太赫兹光热电探测方法研究进展

吴炜东, 王迎新, 赵自然*

清华大学工程物理系, 危爆物品扫描探测技术国家工程实验室, 北京 100084

* 联系人, E-mail: zhaozr@tsinghua.edu.cn

2021-07-22 收稿, 2021-10-22 修回, 2021-10-26 接受, 2021-10-29 网络版发表

国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院NSAF联合基金(U1930109)资助

摘要 太赫兹波拥有独特的物理特性, 在安检成像、通信、无损检测和生物医学等许多领域具有广阔的应用前景。在太赫兹探测系统中, 太赫兹探测器是直接影响系统性能的核心器件之一。目前, 室温太赫兹探测方法主要分为电子学方法和光热探测方法两类。受制于器件的截止频率, 电子学方法难以应用于中高频段太赫兹探测; 受制于器件较慢的响应速度, 光热效应方法通常难以应用于高速太赫兹探测。光热电探测方法是最近十几年发展的光探测方法, 2014年之后成为太赫兹探测领域的研究热点。相较于电子学方法和传统的光热探测方法, 光热电探测方法具有大带宽、零偏压、高速、室温工作等明显优势, 非常具有竞争力。本文综述了太赫兹光热电探测技术的最新研究进展, 阐述了光热电效应的基本原理和光热电太赫兹探测器的主要性能参数, 在此基础上分析总结了太赫兹光热电探测器主要实现方法和研究现状, 并对其未来发展方向进行了展望。

关键词 太赫兹探测, 光热电, 非对称结构, 塞贝克效应, 成像

太赫兹波通常指的是频率在 $0.1 \sim 10 \text{ THz}$ ($0.03 \sim 3 \text{ mm}$) 之间的电磁波, 在光谱中处于微波和远红外之间。由于这一独特的频谱位置, 太赫兹波同时具有电子学和光子学的特点, 能够穿透大多数介电材料, 例如衣物、纸张、箱包等; 能够覆盖大量的分子转动和振动能级, 为物质识别提供新的手段。基于这些特性, 太赫兹技术在安检成像^[1]、物质识别^[2]、生物医学^[3]以及通信^[4]等领域均具有广阔的应有前景。

然而, 太赫兹波频率远高于传统电子学器件的截止频率, 同时其光子的能量 ($\sim 4 \text{ meV}$) 远低于传统半导体材料的带隙, 这导致传统的电子学和光学手段均难以有效地产生和探测太赫兹波。在相当长的一段时间内, 高灵敏、快响应探测器的缺乏严重制约了太赫兹在实际中的应用。

目前, 室温太赫兹探测技术主要分为两类: 一类基

于电子学方法, 另一类基于光热效应原理。电子学探测方法是利用整流效应对太赫兹波进行直接探测或者通过非线性混频实现差频探测。受制于电子渡越时间以及杂散电容的影响, 电子学探测方法的有效探测频率通常小于 1 THz , 难以满足中高频段太赫兹探测的需求。光热效应探测方法是利用太赫兹波在光敏材料中产生的热进行探测。光热效应与带隙无关, 能够实现超宽带的太赫兹探测^[5], 因此成为中高频太赫兹室温探测的主要手段。目前, 发展大带宽的太赫兹探测器还离不开光热探测方法。

光热效应太赫兹探测器主要包括高莱室、热释电、辐射热计、光热电探测器4种。高莱室由封闭气室和安装有反射镜的吸收膜组成。太赫兹波照到吸收膜上时, 气室内气体温度与压力升高, 导致吸收膜膨胀, 进而引起反射镜偏转, 通过光学方法检测反射镜的移

引用格式: 吴炜东, 王迎新, 赵自然. 太赫兹光热电探测方法研究进展. 科学通报, 2022, 67: 714–727

Wu W D, Wang Y X, Zhao Z R. Recent progress of terahertz detectors based on photothermoelectric effect (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 714–727, doi: 10.1360/TB-2021-0730

动量即可间接探测太赫兹波。高莱室能在室温下工作,并具有零偏压的工作特点,但是其结构复杂,集成度很低,响应较慢,且容易受到外界振动的干扰。商用高莱室的噪声等效功率(noise equivalent power, NEP)能达到 $\sim 100 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$,响应时间一般为几十毫秒^[6]。热释电探测器利用热释电效应,其结构可以视为一个电容器,电介质为热释电材料,上下电极垂直于电介质的自发极化方向。电介质吸收入射的太赫兹波后温度升高,导致电介质极化强度变化,表面极化电荷随之变化,从而在探测器中产生电流,其大小取决于电介质的温升和热电系数。热释电探测器灵敏度较低,响应速度较慢,同时需要使用斩波器才能进行连续波测量。商用热释电探测器噪声等效功率通常大于 $1 \text{ nW}/\sqrt{\text{Hz}}$,响应时间通常在 $10\sim 50 \text{ ms}$ ^[7]。为了进一步优化热释电探测器的响应时间,近年来研究者一方面寻找具有快速响应能力的热释电材料,例如Müller等人^[8]使用PVDF(polyvinylidene difluoride)材料制备了超快的太赫兹热释电探测器,响应时间仅为 $50 \mu\text{s}$;另一方面,他们尝试使用共振吸收体来提升热释电探测器的响应速度和灵敏度,同样能将响应时间降至 10 ms 以下^[9]。辐射热计利用材料电阻与温度之间的关系进行太赫兹探测。当器件吸收入射的太赫兹波后,光敏材料的温度上升,引起材料的电阻变化,在外加偏压下即可测量到光响应。辐射热计能在室温下工作并且能够实现阵列化,但需要在偏压下工作,这将产生额外的功耗以及较大的 $1/f$ 噪声,影响探测器的性能。目前商用的室温辐射热计能够兼顾较快的响应速度($\sim 1 \text{ ms}$)和较低的噪声等效功率($\sim 300 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$)^[6]。近年来,科研工作者进一步扩展了辐射热效应。2019年,Zhang等人^[10]将材料温度的变化转化为谐振腔谐振频率的偏移,从而实现了太赫兹波的灵敏探测。这一方案将辐射热计的响应时间与噪声等效功率分别降到 1 ms 和 $100 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$ 以下。光热电探测器基于光热电(photothermoelectric, PTE)效应,是一种新

型太赫兹光热探测器,相较于其他3种探测器具有零偏压和非制冷等优势,如表1所示。

1968年,Lawrance和Bube^[11]首先在CdS半导体中观测到可见光波段的光热电效应,之后光热电效应逐渐在可见光探测^[12]、太阳能电池^[13]和量热学^[14]等领域得到了广泛的应用。2014年,Wang等人^[15,16]首次发现光热电效应能够应用于太赫兹探测,并揭示了其物理机理。此后,太赫兹光热电效应逐渐成为中高频太赫兹探测的研究热点,进而发展出多种类型的太赫兹光热电探测器(图1)。

