

文章编号: 1000-7032(2025)10-1930-10

基于氧化铝界面修饰层的高灵敏度宽谱有机光电探测器

李耀江, 石林林*, 孙鑫宇, 尚子恒, 李国辉*, 冀 婷, 崔艳霞

(太原理工大学 物理与光电工程学院, 光伏技术与应用山西省重点实验室,

新型传感器与智能控制教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 有机光电探测器因具有材料广泛、柔性及生物兼容性等优点, 在生物医学成像、环境监测和光通信等领域备受关注。然而, 受限于有机材料的吸收带隙和较高的暗电流, 现有有机光电探测器在宽谱响应和高灵敏度等方面仍面临挑战。本文以 ZnPc:C₆₀ 为活性层, 通过原子层沉积技术引入氧化铝界面修饰层, 有效抑制了 ITO 阳极与 ZnPc 空穴传输层的界面化学反应, 使器件的暗电流密度降低至 4×10^{-7} A/cm², 亮-暗电流密度比提升至 3 500。此外, 拉曼光谱表征证实 ZnPc 与 C₆₀ 之间存在分子间电荷转移效应, 有效拓宽了器件的响应范围, 该器件在 375~1 550 nm 宽谱范围内均具有稳定的光谱响应特性。进一步对器件进行优化, 最终器件在 365 nm 波长处的外量子效率(EQE)、响应度(R)、探测率(D*)分别达到 72.4%、0.21 A/W、 4.05×10^{11} Jones。此外, 器件在 580 nm 和 735 nm 波长处表现出光电倍增行为, 最优 EQE、R、D* 分别达到 128.3%、0.75 A/W、 1.44×10^{12} Jones。本研究为高灵敏度、宽光谱响应的有机光电探测器设计提供了新思路。

关键词: 光电探测器; 有机小分子; 界面修饰; 分子间电荷转移; 氧化铝

中图分类号: O472.3

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250137

CSTR: 32170.14.CJL.20250137

Highly Sensitive Broad Organic Photodetector Based on
Alumina Interface Modification Layer

LI Yaojiang, SHI Linlin*, SUN Xinyu, SHANG Ziheng, LI Guohui*, JI Ting, CUI Yanxia

(Shanxi Key Lab of Photovoltaic Technology and Application, Key Lab of New Sensors and Intelligent Control of Ministry of Education,

College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

* Corresponding Authors, E-mail: shilinsll@163.com; liguohui@tyut.edu.cn

Abstract: Organic photodetectors (OPDs) have garnered significant attention in the fields of biomedical imaging, environmental monitoring, and optical communication due to their advantages of material diversity, flexibility, and biocompatibility. However, constrained by the absorption bandgap of organic materials and high dark current, existing OPDs still face challenges in achieving broadband response and high sensitivity. In this study, we chose the ZnPc:C₆₀ as the active layer, and the interfacial chemical reactions between the ITO anode and the ZnPc hole transport layer were effectively suppressed by introducing an aluminum oxide interface modification layer. Thus, the dark current density of the device was reduced to 4×10^{-7} A/cm² and the light-to-dark current density ratio of the device was increased to 3 500. Furthermore, Raman spectroscopy confirms that there is an intermolecular charge transfer effect between ZnPc and C₆₀, which effectively broaden the response range of the device with stable spectral response characteristics of 375–1 550 nm. After further optimization, the device yielded an external quantum efficiency (EQE),

收稿日期: 2025-04-30; 修订日期: 2025-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(62205235, U21A20496, 62174117); 山西省留学回国人员科技活动择优资助项目(20230011); 山西浙大新材料与化工研究院研发项目(2022SX-TD020); 中央引导地方科技发展资金项目(YDZJSX20231A010); 量子光学与量子光学器件国家重点实验室项目(KF202306)

Supported by National Natural Science Foundation of China (62205235, U21A20496, 62174117); Fund Program for the Scientific Activities of Selected Returned Overseas Professionals in Shanxi Province (20230011); Research Program Supported by Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering (2022SX-TD020); the Central Government Guides Local Funds for Scientific and Technological Development (YDZJSX20231A010); State Key Laboratory Program of Quantum Optics and Quantum Optics Devices (KF202306)

responsivity (R), and detectivity (D^*) of 72.4%, 0.21 A/W, and 4.05×10^{11} Jones, respectively, at a wavelength of 365 nm. Additionally, the device demonstrated photomultiplication behavior at the wavelengths of 580 nm and 735 nm, achieving optimal EQE, R , and D^* values of 128.3%, 0.75 A/W, and 1.44×10^{12} Jones, respectively. This study provides a new approach for designing high-sensitivity, and broadband organic photodetectors.

Key words: photodetector; organic small molecule; interface modification; intermolecular charge transfer; Al_2O_3

1 引言

有机光电探测器 (Organic photodetectors, OPDs) 凭借其种类丰富、材料可设计性强、良好的柔性以及生物兼容性等优势,在智能传感系统和工业级光学检测设备等领域备受关注^[1-6]。随着应用需求的不断提升,如何实现低暗电流和高灵敏度的光电探测器是当前研究的重点,从而在信噪比要求更高的场景中使用^[7-8]。有机小分子材料易于合成且价格低廉,结合真空蒸镀工艺可精确控制薄膜形貌与组分分布,成为实现高性能有机光电探测器的理想选择之一。对基于小分子的光电探测器来说,酞菁铜 (CuPc)、氯化亚酞菁硼 (SubPc)、酞菁铅 (PbPc) 和酞菁锌 (ZnPc) 等酞菁类材料被广泛用作器件的给体材料,并且器件表现出较好的光电性能。例如, Higashi 等^[9]用 CuPc:C₆₀ 共混材料制成的 OPD,在 620 nm 波长处的光电转化效率为 51.7%,探测率 (D^*) 为 4.0×10^{11} Jones,响应度 (R) 达 0.26 A/W。同时, Choi 等^[10]开发了一种基于 PbPc 的倒置 OPD,在 -3 V 偏压、970 nm 波长下,暗电流密度为 10^{-6} A/cm²,外量子效率 (EQE) 为 31.1%, R 和 D^* 分别为 0.24 A/W 和 1.36×10^{11} Jones。Septian 等^[11]以 NPB:SubPc 为活性层,制备出的 OPD 在 530 nm 波长、-5 V 偏压下, R 达到 0.22 A/W, EQE 进一步提升至 51.85%。尽管 CuPc、PbPc 和 SubPc 等酞菁材料在光电探测器中已展示出良好的性能,但其 EQE 和响应度均相对较低,难以满足实际应用对高灵敏度 OPD 的需求。相比之下, ZnPc 的 HOMO 能级 (~5.8 eV) 与 C₆₀ 的 LUMO 能级 (~4.5 eV) 形成 1.3 eV 的能级差,研究表明,该能级差恰好处于有机半导体体系中激子解离的最佳能量窗口 (1.3~1.7 eV),不仅能够确保高效的电荷分离,还能最大限度地减少能量损失^[12]。Döring 等^[13]利用 ZnPc:C₆₀ 的混合物作为活性层,在 1 V 反向偏压、635 nm 处实现了 0.28 A/W 的显著响应,且其暗电流低于 6×10^{-9} A/cm², EQE 达到 55%。

