

ZnO 基器件中的负光电导特性研究

张晴怡¹, 杨羽欣², 刘 凯¹, 王 雷¹, 陈 峰^{1*}, 徐春祥^{3*}

(1. 南京工业大学数理科学学院, 江苏 南京 211816;

2. 南京工业大学 2011 学院, 江苏 南京 211816;

3. 东南大学电子科学与工程学院, 江苏 南京 210096)

摘要: 作为第三代半导体电子器件中最著名的 n 型金属氧化物之一, 氧化锌的高检出率、高光学增益、高灵敏度等特点常用于高性能紫外光电探测器的构筑。氧化锌的光电导行为强烈依赖于其表界面性质和导带附近的缺陷态对光生载流子的捕获和去捕获。研究发现, 由于载流子的损耗和缺陷捕获, 在 ZnO 器件中还能够观察到持续光电导现象 (Persistent Photoconductivity) 甚至负光电导 (Negative Photoconductivity, NPC) 效应。本文从 ZnO 器件的正光电导机理出发, 详细介绍了 ZnO 基器件中在不同制备条件和环境温度、不同驱动方式、介质复合和异质结构中观察到的负光电导现象及其产生负光电导效应的微观物理机制。氧化锌负光电导特性的研究可为构建高效逻辑电路、发光二极管、太阳能电池和超高分辨率成像传感器提供新思路。

关键词: 氧化锌; 光电性质; 负光电导

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240270 CSTR: 32170.14.CJL.20240270

Negative photoconductivity in ZnO devices

ZHANG Qingyi¹, YANG Yuxin², LIU Kai¹, WANG Lei¹, CHEN Feng^{1*}, XU Chunxiang^{3*}

(1. School of physical and Mathematical Sciences, NanJing Tech University, NanJing 211816, China;

2. 2011 College, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China;

3. School of Electronic Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

* Corresponding Authors, E-mail: fengchenzql@njtech.edu.cn; xcxsou@seu.edu.cn

Abstract: As one of the best-known n-type metal oxides in third-generation semiconductor electronic devices. In particular, with its high detection rate, high optical gain, and high sensitivity, ZnO is commonly used in the construction of high-performance ultraviolet photodetectors. The photoconductivity behavior of zinc oxide strongly depends on its surface interface properties and the trapping and detrapping of photogenerated carriers by defect states near the conduction band. Researches have found that persistent photoconductivity and even negative photoconductivity (NPC) effects can be observed in ZnO devices due to carrier loss and defect trapping. This paper starts from the positive photoconductivity mechanism of ZnO devices, and provides a detailed introduction to the negative photoconductivity phenomena observed in ZnO-based devices under different preparation conditions and ambient temperatures, different driving methods, dielectric recombination, and heterostructures, as well as the microscopic physical mechanisms responsible for the negative photoconductivity effect. Underlying the NPC effect of ZnO can provide a feasible approach for constructing highly efficiency logic circuits, light-emitting diodes, solar cells, and ultra-high resolution imaging sensors.

Key words: zinc oxide; optoelectronic properties; negative photoconductivity

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金 (62104103, 62275120)

Supported by National Natural Science Foundation of China (62104103, 62275120)

1 引 言

一般情况下,半导体材料在光照下会产生非平衡载流子,从而增加其电导率形成正光电导。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。迄今为止,在多种类型的半导体材料中都发现了NPC现象^[1,2]。而对于负光电导效应的产生主要归因于载流子的俘获、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^[3]。NPC强烈依赖入射光子能量,常用于特定波长的光电探测器^[1,2]。目前,基于NPC效应构筑的光电器件在通信、空间探索和环境监测等得到广泛应用。而集成负光电导和正光电导效应可进一步拓展光电器件功能化设计^[4,5]。作为第三代半导体的代表性光电功能材料,氧化锌(ZnO)是一种对可见光波长范围透明的直接宽带隙半导体($E_g = 3.37$ eV),激子结合能高达60 meV(比氮化镓高2.4倍),因此氧化锌有望作为优异的紫外发光/激光二极管材料^[6,7]。同时,氧化锌的折射率约为2.05,使其很容易地从光学器件中提取光,具有高检出率、高光学增益和高灵敏度,在紫外线(UV)光电探测器领域得到了广泛的研究^[8]。此外,氧化锌因其具有光催化活性、稳定性和高灵敏度被用于光催化^[9]和气体传感器^[10]领域。

ZnO作为一种多功能宽带隙半导体材料,主要因其成键介于离子半导体和共价半导体之间^[11,12]。ZnO的六角晶格属于 $P6_3mc$ 空间群,两个晶格常数为 $a=b=0.32539$ nm和 $c=0.52098$ nm^[13]。在元素周期表第六组的所有元素中,氧的电离能最高,从而决定了Zn(3d)和O(2p)轨道之间的强轨道耦合作用,ZnO通常表现出n型导电性,即使没有故意掺杂也是如此。此外,由于其结构相对开放,存在很多缺陷。ZnO的缺陷主要包括:供体氧空位(O_V)和锌间隙(Zn_i),受体锌空位(Zn_V)、氧间隙(O_i)和反位点氧(O_{Zn})^[14]。ZnO本征点缺陷的形成能取决于Zn和O的费米能级位置、电荷状态和化学势。在富O条件下,缺陷的形成能按 $Zn_V < O_i < O_{Zn} < O_V$ 等顺序排列^[15]。氧化锌可见区的光致发光(PL)通常来自于各种固有缺陷,分别与 Zn_i 、 O_V 和 O_i 缺陷能级有关。氧化锌的光发射强烈地依赖于生长条件和所使用的生长方法。实验研究表明,绿色发光的来源可以由多种因素造成,即

使是在同一ZnO单晶样品中, Zn_i 与 H^+ 和 O_i 耦合都会产生偏移较小的绿色发光^[16]。在纯Ar和纯 O_2 中生长的氧化锌薄膜中观察到的约2.8 eV的主要深能级发射为绿色和橙红色。在用有机金属化学气相沉积法(MOCVD)生长的样品中,降低 O_2 的比例将导致广泛的深能级发射的形成,而在富氧条件下产生了 Zn_V 和 O_i 相关的蓝色和橙红色的光发射^[17]。氧化锌的功能特性受到缺陷的强烈影响,因此,氧化锌材料的缺陷工程在局部缺陷、扩展缺陷、杂质缺陷、表面缺陷等方面一直是影响器件性能的关键因素。本文从ZnO器件的正光电导机理出发,分别介绍了ZnO基器件中在不同制备条件和环境温度、不同驱动方式、介质复合和异质结构中观察到的负光电导现象,并详细讨论了其产生负光电导效应的微观物理机制(图1)。

2 ZnO正光电导物理机制

基于氧化锌材料的紫外光电探测器的研究自2000年以来受到了广泛的关注^[18]。众所周知,氧化锌的暗电导率包括本征电导率和表面相对电导率。本征电导率是由O空位和Zn间隙等固有缺陷引起的,这些缺陷提供了电子作为自由载流子^[19]。对于未掺杂的ZnO探测器,人们普遍认为,氧化锌纳米结构的光响应是由氧化锌表面的氧分子的吸附/解吸所控制的。在暗场下,大气中的氧分子吸附在氧化锌表面,然后形成低电导率耗尽区: $O_2(\text{气体}) + e^-(\text{表面}) \rightarrow O_2^-(\text{吸附})$ 。在紫外光照射下,产生光生电子空穴对,其中一些光生空穴将吸附在氧化锌表面的氧分子解吸,以降低低电导率损耗宽度, $h^+ + O_2^-(\text{吸附}) \rightarrow O_2(\text{气体})$ 。最后,未配对的光生电子和可用的空穴在外部驱动力的情况下呈现正向的光电导^[13,20,21],如图2(a)所示。

此外,水分子可以取代 O_2^- 分子释放自由电子 $[2H_2O(\text{吸附}) + O_2^-(\text{吸附}) \rightarrow 2H_2O_2 + e^-]$ ^[22],被大量的水分子和少量的 O_2^- 分子包裹。去除 O_2^- 分子时,释放的电子将与p型氧化锌中的空穴复合,导致电导率降低。相比之下,在 O_2^- 分子去除后,由于自由电子数量的增加,n型氧化锌的电导率会增大。图2(b)给出了在高相对湿度(RH)下紫外线照射下的p型和n型氧化锌。氧化锌吸收紫外光子,产生大量的电子-空穴对。紫外光产生的空穴氧化吸附的 O_2^- 分子,变成氧 $[O_2^-(\text{吸附}) + h^+ \rightarrow O_2(\text{气体})]$ 。 O_2^- 分子在紫外线照射下迅速消失^[23]。

