

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-08

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

常铭茹, 石林林*, 滑羽璐, 冀 婷, 李国辉, 许并社, 董海亮, 崔艳霞*

(太原理工大学 电子信息与光学工程学院, 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原理工大学 物理学院, 山西 太原 030024)

摘要: 近红外有机光电探测器具有低成本、可溶液旋涂、生物兼容性好和柔性可穿戴等优势, 在生物传感、医学成像、柔性可穿戴电子器件等领域有广泛的应用前景。倍增型有机光电探测器相比于二极管型有机光电探测器, 因其具有更高的外量子效率(EQE>100%), 灵敏度更高而备受关注。该类器件利用电极附近被载流子陷阱捕获的一种载流子能辅助另一种极性相反的载流子从外电路隧穿注入到活性层中, 实现光电倍增, 但陷阱的数量在一定程度上会影响器件性能的进一步提升。本文通过在活性层中掺入无机 ZnO 纳米颗粒来增加电子陷阱数量, 使得器件在反向偏压保持暗电流密度的前提下, 亮电流密度得到提高。通过优化, 发现当 ZnO 纳米颗粒掺杂比例为 5% 时性能最优, 在 850 nm LED 照射、-15 V 偏压下, 与未掺杂 ZnO 纳米颗粒器件相比, 亮电流密度提升了 7.4 倍。在此基础上, 本文协同 Al₂O₃ 界面修饰层, 进一步改善器件性能。结果表明: Al₂O₃ 界面修饰层的插入, 可改善器件的阳极界面接触特性, 使得器件在正向和反向偏压下都能够实现光响应。Al₂O₃ 修饰后器件, 在 15 V 偏压、全光谱范围内, EQE 最高可达 10⁵%, R 最高达 10⁴ A/W。本工作对高灵敏度有机光电探测器的发展提供新的思路和方法。

关键词: 近红外; 光电倍增; 有机光电探测器; 无机纳米颗粒; 界面修饰

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20240056

Inorganic Nanoparticles and Interface Layer Synergistically Improve the Performance of Near-infrared Organic Photomultiplication Photodetector

CHANG Mingru, SHI Linlin*, HUA Yulu, JI Ting, LI Guohui, XU Bingshe,
DONG Hailiang, CUI Yanxia*

(College of Electronic Information and Optical Engineering, Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, College of Physics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

* Corresponding Authors, E-mail: shilinlin11@163.com; yanxiacui@tyut.edu.cn

Abstract: Novel near-infrared organic photodetectors have wide application prospects in biosensing, medical imaging, and wearable electronics with the advantages of low cost, solution-spin coating, good biocompatibility, and flexible. Compared with diode organic photodetectors, high sensitive photomultiplication organic photodetectors have attracted enormous attention because of their higher external quantum efficiency (EQE>100%). The mechanism of the photomultiplication involves a type of carrier being trapped near the electrode, which assists another opposite

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(62205235, U21A20496, 62174117); 山西省重点研发计划项目(202102150101007); 山西省自然科学基金项目(20210302123154, 20210302123169); 山西浙大新材料与化工研究院研发项目(2021SX-FR008, 2022SX-TD020); 中央引导地方科技发展资金项目(YDZJSX20231A010, YDZJSX2021A012); 吕梁市人才引进专项(Re2020206, Rc2020207)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (62205235, U21A20496, 62174117); the Key Research and Development Program of Shanxi Province (202102150101007); the Natural Science Foundation of Shanxi Province (20210302123154, 20210302123169); Research Program Supported by Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering (2021SX-FR008, 2022SX-TD020); the Central Government Guides Local Funds for Scientific and Technological Development (YDZJSX20231A010, YDZJSX2021A012); Introduction of Talents Special Project of Lvliang City (Re2020206, Rc2020207)

polarity carrier tunneling into the active layer from the extra circuit. However, the performances of the device are limited by the number of traps. In this work, inorganic ZnO nanoparticles (NPs) are added into the active layer to enhance the photocurrent of the device through increasing the number of electron traps, and fortunately the dark current density of the device is maintained. It is found that the photocurrent of the device is improved by 7.4 times with optimal 5% ZnO NPs, compared with control device without ZnO NPs, under the reverse bias of -15 V, 850 nm illumination. Besides, the Al_2O_3 interface modification layer is further inserted into the device to improve performance of the device. The results show that the Al_2O_3 based device has bi-direction response for both reverse and forward bias via changing the interface contact characteristics near anode. Ultimately, the device obtains high EQE and R up to 10⁵% and 10⁴ A/W at a broad wavelength range of 380~1310 nm, applied with a forward bias of 15 V. This work provides a new idea and method for the development of high-sensitivity organic photodetectors.