此外,界面层的合理设计对提升器件性能至关重要。通过引入功能性界面层,可以有效调控电荷传输、抑制暗电流并提高光电转换效率,从而显著改善器件的整体性能。例如, Wang 等^[14]用溶液法制备的 PMMA 作为界面修饰层,当 PMMA 浓度为 10 mg/mL 时,有效抑制了载流子非辐射复合,器件的暗电流显著降低,进而理想因子从 2.53 降低至 2.20。Zhao 等^[15]通过在 OPD 的 ZnO 和 Bphen 层中引入 8 nm 厚的 PFN 界面修饰层,器件在 -0.5 V 偏压下,暗电流密度降低到 1.61×10^{-9} A/cm²,最优 D^* 达 1.58×10^{12} Jones。虽然插入界面层可以有效抑制器件暗电流并提升光响应性能,但由于采用传统的物理或化学沉积技术制备的界面层难以形成均匀的涂层,容易导致薄膜缺陷或不均匀覆盖。原子层沉积技术 (ALD) 能够在复杂表面上实现均匀的原子薄膜覆盖,避免传统沉积方式中常见的阶梯覆盖不足和表面缺陷问题。例如, Shi 等^[16]以 P3HT:PC₇₁BM (100:1) 作为活性层,通过 ALD 技术制备了 0.8 nm Al_2O_3 界面层,有效抑制了 PEDOT:PSS 表面基团与活性层发生化学反应,降低其功函数,从而在阳极形成肖特基结,减少界面缺陷,在提升器件光响应性能的同时,降低了器件暗电流并改善其弱光检测的能力。类似地, Chang 等^[17]在 PEDOT:PSS 与活性层 P3HT:Y6:ZnO NPs (100:1:5) 之间引入原子级厚度的 Al_2O_3 界面修饰层,使得器件在反向偏压保持亮电流密度的基础上,降低了暗电流密度。

基于此,本文以 ZnPc:C₆₀ 作为活性层,利用 ALD 引入 1.2 nm 厚度的 Al_2O_3 作为界面修饰层,有效降低器件暗电流密度的同时,保持较高的亮电流密度。最终,在 -10 V 反向偏压下,器件的暗电流密度降低至 4×10^{-7} A/cm²。在 365 nm 下,器件的 EQE 达到 72.4%, R 为 0.21 A/W, D^* 为 4.05×10^{11} Jones。得益于 ZnPc 与 C₆₀ 之间的分子间电荷转移,器件红外性能显著提升,在 735 nm 处,性能达到最优值,表现出光电倍增行为, EQE 为 128.3%, R 为 0.75 A/W, D^* 为 1.4×10^{12} Jones。这些

性能在已报道的小分子 OPDs 的研究中具有一定优势,可促进小分子 OPDs 的发展。

2 实 验

2.1 样品制备

基底预处理:首先对 ITO 基底(Indium tin oxide)使用清洁溶液超声清洗 30 min 去除表面污染物,随后依次用丙酮、无水乙醇和异丙醇分别超声清洗 15 min 以彻底去除有机残留,最后将清洁后的衬底保存在异丙醇中待用。

界面修饰层 Al_2O_3 的制备:采用 ALD 技术,以三甲基铝($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)和 H_2O 作为前驱体,在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的沉积温度下进行交替反应。通过精确控制前驱体暴露和反应循环次数(每个循环约 0.06 nm),在 ITO 基底上实现了亚纳米级精度的 Al_2O_3 厚度调控。

空穴传输层制备:基底冷却至室温后,样品被转移到高真空室(沈阳科诚真空科技有限公司),压力小于 $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 。通过热蒸发以 0.05 nm/s 的速率在 Al_2O_3 层上沉积一层 ZnPc(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)作为空穴传输层。

活性层制备:采用共蒸方法,将 ZnPc 和 C_{60} (上海麦克林生化科技有限公司)组成的共混层作为活性层沉积在 ZnPc 空穴传输层上。

阴极 Al 的制备:利用热蒸镀(沈阳科诚真空技术有限公司),在真空度 10^{-4} Pa 下,蒸镀 100 nm 厚的 Al 作为阴极。器件有效面积为 0.04 cm^2 。

2.2 测试与表征

本文对制备 OPD 的性能表征主要有:黑暗环境和光照不同条件下的 J - V 曲线, EQE, 响应度(Responsivity, R), 探测率(Detectivity, D^*), 噪声电流, $f_{-3\text{dB}}$ 带宽, 瞬态光响应曲线, 以及各薄膜的吸收等。

器件性能测试均在密闭、室温条件下进行。 J - V 曲线利用 Keithley-2400 数字源表进行数据采集,光源采取不同波长的 LED 光源(如 $375, 505, 660, 850\text{ nm}$, 索雷博)及激光器(如 $980, 1208, 1310, 1550\text{ nm}$, 长春新产业光电技术有限公司)。EQE 和 R 利用氙灯结合单色仪系统作为光源,数字源表 Keithley-2400 进行电流数据采集,进一步计算获得。瞬态光响应曲线利用安捷伦 B2902A 和信号发生器连接进行测试。噪声电流采用频谱分析仪和安捷伦 B2961 连接进行测试。紫外-可见-近红外吸收光谱通过分光光度计进行测试。所有的光强均用索雷博光功率计进行测试。