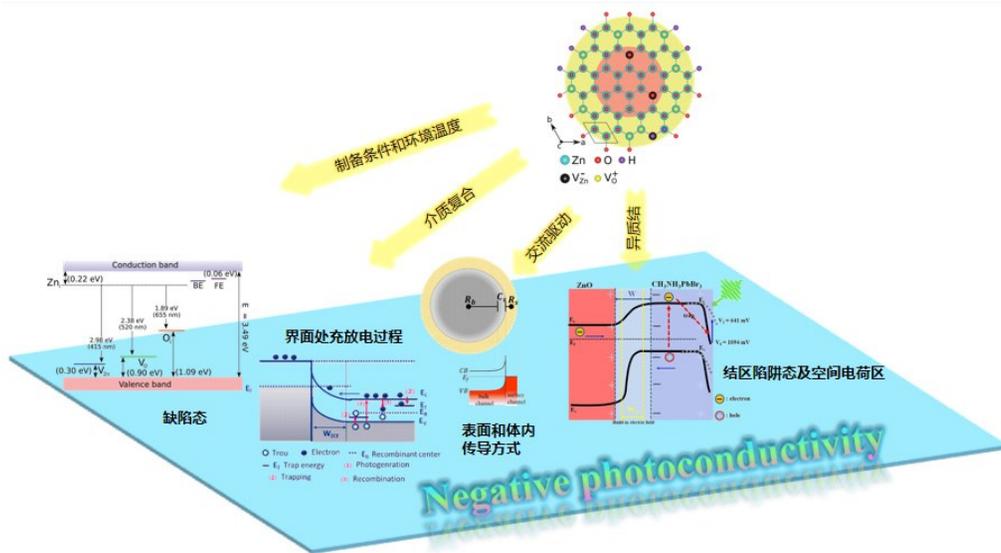


图1 ZnO基器件中负光电导效应的物理机制。

Fig.1 The physical mechanism of the negative photoconductivity effect in ZnO devices.

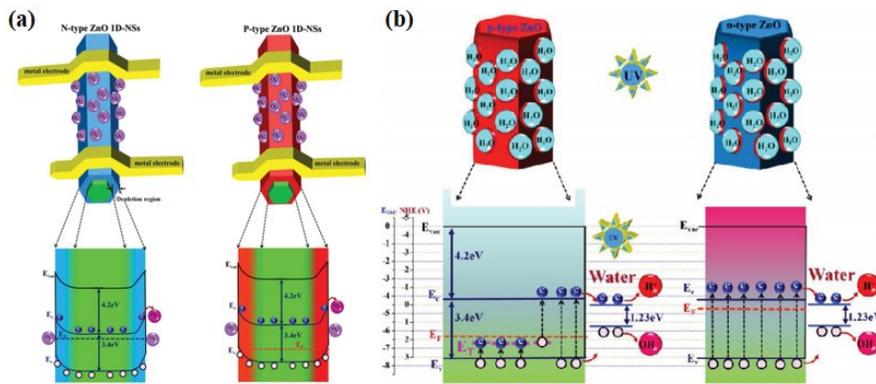


图2 (a)ZnO表面吸附 O_2^- 的示意图和能带图; (b)高相对湿度下的紫外线照射下的氧化锌表面及其能带示意图^[23]。

Fig.2 (a)Schematic depicts the O_2^- adsorbed on ZnO surfaces and the band diagrams.(b)Schematic depicts ZnO surfaces and its band diagrams under UV exposure at high RH^[23].

3 ZnO基器件中的负光电导特性研究

3.1 制备条件和环境温度对ZnO负光电导特性的影响

氧化锌的固有性质受到其制备条件的强烈影响。首先,晶体的取向和大小都取决于衬底以及衬底的温度。实验发现,沉积在玻璃上的ZnO薄膜表现出强烈的c轴取向晶体结构,优先沿(002)取向生长,而沉积在硅上的ZnO薄膜表现出主要的取向(100)^[24]。实验表明,通过控制溅射等离子体中的氧分压,可以使氧缺陷的密度最小化^[25-27]。并且溅射得到的氧化锌薄膜通常由(100)和(002)多晶面组成,同时两个晶面的比例随着退火温度 T_a 的变化而变化。图3(a)给出了氧化锌薄膜的室

温PL光谱与退火温度(T_a)的依赖关系。在~3.3和~2.4 eV处的PL带通常分别归因于近带边(NBE)发射和与氧缺陷相关的深能级(DL)。氧化锌深能级PL带主要由3个峰组成,分别为1.62、2.28和2.38 eV,分别来自氧空位(V_O)、氧间质(O_i)和氧反位点(O_{Zn})。实验发现,在 $T_a \sim 800$ C退火后,ZnO主要以(100)晶面存在,近带边PL峰最强,而n型特征最弱。近带边发射峰的强度从 $T_a = 500$ 到900 C持续增加,但超过900 C则下降。 V_O 峰在整个 T_a 范围内的强度几乎没有变化,而 O_i 峰和 O_{Zn} 峰的强度在900 C以上后随温度的增加而增加。在800~900 C左右时,测得氧化锌薄膜的电阻率(ρ)、迁移率(μ)和载流子浓度(N_c)值最小,霍尔系数(R_H)值最大(接近于零)如图3(b)所示,表明氧化锌薄膜除了在该温度范围

内几乎为中性外,多为 n 型。值得注意的是,(100)多晶最占优势,而 NBE PL 在相似的温度下最强。这表明,随着(100)多晶部分的增加,氧化锌薄膜的 n 型逐渐减少,其 NBE PL 变强^[28]。2014 年,韩国汉阳大学 Kim 课题组利用超高真空溅射法分别在 N_2 , O_2 条件下生长氧化锌薄膜 ZnO(N) 和 ZnO(O),并构筑 n-ZnO/p-Si 异质结二极管。在 n-ZnO(N)/p-Si 二极管的 PL 光谱中观察到可见区域的宽峰。即在氮气环境下沉积的二极管缺陷密度较高,而在氧环境下沉积的二极管缺陷密度极低。实验发现在紫外线照射下,低偏压驱动下器

件表现为正光电导特性,而在高偏置电压下在 n-ZnO(N)/p-Si 二极管中呈现出 NPC 现象。进一步通过光致发光和深能级瞬态光谱测量,分析了在硅上生长的氧化锌层的缺陷态。在 $E_c-0.51$ eV 和 $E_c-0.54$ eV 下测量出了两个深能级,这可能分别来自氧空位和氮原子相关缺陷。根据能带图的模拟,缺陷态位于零偏置电压下的费米能级以下。然而,随着偏置电压的增加,由于空缺陷状态的增加而观察到 NPC。n-ZnO/p-Si 异质结二极管中的 NPC 现象可能主要源于氧化锌层中作为载流子复合中心的缺陷态^[29]。

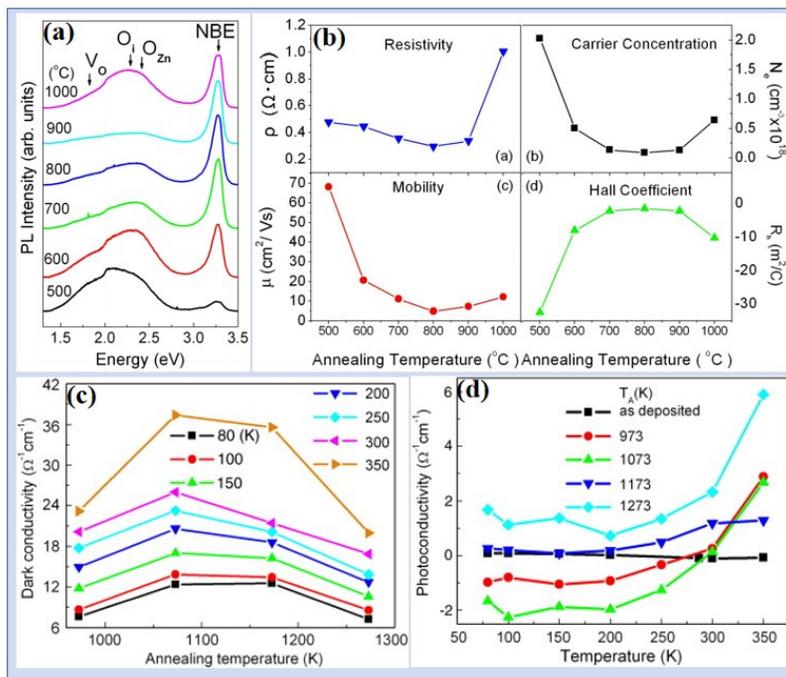


图3 (a)氧化锌薄膜的室温 PL 光谱与退火温度的关系;(b)氧化锌薄膜的电阻率、迁移率、载流子浓度和 Hall 系数随退火温度的变化^[28]。(c)所有退火样品的暗电导率与测量温度的函数关系图;(d)退火温度的光导率峰值与测量温度的函数图^[32]。

Fig.3 (a)Dependence of room-temperature PL spectra of ZnO films on annealing temperature.(b)Resistivity, carrier concentration, mobility and Hall coefficient as functions of annealing temperature^[28].(c)Dark conductivity of all annealed samples tested as a function of measurement temperature.(d)Photoconductivity peak values for all annealing temperatures tested as a function of the measurement temperature^[32].

