

文章编号: 1000-7032(2022)01-0103-07

# 基于电场调控的高性能紫外无机-有机复合结构光电探测器

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:** 通过溶液旋涂制备了结构为 ITO/ZnO/P3HT:ITIC/Ag 的紫外无机-有机复合结构光电探测器, 混合膜中聚合物给体(P3HT)和非富勒烯小分子受体(ITIC)的质量比为 100:1。由于载流子传输通道不连续, 器件在零偏压下的暗电流密度很小, 为  $5.8 \times 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 为器件实现外加电场可调和光电流倍增提供了条件。在正向偏压作用下, 氧化锌(ZnO)界面层能吸收紫外光产生自由电子和空穴参与载流子运输(减少载流子复合几率), 从而提升器件的外量子效率(EQE)。随正向偏压的增加, ZnO 界面层能够与活性层(P3HT:ITIC)共同作用使器件的光电流倍增。45 V 偏压下, 器件在 350 nm 处可获得最小半高宽约为 49 nm 的 EQE 光谱响应峰, 最高 EQE、响应度和探测灵敏度分别为 420000%、 $1.185 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$  和  $1.8 \times 10^{13} \text{ Jones}$ 。上述结果为制备基于电场调控的高性能紫外窄带无机-有机复合结构光电探测器提供了有效策略。

**关键词:** 溶液旋涂; 紫外; 无机-有机复合; 光电探测器; 氧化锌

中图分类号: TN304

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210317

## High-performance Ultraviolet Inorganic-organic Composite Structure Photodetectors Based on Electric Field Control

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:** The ultraviolet inorganic-organic composite structure photodetectors with an architecture of ITO/ZnO/P3HT:ITIC/Ag were fabricated by a solution spin-coating method. In the blended film, the weight ratio of polymer donor(P3HT) to non-fullerene small molecule acceptor(ITIC) is 100:1. Due to the discontinuity of carrier transport-channel, the dark current density of devices under zero bias voltage is very small ( $5.8 \times 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), which provides the condition for devices to realize the external electric-field adjustable and photocurrent multiplied. Under forward bias voltages, the free electrons and holes generated by the zinc oxide(ZnO) interfacial layer through absorbing ultraviolet light can participate in carrier transport(reducing the probability of carrier recombination), thereby improving the external quantum efficiency(EQE) of devices. With the increase of forward bias voltages, ZnO interfacial layer can work together with active layer(P3HT:ITIC) to multiply the photocurrent of devices. Under 45 V bias, the EQE spectral response-peak with a minimum half height width of about 49 nm can be obtained by devices at 350 nm, with the highest EQE,

收稿日期: 2021-10-14; 修订日期: 2021-10-25

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)

responsivity and detectivity of 420000%,  $1.185 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$  and  $1.8 \times 10^{13}$  Jones, respectively. The above content provides an effective strategy to fabricate high-performance ultraviolet narrowband inorganic-organic composite structure photodetectors based on electric-field adjustment.

**Key words:** solution spin-coating; ultraviolet; inorganic-organic composite; photodetector; zinc oxide

## 1 引 言

光电探测器广泛应用于成像系统、人工视觉系统、环境监测以及远程监控等领域<sup>[1-3]</sup>。由于有机半导体独特的特性,例如质量轻、优越的机械柔韧性和吸收光谱可调等,有机光电探测器受到广泛关注<sup>[4-8]</sup>。按照光谱响应范围,有机光电探测器可分为宽光谱响应和波长选择性器件。理想的宽光谱响应有机光电探测器希望获得高外量子效率(EQE)且光谱响应均匀,而波长选择性有机光电探测器要求在特定波长范围内的 EQE 显著大于该波长范围外的 EQE 且响应峰的半高宽小<sup>[9]</sup>。根据 EQE 的大小,二极管结构有机光电探测器也可分为二极管型(EQE 小于 100%)和倍增型(EQE 远超 100%)器件。相同偏压下,倍增型有机光电探测器的暗电流密度( $J_d$ )较小,对弱光的探测能力强。随偏压增加,倍增型有机光电探测器不需要额外的前置放大电路就能对弱光电流信号进行放大,可简化测量系统并降低成本<sup>[10]</sup>。然而,要制备半高宽小于 100 nm 的倍增型波长选择性有机光电探测器仍是一个大的挑战。