Key words: near-infrared; photomultiplication; organic photodetectors; inorganic nanoparticles; interface modification

1 引 言

近红外有机光电探测器在光通信、天文学、生物图像传感、灾害天气预报、海洋油污监测、医疗、军事导弹预警等领域有广泛地应用前景^[1-3]。常见的近红外有机光电探测器有二极管型和光电倍增型两类,但二极管型有机光电探测器活性层中给受体比例为 1:1,形成了连续的载流子传输通道,使得器件外量子效率较低(EQE<100%),在一定程度上限制了器件灵敏度和响应度的提升^[4]。倍增型有机光电探测器(PM-OPD)利用活性层中不平衡的给受体比例 100:1,失去了载流子连续传输通道,少量的受体形成孤岛,以陷阱的形式存在,通过陷阱捕获电子辅助空穴从外电路隧穿注入实现光电倍增效应,器件的 EQE 远大于 100%,这将使得该类器件在灵敏度、响应度以及弱光探测等方面具有很大的优势^[5-6]。对于 PM-OPD,陷阱的引入是其实现光电倍增效应的关键,目前常用的陷阱类型有给体陷阱^[7]、受体陷阱^[8]、无机纳米颗粒陷阱^[9]、染料陷阱^[10]、结构陷阱^[11]、界面陷阱^[12]等,并且陷阱的数量和类型也会对器件的性能产生影响。

2015 年 Li 等人^[8]首次报道了当活性层 P3HT:PCBM 的给-受体质量比为 100:1 时,少量的受体 PCBM 可作为电子陷阱辅助外电路空穴大量隧穿注入,该器件在 380 nm、-19 V 偏压下, EQE 高达 16500%。2017 年 Wang 等人^[13]基于此原理,进一步实现了具有窄带响应的 PM-OPD,此器件在 650 nm、-60 V 偏压下, EQE 高达 53500%,但以上器件受限于活性层材料的吸收特性,仅对可见光有响应。为实现器件在近红外波段的响应,2018 年 Miao 等人^[14]制备了以 P3HT:PTB7-Th:PC₆₁BM

(100-x:x:1)为活性层的三元器件,通过掺杂 PTB7-Th 第二给体材料,使得器件在近红外 750~850 nm 有明显地光谱响应,且在 -15 V 偏压、780 nm 处, EQE 可达 350%。2023 年王等人^[15]使用少量的给体材料 PCE10 替代活性层 P3HT:IEICO-4F(100:1)中部分 P3HT 来制备成活性层为 P3HT:PCE10:IEICO-4F(90:10:10)体异质结三元 PM-OPD,使得器件在 330-810 nm 有明显地响应,在 810 nm、-20 V 偏压下, EQE 达 147000%,探测率达 7.27×10¹³ Jones,是相同条件下二元器件的 106 倍和 36 倍,显著地提升了近红外探测能力。虽然通过掺杂窄带隙给体材料可实现器件的近红外响应,但实现更宽波长的响应,对此类材料带隙提出更高要求,因此材料的合成以及成本面临新的挑战。2020 年 Yang 等人^[16]利用非富勒烯受体材料 Y6,制备了以 PBDB-T:Y6(3:100)为活性层的器件,该器件同样可对 320~950 nm 波长响应,在 1 V 偏压、870 nm 处的 EQE 为 15000%。2023 年 Zhang 等人^[17]制备了以 P3HT:PCBM:Y6(3:20:80)为活性层的三元器件,该器件可以在 350~1000 nm 波长范围内响应,且在 10 V 偏压、850 nm 下, EQE 达到 15691%。由此可见,将非富勒烯受体材料与有机宽带隙聚合物给体材料混合构成体异质结活性层,可以实现 PM-OPD 在近红外波段的响应。

ZnO 纳米颗粒(ZnO NPs)具有合成简单、与有机聚合物材料,互溶、成本低廉等优势,可以作为无机纳米颗粒陷阱辅助实现光电倍增效应^[18-19]。例如,2015 年 Shen 等人^[20]通过制备出富含 ZnO NPs 的表面来充当电子陷阱,使得器件在反向偏压下诱导空穴隧穿注入,从而使得器件的外量子效率提高数倍。2018 年 Zhang 等人^[9]制备了以

F8T2:ZnO NPs 为活性层的器件, 同样以 ZnO NPs 作为陷阱使器件在 -15 V 偏压、360 nm 波长条件下的 EQE 达 2170%。由此可见, 若将 ZnO NPs 掺杂到仅有一种给体和一种受体的 PM-OPD 体异质结活性层内, 作为第二电子陷阱可以进一步增加活性层中陷阱数量, 提升器件的性能。此外, 有研究表明, 利用原子层沉积法制备得到的 Al_2O_3 薄膜具有连续、致密且保形性好的特点, 可与空穴传输层发生化学作用, 降低空穴传输层的功函数, 改善器件在阳极一侧的接触特性, 在阳极一侧形成肖特基结, 有效降低器件的暗电流, 进而改善器件的光电性能^[5,21-22]。例如, 2019 年 Cen 等人^[23]在器件中插入一层纳米厚度的 Al_2O_3 , 利用 Al_2O_3 的电荷阻挡作用, 降低了器件的暗电流。2021 年 Shi 等人^[24]通过将原子层沉积的 Al_2O_3 插入金属/半导体之间, 钝化了接触面的缺陷, 改善了肖特基势垒不均一的劣势。2023 年, Shi^[5,21]等人发现原子级厚度的 Al_2O_3 , 可修饰空穴传输层的功函数, 改变界面接触特性, 使得器件实现由单向响应到双向偏压响应的转变。

