

新型 Se 微米管/Spiro-MeOTAD 异质结型光电探测器

冯仕亮, 陈荣鹏, 王巍巍, 于平平*, 姜岩峰

江南大学物联网工程学院电子工程系, 江苏 无锡 214122

摘要 有机半导体材料具有对环境友好的特点和优良的光电特性, 广泛应用于光电探测器。通过旋涂法结合 p 型有机半导体材料 Spiro-MeOTAD 和 Se 微米管 (Se-MT) 制备一种新型 Se/Spiro-MeOTAD 异质结结构。Se/Spiro-MeOTAD 光电探测器在 350~800 nm 波长范围内具有较佳的光响应度和开关比, 不需要外加偏置电压, 具有自驱动的良好光电特性。相比于单根 Se-MT 器件 (0.1 V), 该探测器在 0 V 偏压 410 nm 光照下的响应度提高了 10 倍, 达到 $36.5 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$, 开关比为 156 (增强 800%), 上升和下降时间分别缩短至 22 ms 和 35 ms。这一研究结果表明有机半导体材料可以有效改善无机半导体的光电特性, 利用无机/有机异质结可制备高性能的光电器件。

关键词 光学器件; 光电探测器; Se 微米管; Spiro-MeOTAD; 异质结; 自驱动

中图分类号 O472.8

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.2023002

Novel Se Microtube/Spiro-MeOTAD Heterojunction Photodetector

Feng Shiliang, Chen Rongpeng, Wang Weiwei, Yu Pingping*, Jiang Yanfeng

Department of Electronic Engineering, School of Internet of Things Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China

Abstract Organic semiconductor materials have been widely used in photodetectors due to their eco-friendly property and excellent photoelectric property. In this paper, a novel Se/Spiro-MeOTAD heterojunction is fabricated by the spin-coating method combining p-type organic semiconductor materials Spiro-MeOTAD and Se microtube (Se-MT). The Se/Spiro-MeOTAD photodetector has excellent responsivity and switching ratio in the wavelength range from 350 nm to 800 nm and consumes no extra bias voltage, which shows favorable self-powered photoelectric properties. Compared with a single Se-MT device (0.1 V), the Se/Spiro-MeOTAD photodetector improves the responsivity by 10 times to $36.5 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$ when the wavelength is 410 nm and the bias voltage is 0 V. The switching ratio is 156 (an enhancement of 800%), and the rise time and decay time reduce to 22 ms and 35 ms, respectively. The results show that organic semiconductor materials can effectively improve the photoelectric properties of inorganic semiconductors, and inorganic/organic heterojunction can be used to fabricate high-performance photoelectric devices.

Key words optical devices; photodetector; Se microtube; Spiro-MeOTAD; heterojunction; self-powering

1 引言

光电探测器能够将光信号转换成电信号, 在红外热成像、微光夜视、气体传感、安全检测和高分辨率的纳米成像方面都扮演着十分重要的角色^[1-3]。随着应用领域的扩大, 实际中对高性能光电探测器的需求日益增加, 而且传统的光电探测器需要外部电源才能正常工作, 外部电源严重限制了探测器的微型化发展^[4]。

通常, 探测器的自偏置特性通过 p-n/p-p/n-n/p-i-n 异质结或肖特基结的内建电势来实现^[5-7], 但需要进行许多尝试来控制金属和半导体之间的界面以调节肖特基势垒高度和稳定性, 这极大增加了器件的制备步骤和成本。所以相比于肖特基结, 异质结更适合用于光电器件的制造^[8]。多数光电二极管采用有高载流子迁移率和大吸收系数的无机半导体, 但是无机半导体材料制备往往需要高温合成、复杂的工艺步骤且柔韧性较

收稿日期: 2022-03-17; 修回日期: 2022-04-14; 录用日期: 2022-05-03

基金项目: 国家自然科学基金 (51802124)

通信作者: *pingpingyu@jiangnan.edu.cn

低,所以能弥补无机半导体材料这部分缺点的有机半导体材料吸引了研究者的注意。p型掺杂是大部分无机半导体材料研究的瓶颈,目前很多p型掺杂的半导体材料由于稳定性差不能应用于实际中,因此采用本征呈现p型导电的半导体材料是个可取的方法^[9]。

