开路电压对激光功率密度的依赖曲线,结果如图 5(b)所示。较小的掺杂浓度将导致较高的开路电压饱和值和开路电压-激光功率密度曲线的斜率,但在较小的激光功率密度下开路电压就达到饱和;较高的掺杂浓度下具有更大的激光功率密度饱和阈值和更大的线性响应区,但相同功率密度下的光电电压响应变小。因此,此类光热电效应光电探测器可以根据不同的需求选择合适的掺杂浓度。

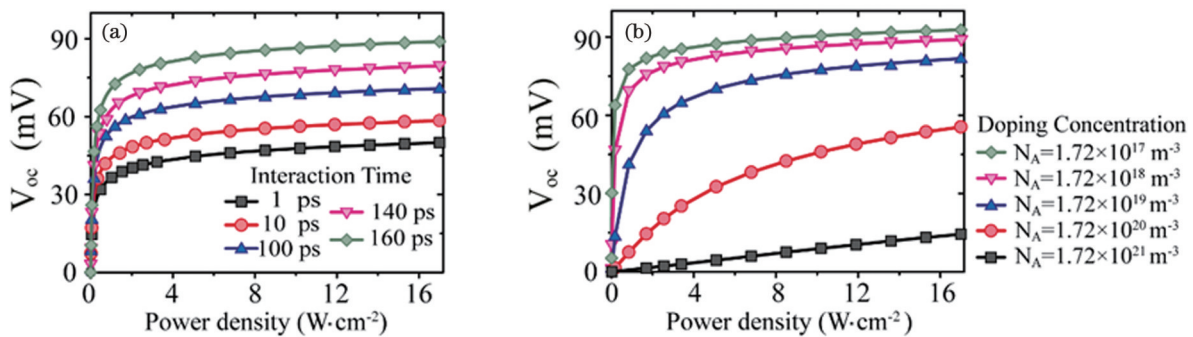


图 5 仿真计算得到的不同载流子-晶格相互作用时间  $\tau_c$  和不同掺杂浓度  $N_A$  下器件的开路电压  $V_{oc}$  对激光功率密度的依赖曲线<sup>[11]</sup>。  
 (a) 不同载流子-晶格相互作用时间  $\tau_c$  下；(b) 不同掺杂浓度  $N_A$  下  
 Fig. 5 Simulated laser power density dependence of open-circuit photovoltage  $V_{oc}$  of device under different carrier-lattice interaction time  $\tau_c$  and different doping concentrations  $N_A$ <sup>[11]</sup>. (a) Under different carrier-lattice interaction time  $\tau_c$ ; (b) different doping concentrations  $N_A$



## 2.2 实验测量性能

### 2.2.1 电导率测量

在实验中测量纳米材料的电导率时,需要通过四探针法等消除接触电阻的影响,同时还需要采用等温条件或简单地反转电流来避免热电效应的干扰。另外,在热电材料的电导率测量中,电流会通过帕尔贴效应产生温差,进而出现一个附加的电位差误差源。这个误差源可以通过用频率足够高的交流电代替直流电来消除。采用交流电可以避免在每个循环中产生明显的热电电压积累量。

### 2.2.2 塞贝克系数测量

塞贝克系数的测量原则上只需在样品两端施加已知的温差,然后测量产生的电位差即可。一般采用原位加工或者贴上如金属焦耳热等加热器的方法使纳米材料中产生温差。温差的测量可以使用铜-康铜热电偶。在使用金属导线连接测量电位差时要适当考虑金属导线中较小但不可忽略的塞贝克效应的影响。半导体纳米材料的塞贝克系数也可以通过测量热电电压对温度依赖曲线的斜率得到。最近有研究人员将两对 T 型热电偶放在器件电极两端,在器件下方放置两个加热板,一端加热一端不加热,根据两端热电压和温度差的线性关系估算出了塞贝克系数<sup>[13,31]</sup>。采用这种方法估算出的 NbS<sub>3</sub> 的塞贝克系数为 38 μV·K<sup>-1</sup>。虽然该方法不如直接测量有微小温差的样品两端电压的方法准确<sup>[15,32]</sup>,但其速度快,适用于较高温度下样品特性可能随时间发生变化的场景中。另外,也有研究人员通过红外相机测量两端温度差,然后根据公式  $S = V_{oc} / \Delta T$  估算出材料的塞贝克系数。采用这种方法估算的 EuBiSe<sub>3</sub> 纳米条的塞贝克系数<sup>[32]</sup> 为 -333 μV·K<sup>-1</sup>。

### 2.2.3 热导率测量

原则上,用于测定塞贝克系数的实验也可以用于测量热导率。如果假设热源损失的所有热量都通过样品进行热传导,那么可以通过计算样品单位面积上输入的热功率与样品温度梯度的比值得到样品的热导率。然而,实际上测量样品的热导率比测量电导率困难得多。这是因为在热学实验中很难将物体与其周围环境实现热绝缘,总会存在热源和热沉通过周围环境散热以及接触热阻等干扰因素。一种变通的热导率测量方法是测量样品的电导率、塞贝克系数和热电优值  $zT$ , 然后根据公式计算样品的热导率。

对于小样品热导率的测量还可以采用  $3\omega$  方法,即施加随时间以角频率  $\omega$  变化的电输入,测量和分析包含热传导贡献的以  $3\omega$  角频率交变的电学信号。在具体实施中,将用于加载电流和测量电压的金属条放在试样上,并确保其与试样热接触良好,但与试样电学隔离。采用类似于测量电阻率的四端法,通过两外侧臂引入角频率为  $\omega$  的交变电流加热金属条,通过两内侧

臂测量长度为  $l$  的金属条两端的电压。采用交变电流加热金属条会在金属条/样品中产生角频率为  $2\omega$  的温度波动和电阻波动,从而影响内侧臂使用锁定放大器测量  $3\omega$  角频率下的电压值。通过施加两个不同的角频率  $\omega_1$  和  $\omega_2$ , 测量相应的以  $3\omega$  角频率变化的电压  $V_{3,1}$  和  $V_{3,2}$ , 再通过式 (63) 即可计算得到待测样品的热导率<sup>[33]</sup>。

$$\lambda = \frac{V_{\omega}^3 \ln\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)}{4\pi l R^2 (V_{3,1} - V_{3,2})} \frac{dR}{dT}, \quad (63)$$

式中:  $V_{\omega}$  是频率  $\omega$  下的电压;  $R$  是两内侧臂之间金属条的电阻。Holtzman 等<sup>[34]</sup> 采用该方法成功测量了直径为 40 nm 的铋纳米线的热导率。在 77 K 时,热导率  $0.13 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  具有相对较小的估计误差 ( $\pm 0.05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), 该热导率比体材料铋的热导率小了约 2 个数量级。

### 2.2.4 热电优值测量

材料的热电优值 ( $zT$ ) 的直接测量方法最早是由 Harman<sup>[35]</sup> 提出的。原则上,通过分别测量材料在绝热和等温条件下的电导率  $\sigma_a$  和  $\sigma_i$  之比,然后根据

$$zT = \frac{\sigma_i}{\sigma_a} - 1 \quad (64)$$

就可以得到材料的热电优值。

在具体实施中,通常通过测量样品两端的绝热电势差和等温电势差得到材料的热电优值。对于纳米材料,可以将样品的一端连接到热沉,然后采用铜-康铜热电偶测量样品端部的温度。热电偶的铜支路也可以用于测量电位差。首先在样品中通入直流电流,由于电流的帕尔贴效应,样品两端会出现温差,此时在样品两端测量得到的是绝热电势差;然后在样品中通入交流电流,消除样品两端的温差,此时在样品两端测量得到的是等温电势差。实验中要注意避免样品中的热量通过其他途径损失。最终可以得到

$$zT = \frac{V_a}{V_i} - 1, \quad (65)$$

式中:  $V_a$  表示绝热条件下的电势差;  $V_i$  表示等温条件下的电势差。

此实验中需要克服的干扰因素包括样品表面的热辐射损失以及样品通过衬底和铜导线的热传导损失。这些干扰因素可以通过测量不同长度和形状的样品的热电优值,得到实际热电优值的修正系数。

获得绝热和等温电势差的另一种实验方法是通过快速的数据采集系统测量样品在反复接通和关断电流情况下电位差和温度差随时间的变化。假定通电时为恒定电流,典型的电势和温差随时间变化的实验数据曲线如图 6 所示。从图 6 中可以区分出热电电压和阻性电压各自的贡献。由于接通电流的时间  $t_1 - t_0$  比纵向热传导过程的时间短得多,因此接通的一瞬间测得的是阻性电压,之后随着电流帕尔贴效应的累积,样品

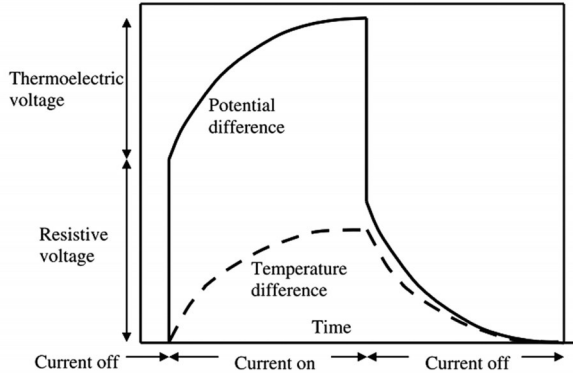


图 6 Harman 测量中, 开/关电流情况下电势和温差随时间的变化<sup>[35]</sup>

Fig. 6 Potential-time and temperature difference-time diagram with switching on/off current in Harman measurement<sup>[35]</sup>