基于以上研究现状, 本文通过掺杂 ZnO NPs 作为第二电子陷阱, 开发了一种具有高灵敏度的近红外 PM-OPD (NIR-PM-OPD), 其活性层由宽带隙给体材料 P3HT、非富勒烯受体材料 Y6 和 ZnO NPs 混合而成。通过在活性层中掺杂 ZnO NPs, 增加了 NIR-PM-OPD 中体陷阱密度, 在反向偏压下, 器件在保持相当暗电流密度的情况下, 明显提高了器件的亮电流密度, 增强了器件在近红外波段的响应。具体表现为器件在 850 nm、光功率密度为 1.27 mW/cm^2 条件下, 最优掺杂比为 5%, 且在 -15 V 偏压下, 相比于未掺杂 ZnO NPs 的标准器件, 光电流密度, 提升了 7.4 倍。在此最优器件的基础上, 我们进一步在空穴传输层和活性层中间加入一层原子级厚度的 Al_2O_3 界面修饰层, 改变阳极一侧的界面接触特性, 调节 NIR-PM-OPD 在暗态和亮态下的电荷注入, 使得 Al_2O_3 修饰器件实现了由反向偏压响应向正、反双向偏压响应的转变。该器件在 500 nm、 $1.27 \mu\text{W/cm}^2$ 光照射、15 V 偏压下, EQE 高达 $9.38 \times 10^5\%$, R 达 $1.4 \times 10^4 \text{ A/W}$, D^* 可达 $3.31 \times 10^{14} \text{ Jones}$ 。此外在 860 nm 处也具有光电倍增效应, 其 EQE 可达 423%, R 达 11.49 A/W , D^* 达 $2.57 \times 10^{11} \text{ Jones}$ 。本文通过 ZnO 无机纳米颗粒和 Al_2O_3 界面修饰层协同提升了 NIR-PM-OPD 的

性能, 该方法为实现高灵敏度有机光电探测器提供了有效策略。

2 实 验

2.1 样品的制备

实验预处理: 首先对带有图案化的 ITO (Indium Tin Oxide) 玻璃衬底进行清洗, 将衬底放置在带有洗洁精和去污粉的干净烧杯中超声 30 min, 并用蒸馏水冲洗干净后, 依次在丙酮、无水乙醇、异丙醇中超声 15 min, 最后保存在异丙醇中备用。

空穴传输层 PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylene-dioxythiophene):poly(styrenesulfonate)) 制备: 用移液器取适量的 PEDOT:PSS 溶液, 以 5000 rpm、30 s 旋涂在预处理好的 ITO 玻璃衬底上, 120 °C 退火 15 min。

界面修饰层 Al_2O_3 的制备: 利用 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (三甲基铝) 和 H_2O 交替反应生成原子级厚度的 Al_2O_3 , 沉积速率为 0.1 nm/cycle。

ZnO 纳米颗粒的制备: (1) 将 ZnAc_2 溶解在 MeOH 溶液中, 并在 64 °C 恒温油浴锅中进行充分搅拌溶解; (2) 将 KOH 溶解在 MeOH 中, 待两种溶液混合均匀后, 将其缓慢加入 (1) 溶液中; (3) 待上述溶液充分反应完全后, 冷却至室温并进行离心提纯, 最后分散在 o-DCB 中, 得到平均直径为 5 nm 的 ZnO NPs 溶液。

活性层制备: 将 P3HT (Poly 3-hexylthiophene) 和 Y6 ((2,20-((2Z,20Z)-((12,13-双(2-乙基己基)-3,9-双十一烷-12,13-二氢-[1,2,5]噻二唑[3,4-e]噻吩并[2,"30':4',50]噻吩并[20,30:4,5]吡咯并[3,2-g]噻吩并[20,30:4,5]噻吩并[3,2-b]吡啶-2,10-二基)双-(2-甲基基)-(3-1,1-甲烯丙二腈-5,6-二氟茚酮)), 分别溶于邻二氯苯 (o-DCB) 中配置成 40 mg/mL 的溶液, 并在 60 °C 下搅拌均匀后, 取 0.01 mL 配置好的 Y6 溶液与 1 mL 配置好的 P3HT 溶液混合后, 同样在 60 °C 下搅拌均匀, 获得质量比为 100:1 的 P3HT:Y6 溶液。然后将 ZnO NPs 溶液以不同的比例掺入 100:1 的 P3HT:Y6 溶液中, 在 60 °C 下搅拌均匀, 配置成不同 ZnO NPs 掺杂比的活性层溶液。并将其以 1000 rpm、30 s 旋涂在 ITO/PEDOT:PSS 或者 ITO/PEDOT:PSS/ Al_2O_3 衬底上, 80 °C 退火 20 s。