此外,Suk-Ho Choi 课题组利用射频磁控溅射在 p 型硅(100)衬底沉积的厚度为 100 纳米未掺杂氧化锌薄膜,研究了其在室温下和在氮气环境下通过不同退火温度从 973 到 1273 K 快速退火 3 分钟的光电导特性。在外加 1 V 偏压条件下测量温度(T)从 80 到 350 K 范围内测量紫外-可见光与其光电导函数关系。退火 $T_A=973$ 和 1073 K 的样品,在 $T=300$ K 以下观察了负光电导率,其绝对幅度随着 T_A 的增加而增大。相比之下,在 $T_A \geq$

1173 K 条件下,样品的光电导率总是正的,其大小也随着 T_A 的增加而增大。对于 T_A 为 973 和 1073 K 退火的样品,负光导率归因于晶界处缺陷态对电荷的捕获,在 $T_A=1073$ K 处显示最大,这与 T_A 依赖的负光导率行为一致。图 3(c)、(d)表明在 $T_A \leq 1073$ K 条件下退火的氧化锌薄膜,晶界通常有缺陷可以作为电荷捕获态产生负光电导率。在 $T_A \geq 1173$ K 退火后,其缺陷密度大大降低,在相同的 T_A 下,缺陷相关的 PL 最小,如之前的讨论一

致^[28],说明导致负光导率的缺陷的起源和PL是不同的。负光导率谱在 410-420 nm (2.96 - 3.03 eV)左右达到峰值,这可能是由于从浅受体能级 Zn 空位向导带(3.06 eV)过渡^[30,31]。相比之下,负光电导率光谱在 435-450 nm (2.76 - 2.86 eV)范围内几乎与退火温度无关。这说明正光导率的缺陷能级与负光导率的缺陷能级不同。当退火温度 $T_A \geq 1173\text{K}$ 时,导致负光导率的缺陷态密度大大降低,从而只表现出正的光响应。基于以上结果推测,在氧化锌薄膜中可能存在一些能垒高于导带陷阱态,在光照条件下,导带中的一些电子获得足够的能量被这些陷阱态捕获,从而降低了氧化锌薄膜导带中传导电子的浓度。如果电子浓度的减少超过光激发下氧化锌薄膜增加的载流子,由于 300 K 以下热能不足以将捕获的电子克服陷阱态的束缚回到导带,则可观察到负光电导现象^[32]。

光和热通常是半导体器件光电导的影响因素,为了揭示主导 ZnO 光电导特性的内在物理效应,Nese Kavasoglu 等人研究了分别施加热和光,以及同时施加热和光条件下 $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{1-x}$ 薄膜的暗场下的电导率(σ_d)和光电导率(σ_p)与温度的关系。计算了薄膜的光敏性($\Delta\sigma/\sigma_d=(\sigma_p-\sigma_d)/\sigma_d$)值。 $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{1-x}$ 薄膜的光敏性值取决于温度,利用波长为 360 nm 的紫外光进行光导瞬态分析,实验发现, $x=1$ 和 0.8 的薄膜为 $\Delta\sigma/\sigma_d > 0$ 。换句话说,这些薄膜对光很敏感($\sigma_p > \sigma_d$)。对于 x 值为 0.2 和 0 的薄膜, $\Delta\sigma/\sigma_d < 0$ 。这些薄膜在光照条件下表现出负的光电导率。值得注意的是整个过程电导率变化缓慢,衰减时间为数千秒^[33]。如此长的光响应时间可能与氧化锌中的持久性光电导率(PPC)^[34,35]效应有关。温度依赖性的光电导特性表明 PPC 现象与从浅层陷阱中的电子热激活有关^[36],也就是说氧化锌负光电导特性同时伴随着 PPC 效应的不利影响。

3.2 交流驱动下 ZnO 器件中的负光电导特性

欧姆金属-半导体-金属(MSM)光导体^[37,38]、肖特基 MSM 光二极管^[39]和非均匀 p-n 结^[40,41]是氧化锌紫外光探测器中最常用的构型。所有这些构型在直流驱动下表现出正的光导率,即在紫外照明下光电流(电阻)增加(减少)。尽管在过去的几十年里,氧化锌薄膜上的直流光电导率受到了相当多的关注,但关于交流电(AC)驱动的光输运特性的研究却很少^[42]。2017年,Cholula-Diaz 等人首次

研究了脉冲沉积氧化锌薄膜在交流驱动下的电学性质。白光照射下当交流频率低于 10 kHz 时,电阻降低,而交流频率达到 100 kHz 以上时,两种样品的电阻都异常增加。氧化锌薄膜是在 N_2 气氛保护下生长在 a 平面和 r 平面蓝宝石基板上,结果显示,在 r 平面蓝宝石衬底上生长的氧化锌薄膜的天然点缺陷(间隙锌、氧空位、氧反位和锌空位)比在 a 平面蓝宝石衬底上生长的样品更多。此外,光学时间响应的分析显示,薄膜生长在 r 平面蓝宝石衬底响应更快^[43]。在交流频率(f_{AC})约为 175-200 kHz 时,ZnO-a 和 ZnO-r 样品在白光照射下的电阻增加。这种光响应可以解释为由于重组和捕获过程中多子的减少^[44]。

随后,Yaser Abdi 课题组研究了氧化锌纳米线在直流和交流领域的光导电机理。图 4(a)(b)结果表明,虽然氧化锌纳米线在直流区域表现出正光电导率,但随着交流电压频率的增加,氧化锌纳米线表现出从正光电导率向负的转变。有趣的是,交流电阻的温度依赖性揭示了一个频率驱动的金属-绝缘体转变(MIT),如图 4(c)所示。实验和理论分析表明,这两种转变是从体传导到表面传导的转变。换句话说,氧化锌纳米线的电导率随着驱动频率的变化,经历了体到表面的转变(BST)^[45]。2020年,A Ghorbani 等人进一步研究了氧化锌纳米线(ZnO NWs)在交流驱动下正负可调的光导电性并给出了相关的微观物理图像。从 ZnO NWs 暗场和紫外光照明下的频率(AC)域内的复阻抗平面图可以看出,在低驱动频率下,电阻($R = \text{Re}[Z]$)随着光照而降低,正如在直流域一样。然而,在高驱动频率下,ZnO NWs 在紫外光照射下的电阻增加,表明在高驱动频率下,ZnO NWs 呈现出负光电导特性。基于此,通过氧化锌纳米线的净电流可以写成体电流(I_b)和表面电流(I_s)的总和: $I_{\text{net}}=I_b+I_s$ 。在直流域和交流域的低驱动频率下,电流主要以 I_b 为主。如前一段所述,该分量在光照下增加,从而导致正的光电导率。在交流区域工作时,纳米线表面吸附的带负电荷的氧分子 O_2 在电流中的贡献再也不能被忽视。在高驱动频率下,由于这些带负电荷的氧分子的存在,电流可能会通过氧化锌的表面(即 I_s)进行。在光照时,这些分子通过与光生空穴中和从表面解吸,因此在紫外光照下表面电阻增加,这导致了在高交流频率下的负光电导率^[46]。氧化锌 NWs 在交流领

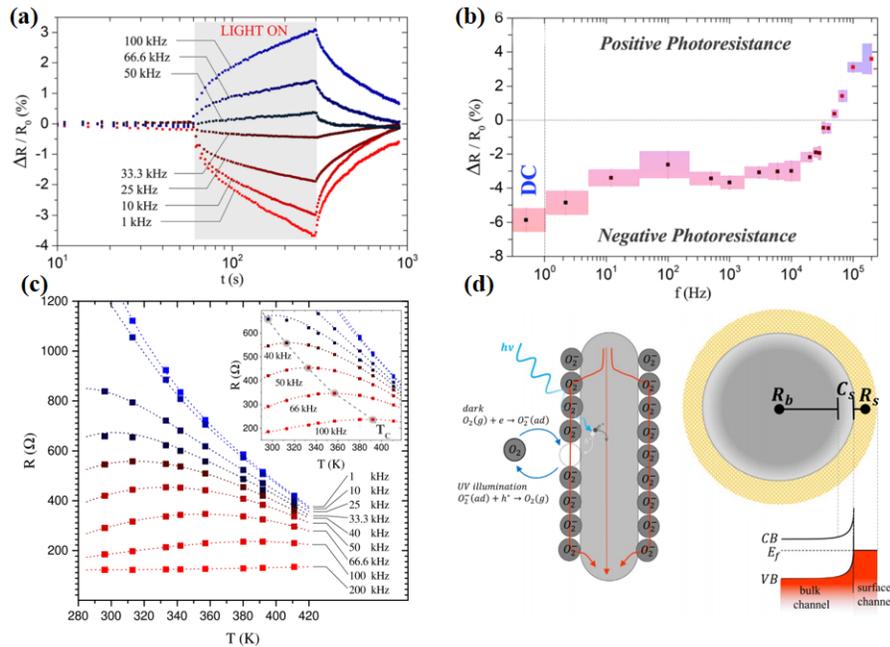


图4 (a) 实时动态显示了氧化锌纳米线在固定紫外强度 ($P \approx 2 \text{ mW cm}^{-2}$) 和不同驱动频率下的光阻。; (b) 光阻随驱动频率的连续转变。直流测量在相同光强和电压 $V_{\text{bias}}=0.6 \text{ V}$ 下进行; (c) 氧化锌纳米线 (深色) 对温度的交流电阻。点和虚线分别表示实验数据和理论拟合。该图显示了在特征频率 (50 kHz) 附近的电阻行为, 在临界温度 T_c 处观察到金属-绝缘体转变^[45]; (d) 氧分子在氧化锌纳米线表面的吸附/解吸过程的示意图^[47]。

