

文章编号: 1000-7032(2021)07-1057-08

# 高性能宽带倍增型四元有机光电探测器

王建彬<sup>1\*</sup>, 唐孝生<sup>2</sup>, 周 笔<sup>1</sup>, 曾夏辉<sup>1</sup>, 余华梁<sup>1</sup>, 周赢武<sup>1</sup>

(1. 闽江学院 物理与电子信息工程学院, 福建 福州 350108; 2. 重庆邮电大学 光电工程学院, 重庆 400065)

**摘要:** 采用溶液法制备了结构为 ITO/PEDOT: PSS/活性层/Al 的四元倍增型有机光电探测器, 器件本体异质结活性层由 P3HT: PTB7-Th: IEICO: PC<sub>71</sub>BM 以 90: 10: 0.5: 0.5 的质量比共混组成。随着偏压增加, 器件外量子效率(External quantum efficiency, EQE) 远超 100%, 并展现 300 ~ 850 nm 的宽光谱响应。在 330 nm 与 780 nm 处, 器件可获得最高 EQEs 和响应度分别为 773000% 和 2 057 A · W<sup>-1</sup> 以及 311000% 和 1 956 A · W<sup>-1</sup>, 为有机光电探测器在紫外和近红外光区可获得最高 EQE 和响应度之一。-25 V 偏压下, 与结构为 ITO/PEDOT: PSS/P3HT: PTB7-Th: IEICO(90: 10: 1)/Al 的三元器件相比, 四元器件的平均 EQE(388167%)、响应度(1 604 A · W<sup>-1</sup>) 以及探测灵敏度(3.6 × 10<sup>13</sup> Jones) 分别提高了 0.5 倍、0.5 倍和 0.4 倍, 有效提升了器件对弱光的探测能力。上述结果提供了一种制备多元宽带倍增型有机光电探测器的有效策略, 用以提高器件弱光探测能力, 特别是提升了器件对紫外和近红外光的响应与探测能力。

**关键词:** 溶液法; 四元; 倍增型有机光电探测器; 紫外; 近红外

中图分类号: TN304

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210142

## High Performance Broadband Photomultiplication-type Quaternary Organic Photodetectors

WANG Jian-bin<sup>1\*</sup>, TANG Xiao-sheng<sup>2</sup>, ZHOU Bi<sup>1</sup>, ZENG Xia-hui<sup>1</sup>, YU Hua-liang<sup>1</sup>, ZHOU Ying-wu<sup>1</sup>

(1. College of Physics &amp; Electronics Information Engineering, Minjiang University, Fuzhou 350108, China;

2. College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

\* Corresponding Author, E-mail: wangjianbinnewlife@foxmail.com

**Abstract:** Quaternary photomultiplication (PM)-type organic photodetectors (OPDs) with a structure of ITO/PEDOT: PSS/active layer/Al were fabricated by a solution-processing method. The bulk-heterojunction active layer of devices was composed of P3HT: PTB7-Th: IEICO: PC<sub>71</sub>BM with a weight ratio of 90: 10: 0.5: 0.5. As the bias voltage increases, the external quantum efficiencies (EQEs) of the devices are much larger than 100% and exhibit a wide spectral response range of 300 – 850 nm. At 330 nm and 780 nm, the highest EQE and responsivity of the devices are 773000% and 2 057 A · W<sup>-1</sup>, and 311000% and 1 956 A · W<sup>-1</sup>, respectively, which are one of the highest EQEs and responsivity values in ultraviolet and near-infrared areas for the OPDs. Under -25 V bias, compared to the ternary devices with a structure of ITO/PEDOT: PSS/P3HT: PTB7-Th: IEICO(90: 10: 1)/Al, the average EQE (388167%), responsivity (1 604 A · W<sup>-1</sup>) and detectivity (3.6 × 10<sup>13</sup> Jones) of quaternary devices are more than 0.5, 0.5, 0.4 times larger, respectively, effectively improving the detecting capacity of devices on weak light. The above results provide an effective strategy

收稿日期: 2021-04-21; 修订日期: 2021-05-10

基金项目: 福建省教育厅项目(JAT200428); 福建省自然科学基金(2018J01420)资助项目

Supported by Education Project of Fujian Provincial Department(JAT200428); Natural Science Foundation of Fujian Province (2018J01420)

for preparing multi-element broadband PM-type OPDs to improve the detecting ability of the devices on weak light, especially improving the response and detecting ability of the devices in ultraviolet and near-infrared regions.