1 光热电效应的基本原理和评价光热电探测器性能的常用参数

1.1 光热电效应的基本原理

光热电效应的基本过程包括光热转换和热电转换。材料吸收入射光后温度发生变化,从而产生温度梯度;自由载流子在温度梯度的驱动下自发地从高温区向低温区运动,进而产生与入射光能量成正比的温差电动势。这种由入射光诱生温差电动势的效应即为光热电效应。

光热电效应产生的温差电动势与温度梯度和材料塞贝克系数有关。设 x_L 为沟道材料的最左端, x_R 为沟道材料的最右端,则温差电动势可以改写为

$$\Delta V = - \int_{x_L}^{x_R} \nabla T \cdot S(T, \varepsilon_F) dx, \quad (1)$$

其中, ΔV 为温差电动势, T 为温度, S 为塞贝克系数, ε_F 为费米能量。 S 反映了单位温度变化下温差电动势的大小,即 $S = d\Delta V/dT$ 。当 $k_B T \ll E_F$ 时,根据Mott方程, S 亦可写为

$$S = -L_0 e T \left. \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left. \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F}, \quad (2)$$

表1 光热效应太赫兹探测器比较

Table 1 Comparison of terahertz detectors based on photothermal effects

探测器类型	原理	响应速度	频谱宽度	外加偏压	主要噪声
高莱室	气体受热膨胀	慢	宽	不需要	Johnson噪声
热释电探测器	热释电效应	慢	宽	不需要	Johnson噪声; 介电损耗
光热电探测器	塞贝克效应	慢(晶格温度梯度); 快(载流子温度梯度)	宽	不需要	Johnson噪声
辐射热计	电阻随温度变化	慢	宽	需要	Johnson噪声; $1/f$ 噪声; 散粒噪声

图1 太赫兹光热探测技术发展路线图^[5,15,17-24]. Copyright © 2019, American Chemistry Society. Copyright © 2014, American Chemistry Society. Copyright © 2018, American Chemistry Society. Copyright © 2020, American Chemistry Society
Figure 1 Roadmap of terahertz photothermoelectric detection methods^[5,15,17-24]. Copyright © 2019, American Chemistry Society. Copyright © 2014, American Chemistry Society. Copyright © 2018, American Chemistry Society. Copyright © 2020, American Chemistry Society

其中, L_0 为洛伦兹数, e 为电子电量, σ 为材料电导率, ε 为电子能量, k_B 为玻尔兹曼常数. 由式(2)可知, S 和 E_F 处电导率与能量的导数成正比, 因此可以通过调控费米能级来调控塞贝克系数, 一般分为栅控和化学掺杂两种方式.

光热转化过程由器件中的温度梯度体现, 其效率与材料的光吸收率、材料热容以及器件的结构有关. 材料的光吸收率与材料本身的性质和器件结构设计有关, 寻找高性能材料和优化器件结构是两个重要的研究方向. 此外, 热载流子效应有助于提升材料光热转化效率. 在入射光的照射下, 载流子通过带间跃迁或带内跃迁的方式吸收能量, 并通过相互碰撞产生平均温度超过晶格温度的热载流子. 当器件的沟道长度小于材料的热弛豫长度时, 热载流子的形成速度远大于与晶格达到热平衡的速度, 载流子温度能够在相当长的一段时间内高于晶格温度^[25], 在沟道中形成了更大的温度梯度, 从而增强材料的光热转化效率. 已有实验证明, 石墨烯等二维材料在室温下存在较明显的热载流子效应^[26-30], 因此这类二维材料非常适合用于光热电探测.

材料的热电转换效率不仅与塞贝克系数有关, 还与电导率和热导率有关, 由此引入无量纲量——热电

优值:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}, \quad (3)$$

其中, κ 为材料热导率. 对不同材料而言, ZT 值越大, 热电性能越好, 因此理想的热电材料应具有较大的电导率、较低的热导率以及较大的塞贝克系数.

需要注意的是, 只有式(1)的积分不为零时才会产生温差电动势, 这就要求器件具有非对称性. 太赫兹光热电探测器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主要通过非对称光照或非对称电极结构实现, 塞贝克系数分布非对称主要通过非对称电极材料或 p-n 结实现, 如图2所示.

光热电效应和光伏 (photovoltaic, PV) 效应均可在零偏压的条件下产生, 在 p-n 结和肖特基结中两者产生的电流方向相同, 并且都是光照在结界面时产生最大的光电流, 因此这两种效应具有相似性, 需要对它们进行区分.

首先, 光伏效应是由光子在材料中激发出电子-空穴对产生的, 这就要求入射光的光子能量大于材料的带隙, 而光热电探测器则依赖于入射光产生的温度梯度, 不受带隙的限制. 需要特别注意的是, 由于太赫兹光子能量较低, 光伏效应在太赫兹波段较难发生. 其次,

图2 不同类型的太赫兹光热电探测器。温度分布非对称器件: (a) 非对称光照; (c) 非对称电极结构。塞贝克系数分布非对称的器件: (b) 非对称电极材料; (d) p-n结

Figure 2 Different types of terahertz photothermoelectric detectors. Devices with asymmetric temperature distribution, induced by asymmetric illumination (a) and asymmetric electrode structures (c). Devices with asymmetric Seebeck coefficient distribution, induced by asymmetric electrode materials (b) and p-n junctions (d)

光伏效应依赖于内建电场, 其 I - V 特性通常是非线性的, 而光热电效应与内建电场无关, 可以在线性 I - V 曲线下产生。再次, 光热电探测器的响应速度由材料的热容和热导决定, 而光伏探测器的响应速度由载流子漂移速度决定。最后, 在p-n结中, 光伏效应的电流方向取决于内建电场的方向, 而光热电效应的电流方向则取决于材料塞贝克系数随费米能级的变化(图3(a))。由于塞贝克系数随费米能级的变化是非单调的, 因此在栅压调控下光伏效应的电流方向改变与光热电效应的电流方向改变并不相同^[31]。如图3所示, 当材料在栅极的调控下形成p-n结时, 光热电效应与光伏效应产生的光电流方向相同, 可以认为两者都是正方向(图3(b))。随着栅压的变化, 材料中的p-n结逐渐形成p-p⁻结时, 光伏效应产生的电流依旧为正向, 但光热电效应的电流反向(图3(c))。当栅压进一步减小, 材料形成p-p⁺结时, 光伏效应的电流反向, 而光热电电流则变为正向(图3(d))。通过栅控下的电流方向变化也可以区分这两种效应。