两端的温差逐渐增大, 从而在阻性电压上叠加由塞贝克效应导致的热电电压。热电电压的大小等于关断电流后瞬间的电压大小。这种通过测量样品两端绝热电势差和等温电势差得到材料热电优值的 Harman 方法适用于各向同性热电材料热电优值的测量, 但对于各向异性热电材料, 则要谨慎使用该方法。

### 2.2.5 带隙测量

半导体材料的能隙可以通过测量本征半导体的载流子浓度随温度的变化<sup>[36]</sup>或通过测量光的透射谱得到。载流子浓度随温度的变化可以通过测量电导率随温度的变化得到, 这是因为本征半导体中的载流子浓度与温度变化有指数依赖关系, 而迁移率随温度的变化比较缓慢。通过光的透射谱或吸收谱测量半导体材料能隙的原理是: 当光子有足够的能量激发载流子使其跨过带隙进行跃迁时, 光吸收就会变强。如果考虑到费米能级还可能位于价带或导带中, 则通过测量光吸收边波长来确定能隙可能是最可靠的方法。此外, 能隙的光学测量方法还可以用来确定带隙宽度与温度之间的关系, 这是带隙的电导率测量方法无法做到的。

在热电材料中, 能隙的测量还可以通过测量塞贝克系数随温度的变化来实现。升高热电材料的温度, 直到观察到有足够多的电子-空穴对被激发产生本征半导体的导电行为, 在这个过程中, 材料的费米能级随着温度的改变而改变, 进而导致塞贝克系数的绝对值随着温度变化出现某个极大值  $\alpha_{\max}$ , 然后通过 Goldsmid-Sharp 规则<sup>[37]</sup>  $E_g \approx 2eT\alpha_{\max}$  确定能隙。该方法的原理是当费米能级离带隙中心不太远时, 塞贝克系数绝对值将达到最大值; 之后当费米能级接近带隙中心时, 由于电子和空穴对塞贝克系数的贡献相反, 塞贝克系数又变小。Gibbs 等<sup>[38]</sup>将 Goldsmid-Sharp 规则的经典统计前提推广到窄带隙半导体(需要用到费米-狄拉克统计), 证明了窄带隙半导体也适用于 Goldsmid-Sharp 规则。如图 7 所示, Goldsmid 和 Sharp<sup>[39]</sup>展示了

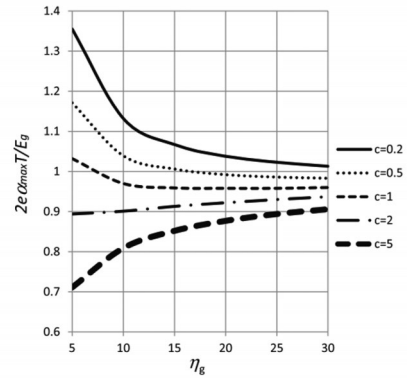


图 7 不同  $c$  下  $2eT\alpha_{\max}/E_g$  随  $\eta_g = E_g/(kT)$  的变化<sup>[39]</sup>

Fig. 7 Dependence of  $2eT\alpha_{\max}/E_g$  on  $\eta_g = E_g/(kT)$  under different  $c$  values<sup>[39]</sup>

不同  $c$  下  $2eT\alpha_{\max}/E_g$  随  $\eta_g = E_g/(kT)$  的变化, 其中,

$$c = \left( \frac{\mu_n}{\mu_p} \right) \left( \frac{m_n^*}{m_p^*} \right)^{3/2}, c = 0.2 \sim 5.$$

### 2.2.6 载流子散射机制的测量

载流子散射机制对于精确确定费米能级来说很重要。在载流子散射机制中, 弛豫时间近似可以用  $\tau_c = \tau_0 E^r$  表示, 其中:  $\tau_0$  是载流子能量, 为常数;  $r$  是待确定的参数。载流子散射机制可以通过测量磁塞贝克系数或能斯特系数来确定。如果能够施加足够大的横向磁场, 满足条件  $(\mu B)^2 \gg 1$ , 则塞贝克系数最终将达到  $r=0$  时零磁场下的值。因此, 可以用无穷大磁场下的塞贝克系数  $\alpha_\infty$  减去零磁场下的塞贝克系数  $\alpha_0$  得到  $r$  的值, 即

$$|(\alpha_\infty - \alpha_0)| = -\frac{kr}{e}. \quad (66)$$

然而, 对于某些材料, 即使在液氮温度 ( $-196^\circ\text{C}$ ) 下, 其载流子的迁移率依然很小, 现有磁场条件难以达到所需的  $(\mu B)^2 \gg 1$ 。此时, 可以通过在低磁场条件下  $[(\mu B)^2 \ll 1]$  测量塞贝克系数、电导率、霍尔系数随磁场变化的结果得到  $r$  的值, 即

$$\frac{\sigma \Delta \alpha}{\Delta \sigma} = \frac{k}{e} \left( 2 - \frac{1}{\beta^*} \right) r, \quad (67)$$

式中:  $\beta^* = [1 - \rho \Delta \rho / (R_H^2 B^2)]$ , 其中  $\rho$  为电阻率,  $R_H$  为霍尔系数,  $B$  为磁感应强度;  $\Delta \sigma$  和  $\Delta \rho$  分别为电导率和电阻率在磁场中的变化量。有研究人员采用这种测量方法得到  $r = -1/2$ 。载流子散射机制中的待定参数  $r$  也可以通过测量能斯特系数来确定<sup>[40]</sup>。

### 2.2.7 载流子迁移率测量

测量样品的电子和空穴迁移率很重要。如果样品是非简并和非本征半导体, 且载流子散射由晶格振动主导, 则载流子迁移率与费米能级的位置无关。在单一载流子主导的各向同性非本征导体中, 通过测量霍尔系数  $R_H$  和电导率  $\sigma$  可以很容易确定载流子迁移率

$\mu = |R_H \sigma / a_H|$ 。其中,  $a_H$  是一个依赖于载流子散射机制的参数。对于声学模式晶格散射,  $a_H = 3\pi/8$ ; 而对于完全简并半导体,  $a_H = 1$ 。

### 2.2.8 载流子浓度和载流子有效质量的测量

只有在各个能带的惯性有效质量比值都已知的条件下, 才能由霍尔系数确定真实的载流子浓度。通过完整的磁电测量可以得到倒空间(波矢空间)中载流子的有效质量比、能谷的数目和等能面倾角等信息。待确定的参数包括电阻率两个分量、两个霍尔系数和 8 个磁电阻系数。一旦给定了能带中的能谷数, 只需要测量这些系数中的一小半就可以了。测量所有参数的好处是可以得到额外信息, 用于验证模型假设的合

理性。对于载流子有效质量的确定, 需要结合磁电测量确定的有效质量比和费米能级测量方法才能得到。

### 2.3 光热电效应材料

在纳米材料中, 由等离激元导致的热载流子效应<sup>[41]</sup>是提高光热电响应的重要机制。由于纳米材料系统中等离激元弛豫产生的热载流子机制以及受限的电子-声子散射过程, 电子系统中可以存在显著的温度梯度, 且该温度梯度区别于声子系统的温度分布, 从而引入了光热电效应的重要机制。相关实验<sup>[9,11,42-45]</sup>证明了这种载流子系统温差驱动的光热电效应。表 1 总结了近三年来光热电器件的材料和相应的性能指标, 表 2 总结了光热电探测器的常用性能参数。

表 1 近三年光热电探测器件的性能总结

Table 1 Performance summary of photothermoelectric detectors in the past three years

Active Material	Spectral range	Response time	Responsivity	Noise equivalent power / (nW · Hz <sup>-1/2</sup> )	Specific detectivity $D^*$ / (cm · Hz <sup>1/2</sup> · W <sup>-1</sup> )	Seebeck coefficient / (μV · K <sup>-1</sup> )
Ti-CNT-Pd <sup>[46]</sup>	UV-THz	7 ms	10.6-158 V · W <sup>-1</sup>	0.05-0.63	(0.4-5) × 10 <sup>8</sup>	125
EuBiSe <sub>3</sub> <sup>[12]</sup>	UV-THz	200 ms	0.59-1.69 V · W <sup>-1</sup>	0.27-0.67	2.9 × 10 <sup>8</sup>	1000
NbS <sub>3</sub> <sup>[13]</sup>	UV-THz	<10 ms	1.64-6.9 V · W <sup>-1</sup>	2.5-10.7	1.7 × 10 <sup>6</sup>	38
Graphene oxide <sup>[47]</sup>	UV-THz	34.4 ms	8.73 × 10 <sup>-2</sup> V · W <sup>-1</sup>	20	4.23 × 10 <sup>6</sup>	
SrTiO <sub>3</sub> <sup>[14]</sup>	UV-MIR	1.5 s	0.6-1.2 V · W <sup>-1</sup>			-1000
Graphene/doped-PANI <sup>[31]</sup>	MIR-FIR	1 s	2.5 V · W <sup>-1</sup>		6.8 × 10 <sup>7</sup>	21.8
CNT/PVA <sup>[48]</sup>	MIR-FIR	1 s	0.1 V · W <sup>-1</sup>	35	4.9 × 10 <sup>6</sup>	25
Graphene/PEDOT:PSS <sup>[49]</sup>	MIR	1 s	0.27 V · W <sup>-1</sup>		1.4 × 10 <sup>7</sup>	
Co:BiCuSeO <sup>[50]</sup>	Vis-NIR	0.194 s	0.48 V · W <sup>-1</sup>	30.7	2.9 × 10 <sup>6</sup>	349
Photonic crystal (Bi; Ag; TiO <sub>2</sub> ) <sup>[51]</sup>	Vis	3.9 s	0.26 V · W <sup>-1</sup>	7.5		
MAPbI <sub>3</sub> / graphene oxide <sup>[52]</sup>	NIR	1.47 ms	4.4 × 10 <sup>-2</sup> V · W <sup>-1</sup>	7.17		-4.7
MoS <sub>2</sub> <sup>[53]</sup>	Vis-NIR	372 μs	23.81 A · W <sup>-1</sup>		1.18 × 10 <sup>12</sup>	-6 × 10 <sup>5</sup>
NdSb <sub>2</sub> <sup>[32]</sup>	Vis-NIR	15 μs	4.9 × 10 <sup>-4</sup> A · W <sup>-1</sup>			
HgCdTe <sup>[54]</sup>	MIR	13 ns	2.5 A · W <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	2 × 10 <sup>10</sup>	
PdSe <sub>2</sub> <sup>[55]</sup>	Vis	4 μs	1.3 × 10 <sup>-3</sup> A · W <sup>-1</sup>		2.55 × 10 <sup>7</sup>	
Si <sup>[11]</sup>	Vis	120 ms	10 <sup>5</sup> V · W <sup>-1</sup>			9.9 × 10 <sup>3</sup>
Black phosphorus <sup>[56]</sup>	THz	0.8 μs	297 V · W <sup>-1</sup>	0.058		198
Graphene <sup>[57]</sup>	THz	30 ns	105 V · W <sup>-1</sup>	0.08		

