



基于小分子半导体IEICO的高性能倍增型有机光电探测器

王建彬, 唐孝生, 周笔, 曾夏辉, 余华梁, 周赢武

引用本文:

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 Jian-bin, TANG Xiao-sheng, ZHOU Bi, et al. High Performance Photomultiplication-type Organic Photodetectors Based on Small-molecule Semiconductor IEICO[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2021, 42(2): 241–249.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200349>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于PBDT-TT-F:PCBM体异质结红光探测器的光电特性

Photovoltaic Characteristics of PBDT-TT-F:PCBM Based Bulk Heterojunction Red Detector

发光学报. 2017, 38(12): 1643–1649 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173812.1643>

窄带有机光电探测器的优化设计

Optimum Design of Narrowband Organic Photodetectors

发光学报. 2019, 40(2): 224–230 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194002.0224>

氧化镓薄膜的制备及其日盲紫外探测性能研究

Preparation and Ultraviolet Detection Performance of Ga₂O₃ Thin Films

发光学报. 2015(8): 906–911 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153608.0906>

ZnO单晶和BeZnO合金的生长及其紫外探测器研究

Growth of ZnO Single Crystal and BeZnO Alloy and Ultraviolet Detector

发光学报. 2015, 36(11): 1233–1239 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153611.1233>

InSe/Se范德瓦尔斯异质结的可控制备及其高响应度广光谱光电探测器

Controlled Fabrication InSe/Se Van Der Waals Heterojunction for High Responsivity Broadband Photodetectors

发光学报. 2019, 40(11): 1409–1416 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194011.1409>

文章编号: 1000-7032(2021)02-0241-09

基于小分子半导体 IEICO 的高性能倍增型有机光电探测器

王建彬^{1*}, 唐孝生², 周 笔¹, 曾夏辉¹, 余华梁¹, 周赢武¹

(1. 闽江学院 物理与电子信息工程学院, 福建 福州 350108; 2. 重庆大学 光电工程学院, 重庆 400044)

摘要: 采用溶液法制备了结构为 ITO/ZnO/P3HT: IEICO/Al 和 ITO/PEDOT: PSS/P3HT: IEICO/Al 的倍增型有机光电探测器, 活性层中电子给体(P3HT)和电子受体(IEICO)的质量比为 100:1。以氧化锌(ZnO)为界面层的器件在正向与反向偏压下都能良好工作, 而以 PEDOT: PSS 为界面层的器件只能在反向偏压下工作。-15 V 偏压下, 与 PEDOT: PSS 界面层器件相比, ZnO 界面层器件的暗电流密度($2.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)降低 4 倍以上, $1.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 光照下的光电流密度($3.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$)提高 3 倍以上, 外量子效率(External quantum efficiency, EQE)平均值(3262%)、响应度平均值($13.3 \text{ A}/\text{W}$)和探测灵敏度平均值(1.6×10^{13} Jones)分别提高 4 倍、4 倍和 11 倍以上。这些结果表明, 以 ZnO 为倍增型有机光电探测器的界面层, 可以降低器件的暗电流密度并提高器件的 EQEs, 从而显著提高器件的光电性能。

关键词: 溶液法; 氧化锌; 界面层; 倍增型有机光电探测器

中图分类号: O472+.8; TN304

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20200349

High Performance Photomultiplication-type Organic Photodetectors Based on Small-molecule Semiconductor IEICO

WANG Jian-bin^{1*}, TANG Xiao-sheng², ZHOU Bi¹, ZENG Xia-hui¹, YU Hua-liang¹, ZHOU Ying-wu¹

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

2. College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

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

Abstract: The photomultiplication (PM)-type organic photodetectors (OPDs) with the structures of ITO/ZnO/P3HT: IEICO/Al and ITO/PEDOT: PSS/P3HT: IEICO/Al are fabricated by solution-processing method, respectively. In the active layers, the weight ratio of electron donor and acceptor is 100:1. The OPDs based on a ZnO interfacial layer can work well both under forward and reverse bias voltages, while the OPDs based on a PEDOT: PSS interfacial layer can only work under reverse bias voltages. Under -15 V bias, compared with the PEDOT: PSS interfacial layer-based OPDs, the ZnO interlayer-based OPDs exhibit a more than 4 times smaller dark current density ($2.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), a more than 3 times larger light current density ($3.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$) under $1.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ light illumination, and more than 4 times larger average external quantum efficiency (3262%) and responsivity ($13.3 \text{ A}/\text{W}$) with a more than 11 times larger average detectivity (1.6×10^{13} Jones). These results demonstrate that the ZnO interfacial layer can reduce the dark current density and increase the EQEs of PM-type OPDs significantly, all of which can greatly improve the optoelectronic performance of devices.