1.2 评价太赫兹光热电探测器性能的常用参数

通常使用光响应度、响应时间、截止频率、噪声等效功率和探测力这5个指标来评价不同类型太赫兹

光热电探测器的性能。

(i) 光响应度。光响应度的定义为光生电流或者光生电压与入射光功率的比值, 其表达式为 $R_I = I_p / P$ 或 $R_V = V_p / P$, 其中 P 为入射光功率, I_p 和 V_p 分别为光生电流与光生电压。在实际计算中, 入射光功率有两种选择方式: 一是光照在器件面积上的功率; 二是材料实际吸收的功率。如果没有特别说明, 本文中的响应度一律使用第一种来计算。

(ii) 响应时间和截止频率。响应时间是光电探测器的重要参数之一, 包括上升时间 τ_1 和下降时间 τ_2 。响应时间的定义通常为从光生电流的10%上升到90%以及从90%降低到10%所需要的时间, 或者通过指数函数拟合得到时间常数。对于大多数光探测器, 其光响应度

与光调制频率有关, 表达式为 $R(f) = \frac{R_0}{\sqrt{1 + (2\pi f)^2}}$, R_0 为

静态光照下测量的光响应率。随着调制频率的增加, 光响应降低。当光响应降低到 $0.707R_0$ (3 dB)时的调制频率称为截止频率 f_c , 也称为3 dB带宽。

(iii) 噪声等效功率。噪声等效功率是光电探测器能够检测或与总噪声(环境诱导、内部产生等)区分开的最小光信号功率, 表达式为 $NEP = i_N / R_i$ 或 $NEP =$

图3 PV和PTE效应光电流方向的对比^[31]. (a) 塞贝克系数随化学势的变化. (b) p-n结时PV和PTE效应的电流方向. (c) p-p⁻结时PV和PTE效应的电流方向. (d) p-p⁺结时PV和PTE效应的电流方向

Figure 3 Comparison of the current directions induced by PV and PTE effects^[31]. (a) The dependence between Seebeck coefficient and chemical potential. (b) Current directions of PV and PTE effects in p-n junctions. (c) Current directions of PV and PTE effects in p-p⁻ junctions. (d) Current directions of PV and PTE effects in p-p⁺ junctions

v_N/R_v , 其中 i_N 和 v_N 分别为1 Hz带宽的电流谱密度或电压谱密度, 单位为A/ $\sqrt{\text{Hz}}$ 或V/ $\sqrt{\text{Hz}}$, R_i 和 R_v 分别为电流响应度和电压响应度, NEP的单位为W/ $\sqrt{\text{Hz}}$.

对于太赫兹光热电探测器而言, 其主要噪声来源为Johnson噪声^[32], 因此噪声等效功率可以表示为^[33,34]

$$\text{NEP}^2 = \frac{4k_B T R}{R_v^2}, \quad (4)$$

其中, R_v 为电压响应度, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, R 为电阻.

(iv) 探测率(detectivity, D^*). D^* 是表征光电探测器灵敏度的另一个重要参数, 能够在归一化的带宽内比较不同尺寸光电探测器的性能. D^* 可以表示为 $D^* = \sqrt{S_a}/\text{NEP} = \sqrt{S_a} R_v / v_N$, 其中 S_a 为器件的工作面积. D^* 的单位是Jones或 $\text{cm Hz}^{0.5}/\text{W}$.

2 温度分布非对称型太赫兹光热电探测方法

温度分布非对称太赫兹光热电探测器主要有非对称光照和非对称电极结构两种类型, 表S1给出了相应探测器的性能对比.

2.1 非对称光照型太赫兹光热电探测器

2014年, Wang等人^[15]首次利用非对称光照的手段制备了基于碳纳米管的太赫兹光热电探测器. 非对称光照是将太赫兹光垂直入射到器件的一侧. 在这一情形下, 器件可以等效为两个热电偶. 则式(1)简化为^[35]

$$\Delta V = (S_{\text{sample}} - S_{\text{electrode}})(T_L - T_R), \quad (5)$$

其中, S_{sample} 和 $S_{\text{electrode}}$ 分别为光敏材料与金属电极的塞贝克系数, T_L 和 T_R 为器件左右两端的温度. 2016年, Deng等人^[36]研究了金属-石墨烯条带-金属结构太赫兹光热电响应. 当太赫兹光从器件一端移至另一端时, 器件中的光响应呈现反对称分布(图4(a)). 当太赫兹光在石墨烯-金属交界处时, 器件两端的温差最大, 从而得到大的光响应(8.4 mV/W); 当太赫兹光在器件中间时, 器件两端温差为零, 此时光响应为零. 研究表明, 光响应的来源是不对称的热分布, 与光热电原理相符合. 然而, 单层石墨烯对太赫兹光的吸收较低, 与衬底的热交换较大, 制约了探测器的性能. 2019年, 清华大学Wen等人^[37]使用氧化还原法制备了自支撑的石墨烯薄膜, 进一步优化了石墨烯探测器的性能. 较厚的石墨烯薄膜和悬空结构提升了材料对太赫兹光的吸收并降低了热损

图 4 不同的非对称光照型太赫兹光热电探测器及优化方法。(a) 石墨烯太赫兹探测器扫描光电压^[36]。(b) 人工微结构对石墨烯太赫兹吸收的增强效果, d 的单位为 μm ^[38]。(c) 三维微孔石墨烯吸收体增强碳纳米管的光热电响应^[39]。Copyright © 2019, American Chemistry Society。(d) NbS_3 探测器的热衰减长度^[23]。(e) 离子液体调控对单壁碳纳米管探测器的性能影响^[21]。Copyright © 2018, American Chemistry Society。(f) MAPbI_3 、PEDOT:PSS 和 $\text{MAPbI}_3/\text{PEDOT:PSS}$ 的太赫兹吸收谱^[41]。

Figure 4 Different types of asymmetric illumination terahertz PTE detectors and optimization methods. (a) The scanning photovoltage of the graphene terahertz detector^[36]. (b) The artificial microstructures enhances the THz absorption of graphene, the unit of d is μm ^[38]. (c) The three-dimensional microporous graphene absorber enhances the photothermoelectric response of carbon nanotubes^[39]. Copyright © 2019, American Chemistry Society. (d) The thermal decay length of the NbS_3 detector^[23]. (e) The influence of ionic liquid control on the performance of the single-walled carbon nanotube detector^[21]. Copyright © 2018, American Chemistry Society. (f) THz absorption spectra of MAPbI_3 , PEDOT:PSS and $\text{MAPbI}_3/\text{PEDOT:PSS}$ ^[41].