紫外光电探测器在化学、环境和生物分析检测、火灾和辐射探测、天文学研究、导弹探测以及光通信等领域有重要的应用<sup>[11-13]</sup>。近年来,以无机纳米粒子(ZnO 或  $\text{TiO}_2$ )为电子陷阱来增强外电路空穴注入的有机-无机杂化紫外光电探测器已经能够实现光电流倍增,在紫外光区获得远超 100% 的 EQE。黄课题组将 ZnO 纳米颗粒和聚合物 P3HT 相混合作为活性层制备了倍增型光电探测器<sup>[14]</sup>。-9 V 偏压下,器件在 360 nm 处可获得的最高 EQE 为 340600%;但是,器件 EQE 光谱并没有呈现显著的紫外波长选择性响应。Sawyer 课题组报道了将  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒与有机半导体材料共混作为活性层的紫外波长选择性倍增型有机-无机杂化光电探测器<sup>[15]</sup>。-10 V 偏压下,器件在 351 nm 处可获得最高为 85000% 的 EQE。余课题报道了 ZnO 纳米颗粒与有机半导体材料共

混的紫外波长选择性倍增型有机-无机杂化光电探测器<sup>[16]</sup>。-15 V 偏压下,器件在 360 nm 处获得的最高 EQE 为 2720%。但是,有机-无机杂化紫外倍增型有机光电探测器中的无机纳米粒子容易聚集,并且器件的性能有待进一步提升。溶胶凝胶法制备的 ZnO 通常作为倍增型有机光电探测器(活性层经 80 °C 加热 20 s)的界面层,虽然能够吸收紫外光产生光生电子和空穴参与载流子运输,提高器件的 EQE,但是器件 EQE 光谱并没有呈现紫外波长选择性响应<sup>[17-18]</sup>。

本文通过溶液旋涂制备了结构为 ITO/ZnO/P3HT:ITIC(100:1)/Ag 的紫外波长选择性倍增型无机-有机复合结构光电探测器。其中溶胶凝胶法制备的 ZnO 既能作为器件的界面层阻挡正向偏压下外电路空穴经 ZnO 与 P3HT 间的界面隧穿注入活性层,又能够吸收紫外光产生光生电子和空穴参与载流子运输,提高器件的性能。在外加电场调控下,器件 EQE 光谱呈现显著的紫外波长选择性响应,并且光谱响应峰的半高宽随偏压(电场)增大而减小。45 V 偏压下,器件在 350 nm 处可获得的 EQE 光谱响应峰的半高宽仅为 49 nm,最高 EQE、响应度与探测灵敏度分别为 420000%、 $1.185 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$  和  $1.8 \times 10^{13}$  Jones。上述方法提供了一种制备基于电场调控的高性能紫外窄带无机-有机复合结构光电探测器的有效策略。

## 2 实 验

### 2.1 器件制备

刻蚀 ITO 电极的玻璃(20 mm × 20 mm,  $15 \Omega \cdot \square^{-1}$ )分别用去离子水(加洗涤剂)、丙酮以及异丙醇各超声波清洗 20 min 后,放入烘箱 70 °C 过夜烘干。将预先经过充分搅拌的 ZnO 溶液( $0.23 \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 醋酸锌颗粒溶解于 2-甲氧基乙醇与乙醇胺混合溶剂)以  $2800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  (50 s)旋涂到预先经过 15 min 紫外臭氧处理的 ITO 玻璃上,经烘箱 200 °C 加热 1 h 处理形成厚约 35 nm 的界面