**Key words:** solution processing method; quaternary; photomultiplication-type organic photodetectors; ultraviolet; near infrared

## 1 引 言

由于易制备、材料可选范围广以及可大面积制备等优点,有机光电探测器受到了广泛关注<sup>[1]</sup>。人们对颜色选择性、紫外、近红外以及全色有机光电探测器的发展越发感兴趣<sup>[2-7]</sup>。大多数有机光电探测器是二极管型,器件光电流来自电极收集到的光生载流子<sup>[8-9]</sup>。二极管型有机光电探测器噪声低、响应快,有利于在光通信、远程控制 and 图像传感领域的应用<sup>[10-12]</sup>。但是,弱光环境中,外量子效率(EQE)较小的光电探测器的弱光电流信号要通过前置放大器进行放大<sup>[13]</sup>。而且,这可能会带来新的噪声,并使测量系统的成本更昂贵。相对低的EQEs(通常小于100%)可能会限制二极管型有机光电探测器的潜在应用。因此,在弱光条件下获得超高EQEs( $\geq 100\%$ )是有机光电探测器面临的最重要挑战之一<sup>[14-15]</sup>,特别是在紫外和近红外光区。

近年来,Zhang 课题组报道了一系列以 P3HT 为电子给体、富勒烯衍生物 PC<sub>71</sub>BM 或非富勒烯小分子半导体为电子受体的二元倍增型有机光电探测器<sup>[16-19]</sup>。器件EQEs远大于100%,能对弱入射光进行自放大。与以 PC<sub>71</sub>BM 为电子受体的器件相比,虽然以非富勒烯小分子半导体 DC-IDT2T 为电子受体能提升器件对近红外光的响应能力,但是器件在紫外到可见光区的EQEs显著降低<sup>[19]</sup>。为了提升二元倍增型有机光电探测器的整体性能,溶液法制备的氧化锌被用作器件的界面层以提高器件对紫外到近红外光的响应与探测能力,并具有普适性<sup>[20-21]</sup>。为了进一步提高器件对近红外光的响应能力,Zhang 课题组将窄带隙材料 PTB7-Th 作为第二种电子给体掺入二元倍增型有机光电探测器的活性层(P3HT:PC<sub>71</sub>BM)来制备三元器件<sup>[22]</sup>。虽然与相同条件下的二元器件相比,三元倍增型有机光电探测器对近红外光的响应能力显著提升,但是器件对短波长范围

内光的响应能力明显降低,而且器件EQE在510 nm左右的凹陷仍比较明显。为了获得紫外到近红外光谱响应较均匀的器件,非富勒烯小分子半导体 IEICO 被用作电子受体来制备三元倍增型有机光电探测器<sup>[23]</sup>。与相同条件下的二元器件相比,三元器件在光谱响应范围内的EQEs得到整体提升,显著提高了器件对弱光的响应能力,并在380 nm处获得最高为512000%的EQE。因此,设计与制备具有超高EQEs的多元倍增型有机光电探测器对弱光探测具有重要意义。

本文通过溶液法制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PTB7-Th:IEICO:PC<sub>71</sub>BM(90:10:0.5:0.5)/Al 的四元本体异质结倍增型有机光电探测器。器件的光谱响应范围为300~850 nm,获得了远超100%的EQEs。在330 nm( $0.04 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ )和780 nm( $0.09 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ )处,-25 V 偏压下器件可获得最高EQE分别为773000%和311000%,最高响应度分别为  $2057 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$  和  $1956 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ ,是已报道的有机光电探测器在330 nm和780 nm处展现的最高EQE与响应度之一。此外,四元器件在光谱响应范围内的平均EQE(388167%)、响应度( $1604 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ )以及探测灵敏度( $3.6 \times 10^{13} \text{ Jones}$ )分别是同结构三元器件 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PTB7-Th:IEICO(90:10:1)/Al 平均EQE、响应度以及探测灵敏度的1.5倍、1.5倍和1.4倍。上述结果表明,四元倍增型有机光电探测器提供了一种通过制备多元本体异质结活性层来提高倍增型有机光电探测器性能的有效策略,特别是器件在紫外和近红外光区的性能,为制备更多元高性能倍增型有机光电探测器奠定了基础。