Key words: solution-processing; ZnO; interfacial layer; photomultiplication-type organic photodetectors

收稿日期: 2020-11-13; 修订日期: 2020-12-05

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

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

1 引 言

光电探测器在机器视觉、荧光显微技术、远程监控和环境检测以及通信等领域起着重要作用^[1-3]。有机光电探测器由于可溶液加工、重量轻、柔性好、光谱响应可调等优点,受到了广泛关注^[4-6]。按照工作机理,有机光电探测器可分为二极管型有机光电探测器和倍增型有机光电探测器。二极管型有机光电探测器遵循光伏效应,器件的光电转换效率受光子俘获效率、激子解离效率以及电荷传输和收集效率的影响,外量子效率(EQEs)通常小于 100%^[7-9]。相对小的 EQEs 限制了二极管型有机光电探测器的应用。而倍增型有机光电探测器,由于光生电荷被陷在或阻挡在活性层与电极间的界面附近,诱导另一种电荷从外电路隧穿注入活性层中并被相应的电极收集,从而获得远高于 100%的 EQEs^[10-12]。Zhang 课题组首次报道了以聚 3-己基噻吩(P3HT)和富勒烯衍生物(PC₇₁BM)(100:1, w/w)为活性层的本体异质结倍增型有机光电探测器^[11]。在此基础上,该课题组从器件物理的角度进一步研究了这类倍增型有机光电探测器的工作机理^[12]。然后,该课题组以醇溶性聚合物(PFN)为界面层制备了可在正向和反向偏压下工作的倍增型有机光电探测器^[13]。相同条件下,与以聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)为界面层的器件相比,PFN 界面层器件的暗电流密度显著降低,但是器件的 EQEs 也明显下降。理想的倍增型有机光电探测器,希望界面层既能够降低器件的暗电流密度又能够提高器件的 EQEs,从而提高器件的光电性能。

PEDOT:PSS 界面层通常作为倍增型有机光电探测器的空穴传输层,有助于外电路隧穿注入的空穴被相应的电极收集^[14],但是 PEDOT:PSS 对湿度、氧气以及紫外光比较敏感^[15]。而氧化锌(ZnO)不仅能够吸收紫外光^[16],而且有机太阳能电池中的 ZnO 界面层起到阻挡空穴和传输电子的作用,能有效提升器件的性能^[17-18]。ZnO 的最高占据分子轨道(HOMO)能级比 PEDOT:PSS 的 HOMO 能级深,能降低器件的暗电流并阻挡正向偏压下器件 ITO 电极上的空穴隧穿注入。溶胶凝胶法制备的 ZnO 较少用作有机光电探测器特别是倍增型有机光电探测器的界面层。因此,ZnO

界面层有望改善倍增型有机光电探测器的性能。Zheng 课题组报道了以 ZnO 为界面层基于小分子半导体 O-IDTBR 的宽光谱响应(300~800 nm)倍增型有机光电探测器^[19]。但 ZnO 界面层改善基于不同小分子半导体的倍增型有机光电探测器的性能有待进一步验证,且器件对近红外光的响应能力较弱有待进一步提升、器件的光谱响应范围有待进一步拓宽、器件的光电性能有待进一步优化。

本文以溶胶凝胶法制备的 ZnO 为界面层,制备了结构为 ITO/ZnO/活性层/Al 的倍增型有机光电探测器。P3HT 和小分子半导体 IEICO 以 100:1 的质量比共混作为器件的活性层。由于 IEICO 具有良好的光伏性能被选为电子受体^[20]。在 20 V 偏压下,器件在 780 nm 处可获得 11000% 的 EQE。器件在正向和反向偏压下都展现出紫外到近红外(300~840 nm)的宽光谱响应。-15 V 的偏压下,ZnO 界面层器件的暗电流密度(2.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)、1.5 mW/cm^2 入射光强下的光电流密度(3.7 mA/cm^2)、光谱响应范围内的 EQE 平均值(3262%)、响应度平均值(13.3 A/W)和探测灵敏度平均值(1.6 $\times 10^{13}$ Jones)分别是 PEDOT:PSS 界面层器件的 1/5、4.3 倍、5.3 倍、5.3 倍和 12.2 倍。与 PEDOT:PSS 界面层相比,ZnO 界面层既能降低倍增型有机光电探测器的暗电流密度又能提高器件的光电性能。该方法提供了一种通过选取合适的界面层来提高倍增型有机光电探测器性能的有效策略,并进一步证明 ZnO 界面层改善倍增型有机光电探测器的性能具有普适性。