失, 进而提高了光热电响应。2020年, Chen等人^[38]使用人工微结构对石墨烯探测器进行优化。人工微结构能在石墨烯中产生局域的电磁共振, 从而提高其对太赫兹波的吸收, 提升探测性能。在电磁谐振的作用下实现了石墨烯对太赫兹近乎完美的吸收(图4(b)), 升高的温度远胜于没有人工微结构时升高的温度, 获得了明显的光热电响应。

2020年, Chen等人^[39]用类似的方法研究了三维石墨烯的太赫兹光热电响应。相较于单层石墨烯, 三维石墨烯具有更高的光吸收率, 可提升光热转化效率, 非常适合作为太赫兹吸收体。在三维石墨烯吸收体的增强下, 单壁碳纳米管光热电探测器性能提高了一个量级(图4(c))。

光热电探测器的性能与光敏材料的塞贝克系数和太赫兹吸收率息息相关, 因此寻找高吸收和大塞贝克系数的光敏材料是十分有必要的。Niu等人^[40]使用Eu-

BiTe_3 晶体作为光敏材料, 该晶体在太赫兹波段下有较高的光吸收, 光吸收率能够达到20%, 同时塞贝克系数为 $-104 \mu\text{V/K}$, 具有较好的热电转换效率, 使该探测器的 D^* 达到 $6.7 \times 10^6 \text{ Jones}$ 。当探测器在真空中工作时, 样品与空气的热交换减少, 探测器的响应度提高了一个量级, 这与光热电理论相符合。为了进一步提升光热电探测性能, Wang等人^[5]研究了 EuBiSe_3 晶体的光热电性能, 其塞贝克系数高达 $\sim 1000 \mu\text{V/K}$ 。在大气环境下, 该探测器的 D^* 提高到 $1.2 \times 10^8 \text{ Jones}$, 并且在紫外到太赫兹的超宽光谱上均能正常工作(图S1(a))。

除了寻找高吸收和大塞贝克系数的光敏材料之外, 减少器件的热损失也可以优化光热电探测器的性能。采用准一维晶体 NbS_3 作为光敏材料, Wu等人^[23]提出了热局域效应增强的光热电探测器。得益于材料本身较低的热导和与空气之间较低的热交换系数, 器件沿沟道方向的热扩散长度 λ 仅为 $\sim 13 \mu\text{m}$ (图4(d))。太赫兹产

生的热量被很好地局域在探测器的一端,大幅提升了探测器的响应度(>1 V/W).

正如上文所述,栅控可以调控材料的费米能级,从而调控材料的塞贝克系数,进而提升光热电探测性能.2018年,Suzuki等人^[21]用离子液体调控单壁碳纳米管薄膜,制备了太赫兹光热电探测器(图S1(b)).在离子液体形成的电双层作用下,单壁碳纳米管薄膜的电导率、塞贝克系数和光吸收均得到了优化,探测器的总体性能提高了近两个量级(图4(e)).

在实际中,寻找同时具有高电导、低热导、大塞贝克系数以及高太赫兹吸收率的光敏材料是相对困难的.因此,研究人员尝试将两种或多种具有不同性质的材料组合,从而制备性能优良的太赫兹光热电探测器.2019年,Li等人^[41]制备了钙钛矿(MAPbI₃)-PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))异质结.钙钛矿具有较低的热导以及较高的光吸收,PEDOT:PSS则具有较大的塞贝克系数以及较高的电导率,这两者的结合带来了更好的光热电性能(图4(f)).

MAPbI₃/PEDOT:PSS的塞贝克系数约为470 μ V/K,电导率达到150 S/m,该探测器的 D^* 达到 1.2×10^7 Jones.

非对称光照型光热电探测器具有器件结构简单的优点,非常适合研究材料的太赫兹光热电性能.然而,正如上文所指出的,温度分布非对称性通常来自非对称光照,这就要求探测器的特征尺寸大于光斑直径($\sim$ mm).这一尺度不仅使探测器性能较难调控,也难以集成为阵列.因此,光热电探测器的进一步发展要求不断缩小探测单元的特征尺寸.

2.2 非对称电极结构型太赫兹光热电探测器

当器件的特征尺寸远小于光斑直径时,探测器沟道受到近似均匀的光照,此时可以通过非对称电极结构产生非对称的温度分布,一种实现结构^[19,42]如图5(a), (b)所示.天线的两端分别为源极和栅极,漏极用金属线引出.均匀光照下,源极和栅极之间的材料比栅极与漏极之间的吸收更多的能量,产生温度差,从而产生光热电响应.需要指出的是,这类器件能够同时产

图 5 不同类型的非对称电极结构型太赫兹光热电探测器. (a), (b) 非对称电极结构示意图^[19,42]. (c) 探测器性能随硒掺杂黑磷厚度的变化^[51]. (d) 氮化硼-石墨烯-氮化硼器件中形成的p-n结^[48]. (e) 氮化硼-石墨烯-氮化硼器件中光热电响应随栅压的变化^[48]. (f) 氮化硼-石墨烯-氮化硼超快太赫兹探测器^[22]. Copyright © 2020, American Chemistry Society

Figure 5 Different types of terahertz PTE detectors with asymmetric electrode structures. (a), (b) Schematic of the device with asymmetric electrodes^[19,42]. (c) The detector performance changes as a function of the thickness of selenium doped black phosphorus^[51]. (d) The p-n junction formed in the BN-graphene-BN device^[48]. (e) The PTE response changes with the gate voltage in the BN-graphene-BN device^[48]. (f) An ultrafast BN-graphene-BN terahertz detector^[22]. Copyright © 2020, American Chemistry Society

生光热电效应和等离子体波辅助效应^[43,44]。等离子体波辅助效应是利用材料中的电子受入射电磁场的驱动产生集体态行为而进行太赫兹探测^[45~47]。在栅压调控下,器件能够呈现以等离子体波辅助效应为主和以光热电效应为主两种不同的工作状态^[48]。

2012年, Vicarelli等人^[49]提出基于非对称电极结构的器件,该器件在300 GHz下具有光热电响应。2015年, Viti等人^[19]详细分析了黑磷光热电太赫兹探测器中的光电信号。在栅压调控下,器件的光响应随黑磷塞贝克系数变化而变化,这证明光电压主要来源于光热电效应。2016年,他们进一步研究了温度对黑磷太赫兹光热电探测器的影响^[20]。随着温度的降低,黑磷中载流子迁移率提高且热噪声降低,这大幅提高了黑磷探测器的性能。