## 2 实 验

### 2.1 器件制备

刻蚀有ITO电极的玻璃(面积为20 mm × 20 mm,电阻 $\leq 15 \Omega \cdot \square^{-1}$ )分别用去离子水、丙酮以

及异丙醇依次清洗 20 min 后,在烘箱中过夜烘干 (70 °C)。将 PEDOT:PSS 以 5 000 r/min (40 s) 旋涂到预先经过 10 min 紫外臭氧处理的 ITO 玻璃上,经 110 °C 加热 10 min 后转移到氮气氛围的手套箱中。接着,以 1,2-二氯苯为溶剂,将预先经过充分搅拌的 P3HT:PTB7-Th:IEICO:PC<sub>71</sub>BM (90:10:0.5:0.5) 和 P3HT:PTB7-Th:IEICO (90:10:1) 溶液 (40 mg/mL) 以 600 r/min (25 s) 分别旋涂到 PEDOT:PSS 界面层上,经 80 °C 加热 20 s 后形成厚度约为 250 nm 的活性层。最后,在真空度小于  $1 \times 10^{-4}$  Pa 的镀膜机腔体中蒸镀厚度约为 100 nm 的金属 Al 电极。每个器件面积大小为  $\sim 4 \text{ mm}^2$ 。P3HT ( $M_w$ , 166.29 g/mol) 和 PC<sub>71</sub>BM (Purity, 99.5% by NMR) 购买自百灵威科技有限公司,PTB7-Th ( $M_w$ , 50 000 g/mol) 和 IEICO ( $M_w$ , 1 736.44 g/mol) 购买自朔纶有机光电科技(北京)有限公司。图 1 为材料分子结构以及器件结构示意图。

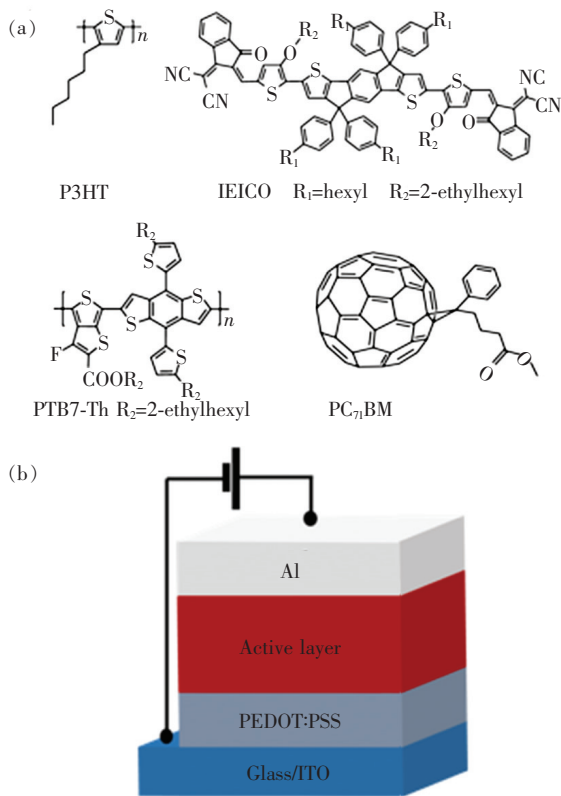


图 1 (a) 分子结构; (b) 器件结构示意图。

Fig. 1 (a) Structures of molecules. (b) Schematic diagram of device structure.

## 2.2 器件表征

器件电流密度-电压 ( $J$ - $V$ ) 曲线通过 Keithley

2636B 光电数据采集系统测量,其中入射光由太阳光模拟器通过中性衰减片调节获得。器件 EQE 光谱通过 Zolix 光电探测器测试系统和 Keithley 2636B 光电数据采集系统共同测量获得。室温下,材料吸收光谱通过 Lambda365 紫外-可见分光光度计进行测量。器件的活性层厚度采用 Bruker Dektak XT 台阶仪测量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 材料能级和吸收光谱

图 2(a) 为材料能级示意图。活性层中,大量的电子给体 (P3HT 或 PTB7-Th) 包围少量的电子受体 (IEICO 或 PC<sub>71</sub>BM), 电子传输通道不连续。由于 P3HT 的最低未占据分子轨道 (LUMO) 能级与 IEICO 和 PC<sub>71</sub>BM 的 LUMO 能级间的差异分别为  $\sim 1.05 \text{ eV}$  和  $\sim 1.4 \text{ eV}$ , PTB7-Th 的 LUMO 能级与 IEICO 和 PC<sub>71</sub>BM 的 LUMO 能级间的差异分别为  $\sim 0.31 \text{ eV}$  和  $\sim 0.66 \text{ eV}$ , 可将被 P3HT 或 PTB7-Th 包围的 IEICO 或 PC<sub>71</sub>BM 分子看作电子陷阱。图 2(b) 为材料 (薄膜) 的归一化吸收光谱。组成四元器件本体异质结活性层的四种材料 (P3HT、PTB7-Th、IEICO 和 PC<sub>71</sub>BM) 吸收光谱能够形成较好的互补。