层,自然冷却后转移到充满氮气的手套箱中。接着,将溶解于 1,2-二氯苯并经过充分搅拌的 P3HT:ITIC(100:1)溶液( $40 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )以  $580 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  (30 s) 旋涂到 ZnO 界面层上,经自然晾干后形成厚度约为 260 nm 的活性层。最后,真空蒸镀厚度约 100 nm 的 Ag 电极(真空度小于  $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ),器件有效面积  $\sim 4 \text{ mm}^2$ 。P3HT 和 ITIC 均购买于北京百灵威科技有限公司。图 1 为材料分子结构以及器件结构示意图。

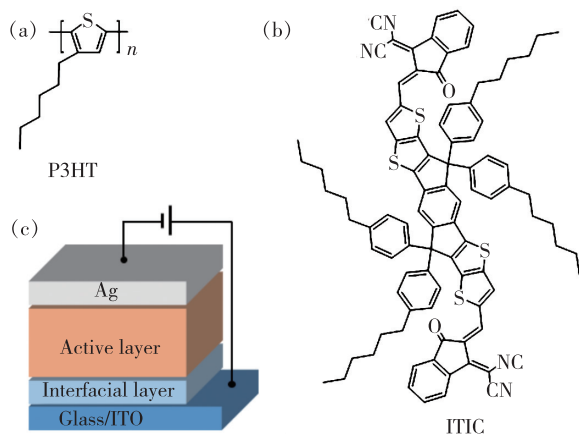


图 1 (a) P3HT 分子结构; (b) ITIC 分子结构; (c) 器件结构示意图。

Fig. 1 (a) Molecular structure of P3HT. (b) Molecular structure of ITIC. (c) Schematic diagram of device structure.

## 2.2 器件表征

器件的电流密度-电压 ( $J$ - $V$ ) 曲线用 Keithley 2636B 光电数据采集系统进行测量,入射光由太阳光模拟器提供并过滤网进行强度调节,光强由 Ophir VEGA 手持光功率计进行测量。器件 EQE 光谱数据由 Keithley 2636B 光电数据采集系统与 Zolix 光电探测器测试系统共同采集。室温下的材料吸收光谱由 Lambda365 紫外-可见分光光度计进行测量。器件活性层和界面层厚度通过 Bruker Dektak XT 台阶仪进行测量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 材料能级和吸收光谱

材料能级示意图如图 2(a) 所示。活性层中,少量的电子受体 (ITIC) 被大量的电子给体 (P3HT) 包围。由于 ITIC 的最低未占据分子轨道 (LUMO) 能级与 P3HT 的 LUMO 能级间的差异为  $\sim 0.88 \text{ eV}$ , 可将被 P3HT 包围的少量 ITIC 分子

看作电子陷阱,电子传输通道不连续。反向偏压下,外电路空穴经 Ag 电极和 P3HT 间的界面隧穿注入活性层,不仅要克服 Ag 电极功函数和 P3HT 的 HOMO 能级间的差异  $\sim 0.5 \text{ eV}$ , 还要克服 P3HT 的 HOMO 能级和 ZnO 的价带间约  $2.6 \text{ eV}$  的势垒,才可能被 ITO 电极收集形成电流。正向偏压下,外电路空穴经 ZnO 与 P3HT 间的界面隧穿注入活性层要克服 ITO 电极功函数和 ZnO 的价带间约  $3.0 \text{ eV}$  的差异,才可能被 Ag 电极收集形成电流。此外,活性层的主要成分 P3HT 经加热处理后其空穴传输能力能够增强,从而提升器件的亮电流,但同时也会增加器件的暗电流<sup>[17,19]</sup>。因此,活性层自然晾干(未经加热处理)的器件  $J_d$  比经加热处理的器件更小,器件外加电场可调节的范围更宽。材料(薄膜)的归一化吸收光谱如图 2(b) 所示。ZnO 界面层对光的吸收主要集中于紫外光区,而有机半导体材料 P3HT 和 ITIC 对光的吸收范围覆盖紫外到近红外光区,三种材料的吸收光谱在  $300 \sim 400 \text{ nm}$  范围内重叠。