黑磷在空气中很不稳定,会与水和氧气发生反应,影响探测器的稳定性。为了解决这一问题,一方面,可以对黑磷表面进行封装,例如使用氮化硼-黑磷-氮化硼范德瓦耳斯异质结对黑磷进行保护^[20];另一方面,也可以对黑磷进行掺杂。掺有Te或Se的黑磷具有更好的载流子运输性能和更好的环境稳定性,并且带隙明显降低(从2.15 eV降至1.9 eV)^[50]。2019年, Viti等人^[51]使用Se掺杂的黑磷制备了太赫兹光热电探测器。在室温下,掺Se黑磷的载流子迁移率明显增加,提高了器件的光热电响应。他们探索了样品厚度对探测性能的影响(图5(c)),较厚的材料(>80 nm)适用于高速器件,而较薄的材料(<10 nm)则能够提供更大的开关比。实验证明,30~40 nm的样品最适合制备太赫兹探测器,其响应度能达到3 V/W, NEP则为7 nW/ $\sqrt{\text{Hz}}$ 。

2018年, Bandurin等人^[48]通过对不同温度下光响应的分析,探究了氮化硼-石墨烯-氮化硼器件的光响应机理(图5(d), (e)),并分析了等离子体波辅助效应和光热电效应在栅压调控下的行为。实验发现,当栅控部分的石墨烯和电极掺杂部分的石墨烯形成p-n结时,光热电效应占据主导。随着栅压的改变, p-n结逐渐消失,光热电效应减弱而等离子体波辅助效应增强,等离子体波辅助效应占主导,并且当器件的光响应最大时光热电效应占据主导。2020年, Viti等人^[22]使用范德瓦耳斯剥离方法制备了具有非常干净界面的氮化硼-石墨烯-氮化硼器件(图5(f)),石墨烯的输运性能得到了大幅提升,其载流子迁移率达到50000 cm²/(V s)。在热载流子效应的辅助下,探测器的响应时间为3 ns, NEP为160 pW/ $\sqrt{\text{Hz}}$ 。

3 塞贝克系数分布非对称型太赫兹光热电探测方法

当温度对称分布时,若要使式(1)的积分不为零,则沟道内塞贝克系数分布应当具有非对称性。调控沟道材料塞贝克系数的方法主要分为两种:非对称电极材料^[19](两端电极使用不同材料)和p-n结^[52],表S2给出了相应探测器的性能对比。

3.1 非对称电极材料型太赫兹光热电探测器

金属电极与材料接触时会对沟道材料造成掺杂,从而改变材料的费米能级。金属功函数不同,对沟道材料的掺杂效果不同,材料的费米能级也不同。当两端电极使用不同金属时,器件两端的费米能级不同(图6(a)),因此两端的塞贝克系数不同,由此式(1)积分不为零,产生光热电响应。

2014年, Cai等人^[17]使用倾角掩膜蒸镀的方法首次制备了电极非对称的太赫兹探测器(图6(a))。在栅压的调控下,器件在2.52 THz的响应度可超过10 V/W, NEP为1.1 nW/ $\sqrt{\text{Hz}}$ 。器件尺寸小于石墨烯的热弛豫长度,因此呈现较强的热载流子效应,这使得探测器具有超快的响应速度,响应时间仅为~100 ps。2015年, Tong等人^[53]进一步研究了天线和超半球透镜对探测器的优化效果(图S2(a)),相较于没有优化的探测器,天线和超半球透镜能将响应度提升4个量级,这为探测器的优化提供了思路。

2020年, Guo等人^[54]制备了超短沟道的黑磷太赫兹光热电探测器(图6(b)),随着沟道长度的减小,天线的耦合强度逐渐增加,这极大提升了探测器的性能(图S2(b))。当沟道长度减少至30 nm时,探测器在0.29 THz的NEP为138 pW/ $\sqrt{\text{Hz}}$ 。

日本东京工业大学的科研工作者研究了探测器结构设计对其性能的影响^[55~57]。2018年, Suzuki等人^[55]发现,金属电极的厚度会影响探测器的空间分辨率。当金属电极的厚度小于太赫兹的趋肤深度时,入射的太赫兹光会穿过金属进入探测器的非工作区域,使探测器的空间分辨率下降(图S2(c))。通过对电极结构的优化,探测器的成像结果明显变好(图6(c))。2020年, Li等人^[56,57]提出,电极结构会影响单壁碳纳米管薄膜光热电探测器。探测器的电极结构可以分为串联和并联两种(图6(d), (e))。对于串联结构,式(5)中的塞贝克系数差为材料与金属电极之间的塞贝克系数之差;而并联

图6 不同类型的非对称电极材料型太赫兹光热探测器。(a) 非对称电极材料的太赫兹探测器示意图^[17]。石墨烯的费米能级是位置的函数。(b) 黑磷沟道长度随镀膜倾角的变化^[54]。(c) 电极厚度对成像效果的影响^[55]。(d) 并联电极结构^[56]。(e) 串联电极结构^[56]。(f) 利用柔性太赫兹光热探测阵列进行无损检测的效果^[24]

Figure 6 Different types of terahertz PTE detectors with asymmetric electrode materials^[17]. The Fermi level of graphene is a function of the position. (b) The dependence of the black phosphorus channel length on the inclination during coating^[54]. (c) The influence of electrode thickness on imaging^[55]. (d) The parallel electrode structure^[56]. (e) The series electrode structure^[56]. (f) The non-destructive testing through the flexible terahertz PTE detector array^[24]

结构中金属电极对材料的掺杂效果更为明显，式(5)中的金属塞贝克系数应被替换为金属电极和材料的等效塞贝克系数，这使得塞贝克系数差变小，从而影响探测器的性能。因此，电极串联结构比并联结构更有助于制备高性能的探测器。

2021年，Suzuki等人^[24]对太赫兹光热探测器的实用化进行了探索。他们制备了悬空结构的碳纳米管柔性太赫兹探测阵列。悬空结构减少了沟道材料与衬底的热交换，提高了沟道中的温度梯度，从而提升了单个探测单元的光热转化效率。此外，阵列化使探测器能够应用于快速成像，柔性则使探测器不受待测物形状和位置的限制，能更好地应用在未来的无损探伤中(图S2(d))。图6(f)展示了探测器对管道的无损检查效果。太赫兹探测器贴在了管道的表面对管道内部进行检测，清晰地检测出了管内的污泥。