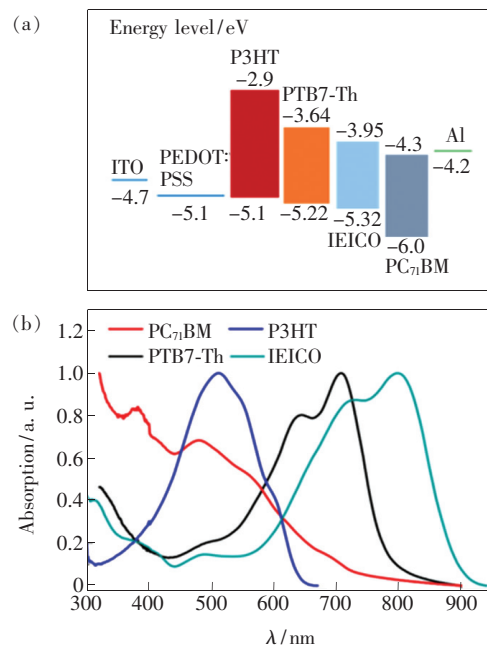


图 2 (a) 材料能级示意图; (b) 材料 (薄膜) 的归一化吸收光谱。

Fig. 2 (a) Schematic diagram of material energy levels. (b) Normalized absorption spectra of materials (thin films).

### 3.2 器件 $J$ - $V$ 曲线

不同入射光强下,四元器件和三元器件的  $J$ - $V$  曲线分别如图 3(a)、(b)所示。反向偏压下,四元器件和三元器件的暗电流密度( $J_D$ )接近相等并且都较小,是由于:(1)活性层中的电子传输通道不连续,电子运动形成的电流很小;(2)电子给体 P3HT 和 PTB7-Th 的最高占据分子轨道(HOMO)能级与 Al 电极功函数间的差异分别约为 0.9 eV 和 1.02 eV,能阻碍外电路空穴注入活性层传输形成电流。PEDOT:PSS 界面层是空穴传输层,有利于空穴传输。正向偏压下,空穴从 ITO 电极经 PEDOT:PSS 界面层注入到电子给体(P3HT 或 PTB7-Th)的 HOMO 能级上传输,并被 Al 电极收集形成暗电流。因此,器件在正向偏压下的暗电流密度比较大,对入射光无响应,器件暗电流密度和光电流密度近似相等。反向偏压下,器件光电流密度( $J_L$ )随偏压的增大或入射光的增强而显著增大,归因于从 Al 电极注入到电子给体 HOMO 能级上的空穴数量显著增加,并被 ITO 电极收集形成光电流。入射光越强,被电子陷阱捕获在 Al 电极附近的光生电子越多。而分布在 Al 电极附近的光生电子产生的库伦电场能辅助外电路空穴隧穿注入活性层,形成光电流。此外,反向偏

压下的外加电场( $E$ )方向与光生电子产生的库伦电场方向一致,也能促进外电路空穴从 Al 电极隧穿注入活性层,偏压越大  $E$  越强。

-15 V 偏压下,器件的  $J_L$  比  $J_D$  大 2~3 个数量级,并且四元器件在  $1.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  入射光强下的  $J_L$  ( $1.9 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 是相同条件下三元器件的 2 倍,是由于:(1)PC<sub>71</sub>BM 的吸收光谱与 P3HT、PTB7-Th 以及 IEICO 的吸收光谱能形成较好的互补,对紫外光有较强的吸收;(2)PC<sub>71</sub>BM 的 LUMO 能级与 P3HT 或 PTB7-Th 的 LUMO 能级间的差异比 IEICO 的 LUMO 能级与 P3HT 或 PTB7-Th 的 LUMO 能级间的差异大,更有利于电子给体或受体吸收光子产生的激子在给体和受体界面处解离成自由电子和空穴,产生更多被捕获在 Al 电极附近的光生电子<sup>[19]</sup>。

### 3.3 器件光谱响应特性

为了进一步研究少量 PC<sub>71</sub>BM 对四元器件光电性能的影响,分别测量了四元器件与三元器件的 EQE 光谱,如图 4(a)、(b)所示。器件均展现 300~850 nm 的宽光谱响应, EQE ( $\eta_{\text{EQE}}$ ) 计算公式如下:

$$\eta_{\text{EQE}} = \frac{J_{\text{ph}} \cdot h\nu}{P_{\text{in}} \cdot q}, \quad (1)$$

其中,  $J_{\text{ph}}$  为  $J_L$  和  $J_D$  的差值,  $h\nu$  为单个光子的能量,  $P_{\text{in}}$  为入射光强,  $q$  为单电子电量。随着偏压增加,器件 EQE 显著增大 ( $\geq 100\%$ ), 是由于<sup>[23]</sup>: (1)空穴传输速率会随偏压增加而增大<sup>[24]</sup>; (2)随偏压的增加,更多分布在 ITO 电极附近的光生电子会往 Al 电极方向移动,被 Al 电极附近的电子陷阱捕获的光生电子变多,以辅助更多的空穴隧穿注入活性层; (3)活性层中,电子给体的能带会随偏压的增加弯曲得更显著,有助于空穴隧穿注入活性层。反向偏压下,器件 EQE 光谱在 500 nm 左右的凹陷会随偏压的增加而迅速消失。器件 EQE 光谱中凹陷的位置与 P3HT 吸收光谱中的吸收峰位置相对应。光从 ITO 电极入射, 500 nm 左右的光主要先被 ITO 电极附近的 P3HT 吸收,产生较多被陷阱捕获在 ITO 电极附近的光生电子。只有少量 500 nm 左右的光能到达 Al 电极附近,产生少量的光生电子被电子陷阱捕获,辅助空穴隧穿注入。反向偏压下,外电路隧穿注入的空穴数量由 Al 电极附近的光生电子数量决定。随偏压的增加,被陷阱捕获在 ITO 电极附近的光