3 分析与讨论

本研究中器件结构示意图如图 1(a) 所示。

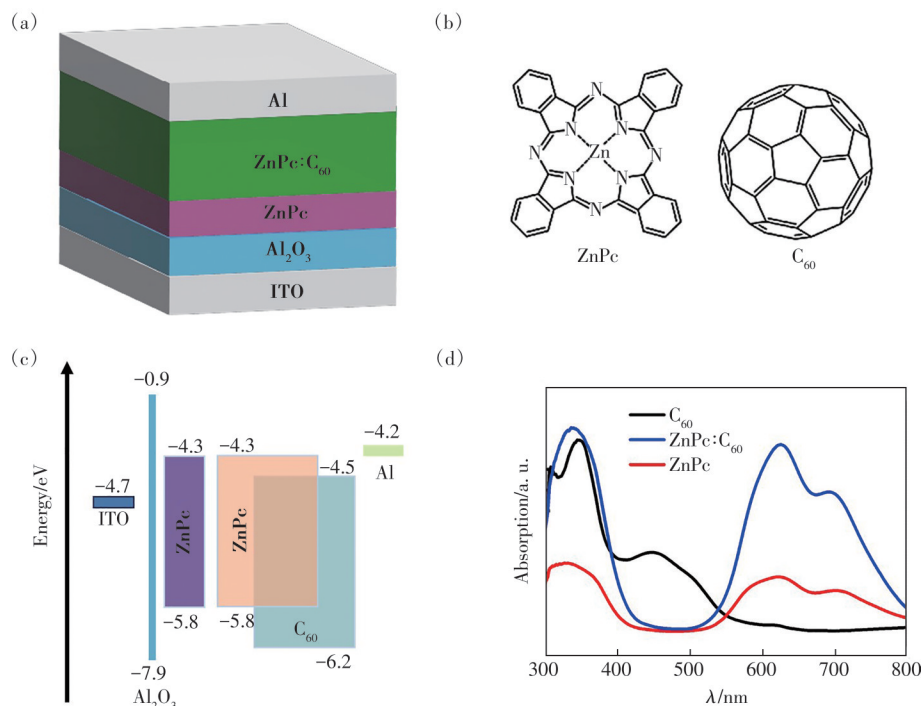


图 1 (a)器件结构示意图;(b)ZnPc 和 C_{60} 的分子结构;(c)器件各功能层的能级图;(d)ZnPc、 C_{60} 和 ZnPc: C_{60} 共混膜的吸收光谱
Fig.1 (a)Schematic diagram of the device structure. (b)The molecular structures of ZnPc and C_{60} . (c)Energy level diagram of each layer in the device. (d)Absorption spectra of ZnPc, C_{60} and ZnPc: C_{60} blend films

ITO 和 Al 分别用作器件的阳极和阴极, ZnPc 用作空穴传输层, Al_2O_3 作为界面修饰层插入 ITO 与 ZnPc 之间, ZnPc: C_{60} 共混膜用作器件的活性层。器件活性层所用材料的分子结构及各功能层的能级如图 1(b)、(c) 所示。各功能层具有匹配的能级, 确保了光生载流子的高效解离与传输。图 1(d) 为活性层材料的吸收光谱, 从图中可以看出, ZnPc 具有典型的酞菁类化合物双吸收带特性, 在 350 nm (B 带) 和 680 nm (Q 带) 处呈现特征吸收峰^[18-19]。作为电子受体的 C_{60} 则在 330 nm 和 440 nm 处显示出强紫外吸收特性^[20]。而共混体系展现出显著的吸收协同增强效应: ZnPc 的 Q 带吸收在共混后红移至 690 nm 并保持主导地位, 确保了体系在 600~700 nm 红光区的强吸收能力; 同时紫外区吸收也显著增强。这种独特的宽光谱吸收特性, 结合 ZnPc 的高空穴迁移率和 C_{60} 的高电子迁移率, 使该共混体系在宽光谱响应 OPDs 中具有突出优势。

3.1 引入 ZnPc 空穴传输层的器件性能分析

本文首先制备了不同 ZnPc 空穴传输层厚度 (HTL)、结构为 ITO/ZnPc(x nm)/ZnPc: C_{60} (20:1)/

Al 的器件, 其中 ZnPc 的厚度为 0 nm、4 nm、6 nm 和 8 nm。不同 ZnPc 厚度器件在暗态及 660 nm ($1.27 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 光照下的 J - V 曲线如图 2(a) 所示。结果表明, 该器件在反向偏压下具有明显的亮-暗电流密度比 (J_L/J_D), 引入 ZnPc HTL 后, 器件的暗电流密度 (J_D) 有所降低, 同时亮电流密度 (J_L) 也得到提升, 从而进一步改善了器件的 J_L/J_D 值。在最佳空穴传输层厚度为 6 nm、-10 V 偏压、660 nm ($1.27 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 条件下, 器件的 J_L 从未加入 HTL 器件的 $3.8 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ 提升到 $6.0 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$, J_D 从 $2.1 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 降低到 $1.6 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$, 使 J_L/J_D 从 181 提高至 375, 充分说明了 HTL 的引入可在光照下有效改善器件的空穴传输性能, 在黑暗条件下, 可有效阻碍外电路中电荷的注入。接着我们对不同厚度 HTL 器件在 -10 V 偏压、光功率密度为 $1.27 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的 660 nm 光源照射下的瞬态光响应进行测试, 测试结果如图 2(b) 所示。测试结果表明, 不同厚度 HTL 器件 660 nm 下都有稳定的光响应, 且随着 HTL 厚度的增加, 开-关比先升高再降低, 在厚度为 6 nm 时, 开关比最大, 这与不同厚度 HTL 器件的 J - V 结果相吻合。

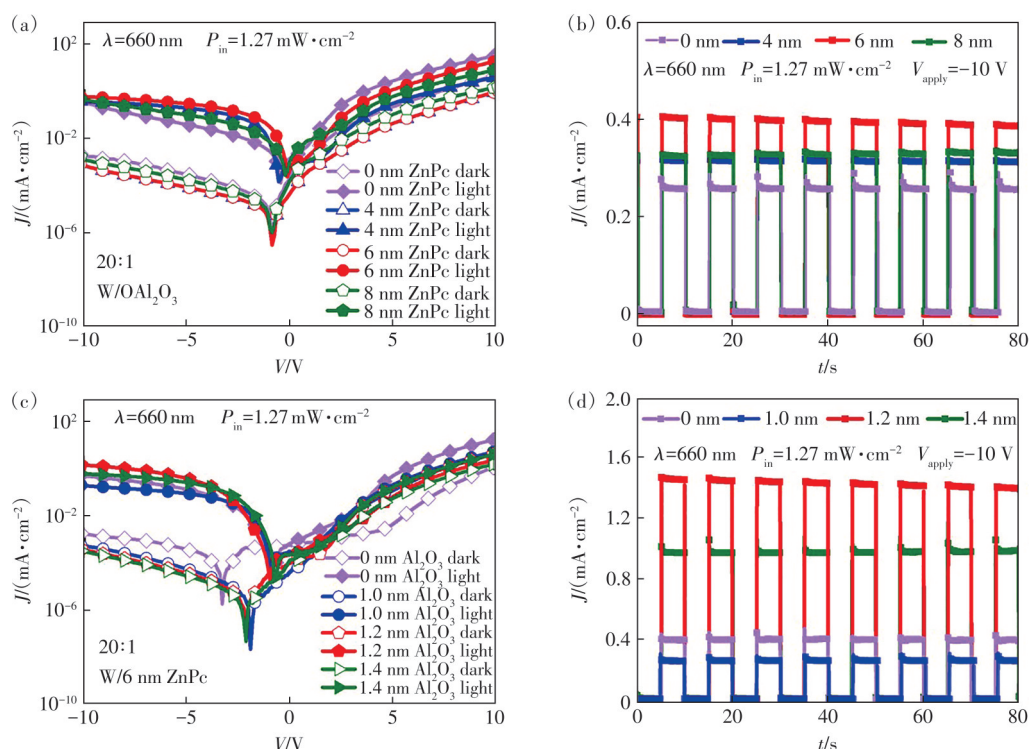


图2 不同 ZnPc HTL 器件在黑暗及光照条件 (660 nm, $1.27 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 下的 (a) J - V , (b) 瞬态响应曲线 (-10 V); 不同 Al_2O_3 厚度器件在黑暗及光照条件 (660 nm, $1.27 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 下的 (c) J - V , (d) 瞬态响应曲线 (-10 V)