Fig.4 (a) Real-time dynamics showing the photoresistance of zinc oxide nanowires at a fixed UV intensity ($P \approx 2 \text{ mW cm}^{-2}$) and various driving frequencies. (b) Continuous transition of photoresistance as a function of the driving frequency. The DC measurement was carried out under the same light intensity and $V_{\text{bias}}=0.6 \text{ V}$. (c) AC resistance of zinc oxide nanowires (in dark) versus temperature. Points and dashed lines indicate experimental data and theory fittings, respectively. The inset shows the resistance behavior in the vicinity of characteristic frequency (50 kHz) where a metal-insulator transition is observed at the critical temperature T_c ^[45]. (d) A schematic showing the adsorption/desorption processes of oxygen molecules at the surface of a nanowire^[47].

域的光响应可调极性为基于氧化锌薄膜和纳米结构的双极光敏探测器提供了一个独特的平台。双极性意味着电阻变化的极性 ($\Delta R = R_{\text{light}} - R_{\text{dark}}$) 可以通过调整驱动频率来精细地调整为正响应或负响应^[47]。电传导可以通过纳米线的体内 (电阻为 R_b) 进行, 也可以通过其表面带负电荷的氧分子网络 (电阻为 R_s) 进行。通过外部的氧分子捕获自由电子, 在靠近纳米线表面的纳米线上留下了一个正的空间电荷区域。这导致纳米线表面出现向上的能带弯曲, 空间电荷区域的特征是一个电容 (C_s), 它分离了体和表面传导通道如图 4(d) 所示。该电容的特征时间大致由 $\tau_{\text{ch}} = (R_b + R_s)C_s$ 给出。现在, 正、负光电导率可以理解如下: 在直流量以及那些驱动频率小于 τ_{ch}^{-1} 的交流模式中, 表面电容作为开路组件, 电流只通过体通道。另一方面, 在远高于 τ_{ch}^{-1} 的频率下, 表面电容被短路, 电流通过表面通道。在光照下, 纳米线中激发一对电子-空穴对。过量的电子 (e^*) 有助于体传导, 因此体

电阻在光照下减小。由于在直流区域, 电流是通过体电阻进行的, 在这种模式下观察到一个正的光电导率。另一方面, 多余的空穴 (h^*) 向表面扩散, 释放一个氧分子, 导致氧气分子的解吸。在这方面, 一个负电荷从表面通道中消失, 其电阻在光照下增加。由于在较高的交流频率下, 电流主要通过表面通道, 在交流模式的照明下观察到负的光电导率。

3.3 ZnO 纳米复合结构负光电导特性

早在 2006 年, 香港科技大学范智勇教授等人采用电化学辅助的化学气相沉积技术在阳极氧化铝 (AAM) 膜上高度有序的通道内制备了高密度垂直氧化锌纳米线阵列。利用导电原子力显微镜 (AFM), 研究了单个垂直纳米线的电传输和光传导特性, 观察到负的光电导率。已知 AAM 由含酸阴离子氧化铝层和纯氧化铝层^[48]、分别对应于内外氧化层^[49]。据报道, 阴离子杂质在内氧化物层中引入了电子捕获态^[50]。如图 5(a) 所示, 由于氧

化锌纳米线被内氧化层紧密包围,形成核壳异质结构,它们的电子波函数重叠到内氧化层的状态。相比之下,使用热退火的阳极氧化铝膜作为纳米线生长模板观察到正光电导率。因此,负光电导行为归因于AAM中的电子捕获。对负光电导率的观察表明,其中一些捕获态的能级高于纳米线中的导带。因此,在光子激发下,电子可以通过隧道进入这些捕获态,从而导致纳米线通道中的传导电子浓度的降低。此外,内氧化物层中捕获的电子产生负的门控效应,从而进一步降低了纳米线的电导。垂直氧化锌纳米线的异常光电开关效应本质上是纳米线与周围不纯氧化铝相互作用的结果。因此,可以推断,如果内氧化层的表面涂覆一层高纯度的氧化铝,或使用热退火来分解酸性阴离子,从而降低内氧化层中的杂质水平,则应观察到正的开关效应^[51]。

2007年, N. A. Kouklin等人通过室温直流-光电导测量研究在单壁碳纳米管(CNT)和氧化锌纳米颗粒组成的非均匀二维随机网络中观察到的负光电导效应。实验将氧化锌纳米颗粒溶液涂附在单壁碳纳米管(SWNT)上设计两端薄膜器件,在紫外线照射下,器件的电阻持续增加。图5(b)展示了测量该紫外光探测器电流与光强的函数,可以看出,曲线可以很容易地用衰减指数函数拟合,这种行为大大偏离了SWNT薄膜和块状半导体的光传导响应。这一趋势可能与氧化锌中氧缺陷的电子捕获/去捕获过程有关。在暗场条件下,氧化锌纳米颗粒表面对氧的吸附伴随着粒子表面的负向充电,其作用类似于电子受体杂质。这导致了价带和导带向上的弯曲,并导致半导体纳米管中的电子/空穴耗尽/积累。在较低水平注入(适用于较低的光强条件),氧化锌内部光产生的激子向氧化锌表面扩散,在表面电荷产生的电场作用下分解为自由电子和空穴。在这个过程中,空穴被一个带负电荷的受体态捕获,即化学吸附的氧阴离子。电子-空穴复合过程的效率预计相对较高,这主要是由于ZnO表面载流子的强烈耗尽导致的屏蔽效应降低。因此,表面将容易通过释放氧气而放电。弯曲量将成比例减少,影响自由空穴的密度,自由空穴在半导体碳纳米管中起着多数载流子的作用。在碳纳米管中观察到的自由载流子密度的指数调制有点类似于之前在半导体碳纳米管中观察到的场门控效应^[52]。2009年,

Panigrahi等人研究了大小2-4 nm氧化锌量子点封装在二氧化硅矩阵中的ZnO-SiO₂纳米复合材料的紫外光响应性能。实验发现在稳定的紫外光照射下,光电流瞬态电流呈指数下降,如图5(c)所示。作者认为是由于氧化锌周围的二氧化硅网络的存在而导致的界面缺陷态作为光激发电子的电荷陷阱中心,并呈现NPC。同时,他们通过电容-电压测量,进一步证实了紫外照明下界面捕获电荷的存在^[53]。Harikrishnan报道了分散在p型聚合物(PEDOT:PSS)中的n型氧化锌纳米颗粒在紫外和可见光激发下的负光响应或电阻增加,这与两者形成的平面异质结的光响应结果相反。图5(d)利用光谱和光电学表征了ZnO-PEDOT:PSS纳米复合材料的电导、光响应灵敏度和速率的系统变化。结果表明,氧化锌纳米粒子中的光生电子被无偏置界面势垒捕获,与PEDOT:PSS传导通道中的空穴复合,从而增加了纳米复合材料的整体电阻。负光响应的可逆性虽然具有缓慢的衰减速率,界面势垒在调节复合材料光电响应中起到重要的作用。这些杂化材料及其不寻常的行为为构建具有新光门控器件提供了替代策略^[54]。