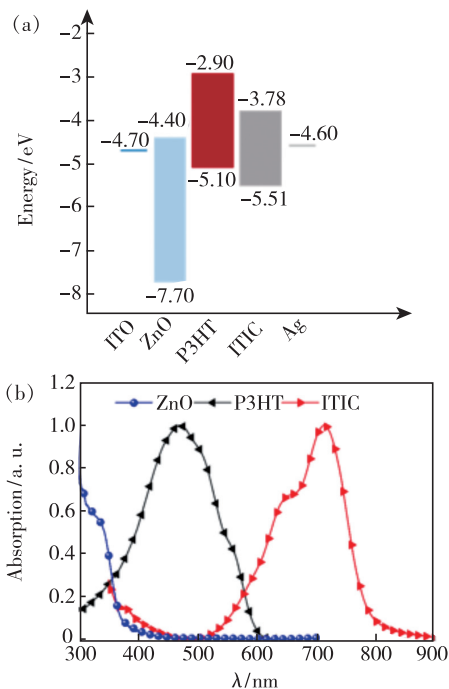


图 2 (a) 材料能级示意图; (b) 材料(薄膜)的归一化吸收光谱。

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

图 3 为不同光强下器件的  $J$ - $V$  曲线。正向和

反向偏压下,器件的  $J_d$  都很小,是由于:(1)无光条件下,大的外电路空穴隧穿注入与传输势垒限制空穴注入传输形成电流;(2)活性层中,电子传输通道不连续,限制电子传输形成电流。因此,无光条件下,空穴传输形成的电流和电子传输形成的电流都有限,器件的  $J_d$  都很小。15 V 正向偏压下的器件  $J_d$  ( $6.7 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 比 -15 V 反向偏压下的器件  $J_d$  ( $8.2 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 小 1 个数量级以上,是由于正向偏压下空穴隧穿注入与传输势垒比反向偏压下的大。更小的  $J_d$  有利于通过更大范围内调节外加电场来调控器件的性能。器件的光电流密度 ( $J_L$ ) 随入射光强的增强或偏压的增加而变大,归因于从 Ag 或 ITO 电极隧穿注入的空穴增多。相同入射光强下,较大的偏压产生的电场与被电子陷阱捕获在电极附近的光生电子产生的库伦电场方向一致,更有利于辅助外电路空穴的隧穿注入<sup>[20]</sup>。并且,偏压产生的电场有利于光生电子和空穴的分离,可减少载流子复合几率,并加速空穴在活性层中的传输。相同偏压下,器件的  $J_L$  比  $J_d$  大约 2~3 个数量级,表明器件对入射光有较好的响应。入射光强越强,单位时间内活性层中产生的光生电子和空穴越多,被电子陷阱捕获在电极附近辅助外电路空穴隧穿注入的光生电子越多,光电流越大。器件在正向偏压下的  $J_L$  小于器件在反向偏压下的  $J_L$ ,与不同方向偏压下的空穴隧穿注入传输的势垒不同相关。

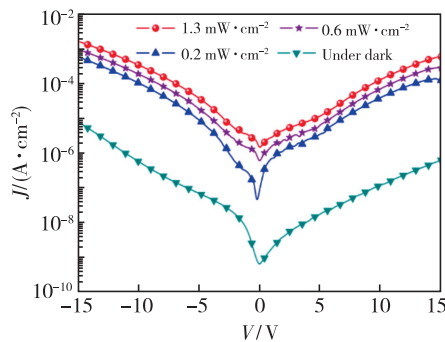


图3 器件 J-V 曲线

Fig. 3 J-V curves of the device

### 3.3 器件光谱响应特性

为了研究溶胶凝胶法制备的 ZnO 界面层对紫外无机-有机复合结构光电探测器光电性能的影响,测量了器件在正向偏压下的 EQE 光谱,如图 4 所示。器件 EQE 随正向偏压的增加而增大。特别是 45 V 偏压下,器件在 350 nm 处展现显著