具有声子极化激元特性的材料, 如氧化硅(SiO<sub>2</sub>)、钛酸锶 SrTiO<sub>3</sub><sup>[14]</sup>等, 可以用于制造光热电效应探测器。二氧化硅在长波红外区有很强的声子吸收, 这是由 Si—O—Si 伸缩振动引起的。钛酸锶在长波红外区具有强的声子吸收带和较大的室温塞贝克系数。通过调节载流子密度, 钛酸锶的塞贝克系数可高达

-1000 μV · K<sup>-1</sup>。据报道, 在入射波长 10.19~10.67 μm 范围内, 钛酸锶光热电效应探测器的响应度随着波长增加而增大。这与钛酸锶材料光吸收谱的趋势一致, 证明光子增强吸收能有效改善光电响应: 在 10.6 μm 波长下的响应度高达 1.2 V · W<sup>-1</sup>, 响应时间约为 1.5 s。从图 8(a) 所示的结构示意图可以看到, 器件右端悬

表 2 光热电探测器的性能参数

Table 2 Performance parameters of photothermoelectric detector

Parameter	Definition	Expression
Responsivity ( $R$ )	Ratio of photogenerated current or photogenerated voltage to incident light power	$R_I = I_p/P$ or $R_V = V_p/P$ Here, $P$ is the incident light power, $I_p$ and $V_p$ are photogenerated current and photogenerated voltage, respectively. The units of $R_I$ and $R_V$ are $A \cdot W^{-1}$ , $V \cdot W^{-1}$ , respectively
Response time	The rise time $\tau_1$ is the time it takes to transition from 10% to 90% of photogenerated current/voltage and the fall time $\tau_2$ is that the time from 90% to 10% of photogenerated current/voltage	The units of $\tau_1$ and $\tau_2$ are s
Noise Equivalent Power ( $P_{NE}$ )	The minimum optical signal power that the photodetector can detect or distinguish from the total noise (environmental induced, internal generated, etc.)	$P_{NE} = i_N/R_I$ or $P_{NE} = v_N/R_V$ Here, $i_N$ and $v_N$ are the current spectral density or voltage spectral density of 1 Hz bandwidth, respectively, with the unit of $A \cdot Hz^{-1/2}$ and $V \cdot Hz^{-1/2}$ . $R_I$ and $R_V$ are the current responsivity and voltage responsivity, respectively. The units of $P_{NE}$ is $W \cdot Hz^{-1/2}$
Specific detectivity ( $D^*$ )	Comparing the performance of photodetectors with different sizes in the normalized bandwidth	$D^* = \sqrt{S_a}/P_{NE} = \sqrt{S_a} R_V/v_N$ Here, $S_a$ is the working area of the device. The units of $D^*$ is Jones or $cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$ .

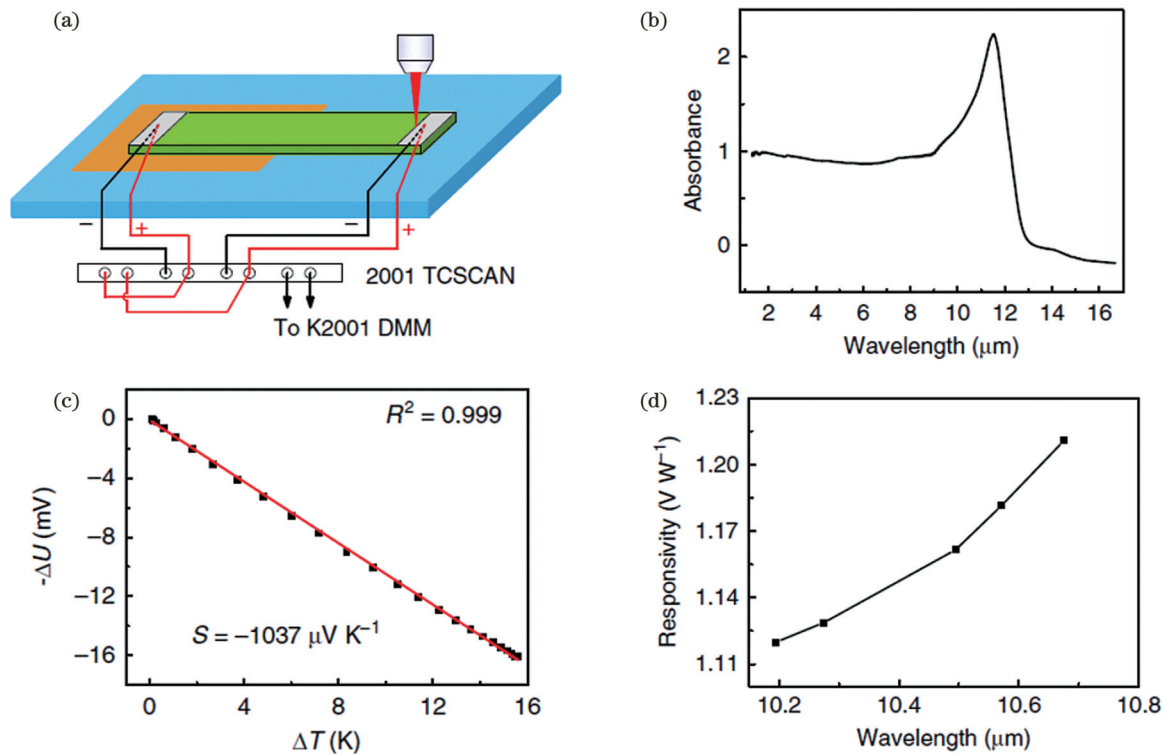


图 8 钛酸锶的电学和光学性质<sup>[14]</sup>。(a) 钛酸锶光电探测器的测试装置示意图；(b) 钛酸锶的吸收光谱；(c) 钛酸锶器件两端的电压与相应的温差 (钛酸锶的室温塞贝克系数  $S$  为  $-1037 \mu V \cdot K^{-1}$ )；(d) 光电响应度与入射波长的依赖关系

Fig. 8 Electronic and optical properties of  $SrTiO_3$ <sup>[14]</sup>. (a) Schematic of  $SrTiO_3$  (STO) photodetector measurement setup; (b) absorption spectrum of STO; (c) voltage across STO versus corresponding temperature difference (room-temperature Seebeck coefficient of STO is  $-1037 \mu V \cdot K^{-1}$ ); (d) photoelectric responsivity as a function of incident wavelength

空,左端与衬底接触。悬浮结构因基底的热损失较少而具有更高的温度。当把光照位置从右端移到左端时,器件的光电响应由  $1.18 V \cdot W^{-1}$  降到  $0.59 V \cdot W^{-1}$ ,说明悬空结构有利于获得更高的光电响应。

文献[58]认为所有半导体材料中 n 型硅具有最大

的乘积值  $\mu(m^*/m)^{2/3}$ , 可以产生相当大的热电功率因数,但硅材料也都具有相当高的晶格热导率,因此限制了它们在热电领域的应用。硅也是集成电路中使用广泛的材料,它具有立方金刚石结构,具有各向同性的热电性能,可以以完美高纯单晶、多晶、无定型或可控掺杂等多种不同的形式制备得到,并且易于加工。因此,

如果能够通过纳米结构有效降低硅的热导率,硅纳米材料将是常温下最佳热电材料的有力竞争者。研究发现,多孔硅的热导率确实比体硅材料小得多。de Boor 等<sup>[59]</sup>对具有各种孔径的多孔硅在 100~500 K 范围内的热导率进行了测量,结果显示:当结构尺寸减小到 114 nm 时,多孔硅的热导率从体材料的  $131 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  下降到  $24 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  左右;当结构尺寸仅为几纳米时,热导率进一步下降到  $3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  左右。2008 年, *Nature* 杂志刊登了两篇关于高热电优值硅纳米线的文章,引起了广泛关注<sup>[60-61]</sup>。杨培东团队实现了硅纳米线的电化学合成,其电导率和塞贝克系数与体硅材料差不多,但 50 nm 直径硅纳米线的热导率是体硅的  $1/100$ <sup>[61]</sup>。Hochbaum 等<sup>[60]</sup>采用水相无电镀腐蚀技术制备了硅纳米线阵列,硅纳米线的直径为 20~300 nm, 52 nm 直径硅纳米线的热导率为  $1.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,其中晶格的贡献为  $1.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,硅纳米线的热电优值在 300 K 时可达 0.6。