硒(Se)是一种典型的p型本征半导体材料,其禁带宽度约为1.6~1.7 eV,具有许多独特的物理和光学性质,熔点低至217 °C,电导率在 10^{-6} ~ 10^{-5} $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 范围内。此外,Se的空穴迁移率高达 $0.63\text{ cm}^{-2}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[10-12]。利用化学气相沉积、物理气相沉积法和液相剥离法等可制备Se纳米线、微米管、纳米花和二维薄膜等结构^[13-15]。基于Se纳米花结构的光电探测器在300~700 nm波长范围内均有良好的光电性能和自驱动特性,特别是在无偏压610 nm光照下具有最高的响应度($72.9\text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$)、良好的探测度(1.98×10^{12} Jones)和快速响应(上升时间为8.6 μs ,下降时间为3.24 ms)^[16],这说明Se可用于异质结型光电探测器并拓展光响应的范围。

在有机半导体材料中,Spiro-MeOTAD以无腐蚀性、空穴迁移率高($2\times 10^{-2}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)、能带可控、透光度高和柔韧度高等优点广泛应用于光电器件中,在太阳能电池中Spiro-MeOTAD已被证明是最合适的空穴传输材料^[17-19],逐渐应用于光电探测器,利用Spiro-MeOTAD分别和 ZnO ^[20]、 Sb_2S_3 ^[21]、 TiO_2 ^[22]、 Ga_2O_3 ^[23]构建异质结并制备光电探测器。同时,有机和无机半导体异质结的研究飞速发展,例如:有研究在有机聚苯胺纳米线表面加入无机材料CdSe-ZnS量子点;新型的有机/无机纳米线交叉结结构也被提出,该结构显著提升外部量子效率(可达到 10^6)和响应度($10^5\text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$)并缩短响应时间(短至8 ms)^[24-25]。利用微纳结构限定性生长,将大面积模板制备工艺与纳米压印工艺、结构金属化工艺相结合,可实现柔性光电子器件的广泛应用^[26]。因此探究有机/无机半导体的新型结构、研究有机半导体对异质结性能的影响和光电功能的工作机制,对于构建更多优异的有机/无机半导体异质结型光电探测器及其后续复合应用具有引导性的作用。

基于此,本文采用化学气相沉积法制备Se微米管(Se-MT),向纯度高的Spiro-MeOTAD粉末中加入4-叔丁基吡啶和亚胺锂盐,在提升空穴运输能力的同时调控能带。通过旋涂法将Spiro-MeOTAD溶液和Se-MT复合形成p-p异质结,构筑光电探测器,实现了在350~800 nm波长范围内较佳的光响应和开关比,并且该探测器具有自驱动特性,给新型异质结结构的复合提供了一个新思路。

2 实 验

利用化学气相沉积法制备Se-MT。取约1 g研磨的硒粉置于石英舟中,将石英舟放在管式炉的保温区中心,在距离Se源20 cm处放置硅/二氧化硅片。氩气以400 sccm(1 sccm指单位时间输送管道中流过的气

体体积)的流速通入管式炉排气0.5 h,排净管内的空气;之后调节通气流速为200 sccm,进行Se-MT的生长,升温至300 °C并保持300 min,升温速率为6 °C/min,沉积结束后自然冷却至室温。

72.3 mg的Spiro-MeOTAD粉末溶于1 mL氯苯之中,向溶有Spiro-MeOTAD粉末的氯苯溶液中滴加28.8 μL 的4-叔丁基吡啶(t-BP),再加入17.5 μL 的乙腈与亚胺锂盐的混合溶液,其中亚胺锂盐粉末520 mg,无水乙腈1 mL(质量浓度520 mg/mL)。

Se/Spiro-MeOTAD异质结的制备:用钢电极将单根Se-MT的一端固定在玻璃上,Se-MT的另一端留出来一部分,其余部分用3M胶带覆盖,未覆盖的部分以4000 r/min、时长30 s的条件旋涂上一层均匀的Spiro-MeOTAD混合溶液,Spiro-MeOTAD层上固定一个钢电极,制备出Se/Spiro-MeOTAD异质结。