Fig.2 (a) J - V characteristics and (b) transient response (-10 V) of the devices with different thickness of ZnPc HTL under dark and illumination (660 nm, $1.27 \text{ mW}/\text{cm}^2$). (c) J - V characteristics and (d) transient response (-10 V) of the devices with different thickness of Al_2O_3 interlayer

3.2 插入 Al_2O_3 界面修饰层的器件性能分析

我们进一步在最优 6 nm ZnPc HTL 厚度器件的基础上,在 ZnPc 与阳极 ITO 之间引入 Al_2O_3 界面修饰层,制备了结构为 $\text{ITO}/\text{Al}_2\text{O}_3(x \text{ nm})/\text{ZnPc}$ (6 nm)/ $\text{ZnPc}:\text{C}_{60}$ (20:1)/Al 的器件。首先对不同厚度 Al_2O_3 界面修饰层器件在暗态及 660 nm ($1.27 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 光照射下的 J - V 性能进行测试,结果如图 2(c) 所示。从图中可以看出,在加入 Al_2O_3 界面修饰层后,器件在反向偏压下暗电流密度大幅度降低。值得注意的是,在最优厚度 1.2 nm 条件下(测试条件: -10 V 偏压, 660 nm, $1.27 \text{ mW}/\text{cm}^2$),器件同时实现了暗电流抑制和亮电流增强的双重效果。 J_L 提升了 133% 至 $1.4 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$, J_0 降低了 75% 至 $4 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$, 使 J_L/J_0 比值达到 3 500,较未修饰器件提升了 833%。这表明,1.2 nm 厚的 Al_2O_3 界面修饰层在抑制暗电流和维持载流子高效传输之间实现了最佳平衡。接着,我们对不同厚度 Al_2O_3 界面修饰层器件进行了瞬态光响应测试(-10 V 偏压, 660 nm 光源, $1.27 \text{ mW}/\text{cm}^2$)。结果显示,1.2 nm 厚 Al_2O_3 界面修饰层器件展现出最大的光开关比,这一结果与其 J - V 特性中表现出的最优性能完全吻合。

相关研究表明,薄膜拉曼特征峰位的移动可进一步说明薄膜之间存在着相互作用^[16, 21-22]。为了深入探究 Al_2O_3 界面修饰层的作用机制,我们对不同基底上 ZnPc 薄膜的拉曼谱进行测试,通过拉曼光谱中的特征峰峰位来对比研究薄膜之间的相互作用以及 ZnPc 薄膜分子结构的变化。图 3(a)、(b) 分别展示了无 Al_2O_3 界面修饰层的玻璃/ZnPc、ITO/ZnPc 薄膜和 1.2 nm 厚 Al_2O_3 界面修饰层处理的 $\text{ITO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnPc}$ 薄膜的拉曼光谱。在玻璃/ZnPc 样品中, 588 cm^{-1} 和 676 cm^{-1} 处的拉曼特征峰对应于酞菁分子的振动模式。然而,在 ITO/ZnPc 样品中,这些特征峰发生了 1 cm^{-1} 的位移,表明 ITO 与 ZnPc 之间存在化学相互作用,可能是由于 ITO 中的氧原子与酞菁分子反应导致 C—N 键断裂和分子结构改变^[23]。引入 1.2 nm Al_2O_3 界面修饰层后,这些异常位移峰完全消失,拉曼光谱恢复至与玻璃基底样品相同的特征峰位,证明 Al_2O_3 界面修饰层有效阻隔了 ITO 与 ZnPc 的直接接触,抑制了界面化学反应,保护了 ZnPc 分子的结构完整性。测试结果从分子层面揭示了 Al_2O_3 界面修饰层在器件性能优化中的关键作用。

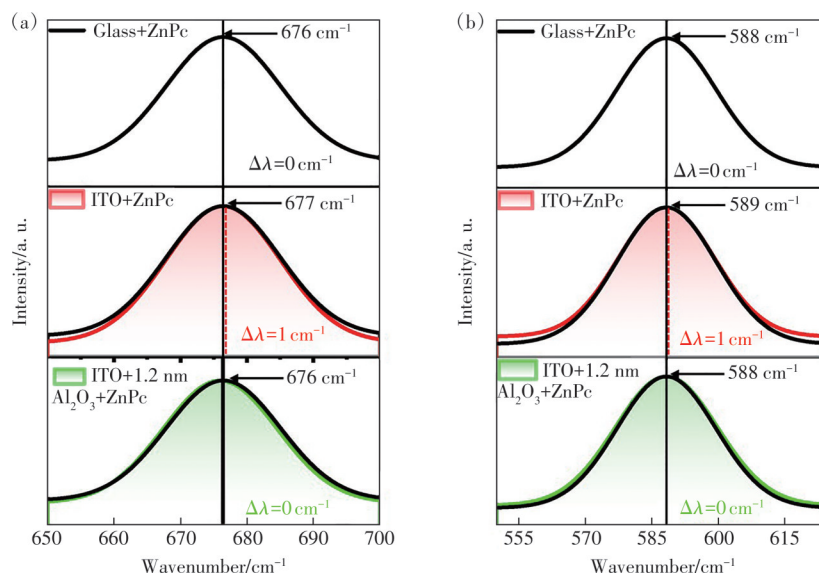


图 3 (a)~(b) Glass/ZnPc、ITO/ZnPc 与 $\text{ITO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.2 nm)/ZnPc 不同薄膜的拉曼光谱

Fig.3 (a)~(b) Raman spectra of Glass/ZnPc, ITO/ZnPc, and $\text{ITO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.2 nm)/ZnPc films

3.3 优化活性层比例及最优器件性能分析

为了获得最优性能器件,我们在前期优化的基础上,进一步研究了不同活性层给受体比例对器件光电性能的影响。分别制备了 1:1, 20:1, 30:1, 50:1 四种不同 ZnPc: C_{60} 比例活性层器件,这些器件在暗态及 660 nm ($1.27 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 光照的 J - V

曲线如图 4(a) 所示。随着活性层给受体比例的增加,器件的暗电流密度呈现出先减少后增加的趋势。1:1 时为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$, 20:1 的最优比例降至 $4.0 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ (降低了 60%), 而 30:1 和 50:1 比例分别回升至 $4.0 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 和 $3.18 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 。当 ZnPc: C_{60} 比例为 20:1 时,器件具有高的亮电流

