

文章编号: 1000-7032(2024)02-0317-17

光电器件中的负光电导效应及应用

刘 凯¹, 张晴怡¹, 廖延安¹, 刘 威^{2*}, 陈 峰^{1*}

(1. 南京工业大学 数理科学学院, 江苏 南京 211816; 2. 浙江农林大学 光机电工程学院, 浙江 杭州 311300)

摘要: 随着信息化时代的高速发展,对微电子器件中光电材料的选择、新功能的开发提出了更高的要求。传统光电器件大多利用半导体材料在光照下电导率增加的正光电导效应进行功能化设计。近年来,研究发现还存在另一种反常的光电导效应——负光电导(Negative photoconductivity, NPC),即在光照条件下电导率降低,由于其在光电探测、逻辑器件、神经形态器件、低功耗非易失性存储器方面的潜在应用而备受关注。NPC的产生机制一般包括载流子的俘获效应、表面分子的吸附-解吸、表面等离子体极化激元和局域表面等离子体共振、光辐射热效应等。本文详细讨论了不同光电器件中NPC产生的物理机制,分析了材料选择、器件结构设计、能带结构变化对不同异质结器件中NPC效应的影响,总结了光电器件中负光电导效应的实际应用,这为光电器件的性能优化和新型光电器件设计提供了重要参考,为未来异质结光电信息器件实现尺寸更小、光导增益更高、速率更快、功耗更低奠定了科学基础。

关键词: 负光电导; 应用; 光电器件

中图分类号: TN36

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230285

Negative Photoconductivity and Its Applications in Optoelectronic Devices

LIU Kai¹, ZHANG Qingyi¹, LIAO Yanan¹, LIU Wei^{2*}, CHEN Feng^{1*}

(1. School of Physical and Mathematical Sciences, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;

2. College of Opto-Mechanical Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China)

* Corresponding Authors, E-mail: liuwei@zafu.edu.cn; fengchenzql@njtech.edu.cn

Abstract: With the rapid development of the information age, higher demands have been placed on the selection of optoelectronic materials and the development of new functionalities in microelectronic devices. Traditional optoelectronic devices mostly rely on the positive photoconductive effect, where the conductivity of semiconductor materials increases under illumination, for functional design. In recent years, another anomalous photoconductive effect called negative photoconductivity (NPC) has been discovered. NPC refers to a decrease in conductivity under light illumination and has attracted attention due to its potential applications in photoelectric detection, logic device, neuromorphic devices, and low-power non-volatile memory. The mechanisms responsible for NPC generally include carrier trapping, adsorption-desorption of surface molecules, surface plasmon polaritons, localized surface plasmon resonances, and photo-radiative heating effects. This article discusses in detail the physical mechanisms of NPC in different optoelectronic devices, analyzes the influence of material selection, device structure design, and band structure variations on NPC effects in different heterojunction devices, and summarizes the practical applications of negative photoconductivity in optoelectronic devices. This provides an important reference for performance optimization of optoelectronic devices and the design of new types of optoelectronic devices, laying a scientific foundation for achieving smaller size, higher optical gain, faster speed, and lower power consumption of future heterojunction optoelectronic information devices.

Key words: negative photoconductivity; application; optoelectronic devices

收稿日期: 2023-11-20; 修订日期: 2023-12-14

基金项目: 国家自然科学基金(62104103)

Supported by National Natural Science Foundation of China (62104103)

1 引 言

一般而言,半导体材料在光照诱导下会产生过量的载流子而引起自由载流子浓度的增加,从而导致半导体的电阻降低^[1],表现出正的光电导(Positive photoconductivity, PPC)效应。此外,还有一种在光照下呈现反常的电导率下降的现象,被称为负光电导(Negative photoconductivity, NPC)效应。1985年,Chou等^[2]首次在红光二极管辐照下的GaAs/Al_{0.5}Ga_{0.5}As异质结构中观察到负光电导现象。Baek等^[3]通过n型和p型掺杂的硅纳米线(Nanowires, NWs)场效应晶体管(Field-effect transistor, FET)观察到对掺杂浓度以及波长具有强烈依赖性的NPC现象。中国科学院半导体照明中心张逸韵团队^[4]在p型Si的晶片上生长的InAs NWs获得了NPC增益(即每个入射光子被材料吸收的载流子数)超过10⁵的半导体-金属光电探测器,在常温常压下具有高达10⁵ A/W的高响应率,响应时间小于5 ms, $I_{\text{dark}}/I_{\text{light}}$ 开关比超过100,这种纳米线光电探测器在新型高灵敏度广谱室温检测方面具有巨大的潜力。随着微纳材料与器件制备工艺的高速发展,近年来陆续在碳纳米管、石墨烯(Graphene, Gr)、Cs₃Bi₂Br₉单晶等^[4-7]低维材料和块状材料中发现NPC现象,这一异常现象逐渐引起了人们的关注。

对于NPC效应的产生原因可以归因于载流子的俘获效应^[8]、表面分子的吸附/解吸^[9]、表面等离子体极化激元(Surface plasmon polariton, SPP)和局域表面等离子体共振(Localized surface plasmon resonance, LSPR)^[3,10]、光辐射热效应^[11]。Kim等^[10]使用Au NPs修饰WS₂纳米片(Nanosheets, NSs)表面,使WS₂在450 nm波长下实现了PPC-NPC转变,同时LSPR的存在增强了WS₂ NSs的光吸收导致WS₂ NSs的负光响应率提高了2470%。北京理工大学吴汉春等^[12]利用SnS₂的宽带隙(2.2 eV)优势制备了石墨烯/SnS₂异质结,由于界面处载流子的捕获效应显示出具有波长依赖性的NPC,实现了在紫外-近红外波段(365~2 240 nm)的光谱响应。另一方面,在某些间接带隙半导体材料中,超带隙激发可以产生深层能级或重组中心,充当陷阱态或散射中心,或声子辅助激发到多个导带能级,以此产生NPC效应^[6,13-14]。此外,在一些窄带隙半导体材料的量子阱结构^[15]中还可形成

持续负光电导(Persistent negative photoconductivity, PNPC)。

基于上述NPC效应构建的光电器件具有低功耗、高效率的特点^[4],极大地拓展了传统光电探测功能,降低了能源损耗,提高了光电探测器的响应速度、灵敏度^[16-18],在弱光检测^[19]、湿度传感^[20]、神经形态器件方面具有潜在的应用,结合NPC与PPC可以实现全光控逻辑门和忆阻器件^[9,21]。本文简要介绍了光电器件中负光电导的产生机制,系统论述了负光电导在不同光电器件中的应用,最后展望了基于NPC效应的光电器件的潜在发展前景,为新型基于负光电导的光电器件的构建提供了重要参考。

2 光电导效应

由于光照而引起半导体的电导率 σ 发生变化的现象称为光电导效应。当光子能量大于或等于半导体禁带间隙 E_g 时,被吸收的光子会形成大量的电子-空穴对,在偏置驱动的作用下产生的电流(I_{light})大于暗电流(I_{dark}),光电流可以表示为 $I_{\text{ph}} = I_{\text{light}} - I_{\text{dark}}$ 。光诱导产生的过量载流子引起自由载流子浓度的增加,从而导致半导体的电阻降低,改变了材料的电导率和电流大小。无光照时,(暗)电导率如公式(1)所示:

$$\sigma_0 = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p), \quad (1)$$

其中, e 为电子电量; n_0 、 p_0 为平衡载流子浓度; μ_n 和 μ_p 分别为电子和空穴的迁移率。

设在光照下产生的非平衡载流子浓度分别为 Δn 及 Δp ,因而光照下材料的电导率如公式(2)所示:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{\text{ph}} = \sigma_0 + e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p), \quad (2)$$

若光生载流子被困在局域态或形成门控层,可以作为一个局部栅极电压(ΔV_g)来调制通道电导,净光电流可以写为 $I_{\text{ph}} = \frac{\partial I_d}{\partial V_g} \cdot \Delta V_g = g_m \cdot \Delta V_g$,其中 g_m 为跨导。跨导的符号取决于沟道中的大多数载流子极性,而 ΔV_g 与局域陷阱状态的类型或异质结的带排列密切相关。例如,如果大多数载流子是电子,局域态主要是陷阱电子(电子-陷阱态),则 $g_m > 0$, $\Delta V_g < 0$,显示出负的光电导^[22]。

3 NPC的物理机制

3.1 陷阱捕获效应

由于缺陷^[23]、势垒中的空局域态^[13]、掺杂^[8]和

近场效应^[24]的存在,某些陷阱中心捕获光生载流子,导致传输载流子密度降低,产生NPC效应。Doh等^[4]在2015年报道了n型掺杂InAs NWs的NPC效应,获得了高增益、快速响应的光电探测器,通过空间和光谱分辨的光电流研究表明,光诱导热电子的捕获效应引起电导率的降低,在78 K温度下去除光照后可以保持持久的负光电导。由于InAs NWs在空气中容易被氧化,进而形成门控层捕获光生载流子引起NPC效应并具有超高的灵敏度^[5]。对于高性能InAs NWs光晶体管的NPC机制已被广泛研究,这些机制通常归因于载流子散射中心、表面氧化物光辅助热电子捕获,和/或缺陷诱导的光化层。电子科技大学基础与前沿科学研究所王志明团队^[25]报道了无位错的新型InAs/AlSb核壳纳米线异质结构,相比于单一InAs纳米线,由于壳层对NWs的表面钝化使其暗电流小了两个数量级,AlSb壳体及其氧化物和II型带隙排列使光照下电流降低到了nA级别,显著提高了红外光检测能力。同时,表面态修饰、核壳结构、表面氧化层包覆对材料具有一定的保护作

用^[26]。中国香港城市大学毫米波国家重点实验室Johnny等^[27]利用具有强吸电子基团的芳香族硫代酸酯的分子单层作为钝化层修饰InAs NWs的表面状态,InAs NWs晶体管光响应机制如图1所示。当激发光子能量大于带隙时,产生热电子并被表面自组装的光化层(PGL)捕获,而光生空穴则与核壳中的自由电子结合(过程I和II),导致电流迅速降低,从而形成NPC现象。热激活过程III显示了关闭激光后被捕获电子重新回到导带(CB)或者与价带(VB)中的空穴重新结合(过程IV),电导率恢复到暗电流水平。单分子膜更强的吸电子能力增加了光激发诱导的热电子捕获量,使热电子被更有效地捕获和释放,增强了NPC效应。对于参与表面修饰的钝化层或壳层,选用强电子吸附材料钝化增强对载流子的捕获效应,改变不同材料的厚度和组合,通过设计核壳界面的带隙促进载流子的分离和光门效应的产生,界面与壳层的散射效应导致载流子迁移率降低;而在某些纳米线表面会有天然的氧化物参与捕获,这些陷阱的具体化学性质仍需要进一步的研究^[4]。