2 实 验

2.1 样品制备

ITO 玻璃(面积 41 mm \times 36 mm,方块电阻 $\leq 15 \Omega/\square$)依次用去离子水(含洗涤剂)、丙酮和异丙醇超声波各清洗 20 min 后,放到烘箱中 70 $^\circ\text{C}$ 过夜烘干。接着,将烘干的 ITO 玻璃用紫外臭氧处理 10 min。然后,将浓度为 0.23 mol/L 的 ZnO 溶液(醋酸锌溶解于 2-甲氧基乙醇与乙醇胺的混合液,并搅拌 4 h)以 2 800 r/min (50 s)旋涂到一部分 ITO 玻璃上,经 110 $^\circ\text{C}$ 加热 10 min 后放到烘箱中 200 $^\circ\text{C}$ 加热 1 h,经自然冷却转移到手套箱中。作为对比,将 PEDOT:PSS 以

5 000 r/min (40 s) 旋涂到另一部分 ITO 玻璃上经 120 °C 加热 10 min 后转移到手套箱中。接着, 将搅拌好的 P3HT: IEICO (100: 1, w/w) 混合溶液 (40 mg/mL) 以 600 r/min (25 s) 旋涂到 ZnO 或 PEDOT: PSS 界面层上形成厚度为 250 nm 的活性层, 经 80 °C 加热 20 s 后转移到镀膜仪中。抽真空达到 1×10^{-4} Pa 后, 将金属 Al 蒸镀到活性层上形成 80 nm 厚的电极。P3HT 购买于北京百灵威科技有限公司, IEICO 购买于 Solarmer Energy Inc.。

2.2 样品表征

器件电流密度-电压 (J - V) 曲线由安捷伦 4155C 半导体参数分析仪测量获得, 光源来自太阳光模拟器。入射光强通过衰减倍数不同的中性衰减片进行调节。器件 EQE 光谱由 Newport EQE 测量系统测量获得 (直流稳压电源、器件以及 EQE 测量系统形成串联电路)。材料的吸收光谱用 Lambda365 紫外-可见分光光度计在室温下测量。活性层的厚度用 Bruker Dektak XT 台阶仪测量。

3 结果与讨论

3.1 材料与器件结构

分子结构、器件结构以及材料能级示意图如图 1 所示。入射光先被靠近 ITO 电极的材料吸收, 剩余的光才被靠近 Al 电极的材料吸收。少量的 IEICO 分子被大量的 P3HT 分子包围, 电子传输通道不连续。由于 IEICO 与 P3HT 的最低未占据轨道 (LUMO) 能级之间约 1.05 eV 的差异, 可将少量的 IEICO 分子看作电子陷阱。由于 ZnO 的最高占据分子轨道 (HOMO) 能级比 PEDOT: PSS 和 P3HT 的 HOMO 能级深约 2.6 eV, ZnO 界面层能降低器件的暗电流密度并实现器件在双向偏压下良好工作。反向偏压下, 外电路隧穿注入活性层的空穴, 不仅要克服 Al 电极功函数与 P3HT 的 HOMO 能级之间约 0.9 eV 的差异, 还要克服 P3HT 的 HOMO 能级与 ZnO 的 HOMO 能级之间约 2.6 eV 的势垒, 才能被 ITO 电极收集。正向偏压下, 外电路空穴隧穿注入势垒为 ITO 电极功函数与 ZnO 的 HOMO 能级之间约 3.0 eV 的差异。