样品形貌和结构由扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-7000F)、X射线衍射仪(XRD, Bruker D8-A25)、拉曼光谱仪(LabRam-1B, 632.8 nm)和紫外-可见吸收光谱仪(Varian Cary 500)表征。异质结的光电特性通过基于Keithley4200搭建的半导体测试系统表征。

3 结果与讨论

图1(a)是通过化学气相沉积方法制备的Se-MT的扫描电子显微镜图片,Se-MT的直径约为21 μm ,一个棱面的宽度约为8.5 μm ,其表面光滑、呈六边形、具有中空管状形态。图1(b)是单根Se/Spiro-MeOTAD异质结图片,Spiro-MeOTAD薄膜呈现褶皱形貌且均匀分布于Se-MT上。图1(c)是Spiro-MeOTAD薄膜放大后的图片,薄膜的厚度约为400 nm,表面为多孔结构。

图2(a)是Se-MT和Se/Spiro-MeOTAD的XRD图谱,纯Se-MT的衍射峰都归属于三角硒(t-Se),对应标准的PDF卡JCPDS No. 65-1876,晶格参数为 $a=b=4.364\text{ \AA}$ 和 $c=4.959\text{ \AA}$,表明生长的Se-MT具有良好的结晶度^[27-28]。从Se/Spiro-MeOTAD的XRD可以看到Se-MT的两个主衍射峰,观察不到Spiro-MeOTAD的衍射峰,但由于Spiro-MeOTAD溶液的覆盖,在 $2\theta=40^\circ$ 之后异质结的衍射峰强度减弱,这表明Spiro-MeOTAD溶液对Se-MT的结晶度几乎没有影响^[29]。图2(b)是Se-MT、Spiro-MeOTAD和Se/Spiro-MeOTAD的拉曼图,Se-MT结构在 236.6 cm^{-1} 处对应硒的振动^[14]。Spiro-MeOTAD混合溶液在 1616 cm^{-1} 对应苯环C—C的振动^[30],在 1175 cm^{-1} 处对应C—H喹啉环的弯曲^[31],在 1075.8 cm^{-1} 处对应S=O极性键的振动^[32],在 1211.7 cm^{-1} 处对应氯苯的C—Cl键伸缩振动^[33],在 1479 cm^{-1} 处对应C=N在喹啉环的伸缩^[29]。Se/Spiro-MeOTAD谱图上存在Se-MT和Spiro-MeOTAD混合溶液的特征峰,证明异质结已成功制备。

图3是Se-MT和Se/Spiro-MeOTAD的紫外-可见光吸收图谱。Se-MT的光吸收度在大于760 nm波

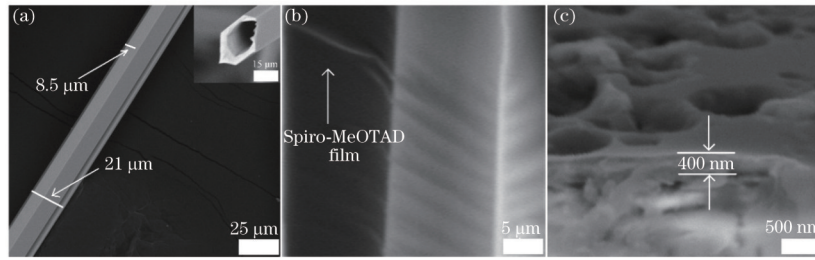


图 1 单根 Se-MT、单根 Se/Spiro-MeOTAD 和 Se/Spiro-MeOTAD 截面的 SEM 图片。(a) 单根 Se-MT 的 SEM 图片；(b) 单根 Se/Spiro-MeOTAD 的 SEM 图片；(c) Se/Spiro-MeOTAD 截面的 SEM 图片

Fig. 1 SEM images of single Se-MT, single Se/Spiro-MeOTAD, and cross section of Se/Spiro-MeOTAD. (a) SEM image of single Se-MT; (b) SEM image of single Se/Spiro-MeOTAD; (c) SEM image of cross section of Se/Spiro-MeOTAD