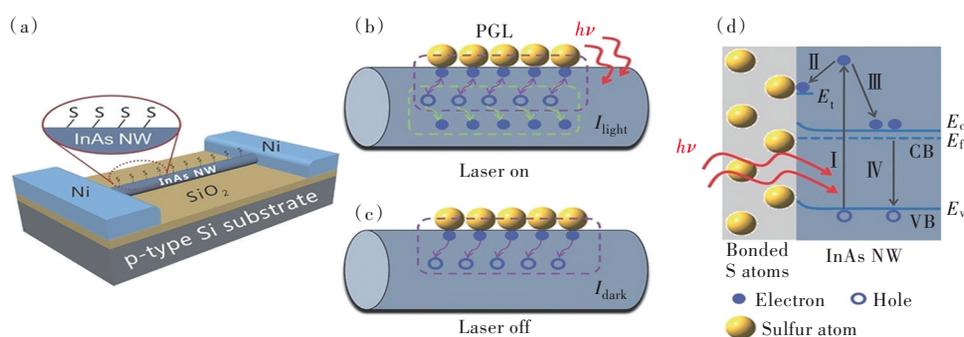


图1 InAs NWs光晶体管光响应机制示意图^[27]

Fig.1 Schematic illustrations for the InAs NW phototransistor photoresponse mechanism^[27]

在二维材料以及范德华异质结构中,由于陷阱捕获导致的NPC是较常见的。表面嵌合零维的纳米颗粒产生的局域水平能级在光诱导下捕获电子。Niu等^[16]将NaYF₄:Yb,Er量子点转移到二维MoS₂上,通过引入NaYF₄:Yb,Er量子点来捕获光生电子,显示了由捕获效应引起的NPC效应。不同于单一材料中散射中心导致的NPC,异质结构界面处产生的深层能级捕获电子/空穴以及能带重排发生势垒的改变有助于载流子的分离,这些带正/负电的陷阱态可以有效调节传导通道的电导率。北京理工大学吴汉春等^[12]制备了石墨烯/SnS₂异质结,光照下在石墨烯层产生光生电子-空穴对,部分光生电子被界面处的深层能级捕获,在

范德瓦尔斯间隙处产生负的局部栅电压,增加了势垒高度和势垒厚度,导致NPC的产生。一些基于光门效应的光电器件在NPC的研究中发挥着重要作用。在光照下,如果电子或空穴被困在陷阱中心,带电的陷阱态可以作为一个局部浮栅调节通道电导率^[28]。由于载流子被困,光门效应导致载流子寿命增加,可以显著增强光电器件的响应率和增益。南京大学缪峰等报道了基于ReS₂/hBN/MoS₂范德华异质结构的浮栅光电晶体管中的NPC现象,NPC的产生归因于浮动栅极和传导通道之间的电荷转移。光照下,MoS₂层会捕获空穴,ReS₂层中累积的电子最终越过势垒与浮栅层的空穴发生复合导致沟道层的电子减少,从而产

生 NPC 现象^[29]。浮栅层的空穴捕获能力可以通过栅极电压来控制,势垒层的厚度决定了沟道层与浮栅层是否能够发生电子隧穿现象。石墨烯/h-BN/MoS₂异质结器件^[30]、黑磷(Black phosphorus, BP)/MoS₂异质结器件^[31]中也有过相关报道。

2017年, Baek 等^[6]在 n 型和 p 型掺杂的 Si NWs FET 中观察到了 NPC 现象,证明了掺杂浓度对器件非常规光开关的强烈影响,这也是首次在间接带隙半导体中发现的热载流子捕获引起的 NPC。GaAs 作为典型的 III-V 族半导体化合物,在半导体器件方面具有广泛应用。Chou 等^[2]在红光二极管辐照下观察到利用掺杂 Al 的 Al_{0.5}Ga_{0.5}As 构建的 GaAs/Al_{0.5}Ga_{0.5}As 异质结的负光电导现象。由于 Al_{0.5}Ga_{0.5}As 中类供体陷阱捕获光生空穴,光生电子与 GaAs 中的二维空穴复合导致空穴浓度和迁移率急剧下降,产生 NPC 效应。去除光照后,被困在界面处的空穴通过异质结隧穿到量子阱中增加了空穴的浓度,电阻迅速下降。不同于 III-V 族化合物, II-VI 族化合物更多的是由离子键构成,导致二者缺陷的形成有很大的不同。Mitchel 等^[13]发现 ZnSe/ZnS_{1-x}Se_x 应变层状超晶格缓冲层可能会在势垒处诱导随机局部电位波动,从而引发空局域态的电子捕获^[13]产生 NPC 现象。

另外,半导体中引入的受体/供体能级以及 DX 中心(D: 供体原子; X: 未指定的晶格缺陷)的存在,影响半导体的光传导性能,从而产生 NPC 特性,包括持续正光电导(Persistent positive photoconductivity, PPPC)和持续负光电导(Persistent negative photoconductivity, PNPC)的出现^[13,32-34],影响半导体的电传输性能。

3.2 分子的吸附/解吸

气体分子的吸附和解吸已被证明在决定光电性能方面起着重要的作用,并可导致某些纳米材料的负光导率^[1]。Bartolomeo 等^[35]研究了光对反门控场效应晶体管中 PtSe₂ NSs 的影响,器件结构及光响应机制如图 2(a) 所示。由于硅衬底和 PtSe₂ 通道中光照产生的空穴可以被困在 SiO₂ 栅极电介质中,正电荷的累积降低了 p 型晶体管的通道电导率;同时,吸附在 PtSe₂ 通道上的 O₂ (或水) 分子容易发生解吸,产生的电子被光激发进入该通道,降低通道的掺杂,从而降低其电导率。图 2(b) 显示了在空气中观察到的通道电流的变化,可以看出电荷捕获和 O₂ 分子解吸是一个可逆的过程。Cadiz 等报道,由于 SiO₂ 层中的缺陷会产生额外的电荷并向表面单层发生迁移^[36],这有可能会对 NPC 的出现产生一些未知的影响。华中科技大学

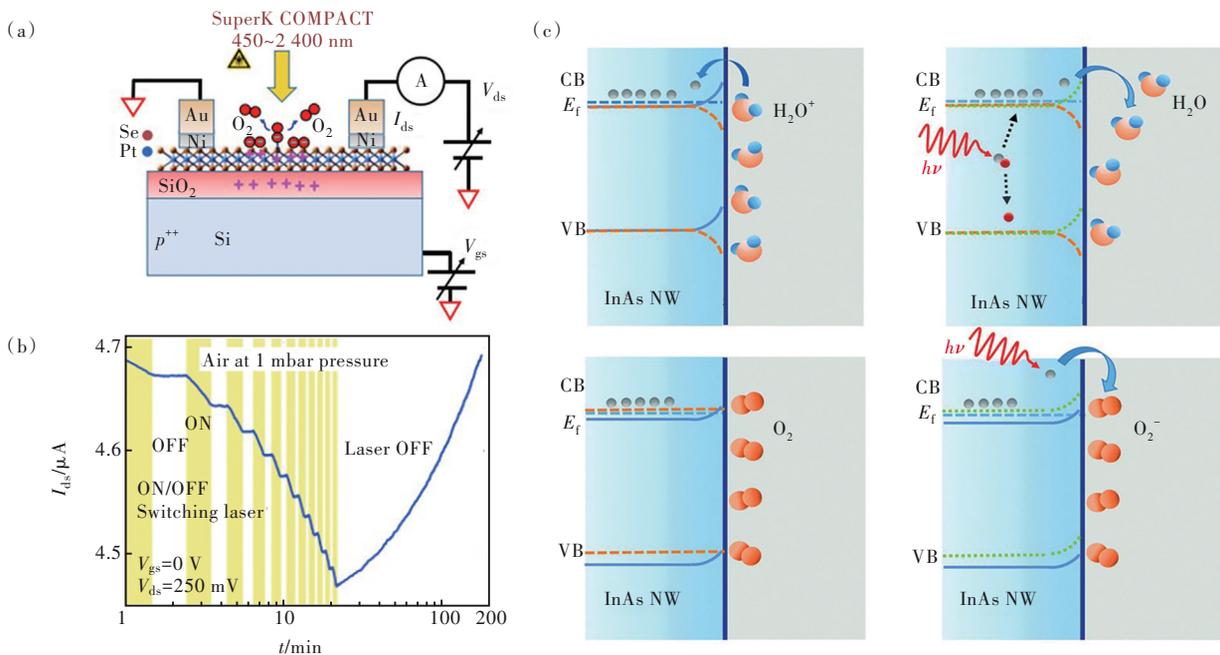


图2 (a)在辐照下引起O₂解吸的装置;(b)受开关光脉冲(30 mW/mm²)影响的电路漏极电流^[35];(c)黑暗和光照下InAs NW与水分子和氧分子相互作用过程的理论模型^[26]

Fig.2 (a) Device under irradiation causing O₂ desorption. (b) I_{ds} drain current subjected to switching light pulses (30 mW/mm²)^[35]. (c) Theoretical models of the interaction process of the InAs NW with water molecules and oxygen molecules in the dark (left), and under light illumination (right)^[26]

高义华教授团队^[7]制备了CsPbBr₃纳米晶体-多层石墨烯异质结,发现持久的NPC依赖于水分子的解吸,其强度随激光的功率强度而变化,在这里水的解吸主要是由晶格中的晶格热传导引起的。北京大学纳米器件物理化学重点实验室陈清教授等^[26]报道了单晶InAs NWs在空气中的NPC效应。由于表面有自发生成的氧化层包覆,暗场下氧气分子的物理吸附对电导率没有影响,水分子的吸附导致电导率保持在较高的状态,而光照下水分子发生解吸;同时光生电子具有更高的能量穿过氧化物层,表面氧气分子的光辅助化学吸附形成O₂,而NWs内部的光生空穴与自由电子复合,降低了载流子浓度,响应机制如图2(c)所示。中国台湾大学Chen等^[37]研究了AlN纳米线被高能光子照射时的光电导现象,发现正负光电导的出现与表面的分子敏化有很大的关系,NPC和PPC随着环境的变化会相互转化。例如,金属双壁碳纳米管薄膜在真空下完全去除氧气后由NPC转换为PPC,这是由于NPC的形成过程中光诱导的氧解吸占据了主导作用,导致载流子密度降低^[38]。低维材料的大比表面积非常有利于气体分子的吸附。分子的解吸能力也与光子能量有关,高能紫外光辐射具有较强的解吸能力。另外,由于分子的解吸是一个需要时间的过程,可能伴随着较长的响应时间。