的紫外波长选择性响应,器件在 350 nm 附近的 EQE 显著大于其他波长处的 EQE。器件 EQE ( $\eta_{\text{EQE}}$ ) 通过以下公式进行计算:

$$\eta_{\text{EQE}} = \frac{(J_L - J_d) h\nu}{P_{\text{in}} q}, \quad (1)$$

其中,  $h\nu$  是单光子能量,  $P_{\text{in}}$  是入射光强,  $q$  是单电子电量绝对值。图 4 (a) 为不同偏压下的器件 EQE 光谱,偏压每增加 5 V 重复测量一次。外加偏压很小时,靠近 ITO 电极的材料吸收光子产生的光生电子和空穴发生复合的几率大于被相应的电极收集形成电流的几率,光生载流子存在较大的复合损失<sup>[9]</sup>。随正向偏压的增大,外加电场有利于辅助外电路空穴从 ITO 电极隧穿注入活性层,并促进活性层中光生电子和空穴的分离(减少载流子复合几率),增加器件的光电流,从而提升器件的 EQE。在外加正向电场的作用下,器件 ZnO 界面层吸收紫外光产生的光生电子和空穴能参与载流子输运(降低载流子复合几率),提升器件的 EQE。当外加偏压小于等于 20 V 时,器件 EQE 随偏压的增加而增大,与正向偏压下的器件光电流随偏压增加而增大的现象和原因一致,来自于 ZnO 界面层和活性层光电流倍增的贡献。虽然器件的 EQE 随偏压 ( $\leq 20 \text{ V}$ ) 的增加而逐渐

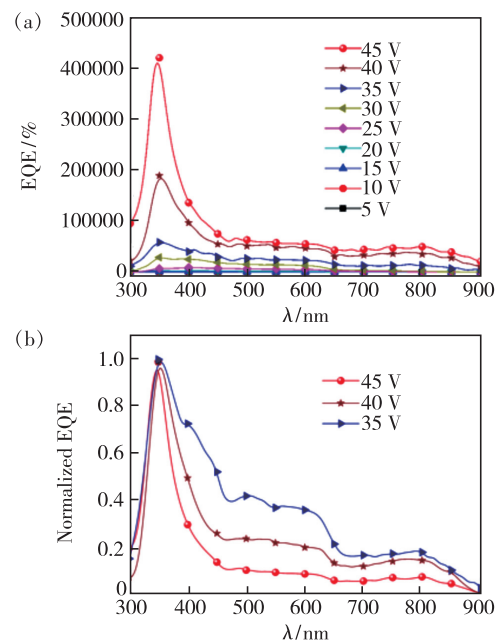


图4 (a)不同偏压下的器件 EQE 光谱;(b)不同偏压下的器件归一化 EQE 光谱。

Fig. 4 (a) EQE spectra of the device under different bias voltages. (b) Normalized EQE spectra of the device under different bias voltages.

增大,但是器件在紫外光区(350 nm 附近)的 EQE 与可见光区的 EQE 并无显著区别。

当外加偏压大于等于 25 V 时,随偏压增加,虽然器件在可见到近红外光区的 EQE 也增加,但是明显小于器件在紫外光区(350 nm 附近)的 EQE。不同正向偏压下(25 ~ 45 V),器件在 350 nm 和 690 nm 处的 EQE 如表 1 所示。45 V 偏压下,器件在 350 nm 处可获得高达 420000% 的 EQE,是相同条件下器件在 690 nm 处 EQE (39300%) 的 10.7 倍,并呈现一个显著的半高宽仅为 49 nm 的 EQE 光谱波长选择性响应峰。并且,器件在 350 nm 附近的 EQE 光谱响应峰半高宽随偏压的增加而明显减小,如图 4(b) 所示。只有被电子陷阱捕获在 ITO 电极附近的光生电子才能够辅助外电路空穴隧穿注入活性层产生光电流。短波入射光在活性层中的入射深度通常比长波入射光浅。如果吸光材料中含有只吸收短波入射光的材料(例如 ZnO 界面层),短波入射光在活性层中的入射深度会更浅<sup>[20]</sup>。因此,活性层吸收短波入射光产生的被电子陷阱捕获的光生电子离