3.4 掺杂 ZnO 器件中的负光电导特性

ZnO的电学特性高度依赖于其结构和掺杂条件^[55,56]。已有许多文章报道了掺杂氧化锌可以增强其物理性质,如增加电导率,增加铁磁性质透明度,或减少功函数等^[23]。2008年,吉林大学谢滕峰教授课题组发现暴露在空气或水蒸气大气中掺钴氧化锌纳米带在可见光(630 nm)激发下表现出负的光电导性,而将其放置在真空或氧气环境中后,只能在紫外光激发下观察到正的光电导率。实验得到Co掺杂ZnO纳米带在可见光区域(520-700 nm)有较强的吸收,主要源于纤锌矿ZnO三重畸变四氧阳离子配位环境中Co²⁺的配体场带的 $4A^2 \rightarrow 4T^1(P)$ 自旋轨道分裂。图6(a)是Co掺杂氧化锌纳米带在630 nm光照下的电流随时间的变化图,结果表明掺钴ZnO纳米带的光电导性强烈依赖于光子能量。因为光生电子-空穴对(PEHP)的分离效率不同,从空气中的光电压光谱可以看出,390至300 nm的光电压较强,如图6(b)所示。由于水分子可以增加电导率,水分子通过氢键吸附在纳米片上,一些物理吸附的水分子可以解离为 $2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$,导致Co掺杂氧化锌的电导率显著提高。据报道,随着RH的增加,氧化锌的暗

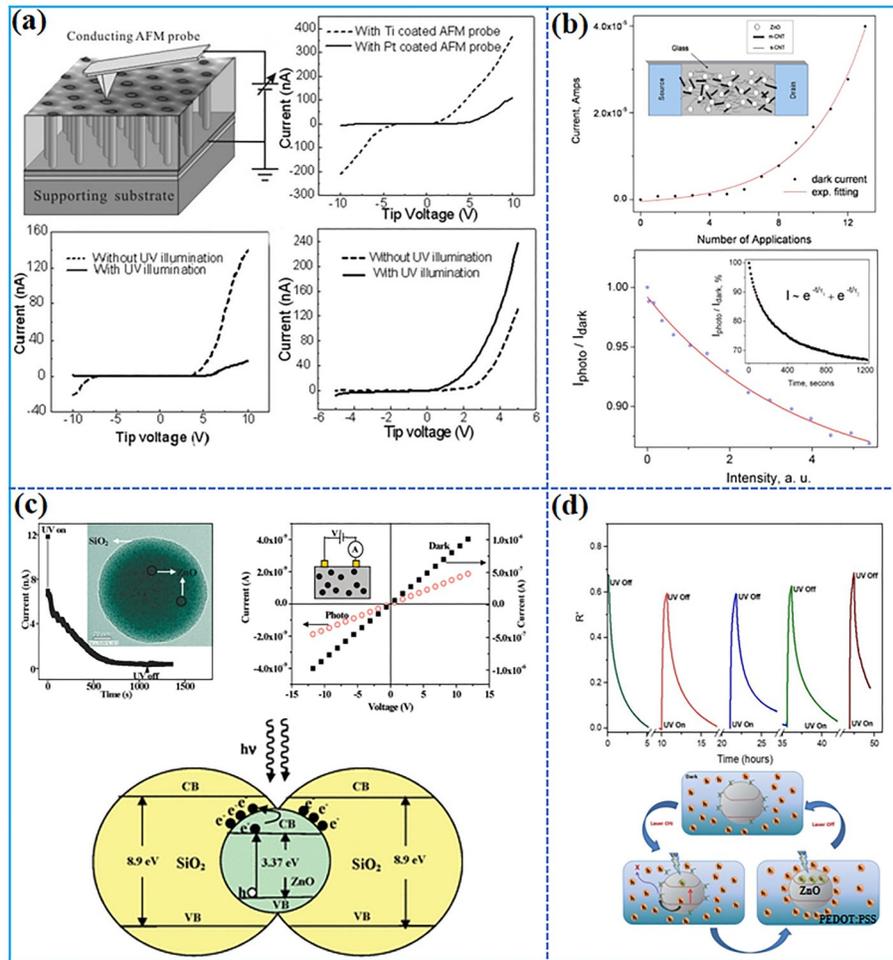


图5 (a)左上是使用AFM探针在垂直纳米线阵列中定位和测量单个ZnO纳米线的示意图。顶层是AAM的实际扫描电镜图像。右上分别使用Ti和Pt涂层的导电AFM探针从垂直纳米线获得的I-V曲线。左下是在未退火的AAM中生长的垂直纳米线的I-V曲线。右下是通过在退火AAM中生长的单纳米线,在有和没有紫外线照射的情况下获得导电AFM的I-V曲线^[51];(b)由两个铝电极组成的CNT-ZnO光传感器示意图。插图显示了暗电流与CNT溶液涂层应用的数量(上);ZnO-CNT器件强度相关的光电流,拟合呈指数衰减的(实线);强度是线性的(下)^[52];(c)左上是氧化锌QDs-SiO₂复合材料的光电流随时间变化曲线。插图是氧化锌量子点SiO₂复合材料的透射电镜图;右上是氧化锌QDs-SiO₂复合粉末在紫外光和暗条件下的直流I-V特性;氧化锌量子点-SiO₂复合材料的能带示意图,显示了在紫外光照射下载流子在界面态的捕获(下)^[53]。(d)单个50% NC设备5个周期的负PR重复性(上);开关紫外光激发下的负PR机理示意图(下)^[54]。

Fig.5 (a) Schematic of using an AFM probe to address and measure individual ZnO nanowires in a vertical nanowire array. The top layer is an actual SEM image of an AAM (top left). I-V curves obtained from a vertical nanowire using conductive AFM probes with Ti and Pt coating, respectively (top right). I-V curves obtained from a vertical nanowire grown in an unannealed AAM (lower left). I-V curves obtained using conductive AFM with and without UV illumination from a single nanowire grown in an annealed AAM (lower right)^[51]. (b) Schematic of a CNT-ZnO photosensor comprising two Al electrodes separated by ~1 mm. The inset shows dark current vs the number of CNT solution coating applications (left). Intensity-dependent photocurrent obtained on ZnO-CNT devices and fitted to an exponential decay (solid line); the intensity scale is linear (right)^[52]. (c) The curve of photocurrent changing with time, the insert is the TEM micrographs of the ZnO QDs-SiO₂ composite (top left). dc I-V characteristics of the ZnO QDs-SiO₂ composite powder under UV light and dark conditions (top right). Schematic model for the band diagram of the ZnO QDs-SiO₂ composite showing the trapping of the charge carriers at the interface states under UV illumination (lower)^[53]. (d) Repeatability of the negative PR over 5 cycles on a single 50% NC device (top). Schematic of the negative PR mechanism under on-off UV excitation (lower)^[54].

电流可提高10倍^[57]。这是因为水分子可以形成离子导电层,在那里质子转移发生在水合氢盐之间。此外,一些羟基离子作为电子供体可以被氧空位捕获。可见光光照下氧化锌微米带中的负光电导现象与其表面水分子吸附与解吸附密切相关。在物理吸附过程中,掺钴氧化锌在520-700 nm处具有强吸收。由于d轨道(4T₁(P))与导带之间的轨道耦合,少数电子可以作为自由载流子转移到导带中,从而导致Co掺杂氧化锌的电导率增加。然而,它只产生少量的光电产生电荷。被吸收的大部分光能以热或振动的形式释放出来。这些能量会诱导物理吸附的水分子的解吸,因为物理吸附是一个弱相互作用的。光解吸发生缓慢,使电流不断降低到饱和值。在630 nm的光被关闭后,电流的变化也有两个过程。光产生电荷的复合导致电流迅速减小,然后对水分子的再吸附使电流缓慢增加。基于光电导率对吸附水量的强烈依赖性,该研究结果为检测低浓度环境中的水蒸气提供了一种潜在的方法^[58]。A. W. Soares等人研究了Cd掺杂对Zn_{1-x}Cd_xO薄膜进行了光电导率的影响,在室温下,随着Cd浓度x的变化,光电导率由正向负转变。在77-300 K的温度范围内,通过温度依赖的光电导率测量研究了低和高Cd掺杂的ZnO样品。结果显示了当x ~ 0.75的样品从负到正的转变。观察到的负光电导率效应归因于陷阱能级有关,而持续光电导率振幅的异常行为是由随机的局部势波动引起的,导致在高温下电子和空穴的空间分离。光致发光和电阻测量进一步支持了这一解释^[59]。Lotfi Beji等人通过将化学合成的Ni:ZnO纳米颗粒沉积在玻璃衬底上,制备了Cu/NiZnO/InGa结构。在室温下,该器件表现出负光电导率(NPC)效应(图6(c))和负差分电阻(NDR)效应(图6(d))。NDR的存在归因于Cu/Ni:ZnO结的界面态捕获/捕获的电子。NPC主要是由于外部电场的载流子注入和光生载流子之间的竞争^[60]。近期,Nejeh Hamdaoui等人通过自旋镀膜技术在玻璃上制备了掺杂Ba的ZnO纳米颗粒薄膜光电探测器如图6(e)。研究表明,Ba离子的掺入导致晶格畸变和缺陷形成,产生显著的负光导行为。同时,Ba:ZnO光电探测器的光响应时间随电压的变化而变化,表明ZnO中存在缺陷态作为复合中心,并形成了额外的费米能级。Ba:ZnO纳米粒子表面的自由电子