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, 完成无机纳米颗粒及界面层协同

的 NIR-PM-OPD 的制备,器件有效面积为 0.04 cm^2 。

2.2 测试与表征

本文对制备的无机纳米颗粒及界面层协同的 NIR-PM-OPD 的性能表征主要有:黑暗环境下和光照下的 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。

器件性能的测试均在密闭, 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 nm, 索雷博) 及激光器 (如 980 nm、1310 nm, 长春新产业光电技术有限公司)。EQE 和 R 利用飞秒激光器作光源, 利用数字源表 Keithley-2400 进行电流数据采集, 并根据公式计算获得。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。噪声电流利用频谱分析仪和安捷伦 B2961 连接进行测试。紫外-可见-近红外吸收光谱利用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

3.1 掺杂 ZnO NPs 的器件性能分析

本文首先制备了不同 ZnO NPs 掺杂、结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:Y6:ZnO NPs (100:1: x)/Al 的器件, 其中 ZnO NPs 的掺杂比例为 0%、2.5%、5%、10%, 器件结构如图 1(a) 所示。组成体异质结活性层材料 P3HT、Y6 和 ZnO NPs 薄膜在 300-1200 nm 的吸收如图 1(b) 所示。从图中可以看出, 相比于 P3HT 和 ZnO NPs, Y6 在近红外波段表现出较高地吸收, 其在 900 nm 波长处的吸收为 19.86%, 且在 1116 nm 波长处达到最小的吸收极限 4.4%。不同 ZnO NPs 掺杂器件在暗态及 850 nm (1.27 mW/cm^2)、660 nm (1.27 mW/cm^2) 光照的 J - V 曲线如图 1(c) 和 (e) 所示。结果表明, 该器件在反向偏压下具有明显地亮-暗电流密度比 (J_L/J_D), 并且掺杂不同比例 ZnO NPs, 在几乎不影响器件暗电流密度的情况下, 亮电流密度有所提升。在最佳 ZnO NPs 掺杂比例为 5%、-15 V 偏压、850 nm (1.27 mW/cm^2), 器件的亮电流密度 (J_L) 从无掺杂 ZnO NPs 标准器件的 0.92 mA/cm^2 提升到 6.77 mA/cm^2 , 提升了近一个数量级, 且 J_L/J_D 从 50 提高到 645; 最佳掺杂比例器件在 660 nm (1.27 mW/cm^2)、-15 V 偏压下, 器件的 J_L 从无掺杂标准

器件的 0.62 mW/cm^2 提升到了 5.68 mW/cm^2 , 提升了近一个数量级, 且 J_L/J_D 从 50 提升到了 541。接着我们对掺杂不同比例 ZnO NPs 器件在 -15 V 偏压、光功率密度为 1.27 mW/cm^2 的 850 nm 和 660 nm 光源照射下的瞬态光响应进行测试, 测试结果如图 1(d) 和 (f) 所示。测试结果表明, 不同 ZnO NPs 掺杂比例的器件在 850 nm 和 660 nm 下都有稳定的光响应, 且随着 ZnO NPs 掺杂比例的增加, 开-关比先升高再降低, 在掺杂比例为 5% 时, 开关比最大, 这与不同 ZnO NPs 掺杂器件的 J - V 结果相吻合。

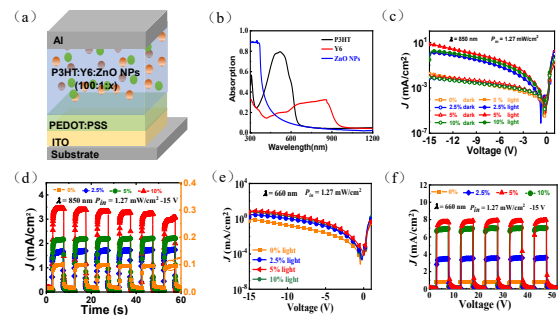


图 1 (a) 器件结构示意图; (b) P3HT、Y6 和 ZnO NPs 的吸收光谱; 不同 ZnO NPs 掺杂比例器件在黑暗及光照条件下 (c) 850 nm 和 (e) 660 nm (1.27 mW/cm^2) 下的 J - V 曲线; 不同 ZnO NPs 掺杂比例器件在 (d) 850 nm 和 (f) 660 nm 光源照射、-15 V 偏压下的瞬态光响应曲线。

Fig.1 (a) Schematic diagram of the device structure. (b) Absorption spectra of P3HT, Y6, and ZnO NPs. (c) J - V characteristics of devices with different ZnO NPs doping ratios in the dark and under 850 nm LED illumination with the light intensity of 1.27 mW/cm^2 . (d) Transient response of the devices with different doping ratios of ZnO NPs (under -15 V, 850 nm LED with the light intensity of 1.27 mW/cm^2).