ITO 电极较近,而活性层吸收长波入射光产生的被电子陷阱捕获的光生电子则更主要分布于整个活性层中,多数离 ITO 电极较远。虽然活性层吸收短波入射光产生的被电子陷阱捕获的光生电子离 ITO 电极较近,但是也有远近之分。随正向偏压的增加(25 ~ 45 V),活性层吸收波长为 350 nm 左右的入射光产生的离 ITO 电极稍远的光生电子(被电子陷阱捕获),在外加电场的作用下,会向 ITO 电极方向移动,并被离 ITO 电极相对较近的电子陷阱捕获以辅助外电路空穴隧穿注入活性层,提升器件在 350 nm 附近的 EQE。而且,更大的偏压(25 ~ 45 V)更有利于 ZnO 界面层吸收紫外光产生的光生电子和空穴参与载流子输运,降低载流子复合几率,提高器件的 EQE。然而,由于活性层吸收长波入射光产生的被电子陷阱捕获的光生电子分布范围较广,多数离 ITO 电极较远,偏压增大(25 ~ 45 V)产生的电场不足以使大多数离 ITO 电极较远的被捕获光生电子移动向 ITO 电极附近,以辅助外电路空穴隧穿注入。因此,45 V 偏压下的器件在 350 nm 附近的 EQE 显著大于可见光区的 EQE。

表 1 不同偏压下,器件在 350 nm 和 690 nm 处的 EQE、响应度和探测灵敏度

Tab.1 EQE, responsivity and detectivity of the device under different bias voltages with light illumination of 350 nm and 690 nm

$\lambda/\text{nm}$	EQE at 25 V/%	EQE at 30 V/%	EQE at 35 V/%	EQE at 40 V/%	EQE at 45 V/%	$R$ at 45 V/ ( $\text{A} \cdot \text{W}^{-1}$ )	$D^*$ at 45 V/ Jones
350	6 780	28 800	58 200	189 000	420 000	1 185	$1.8 \times 10^{13}$
690	1 230	3 140	11 000	32 000	39 300	219	$3.3 \times 10^{12}$

响应度 (Responsivity,  $R$ ) 与探测灵敏度 (Detectivity,  $D^*$ ) 是光电探测器的两个重要性能参数,计算公式分别如下:

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

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2qJ_d}}, \quad (3)$$

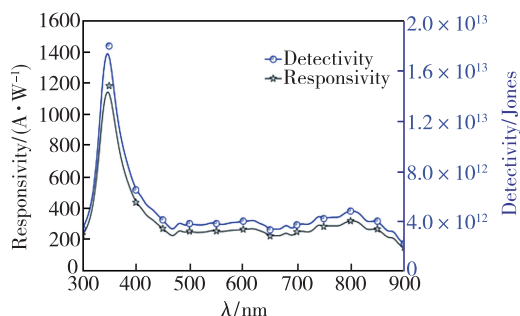


图 5 器件响应度与探测灵敏度光谱

Fig.5 Responsivity and detectivity spectra of the device

45 V 偏压下,器件暗电流大小为 566  $\mu\text{A}$ ,响应度与探测灵敏度光谱如图 5 所示,形状与 EQE 光谱相似,同样呈现紫外波长选择性响应。如表 1 所示,45 V 偏压下,器件在 350 nm 处的最高响应度与探测灵敏度分别为  $1 185 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$  和  $1.8 \times 10^{13}$  Jones 分别是 690 nm 处响应度 ( $219 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ ) 和探测灵敏度 ( $3.3 \times 10^{12}$  Jones) 的 5.4 倍和 5.5 倍。

### 3.4 器件工作机理

正向偏压和光照下,紫外波长选择性无机-有机复合结构光电探测器的载流子传输示意图如图 6 所示。器件活性层能够吸收光子产生光生电子和空穴,只有被电子陷阱捕获在 ITO 电极附近的光生电子才能辅助外电路空穴经 ZnO 与 P3HT 间的界面隧穿注入传输形成光电流。外加正向偏压产生的电场 ( $E$ ) 方向与被电子陷阱捕获在 ITO 电极附近的光生电子产生的库伦电场方向一致,有