过渡金属硫化物、石墨烯等二维材料以其独特的电学、化学和力学性能近年来受到广泛关注。

2010 年, Xu 等<sup>[62]</sup>详细分析了单层-双层石墨烯界面处光电流响应的起源,根据能带结构和塞贝克系数证实了光电响应来自光热电效应,之后基于金属-石墨烯-金属结构进一步研究了石墨烯光热电器件的响应机制和性能<sup>[43,63-64]</sup>。近些年来有不少关于石墨烯光热电探测器的报道,研究人员通过在石墨烯中掺杂聚(3,4-乙炔二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT/PSS)<sup>[49]</sup>、聚苯胺(PANI)<sup>[31]</sup>等材料来改善石墨烯器件的光热电转换能力和导电性能,通过调节合适的石墨烯浓度(增加光吸收能力从而增大温度差)提高了热电转换效率。PANI 掺杂的石墨烯光热电器件的光电响应为  $2.5 \text{ V} \cdot \text{W}^{-1}$ ,可以用于人体热辐射探测;在距离器件表面 3~5 mm 范围可测得  $10 \mu\text{V}$  的快速光电压响应。如图 9(a)所示,研究人员采用聚合物-碳纳米管混合物制备的柔性光热电探测器实现了对人体辐射的探测<sup>[48]</sup>;如图 9(b)所示,研究人员基于双栅极、偶极天线设计的石墨烯 PN 结光热电器件<sup>[57]</sup>实现了在太赫兹波段(1.8~4.2 THz)的快速、灵敏探测,响应时间为 30 ns。

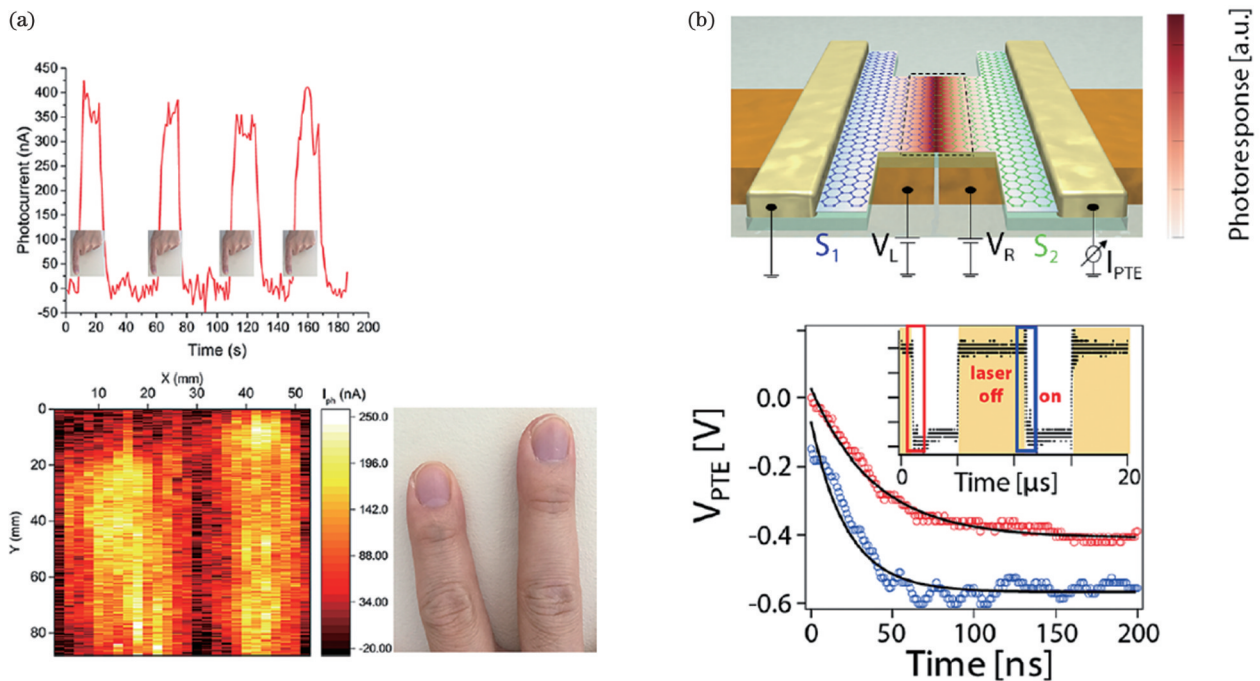


图 9 基于二维材料的光热电探测器件。(a)通过聚合物-碳纳米管实现人手指辐射探测<sup>[48]</sup>; (b)基于石墨烯 PN 结的快速灵敏的光电探测<sup>[57]</sup>

Fig. 9 Photothermoelectric effect photodetector based on two-dimensional materials. (a) Detection of human fingertip radiation by flexible polymer-carbon nanotube<sup>[48]</sup>; (b) fast and sensitive photoelectric detection using graphene PN junction<sup>[57]</sup>

石墨烯由于具有零带隙特性,难以用于制造数字光电器件。过渡金属硫化物具有可调节带隙的优势,以二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )为例,块状二硫化钼的间接带隙为 1.2 eV,而单层二硫化钼的直接带隙为 1.8 eV<sup>[65]</sup>。Buscema 等<sup>[65]</sup>在单层二硫化钼和钛(Ti)电极之间发现了明显的光热电效应。Zhang 等<sup>[9]</sup>基于 Ti/Au 电极发现了多层二硫化钼中的光热电效应,证实了光热电效

应出现在二硫化钼-金属界面中,并证明了光热电效应占主导地位。最近, Singh 等<sup>[53]</sup>报道了二硫化钼/氮化镓/硅基的宽带光响应,其在近红外区域具有超高响应度,在 995 nm 激光照射下的响应度为  $23.81 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

碳纳米管(CNT)不仅具有超宽的光吸收光谱和高迁移率(室温下达迁移率可达  $10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),还具有偏振敏感光吸收特性。基于这些特点,很多研究

人员致力开发基于碳纳米管的光电探测器。2019年, Lu等<sup>[3]</sup>对碳纳米管的光电响应机制和影响因素进行了详细总结。2022年, Liu等<sup>[46]</sup>利用悬空碳纳米管实现了具有更快响应速度以及低噪声、高响应度的宽谱(紫外到太赫兹波段)光热电探测器,如图10所示。碳纳米管具有较大的热导率和宽的吸收光谱,在碳纳米管两端分别沉积金属钛和钯后,因金属与碳纳米管的功函数差异,在两端分别形成了N型掺杂和P型掺

杂,这种掺杂效应使得碳纳米管的热导率降低。此外,金属的引入也导致了热局域现象,增加了热端和冷端的温度差,增强了器件的光热电响应。在大气环境下,器件在405 nm激光照射下的光电响应为 $8.4 \text{ V} \cdot \text{W}^{-1}$ ,在 $10.6 \mu\text{m}$ 激光照射下的光电响应为 $0.35 \text{ V} \cdot \text{W}^{-1}$ ;当工作环境改为真空时,器件与周围环境的热交换减弱,具有更高的温度差,器件的光电响应提高到 $157.9 \text{ V} \cdot \text{W}^{-1}$  (405 nm)。

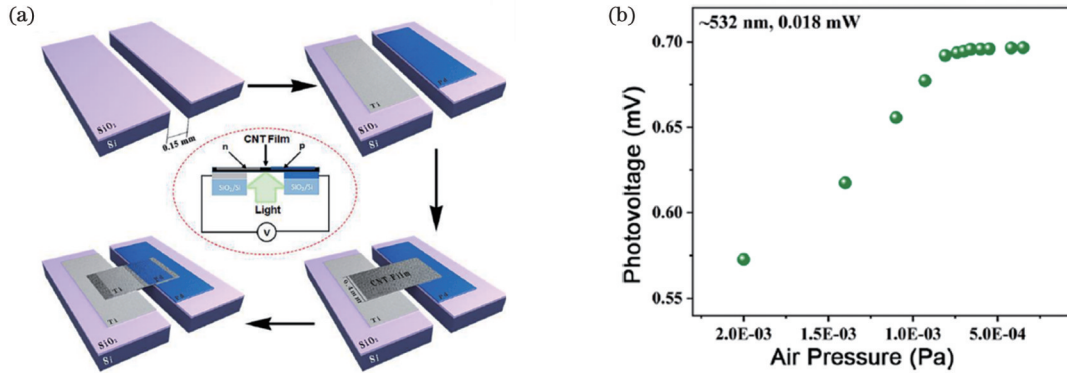


图10 基于碳纳米管的光热电器件<sup>[46]</sup>。(a) Ti-CNT-Pd光电探测器示意图;(b)光电压与真空度的依赖关系

Fig. 10 Photothermoelectric effect photodetector based on carbon nanotube<sup>[46]</sup>. (a) Schematic illustration of a Ti-CNT-Pd photoelectric detector; (b) photovoltage as a function of air pressure

最近的研究表明,光热电效应在III-V族化合物直接带隙半导体材料光电探测器中也可以发挥重要作用<sup>[66-68]</sup>。Léonard等<sup>[68]</sup>研究了GaN/AlGaN/GaN纳米线的光热电性能,结果显示:其塞贝克系数为 $-78 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ;零偏压下,纳米线在带隙基准以上和以下光照下的空间光电流呈现相同的分布,即两端具有相反符号的两个极值,光电流的激光功率依赖性是非线性的。这一结果证实光电响应源自光热电效应。Prechtel等<sup>[67]</sup>研究了GaAs纳米线的超快光电响应,测得光热电效应主导的光电响应机制下的响应时间为3.5 ps。此外,部分准一维材料由于具有大的比表面积和低维材料特性,也适合制备新型柔性光电子器件。在如图11所示的NbS<sub>3</sub>光电探测器<sup>[13]</sup>中,NbS<sub>3</sub>的塞贝克系数为 $38 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ,相比其他材料来说该值相对较小,但得益于其热局域增强效果,NbS<sub>3</sub>光电探测器的光电响应度优于 $1 \text{ V} \cdot \text{W}^{-1}$ ,响应时间为10 ms,比相同尺寸的石墨烯、三元硫化物单晶等超宽带光电探测器的响应快得多。此外,该器件还具有良好的柔韧性,经过150次弯曲后其光电响应性能依然保持稳定。