最优 ZnO NPs 掺杂比例器件在暗态下及不同波长 660、850、980 nm (1.27 mW/cm^2) 光照下的 J - V 曲线, 如图 2(a) 所示。由图可知, 该器件在反向偏压、可见光和近红外光照射下都有很大的 J_L/J_D , 表明该器件在不同波长照射下均有明显的光响应。接下来对此器件在 -15 V 及光功率密度为 1.27 mW/cm^2 、不同波长照射下的瞬态光响应进行测试, 测试结果如图 2(b) 所示。在不同波长光照射下, 该器件都具有稳定的光响应, 即使在 980 nm 下, 也有明显的开-关比。我们进一步对本工作中掺入 ZnO NPs 增强 NIR-PM-OPD 工作原理进行解释, 图 2(c) 和 (d) 分别为不掺杂和掺杂 ZnO

NP器件的能带图。由于靠近阴极一侧, 形成肖特基结, 在光照下, 活性层内的电子陷阱可以捕获光生电子, 在外加电压的情况下, 在靠近阴极一侧大量积累, 促进外电路中的空穴隧穿注入到活性层内, 进而产生倍增电流。掺杂 ZnO NPs 器件由于增加了活性层内的电子陷阱数量, 可以使此器件捕获更多的光生电子, 并增加在阴极一侧积累的捕获电子, 进而促进更多的空穴从外电路注入, 因此相比于无 ZnO NPs 掺杂的标准器件, 该类器件亮电流更高。但由于两种器件在阳极一侧的类欧姆接触, 使得两种器件仅在反向偏压有空穴隧穿行为, 而在正向偏压没有, 因此在正向偏压下并没有亮-暗电流比, 不能产生响应信号。有相关研究表明, 将超薄氧化铝作为界面修饰层可以在器件有较低暗电流的同时, 通过改变界面接触特性, 改善器件的响应性能, 实现器件在正、反双向偏压下的光电响应^[5,21-22]。

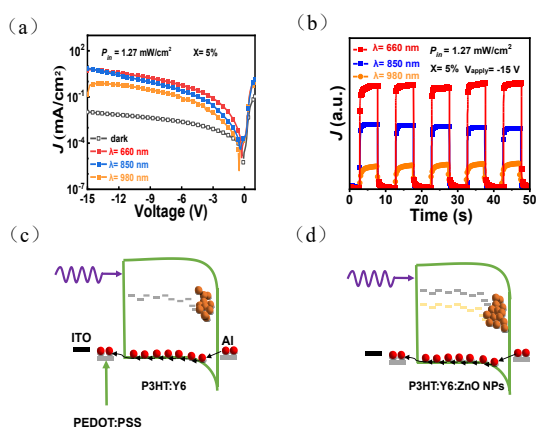


图2 掺杂 5% ZnO NPs 器件在不同波长光照下的(a)亮-暗电流密度-电压曲线(660、850、980 nm, 1.27mW/cm²); (b)-15 V 偏压下的瞬态响应曲线; (c)无 ZnO NPs 掺杂以及(d)掺杂 ZnO NPs 器件在反向偏压下的工作机理。

Fig.2 (a) J-V characteristics and (b) transient response with the applied bias of -15 V for 5% ZnO NPs doping device in the dark and under illumination of 660, 850, and 980 nm illumination with the light intensity of 1.27 mW/cm²; The working mechanism of the devices for (c) without and (d) with ZnO NPs under reverse bias.

3.2 插入 Al₂O₃ 界面修饰层的器件性能分析

我们进一步在最优 5% ZnO NPs 掺杂器件的基础上, 引入 Al₂O₃ 界面修饰层, 制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/Al₂O₃(0.8 nm)/P3HT:Y6:ZnO NPs (100:1:5)/Al 的器件, 器件结构如图 3(a)所示。首

先对 Al₂O₃ 修饰器件在暗态及 850 nm (1.27 mW/cm²) 光照射下的 J-V 性能进行测试, 测试结果如图 3(b)所示, 插图为无界面修饰层器件的 J-V 曲线。从图中可以看出, 在加入 Al₂O₃ 修饰层后, 器件在反向偏压暗电流密度略有降低的情况下, 在正向偏压也有明显的 J_L/J_D。因此, 加入 Al₂O₃ 界面修饰层, 使器件实现了在正、反向偏压下的双向响应。接下来对 Al₂O₃ 界面修饰层器件在 375、505、660、850、980 nm 不同波长光源照射下的 J-V 性能进行测试, 测试结果如图 3(c)所示。测试结果表明, Al₂O₃ 界面修饰层器件不论在反向偏压还是正向偏压, 从紫外到可见再到近红外波段都有很高的光电流密度。并且此器件在正向偏压下具有更高的 J_L/J_D, 这是因为在阳极一侧活性层内载流子分布明显多于阴极一侧, 所以在光照条件下, 靠近阳极会产生更多的光生载流子, 表现出正向偏压比反向偏压下更大的亮电流密度。在 10 V 偏压、505 nm (1.27 mW/cm²) 光照射下, J_L/J_D 可达 2.61 × 10⁴, 优于反向偏压下的器件性能, 如图 3(d)所示。