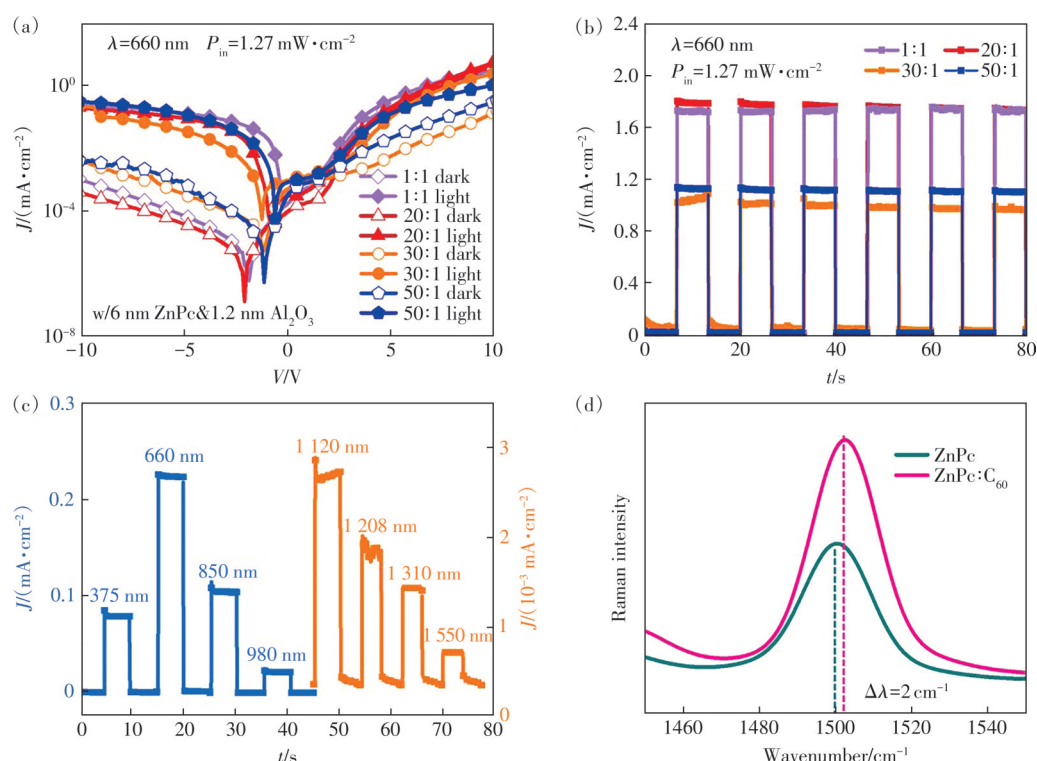


图 4 不同活性层比例器件在黑暗及 660 nm、1.27 mW/cm² 光照条件下的 (a) J - V 曲线, (b) 瞬态响应曲线 (-10 V); (c) 最优器件在不同波段、 -10 V 偏压下的瞬态响应曲线; (d) ZnPc 与 ZnPc:C₆₀ 薄膜的拉曼光谱

Fig.4 (a) J - V characteristics and (b) transient response (-10 V) of the devices with different active layer ratios under dark and illumination of 660 nm, 1.27 mW/cm². (c) Transient response of the optimized device under different illumination wavelengths at -10 V. (d) Raman spectra of ZnPc and ZnPc:C₆₀ films

密度,表现出最高的 J_L/J_D 。此外,对不同比例器件在 660 nm 光源照射下的瞬态响应特性进行表征,如图 4(b) 所示。ZnPc:C₆₀ 比例为 20:1 器件,凭借最低的暗电流和最佳的载流子平衡特性,具有最为显著的开-关比。

接着,对结构为 ITO/Al₂O₃ (1.2 nm)/ZnPc (6 nm)/ZnPc:C₆₀ (200 nm 20:1)/Al (100 nm) 的最优器件性能进行表征。图 4(c) 展示了该器件在 -10 V 偏压下, 375 nm、660 nm、850 nm、980 nm、1 120 nm、1 208 nm、1 310 nm 和 1 550 nm 不同波长光照射下的瞬态响应曲线。结果表明,该器件在紫外到可见光甚至短波红外的宽光谱范围均表现出显著的开关比,最长响应波长可延伸至 1 550 nm。基于此,我们选取器件在 850 nm 波长下的瞬态响应曲线,对器件的响应时间进行计算。定义上升时间为光照后光电流从最大输出电流的 10% 上升到该值 90% 时所消耗的时间,下降时间为撤掉光照之后最大输出电流的 90% 下降到该值 10% 时所消耗的时间。经计算,器件的上升时间和下降时间均为数十毫秒。为进一步探究器件具有宽

谱响应范围的相关机制,图 4(d) 对比了 ZnPc 薄膜和 ZnPc:C₆₀ 共混膜的拉曼光谱。相较于纯 ZnPc 薄膜在 1 501 cm⁻¹ 处的特征峰,共混膜中该峰位出现了 2 cm⁻¹ 的位移,这一现象证实了 ZnPc 与 C₆₀ 之间存在分子间相互作用。这种相互作用改变了 ZnPc 分子的振动模式,促进了电荷转移态的形成,不仅有效地将器件的光吸收范围拓宽至短波红外,还显著提升了长波段的电荷分离效率,从而为器件实现优异的宽光谱响应特性提供了分子层面的理论解释。

然后,我们对最优器件在氙灯作光源、 -10 V 偏压、不同波长光照下的 EQE 和 R 曲线进行了测试。图 5(a) 为氙灯光源光功率随波长的变化曲线, EQE 和 R 曲线如图 5(b)、(c) 所示。器件呈现出三个明显的 EQE 峰值: 在 365 nm 波长处, EQE 为 72.4%, R 为 0.21 A/W; 在 580 nm 处, EQE 升高至 104.2%, R 增加至 0.48 A/W; 而在 735 nm 处, EQE 达到峰值 128.3%, R 也达到最高值 0.75 A/W。其中, EQE (公式中表示为 η_{EQE}) 和 R 通过如下公式进行计算:

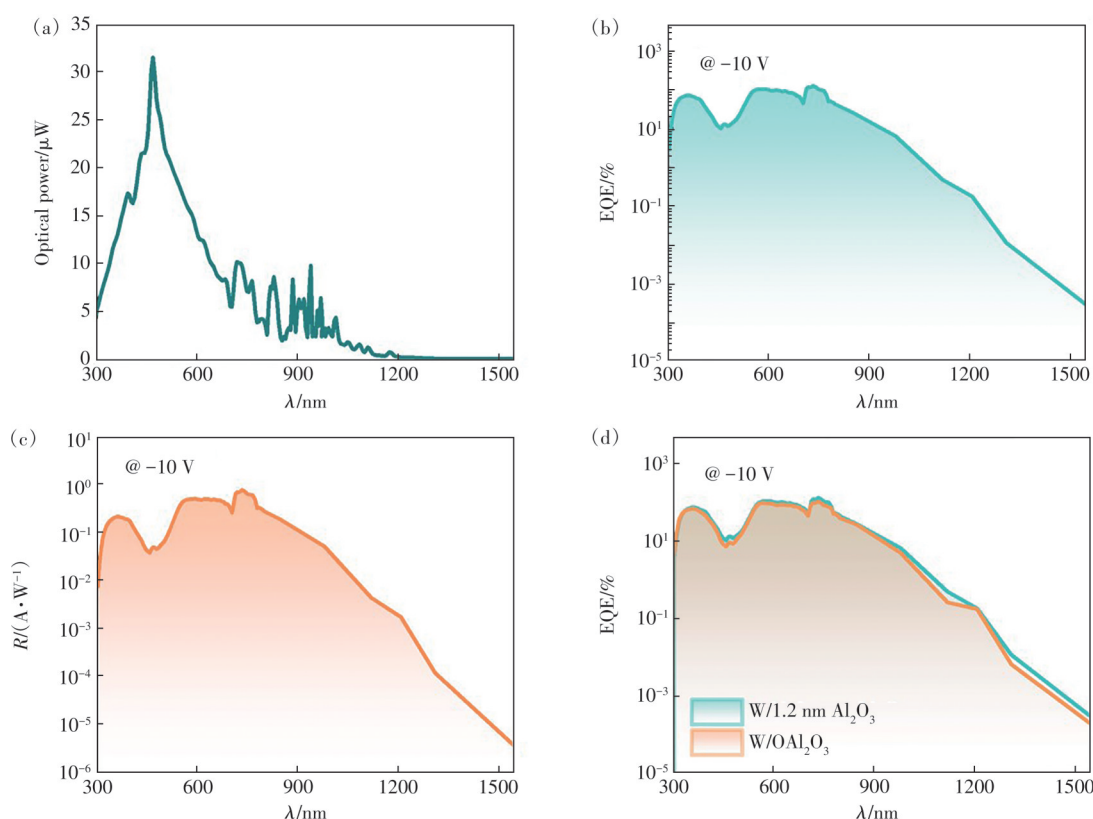


图5 (a)氙灯光功率随波长的变化曲线;最优器件在-10 V偏压下的EQE(b)和R(c);(d)有无Al₂O₃器件EQE对比(其中含Al₂O₃层器件即为最优器件)

Fig.5 (a) Xenon lamp power spectrum varies with wavelength. EQE(b) and R(c) of the optimized device under -10 V. (d) Comparison of EQE for the devices with and without Al₂O₃ (the device with Al₂O₃ is the optimal one)

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

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

其中, J_L 为亮电流密度, J_D 为暗电流密度, e 为元电荷, P_{in} 为入射光光强, $h\nu$ 为入射光子能量。为了进一步分析器件在 580 nm 和 735 nm 波长处表现出微弱的倍增行为, 我们对有无氧化铝器件在 -10 V 偏压、不同波长光照下的 EQE 曲线进行对比分析, 如图 5(d) 所示。结果显示, 加入氧化铝界面修饰层器件相比于无氧化铝对比器件, 在宽谱范围内均表现出增强的 EQE。此外, 从公式(1)可得出, EQE 与入射光功率成反比。由于在 365 nm 波长处的入射光功率显著高于 580 nm 与 735 nm 波长, 因此, 器件在 580 nm 与 735 nm 波长处表现出较高的 EQE, 出现微弱的光电倍增行为。

此外, 外加电压也会对器件的性能产生影响。图 6(a) 为不同外加电压下, 最优器件的 EQE。从图中可以看出, 随着外加电压的增加, 器件的 EQE 也随之增强, 说明外加电压增强了载流子的注入与传输, 强电场作用下, 可降低载流子复合概

率。进一步对器件的噪声电流和 -3 dB 截止频率进行测试, 相关结果如图 6(b) 所示。从图中可以看出, 该器件的截止频率为 66 Hz, 因此, 对于该器件是频率依赖的噪声占主导地位。因此, 基于噪声电流获得器件的 D^* 如图 6(c) 所示。器件在 300~800 nm 宽谱范围内的 D^* 都在 10^{11} Jones 以上, 在 365 nm 处达到 4.05×10^{11} Jones, 580 nm 处提升至 9.27×10^{11} Jones, 并在 735 nm 处达到峰值 1.44×10^{12} Jones。表 1 总结了基于有机小分子半导体材料 OPDs 的相关性能, 通过对比可知, 本工作最优的 EQE (128.3%) 和 D^* (1.44×10^{12} Jones) 均具有一定的优势, 显著优于已报道的小分子 OPDs。其中, 热噪声、散粒噪声及 D^* 分别通过公式(3)~(5)计算得到:

$$i_{n, \text{th}} = \sqrt{\frac{4KTB}{R_{\text{sh}}}}, \quad (3)$$

$$i_{n, \text{sh}} = \sqrt{2BeI_d}, \quad (4)$$

$$D^* = \frac{R\sqrt{AB}}{i_n}, \quad (5)$$

其中, K 为玻尔兹曼常数, R_{sh} 为器件的并联电阻,

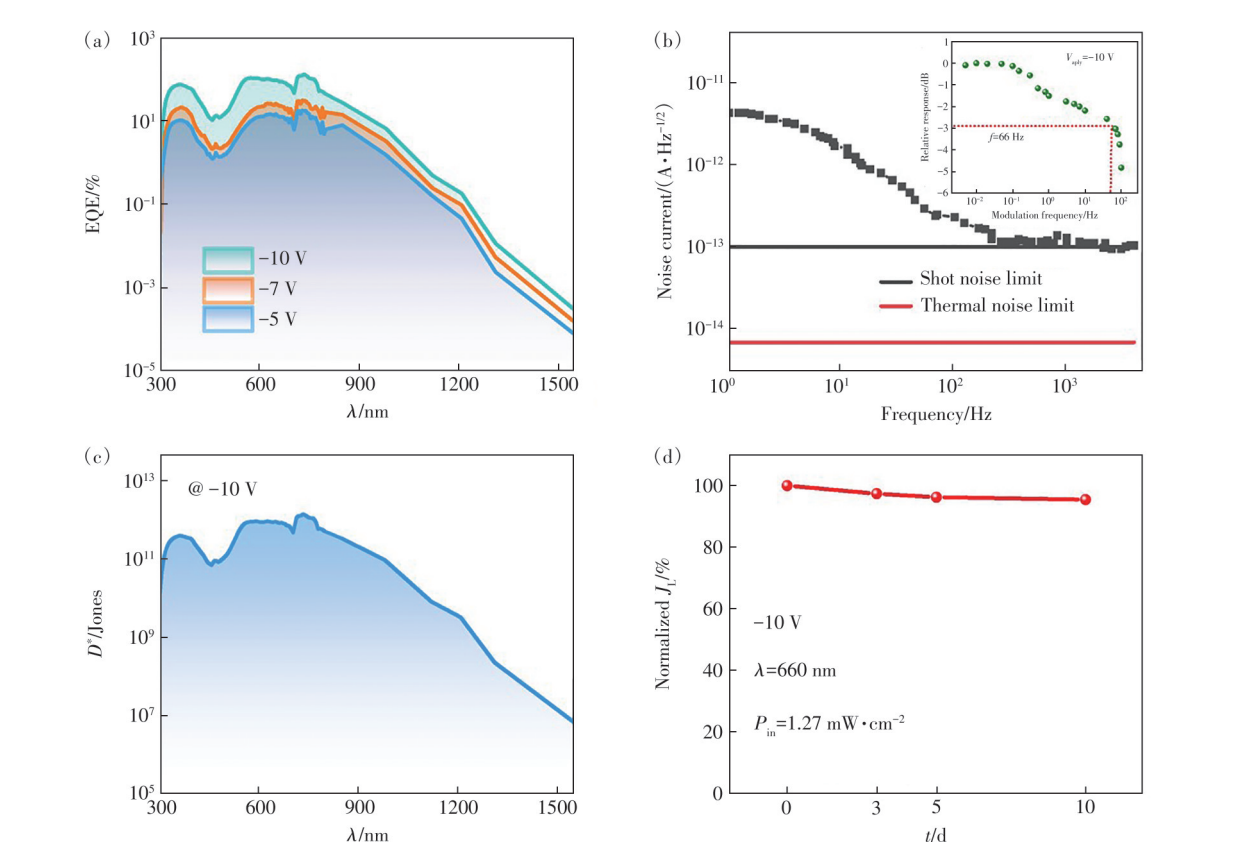


图 6 最优器件(a)在不同偏压下的EQE;(b)噪声电流(插图为 f_{-3dB});(c) D^* ;(d)放置不同天数后,器件的亮电流变化曲线
Fig.6 (a)EQE under different bias, (b)noise current (inset: f_{-3dB}), (c) D^* , and (d) J_L of the device after different days, for the optimized device

表 1 基于有机小分子 OPDs 的性能总结

Tab. 1 Summary of performances of OPDs based on organic small molecules

Device structure	$J_D/(A \cdot cm^{-2})$	EQE/@Wavelength, bias	$R/(A \cdot W^{-1})$	$D^*/Jones$	Ref.
ITO/CuI/PbPc/C ₆₀ /Al	1.00×10^{-3}	35.1% @ 900 nm, -6 V	0.25	3.19×10^{10}	[24]
ITO/ZnO/m-MTDATA/DPEPO: HATCN/Al	8.27×10^{-9}	74.0% @ 850 nm, -2 V	0.48	9.51×10^{12}	[25]
ITO/NdPc ₂ /C ₆₀ /BCP/Al	1.00×10^{-5}	17.0% @ 640 nm, -3 V	0.06	4.46×10^9	[26]
ITO/C ₆₀ /PbPc: C ₆₀ /PbPc/HATCN/IZO	9.97×10^{-6}	31.3% @ 970 nm, -3 V	0.24	1.36×10^{11}	[10]
ITO/1a: C ₆₀ /MoO ₃ /ITO	1.00×10^{-7}	51.8% @ 560 nm, 3 V	0.22	—	[27]
ITO/PEDOT: PSS/CuPc/C ₆₀ /Al	1.00×10^{-5}	9.0% @ 380 nm, -2 V	0.03	1.00×10^{11}	[28]
ITO/MoO ₃ /HATCN/DBP: C ₆₀ /T2T/BCP/Al	2.29×10^{-9}	53.3% @ 610 nm, 0 V	0.002 6	5.69×10^{11}	[29]
ITO/TAPC/ClAIPC: C ₇₀ /Bphen/Ag	1.15×10^{-9}	74.6% @ 730 nm, -2 V	0.44	4.41×10^{13}	[30]
ITO/TAPC: MoO ₃ /NPB: SubPc/BCP/Ag	1.10×10^{-9}	22.8% @ 530 nm, -5 V	0.09	5.17×10^{12}	[11]
ITO/MoO ₃ /Pentacene/C ₆₀ /BCP/Al	1.00×10^{-5}	56.0% @ 360 nm, -2 V	0.17	—	[31]
ITO/HAT-CN/TPD/CPD-n: C ₆₀ /Bphen/Al	1.00×10^{-8}	85.0% @ 530 nm, -2 V	0.34	2.50×10^{12}	[32]
Ag/HATNA-Cl ₆ /BDP-Ome/BPAPF/Ag	1.00×10^{-5}	49.3% @ 770 nm, 0 V	0.31	1.00×10^{13}	[33]
ITO/Al ₂ O ₃ /ZnPc/ZnPc: C ₆₀ /Al	1.34×10^{-10}	128.3% @ 735 nm, -10 V	0.75	1.44×10^{12}	This work

B 为带宽, i_n 为噪声电流, A 为器件面积。最后,我们对器件的稳定性进行了测试。图 6(d)表明,该器件在空气中放置 10 天后,亮电流密度仍保持初始值的 95.46% (−10 V 偏压, 660 nm 光源, 1.27 mW/cm²), 器件展现出优异的稳定性。

4 结 论

本文通过逐层优化,在 ZnPc HTL、Al₂O₃界面

修饰层厚度及 ZnPc: C₆₀活性层比例分别为 6 nm、1.2 nm、20: 1 时,获得了高性能宽谱响应的 OPD。ZnPc HTL 不仅保障了高效空穴传输,还与 Al₂O₃ 修饰层协同抑制界面复合,使暗电流密度降低至 4×10^{−7} A/cm²,亮-暗电流密度比达 3 500。得益于 ZnPc: C₆₀的分子间电荷转移及能级匹配,器件在紫外-可见-短波红外波段(375~1 550 nm)宽谱范围内,具有显著的光谱响应特性,且最优 EQE 和

D^* 分别为 128.3% 和 1.44×10^{12} Jones。该工作为高性能宽谱响应的 OPDs 提供了重要参考, 有望推动 OPDs 在柔性电子和生物传感中的应用。

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.20250137>

参 考 文 献:

- [1] WANG M S, LI Y Z, CHEN H C, *et al.* Unveiling the underlying mechanism of record-high efficiency organic near-infrared photodetector harnessing a single-component photoactive layer [J]. *Mater. Horiz.*, 2020, 7(4): 1171-1179.
- [2] GUO D C, YANG L Q, LI J, *et al.* Panchromatic photomultiplication-type organic photodetectors with planar/bulk heterojunction structure [J]. *Sci. China Mater.*, 2023, 66(3): 1172-1179.
- [3] CHEN H, LIN Z F, QIU H W, *et al.* High-responsivity natural-electrolyte undersea photoelectrochemical photodetector with self-powered Cu@GaN nanowires network [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(29): 2302872.
- [4] LIN C Q, PENG R X, SHI J Y, *et al.* Research progress and application of high efficiency organic solar cells based on benzodithiophene donor materials [J]. *Exploration*, 2024, 4(4): 20230122.
- [5] 王建彬, 唐孝生, 周笔, 等. PCE10 显著提升三元倍增型有机光电探测器红光与近红外光探测能力 [J]. *发光学报*, 2023, 44(12): 2222-2230.
WANG J B, TANG X S, ZHOU B, *et al.* PCE10 significantly improves red and near-infrared light detection capabilities of ternary photomultiplication-type organic photodetectors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(12): 2222-2230. (in Chinese)
- [6] BISWAS S, JANG H W, LEE Y, *et al.* Recent advancements in implantable neural links based on organic synaptic transistors [J]. *Exploration*, 2024, 4(2): 20220150.
- [7] YANG L Q, GUO D C, LI J, *et al.* Low-cost copper electrode for high-performance panchromatic multiplication-type organic photodetectors with optical microcavity effect [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(20): 2108839.
- [8] KIM J H, LIESS A, STOLTE M, *et al.* An efficient narrowband near-infrared at 1 040 nm organic photodetector realized by intermolecular charge transfer mediated coupling based on a squaraine dye [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(26): 2100582.
- [9] HIGASHI Y, KIM K S, JEON H G, *et al.* Enhancing spectral contrast in organic red-light photodetectors based on a light-absorbing and exciton-blocking layered system [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, 108(3): 034502.
- [10] CHOI M S, CHAE S, KIM H J, *et al.* Control of crystallinity in PbPc:C₆₀ blend film and application for inverted near-infrared organic photodetector [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(30): 25614-25620.
- [11] SEPTIAN M R A, ESTRADA R, LEE C C, *et al.* Vacuum-deposited organic photodetectors utilizing non-fullerene acceptors for enhanced detectivity in the green visible light spectrum [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(48): 16972-16981.
- [12] VANDEWAL K, ALBRECHT S, HOKE E T, *et al.* Efficient charge generation by relaxed charge-transfer states at organic interfaces [J]. *Nat. Mater.*, 2013, 13(1): 63-68.
- [13] DÖRING S, OTTO T, CEHOVSKI M, *et al.* Highly sensitive wide range organic photodiode based on zinc phthalocyanine:C₆₀ [J]. *Phys. Status Solidi A*, 2016, 213(9): 2387-2391.
- [14] WANG F J, SHIMAZAKI A, YANG F J, *et al.* Highly efficient and stable perovskite solar cells by interfacial engineering using solution-processed polymer layer [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(3): 1562-1568.
- [15] ZHAO D, WU M G, QIN R H, *et al.* Low dark-current and high-photodetectivity transparent organic ultraviolet photodetector by using polymer-modified ZnO as the electron transfer layer [J]. *Opt. Lett.*, 2018, 43(14): 3212-3215.
- [16] SHI L L, ZHU Y Z, LI G H, *et al.* Atomic-level chemical reaction promoting external quantum efficiency of organic photomultiplication photodetector exceeding 10⁸% for weak-light detection [J]. *Sci. Bull.*, 2023, 68(9): 928-937.
- [17] 常铭茹, 石林林, 滑羽璐, 等. 无机纳米颗粒及界面层协同改善倍增型近红外有机光电探测器性能 [J]. *发光学报*, 2024, 45(6): 986-995.
CHANG M R, SHI L L, HUA Y L, *et al.* Inorganic nanoparticles and interface layer synergistically improve performance of near-infrared organic photomultiplication photodetector [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(6): 986-995. (in Chinese)
- [18] 赵海英, 陈晨, 郑健昂. 酞菁-富勒烯给受体体系研究进展 [J]. *中国科学: 化学*, 2012, 42(8): 1132-1144.
ZHAO H Y, CHEN C, ZHENG J Y. Advances in phthalocyanine-fullerene donor-acceptor systems [J]. *Sci. Sinica Chim.*, 2012, 42(8): 1132-1144. (in Chinese)
- [19] SANTOS E J G, WANG W L. Ultrafast charge-transfer in organic photovoltaic interfaces: geometrical and functionalization

- effects [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(35): 15902-15910.
- [20] LIANG P W, CHUEH C C, WILLIAMS S T, *et al.* Roles of fullerene-based interlayers in enhancing the performance of organometal perovskite thin-film solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5(10): 1402321.
- [21] WANG Y W, HAN J Y, CAI L F, *et al.* Efficient and stable operation of nonfullerene organic solar cells: retaining a high built-in potential [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(40): 21255-21264.
- [22] JIAO J, ZHANG Y, SHI L L, *et al.* High responsivity of narrowband photomultiplication organic photodetector *via* interfacial modification [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(12): 2203132.
- [23] GASSENBAUER Y, KLEIN A. Electronic and chemical properties of tin-doped indium oxide (ITO) surfaces and ITO/ZnPc interfaces studied *in-situ* by photoelectron spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(10): 4793-4801.
- [24] WANG X, LI H F, SU Z S, *et al.* Efficient organic near-infrared photodetectors based on lead phthalocyanine/C60 heterojunction [J]. *Org. Electron.*, 2014, 15(10): 2367-2371.
- [25] TANG H R, HE Z Y, ZHANG H Y, *et al.* Dual external electron injection barrier layers enable high-performance near-infrared organic photodetectors realizing real-time heart rate monitoring [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(15): 2303065.
- [26] LV W L, PENG Y Q, ZHONG J K, *et al.* Near infrared sensitive organic photodiode utilizing exciplex absorption in NdPc₂/C₆₀ heterojunction [J]. *IEEE Photon. Tech. Lett.*, 2015, 27(19): 2043-2046.
- [27] LEE G H, BULLIARD X, YUN S, *et al.* Green-light-selective organic photodiodes for full-color imaging [J]. *Opt. Express*, 2019, 27(18): 25410-25419.
- [28] NATH D, DEY P, JOSEPH A M, *et al.* CuPc/C₆₀ heterojunction for high responsivity zero bias organic red light photodetector [J]. *Appl. Phys. A*, 2020, 126(8): 627.
- [29] BILGAIYAN A, ELSAMNAH F, ISHIDAI H, *et al.* Enhancing small-molecule organic photodetector performance for reflectance-mode photoplethysmography sensor applications [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020, 2(5): 1280-1288.
- [30] LEE C C, ESTRADA R, LI Y Z, *et al.* Vacuum-processed small molecule organic photodetectors with low dark current density and strong response to near-infrared wavelength [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(17): 2000519.
- [31] KIM Y W, LEE D, JEON Y, *et al.* Analyses of all small molecule-based pentacene/C₆₀ organic photodiodes using vacuum evaporation method [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(21): 2820.
- [32] PYO W J, KIM G, KIM S, *et al.* Advancing fab-compatible color-selective organic photodiodes: tailored molecular design and nanointerlayers [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(26): 17075-17085.
- [33] ZHANG T Y, SCHRÖDER J, WOLANSKY J, *et al.* Low-donor content approach to achieve sensitive narrowband organic photodetectors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2024, 124(19): 193502.



李耀江(2000-),男,山西晋城人,硕士,2025年于太原理工大学获得硕士学位,主要从事有机光电探测器的研究。
E-mail: 768828327@qq.com



李国辉(1984-),男,四川广元人,博士,副教授,硕士生导师,2011年于华东师范大学获得博士学位,主要从事新型微纳光电子器件方面的研究。
E-mail: liguohui@tyut.edu.cn



石林林(1992-),女,山西太原人,博士,副教授,硕士生导师,2021年于太原理工大学获得博士学位,主要从事有机微纳光电子器件方面的研究。
E-mail: shilinlinsll@163.com