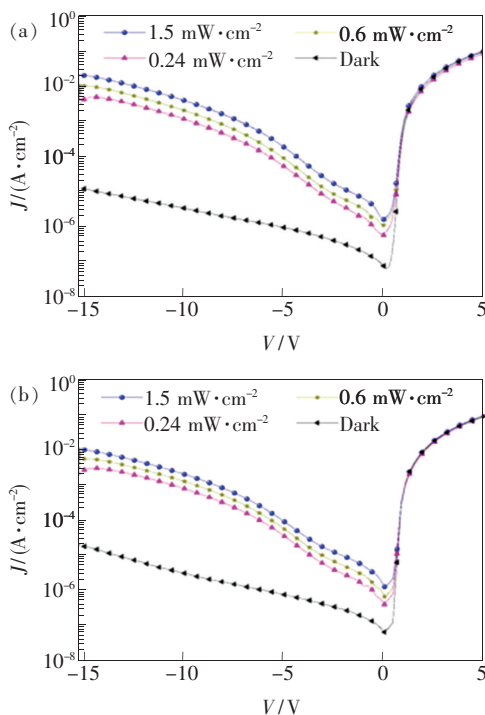


图 3 电流密度-电压曲线。(a)四元器件;(b)三元器件。  
Fig. 3  $J$ - $V$  characteristics. (a) Quaternary device. (b) Ternary device.

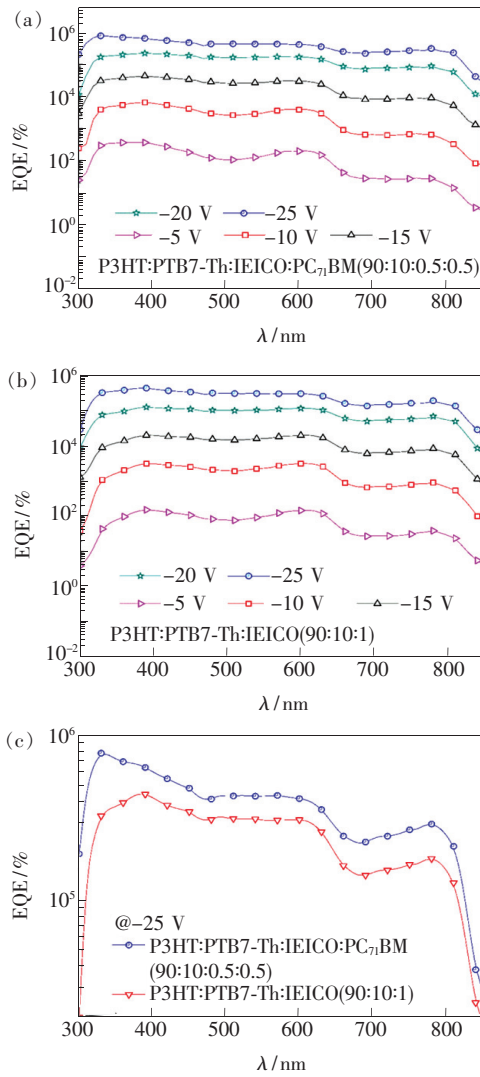


图 4 EQE 光谱。(a) 四元器件; (b) 三元器件; (c) 四元器件与三元器件对比。

Fig. 4 EQE spectra. (a) Quaternary device. (b) Ternary device. (c) Comparison of quaternary and ternary devices.

表 1 四元器件和三元器件在不同偏压下与不同波长处的 EQEs、响应度和探测灵敏度

Tab. 1 EQEs, responsivity and detectivity of quaternary and ternary devices at different bias voltages and different wavelengths

$\lambda/\text{nm}$	EQE at -5 V/%	EQE at -10 V/%	EQE at -15 V/%	EQE at -20 V/%	EQE at -25 V/%	$R$ at -25 V/ ( $\text{A} \cdot \text{W}^{-1}$ )	$D^*$ at -25 V/ Jones
330 <sup>a</sup>	291	3880	30500	168000	773000	2057	$4.6 \times 10^{13}$
390 <sup>a</sup>	361	6450	43000	220000	641000	2016	$4.5 \times 10^{13}$
560 <sup>a</sup>	153	3330	28200	169000	431000	1946	$4.3 \times 10^{13}$
780 <sup>a</sup>	27	636	8850	87200	311000	1956	$4.3 \times 10^{13}$
330 <sup>b</sup>	44	1080	9000	75900	326000	868	$2.1 \times 10^{13}$
390 <sup>b</sup>	152	3160	20100	127000	441000	1387	$3.3 \times 10^{13}$
560 <sup>b</sup>	106	2440	16700	105000	299000	1350	$3.2 \times 10^{13}$
780 <sup>b</sup>	39	905	8440	69700	193000	1214	$2.9 \times 10^{13}$