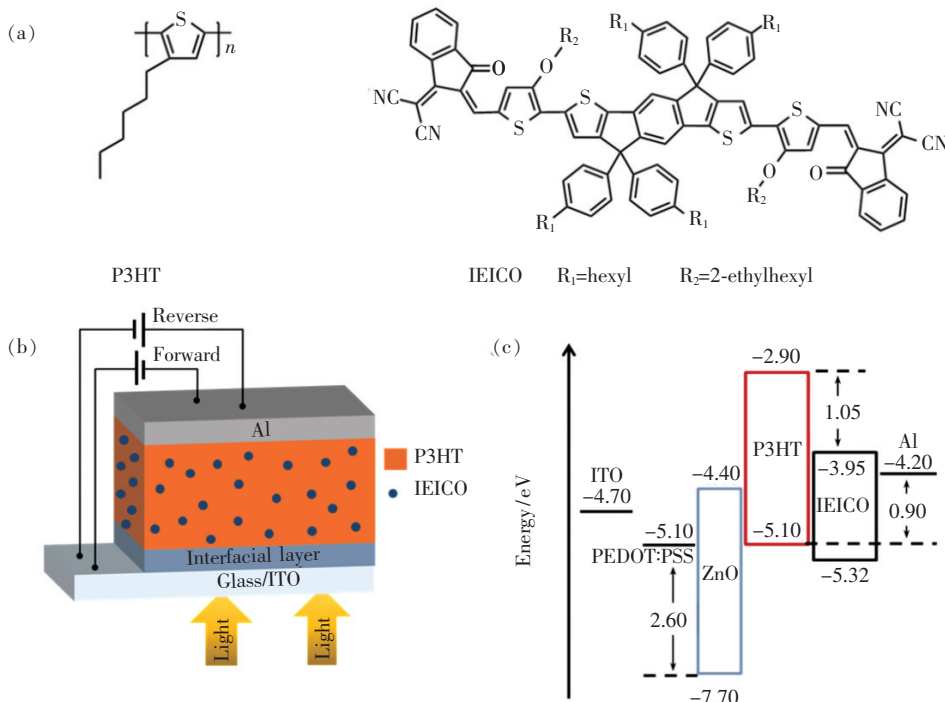


图 1 (a) 分子结构; (b) 器件结构示意图; (c) 材料能级示意图。

Fig. 1 (a) Structures of molecules. (b) Schematic diagram of device structure. (c) Schematic diagram of material energy levels.

3.2 器件电流密度-电压曲线

图 2 (a) 为不同入射光强下, 结构为 ITO/ZnO/P3HT: IEICO (100: 1, w/w)/Al 的倍增型有机光电探测器的电流密度-电压曲线。器件的暗

电流密度 (J_d) 都很小, 这是由于^[13]: (1) 少量的受体 IEICO 被大量的给体 P3HT 包围, 电子传输通道不连续, 电子传输形成的电流可忽略不计; (2) 暗条件下, 大的外电路空穴注入以及传输势

垒限制了空穴注入传输形成电流。器件在反向偏压下的暗电流密度略小于正向偏压下的暗电流密度,是由于不同方向偏压下空穴注入传输的势垒不同。相同偏压下,器件的光电流密度(J_L)比 J_d 大 2~3 个数量级。而且,器件的光电流密度随入射光强的增强和偏压的增加而变大,表明从 Al 或 ITO 电极隧穿注入活性层的空穴变多^[13]。在电极附近被陷阱捕获的光生电子越多, P3HT 能带

弯曲越显著,越有利于外电路空穴隧穿注入活性层。这表明,相同条件下,电极附近光生电子的分布决定了反向偏压下 Al 电极处和正向偏压下 ITO 电极处的空穴隧穿注入。相同偏压下,器件的光电流密度随入射光强的增强而增大。这是由于光生电子的数量随入射光强增强而变多,从而被陷阱捕获在电极附近的光生电子增多,能辅助更多的外电路空穴注入活性层进而被相应的电极收集。