3.3 表面等离子体极化激元和局域表面等离子体共振

表面等离子体极化激元是存在于金属和电介

质界面上的一种电磁激发态^[39-40]。Kretschmann构型中的棱镜耦合是一种著名的激发薄膜表面等离子体激元的方法,清华大学物理系低维量子物理国家重点实验室薛平等^[39]基于这种构型研究了全内反射银薄膜的输运特性,在这种结构下激发的SPP在薄膜中诱导了相当大的负光电导率。SPP-电子相互作用导致了另一个散射通道和电流的减小;另外,SPP诱导加热过程中,银薄膜的温度升高,热效应(声子散射)导致电导率降低。之后,清华大学物理系低维量子物理国家重点实验室朱嘉麟等^[38]通过放置在真空室中(避免氧气吸附的影响)的双壁碳纳米管,观测到PPC和NPC对不同波长的依赖性,前者是光激发占据了主导作用,后者则是SPP-电子相互作用抑制光激发,导致电流减小。值得注意的是,SPP与表面粗糙度有关,结果表明,粗糙度的增加会导致电流的减小。

如果入射光子频率与贵金属纳米颗粒或金属传导电子的整体振动频率相匹配时,纳米颗粒或金属会对光子能量产生很强的吸收作用,就会发生局域表面等离子体共振现象^[1,10]。合肥国家物理科学研究中心俞书宏团队^[41]利用Au NPs修饰Te NWs,形成了Te-Au异质结膜结构(图3(a)),单一的Te NWs在紫外-可见波段伴随着PPC-NPC的转化过程;而Te-Au异质结膜在紫外-可见波段只显示出NPC,同时增强了可见光下的NPC响应。如图3(b)所示,Au NPs一旦与Te NWs形成异质结,能带就会重排形成反肖特基势垒,热电子在LSPR的作用下越过费米能级与Te NWs中的空

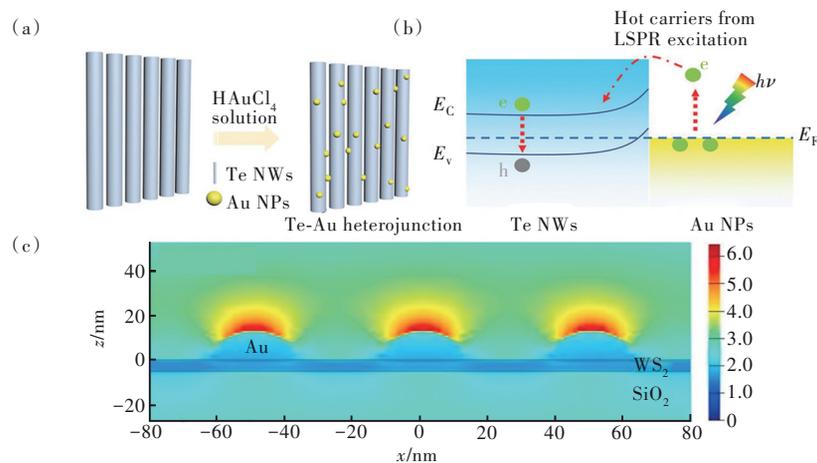


图3 (a)Te-Au异质结NWs结构的制备示意图;(b)增强NPC在Te-Au表面热载流子产生和注入过程示意图^[41];(c)有Au NPs的WS₂ NSs的电场分布^[10]

Fig.3 (a)Schematic illustration of the preparation of the Te-Au heterojunction NWs structure. (b)Schematic of the hot carriers' generation and injection process at the Te-Au surface for the enhanced NPC^[41]. (c)Electric-field distribution of the WS₂ NSs with Au NPs^[10]

穴结合,导致紫外-可见波段的NPC增强。随着Au NPs的直径变大,局部电场增强,在560 nm和610 nm光照下电场增强位最大,NPC增强效果最显著。Grzybowski等^[42]报道了一类功能化金属纳米颗粒形成的自组装单层(SAM)材料。在烷烃硫醇结构上,功能化的金属纳米颗粒被组装成自组装的单分子层(SAMs)。有机配体在黑暗条件下作为屏障。而在辐照条件下,LSPR使载体的注入能量比黑暗条件下高2 eV,从而使有机配体成为有效的捕获中心。载流子被困,导致电导率下降。Kim等^[10]通过溅射和电子束辐照合成Au NPs修饰的WS₂ NSs,LSPR效应的存在改变了金属纳米颗粒附近的电场,入射光在Au NPs周围被捕获和增强,导致光响应增强,从PPC到NPC的光响应变化归因于纳米片和纳米颗粒之间的界面阱态和Au NPs受主态的电子捕获机制。如图3(c)演示了Au NPs沿x-z平面上的电场分布,当光沿z轴传播时,由蓝到红表示电场逐渐增强,意味着对光的捕获能力增强。值得注意的是,NPC现象不是由LSPR引起的,而是由纳米片和纳米颗粒之间的捕

获效应引起的。在涉及金属纳米颗粒的系统中,LSPR导致了散射通道的增加,从而降低了迁移率。

3.4 光辐射热效应

光辐射热效应是入射光子对材料内部电子状态的改变,导致材料内部的载流子迁移率变化^[79]。清华大学孙家林等^[43]由p型硅(p-Si)做衬底,在石墨烯上引入了一种交错金纳米膜,发现基于p-Si/石墨烯/Au异质结的光电探测器在高功率光照下会发生载流子与声子的散射效应(辐射热效应),金纳米膜引起的局部高温场进一步增强了这一效应,导致石墨烯中载流子迁移率的下降,出现NPC现象。当使用太赫兹光辐射石墨烯(G)-磷烯(P)混合杂化结构时,产生热电子促使大部分载流子迁移到P层,并伴随着带内跃迁导致G层中吸收较多的辐射热载流子,由此产生的GP沟道的强负光电导为基于GP横向二极管(GP LD)和GP FET的辐射热光电探测器提供了更高的响应性^[11]。这一类光电器件具有高光学响应和高反应速度的特点,可用于成像^[44]。

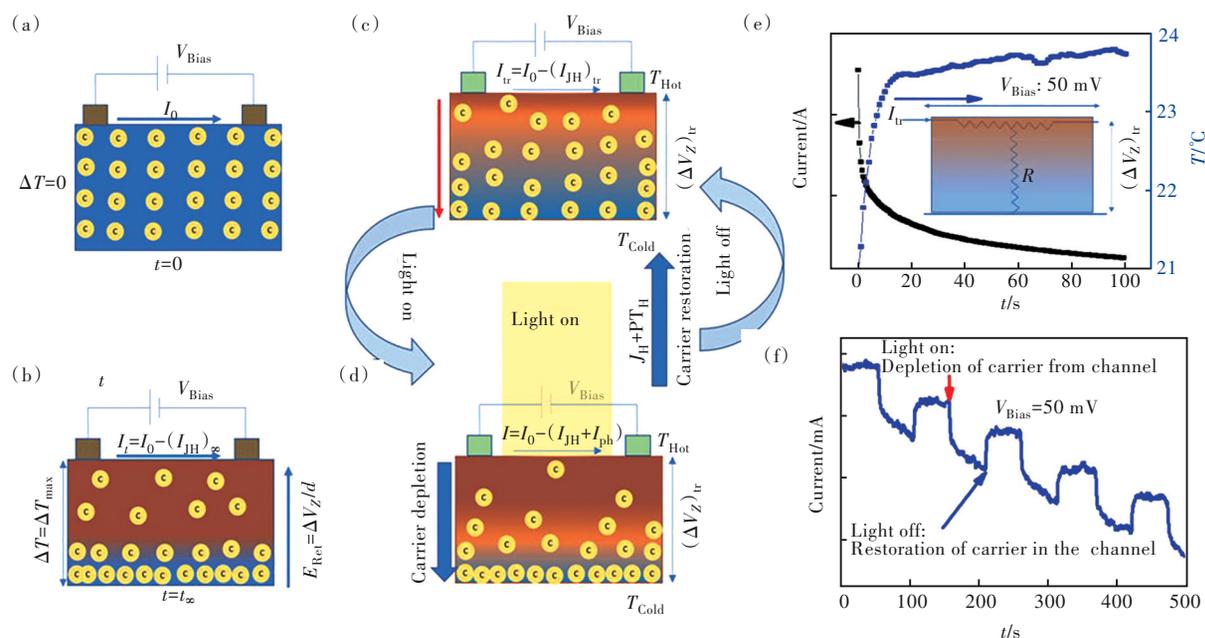


图4 由于焦耳加热((a)~(b))和焦耳热与光辐射热的联合效应((c)~(d))诱导的通道区域电导率降低示意图;(e)光电探测器通道区域表面温度升高和相应的电流下降(插图:器件的等效电阻电路)实验曲线;(f)光电探测器中分别观察到当打开和关闭光时电流的减小和增加^[45]

Fig.4 Schematics for the decrease in conductivity of the channel region due to Joule heating((a)-(b)) and the combined effects of Joule and photothermal heating((c)-(d)). (e)Experimental curves for the increase in surface temperature due to Joule heating and the corresponding decrease in the current in the channel region(inset: equivalent resistive circuit of the device) of the photodetector. (f)Experimental observation of the decrease and increase in current when the light is turned on and off, respectively, from the photodetector^[45]

光辐射热效应同时也会引起分子的解吸,紫外辐射下温度的升高致使石墨烯骨架表面水分子解吸,导致表面电流下降,同时内部电子的散射也降低了内部电流^[9]。经过研究发现,直接加热对材料电阻率的影响与紫外线辐射几乎相同,从而出现伪负光电导(Pseudo-negative photoconductivity, PsdNPC)现象,而使用优良的散热材料可以大大缩短响应时间^[9]。PsdNPC可用于逻辑电路的构建,有望应用于变压器件。Singh等^[45]研究发现,不等比例的Cu和Se(Cu_{1.8-2.5}Se)会产生NPC效应,光热和焦耳加热会诱导硒化铜光电探测器的负光电导,在低偏置下产生520 mA/mm的负光电流和621 A/W高响应率。图4(a)、(b)显示了暗场下施加偏置电压会产生焦耳热效应,温差为 ΔT 的温度梯度将载流子从较热的区域移动到相对较冷的表面(塞贝克效应),导致通道区域的载流子密度降低,电流随之减小。并由此产生热电场 $E_{TE} = \frac{\partial V_{TE}}{\partial z} = \frac{S\partial T}{\partial z}$,其中 V_{TE} 为热电势, S 为塞贝克系数,达到热平衡后热电场反向阻止载流子继续移动形成稳定电流。表面温度升高(蓝线)和暗电流(黑色曲线)随时间降低的实验曲线如图4(e)所示。光辐射时会通过光热加热样品表面,进一步增加温度梯度,从而减少由于通道区域额外的载流子耗尽而产生的瞬态电流(图4(c)、(d))。去除光辐射后器件会稍微冷却,总电流有所恢复,图4(f)分别显示了当打开和关闭灯时,总电流的减少和增加。基于光热依赖,利用焦耳热和光辐射热联合效应下的塞贝克效应的NPC光电器件可以检测极低水平的宽带光辐射。衬底材料导热性差异以及掺杂浓度的不同会引起温度的变化,发生声子散射增强现象,导致NPC的出现^[11,46-48],优良的散热材料可以有效地降低响应时间。