3.2 p-n结型太赫兹光热电探测器

塞贝克效应产生于载流子受温度梯度驱动的自发运动，因此载流子类型会影响塞贝克系数的正负。对于

n型半导体，塞贝克系数为负；对于p型半导体，塞贝克系数为正。当p-n结受到光照时，p型区和n型区天然地形成了非对称性，从而产生光热响应。

2014年，He等人^[18]利用化学掺杂的方式制备了碳纳米管薄膜p-n结(图7(a))。该探测器具有良好的性能以及偏振敏感性，验证了p-n结能增强光热电效应，并实现了对太赫兹的灵敏探测。2019年，Castilla等人^[58]使用氮化硼作为栅介质制备了双栅石墨烯器件(图7(b))，两个栅极同时作为偶极天线。在双栅调控下，石墨烯沟道形成p-n结。由于天线耦合的效果，入射光被强烈地聚集在p-n结区域，产生了较强的光响应，得到了良好的探测性能。此外，通过降低衬底的导热系数可以进一步提高灵敏度。2020年，Chen等人^[59]在之前工作的基础上，进一步使用离子液体对三维石墨烯进行调控，制备了三维石墨烯p-n结，其塞贝克系数比单纯的三维石墨烯提高了一个量级(图7(c))，成功地优化了探测性能。2021年，Suzuki等人^[60]利用化学掺杂制备了三维石墨烯p-n结，同时研究了三维石墨烯中孔洞大小对光热电效应的影响。随着孔洞直径的减小，孔洞附近的石墨烯具有较大

图 7 不同类型的p-n结太赫兹光热电探测器。(a) 单壁碳纳米管p-n结^[18]。Copyright © 2014, American Chemistry Society. (b) 双栅调控石墨烯探测器^[58]。Copyright © 2020, American Chemistry Society. (c) 双栅调控三维石墨烯的塞贝克系数, M 点为塞贝克系数最大点^[59]。Copyright © 2020, American Chemistry Society. (d) 三维石墨烯孔曲率对热导率的影响^[60]。

Figure 7 Different types of p-n junction terahertz PTE detectors. (a) The single-walled carbon nanotube p-n junction^[18]. Copyright © 2014, American Chemistry Society. (b) The double gated graphene detector^[58]. Copyright © 2020, American Chemistry Society. (c) The Seebeck coefficient of three-dimensional graphene is regulated by double gate, and M is the maximum of Seebeck coefficient^[59]. Copyright © 2020, American Chemistry Society. (d) The influence of the hole curvature of 3D graphene on the thermal conductivity^[60].

的曲率, 这导致了较低的导热系数, 提升了光热电响应(图7(d))。

4 总结与展望

光热探测方法是太赫兹探测方法的重要组成部分。相较于电子学方法, 光热探测方法具有带宽大的优势, 非常适合用于制备高频段(> 1 THz)或者大带宽的太赫兹探测器, 对于太赫兹技术在无损探伤等领域的应用具有重要的意义。目前, 高莱室、辐射热计和热释电探测器的制备工艺已经得到了解决, 它们已进入商用阶段, 响应时间和NEP基本能达到 ~ 10 ms和 ~ 100 pW/ $\sqrt{\text{Hz}}$ 。尽管科学家提出了不同的方案来进一步优化辐射热计和热释电探测器, 将响应时间提高了近两个

量级, 太赫兹光热探测器依旧难以满足高速探测的需求, 这也制约了高频段太赫兹波在通信等领域中的应用。因此, 发展室温高速探测器是太赫兹光热探测器的主流发展趋势。

相较于传统的太赫兹光热探测器, 光热电探测是近年来新出现的太赫兹光热探测方法, 其具有零偏压、非制冷等优点, 非常适合用于室温太赫兹波探测。此外, 得益于室温条件下的热载流子效应, 太赫兹光热电探测器的响应时间能达到 $\sim \text{ns}$ ^[22], 完全弥补了传统太赫兹光热探测器的缺点。因此, 自2014年Wang等人^[15]首次观测到碳纳米管-金属接触的太赫兹光热电响应以来, 太赫兹光热电探测器备受科研人员的关注, 取得了长足的发展(图1)。

在此基础上, 光热电效应还能够与新的物理效应结合, 进一步提升探测器的性能, 例如, 热载流子效应能大幅降低沟道中的热容并提升热输运速度, 从而实现超快探测. 此外, 声子阻塞^[61]、弹道约束^[62]等物理效应也已被证明能够提升热电性能. 这些物理效应为发展高性能太赫兹光热电探测器提供了广阔的空间.

新材料的发展同样为光热电探测带来了机遇. 有

机小分子对二维材料的范德瓦耳斯间隙插层能有效提高材料热电性能^[63]; 二维电子气系统(例如SrTiO₃/TiO₂)同样能够产生热载流子效应, 产生较大的塞贝克系数(>1 mV/K)和较高的载流子迁移率(10⁴ cm²/(V s))^[64]. 这些新材料和新物理效应的发现昭示了光热电探测器的巨大潜力. 尽管太赫兹光热电探测器在实际应用中仍有很长的路要走, 可以肯定的是, 高性能、零偏压、非制冷等优点使其具有光明的前景.

参考文献

- Federici J F, Schulkin B, Huang F, et al. THz imaging and sensing for security applications—Explosives, weapons and drugs. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20: S266–S280
- Fischer B, Hoffmann M, Helm H, et al. Chemical recognition in terahertz time-domain spectroscopy and imaging. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20: S246–S253
- Pickwell E, Wallace V P. Biomedical applications of terahertz technology. *J Phys D-Appl Phys*, 2006, 39: R301–R310
- Niu Y, Li Y, Jin D, et al. A survey of millimeter wave communications (mmWave) for 5G: Opportunities and challenges. *Wirel Netw*, 2015, 21: 2657–2676
- Wang Y, Niu Y, Chen M, et al. Ultrabroadband, sensitive, and fast photodetection with needle-like EuBiSe₃ single crystal. *ACS Photonics*, 2019, 6: 895–903
- Rogalski A. Terahertz detectors. In: Guenther B D, Steel D G, eds. *Encyclopedia of Modern Optics*. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2018. 418–431
- Sizov F. Terahertz radiation detectors: The state-of-the-art. *Semicond Sci Technol*, 2018, 33: 123001
- Müller R, Gutschwager B, Hollandt J, et al. Characterization of a large-area pyroelectric detector from 300 GHz to 30 THz. *J Infrared Millim Terahertz Waves*, 2015, 36: 654–661
- Kuznetsov S A, Paulish A G, Navarro-Cia M, et al. Selective pyroelectric detection of millimetre waves using ultra-thin metasurface absorbers. *Sci Rep*, 2016, 6: 21079
- Zhang Y, Hosono S, Nagai N, et al. Fast and sensitive bolometric terahertz detection at room temperature through thermomechanical transduction. *J Appl Phys*, 2019, 125: 151602
- Lawrance R, Bube R H. Photothermoelectric and thermally stimulated thermoelectric effects: Techniques in photoelectronic analysis. *J Appl Phys*, 1968, 39: 1807–1813
- Xu X, Gabor N M, Alden J S, et al. Photo-thermoelectric effect at a graphene interface junction. *Nano Lett*, 2010, 10: 562–566
- Komatsu R, Balčytis A, Seniutinas G, et al. Plasmonic photo-thermoelectric energy converter with black-Si absorber. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2015, 143: 72–77
- Borca-Tasciuc T, Borca-Tasciuc D A, Chen G. Photo-thermoelectric technique for anisotropic thermal diffusivity measurements. *IEEE Trans Compon Packaging Technol*, 2007, 30: 609–617
- Wang Y, Zhang G, Qiao L, et al. Photocurrent response of carbon nanotube-metal heterojunctions in the terahertz range. *Opt Express*, 2014, 22: 5895–5903
- Wang Y, Deng X, Zhang G, et al. Terahertz photodetector based on double-walled carbon nanotube macrobundle-metal contacts. *Opt Express*, 2015, 23: 13348–13357
- Cai X, Sushkov A B, Suess R J, et al. Sensitive room-temperature terahertz detection via the photothermoelectric effect in graphene. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 814–819
- He X, Fujimura N, Lloyd J M, et al. Carbon nanotube terahertz detector. *Nano Lett*, 2014, 14: 3953–3958
- Viti L, Hu J, Coquillat D, et al. Black phosphorus terahertz photodetectors. *Adv Mater*, 2015, 27: 5567–5572
- Viti L, Hu J, Coquillat D, et al. Heterostructured hBN-BP-hBN nanodetectors at terahertz frequencies. *Adv Mater*, 2016, 28: 7390–7396
- Suzuki D, Ochiai Y, Nakagawa Y, et al. Fermi-level-controlled semiconducting-separated carbon nanotube films for flexible terahertz imagers. *ACS Appl Nano Mater*, 2018, 1: 2469–2475
- Viti L, Purdie D G, Lombardo A, et al. HBN-encapsulated, graphene-based, room-temperature terahertz receivers, with high speed and low noise. *Nano Lett*, 2020, 20: 3169–3177