被周围的氧分子吸附,在表面形成O₂⁻离子[O₂ + e⁻ → O₂⁻]。事实上,这种吸附在表面形成了一个低导电性的损耗层。图6(f)显示在紫外激发下,光电子最初转移到电极,但可能返回到导带。在这种情况下,它们经常在重组中心和陷阱层重新组合。同时,光生成的空穴迁移到表面,释放出[O₂⁻ + h⁺ → O₂],使损耗层还原。尽管如此,电荷载流子的重组和捕获阻碍了光电流的流动,导致负光电导率(NPC)^[61]。

3.5 ZnO异质结中的负光电导特性

半导体异质结器件的性能强烈依赖于其界面特性,ZnO异质结中的光电导性质同样受其界面影响。郑州大学单崇新教授课题组利用石墨烯/ZnO量子点异质结构构建了负光电导和正光电导响应的紫外-可见宽带光电探测器如图7(a)所示。由于石墨烯上的吸附剂作为散射中心降低载流子迁移率,光电探测器在可见光照射下表现出负的光电导。相反,在紫外线照射下,因为ZnO量子点中的光生电子转移到石墨烯中,从而增加了电导率,光电探测器显示出正的光电导^[62]。

近年来,金属铅卤钙钛矿和氧化锌异质结已被证明是优异的光伏器件和光电探测器的候选材料。南京师范大学徐翔宇课题组基于CsPbX₃量子点与ZnO纳米晶体的异质结构建了双极性光电探测器。结果显示,器件的正光电导和负光电导之间的转变不仅受源-漏电压(V_{DS})控制,还受激发波长和CsPbX₃晶体尺寸的影响。图7(b)显示了一个综合机制来解释正/负光电导特性。不同于传统的半导体阱态分布在带隙内,CsPbX₃量子点的阱态分布在导带和价带,这两个能级都高于ZnO的导带。在任何激发波长的低V_{DS}下,ZnO中的载流子都不能被泵入陷阱态。因此呈现正光电导效应。在高V_{DS}和可见光激发下,CsPbX₃量子点中形成光生载流子,电子转移到ZnO上,形成II型异质结能带结构。然后,这些电子可以通过内部电场强制注入CsPbX₃量子点的陷阱态。在陷阱态中积累的空间电荷会吸引空穴,阻碍电子的转移,降低载流子的浓度和迁移率,从而产生NPC效应。在高V_{DS}和紫外光照下,CsPbX₃量子点和ZnO都能被激发。ZnO产生的高填充电子可以很容易地饱和CsPbX₃量子点陷阱态,并产生大量过剩,从而保证了表观正光电导性能由于钙钛矿半导体纳米材料的带内阱态特性,利用双极性正光

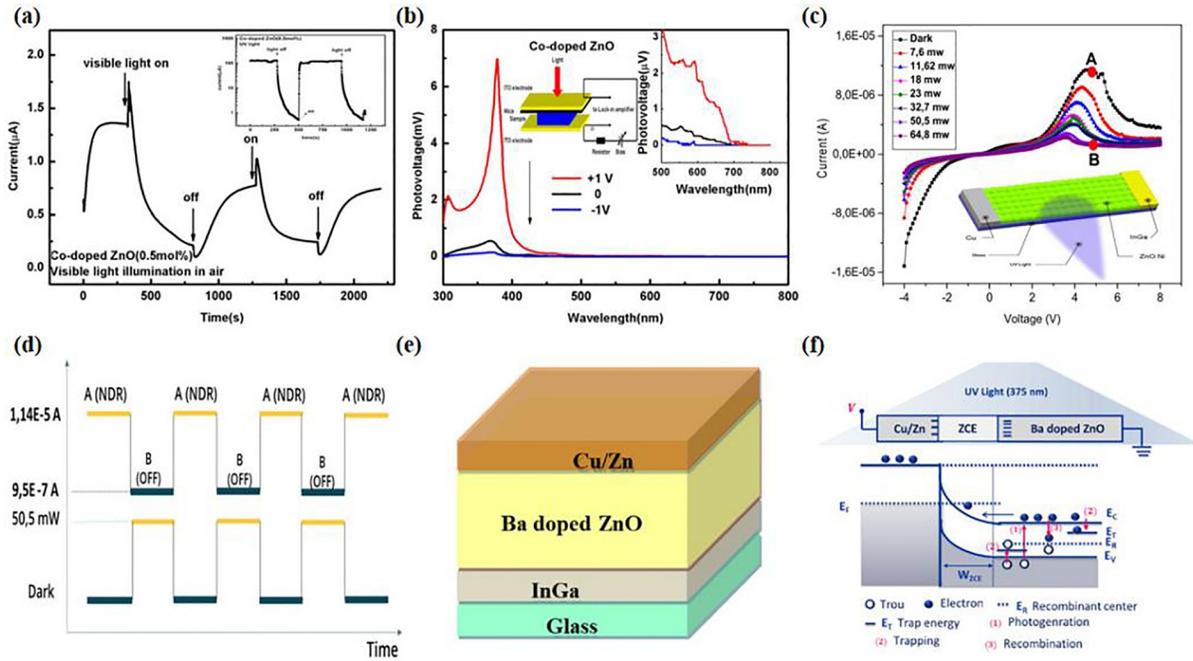


图6 (a)Co掺杂氧化锌纳米片对空气中630 nm光的光响应,表现为负光电导率;对370 nm光表现为正光电导率;(b)Co掺杂氧化锌纳米片在300-800 nm范围内的表面光电电压谱^[58];(c)暗场和光照下的I-V特性,插图为用于测量的Cu/Ni:ZnO/InGa结构;(d)光场控制的NDR效应^[60];(e)Ba:ZnO基紫外光电探测器;(f)机制NPC在375 nm下的原理图^[61]。
 Fig.6 (a)The photoresponse of Co-doped ZnO nanobelts to 630 nm light in air, exhibiting the negative photoconductivity. And the positive photoconductivity to 370 nm light.(b)The surface photovoltage spectra of Co-doped ZnO nanobelts in 300 - 800 nm^[58].(c)I-V characteristics under dark and illumination.The inset figures show Cu/Ni:ZnO/InGa structure used for measurements. (d)Optical control of NDR effect^[60].(e)Ba:ZnO based UV photodetectors (PDs).(f)Schematic diagram of the mechanism NPC under 375 nm^[61].

电导-负光电导机制的器件在许多基于纳米钙钛矿的异质结系统中具有广泛应用潜力。这对于开发新型功能的光电探测器、忆阻器和光学逻辑器件具有重要意义^[63]。我们在之前的工作中构建了一个 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3\text{-ZnO}$ 异质结作为准光晶体管结构,如图7(c)左上半部分所示,在光照下观察到明显的负光导现象。基于电学和光学表征,详细研究了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、氧化锌及其界面上的光生载流子动力学过程。结果表明光生电子向 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 表面转移,空穴转移到内部,从而使光诱导的内建电场变化作为光门控制 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3\text{-ZnO}$ 通道中的电流^[64]。然而,光生载流子捕获机制触发的长时间负响应时间(响应时间超过百秒)成为进一步应用的瓶颈。迫切需要一种能够加快负光响应的策略。为此,我们进一步优化实验方案,制备了一种氧化锌微线(氧化锌MW)-银纳米线(AgNWs)-甲基铵卤化铅钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)异质结构,如图7(c)左下半部分。在氧化锌和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 界面上引入具有高迁移率的AgNWs将光响应时间从50 s加速到5.4 s,将暗

电流恢复时间提高了两个数量级,如图7(c)右半部分所示。这项工作为实现快速NPC光电子领域的应用提供了可能性^[65]。

4 总结与展望

负光电导效应的产生主要源于传导载流子的捕获,作为一种多功能宽带隙n型半导体材料,氧化锌具有的丰富表面态和陷阱态形成传导载流子的捕获中心,是构建负光电导器件的优异材料。

1. 氧化锌的结构与物理性质受到其制备条件(如:气体环境、分压、退火温度和环境温度等)的强烈影响,不同条件制备的ZnO缺陷态种类和密度各不相同,但均可呈现负光电导效应。