<sup>a</sup>四元器件; <sup>b</sup>三元器件。

生电子会往 Al 电极方向移动以辅助空穴隧穿注入, 导致 EQE 光谱中的凹陷消失。

-25 V 偏压下, 四元器件与三元器件的 EQE 光谱对比如图 4(c) 所示。与相同条件下的三元器件相比, 四元器件的 EQEs 整体得到提升, 在光谱响应范围内的 EQE 平均值(388167%) 提高了 0.5 倍, 在紫外和近红外光区的提升更显著。紫外光区的提升归因于 PC<sub>71</sub>BM 对紫外光有较强的吸收, 并且电子给体(P3HT 或 PTB7-Th)与 PC<sub>71</sub>BM 构成的电子陷阱深度比电子给体和 IEICO 构成的电子陷阱深度深, 有利于激子解离成自由电子和空穴, 更多分布在 Al 电极附近的光生电子能辅助更多空穴隧穿注入。可见光主要被 P3HT 吸收, 可见光区 EQEs 的提升归因于更深的电子陷阱深度有利于激子解离成自由电子和空穴。四元器件与三元器件的 EQE 光谱在 500 nm 左右的凹陷都消失, 说明少量 PC<sub>71</sub>BM 对 -25 V 偏压下光生电子从 ITO 电极移动向 Al 电极没有明显影响。长波长范围 EQEs 的提升主要是由于 PTB7-Th 与 PC<sub>71</sub>BM 构成较深的电子陷阱, 有利于激子的解离。波长大于 800 nm 后, 四元器件的 EQEs 快速降低并趋向三元器件的 EQEs, 是由于该光谱范围内的光生电子主要来自 IEICO 分子吸收光子产生。表 1 列出了四元器件和三元器件在不同偏压下和不同波长处的 EQEs。-25 V 偏压下, 四元器件在 330 nm 和 780 nm 处分别可获得高达 773000% 和 311000% 的 EQEs, 是目前有机光电探测器在紫外和近红外光区可获得的最高 EQE 之一。超高 EQEs 有利于器件探测弱光, 可对光电流信号进行自放大。

响应度 (Responsivity,  $R$ ) 和探测灵敏度 (Detectivity,  $D^*$ ) 同样是评价器件光电性能的重要参数, 可通过如下公式计算:

$$R = \frac{\eta_{\text{EQE}} \cdot q}{h\nu}, \quad (2)$$

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2q \cdot J_D}}. \quad (3)$$

图 5 为四元器件与三元器件在  $-25 \text{ V}$  偏压下的响应度和探测灵敏度光谱, 形状和 EQE 光谱相似。 $-25 \text{ V}$  偏压下, 四元器件在光谱响应范围 ( $300 \sim 850 \text{ nm}$ ) 内的响应度平均值 ( $1.604 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ ) 和探测灵敏度平均值 ( $3.6 \times 10^{13} \text{ Jones}$ ) 分别是相同条件下三元器件响应度平均值和探测灵敏度平均值的 1.5 倍和 1.4 倍, 特别是器件在紫外和近红外光区的响应度和探测灵敏度提升更显著。 $-25 \text{ V}$  偏压下, 四元器件和三元器件在不同波长处的响应度与探测灵敏度如表 1 所示。四元器件在  $330 \text{ nm}$  和  $780 \text{ nm}$  处的最高响应度分别是  $2.057 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$  和  $1.956 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ , 是目前有机光电探测器在两个波长处获得的最高响应度之一。高响应度与探测灵敏度能够提高倍增型有机光电探测器的弱光探测能力。

### 3.4 器件工作机理

反向偏压和光照下, 倍增型有机光电探测器中的电荷传输示意图如图 6 所示。光从 ITO 电极入射, 先被靠近 ITO 电极的材料吸收产生大量被电子陷阱捕获在 ITO 电极附近的光生电子, 少量光会到达 Al 电极附近产生少量的光生电子被捕获在 Al 电极附近。这些靠近 ITO 电极的光生电子在偏压产生的电场  $E$  的作用下, 会向 Al 电极方向移动, 被电子陷阱捕获在 Al 电极附近的光生电子数越多, 产生的库伦电场越强, 能促使更多的空穴隧穿注入活性层形成光电流 (光电流倍增)。反向偏压下, 空穴隧穿注入活性层的数量由分布在 Al 电极附近的光生电子数决定。因此, 反向偏压下的器件 EQEs 随偏压的增大而显著增强。PC<sub>71</sub>BM 与电子给体构成的电子陷阱深度比 IEICO 与电子给体构成的电子陷阱深度深, 能促进激子在给体和受体界面处解离, 单位时间内会产生更多的光生电子。因此, 四元器件的光电流和 EQEs 显著大于相同条件下三元器件的光电流和 EQE。