4 NPC的应用

4.1 光电探测器

结合NPC的低压瞬态响应可大大拓展PPC器件的功能,在构造具备低能耗、高响应率^[19]、宽带响应^[12,30]的下一代光电探测器方面表现出巨大的应用潜力。山东大学杨再兴教授团队^[49]通过化学气相沉积方法制备长度和直径可调的GeS纳米线,通过控制GeS_x壳层中的S含量从表面到核心逐步减少,实现了高性能的NPC基光电探测器。图5(d)显示了壳层示意图及其光检测性能,使用

405 nm的低功率光照使NWs光电晶体管探测器的响应率达到了 10^4 A/W,探测率为 10^{12} Jones。然而,不同厚度壳层的NPC表现出的稳定性有所区别,厚壳中较多的空穴陷阱态使器件表现出不稳定的探测性能。Doh等^[4]报道了n型InAs NWs FET具有显著的NPC,光激发下的电流相比于暗电流低了5个数量级;而且其电导率在去除光辐射后能够较长时间地不受外界影响的保留,相当于保持永久绝缘的状态,在低功耗光电探测器和新型非易失性存储器件方面拥有广泛的应用前景,特别是在非实时变化的准确检测方面。

由于NPC效应的存在,MoS₂基光电探测器在可见光响应的基础上首次发现了近红外光响应,使MoS₂和其他基于TMDCs的晶体管检测带隙以下的红外光成为可能,极大地促进了宽带响应器件的发展^[19]。柔性BP光电探测器具有可见光和近红外光的宽带光响应,但是先前报道的器件只有4~150 mA/W的适度响应率,随着光强的变化,器件的稳定性急剧下降。圣路易斯华盛顿大学Wang等^[46]报道了建立在独立聚酰亚胺薄膜上的柔性BP晶体管的负光电机理,该器件在近红外区域的NPC响应率可达~53 A/W,负光电流达到了 μ A级别(图5(a)~(c)),具有高灵敏可穿戴光电探测器或生物成像系统的潜力。Jawa等^[31]在具有宽光谱响应和高迁移率的BP FET上覆盖几层MoS₂薄片,展示了可见到近红外波长驱动的PPC和NPC,临界转换波长可以通过MoS₂薄层的厚度改变其带隙来调整。当波长的增加超过二硫化钼薄片的带隙时,光晶体管仅表现出基于BP层的正光响应。PPC和NPC的可控调谐不仅扩大了其在光电探测方面的应用前景,同时在负栅极电压下持久性的负光电导为光突触应用提供了一个有前途的途径。

对于目前光电探测器面临的能源损耗以及光电转换效率的限制,通过对NPC的深入研究,利用其低偏置电压获得数个数量级的响应提高以及NPC与PPC的调谐应用是一个有效的方案。通过增强的NPC效应,有利于高灵敏度探测器和传感器的制造。不同分子对材料的表面改性可以增强NPC响应,利用金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振或表面量子点的嵌合可以增强材料对光的吸收能力,这对提高基于NPC的光电探测器的响应率和检测性效果显著。而在碳纳米管中,需要

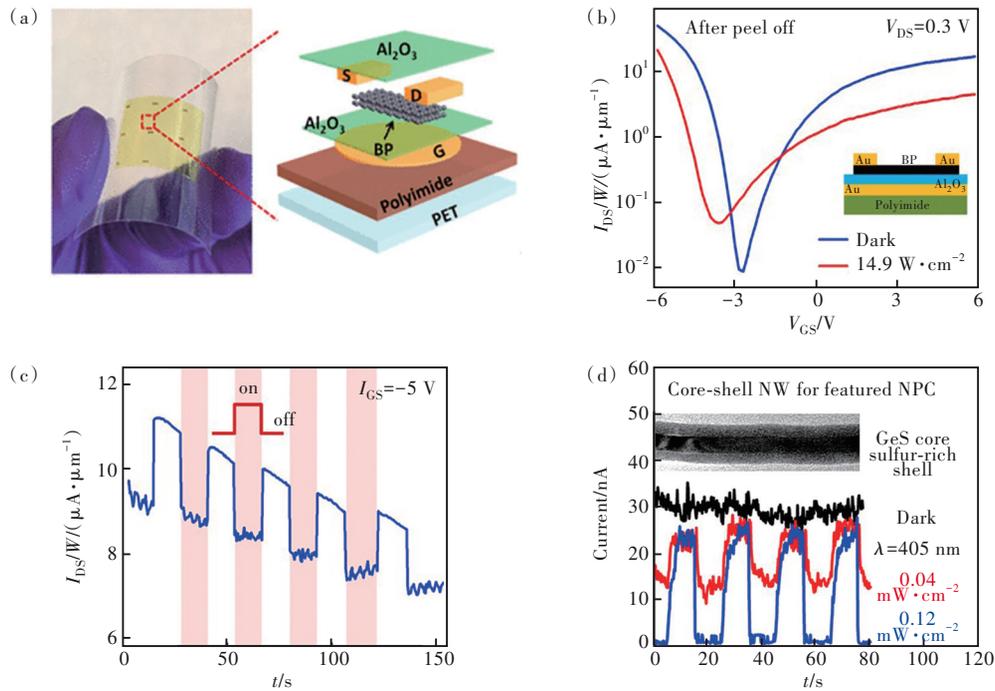


图5 (a)柔性BP FET附着在透明PET处理基板弯曲状态上的照片和柔性BP FET结构放大图;(b)在黑暗和激光照明下($\lambda = 830$ nm)BP FET的转移特性,插图显示了设备结构的横截面;(c)在 $V_{DS} = 0.2$ V和 $V_{GS} = -5$ V下测量的柔性BP FET的光开关行为显示出负光电流^[46];(d)GeS核心富硫层及其在 $V_{DS} = 3$ V和 $V_{GS} = -10$ V下,405 nm光照下的时间响应曲线示意图^[49]

Fig.5 (a) Photograph of flexible BP FETs attached on a transparent PET handling substrate in its bending state and the enlarged view of the flexible BP FET structure. (b) Transfer characteristics of a BP FET fabricated on polyimide film measured in the dark and under laser illumination($\lambda = 830$ nm). The inset shows the cross section of the device structure. (c) Photo-switching behavior of the flexible BP FET measured at $V_{DS} = 0.2$ V and $V_{GS} = -5$ V showing a negative photocurrent^[46]. (d) Schematic diagram of the GeS core sulfur-rich shell and time-response curve under 405 nm illumination at $V_{DS} = 3$ V and $V_{GS} = -10$ V^[49]

通过精确控制长度和网络连接来系统地研究NPC。

4.2 逻辑门控器件

在摩尔定律和焦耳定律的双重影响下,仅基于电学的逻辑门受到极大限制,光学逻辑门具有可控、非接触、无损、低耗、快速响应的特性^[9,50],可以视为潜在的解决方案。借助NPC可以实现逻辑性的简化和多样性的多元光电逻辑门控,图6展示了利用NPC效应的光/电控逻辑门构造和输出逻辑状态。华中科技大学高义华等^[51]设计制造了具有不对称石墨烯(Gr)层的薄Gr(-12 nm)/CsPbBr₃-p-GaN/厚Gr(-24 nm)双异质结构。在360 nm激光照射和0.1 V偏压下激光器件的电流立即从 $7.83 \mu\text{A}$ (I_{dark})降至 $0.24 \mu\text{A}$ (I_{light}),NPC比率($I_{\text{dark}}/I_{\text{light}}$)达到了32.6。将这种双异质结构器件p与电阻R串联演示光电逻辑门(图6(a)),在输入时,将“照射装置P”定义为“1”,“不照射”定

义为“0”。在输出时,我们将“0.100 V”定义为“1”,将“0.000 V”定义为“0”。该设备在输入“1”时输出“0”,在输入“0”时以快速稳定的响应/恢复时输出“1”,实现“非”门功能。类似地,将器件1替换电阻R,实现了三元逻辑门(图6(b))。由此可见,大的NPC有助于实现逻辑性的简化和多元性的三元光电门,对提高光电器件的性能具有极大的帮助。Gao等^[9]利用石墨烯作为内骨架支撑SnO₂纳米颗粒具有强烈的PsNPC效应,缩短了响应时间和光开关的恢复时间,与原始的具有PPC效应的SnO₂颗粒结合制作了光电逻辑门(逻辑单元如图6(c)),光学逻辑状态“1”/“0”分别对应于光的开/关。通过两个逻辑单元构成复杂的“NOR”逻辑门,当两个单元都处于光学逻辑“0”状态时,输出电压在4.5 V左右,可以视为电学逻辑“1”。对于其他情况,输出电压低于0.5 V,可以作为电学逻辑“0”来处理,如图6(d)所示。目前

在各个领域对二元逻辑门的研究较多,其中双输入逻辑门的构建最为重要,特别是“INHIBIT”门和“AND”门。对多输入和多域值逻辑门的研究非常稀缺。光信号通过光学逻辑门只需若干飞秒,

相比电路只能靠通断状态(或者说相对的高低电压)来表示“1”和“0”,光信号更丰富、灵活,比如频率(或波长)、相位、传播方向和偏振方向等,再通过与NPC和PPC的结合可扩展逻辑门的应用。