可以预见,随着材料空间维数的降低,纳米结构中电子性质的增强效应可能会更加显著<sup>[7]</sup>。因此,量子点等零维材料也是值得关注的研究方向,且理论上零维材料的热电性能优于一维材料。然而,量子点的热电应用存在以下两个问题:

1) 如何在保持量子限域效应的同时还能让电流顺利地流量子点。与量子限制相关的效应需要1 nm尺度的结构,这可能需要将量子点嵌入另一种导电介

质中,并且保证量子点靠得很近,以实现电流在量子点之间直接隧穿。

2) 量子限制效应对单个子能带当然是有利的,但对多个子能带似乎有不利影响。Cornett和Rabin<sup>[69]</sup>发现,量子限域效应对单个频带和多个子频带的影响存在显著差异。这可能是当前没有更多证据表明通过形成量子点纳米结构可以改善热电性能的合理解释之一。

## 2.4 光热电效应器件设计

基于光热电效应的光探测器的实现除了需要优选材料外,还需要良好的光学、热学和电学器件设计。在光学设计方面,首先可以针对所需探测波段优选具有高吸收率的材料,也可以通过简单地增加薄膜材料的厚度或者设计共振吸收结构来提高光吸收率,还可以采用等离激元、腔共振增强<sup>[70]</sup>、波导<sup>[51,71-72]</sup>、光学天线<sup>[73-79]</sup>等方法提高光的利用效率。例如,可以利用金属中的等离激元、半导体中的激子激元和绝缘体中的声子激元来增强光与物质的相互作用<sup>[67,80-84]</sup>。其次,针对实际普遍采用的泛照明光条件下的光探测需求,可以通过材料、尺寸以及掺杂的各向异性设计来实现泛照明光探测。例如,Wu等<sup>[82]</sup>将金纳米颗粒局域覆盖于石墨烯材料的PN结区域,通过等离激元热点位置的局域光场实现了泛照明下的光热电效应光电探测。Wang等<sup>[50]</sup>通过在BiCuSeO晶体中掺入Co<sup>3+</sup>离子,将BiCuSeO的塞贝克系数从 $340 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 提高到 $962 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ,实现了可见光到红外波段的探测。对于特殊应用,例如窄带光热电探测器,可以在宽带光热电

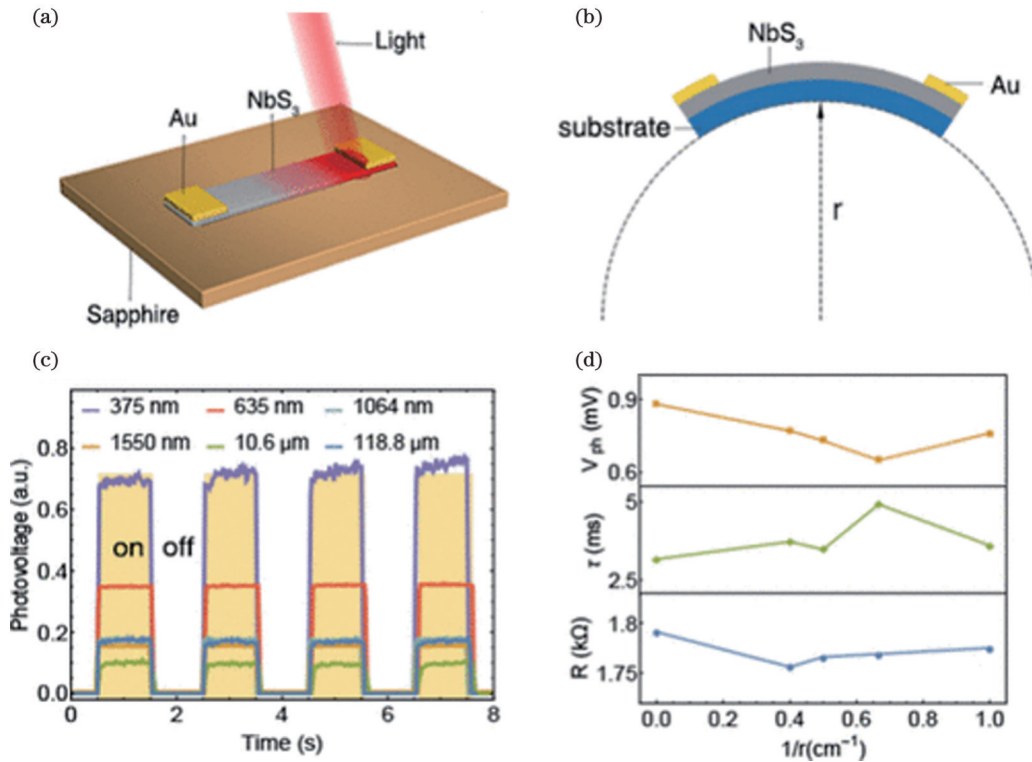


图 11 基于 NbS<sub>3</sub> 的光热电器件<sup>[13]</sup>。(a) NbS<sub>3</sub> 探测器示意图；(b) 弯曲状态下的 NbS<sub>3</sub> 探测器示意图；(c) 室温下，用相同入射功率归一化的光电压的开关曲线；(d) 不同弯曲条件下的电阻、响应时间和光电压，1/r = 0 表示平整条件

Fig. 11 Photothermoelectric effect photodetector based on NbS<sub>3</sub><sup>[13]</sup>. (a) Schematic of NbS<sub>3</sub>-based detector; (b) schematic of NbS<sub>3</sub>-based detector in a flexed state; (c) on-off curves of photovoltage at room temperature, normalized with the same incident power; (d) resistance, response time, and photovoltage under different bending conditions, where 1/r = 0 represents the flatting condition

探测器前放置一个带通滤波器<sup>[85-86]</sup>，通过微环、光子晶体结构和等离激元谐振器来实现窄带共振响应<sup>[87-90]</sup>。Monshat 等<sup>[51]</sup>利用一维导模共振光栅和金-铋 (Au-Bi) 金属热电偶制作的光子晶体光热电器件，在可见光波段实现了半峰全宽仅为 14.8 nm 的光热电探测。

对于光热电效应光探测器的热学设计，首先要考虑优选塞贝克系数高和热导率小的材料来提高热电响应，其次可以考虑通过多个热电偶级联来提高温差产生的热电电动势响应，最后可以考虑采用悬空结构等手段来降低热能损耗，增大器件的温差。针对泛照明光探测需求，可以通过在热电材料两端采用不同的接触电极材料，利用接触电极材料对热电材料的费米能级的影响不同，产生空间非对称的塞贝克系数分布，实现泛照明情况下的光热电效应光探测。泛照明情况下的光热电效应光探测也可以采用半导体 PN 结结构，P 型和 N 型半导体材料的塞贝克系数异号，因而当光照射 PN 结时会产生光热电效应。例如，可以通过栅极（氮化硼<sup>[57]</sup>、离子液体<sup>[91]</sup>等）调控石墨烯形成的 PN 结的光热电效应。此外，声子阻塞<sup>[92]</sup>、弹道约束<sup>[93]</sup>等物理效应也已被证明能够提升热电性能。

光热电效应光探测器的低电容、高电导率设计对于提高光探测器的速度和响应度具有重要作用。单一材料难以兼顾高电导率、低热导率和高塞贝克系数，因此经常用复合材料设计光探测器的光敏层。2021 年，

Li 等<sup>[94]</sup>发表了电极结构对碳纳米管光热电效应影响的研究论文。当金电极覆盖在碳纳米管上时，金和碳纳米管构成复合材料，其塞贝克系数和单独碳纳米管的塞贝克系数的差值远小于金、碳纳米管两者塞贝克系数的差值，从而导致了局域光照条件下光热电效应响应度的差别。此外，材料界面缺陷态的钝化<sup>[68,95]</sup>和栅压充放电控制<sup>[96]</sup>对光热电效应的光电响应度和速度也具有重要影响。

### 2.5 光热电效应光电探测器的性能与应用

响应度、比探测率、响应时间等性能参数是光探测器比较重要的几项性能参数，相关定义和当前器件的性能比较可以参考近期的相关综述文献<sup>[3,5]</sup>。对于光热电效应光探测器，需要根据其工作偏压是否为零以及外加负载（开路或短路）情况确定不同的最佳工作条件。在零偏压工作且电路为开路的条件下，由于负载为无穷大，此时需要优化的是器件的吸光效率和光热转换效率，以达到最大温差，结合塞贝克系数优选达到最大开路电压。在零偏压工作且电路处于短路的条件下，由于电路中负载的引入，需要平衡焦耳热、自身热量传导以及帕尔贴效应的影响。在有外加偏压工作的情况下，根据外加偏压与热电电压的极性，有  $P_{out} = IV_t + IV_R$ ，其中， $P_{out}$  为外界输入功率， $I$  为电流， $V_t$  为热电电压， $V_R$  为阻性电压。在此情况下，较难定义所谓的工作效率，只能用光子的内/外量子效率来评估光电