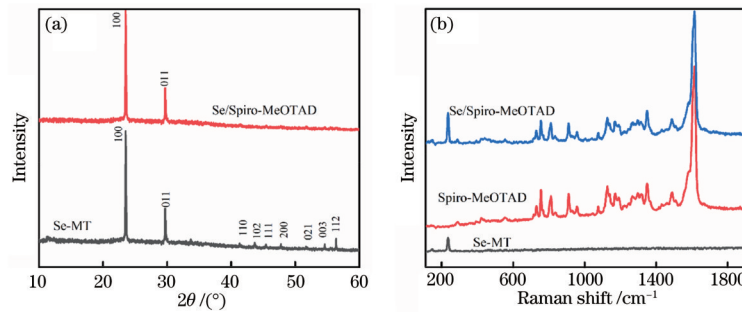


图 2 Se-MT 和 Se/Spiro-MeOTAD 的 XRD 图, 以及 Se-MT、Spiro-MeOTAD 和 Se/Spiro-MeOTAD 的拉曼图。(a) Se-MT 和 Se/Spiro-MeOTAD 的 XRD 图；(b) Se-MT、Spiro-MeOTAD 和 Se/Spiro-MeOTAD 的拉曼图

Fig. 2 XRD patterns of Se-MT and Se/Spiro-MeOTAD, and Raman spectra of Se-MT, Spiro-MeOTAD, and Se/Spiro-MeOTAD. (a) XRD patterns of Se-MT and Se/Spiro-MeOTAD; (b) Raman spectra of Se-MT, Spiro-MeOTAD, and Se/Spiro-MeOTAD

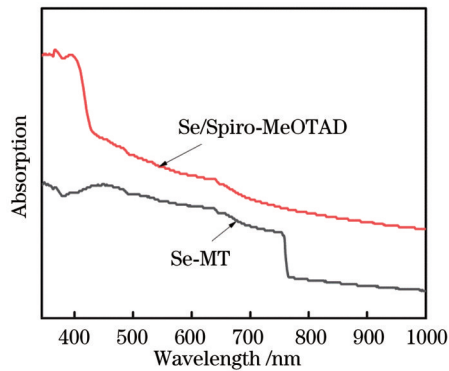


图 3 Se-MT 和 Se/Spiro-MeOTAD 的紫外-可见光吸收图
Fig. 3 Ultraviolet-visible absorption of Se-MT and Se/Spiro-MeOTAD

长处开始显著下降,这符合 t-Se 的光吸收趋势。根据禁带宽度 $E_g = 1240/\lambda$, Se-MT 的禁带宽度约为 $1.63 \text{ eV}^{[31]}$ 。相比于 Se-MT, Se/Spiro-MeOTAD 在 $350 \sim 900 \text{ nm}$ 范围内的光吸收强度整体提升,光吸收强度在 $350 \sim 410 \text{ nm}$ 范围内的提升最为显著, 430 nm 处吸收强度下降对应 Spiro-MeOTAD 的吸收截止区,说明 Spiro-MeOTAD 的加入有利于增强 Se/Spiro-MeOTAD 异质结在 $350 \sim 410 \text{ nm}$ 范围的光吸收。

将钢作为电极,制备的 Se/Spiro-MeOTAD 光电探测器如图 4(a) 的插图所示。图 4(a) 是器件在无光

照条件及 410 nm 、 500 nm 、 760 nm 光照条件下,电流随偏置电压 ($-5 \sim 5 \text{ V}$) 的变化曲线,可以看出:器件的光电流大于暗电流,在 $410 \sim 760 \text{ nm}$ 范围的光照条件下,正向偏置电压和反向偏置电压对应的电流变化速率不同,呈现整流效应。这表明 p-p 异质结形成,开路电压 $V_{oc} = 0.1 \text{ V}$,形成内建电势,证明了 Se/Spiro-MeOTAD 具有自驱动的光电特性。从图 4(b) 可观察到 Se-MT 在有无光照条件下正向偏置和反向偏置下电流-电压 ($I-V$) 曲线呈现良好的线性关系,且 Se-MT 的暗电流要大于 Se/Spiro-MeOTAD 异质结的暗电流, 760 nm 处的光电流也小于 Se/Spiro-MeOTAD 对应 760 nm 光照的光电流。图 4(c) 是 Se/Spiro-MeOTAD 器件在 0 V 偏压下电流随着光照时间的变化。在 410 nm 、 500 nm 、 760 nm 光照条件下, Se/Spiro-MeOTAD 器件的光电流分别为 282 pA 、 208 pA 、 124 pA ,暗电流为 1.8 pA ,开关比(光电流/暗电流)分别为 156 、 115 和 69 。响应的上升和下降时间分别为 22 ms 和 35 ms 。电流经过 4 个周期恒定无衰减,表明器件具有一定的稳定性。由相同功率密度的光辐照下 Se-MT 器件在 0.1 V 偏置电压和 760 nm 光照下的电流-时间 ($I-t$) 曲线可见,光电流是 58 pA ,暗电流是 3.1 pA ,开关比是 18.7 ,上升和下降时间分别是 25 ms 和 43 ms 。结果表明, Se/Spiro-MeOTAD 器件比 Se-MT 器件 (0.1 V) 的光电流大,暗电流小,导致开关比增大,并且响应速度略有提高, Spiro-MeOTAD 增强