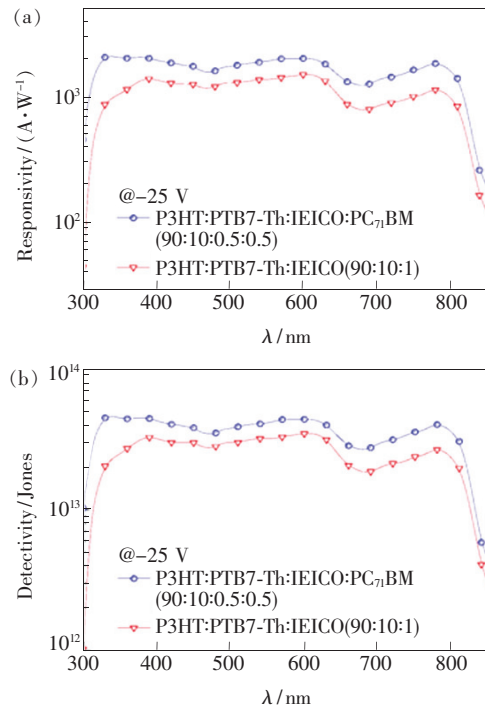


图 5 (a) 器件响应度光谱; (b) 器件探测灵敏度光谱。  
Fig. 5 (a) Responsivity spectra of devices. (b) Detectivity spectra of devices.

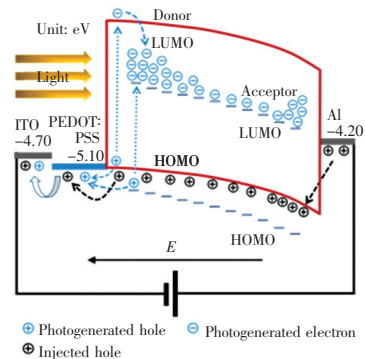


图 6 器件在反向偏压下的电荷传输示意图

Fig. 6 Schematic diagram of charge carriers transport in devices under reverse bias voltages

## 4 结 论

本文基于溶液法制备了以 ITO/PEDOT:PSS/活性层/Al 为结构的四元和三元倍增型有机光电探测器。其中, P3HT:PTB7-Th:IEICO:PC<sub>71</sub>BM 以 90:10:0.5:0.5 的质量比共混组成四元器件的本体异质结活性层, 而三元器件的本体异质结活性层由 P3HT:PTB7-Th:IEICO 以 90:10:1 的质量比共混。随偏压增大, 器件 EQEs  $\gg 100\%$ , 并获得  $300 \sim 850 \text{ nm}$  的宽光谱响应。在  $330 \text{ nm}$  与  $780 \text{ nm}$  处, 四元器件的最高 EQEs 分别为  $773000\%$  和

311000%,最高响应度分别为  $2.057 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$  和  $1.956 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ ,是迄今为止有机光电探测器在紫外和近红外光区获得的最高 EQE 和响应度之一。-25 V 偏压下,四元器件在光谱响应范围内的 EQE 平均值(388167%)、响应度平均值( $1.604 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ )及探测灵敏度平均值( $3.6 \times 10^{13}$  Jones)分别是相同偏压下三元器件的 1.5 倍、1.5 倍及 1.4 倍。四元器件在紫外和近红外光区的性能提