探测器件的性能。

利用等离子激元响应的偏振依赖性还可以实现基于光热电效应的偏振响应<sup>[97]</sup>。Liu 等<sup>[97]</sup>先将窄缝光栅结构与硅纳米带的光热电器件相结合,然后用激光照射光栅区域(此时光电流响应因主要受窄缝光栅中等离激元模式的作用而被调制),实现了表面等离子激元调制和增强的光热电器件。如图 12 所示,将入射激光的偏振方向用半波片调至垂直于窄缝光栅方向(P 偏振),并保持激光功率不变,等离子激元的激发将会使光以耦合共振的模式透过窄缝到达硅层,从而实现等离子激元调制的光热电响应。在此条件下,激光位置扫描的光电流和光电压实验结果如图 12(a) 所示。可以看到当激光照射在光栅区域时出现了明显的光电响应。将激光光斑固定照射在光栅区域,并测量改变入

射光偏振条件下的光电流响应。图 12(b) 所示的偏振依赖光电流表现出了  $\cos^2\alpha$  ( $\alpha$  为电场偏振方向与光栅窄缝垂向的夹角) 的角度依赖关系,与等离子激元激发条件一致。由于光栅的缝宽很窄,所以不同偏振下的光电流差别很大。若用偏振度  $\left(\rho = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}\right)$  来描述光栅的偏振调制效果,则实验结果达到  $\rho = 0.95$ , 显示光热电效应的偏振响应受到了狭缝光栅等离子激元调制效应的显著影响。半导体材料的偏振响应一般是不明显的,阻碍了在实际应用中实现偏振探测维度。这里通过窄缝光栅 5 : 1 的深宽比和小于  $\frac{1}{20}\lambda$  的缝宽实现了接近 40 : 1 的极强偏振响应,可以用于光热电响应调制,光场偏振探测等。

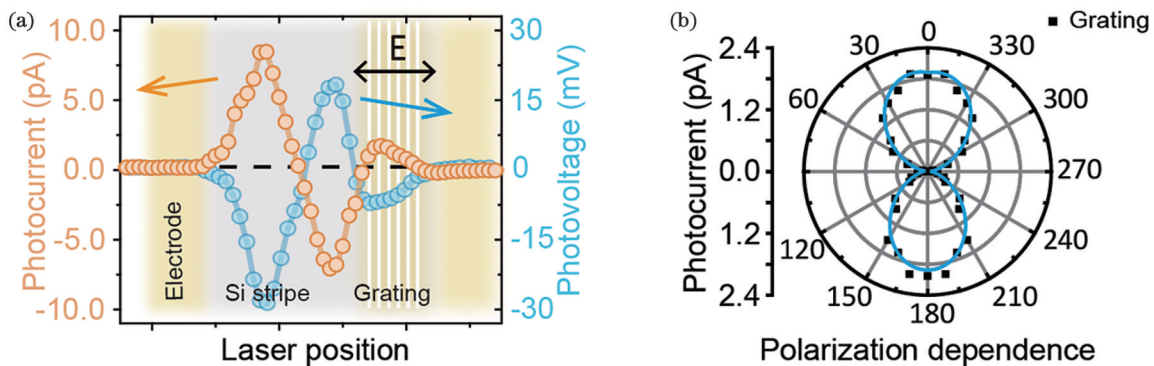


图 12 光热电效应的偏振响应<sup>[97]</sup>。(a)共振光栅调制下的光电流扫描;(b)激光固定照射在窄缝光栅区域,光电流响应随入射激光偏振方向的变化

Fig. 12 Polarization response of photothermoelectric effect<sup>[97]</sup>. (a) Photocurrent scanning under resonance grating modulation; (b) when laser is fixed in the narrow slit grating area, the photocurrent response changes with polarization direction of incident laser

将光热电效应结合基于拓扑绝缘体材料的自旋电子学或过渡金属二卤化物(TMDC)的谷电子学,还可以实现对光的圆偏振态响应等<sup>[98-101]</sup>。通过结合扫描探针的近场光电流扫描技术可以实现传播表面等离子激元的共振成像。原子力显微镜探针尖端提供了额外的面内动量,以在样品表面激发表面等离子激元。在样品边缘处反射的前向传播等离子激元与后向传播分量会相互干涉形成驻波。这种自干涉等离子激元的能量会转换成热量,再通过塞贝克效应转换成电压,从而可以通过观测光电流空间分布实现等离子激元空间成像<sup>[102-103]</sup>。

### 3 结束语

光热电效应光探测具有宽谱光响应、不受材料带隙限制以及可在零偏压、室温下工作的优点,可望在红外甚至太赫兹波段光探测应用中实现重要突破,亦是可见光等波段光探测的重要辅助手段。除了光探测之外,光热电效应还可以用于获取光能<sup>[104-105]</sup>,表征材料的热参数<sup>[79,84]</sup>,研究包括自旋电子学和谷电子学在内的多种奇特的物理性质<sup>[106-108]</sup>等。

虽然光热电效应具有上述诸多优点,但仍存在以下若干亟须解决的问题:1)当前光热电效应探测器作

为光探测手段仍然存在速度不够快的问题,需要探索包括弹道输运、表面钝化等多种技术手段的应用,以提高其响应速度;2)利用热载流子的光电探测手段可望实现超快探测,但低维材料系统中如何充分调控载流子和声子系统的弛豫和耦合,澄清声子系统/载流子系统塞贝克系数的贡献,发展基于热载流子的高效室温光热电效应探测,甚至发展基于光热电效应、光伏效应协同的高效光电探测器,仍是当前需要解决的核心问题。此外,发展基于复合纳米结构的具有高塞贝克系数、高载流子迁移率的新型热电材料也是研究热点。有理由相信,对光热电效应的深入研究将为红外乃至太赫兹波段的室温探测器提供重要的实现路径。

### 参 考 文 献

- [1] Goldsmid H J. Introduction to thermoelectricity (second edition) [M]. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016.
- [2] Fast J, Aeberhard U, Bremner S P, et al. Hot-carrier optoelectronic devices based on semiconductor nanowires[J]. Applied Physics Reviews, 2021, 8(2): 021309.
- [3] Lu X W, Sun L, Jiang P, et al. Progress of photodetectors based on the photothermoelectric effect[J]. Advanced Materials, 2019, 31(50): 1902044.
- [4] Wang J Q, Xie Z M, Yeow J T W. Two-dimensional materials



- applied for room-temperature thermoelectric photodetectors[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(11): 112001.
- [5] Wu W D, Wang Y X, Zhao Z R. Recent progress of terahertz detectors based on photothermoelectric effect[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2022, 67(8): 714-727.
- [6] Bulat L P, Osvenskii V B, Pshenay-Severin D A. Effect of nonlinearity of the phonon spectrum on the thermal conductivity of nanostructured materials based on Bi-Sb-Te[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43(10): 3780-3784.
- [7] Dames C, Chen G. *Thermoelectrics handbook: macro to nano*[M]. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2006.
- [8] Li D Y, Wu Y Y, Kim P, et al. Thermal conductivity of individual silicon nanowires[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(14): 2934-2936.
- [9] Zhang Y W, Li H, Wang L, et al. Photothermoelectric and photovoltaic effects both present in MoS<sub>2</sub>[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 7938.
- [10] Song J C W, Rudner M S, Marcus C M, et al. Hot carrier transport and photocurrent response in graphene[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(11): 4688-4692.
- [11] Dai W, Liu W K, Yang J, et al. Giant photothermoelectric effect in silicon nanoribbon photodetectors[J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9: 120.
- [12] Wang Y X, Niu Y Y, Chen M, et al. Ultrabroadband, sensitive, and fast photodetection with needle-like EuBiSe<sub>3</sub> single crystal[J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(4): 895-903.
- [13] Wu W D, Wang Y X, Niu Y Y, et al. Thermal localization enhanced fast photothermoelectric response in a quasi-one-dimensional flexible NbS<sub>3</sub> photodetector[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 14165-14173.
- [14] Lu X W, Jiang P, Bao X H. Phonon-enhanced photothermoelectric effect in SrTiO<sub>3</sub> ultra-broadband photodetector [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 138.
- [15] Gu Y Z, Yao X, Geng H X, et al. Large-area, flexible, and dual-source co-evaporated Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> nanolayer to construct ultra-broadband photothermoelectric detector from visible to terahertz[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, 4(2): 663-671.
- [16] Vandriel H M. Kinetics of high-density plasmas generated in Si by 1.06- and 0.53- μm picosecond laser pulses[J]. *Physical Review B*, 1987, 35(15): 8166-8176.
- [17] Bulgakova N M, Stoian R, Rosenfeld A, et al. A general continuum approach to describe fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials: the problem of Coulomb explosion[J]. *Applied Physics*, 2005, 81(2): 345-356.
- [18] Okuto Y, Crowell C R. Threshold energy effect on avalanche breakdown voltage in semiconductor junctions[J]. *Solid-State Electronics*, 1975, 18(2): 161-168.
- [19] Yang Y M, Peng X Y, Kim H S, et al. Hot carrier trapping induced negative photoconductance in InAs nanowires toward novel nonvolatile memory[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(9): 5875-5882.
- [20] Shur M. *Physics of semiconductor devices*[M]. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1990.
- [21] Jain S C, Roulston D J. A simple expression for band gap narrowing (BGN) in heavily doped Si, Ge, GaAs and Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> strained layers[J]. *Solid-State Electronics*, 1991, 34(5): 453-465.
- [22] Klaassen D B M, Slotboom J W, de Graaff H C. Unified apparent bandgap narrowing in n- and p-type silicon[J]. *Solid-State Electronics*, 1992, 35(2): 125-129.
- [23] Harper J G, Matthews H E, Bube R H. Photothermoelectric effects in semiconductors: n- and p-type silicon[J]. *Journal of Applied Physics*, 1970, 41(2): 765-770.
- [24] Dorkel J M, Leturcq P. Carrier mobilities in silicon semi-empirically related to temperature, doping and injection level[J]. *Solid-State Electronics*, 1981, 24(9): 821-825.
- [25] Chen J K, Tzou D Y, Beraun J E. A semiclassical two-temperature model for ultrafast laser heating[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2006, 49(1/2): 307-316.
- [26] Derrien T J Y, Sarnet T, Sentis M, et al. Application of a two-temperature model for the investigation of the periodic structure formation on Si surface in femtosecond laser interaction[J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2010, 12(3): 610-615.
- [27] Gomes C J, Madrid M, Goicochea J V, et al. In-plane and out-of-plane thermal conductivity of silicon thin films predicted by molecular dynamics[J]. *Journal of Heat Transfer*, 2006, 128(11): 1114-1121.
- [28] Jeong C, Datta S, Lundstrom M. Thermal conductivity of bulk and thin-film silicon: a Landauer approach[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(9): 093708.
- [29] Lai Y S, Tsai C Y, Chang C K, et al. Photothermoelectric effects in nanoporous silicon[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(13): 2644-2648.
- [30] Gabriel M M, Kirschbrown J R, Christesen J D, et al. Direct imaging of free carrier and trap carrier motion in silicon nanowires by spatially-separated femtosecond pump-probe microscopy[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(3): 1336-1340.
- [31] Xie Z M, Wang J Q, Yeow J T W. Doped polyaniline/graphene composites for photothermoelectric detectors[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(6): 7967-7973.
- [32] Li G, Zhang H L, Li Y, et al. Ultra-broadband, fast, and polarization-sensitive photoresponse of low-symmetry 2D NdSb<sub>2</sub> [J]. *Nano Research*, 2022, 15(6): 5469-5475.
- [33] Cahill D G. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1990, 61(2): 802-808.
- [34] Holtzman A, Shapira E, Selzer Y. Bismuth nanowires with very low lattice thermal conductivity as revealed by the 3ω method[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(49): 495711.
- [35] Harman T C. Special techniques for measurement of thermoelectric properties[J]. *Journal of Applied Physics*, 1958, 29(9): 1373-1374.
- [36] Black J, Conwell E M, Seigle L, et al. Electrical and optical properties of some M<sub>2</sub><sup>V-B</sup> N<sub>3</sub><sup>VI-B</sup> semiconductors[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1957, 2(3): 240-251.
- [37] Goldsmid H J, Sharp J W. Estimation of the thermal band gap of a semiconductor from seebeck measurements[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1999, 28(7): 869-872.
- [38] Gibbs Z M, Kim H S, Wang H, et al. Band gap estimation from temperature dependent seebeck measurement: deviations from the 2e|S|<sub>max</sub> T<sub>max</sub> relation[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(2): 022112.
- [39] Goldsmid H, Sharp J. Extrapolation of transport properties and figure of merit of a thermoelectric material[J]. *Energies*, 2015, 8(7): 6451-6467.
- [40] Mansfield R, Williams W. The electrical properties of bismuth telluride[J]. *Proceedings of the Physical Society*, 1958, 72(5): 733-741.
- [41] Sun D, Aivazian G, Jones A M, et al. Ultrafast hot-carrier-dominated photocurrent in graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(2): 114-118.
- [42] Bistrizter R, MacDonald A H. Electronic cooling in graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(20): 206410.
- [43] Tielrooij K J, Massicotte M, Piatkowski L, et al. Hot-carrier photocurrent effects at graphene-metal interfaces[J]. *Journal of Physics. Condensed Matter: an Institute of Physics Journal*, 2015, 27(16): 164207.
- [44] Ahmed F, Kim Y D, Yang Z, et al. Impact ionization by hot carriers in a black phosphorus field effect transistor[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3414.
- [45] Koppens F H L, Mueller T, Avouris P, et al. Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(10): 780-793.
- [46] Liu Y, Hu Q Q, Cao Y, et al. High-performance ultrabroadband photodetector based on photothermoelectric effect[J]. *ACS Applied*