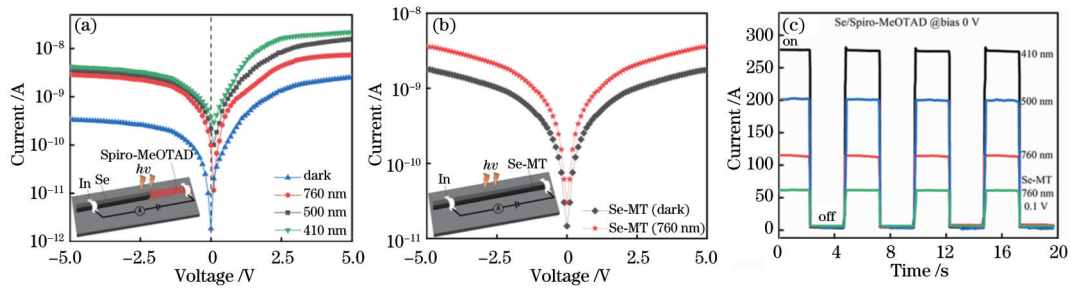


图 4 光电探测器的特性曲线(插图为器件示意图)。(a) Se/Spiro-MeOTAD 异质结器件的 I - V 曲线; (b) Se-MT 在无光照和 760 nm 波长光照条件下的 I - V 曲线; (c) Se/Spiro-MeOTAD 异质结器件在 0 V 偏压和 410 nm、500 nm 和 760 nm 光照下以及 Se-MT 在 0.1 V 偏压、760 nm 光照下的 I - t 曲线

Fig. 4 Characteristic curves of photodetectors (inserts are diagrams of device). (a) I - V curves of Se/Spiro-MeOTAD heterojunction device; (b) I - V curves of Se-MT for no illumination and 760 nm wavelength illumination; (c) I - t curves of Se/Spiro-MeOTAD heterojunction device for 0 V bias and 410 nm, 500 nm, and 760 nm illumination and I - t curves of Se-MT under 0.1 V bias and 760 nm illumination

了异质结的光电性能。

为了进一步确认 Se/Spiro-MeOTAD 异质结器件的光响应工作范围,在 350~800 nm 波长范围内进行光谱测试。光响应度 R 可表示为

$$R = \frac{I_p - I_D}{PS}, \quad (1)$$

式中: I_p 是光电流, I_D 是暗电流 (I_p 和 I_D 均在 0 V 电压偏置条件下测试得到); P 是入射光的功率; S 是异质结的实际受光面积。由计算结果绘出异质结器件在 0 V 偏压下和单根 Se-MT 在 0.1 V 偏压下的光响应曲线,如图 5 (a) 所示。与单根 Se-MT 相比, Se/Spiro-MeOTAD 异质结的响应度在 350~800 nm 波长范围内都有了提高,这是因为 Spiro-MeOTAD 薄膜表面疏松多孔的结构能有效增大受光面积,而且 Spiro-