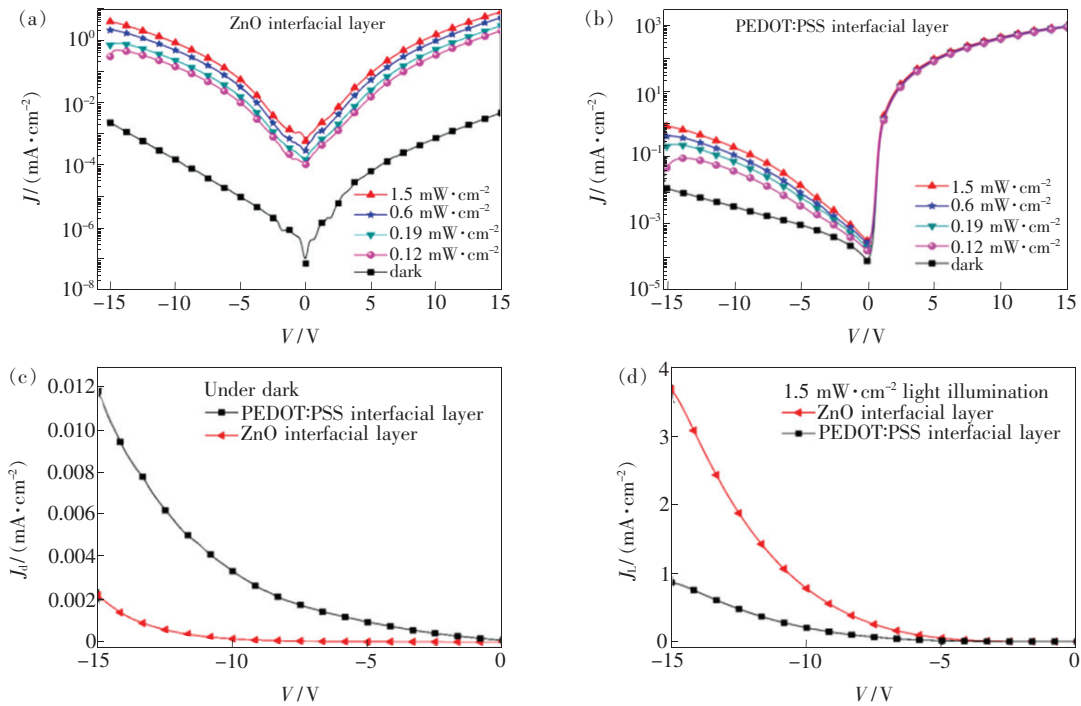


图 2 电流密度-电压曲线(对数坐标)。(a) ZnO 界面层器件; (b) PEDOT: PSS 界面层器件; (c) 反向偏压下, ZnO 与 PEDOT: PSS 界面层器件的暗电流密度-电压曲线(线性坐标); (d) $1.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 入射光强和反向偏压下, ZnO 与 PEDOT: PSS 界面层器件的光电流密度-电压曲线(线性坐标)。

Fig. 2 J - V characteristics (in logarithmic scales). (a) ZnO interfacial layer-based devices. (b) PEDOT: PSS interfacial layer-based devices. (c) J_d - V characteristics of devices with ZnO and PEDOT: PSS interfacial layers at reverse bias voltages (in linear scales). (d) J_L - V characteristics of devices with ZnO and PEDOT: PSS interfacial layers at reverse bias voltages and $1.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ light illumination (in linear scales).

为了研究 ZnO 界面层对倍增型有机光电探测器性能的影响,制备了结构为 ITO/PEDOT: PSS/P3HT: IEICO(100: 1, w/w)/Al 的倍增型有机光电探测器作为对比。PEDOT: PSS 界面层器件的电流密度-电压曲线如图 2 (b) 所示,器件仅在反向偏压下才对入射光有响应。这是由于反向偏压下 Al 电极功函数与 P3HT 的 HOMO 能级间的差异(0.9 eV)能够形成外电路空穴隧穿注入势垒,而正向偏压下 ITO 电极功函数与 PEOT: PSS 以及 P3HT 的 HOMO 能级间的差异(0.4 eV)无法形成有效的外电路空穴隧穿注入势垒。-15 V

偏压下, ZnO 界面层器件的暗电流密度($2.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)只是 PEOT: PSS 界面层器件暗电流密度($11.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)的 1/5,如图 2 (c) 所示。这是由于 ZnO 的 HOMO 能级比 PEOT: PSS 以及 P3HT 的 HOMO 能级深 2.6 eV,能阻碍暗条件下空穴在活性层中的传输。 $1.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 入射光强和 -15 V 偏压下, ZnO 界面层器件的光电流密度($3.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$)是 PEOT: PSS 界面层器件光电流密度($0.86 \text{ mA}/\text{cm}^2$)的 4.3 倍,如图 2 (d) 所示。相同条件下, ZnO 界面层器件的暗电流密度比 PEOT: PSS 界面层器件小,但是光电流密度却更大。