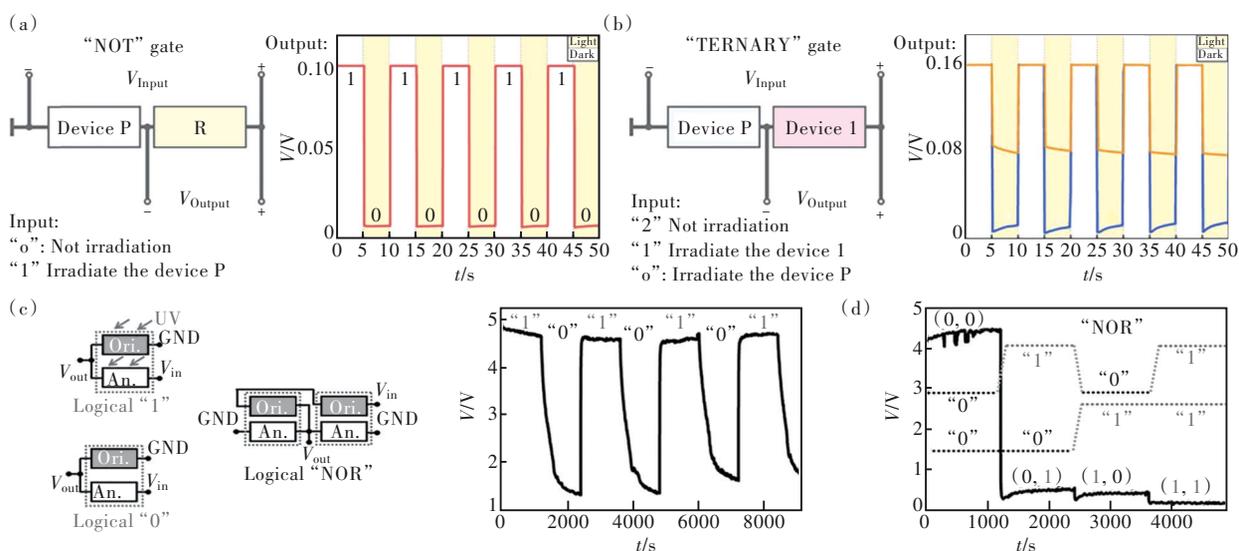


图6 NOT逻辑门(a)和三元逻辑门(b)的原理图和输出图^[51]; (c)光学逻辑“1”和“0”状态分别定义为光的开和关,在光学逻辑“1”和“0”状态下的输出图; (d)光控电学逻辑“NOR”^[9]

Fig.6 The diagrams and outputs of NOT logic gate (a) and TERNARY logic gate (b)^[51]. (c) The optical logical “1” and “0” states are defined as light on and off, respectively. The outputs diagrams of optical logical “1” and “0” states, respectively. (d) The photocontrolled electric logical “NOR”^[9]

4.3 忆阻器件和存储器件

具有数据存储和处理双重特性的光信号忆阻器已经得到广泛研究^[52]。Frieiro等^[53]报道了以透明氧化铟锡(ITO)为顶部电极的ZnO/p-Si异质结忆阻器的光活化电形成问题,正偏置下p型衬底中产生的光电子-空穴对被外部电场分开,增强了电子注入氧化锌层,促进了氧离子向顶部电极扩散形成导电纳米丝。不同电压脉冲的应用允许实现不同的电阻状态,最终实现低电阻状态,与黑暗条件相比只需要更小的电压。利用光子忆阻器件可以进行“与”、“或”、“非”和“异或”等逻辑运算^[54-56],是一种有效的光控逻辑门的应用方式。改变波长或光强获得具有多种开/关比的光致多级电阻,以减少内部芯片的尺寸和功耗,提高存储性能,而且避免了电场作为单一刺激行为的缺点。西南大学周广东等^[52]基于 MnO_x 单纳米棒的Ag/ MnO_x /Ag横向器件制造出了由于湿度变化引起的忆阻性能(高电阻态(High resistance, HRS)和低电阻态(Low resistance, LRS)),器件在湿度环境下的工作原理及不同湿度下的I-V曲线如图7(a)~(b)所示。在后续的工作中,该团队利用GQDs/

TiO_x 的界面工程构建了NPC效应和RS存储行为共存的 TiO_x 忆阻器并实现了记忆行为和多级数据存储^[57],可以明显地发现相比于单电阻变化,应用NPC效应的忆阻器功耗明显降低。利用Ag/GQDs/ TiO_x /FTO异质结忆阻器件的RS记忆行为和NPC效应制备的忆阻器点阵列,可以通过二进制编码出“S”“W”“U”的大写字母,如图7(c)~(e)所示。在一个器件中实现异光学控制的两种机制,大大减小了性能损耗以及体积大小^[58],而且其优点在非易失性存储器和光突触中也能得到充分体现。

光电电阻式随机存取存储器(Optoelectronic resistive random-access memory, ORRAM)直接利用光信号进行信息处理和存储,只需要更少的忆阻器单元就可以实现基本的逻辑运算和信息存储^[59]。中国科学院宁波材料技术与工程研究所李润伟研究员^[60]报道了一种ITO/ CeO_{2-x} /AlO₃/Al结构的电阻式开关存储器,利用NPC机制在可见光激发脉冲下实现LRS态,在电压脉冲下实现HRS态,实现多种信息功能和光电信号转换。传统的铁电随机存取存储器(Ferroelectric resistive random-

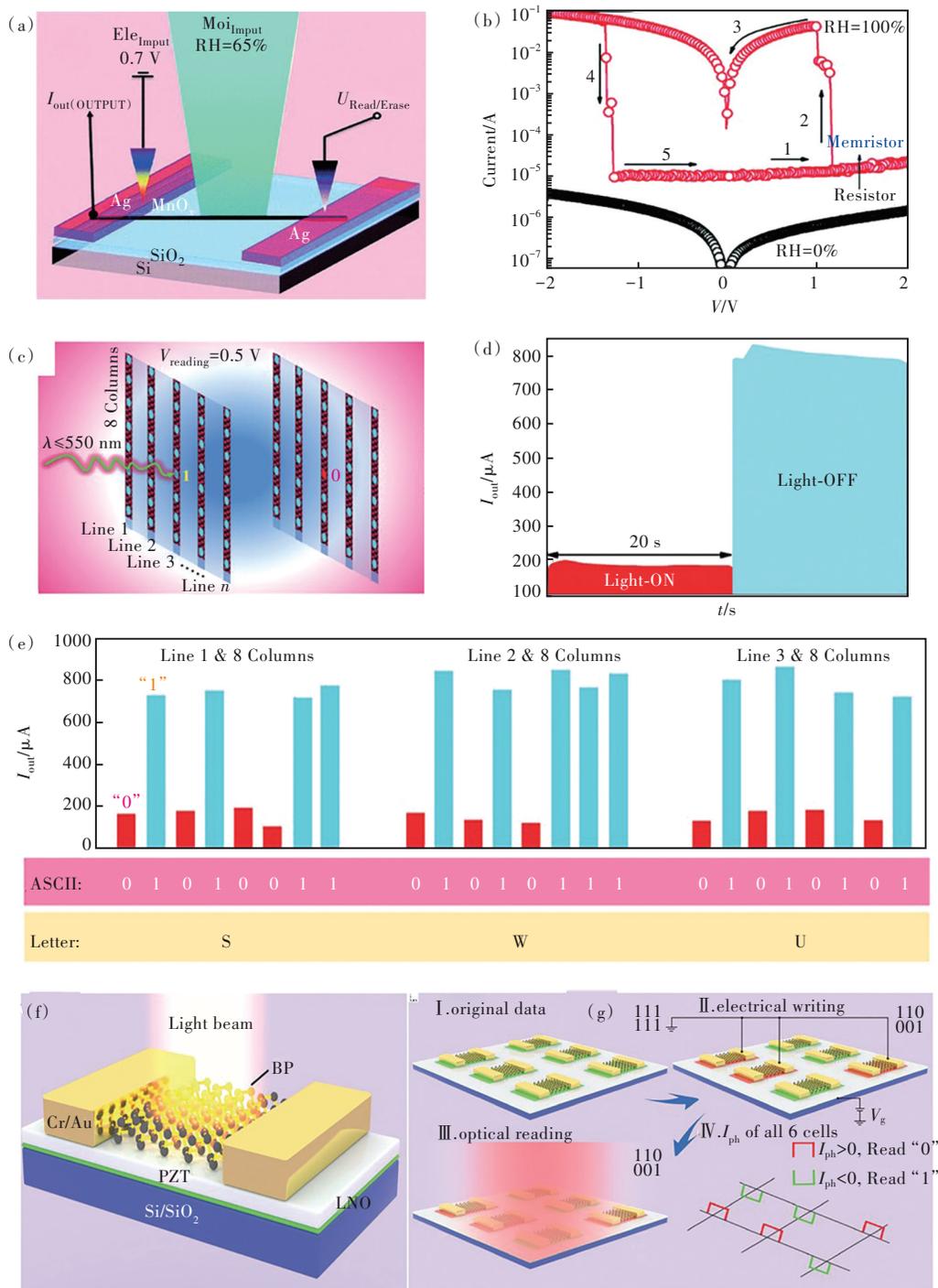


图 7 (a) Ag/MnO_x/Ag 设备在湿度下 0.7 V 脉冲电信号下的工作原理图; (b) 在相对湿度 (RH) 水平为 0% 和 100% 的水平下测量的典型 I - V 曲线^[52]; (c) Ag/GQDs/TiO_x/FTO 忆阻器点阵列在黑暗和照明下的示意图; (d) 在黑暗和光照条件下的电流-时间 (I - t) 关系; (e) 使用二进制代码的光编程过程^[57]; (f) BP/PZT 异质结构的 Fe FET 中的光电存储器示意图; (g) 集成 BP/PZT Fe FET 阵列的 6 单元光电存储器示意图^[63]

Fig.7 (a) Schematic diagram of operating at an electric signal of 0.7 V pulse under moisture for the Ag/MnO_x/Ag device. (b) Typical I - V curves measured under the relative humidity (RH) level of 0% and 100%^[52]. (c) Schematic diagram of Ag/GQDs/TiO_x/FTO memristor point array under dark and illumination. (d) Current-time (I - t) relation under dark and illumination. (e) Light programming process with the binary code^[57]. (f) Schematic illustration of the photoelectric memory in Fe FET with BP/PZT heterostructure. (g) Schematic view of a 6-cell photoelectric memory with integrated BP/PZT Fe FET array^[63]

access memory, FeRAM)每次读取之后需要重新编程,导致高功耗和读取时间延长^[61-62]。利用光逻辑门的兼容性可以实现无损数据读取,避免铁电极化减弱造成误读。苏州纳米技术与纳米仿生研究所张开教授等^[63]开发了一种可选读出的二维BP/锆钛酸铅(PZT)异质结构的FeRAM存储器(7(f)),在单个器件中通过铁电(Ferroelectric, FE)门控产生PPC和NPC,实现了“电写光读”的处理模式。如图7(g)所示,显示了动态的“电写-光读”循环和BP/PZT异质结构FE FET阵列的6单元光电存储器。每个单元的Fe FET在开始(I)时被随机分配极化方向(“1”或“0”状态),数据可以通过在每个单元的PZT薄膜上进行极化(即电写入),如(II)所示。通过照亮整个存储阵列,使光电流 I_{ph} 在“1”状态为负,在“0”状态为正(即光学读取),实现极化依赖的光学读取数据,如(III)和(IV)所示。另一方面,有报道使用二维铁电CuInP₂S₆(CIPS)和半导体MoTe₂展示了一种可重构异质结构的肖特基势垒晶体管,可以在没有外部电源的情况下保持运行,通过源极/漏极接触中的对称电子和空穴掺杂可以分别产生n型和p型晶体管,其中n-n掺杂和p-p掺杂导致NPC和PPC,具有非对称(n-p或p-n)触点的晶体管具有光伏效应,这些晶体管通过不同的掺杂表现出可调谐的光响应^[64]。