助于外电路空穴从 ITO 电极经 ZnO 与 P3HT 间的界面隧穿注入活性层形成光电流。因此,入射光照射下,器件 EQE 随偏压的增加(电场变大)而变大,呈现光电流倍增现象。

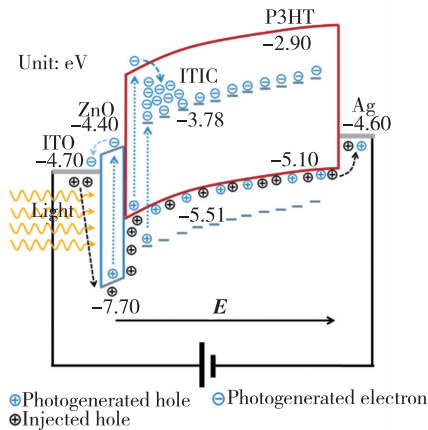


图 6 正向偏压和光照下的器件载流子传输示意图

Fig.6 Schematic transport diagrams of charge carriers in the devices under forward bias voltages with light illumination

当外加偏压  $\leq 20$  V 时,偏压产生的电场促进 ZnO 界面层中光生电子和空穴的分离,降低载流子复合几率的能力有限。而且,该电场不足以使被电子陷阱捕获在离 ITO 电极稍远的光生电子移动向 ITO 电极附近,以辅助外电路空穴隧穿注入。因此,器件在 350 nm 左右的 EQE 与可见光区的 EQE 无明显差异。当外加偏压较大时(25 ~ 45 V),偏压产生的电场越大,促进 ZnO 界面层中光生电子和空穴分离、降低载流子复合几率的能力越强,越能够提高器件的 EQE。由于 350 nm 左右的入射光在活性层中的入射深度较浅,在活性层中产生的被电子陷阱捕获的光生电子离 ITO 电极较近。相反,长波入射光在活性层中入射深度较深,在活性层中产生的被电子陷阱捕获的光生电子分布范围较广,离 ITO 电极较远。正向偏压(电场)越大,离 ITO 电极较近的被电子陷阱捕获的光生电子移动向 ITO 电极并被电子陷阱捕获在 ITO 电极附近,以辅助外电路空穴隧穿注入活性层的几率越大。相反,虽然正向偏压(电场)在增大,但是不足以驱动多数被电子陷阱捕获在离 ITO

电极较远的光生电子移动向 ITO 电极附近。因此,较大偏压下(25 ~ 45 V),器件在紫外光区的 EQE 明显大于可见和近红外光区的 EQE,呈现明显的紫外波长选择性响应。上述结果表明,可以利用无机-有机复合结构光电探测器外加正向偏压可调范围较宽的特性,通过调节外加电场来调控 ZnO 界面层吸收紫外光产生光生电子和空穴参与载流子运输的程度,以及活性层中被电子陷阱捕获的光生电子的分布,从而调控器件的紫外波长选择性响应。

## 4 结 论

本文通过溶液旋涂制备了以 P3HT:ITIC (100:1,  $w/w$ ) 为活性层、结构为 ITO/ZnO/活性层/Ag 的紫外波长选择性无机-有机复合结构光电探测器。正向偏压下,ZnO 界面层既能吸收紫外光产生光生电子和空穴参与载流子运输(增大器件的光电流),又能阻挡外电路空穴经 ZnO 与 P3HT 间的界面隧穿注入传输,体现双重功能。偏压较小时( $\leq 20$  V),电场对 ZnO 吸收紫外光产生的光生电子和空穴的影响有限,而且不足以调节活性层中被电子陷阱捕获的光生电子的分布。因此,器件 EQE 光谱不出现紫外波长选择性响应。当偏压为 25 ~ 45 V 时,电场对 ZnO 吸收紫外光产生的光生电子和空穴的影响明显增强,并且能够驱动被电子陷阱捕获在离 ITO 电极较近的光生电子向 ITO 电极移动。因此,器件 EQE 光谱出现紫外波长选择性响应。特别是 45 V 偏压下,器件在 350 nm 处的 EQE(420000%)、响应度( $1.185 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ )和探测灵敏度( $1.8 \times 10^{13}$  Jones)分别是 690 nm 处 EQE、响应度和探测灵敏度的 10.7 倍、5.4 倍和 5.5 倍。并且,器件在 350 nm 处的 EQE 光谱响应峰的半高宽随正向偏压的增大而明显减小,最小仅为 49 nm。上述结论为通过电场调控实现无机-有机复合结构光电探测器紫外可调窄带响应提供了有效策略。