接下来将对 Al₂O₃ 界面修饰层器件的工作机理进行分析。根据文献报道^[5,21], Al₂O₃ 界面修饰层的引入, 可以修饰空穴传输层 PEDOT:PSS 的功函数, 使得器件在阳极一侧由类欧姆接触转变为肖特基接触, 进一步结合阴极一侧的肖特基结, 有效降低器件的暗电流。因此, 在本工作中, Al₂O₃ 界面修饰层器件相比于无 Al₂O₃ 界面修饰层器件, 在反向偏压下的暗电流更低, 且得益于阳极一侧肖特基结的形成, Al₂O₃ 界面修饰层器件在正向偏压下也有低的暗电流。在光照下, 阴极界面形成向下弯曲的肖特基结, 由于不平衡的给受体比例, 受体以孤岛形式存在形成电子陷阱, 光生电子被陷阱捕获并可在外加电压的情况下, 向阴极一侧漂移。由于活性层内失去了连续的电子传输通道, 漂移到阴极一侧的电子无法被电极收集而进行积累, 最终产生强的库伦场窄化肖特基结, 辅助外电路中的空穴隧穿注入到活性层内, 如图 3(e)所示。Al₂O₃ 界面修饰层器件在正向偏压下, 阳极附近同样形成向下弯曲的肖特基结, 光生电子可以被陷阱捕获并可在外加电压的情况下, 漂移到阳极一侧进行积累, 促进空穴从外电路大量隧穿注入到活性层内, 如图 3(f)所示。

图 4(a)为 Al₂O₃ 器件在飞秒激光器作光源 (1.27 μW/cm²)、15 V 偏压、不同波长光照下的

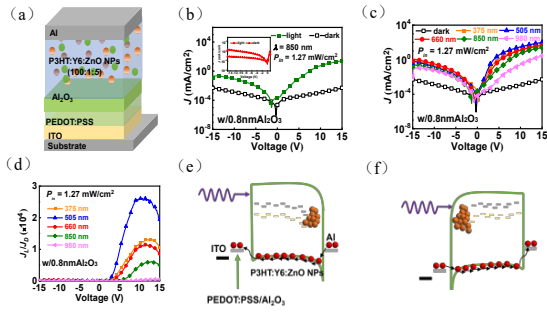


图3 (a)引入 Al_2O_3 界面修饰层器件的结构示意图;(b) Al_2O_3 界面层器件在850 nm(1.27 mW/cm^2)下的J-V曲线(插图为无界面修饰层器件的J-V曲线); Al_2O_3 界面层器件在暗态以及不同波长光照射下的(c)J-V曲线及(d) J_L/J_D 曲线; Al_2O_3 界面层器件在(e)反向偏压和(f)正向偏压下器件的工作机理。

Fig.3 (a) Schematic diagram of the Al_2O_3 device; (b) J - V characteristics for the Al_2O_3 device in the dark and under illumination of 850 nm LED (1.27 mW/cm^2). (c) J - V characteristics and (d) J_L/J_D for Al_2O_3 device in the dark and under different light illuminations. The working mechanism of Al_2O_3 device (e) under reverse and (f) forward bias.

EQE和响应率 R 曲线。其中, EQE和 R 通过如下公式进行计算:

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

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

式中: 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。

器件在500 nm和860 nm处的EQE和 R 分别达到 $9.38 \times 10^3\%$ 、 14825 A/W 、 423% 、 11.49 A/W ,且在340~1060 nm范围内的外量子效率都在100%以上。器件在500 nm处有高达 $10^5\%$ 的外量子效率,主要是由于P3HT在500 nm波长周围有较高的吸收,进而使器件在此波段范围内有更强地倍增行为。图4(b)和4(c)分别为 Al_2O_3 器件在15 V偏压下的噪声电流和-3dB截止频率曲线,其中热噪声和散粒噪声通过公式(3)和(4)计算得到。

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

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

式中 K 为玻尔兹曼常数, R_{sh} 为器件的并联电阻, B 为带宽。从图中可以看出,该器件的截止频率为1.5 Hz,因此对于此器件是频率依赖的噪

声占主导地位。结合图4(a)中 R 和图4(b)的噪声电流,通过公式(5)计算得到器件的探测率 D^* 如图4(d)所示。

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

式中 i_n 为噪声电流, R 为响应率, A 为器件面积, B 为截止频率。器件在340~1027 nm宽谱范围内的 D^* 都在 10^{11} Jones以上,在500 nm处的 D^* 达 3.31×10^{14} Jones,860 nm处的 D^* 达 2.57×10^{11} Jones。

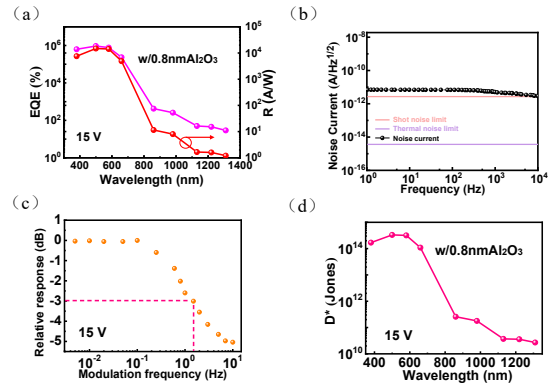


图4 Al_2O_3 界面层器件在15 V偏压下的(a)EQE和 R ;(b)噪声电流;(c)调制光源下的 f_{-3dB} ;(d)探测率 D^* 。

Fig.4 (a) EQE and R , (b) noise current, (c) f_{-3dB} under modulated light source, and (d) detectivity of Al_2O_3 device under the forward bias of 15 V.