MeOTAD 的透光度较高。根据紫外-可见光吸收谱,有效波长范围内 Spiro-MeOTAD 薄膜提高了异质结的光吸收度,光的吸收能力越强,相同光功率条件下激发的载流子就越多。Se/Spiro-MeOTAD 异质结的响应度在 410 nm 处取得最大值,为 $36.5 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$,比 Se-MT 在 0.1 V 时的响应度提高了 10 倍,其响应度从 410 nm 到 700 nm 逐渐下降,这是因为 Spiro-MeOTAD 的禁带宽度为 3.0 eV,对 350~410 nm 范围的光吸收较强,对波长大于 410 nm 的光不灵敏,导致异质结器件的响应度下降。Se/Spiro-MeOTAD 异质结在 760 nm 达到一个较大值,约为 $27.6 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$,这对应 Se-MT 的光吸收截止边。图 5 (b) 中 CB 代表导带,VB 代表价带,LUMO 代表最低未占据分子轨道,HOMO 代表最高占据分子轨道。

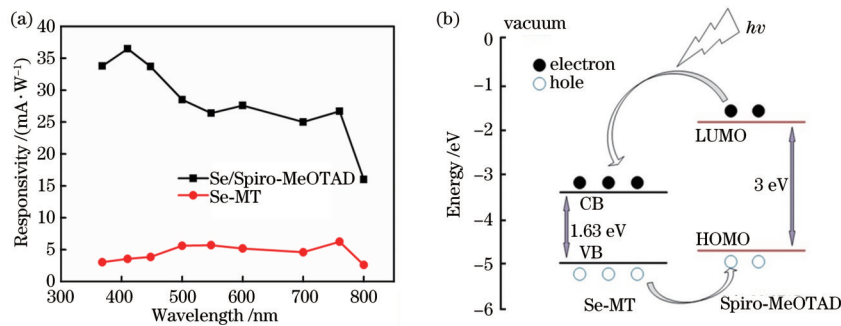


图 5 光电探测器的响应度和能带匹配图。(a) Se-MT 在 0.1 V 偏压和 Se/Spiro-MeOTAD 异质结在 0 V 偏压下的响应度; (b) Se/Spiro-MeOTAD 异质结的能带示意图

Fig. 5 Responsivity and energy band of photodetectors. (a) Spectral response of Se-MT under 0.1 V bias and Se/Spiro-MeOTAD heterojunction under 0 V bias; (b) schematic illustration of energy levels of Se/Spiro-MeOTAD heterojunction

为了深入理解 Se/Spiro-MeOTAD 异质结的工作机理,从 p-p 异质结的能带示意图进行分析,如图 5 (b) 所示,Se-MT 和 Spiro-MeOTAD 的禁带宽度分别为 1.63 eV ^[34] 和 3.0 eV ^[35],两者的导带和价带差分别为 $\Delta E_c = 1.57 \text{ V}$ 和 $\Delta E_v = 0.2 \text{ V}$,两者表面接触后,由于多数载流子扩散,接触面平衡时形成内建电场,因此光生载流子在内建电场下产生漂移运动并形成光电流。

光照在异质结上时,Se-MT 和 Spiro-MeOTAD 价带的电子吸收光能激发到导带上,价带中只留下空穴。由于两侧导带价带均有能量差,光生电子会从 Spiro-MeOTAD 的导带流向 Se-MT 的导带,空穴会从 Se-MT 的价带流向 Spiro-MeOTAD 的价带,形成连续的电流,因此 Se/Spiro-MeOTAD 探测器具有较强的光电流和较快的响应速度,且具有自驱动特性。

4 结 论

采用化学气相沉积法制备了 Se-MT, 通过旋涂法将配制好的混合 Spiro-MeOTAD 溶液与 Se-MT 的一端结合, 成功制备出了 Se/Spiro-MeOTAD 异质结。Se/Spiro-MeOTAD 结构的光电探测器在 350~800 nm 波长范围内均有光响应, 在 0 V 偏压下能正常工作, 具有良好的自驱动能力, 尤其在 410 nm 波长处的响应度最高, 为 $36.5 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$, 这比单根 Se-MT 的响应度提高 10 倍, 开关比提高了 800%, 上升和下降时间分别缩短至 22 ms 和 35 ms, 表明 Spiro-MeOTAD 可以显著提升响应度、开关比和响应速度。这种制备方法为新型复合结构异质结提供了一个新思路, 具有理论研究和实际应用价值。