- Materials & Interfaces, 2022, 14(25): 29077-29086.
- [47] Wen J G, Niu Y, Wang P, et al. Ultra-broadband self-powered reduced graphene oxide photodetectors with annealing temperature-dependent responsivity[J]. Carbon, 2019, 153: 274-284.
- [48] Zhang M Y, Yeow J T W. Flexible polymer-carbon nanotube composite with high-response stability for wearable thermal imaging[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(31): 26604-26609.
- [49] Zhang M Y, Yeow J. A flexible, scalable, and self-powered mid-infrared detector based on transparent PEDOT: PSS/graphene composite[J]. Carbon, 2020, 156: 339-345.
- [50] Wang F, Lv Y Y, Xu Y M, et al. Enhanced photothermoelectric detection in Co: BiCuSeO crystals with tunable seebeck effect[J]. Optics Express, 2022, 30(5): 8356-8365.
- [51] Monshat H, Liu L J, Lu M. A narrowband photo-thermoelectric detector using photonic crystal[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(3): 1801248.
- [52] Li M Y, Tang X, Wang S, et al. Synergistic optimization of photothermoelectric performance of a perovskite/graphene composite[J]. Ceramics International, 2022, 48(3): 4366-4370.
- [53] Singh D K, Pant R K, Nanda K K, et al. Differentiation of ultraviolet/visible photons from near infrared photons by MoS<sub>2</sub>/GaN/Si-based photodetector[J]. Applied Physics Letters, 2021, 119(12): 121102.
- [54] Wang Y, Gu Y, Cui A L, et al. Fast uncooled mid-wavelength infrared photodetectors with heterostructures of van der Waals on epitaxial HgCdTe[J]. Advanced Materials, 2022, 34(6): 2107772.
- [55] Li G, Yin S Q, Tan C Y, et al. Fast photothermoelectric response in CVD-grown PdSe<sub>2</sub> photodetectors with in-plane anisotropy[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(40): 2104787.
- [56] Guo W L, Dong Z, Xu Y J, et al. Sensitive terahertz detection and imaging driven by the photothermoelectric effect in ultrashort-channel black phosphorus devices[J]. Advanced Science, 2020, 7(5): 1902699.
- [57] Castilla S, Terrés B, Autore M, et al. Fast and sensitive terahertz detection using an antenna-integrated graphene pn junction[J]. Nano Letters, 2019, 19(5): 2765-2773.
- [58] Berger L I. CRC handbook of chemistry and physics[M]. 91st ed. Cleveland: CRC Press, 2011.
- [59] de Boor J, Kim D S, Ao X, et al. Temperature and structure size dependence of the thermal conductivity of porous silicon[J]. EPL (Europhysics Letters), 2011, 96(1): 16001.
- [60] Hochbaum A I, Chen R K, Delgado R D, et al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires[J]. Nature, 2008, 451(7175): 163-167.
- [61] Boukai A I, Bunimovich Y, Tahir-Kheli J, et al. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials[J]. Nature, 2008, 451(7175): 168-171.
- [62] Xu X D, Gabor N M, Alden J S, et al. Photo-thermoelectric effect at a graphene interface junction[J]. Nano Letters, 2010, 10(2): 562-566.
- [63] Park J, Ahn Y H, Ruiz-Vargas C. Imaging of photocurrent generation and collection in single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2009, 9(5): 1742-1746.
- [64] Echtermeyer T J, Nene P S, Trushin M, et al. Photothermoelectric and photoelectric contributions to light detection in metal-graphene-metal photodetectors[J]. Nano Letters, 2014, 14(7): 3733-3742.
- [65] Buscema M, Barkelid M, Zwiller V, et al. Large and tunable photothermoelectric effect in single-layer MoS<sub>2</sub>[J]. Nano Letters, 2013, 13(2): 358-363.
- [66] Pearton S J, Zolper J C, Shul R J, et al. GaN: processing, defects, and devices[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 86(1): 1-78.
- [67] Prechtel L, Padilla M, Erhard N, et al. Time-resolved photoinduced thermoelectric and transport currents in GaAs nanowires[J]. Nano Letters, 2012, 12(5): 2337-2341.
- [68] Léonard F, Song E D, Li Q M, et al. Simultaneous thermoelectric and optoelectronic characterization of individual nanowires[J]. Nano Letters, 2015, 15(12): 8129-8135.
- [69] Cornett J E, Rabin O. Thermoelectric figure of merit calculations for semiconducting nanowires[J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(18): 182104.
- [70] Luxmoore I J, Liu P Q, Li P L, et al. Graphene-metamaterial photodetectors for integrated infrared sensing[J]. ACS Photonics, 2016, 3(6): 936-941.
- [71] Li H, Anugrah Y, Koester S J, et al. Optical absorption in graphene integrated on silicon waveguides[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(11): 111110.
- [72] Schuler S, Schall D, Neumaier D, et al. Controlled generation of a p-n junction in a waveguide integrated graphene photodetector[J]. Nano Letters, 2016, 16(11): 7107-7112.
- [73] Viti L, Hu J, Coquillat D, et al. Black phosphorus terahertz photodetectors[J]. Advanced Materials, 2015, 27(37): 5567-5572.
- [74] Tong J Y, Muthee M, Chen S Y, et al. Antenna enhanced graphene THz emitter and detector[J]. Nano Letters, 2015, 15(8): 5295-5301.
- [75] Chang S W, Hazra J, Amer M, et al. A comparison of photocurrent mechanisms in quasi-metallic and semiconducting carbon nanotube pn-junctions[J]. ACS Nano, 2015, 9(12): 11551-11556.
- [76] Ma Q, Gabor N M, Andersen T I, et al. Competing channels for hot electron cooling in graphene[J]. Physical Review Letters, 2014, 112(24): 247401.
- [77] Zolotavin P, Evans C, Natelson D. Photothermoelectric effects and large photovoltages in plasmonic Au nanowires with nanogaps [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(8): 1739-1744.
- [78] Venuthurumilli P K, Ye P D, Xu X F. Plasmonic resonance enhanced polarization-sensitive photodetection by black phosphorus in near infrared[J]. ACS Nano, 2018, 12(5): 4861-4867.
- [79] Dadarlat D, Streza M, King R C Y, et al. The photothermoelectric technique (PTE), an alternative photothermal calorimetry[J]. Measurement Science and Technology, 2014, 25(1): 015603.
- [80] Basov D N, Fogler M M, García de Abajo F J. Polaritons in van der Waals materials[J]. Science, 2016, 354(6309): aag1992.
- [81] Li W, Valentine J G. Harvesting the loss: surface plasmon-based hot electron photodetection[J]. Nanophotonics, 2017, 6(1): 177-191.
- [82] Wu D, Yan K, Zhou Y, et al. Plasmon-enhanced photothermoelectric conversion in chemical vapor deposited graphene p-n junctions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(30): 10926-10929.
- [83] Xu B, Feng T L, Agne M T, et al. Highly porous thermoelectric nanocomposites with low thermal conductivity and high figure of merit from large-scale solution-synthesized Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.5</sub>Se<sub>0.5</sub> hollow nanostructures[J]. Angewandte Chemie (International Ed. in English), 2017, 56(13): 3546-3551.
- [84] Kuriakose M, Depriester M, King R C Y, et al. Photothermoelectric effect as a means for thermal characterization of nanocomposites based on intrinsically conducting polymers and carbon nanotubes[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(4): 044502.
- [85] Magnusson R, Wang S S. Transmission bandpass guided-mode resonance filters[J]. Applied Optics, 1995, 34(35): 8106-8109.
- [86] Tibuleac S, Magnusson R. Reflection and transmission guided-mode resonance filters[J]. Journal of the Optical Society of America A, 1997, 14(7): 1617-1626.
- [87] Erchak A A, Ripin D J, Fan S H, et al. Enhanced coupling to vertical radiation using a two-dimensional photonic crystal in a semiconductor light-emitting diode[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(5): 563-565.
- [88] Fan S H, Joannopoulos J D. Analysis of guided resonances in photonic crystal slabs[J]. Physical Review B, 2002, 65(23):