- 23 Wu W, Wang Y, Niu Y, et al. Thermal localization enhanced fast photothermoelectric response in a quasi-one-dimensional flexible NbS₃ photodetector. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 14165–14173
- 24 Suzuki D, Li K, Ishibashi K, et al. A terahertz video camera patch sheet with an adjustable design based on self-aligned, 2D, suspended sensor array patterning. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2008931
- 25 Song J C W, Rudner M S, Marcus C M, et al. Hot carrier transport and photocurrent response in graphene. *Nano Lett*, 2011, 11: 4688–4692
- 26 Tielrooij K J, Massicotte M, Piatkowski L, et al. Hot-carrier photocurrent effects at grapheme-metal interfaces. *J Phys-Condens Matter*, 2015, 27: 164207
- 27 Bistrizter R, MacDonald A H. Electronic cooling in graphene. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 206410
- 28 Koppens F H L, Mueller T, Avouris P, et al. Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 780–793
- 29 Ahmed F, Kim Y D, Yang Z, et al. Impact ionization by hot carriers in a black phosphorus field effect transistor. *Nat Commun*, 2018, 9: 3414
- 30 Zhang Y, Li H, Wang L, et al. Photothermoelectric and photovoltaic effects both present in MoS₂. *Sci Rep*, 2015, 5: 7938
- 31 Lu X, Sun L, Jiang P, et al. Progress of photodetectors based on the photothermoelectric effect. *Adv Mater*, 2019, 31: e1902044
- 32 Liu C, Wang L, Chen X, et al. Top-gated black phosphorus phototransistor for sensitive broadband detection. *Nanoscale*, 2018, 10: 5852–5858
- 33 Simoons F. THz bolometer detectors. In: Perenzoni M, Paul D J, eds. *Physics and Applications of Terahertz Radiation*. Dordrecht: Springer, 2014. 35–75
- 34 Liu C, Wang L, Chen X, et al. Room-temperature photoconduction assisted by hot-carriers in graphene for sub-terahertz detection. *Curr Alzheimer Reson*, 2018, 130: 233–240
- 35 Nanot S, Cummings A W, Pint C L, et al. Broadband, polarization-sensitive photodetector based on optically-thick films of macroscopically long, dense and aligned carbon nanotubes. *Sci Rep*, 2013, 3: 1335
- 36 Deng X Q, Wang Y X, Zhao Z R, et al. Terahertz-induced photothermoelectric response in graphene-metal contact structures. *J Phys D: Appl Phys*, 2016, 49: 425101
- 37 Wen J, Niu Y, Wang P, et al. Ultra-broadband self-powered reduced graphene oxide photodetectors with annealing temperature-dependent responsivity. *Curr Alzheimer Reson*, 2019, 153: 274–284
- 38 Chen M, Wang Y, Zhao Z. Localized electromagnetic resonance enabled THz photothermoelectric detection in graphene. *Front Phys*, 2020, 8: 216
- 39 Chen M, Wang Y, Wen J, et al. Annealing temperature-dependent terahertz thermal-electrical conversion characteristics of three-dimensional microporous graphene. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 6411–6420
- 40 Niu Y, Wang Y, Wu W, et al. Efficient room-temperature terahertz detection via bolometric and photothermoelectric effects in EuBiTe₃ crystal. *Opt Mater Express*, 2020, 10: 952–961
- 41 Li Y, Zhang Y, Li T, et al. A fast response, self-powered and room temperature near infrared-terahertz photodetector based on a MAPbI₃/PEDOT:PSS composite. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 12148–12154
- 42 Viti L, Hu J, Coquillat D, et al. Efficient terahertz detection in black-phosphorus nano-transistors with selective and controllable plasma-wave, bolometric and thermoelectric response. *Sci Rep*, 2016, 6: 20474
- 43 Zak A, Andersson M A, Bauer M, et al. Antenna-integrated 0.6 THz FET direct detectors based on CVD graphene. *Nano Lett*, 2014, 14: 5834–5838
- 44 Bianco F, Perenzoni D, Convertino D, et al. Terahertz detection by epitaxial-graphene field-effect-transistors on silicon carbide. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 131104
- 45 Dyakonov M, Shur M. Shallow water analogy for a ballistic field effect transistor: New mechanism of plasma wave generation by DC current. *Phys Rev Lett*, 1993, 71: 2465–2468
- 46 Dyakonov M I, Shur M S. Two dimensional electronic flute. *Appl Phys Lett*, 1995, 67: 1137–1139
- 47 Dyakonov M, Shur M. Detection, mixing, and frequency multiplication of terahertz radiation by two-dimensional electronic fluid. *IEEE Trans Electron Devices*, 1996, 43: 380–387
- 48 Bandurin D A, Gayduchenko I, Cao Y, et al. Dual origin of room temperature sub-terahertz photoresponse in graphene field effect transistors. *Appl Phys Lett*, 2018, 112: 141101
- 49 Vicarelli L, Vitiello M S, Coquillat D, et al. Graphene field-effect transistors as room-temperature terahertz detectors. *Nat Mater*, 2012, 11: 865–871
- 50 Hu H, Shi Z, Khan K, et al. Recent advances in doping engineering of black phosphorus. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 5421–5441
- 51 Viti L, Politano A, Zhang K, et al. Thermoelectric terahertz photodetectors based on selenium-doped black phosphorus flakes. *Nanoscale*, 2019, 11: 1995–2002
- 52 He X, Wang X, Nanot S, et al. Photothermoelectric p-n junction photodetector with intrinsic broadband polarimetry based on macroscopic carbon nanotube films. *ACS Nano*, 2013, 7: 7271–7277