参 考 文 献

- [1] 赵成杰, 李国辉, 韩悦, 等. 结型有机光电探测器的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(13): 130001. Zhao C J, Li G H, Han Y, et al. Research progress in junction type organic photodetectors[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(13): 130001.
- [2] Chen Q, Nan X H, Chen M J, et al. Nanophotonic color routing[J]. Advanced Materials, 2021, 33(49): 2103815.
- [3] Chen M J, Wen L, Pan D H, et al. Full-color nanorouter for high-resolution imaging[J]. Nanoscale, 2021, 13(30): 13024-13029.
- [4] Su L X, Yang W, Cai J, et al. Self-powered ultraviolet photodetectors driven by built-in electric field[J]. Small, 2017, 13(45): 1701687.
- [5] 刘莉, 李彩艳, 张祁莲, 等. 异质结 AlGaAs/GaAs PIN 二极管结构的设计及分析[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(23): 231604. Liu L, Li C Y, Zhang Q L, et al. Design and analysis of a heterojunction AlGaAs/GaAs PIN diode structure[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(23): 231604.
- [6] Ouyang W X, Teng F, He J H, et al. Enhancing the photoelectric performance of photodetectors based on metal oxide semiconductors by charge-carrier engineering [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(9): 1807672.
- [7] Kong W Y, Wu G A, Wang K Y, et al. Graphene- β -Ga₂O₃ heterojunction for highly sensitive deep UV photodetector application[J]. Advanced Materials, 2016, 28(48): 10725-10731.
- [8] Shen Y W, Yan X Q, Bai Z M, et al. A self-powered ultraviolet photodetector based on solution-processed p-NiO/n-ZnO nanorod array heterojunction[J]. RSC Advances, 2015, 5(8): 5976-5981.
- [9] 陈洪宇, 王月飞, 闫珺, 等. 基于 Se 和有机无机钙钛矿异质结的宽光谱光电探测器制备及其光电特性研究[J]. 中国光学, 2019, 12(5): 1057-1063. Chen H Y, Wang Y F, Yan J, et al. Fabrication and photoelectric properties of organic-inorganic broad-spectrum photodetectors based on Se microwire/

- perovskite heterojunction[J]. Chinese Optics, 2019, 12(5): 1057-1063.
- [10] Liu P, Ma Y R, Cai W W, et al. Photoconductivity of single-crystalline selenium nanotubes[J]. Nanotechnology, 2007, 18(20): 205704.
 - [11] Masuzawa T, Saito I, Yamada T, et al. Development of an amorphous selenium-based photodetector driven by a diamond cold cathode[J]. Sensors, 2013, 13(10): 13744-13778.
 - [12] Champness C H, Shukri Z A, Chan C H. Minority carrier diffusion length determination from capacitance measurements in Se-CdO photovoltaic cells[J]. Canadian Journal of Physics, 1991, 69(3/4): 538-542.
 - [13] Wang J J, Cao F F, Jiang L, et al. High performance photodetectors of individual InSe single crystalline nanowire[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(43): 15602-15603.
 - [14] Luo L B, Yang X B, Liang F X, et al. Transparent and flexible selenium nanobelt-based visible light photodetector[J]. CrystEngComm, 2012, 14(6): 1942-1947.
 - [15] Qin J K, Qiu G, Jian J, et al. Controlled growth of a large-size 2D selenium nanosheet and its electronic and optoelectronic applications[J]. ACS Nano, 2017, 11(10): 10222-10229.
 - [16] 于平平, 段伟, 姜岩峰. 硒纳米花/聚苯胺异质结型宽光谱自驱动探测器的制备及性能[J]. 发光学报, 2020, 41(11): 1391-1396. Yu P P, Duan W, Jiang Y F. Fabrication and photoelectric properties of self-powered photodetectors based on Se nanoflower/polyaniline heterojunctions[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2020, 41(11): 1391-1396.
 - [17] Hawash Z, Ono L K, Qi Y B. Recent advances in Spiro-MeOTAD hole transport material and its applications in organic-inorganic halide perovskite solar cells[J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5(1): 1700623.
 - [18] Hawash Z, Ono L K, Qi Y B. Moisture and oxygen enhance conductivity of LiTFSI-doped Spiro-MeOTAD hole transport layer in perovskite solar cells[J]. Advanced Materials Interfaces, 2016, 3(13): 1600117.
 - [19] Zheng L X, Yu P P, Hu K, et al. Scalable-production, self-powered TiO₂ nanowell-organic hybrid UV photodetectors with tunable performances[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(49): 33924-33932.
 - [20] Shen Y W, Yan X Q, Si H N, et al. Improved photoresponse performance of self-powered ZnO/Spiro-MeOTAD heterojunction ultraviolet photodetector by piezo-phototronic effect[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(9): 6137-6143.
 - [21] Bera A, Das Mahapatra A, Mondal S, et al. Sb₂S₃/Spiro-OMeTAD inorganic-organic hybrid p-n junction diode for high performance self-powered photodetector [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(50): 34506-34512.
 - [22] Xie Y R, Wei L, Li Q H, et al. Self-powered Solid-state