忆阻器在信息存储、逻辑运算、神经形态器件领域具有独特的优势,忆阻器阻变性能的不稳定制约着忆阻器的发展,NPC的出现可以模拟高阻值状态,可以有效避免阈值电压和高低阻值的分散性,减少甚至避免错误的读写操作。大的电导率开关比、双稳态的稳定性以及栅电压的重写性表明NPC行为可以应用于存储器件,同时具有NPC-PPC可调谐光响应的材料增加了忆阻器件材料的可选择性。

4.4 神经形态器件

基于类脑计算能够大规模地同时存储和处理数据^[58,65],进行自我学习、模式识别、问题处理、高度并行计算等活动。相比电信号,光具有超高速、宽带宽和低串扰等优势^[66],同时光作为辅助编程方法有利于降低长距离量子通信的能耗,提高其可靠性^[67]。Yoo等^[68]基于WSe₂/石墨烯异质结构报道了一种具有顶部浮栅结构的光电整流存储器,通过激光脉冲和栅极电压脉冲调谐,NPC和PPC表现出阶梯式的多级光电记忆效应,可以完美地

模拟抑制性突触后电流(Inhibitory post-synaptic current, IPSC)和兴奋性突触后电流(Excitatory post-synaptic current, EPSC)。基于正负光电导效应制造的人工光电突触器件在一个设备中实现光学控制的突触行为,很好地弥补了信号延迟、大功耗的缺点^[69],同时具有全光控模拟兴奋性和抑制性行为的潜力^[31,67,70]。Ho等^[70]使用p型2,7-二辛基[1]苯并噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩(C₈-BTBT)和n型苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PC₆₁BM)的有机薄膜来包裹InGaAs纳米线平行阵列,实现了持续的NPC或PPC,可调谐光电导性具有对不同激发态的突触行为。使用两种不同的具有负、正光导率的光突触器件(即InGaAs/C₈-BTBT和InGaAs/PC₆₁BM)构建光输入电输出型神经元阵列,利用这些突触装置对不同辐照功率密度和波长(即红、绿、蓝状态)的光响应特性来模拟人眼的视觉处理和识别功能。基于NPC和PPC设备模拟人眼视觉处理和识别功能的神经元阵列如图8(a)~(f)所示,器件的电导率可以通过辐照功率密度和波长进行调制。每一对光突触器件都通过相应的电压输入,对于模拟人眼视觉的功能实现了100%的分类精度。

神经形态器件对于材料的生物相容性要求很高,类似ATPs、蛋白质和肽等有机材料备受关注,但是由于肽基材料的宽频带隙结构以及金属电子传输特性,导致制备具有可调性的多功能有源电子设备仍然备受挑战^[70-72]。近期,有研究团队报道了环酪氨酸酪氨酸(cyclo-YY)自组装的肽纳米纤维,其NPC和PPC可以通过偏置电压进行调节^[71]。由于视觉系统结合了多波长信号和数据处理的功能,利用NPC可调光电导性的大规模人工突触阵列构建视觉系统的硬件内核可以降低复杂性和功耗^[70]。Kim等^[72]报道了一种基于具有氟化侧链的氯化萘二亚胺(Cl₂-NDI)和四苯氧基取代的茈萘双酰亚胺J-聚集体(PBI-1)的有机突触光电晶体管(如图8(g)),模拟了与视觉有关的光谱偏振。在不同偏振的“T”和“I”照明模式下偏振成像传感器阵列如图8(h)~(i)所示,该器件在低和高偏压条件下表现出对波长和偏振的依赖性,包括光刺激的PPC和NPC。将集光学传感和长时记忆功能结合一体的非易失性光电存储器能够高效处理和存储,对于一些智能场景或者视觉传感具有重要作用^[67,73]。浙江大学硅材料国家重点实验室皮孝东

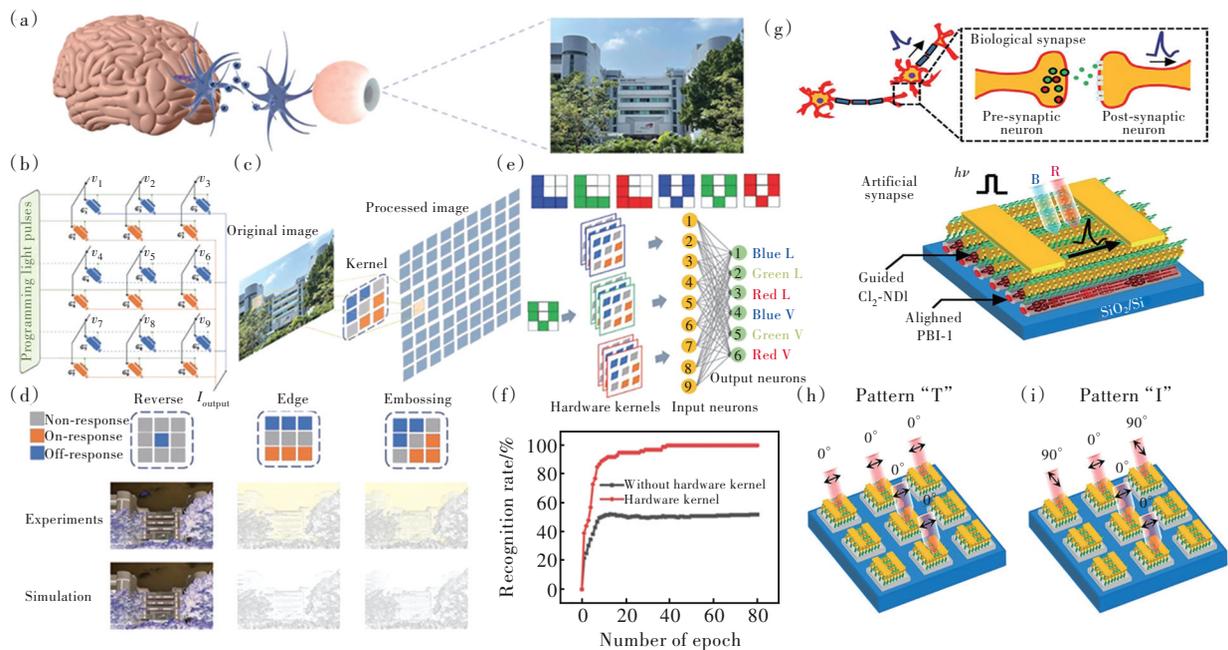


图 8 (a)人类视觉系统示意图;(b)内核阵列网络示例;(c)基于硬件内核的视觉处理功能;(d)硬件内核运行的实验和仿真结果;(e)用于分类和识别的神经网络示意图;(f)评估使用和不使用硬件内核神经网络的识别率^[70];(g)突触光电晶体管;(h)~(i)在一个3×3的光电突触器件网格上,由(h)中相同的线性偏振光(图案“T”)和(i)混合偏振方向(图案“I”)组成^[72]

Fig.8 (a)Schematic illustration of the human visual system. (b)Demonstration of the kernel array network. (c)Functions of visual processing based on the hardware kernel. (d)Experimental and simulation results of the hardware kernel operation. (e)Schematic illustration of the neural network for classification and recognition. (f)The recognition rate of the neural network evaluated with and without hardware kernels^[70]. (g)Synaptic phototransistor. (h)–(i)Schematic illustration of two T-shaped illumination patterns onto a 3×3 optoelectronic synapse device grid consisting of linearly polarized light in (h) the same(pattern“T”) as well as (i) mixed polarization direction(pattern“I”)^[72]

等^[74]利用 Si NCs/P₃HT 混合结构开发了双重工作模式以显示出不同的突触性能。在不同波长光照下,光生电子被困在异质结之间的势阱或 P₃HT/SiO₂之间的界面上,在三端突触晶体管模式下显示出波长选择性突触可塑性,人工神经网络经过多次训练循环后,MNIST 数据库中手写数字的识别率达到了 90.4%;两端模式下作为一种突触金属氧化物半导体器件,通过光学刺激模拟尖峰时序可塑性(Spike-timing-dependent plasticity, STDP)。脉冲刺激频率依赖可塑性(Spiking-rate-dependent plasticity, SRDP)学习规则中的阈值频率(θ_m)作为增强到抑制转变的临界点,受到历史活动和历史活动与光学尖峰之间的间隔时间(Δt)的调节,这

对模拟图像的边缘检测和实时图像处理的各种应用(比如自动驾驶)具有重要意义。

光电神经形态器件基于突触和神经元的部分功能可以实现简单图像的探测、预处理与记忆等,在视觉模拟、人工感知系统以及神经形态计算等方面得到初步应用,然而在应用功能上还很简单。NPC 的有效利用和 NPC-PPC 的可逆转换有助于实现较为复杂的功能,提高器件稳定性以及功能模拟的精度,对构建感/存/算一体化的新型人工视觉系统具有重要意义。

近年来,具有 NPC 效应的材料被相继报道,表 1 列出了部分材料的 NPC 或 NPC-PPC 的响应光谱、响应时间/响应率、NPC-PPC 的转换条件以及

表 1 基于 PPC/NPC 的光电器件性能比较及其应用

Tab. 1 Comparison of performance of optoelectronic devices based on PPC/NPC and their application

材料	PPC 和 NPC	响应波长/nm	PPC/响应时间/响应率	NPC/响应时间/响应率	NPC-PPC 转换	应用	参考文献
InAs NWs	Both	Vis-NIR		<5 ms	V_{sd} and λ	Optical memory	[6]

表 1(续)