最后,我们对 Al_2O_3 器件在-15 V和15 V偏压、不同波长375、505、660、850、980 nm光照射,以及在15 V偏压下1310 nm波长光照射下的瞬态光响应曲线进行表征,测试结果如图5(a-c)所示。并基于此,对器件的响应时间进行计算。由于陷阱在俘获和释放载流子的过程中,需要一定的时间,因此该器件的响应时间在百毫秒量级。 Al_2O_3 器件在正、反偏压下以及从紫外到近红外波段都有稳定的光响应,且在1310 nm光源下,仍然有明显的开-关比。这是因为P3HT与Y6之间发生了分子间电荷转移,产生了CT激子,使得器件在更长的波段均有较为稳定的光响应。最后,我们对器件的稳定性进行了测试。分别测试了器件在850 nm(1.27 mW/cm^2)光照射下、暴露空气中不同天数的 J_L ,如图5(d)所示。测试结果显示,器件具有较好地稳定性,在放置10天后, J_L 为初始值的95.65%(15 V)、95.46%(-15 V)。

4 结 论

本文首先制备了一种结构为ITO/PEODT:

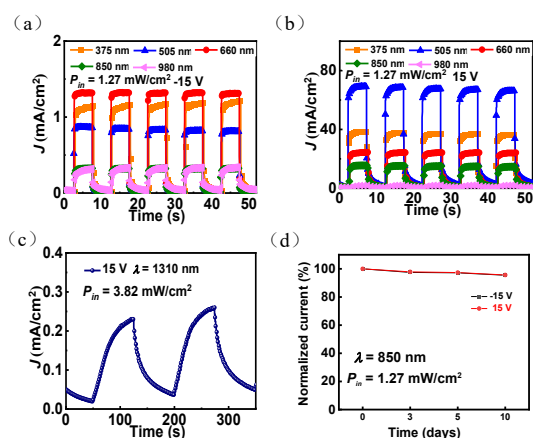


图5 Al_2O_3 器件在 (a) -15 V 和 (b) 15 V 偏压、不同波长光照射下的瞬态光响应曲线, 光强为 1.27 mW/cm^2 ; (c) Al_2O_3 器件在 15 V 偏压、1310 nm 光源下的瞬态光响应, 光强为 3.82 mW/cm^2 ; (d) 放置不同天数后, 器件亮电流的变化曲线。

Fig.5 Transient response of Al_2O_3 device under (a) the applied bias of -15 V and (b) 15 V with the different light source illuminations (light intensity: 1.27 mW/cm^2), (c) Transient response of Al_2O_3 device under the applied bias of 15 V with 1310 nm laser illumination (light intensity: 3.82 mW/cm^2), (d) The change curves of the device's J_L after different days.

PSS/P3HT:Y6:ZnO NPs(100:1:x)/Al 的器件, 通过

优化掺杂 ZnO NPs 的比例, 发现在掺杂比例为 5% 时, 器件在反向偏压下具有最优的 J_L/J_0 。这主要是因为 ZnO NPs 的掺杂使得活性层内的电子陷阱增加, 更有利于促进外电路中空穴大量隧穿注入到活性层中。在此器件的基础上, 我们进一步在空穴传输层 PEDOT:PSS 和活性层 P3HT:Y6:ZnO NPs(100:1:5) 中间加入一层原子级厚度的界面修饰层 Al_2O_3 。结果表明, Al_2O_3 界面修饰层的引入, 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。同时, 器件在阳极一侧的界面接触特性也有所改变, 使得器件实现了在正、双向偏压的响应。在正向偏压下, Al_2O_3 器件在全谱 375~1310 nm 波段都有响应, 且在 340~1060 nm 波段内 EQE 都大于 100%, 具有明显的光电倍增效应, 500 nm 处的 EQE 可达 $9.38 \times 10^5\%$, 860 nm 处的 EQE 达 423%。此外, Al_2O_3 器件在 340~1027 nm 宽谱范围内的 D^* 都在 10^{11} Jones 以上, 500 nm 处的 D^* 达 3.31×10^{14} Jones, 860 nm 的 D^* 达 2.57×10^{11} Jones。该方法将促进高性能近红外有机光电探测器的进一步发展。

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.20240056>

参 考 文 献:

- [1] JI Y, FANG G, SHANG J, *et al.* Aligned plasmonic antenna and Upconversion nanoparticles toward polarization-sensitive narrowband photodetection and imaging at 1550 nm[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022,14(44):50045-50054.
- [2] WANG D, LI G. Advances in photoelectric detection units for imaging based on perovskite materials[J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022,16(7):2100713.
- [3] HAN C, ZEFENG L, HONGWEI Q, *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] ZHANG S, LI Z, LI J, *et al.* Organic near-infrared photodetectors with photoconductivity-enhanced performance[J]. *Aggregate*, 2023,4(5):e345.
- [5] SHI L, ZHU Y, LI G, *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.
- [6] WU Y-L, FUKUDA K, YOKOTA T, *et al.* A highly responsive organic image sensor based on a two-terminal organic photodetector with photomultiplication[J]. *Adv. Mater.*, 2019,31(43):1903687.
- [7] MIAO J, DU M, FANG Y, *et al.* Acceptor-free photomultiplication-type organic photodetectors[J]. *Nanoscale*, 2019,11(35):16406-16413.
- [8] LI L, ZHANG F, WANG J, *et al.* Achieving EQE of 16,700% in P3HT:PC₇₁BM based photodetectors by trap-assisted photomultiplication[J]. *Sci. Rep.*, 2015,5:9181.
- [9] ZHANG X, ZHENG E, 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.
- [10] CHUANG S T, CHIEN S C, CHEN F C. Extended spectral response in organic photomultiple photodetectors using multi-

- ple near-infrared dopants[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012,100(1):013309.
- [11] AN T, LIU X. Broadband organic color photodetectors with high gain based on C₆₀-doped tri-phase bulk heterojunction [J]. *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.*, 2020,31(4):2727-2765.
- [12] FANG Y, GUO F, XIAO Z, *et al.* Large Gain, low noise nanocomposite ultraviolet photodetectors with a linear dynamic range of 120 dB[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2014,2(4):348-353.
- [13] WANG W, ZHANG F, DU M, *et al.* Highly narrowband photomultiplication type organic photodetectors [J]. *Nano Lett.*, 2017,17(3):1995-2002.
- [14] MIAO J, ZHANG F, DU M, *et al.* Photomultiplication type organic photodetectors with broadband and narrowband response ability[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018,6(8):1800001.
- [15] 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)
- [16] YANG K X, WANG J, ZHAO Z J, *et al.* Ultraviolet to near-infrared broadband organic photodetectors with photomultiplication[J]. *Org. Electron.*, 2020,83:105739.
- [17] ZHANG H, FAN Q, ZHOU G, *et al.* High stability of broadband photomultiplier organic photodetector with metal ion-chelated polymer as an electron tunneling injection dipole layer[J]. *Org. Electron.*, 2023,124:106955.
- [18] SINGH K, NANCY N, KAUR H, *et al.* ZnO and cobalt decorated ZnO NPs: Synthesis, photocatalysis and antimicrobial applications[J]. *Chemosphere*, 2022,313:137322.
- [19] AZIZ ULLAH K, HIDAYAT ULLAH K, MUNIRAH SULAIMAN OTHMAN A, *et al.* Antimicrobial, antioxidant, and antileishmanial activity of Tavernier glabra mediated ZnO NPs and Fe₂O₃ NPs[J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2022,148:110297.
- [20] SHEN L, FANG Y, DONG Q, *et al.* Improving the sensitivity of a near-infrared nanocomposite photodetector by enhancing trap induced hole injection[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2015,106(2):023301.
- [21] JIAO J, ZHANG Y, SHI L, *et al.* High responsivity of narrowband photomultiplication organic photodetector via interfacial modification[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023,11(12):2203132.
- [22] 胡鲲,翟爱平,冯琳,等. 基于ALD技术的高性能光电探测器研究进展[J]. *半导体技术*, 2021,46(12):909-920.
HU K, ZHAI A P,FENG L, *et al.* Research progress of high-performance photodetectors based on atomic layer deposition technology[J]. *Semicond. Technol.*, 2021, 46(12):909-920. (in chinese)
- [23] CEN G, LIU Y, ZHAO C, *et al.* Atomic-layer deposition-assisted double-side interfacial engineering for high-performance flexible and stable CsPbBr₃ perovskite photodetectors toward visible light communication applications[J]. *Small*, 2019,15(36):1902135.
- [24] SHI D-K, WANG Y, WU X, *et al.* Improving the barrier inhomogeneity of 4H-SiC Schottky diodes by inserting Al₂O₃ interface layer[J]. *Solid State Electron.*, 2021,180:107992.



常铭茹(1999-),女,山西临汾人,硕士研究生,太原理工大学2024届硕士毕业生,主要从事有机光电倍增探测器的研究。

Email: 572891314@qq.com



崔艳霞(1984-),女,山西吕梁人,博士研究生,教授,博士生导师,2011年于浙江大学获得博士学位,主要从事微纳光子与光电子学领域的研究。

Email: yanxiacui@tyut.edu.cn



石林林(1992-),女,山西太原人,博士研究生,讲师,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。

Email: shilinlinsll@163.com