- photodetector based on TiO₂ nanorod/Spiro-MeOTAD heterojunction[J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(26): 261109.
- [23] Yan Z Y, Li S, Liu Z, et al. High sensitivity and fast response self-powered solar-blind ultraviolet photodetector with a β -Ga₂O₃/Spiro-MeOTAD p-n heterojunction[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(13): 4502-4509.
- [24] Yang X G, Chen Q, Li B J. Hybrid optoelectronic materials for photodetection applications[M]//Ikhmayies S J, Kurt H H. Advances in optoelectronic materials. Advances in material research and technology. Cham: Springer, 2021: 45-64.
- [25] Yang X G, Liu Y, Lei H X, et al. An organic-inorganic broadband photodetector based on a single polyaniline nanowire doped with quantum dots[J]. Nanoscale, 2016, 8(34): 15529-15537.
- [26] 陈林森, 乔文, 叶燕, 等. 面向柔性光电子器件的微纳光制造关键技术与应用[J]. 光学学报, 2021, 41(8): 0823018.
- Chen L S, Qiao W, Ye Y, et al. Critical technologies of micro-nano-manufacturing and its applications for flexible optoelectronic devices[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(8): 0823018.
- [27] Hu K, Chen H Y, Jiang M M, et al. Broadband photoresponse enhancement of a high-performance t-Se microtube photodetector by plasmonic metallic nanoparticles[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(36): 6641-6648.
- [28] Filippo E, Manno D, Serra A. Aligned selenium microtubes array: synthesis, growth mechanism and photoelectrical properties[J]. Chemical Physics Letters, 2011, 510(1/2/3): 87-92.
- [29] Yu P P, Hu K, Chen H Y, et al. Novel p-p heterojunctions self-powered broadband photodetectors with ultrafast speed and high responsivity[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(38): 1703166.
- [30] Vuong G T, Pham M H, Do T O. Direct synthesis and mechanism of the formation of mixed metal Fe₂Ni-MIL-88B[J]. CrystEngComm, 2013, 15(45): 9694.-9703
- [31] Jabeen N, Xia Q Y, Yang M, et al. Unique core-shell nanorod arrays with polyaniline deposited into mesoporous NiCo₂O₄ support for high-performance supercapacitor electrodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(9): 6093-6100.
- [32] 吕森. 氢键对DMSO水溶液中S=O双键Raman光谱的影响[D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- Lü S. The influence of hydrogen bond on the Raman spectrum of S=O in DMSO aqueous solution[D]. Changchun: Jilin University, 2007.
- [33] 郭艳波, 刘子忠, 刘红霞. 拉曼光谱测定C₆X₆ (X=F, Cl, Br)芳香性大小的理论研究[J]. 计算机与应用化学, 2016, 33(6): 645-648.
- Guo Y B, Liu Z Z, Liu H X. Theoretical predictions on Raman spectrum determine aromaticity degree of C₆X₆ (X=F, Cl, Br)[J]. Computers and Applied Chemistry, 2016, 33(6): 645-648.
- [34] Yang W, Hu K, Teng F, et al. High-performance silicon-compatible large-area UV-to-visible broadband photodetector based on integrated lattice-matched type II Se/n-Si heterojunctions[J]. Nano Letters, 2018, 18(8): 4697-4703.
- [35] Game O, Singh U, Kumari T, et al. ZnO(N)-Spiro-MeOTAD hybrid photodiode: an efficient self-powered fast-response UV (visible) photosensor[J]. Nanoscale, 2014, 6(1): 503-513.