升更显著。以上结果表明,多元本体异质结活性层是提高宽带倍增型有机光电探测器整体性能的一种有效策略,用以提高器件对弱光的探测能力,特别是器件对紫外和近红外弱光的探测能力。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210142>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] DONG H L,ZHU H F,MENG Q,*et al.* Organic photoresponse materials and devices [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012,41(5):1754-1808.
- [ 2 ] ARMIN A,VUUREN R D J V,KOPIDAKIS N. *et al.* Narrowband light detection via internal quantum efficiency manipulation of organic photodiodes [J]. *Nat. Commun.*, 2015,6:6343-1-8.
- [ 3 ] VUUREN R D J V,PIVRIKAS A,PANDEY A K,*et al.* Colour selective organic photodetectors utilizing ketocyanine-cored dendrimers [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013,1(22):3532-3543.
- [ 4 ] LEE K H,LEEM D S,CASTRUCCI J S,*et al.* Green-sensitive organic photodetectors with high sensitivity and spectral selectivity using subphthalocyanine derivatives [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013,5(24):13089-13095.
- [ 5 ] LEE H,NAM S,KWON H,*et al.* Solution-processable all-small molecular bulk heterojunction films for stable organic photodetectors;near UV and visible light sensing [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015,3(7):1513-1520.
- [ 6 ] SARACCO E,BOUETHINON B,VERILHAC J M,*et al.* Work function tuning for high-performance solution-processed organic photodetectors with inverted structure [J]. *Adv. Mater.*, 2013,25(45):6534-6538.
- [ 7 ] QI J,NI L,YANG D Z,*et al.* Panchromatic small molecules for UV-Vis-NIR photodetectors with high detectivity [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014,2(13):2431-2438.
- [ 8 ] GONG X,TONG M H,XIA Y J,*et al.* High-detectivity polymer photodetectors with spectral response from 300 nm to 1 450 nm [J]. *Science*, 2009,325(5948):1665-1667.
- [ 9 ] BAIERL D,PANCHERI L,SCHMIDT M,*et al.* A hybrid CMOS-imager with a solution-processable polymer as photoactive layer [J]. *Nat. Commun.*, 2012,3:1175-1-8.
- [ 10 ] ARREDONDO B,ROMERO B,PENA J M S,*et al.* Visible light communication system using an organic bulk heterojunction photodetector [J]. *Sensors*, 2013,13(9):12266-12276.
- [ 11 ] SU Z S,HOU F H,WANG X,*et al.* High-performance organic small-molecule panchromatic photodetectors [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015,7(4):2529-2534.
- [ 12 ] RAUCH T,BÖBERL M,TEDDE S F,*et al.* Near-infrared imaging with quantum-dot-sensitized organic photodiodes [J]. *Nat. Photonics*, 2009,3(6):332-336.
- [ 13 ] PARK H,KUO Y H,FANG A W,*et al.* A hybrid AlGaInAs-silicon evanescent preamplifier and photodetector [J]. *Opt. Express*, 2007,15(21):13539-13546.
- [ 14 ] ZHAI T Y,LI L,MA Y,*et al.* One-dimensional inorganic nanostructures:synthesis,field-emission and photodetection [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2011,40(5):2986-3004.
- [ 15 ] AN T K,PARK C E,CHUNG D S. Polymer-nanocrystal hybrid photodetectors with planar heterojunctions designed strategically to yield a high photoconductive gain [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013,102(19):193306-1-4.
- [ 16 ] LI L L,ZHANG F J,WANG J,*et al.* Achieving EQE of 16700% in P3HT:PC<sub>71</sub>BM based photodetectors by trap-assisted photomultiplication [J]. *Sci. Rep.* 2015,5:9181-1-7.
- [ 17 ] WANG W B,ZHANG F J,LI L L,*et al.* Improved performance of photomultiplication polymer photodetectors by adjustment of P3HT molecular arrangement [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015,7(40):22660-22668.
- [ 18 ] LI L L,ZHANG F J,WANG W B,*et al.* Trap-assisted photomultiplication polymer photodetectors obtaining an external

- quantum efficiency of 37500% [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015,7(10):5890-5897.
- [19] WANG W B,ZHANG F J,BAI H T,*et al.* Photomultiplication photodetectors with P3HT;fullerene-free material as the active layers exhibiting a broad response [J]. *Nanoscale*, 2016,8(10):5578-5586.
- [20] WANG J B,ZHENG Q D. Enhancing the performance of photomultiplication-type organic photodetectors using solution-processed ZnO as an interfacial layer [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(6):1544-1550.
- [21] 王建彬,唐孝生,周笔,等. 基于小分子半导体 IEICO 的高性能倍增型有机光电探测器 [J]. *发光学报*, 2021,42(2):241-249.
- WANG J B,TANG X S,ZHOU B,*et al.* High performance photomultiplication-type organic photodetectors based on small-molecule semiconductor IEICO [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021,42(2):241-249. (in Chinese)
- [22] WANG W B,ZHANG F J,LI L L,*et al.* Highly sensitive polymer photodetectors with a broad spectral response range from UV light to the near infrared region [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015,3(28):7386-7393.
- [23] WANG J B,CHEN S C,YIN Z G,*et al.* Broadband organic photodetectors based on ternary blend active layers with enhanced and spectrally flat response [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020,8(40):14049-14055.
- [24] CAMPBELL H I,CRONE B K. Bulk photoconductive gain in poly(phenylene vinylene) based diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007,101(2):024502-1-5.



王建彬(1983-),男,福建福州人,博士,讲师,2019年于中国科学院福建物质结构研究所获得博士学位,主要从事有机光电材料与器件的研究。

E-mail: wangjianbinnewlife@foxmail.com