材料	PPC 和 NPC	响应波 长/nm	PPC/ 响应时间/ 响应率	NPC/ 响应时间/ 响应率	NPC- PPC 转换	应用	参考 文献
(NH ₄) ₂ S-InAs	NPC	635	~330 ms	<48 ms		phototransistor	[27]
ArS-InAs	NPC	635	~280 ms	<48 ms		phototransistor	[27]
Gr/CsPbBr ₃ -p-GaN/Graphene	NPC	360		113 μs	V _{bias}	“TERNARY” optoelectronic logic gate	[51]
CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ -ZnO	NPC	532		10 s			[75]
Ag-CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ -ZnO	NPC	450		5.4 s			[76]
Cs ₃ Bi ₂ Cl ₉	NPC	White light		17 mA/W			[77]
Cs ₃ Bi ₂ Br ₉	NPC	White light		6.42 mA/W			[78]
BP/MoS ₂	Both	690 ~ 900		0.9 A/W (690 nm)	λ=MoS ₂ bandgap		[31]
BP FET	NPC	830		53 A/W		infrared photodetector	[46]
Cu _{1.8} Se	NPC	White light		621 A/W		Joule and photothermal heating	[45]
Cu _{2.5} Se	NPC	White light		45 A/W		Joule and photothermal heating	[45]
MoS ₂ FET	Both	Vis-NIR	10 ⁴ ~10 ⁵ A/W (454 nm)	2.3 A/W	λ	weak optical signal detection	[19]
Graphene/SnS ₂	Both	365~2 240	7 700 A/W (470 nm)	2 A/W (1 064 nm)	λ		[12]
Graphene/C ₆₀ /Bi ₂ Te ₃ /C ₆₀ /Graphene	Both	400~1 800	1×10 ⁵ A/W (850 nm)	3×10 ⁶ A/W 250 μs (490 nm)	V _c and λ		[79]
InP QDs/BP	NPC			1×10 ⁹ A/W (405 nm)			[80]

相关应用。可以看出,NPC具有巨大的发展潜力,其对基于PPC的器件功能进行了拓展,尤其是在宽谱探测方面,NPC与PPC的调谐应用在逻辑器件、存储器件、神经形态器件中拥有广泛的应用前景。

5 总结与展望

负光电导效应(NPC)的产生是一个复杂的过程,极易受缺陷密度、掺杂浓度、载流子的散射、激发光波长/光强、外界环境等因素的影响。因此,在一些核壳包覆结构、低维材料构建的异质结中,可通过调控材料中的带隙缺陷、势垒厚度及宽度、界面能带匹配、表面态和受体能级作为陷阱中心捕获载流子或利用低维材料晶格扰动导致的光辐射热效应来构建负光电导器件,某些供体型掺杂会形成类DX(D:供体原子;X:未指定的晶格缺陷)中心、深势阱捕获载流子。在涉及金属纳米颗粒或者电极的情况下,表面等离子体激元的存在

导致散射增强或者产生额外的散射通道,从而降低载流子迁移率和电导率,LSPR会增强材料的光捕获能力。另外,光辐射热效应也会发生声子散射或产生的热载流子被单分子层捕获,塞贝克效应导致的温度梯度在光诱导下会产生额外的载流子损耗,降低载流子的密度,同时还对气体的解吸过程产生影响。材料表面分子的吸附-解吸问题通常会伴随着光门效应,电荷会在气体分子/离子和材料之间转移,在一定情况下会形成局域态(比如OH或O₂基团)作为散射中心导致电导率的下降。某些材料气体分子的吸附-解吸会产生类似自清洁的效果。更复杂的机制如二次热电子的产生、电子分布的热拓宽、带内散射等,都参与了导致NPC发生的瞬态光响应过程。通过改变外部偏置电压、电极的构造连接、光功率大小也可以对异质结构的负光电导性质进行调控。就目前而言,负光电导器件的报道还较少且在某些文献中尚未对器件中的负光电导效应机制给出充分的解

释,需要更多的理论和实验来分析与验证。

NPC效应可以使光电探测器具有高响应率,拓展紫外到红外范围内的光谱响应。通过光电双控或者全光子控制的逻辑器件耗能小、速度快,改变偏置电压、湿度、温度、入射光波长和强度,光电导率可以在NPC和PPC之间切换,扩大了其在宽带光电传感的应用前景。结合正负光电导器件和负光电导器件构建光电逻辑门可以实现功能齐全的逻辑运算和光存储,可有效运用于逻辑阵列和神经形态器件。为了有效地控制电导率开关,还需要进行更多的研究。卤化物钙钛矿是一种新兴的半导体,特别是在光检测应用方面,其NPC的大小可以通过结构、形态和

组分的变化进行有效的调整,可以有效应用于超敏探测器和弱光检测。基于NPC概念的钙钛矿器件的制造还需要投入更多的研究工作,并了解这类半导体中NPC产生的机理。虽然对NPC效应的研究仍处于起步阶段,但它在光电探测、忆阻器件、逻辑门电路、存储器件、神经形态器件等领域已显示出巨大的应用潜力,为今后开发新型光电子器件提供了新的思路。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230285>.

参 考 文 献:

- [1] CUI B Y, XING Y H, HAN J, *et al.* Negative photoconductivity in low-dimensional materials [J]. *Chin. Phys. B*, 2021, 30(2): 028507.
- [2] CHOU M J, TSUI D C, WEIMANN G. Negative photoconductivity of two-dimensional holes in GaAs/AlGaAs heterojunctions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, 47(6): 609-611.
- [3] BAEK E, RIM T, SCHÜTT J, *et al.* Negative photoconductance in heavily doped Si nanowire field-effect transistors [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(11): 6727-6734.
- [4] ZHANG X F, ZHANG Y Y, PAN D, *et al.* Negative photoconductive effects in uncooled InAs nanowire photodetectors [J]. *Front. Phys.*, 2021, 9: 725680.
- [5] SUN J L, ZHANG W, ZHU J L, *et al.* Negative photoconductivity induced by surface plasmon polaritons in Ag nanowire macrobundles [J]. *Opt. Express*, 2010, 18(5): 4066-4073.
- [6] 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 Lett.*, 2015, 15(9): 5875-5882.
- [7] JIN H N, CHEN Y B, ZHANG L W, *et al.* Positive and negative photoconductivity characteristics in CsPbBr₃/graphene heterojunction [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(8): 085202.
- [8] HÖPFEL R A. Extremely high negative photoconductivity in *p*-modulation-doped GaAs quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 52(10): 801-803.
- [9] DING L W, LIU N S, LI L Y, *et al.* Graphene-skeleton heat-coordinated and nanoamorphous-surface-state controlled pseudo-negative-photoconductivity of tiny SnO₂ nanoparticles [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(23): 3525-3532.
- [10] KIM B H, KWON S H, GU H H, *et al.* Negative photoconductivity of WS₂ nanosheets decorated with Au nanoparticles via electron-beam irradiation [J]. *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, 2019, 106: 45-49.
- [11] RYZHII V, RYZHII M, PONOMAREV D S, *et al.* Negative photoconductivity and hot-carrier bolometric detection of terahertz radiation in graphene-phosphorene hybrid structures [J]. *J. Appl. Phys.*, 2019, 125(15): 151608.
- [12] ZHAO Y, TSAI T Y, WU G, *et al.* Graphene/SnS₂ van der Waals photodetector with high photoresponsivity and high photodetectivity for broadband 365–2 240 nm detection [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(9): 47198-47207.
- [13] LO I, CHEN S J, LEE Y C, *et al.* Negative persistent photoconductivity in II-VI ZnS_{1-x}Se_x/Zn_{1-y}Cd_ySe quantum wells [J]. *Phys. Rev. B*, 1998, 57(12): R6819-R6822.
- [14] BANGOLLA H K, SIAO M D, HUANG Y H, *et al.* Composition-dependent photoconductivities in indium aluminium nitride nanorods grown by magnetron sputter epitaxy [J]. *Nanoscale Adv.*, 2022, 4(22): 4886-4894.
- [15] AKIMOV B A, BOGOYAVLENSKIY V A, RYABOVA L I, *et al.* Experimental study of negative photoconductivity in *n*-PbTe(Ga) epitaxial films [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 61: 16045-16051.
- [16] NIU W B, CHEN H, CHEN R, *et al.* NaYF₄:Yb, Er-MoS₂: from synthesis and surface ligand stripping to negative infra-red photoresponse [J]. *Chem. Commun.*, 2015, 51(43): 9030-9033.

- [17] VARDI A, BAHIR G, SCHACHAM S E, *et al.* Negative photoconductivity due to intraband transitions in GaN/AlN quantum dots [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, 108(10): 104512.
- [18] AKAZAKI T, HASHIBA H, YAMAGUCHI M, *et al.* Interplay between negative photoconductivity and enhanced andreev reflection in InGaAs-based S-Sm-S junctions when exposed to infrared light [J]. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2009, 150(5): 052004.
- [19] WU J Y, CHUN Y T, LI S P, *et al.* Broadband MoS₂ field-effect phototransistors: ultrasensitive visible-light photoresponse and negative infrared photoresponse [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(7): 1705880.
- [20] QIN J X, YANG X G, LV C F, *et al.* Humidity sensors realized *via* negative photoconductivity effect in nanodiamonds [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(16): 4079-4084.
- [21] FAN Z Y, DUTTA D, CHIEN C J, *et al.* Electrical and photoconductive properties of vertical ZnO nanowires in high density arrays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(21): 213110.
- [22] FANG H H, HU W D. Photogating in low dimensional photodetectors [J]. *Adv. Sci.*, 2017, 4(12): 1700323.
- [23] PANIGRAHI S, BERA A, BASAK D. Encapsulation of 2-3-nm-sized ZnO quantum dots in a SiO₂ matrix and observation of negative photoconductivity [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, 1(10): 2408-2411.
- [24] DAVIDENKO N A, DAVIDENKO I I, DEREVYANKO N A, *et al.* Negative photoconductivity of ferrocenyl-containing oligomer films with a merocyanine dye [J]. *High Energy Chem.*, 2011, 45(3): 240-244.
- [25] LI H D, ALRADHI H, JIN Z M, *et al.* Novel type-II InAs/AlSb core-shell nanowires and their enhanced negative photocurrent for efficient photodetection [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(8): 1705382.
- [26] HAN Y X, ZHENG X, FU M Q, *et al.* Negative photoconductivity of InAs nanowires [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18(2): 818-826.
- [27] SHEN L F, YIP S, LAN C Y, *et al.* Enhanced negative photoconductivity in InAs nanowire phototransistors surface-modified with molecular monolayers [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2018, 5(3): 1701104.
- [28] LONG M S, WANG P, FANG H H, *et al.* Progress, challenges, and opportunities for 2D material based photodetectors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 29(19): 1803807.
- [29] WANG Y, LIU E F, GAO A Y, *et al.* Negative photoconductance in van der Waals heterostructure-based floating gate phototransistor [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(9): 9513-9520.
- [30] AHMED T, ROY K, KAKKAR S, *et al.* Interplay of charge transfer and disorder in optoelectronic response in graphene/hBN/MoS₂ van der Waals heterostructures [J]. *2D Mater.*, 2020, 7(2): 025043.
- [31] JAWA H, VARGHESE A, GHOSH S, *et al.* Wavelength-controlled photocurrent polarity switching in BP-MoS₂ heterostructure [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(25): 2112696.
- [32] SCHUBERT E F, PLOOG K. Shallow and deep donors in direct-gap *n*-type Al_xGa_{1-x}As:Si grown by molecular-beam epitaxy [J]. *Phys. Rev. B*, 1984, 30(12): 7021-7029.
- [33] POWELL A L, BUTTON C C, ROBERTS J S, *et al.* Observation of persistent negative photoconductivity effect in Al-GaAs/GaAs modulation-doped structures [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 67(21): 3010-3013.
- [34] PARAMANIK S, PAL A J. Combining negative photoconductivity and resistive switching towards in-memory logic operations [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(10): 5001-5010.
- [35] DI BARTOLOMEO A, URBAN F, FAELLA E, *et al.* PtSe₂ phototransistors with negative photoconductivity [J]. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2021, 1866(1): 012001.
- [36] CADIZ F, ROBERT C, WANG G, *et al.* Ultra-low power threshold for laser induced changes in optical properties of 2D molybdenum dichalcogenides [J]. *2D Mater.*, 2016, 3(4): 045008.
- [37] HUANG H M, CHEN R S, CHEN H Y, *et al.* Photoconductivity in single AlN nanowires by subband gap excitation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(6): 062104.
- [38] ZHU J L, ZHANG G W, WEI J Q, *et al.* Negative and positive photoconductivity modulated by light wavelengths in carbon nanotube film [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(12): 123117.
- [39] ZHENG J G, SUN J L, XUE P. Negative photoconductivity induced by surface plasmon polaritons in the Kretschmann configuration [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2011, 28(12): 127302.
- [40] 虞华康, 刘伯东, 吴婉玲, 等. 表面等离激元增强的光和物质相互作用 [J]. *物理学报*, 2019, 68(14): 149101.
YU H K, LIU B D, WU W L, *et al.* Surface plasmaons enhanced light-matter interactions [J]. *Acta Phys. Sinica*,