2. ZnO基器件无论正的或负的光电导特性都主要依赖于其表面的缺陷态类型、缺陷态密度以及界面处的载流子捕获能级。

3. ZnO光电器件可在高频的交流驱动下,或通过特定的掺杂和结构设计显示出显著的负光电导效应。构筑正负光电导可调的ZnO基光电探测器,可以有效地提升电荷转移效率和光催化性能,

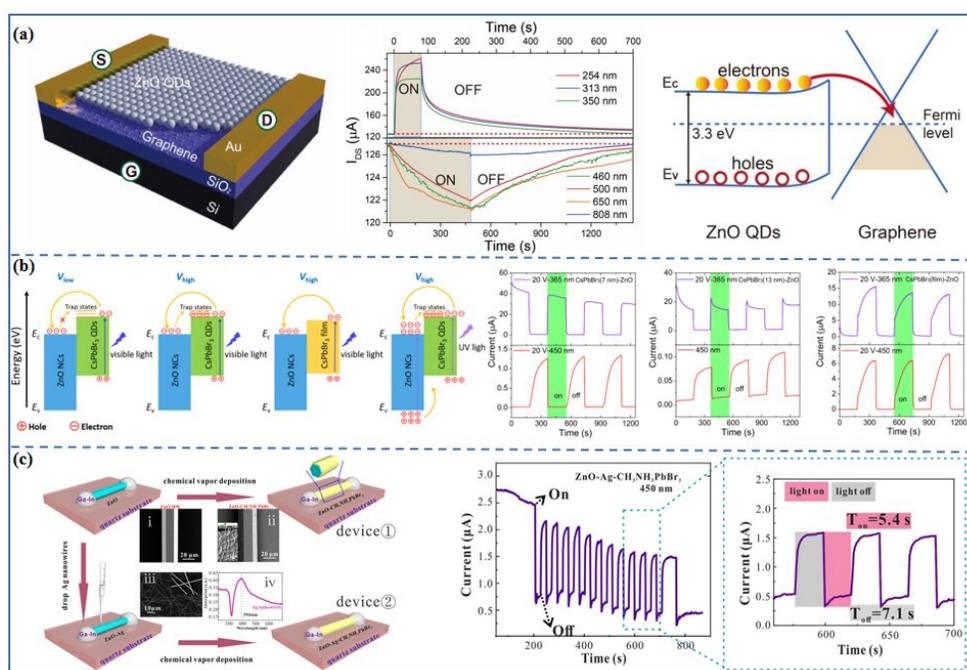


图7 (a) 石墨烯/ZnO量子点异质结构示意图(左);紫外和可见光照下的光电流响应(中);ZnO量子点与石墨烯之间的电荷转移过程示意图(右)^[62]; (b)结合纳米CsPbBr₃或体(膜)CsPbBr₃带内阱态的ii型能带图、激发、载流子转移和充电的正-负光电导机制(左);CsPbBr₃ QDs为7 nm、13 nm和原位生长CsPbBr₃薄膜,在365和450 nm 20V光照下,ITO/CsPbBr₃-ZnO/ITO器件的正-负光电导(右)^[63]; (c) GaIn/ZnO-CH₃NH₃PbBr₃/GaIn(器件①)和GaIn/ZnO-Ag NWs-CH₃NH₃PbBr₃/GaIn(器件②)的制造工艺示意图(左);GaIn/ZnO-Ag-CH₃NH₃PbBr₃/GaIn器件在450 nm照明下5 V偏压下的I-t曲线和相应的区域放大图(右)^[65]。

Fig.7 (a) Schematic diagram of graphene/ZnO QD heterostructure (left). Photocurrent response under UV and visible illumination (mid). Schematic diagram of charge transfer process between ZnO QDs and graphene (right)^[62]. (b) Positive-Negative photoconductance mechanism combining the type-II energy band diagram, excitation, carrier transfer, and charging of the in-band trap states of nano CsPbBr₃ or bulk (film) CsPbBr₃ (left). Positive-Negative photoconductance of the ITO/CsPbBr₃ (QDs)-ZnO/ITO device under 365 and 450 nm illumination at 20 V with CsPbBr₃ QDs of 7 nm, 13 nm, and in situ grown CsPbBr₃ film (right)^[63]. (c) The schematic illustration of the fabrication processes of GaIn/ZnO-CH₃NH₃PbBr₃/GaIn (device ①) and GaIn/ZnO-Ag NWs-CH₃NH₃PbBr₃/GaIn (device ②) (left). I-t curve and corresponding regional magnification of the GaIn/ZnO-Ag-CH₃NH₃PbBr₃/GaIn device at 5 V bias under 450 nm illumination (right)^[65].

为构建具有新颖光门控效应的器件提供了替代策略。

然而,由于氧化锌丰富陷阱态和表面态,氧化锌基光电探测器的物理机制非常复杂。同时,氧化锌负光电导特性同时伴随着PPC效应的不利影响,未来还需要进一步研究提升缺陷

捕获和解捕获速度的方法,以期实现光电导增益更高、速率更快、功耗更低多功能光电器件。总之,深入了解氧化锌的光电学特性具有重要意义。在了解光电性能的基础上,可以扩展物理效应,解决其机制,发现新的功能,从而有助于提高器件的性能。

参 考 文 献:

- [1] CUI B Y, XING Y H, HAN J, *et al.* Negative photoconductivity in low-dimensional materials* [J]. *Chinese Phys B*, 2021, 30(2).
- [2] TAILOR N K, ARANDA C A, SALIBA M, *et al.* Negative Photoconductivity: Bizarre Physics in Semiconductors [J]. *Acs Mater Lett*, 2022, 4(11): 2298-2320.
- [3] LIU K, ZHANG Q, LIAO Y, *et al.* Negative Photoconductivity and Its Applications in Optoelectronic Devices [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2024, 45(2): 317-333.

-
- [4] LI W, ZHOU S Y, XIA X L, *et al.* Ultrahigh and Tunable Negative Photoresponse in Organic-Gated Carbon Nanotube Film Field-Effect Transistors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(48).
- [5] JAWA H, VARGHESE A, GHOSH S, *et al.* Wavelength-Controlled Photocurrent Polarity Switching in BP-MoS Heterostructure [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(25).
- [6] XU C, DAI J, ZHU G, *et al.* Whispering-gallery mode lasing in ZnO microcavities [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2014, 8(4): 469-494.
- [7] ZHANG T, LI M, CHEN J, *et al.* Multi-component ZnO alloys: Bandgap engineering, hetero-structures, and optoelectronic devices [J]. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 2022, 147.
- [8] HU J, CHEN J, MA T, *et al.* Research advances in ZnO nanomaterials-based UV photodetectors: a review [J]. *Nanotechnology*, 2023, 34(23).
- [9] ZHAO H-Y, WANG S, ZHU H-Y, *et al.* Modulating nanograin size and oxygen vacancy of porous ZnO nanosheets by highly concentrated Fe-doping effect for durable visible photocatalytic disinfection [J]. *Rare Metals*, 2024, 43(11): 5905-5920.
- [10] HU Q-M, DONG Z, ZHANG G-X, *et al.* Ultra-thin ALD CoO_x-ZnO heterogenous films as highly sensitive and environmentally friendly H₂S sensor [J]. *Rare Metals*, 2023, 42(9): 3054-3063.
- [11] KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA A, JESIONOWSKI T. Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review [J]. *Materials*, 2014, 7(4): 2833-2881.
- [12] GARTNER M, STROESCU H, MITREA D, *et al.* Various Applications of ZnO Thin Films Obtained by Chemical Routes in the Last Decade [J]. *Molecules*, 2023, 28(12).
- [13] BORUAH B D. Zinc oxide ultraviolet photodetectors: rapid progress from conventional to self-powered photodetectors [J]. *Nanoscale Adv*, 2019, 1(6): 2059-2085.
- [14] LIU J Z, LEE S, AHN Y H, *et al.* Tailoring the visible photoluminescence of mass-produced ZnO nanowires [J]. *J Phys D Appl Phys*, 2009, 42(9).
- [15] EHRENTAUT D, SATO H, KAGAMITANI Y, *et al.* Solvothermal growth of ZnO [J]. *Prog Cryst Growth Ch*, 2006, 52(4): 280-335.
- [16] CÍZEK J, VALENTA J, HRUSKA P, *et al.* Origin of green luminescence in hydrothermally grown ZnO single crystals [J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 106(25).
- [17] AHN C H, KIM Y Y, KIM D C, *et al.* A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods (vol 105, 013502, 2009) [J]. *J Appl Phys*, 2009, 105(8).
- [18] LIU Y, GORLA C R, LIANG S, *et al.* Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, 29(1): 69-74.
- [19] ERGIN B, KETENCI E, ATAY F. Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray pyrolysis technique [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(12): 5249-5254.
- [20] KIND H, YAN H Q, MESSER B, *et al.* Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches [J]. *Adv Mater*, 2002, 14(2): 158-160.
- [21] SOCI C, ZHANG A, XIANG B, *et al.* ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(4): 1003-1009.
- [22] SUWANBOON S, AMORNPIITOKSUK P, SUKOLRAT A, *et al.* Optical and photocatalytic properties of La-doped ZnO nanoparticles prepared via precipitation and mechanical milling method [J]. *Ceram Int*, 2013, 39(3): 2811-2819.
- [23] HSU C L, CHANG S J. Doped ZnO 1D Nanostructures: Synthesis, Properties, and Photodetector Application [J]. *Small*, 2014, 10(22): 4562-4585.
- [24] SINGH P, KUMAR A, DEEPAK, *et al.* Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis [J]. *J Cryst Growth*, 2007, 306(2): 303-310.
- [25] XIONG G, WILKINSON J, MISCHUCK B, *et al.* Control of p- and n-type conductivity in sputter deposition of undoped ZnO [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(7): 1195-1197.
- [26] MA Y, DU G T, YANG S R, *et al.* Control of conductivity type in undoped ZnO thin films grown by metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *J Appl Phys*, 2004, 95(11): 6268-6272.
- [27] OH M S, KIM S H, SEONG T Y. Growth of nominally undoped n-type ZnO on Si by pulsed-laser deposition - : art. no.