- 235112.
- [89] Kodali A K, Schulmerich M, Ip J, et al. Narrowband midinfrared reflectance filters using guided mode resonance[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(13): 5697-5706.
- [90] Liu J N, Schulmerich M V, Bhargava R, et al. Optimally designed narrowband guided-mode resonance reflectance filters for mid-infrared spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2011, 19(24): 24182-24197.
- [91] Chen M, Wang Y X, Ma W L, et al. Ionic liquid gating enhanced photothermoelectric conversion in three-dimensional microporous graphene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(25): 28510-28519.
- [92] Olaya D, Hurtado-Morales M, Gómez D, et al. Large thermoelectric figure of merit in graphene layered devices at low temperature[J]. *2D Materials*, 2017, 5(1): 011004.
- [93] Chen W N, Talreja D, Eichfeld D, et al. Achieving minimal heat conductivity by ballistic confinement in phononic metalattices[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 4235-4243.
- [94] Li K, Suzuki D, Kawano Y. Series photothermoelectric coupling between two composite materials for a freely attachable broadband imaging sheet[J]. *Advanced Photonics Research*, 2021, 2(3): 2000095.
- [95] Kallatt S, Umesh G, Bhat N, et al. Photoresponse of atomically thin MoS<sub>2</sub> layers and their planar heterojunctions[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(33): 15213-15222.
- [96] Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, et al. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS<sub>2</sub>[J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(7): 497-501.
- [97] Liu W K, Wang W Q, Guan Z Q, et al. A plasmon modulated photothermoelectric photodetector in silicon nanostripes[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(11): 4918-4924.
- [98] Yan Y, Liao Z M, Ke X X, et al. Topological surface state enhanced photothermoelectric effect in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanoribbons[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4389-4394.
- [99] Kastl C, Kametzky C, Karl H, et al. Ultrafast helicity control of surface currents in topological insulators with near-unity fidelity[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6617.
- [100] Suzuki R, Sakano M, Zhang Y J, et al. Valley-dependent spin polarization in bulk MoS<sub>2</sub> with broken inversion symmetry[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(8): 611-617.
- [101] Konabe S, Yamamoto T. Valley photothermoelectric effects in transition-metal dichalcogenides[J]. *Physical Review B*, 2014, 90(7): 075430.
- [102] Alonso-González P, Nikitin A Y, Gao Y D, et al. Acoustic terahertz graphene plasmons revealed by photocurrent nanoscopy [J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(1): 31-35.
- [103] Woessner A, Lundeberg M B, Gao Y D, et al. Highly confined low-loss plasmons in graphene-boron nitride heterostructures[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(4): 421-425.
- [104] Park T, Na J, Kim B, et al. Photothermally activated pyroelectric polymer films for harvesting of solar heat with a hybrid energy cell structure[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12): 11830-11839.
- [105] Wang N, Han L, He H C, et al. A novel high-performance photovoltaic-thermoelectric hybrid device[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3676-3679.
- [106] Cao H L, Aivazian G, Fei Z Y, et al. Photo-nernst current in graphene[J]. *Nature Physics*, 2016, 12(3): 236-239.
- [107] Lin L H, Wang M S, Peng X L, et al. Opto-thermoelectric nanotweezers[J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(4): 195-201.
- [108] Lundeberg M B, Gao Y D, Woessner A, et al. Thermoelectric detection and imaging of propagating graphene plasmons[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(2): 204-207.

## Mechanism, Characterization, and Device Application of Photothermoelectric Effect

Guan Zhiqiang<sup>1,2,3,4\*</sup>, Dai Wei<sup>2</sup>, Chen Xiuping<sup>2</sup>, Xu Hongxing<sup>2,3,4</sup>

<sup>1</sup>Hubei Yangtze Memory Laboratories, Wuhan 430205, Hubei, China;

<sup>2</sup>School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei, China;

<sup>3</sup>School of Microelectronics, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei, China;

<sup>4</sup>Center for Nanoscience and Nanotechnology, and Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-Structures of Ministry of Education, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei, China

### Abstract

**Significance** Photodetection is essential for obtaining optical information and computation. Photothermal and photoelectric detectors are two types of detectors that are widely used because of their different utilization advantages. The advantages of photothermal detectors include their broad spectral response and the ability to function at room temperature. The disadvantages of photothermal detectors include their relatively low detection speed and efficiency compared to photoelectric detectors. Photoelectric detectors exhibit high sensitivity and rapid response, but their material bandgap limits the detectable wavelength and typically requires operation under cryogenic conditions for small photon energy. The key scientific and technological demand is to overcome the bandgap limitation of materials and achieve room-temperature light detection in mid- and far-infrared and even terahertz bands. Therefore, investigations of related materials, mechanisms, and device design principles are urgent.

The photothermoelectric effect is a photoelectric detection mechanism that uses the thermal effect generated by light and combines the thermoelectric response properties of materials to generate electrical signals. It has the advantages of zero external-bias operation, broadband optical response, and no bandgap limitation. Thus, the photothermoelectric effect has potential applications in infrared and terahertz photodetection. With the potential impact on the efficient utilization of hot carriers in nanomaterials and the demand for long-wave detection at room temperature, research on the photothermoelectric effect has rapidly advanced in recent years, with new materials and novel device designs emerging in this field. However, the mechanism, simulation, measurement methods of relevant material parameters, design guidelines, and detection performance of photodetectors based on the photothermoelectric effect still urgently need to be clarified and summarized in this field to deepen our understanding and enrich research tools.

**Progress** Starting from the physical mechanism of the photothermoelectric effect, we systematically examined the factors influencing the photothermoelectric effect, such as the Seebeck coefficient, carrier mobility, optical absorption efficiency, and thermal properties. We reviewed the conductivity and Seebeck coefficient improvement method by adjusting the bandgap and effective mass of the carrier density of states through energy band engineering. We presented a theoretical formula and experimental method for optimizing the thermoelectric figure of merit by regulating the material selection, nanostructures, phonon spectrum, and thermal conductivity. The physical mechanism of the photogenerated carrier process was also discussed. We presented experimental differentiation methods for the photothermoelectric and photovoltaic effects (Fig. 2), clarifying the different electromotive forces and photocurrent origins. We introduced a detailed multiphysical simulation model of the photothermoelectric effect using COMSOL finite-element simulation software and discussed the critical parameters for improving the photothermoelectric response. We summarized the experimental methods for measuring the material conductivity, Seebeck coefficient, thermal conductivity, thermoelectric merit, bandgap, carrier mobility, concentration, effective mass, and carrier scattering mechanism. We reviewed the research progress in photodetectors under the photothermoelectric effect in the past three years, particularly in one-dimensional carbon nanotubes, III - V semiconductor nanowires, two-dimensional materials, and materials with phonon-polariton characteristics. The performance of the photodetectors based on the photothermoelectric effect is summarized in Table 1. We introduced the optical, electrical, and thermal design guidelines, critical performance parameters, and recent applications of photothermoelectric effect photodetectors.

**Conclusions and Prospects** Photothermoelectric effect photodetectors exhibit advantages of broadband optical response, nonexternal bias, and room-temperature operating conditions. Thus, they have promising applications in the visible, infrared, and terahertz photodetector regions. The photothermoelectric effect can also be applied to photovoltaics, material characterization, spintronics, and valleytronics. Before the bright application prospect, several vital problems remain to be solved for the photothermoelectric effect, such as the response speed, synergy effect of the photothermoelectric/photovoltaic effect, and optimization of thermoelectric materials with high carrier mobility. With continual research efforts in photothermoelectric effect photodetectors, extended applications based on the photothermoelectric effect are expected.

**Key words** detectors; photothermoelectric effect; hot carriers; Seebeck effect; multiphysics modeling