- 53 Tong J, Muthee M, Chen S Y, et al. Antenna enhanced graphene THz emitter and detector. *Nano Lett*, 2015, 15: 5295–5301
- 54 Guo W, Dong Z, Xu Y, et al. Sensitive terahertz detection and imaging driven by the photothermoelectric effect in ultrashort-channel black phosphorus devices. *Adv Sci*, 2020, 7: 1902699
- 55 Suzuki D, Ochiai Y, Kawano Y. Thermal device design for a carbon nanotube terahertz camera. *ACS Omega*, 2018, 3: 3540–3547
- 56 Li K, Suzuki D, Kawano Y. Series photothermoelectric coupling between two composite materials for a freely attachable broadband imaging sheet. *Adv Photonics Res*, 2021, 2: 2000095
- 57 Li K, Suzuki D, Ochiai Y, et al. Sensitivity enhancement of photothermoelectric terahertz detectors with series combination between carbon nanotubes and metals. In: *Proceedings of the 2018 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*. New York: IEEE, 2018
- 58 Castilla S, Terres B, Autore M, et al. Fast and sensitive terahertz detection using an antenna-integrated graphene pn junction. *Nano Lett*, 2019, 19: 2765–2773
- 59 Chen M, Wang Y, Ma W, et al. Ionic liquid gating enhanced photothermoelectric conversion in three-dimensional microporous graphene. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 28510–28519
- 60 Suzuki D, Okamoto T, Li J, et al. Terahertz and infrared response assisted by heat localization in nanoporous graphene. *Curr Alzheimer Reson*, 2021, 173: 403–409
- 61 Olaya D, Hurtado-Morales M, Gómez D, et al. Large thermoelectric figure of merit in graphene layered devices at low temperature. *2D Mater*, 2017, 5: 011004
- 62 Chen W, Talreja D, Eichfeld D, et al. Achieving minimal heat conductivity by ballistic confinement in phononic metalattices. *ACS Nano*, 2020, 14: 4235–4243
- 63 Wang L, Zhang Z, Geng L, et al. Solution-printable fullerene/TiS₂ organic/inorganic hybrids for high-performance flexible n-type thermoelectrics. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 1307–1317
- 64 Ohta H, Kim S W, Mune Y, et al. Giant thermoelectric seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃. *Nat Mater*, 2007, 6: 129–134

补充材料

图S1 不同的非对称光照型太赫兹光热电探测器及优化方法

图S2 不同类型的非对称电极材料型太赫兹光热电探测器

表S1 温度分布非对称太赫兹光热电探测器性能对比

表S2 塞贝克系数分布非对称太赫兹光热电探测器性能对比

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “太赫兹光热电探测方法研究进展”

Recent progress of terahertz detectors based on photothermoelectric effect

Weidong Wu, Yingxin Wang & Ziran Zhao*

National Engineering Laboratory for Dangerous Articles and Explosives Detection Technologies, Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China

* Corresponding author, E-mail: zhaozr@tsinghua.edu.cn

The unique physical properties of terahertz (THz) waves lead the THz technology to a broad application prospect in many fields, including security imaging, communication, nondestructive testing and biomedicine. However, as for now, the lack of high-performance, room-temperature THz detectors still hinders the practical applications of THz technology. According to the detection mechanisms, the THz detectors can be divided into two types, devices based on electronic methods and devices based on photothermal effects. The former is limited by the cut-off frequency and thus generally they can only work below 1 THz, while the latter is usually limited by the slow response speed, so they cannot achieve high-speed THz detection. The photothermoelectric (PTE) detector, a new kind of THz detector, may have its own power to achieve sensitive THz detection. PTE detector is a new kind of THz photothermal detector appearing in the recent ten years. Compared with other kinds of photothermal detectors, it has many advantages, such as large bandwidth, energy conservation, high speed, and room temperature operation. In addition, thanks to the hot carrier effect, the response time of THz PTE detectors can reach several nanoseconds at room temperature, which completely makes up the shortcoming of other THz photothermal detectors. Therefore, since the researchers of Tsinghua University first observed the THz PTE response in the carbon nanotube-metal contact in 2014, THz PTE detector has attracted much attention and become a hotspot rapidly. PTE effect, also regarded as the effect that carriers are driven by temperature gradient and thus flow from the hot region to the cold region along the channel, can result in a net current while external THz wave is illuminating on the detector. The most unique requirement of PTE detector is the asymmetric design, otherwise there will be no net current in the device. According to the design of asymmetry, there are two types of THz PTE detectors, devices with asymmetric temperature distribution and devices with asymmetric Seebeck coefficient distribution. The asymmetric temperature distribution is generally induced by the asymmetric illumination and asymmetric antenna structure. In both cases, a part of the detector is heated by THz wave while the other part remains cold. The carriers are driven by the temperature difference, leading to a photo response. The asymmetric Seebeck coefficient distribution is induced by the asymmetric electrode materials or p-n junctions. In both cases, there is a Fermi energy level difference in the detector. Under THz illumination, the carriers are driven by the temperature gradient and Fermi energy level difference, leading to a photo response. In order to evaluate different THz PTE detectors, several key figure-of-merits, including photoresponsivity, response time, NEP and detectivity are introduced. According to these factors, one can know clearly the advantages and disadvantages of a specific detector. The recent progress of THz PTE detectors is comprehensively reviewed in this paper. The typical devices are analyzed in detail according to their working characteristics and performance. The future direction of THz PTE detectors is also prospected. PTE effect can be combined with many physical effects to further enhance the detector performance. For example, the phonon blocking effect and ballistic transport have been proved to improve thermoelectric performance. Besides, the development of new materials also brings new opportunities for THz PTE detectors. Intercalated two-dimensional materials with small organic molecules can effectively improve the thermoelectric properties and the two-dimensional-electron-gas system can also bring the large Seebeck coefficient and high carrier mobility, which are helpful to THz PTE detectors. All in all, although there is still a long way to go for practical application, THz PTE detector still has a bright prospect due to its unique advantages.

terahertz detection, photothermoelectric, asymmetry structure, Seebeck effect, imaging

doi: [10.1360/TB-2021-0730](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0730)