- 2019, 68(14): 149101. (in Chinese)
- [41] WANG R, WANG J L, LIU T, *et al.* Controllable inverse photoconductance in semiconducting nanowire films [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(36): 2204698.
- [42] NAKANISHI H, BISHOP K J M, KOWALCZYK B, *et al.* Photoconductance and inverse photoconductance in films of functionalized metal nanoparticles [J]. *Nature*, 2009, 460(7253): 371-375.
- [43] WANG P F, LIU Y, YIN J, *et al.* A tunable positive and negative photoconductive photodetector based on a gold/graphene/p-type silicon heterojunction [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(4): 887-896.
- [44] KOPPENS F H L, MUELLER T, AVOURIS P, *et al.* Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9(10): 780-793.
- [45] SINGH S C, PENG Y, RUTLEDGE J, *et al.* Photothermal and joule-heating-induced negative-photoconductivity-based ultra-responsive and near-zero-biased copper selenide photodetectors [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2019, 1(7): 1169-1178.
- [46] MIAO J S, SONG B, LI Q, *et al.* Photothermal effect induced negative photoconductivity and high responsivity in flexible black phosphorus transistors [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 6048-6056.
- [47] JENSEN S A, MICS Z, IVANOV I, *et al.* Competing ultrafast energy relaxation pathways in photoexcited graphene [J]. *Nano Lett.*, 2014, 14(10): 5839-5845.
- [48] FRENZEL A J, LUI C H, SHIN Y C, *et al.* Semiconducting-to-metallic photoconductivity crossover and temperature-dependent Drude weight in graphene [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 113(5): 056602.
- [49] ZHAO S, SUN J M, YIN Y X, *et al.* In situ growth of GeS nanowires with sulfur-rich shell for featured negative photoconductivity [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(12): 3046-3052.
- [50] ANAGHA E G, JEYACHITRA R K. Review on all-optical logic gates: design techniques and classifications-heading toward high-speed optical integrated circuits [J]. *Opt. Eng.*, 2022, 61(6): 060902.
- [51] CHEN Y B, JIN H N, YIN T T, *et al.* A large inverse photoconductance based on an asymmetric van der Waals bi-heterostructure [J]. *Nano Energy*, 2022, 103: 107770.
- [52] ZHOU G D, SUN B, REN Z J, *et al.* Resistive switching behaviors and memory logic functions in single MnO_x nanorod modulated by moisture [J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55(67): 9915-9918.
- [53] BLÁZQUEZ O, FRIEIRO J L, LÓPEZ-VIDRIER J, *et al.* Light-activated electroforming in ITO/ZnO/p-Si resistive switching devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, 115(26): 261104.
- [54] TAN H W, LIU G, YANG H L, *et al.* Light-gated memristor with integrated logic and memory functions [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 11298-11305.
- [55] WANG Y, LV Z Y, LIAO Q F, *et al.* Synergies of electrochemical metallization and valance change in all-inorganic perovskite quantum dots for resistive switching [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(28): 1800327.
- [56] MEHONIC A, GERARD T, KENYON A J. Light-activated resistance switching in SiO_x RRAM devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, 111(23): 233502.
- [57] ZHOU G D, SUN B, HU X F, *et al.* Negative photoconductance effect: an extension function of the TiO_x-based memristor [J]. *Adv. Sci.*, 2021, 8(13): 2003765.
- [58] VAN DE BURGT Y, LUBBERMAN E, FULLER E J, *et al.* A non-volatile organic electrochemical device as a low-voltage artificial synapse for neuromorphic computing [J]. *Nat. Mater.*, 2017, 16(4): 414-418.
- [59] JI W W, ZHOU H Y, YE Y L, *et al.* Trap-related nonvolatile negative photoconductivity in a single Ag@Al₂O₃ hybrid nanorod for a photomemory with light - writing and bias-erasing [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(24): 1901154.
- [60] TAN H W, LIU G, ZHU X J, *et al.* An optoelectronic resistive switching memory with integrated demodulating and arithmetic functions [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(17): 2797-2803.
- [61] GUO R, YOU L, ZHOU Y, *et al.* Non-volatile memory based on the ferroelectric photovoltaic effect [J]. *Nat. Commun.*, 2013, 4: 1990.
- [62] KO C, LEE Y, CHEN Y B, *et al.* Ferroelectrically gated atomically thin transition-metal dichalcogenides as nonvolatile memory [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(15): 2923-2930.
- [63] XIE L, CHEN X, DONG Z, *et al.* Nonvolatile photoelectric memory induced by interfacial charge at a ferroelectric PZT-gated black phosphorus transistor [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2019, 5(8): 1900458.
- [64] ZHAO Z J, RAKHEJA S, ZHU W J. Nonvolatile reconfigurable 2D Schottky barrier transistors [J]. *Nano Lett.*, 2021,

- 21(21): 9318-9324.
- [65] CHEN X, CHEN B K, JIANG B, *et al.* Nanowires for UV-Vis-IR optoelectronic synaptic devices [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(1): 2208807.
- [66] 沈柳枫, 胡令祥, 康逢文, 等. 光电神经形态器件及其应用 [J]. *物理学报*, 2022, 71(14): 148505.
SHEN L F, HU L X, KANG F W, *et al.* Optoelectronic neuromorphic devices and their applications [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2022, 71(14): 148505. (in Chinese)
- [67] LAI H J, ZHOU Y, ZHOU H B, *et al.* Photoinduced multi-bit nonvolatile memory based on a van der Waals heterostructure with a 2D-perovskite floating gate [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(19): 2110278.
- [68] KIM S H, PARK M U, LEE C, *et al.* Rectifying optoelectronic memory based on WSe₂/graphene heterostructures [J]. *Nanoscale Adv.*, 2021, 3(17): 4952-4960.
- [69] RAO D, PILLAI A I K, GARBRECHT M, *et al.* Scandium nitride as a gateway III-nitride semiconductor for both excitatory and inhibitory optoelectronic artificial synaptic devices [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2023, 9(3): 2200975.
- [70] XIE P S, CHEN X, ZENG Z X, *et al.* Artificial visual systems with tunable photoconductivity based on organic molecule-nanowire heterojunctions [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(4): 2209091.
- [71] SHI H Y, LI M L, SHI J L, *et al.* Self-assembled peptide nanofibers with voltage-regulated inverse photoconductance [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(1): 1057-1064.
- [72] KIM J H, STOLTE M, WÜRTHNER F. Wavelength and polarization sensitive synaptic phototransistor based on organic n-type semiconductor/supramolecular J-aggregate heterostructure [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(11): 19523-19532.
- [73] LAI H J, LU Z L, LU Y H, *et al.* Fast, multi-bit, and Vis-infrared broadband nonvolatile optoelectronic memory with MoS₂/2D-perovskite van der Waals heterojunction [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(6): 2208664.
- [74] WANG Y, ZHU Y Y, LI Y Y, *et al.* Dual-modal optoelectronic synaptic devices with versatile synaptic plasticity [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(1): 2107973.
- [75] CHEN F, SHI Z L, CHEN J P, *et al.* Dynamics of interfacial carriers and negative photoconductance in CH₃NH₃PbBr₃-ZnO heterostructure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2021, 118(17): 171901.
- [76] LV Y J, CHEN F, ZHANG Z H, *et al.* Ag nanowires assisted CH₃NH₃PbBr₃-ZnO heterostructure with fast negative photoconductive response [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2022, 121(6): 061902.
- [77] TAILOR N K, MAITY P, SAIDAMINOV M I, *et al.* Dark self-healing-mediated negative photoconductivity of a lead-free Cs₃Bi₂Cl₉ perovskite single crystal [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(9): 2286-2292.
- [78] TAILOR N K, MAITY P, SATAPATHI S. Observation of negative photoconductivity in lead-free Cs₃Bi₂Br₉ perovskite single crystal [J]. *ACS Photonics*, 2021, 8(8): 2473-2480.
- [79] PAN R, CAI Y L Y, ZHANG F F, *et al.* High performance graphene-C₆₀-bismuth telluride-C₆₀-graphene nanometer thin film phototransistor with adjustable positive and negative responses [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(10): 2206997.
- [80] KWAK D H, RAMASAMY P, LEE Y S, *et al.* High-performance hybrid InP QDs/black phosphorus photodetector [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(32): 29041-29046.



刘凯(1998-),男,河南商丘人,硕士研究生,2021年于河南城建学院获得学士学位,主要从事钙钛矿发光材料与器件的研究。

E-mail: 202261121018@njtech.edu.cn



陈峰(1987-),男,安徽亳州人,博士,副教授,硕士生导师,2019年于东南大学获得博士学位,主要从事微/纳半导体材料制备与光电功能器件设计。

E-mail: fengchenzql@njtech.edu.cn



刘威(1993-),男,湖北孝感人,博士,副教授,硕士生导师,2021年于东南大学获得博士学位,主要从事光电材料与器件方面的研究。

E-mail: liuwei@zafu.edu.cn