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.20210317>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] ESOPH M R, CALCAGNO M, YU Q M. Organic ultraviolet photodetectors exhibiting photomultiplication, low dark current,

- and high stability [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2017, 2(8):1700025-1-9.
- [ 2 ] LEE Y H, KWEON O Y, KIM H, *et al.* Recent advances in organic sensors for health self-monitoring systems [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(32):8569-8612.
- [ 3 ] ZHOU X K, YANG D Z, MA D G, *et al.* Ultrahigh gain polymer photodetectors with spectral response from UV to near-infrared using ZnO nanoparticles as anode interfacial layer [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(36):6619-6626.
- [ 4 ] ZHANG K, LV L, WANG X F, *et al.* Tellurophene-based random copolymers for high responsivity and detectivity photodetectors [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(2):1917-1924.
- [ 5 ] MIAO J L, ZHANG F J, LIN Y Z, *et al.* Highly sensitive organic photodetectors with tunable spectral response under bi-directional bias [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2016, 4(11):1711-1717.
- [ 6 ] ZHANG B Y, TRINH M T, FOWLER B, *et al.* Rigid, conjugated macrocycles for high performance organic photodetectors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(50):16426-16431.
- [ 7 ] LIU J W, GAO M Y, KIM J, *et al.* Challenges and recent advances in photodiodes-based organic photodetectors [J]. *Mater. Today*, 2021, doi:10.1016/j.mattod.2021.08.004.
- [ 8 ] CHOW P C Y, SOMEYA T. Organic photodetectors for next-generation wearable electronics [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(15):1902045-1-26.
- [ 9 ] ARMIN A, JANSEN-VAN VUUREN R D, KOPIDAKIS N, *et al.* Narrowband light detection *via* internal quantum efficiency manipulation of organic photodiodes [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6:6343-1-8.
- [ 10 ] 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.
- [ 11 ] ZHU T, SU J, ALVAREZ J, *et al.* Response enhancement of self-powered visible-blind UV photodetectors by nanostructured heterointerface engineering [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(38):1903981-1-10.
- [ 12 ] ESOPHI M R, ZHENG E J, ZHANG X Y, *et al.* Tuning the spectral response of ultraviolet organic-inorganic hybrid photodetectors *via* charge trapping and charge collection narrowing [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20(16):11273-11284.
- [ 13 ] CHEN J X, LI Z L, NI F L, *et al.* Bio-inspired transparent MXene electrodes for flexible UV photodetectors [J]. *Mater. Horiz.*, 2020, 7(7):1828-1833.
- [ 14 ] GUO F W, YANG B, YUAN Y B, *et al.* A nanocomposite ultraviolet photodetector based on interfacial trap-controlled charge injection [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2012, 7(12):798-802.
- [ 15 ] SHAO D L, YU M P, SUN H T, *et al.* High-performance ultraviolet photodetector based on organic-inorganic hybrid structure [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(16):14690-14694.
- [ 16 ] ZHANG X Y, ZHENG E J, ESOPHI M R, *et al.* Flexible narrowband ultraviolet photodetectors with photomultiplication based on wide band gap conjugated polymer and inorganic nanoparticles [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(28):24064-24074.
- [ 17 ] 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.
- [ 18 ] 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)
- [ 19 ] 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.
- [ 20 ] ZHAO Z J, LIU M, YANG K X, *et al.* Highly sensitive narrowband photomultiplication-type organic photodetectors prepared by transfer-printed technology [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(43):2106009-1-9.



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