- 122103 [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(12).
- [28] LEE D K, KIM S, KIM M C, *et al.* Annealing effect on the electrical and the optical characteristics of undoped ZnO thin films grown on Si substrates by RF magnetron sputtering [J]. *J Korean Phys Soc*, 2007, 51(4): 1378-1382.
- [29] CHO S G, NAHM T U, KIM E K. Deep level states and negative photoconductivity in n-ZnO/p-Si hetero-junction diodes [J]. *Curr Appl Phys*, 2014, 14(3): 223-226.
- [30] LIN B X, FU Z X, JIA Y B. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(7): 943-945.
- [31] LIN Y J, TSAI C L, LU Y M, *et al.* Optical and electrical properties of undoped ZnO films [J]. *J Appl Phys*, 2006, 99(9).
- [32] KIM H R, KIM S, KIM C O, *et al.* Temperature-dependent negative photoconductivity of undoped ZnO films [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 518(1): 305-308.
- [33] KAVASOGLU N, KAVASOGLU A S, OKTIK S. Observation of negative photoconductivity in (ZnO)(CdO) films [J]. *J Phys Chem Solids*, 2009, 70(3-4): 521-526.
- [34] NAYAK J, KASUYA J, WATANABE A, *et al.* Persistent photoconductivity in ZnO nanorods deposited on electro-deposited seed layers of ZnO [J]. *J Phys-Condens Mat*, 2008, 20(19).
- [35] AHN S E, JI H J, KIM K, *et al.* Origin of the slow photoresponse in an individual sol-gel synthesized ZnO nanowire [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(15).
- [36] LIAO Z M, LU Y, XU J, *et al.* Temperature dependence of photoconductivity and persistent photoconductivity of single ZnO nanowires [J]. *Appl Phys a-Mater*, 2009, 95(2): 363-366.
- [37] ZHENG X G, LI Q S, ZHAO J P, *et al.* Photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO films [J]. *Appl Surf Sci*, 2006, 253(4): 2264-2267.
- [38] SUN J A, LIU F J, HUANG H Q, *et al.* Fast response ultraviolet photoconductive detectors based on Ga-doped ZnO films grown by radio-frequency magnetron sputtering [J]. *Appl Surf Sci*, 2010, 257(3): 921-924.
- [39] DAS S N, MOON K J, KAR J P, *et al.* ZnO single nanowire-based UV detectors [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(2).
- [40] HASSAN J J, MAHDI M A, KASIM S J, *et al.* High sensitivity and fast response and recovery times in a ZnO nanorod array/Si self-powered ultraviolet detector [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(26).
- [41] LUO Y M, YIN B, ZHANG H Q, *et al.* Piezoelectric effect enhancing decay time of p-NiO/n-ZnO ultraviolet photodetector [J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 361: 157-161.
- [42] DUSARI S, BARZOLA-QUIQUIA J, ESQUINAZI P, *et al.* Changes in the electrical transport of ZnO under visible light [J]. *Solid State Commun*, 2010, 150(1-2): 22-26.
- [43] CHOLULA-DíAZ J L, BARZOLA-QUIQUIA J, VIDEA M, *et al.* The frequency-dependent AC photoresistance behavior of ZnO thin films grown on different sapphire substrates [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(35): 23919-23923.
- [44] MURPHY T E, MOAZZAMI K, PHILLIPS J D. Trap-related photoconductivity in ZnO epilayers [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, 35(4): 543-549.
- [45] JAVADI M, ABDI Y. Frequency-driven bulk-to-surface transition of conductivity in ZnO nanowires [J]. *Appl Phys Lett*, 2018, 113(5).
- [46] CHANG P C, LU J G. Temperature dependent conduction and UV induced metal-to-insulator transition in ZnO nanowires [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(21).
- [47] ZAREZADEH E, GHORBANI A. Bipolar photoresponse ultraviolet photodetectors based on ZnO nanowires [J]. *Mater Res Express*, 2020, 7(5).
- [48] CHOI J, LUO Y, WEHRSPORN R B, *et al.* Perfect two-dimensional porous alumina photonic crystals with duplex oxide layers [J]. *J Appl Phys*, 2003, 94(8): 4757-4762.
- [49] YAMAMOTO Y, BABA N, TAJIMA S. COLORED MATERIALS AND PHOTO-LUMINESCENCE CENTERS IN ANODIC FILM ON ALUMINUM [J]. *Nature*, 1981, 289(5798): 572-574.
- [50] XIONG G, ELAM J W, FENG H, *et al.* Effect of atomic layer deposition coatings on the surface structure of anodic aluminum oxide membranes [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(29): 14059-14063.
- [51] 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).

- [52] SEN S, CHOWDHARY D, KOUKLIN N A. Erratum: "Negative photoconduction of planar heterogeneous random network of ZnO-carbon nanotubes" [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(11).
- [53] PANIGRAHI S, BERA A, BASAK D. Encapsulation of 2-3-nm-Sized ZnO Quantum Dots in a SiO Matrix and Observation of Negative Photoconductivity [J]. *Acs Appl Mater Inter*, 2009, 1(10): 2408-2411.
- [54] HARIKRISHNAN G, VEMPATI S, PRAJAPATI K N, *et al.* Negative photoresponse in ZnO-PEDOT:PSS nanocomposites and photogating effects [J]. *Nanoscale Adv*, 2019, 1(6): 2435-2443.
- [55] JANOTTI A, VAN DE WALLE C G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor [J]. *Rep Prog Phys*, 2009, 72(12).
- [56] NANDI S, KUMAR S, MISRA A. Zinc oxide heterostructures: advances in devices from self-powered photodetectors to self-charging supercapacitors [J]. *Materials Advances*, 2021, 2(21): 6768-6799.
- [57] LI Y B, DELLA VALLE F, SIMONNET M, *et al.* Competitive surface effects of oxygen and water on UV photoresponse of ZnO nanowires [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(2).
- [58] PENG L, ZHAI J L, WANG D J, *et al.* Anomalous photoconductivity of cobalt-doped zinc oxide nanobelts in air [J]. *Chem Phys Lett*, 2008, 456(4-6): 231-235.
- [59] VARGAS L M B, DE CASTRO S, PERES M L, *et al.* Tuning positive and negative photoconductivity in ZnCdO films [J]. *J Alloy Compd*, 2018, 749: 734-740.
- [60] HAMDAROU I, AMOR FBEN, MEZNI A, *et al.* Coexistence of room-temperature negative differential resistance, negative photoconductivity modulated by UV light intensity and optical switching in Cu/Ni:ZnO/InGa structure [J]. *J Alloy Compd*, 2021, 851.
- [61] MZOUGH T, AMOR FBEN, HAMROUNI A, *et al.* Negative photoconductivity and high detectivity in Ba-doped ZnO UV photodetectors [J]. *Ceram Int*, 2024, 50(23): 49011-49020.
- [62] YANG X, WANG C J, SHAN C X, *et al.* An ultraviolet-visible distinguishable broadband photodetector based on the positive and negative photoconductance effects of a graphene/ZnO quantum dot heterostructure [J]. *Microstructures*, 2022, 3(1).
- [63] AN J, CHEN G, ZHU X, *et al.* Ambipolar Photoresponse of CsPbX₃-ZnO (X = Cl, Br, and I) Heterojunctions [J]. *Acs Appl Electron Ma*, 2022, 4(4): 1525-1532.
- [64] CHEN F, SHI Z L, CHEN J P, *et al.* Dynamics of interfacial carriers and negative photoconductance in CHNHPbBr₃-ZnO heterostructure [J]. *Appl Phys Lett*, 2021, 118(17).
- [65] LV Y J, CHEN F, ZHANG Z H, *et al.* Ag nanowires assisted CHNHPbBr₃-ZnO heterostructure with fast negative photoconductive response [J]. *Appl Phys Lett*, 2022, 121(6).



张晴怡(2001-),女,河北邯郸人,硕士研究生,2023年于合肥师范学院获得学士学位,主要从事钙钛矿发光材料与器件的研究。

E-mail:202361121022@njtech.edu.cn



徐春祥(1965-),男,江苏兴化人,博士,教授,博士生导师,1997年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事纳米光电功能材料与器件的研究。

E-mail:xcxseu@seu.edu.cn



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

Email:fengchenzql@njtech.edu.cn