3.3 器件光谱响应特性

为了进一步研究光照条件下, ZnO 界面层对器件光电性能的影响, 分别测量了 ZnO 界面层器件与 PEDOT:PSS 界面层器件的 EQE 光谱。如图 3(a)、(b)所示, ZnO 界面层器件在反向和正向偏压下都展现出 300 ~ 840 nm 的宽光谱响应, 表明器件在双向偏压下都能良好工作。器件的 EQEs (η_{EQE}) 可通过以下公式计算获得^[13-14]:

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

其中, h 为普朗克常数, ν 为光子频率, I_{in} 为入射光强, q 是单电子电量的绝对值。ZnO 界面层器件在不同偏压与波长处的 EQEs 如表 1 所示。相同条件下, 器件在正向偏压下的 EQEs 大于反向偏压下的 EQEs, 与器件在正向偏压下的光电流密度大于反向偏压下的光电流密度一致。这是由于正

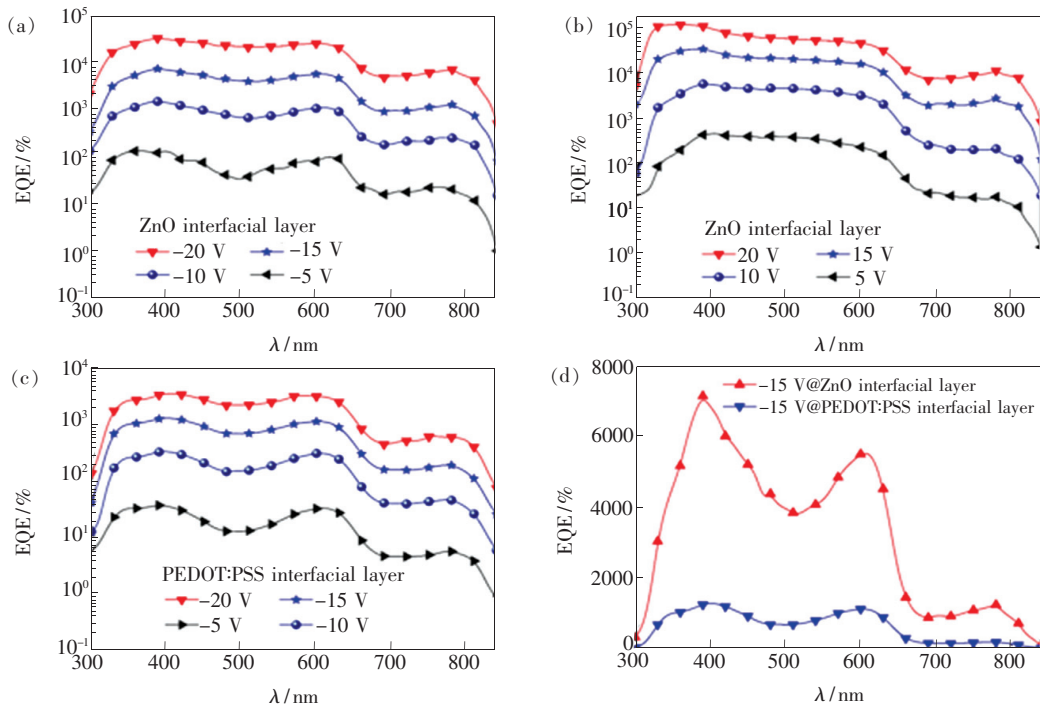


图 3 ZnO 界面层器件的 EQE 光谱 (对数坐标): (a) 反向偏压, (b) 正向偏压; (c) PEDOT:PSS 界面层器件的 EQE 光谱 (对数坐标); (d) -15 V 偏压下, ZnO 与 PEDOT:PSS 界面层器件的 EQE 光谱 (线性坐标)。

Fig. 3 EQE spectra of ZnO interfacial layer-based devices (in logarithmic scales): (a) at reverse bias voltages, (b) at forward bias voltages. (c) EQE spectra of PEDOT:PSS interfacial layer-based devices (in logarithmic scales). (d) EQE spectra of devices with ZnO and PEDOT:PSS interfacial layers at -15 V bias (in linear scales).

表 1 ZnO 和 PEDOT:PSS 界面层器件在不同偏压与不同波长处的 EQEs

Tab. 1 EQEs of devices with ZnO and PEDOT:PSS interfacial layers at different bias voltages and different wavelengths

λ/nm	EQE at -10 V/%	EQE at -15 V/%	EQE at -20 V/%	EQE at 10 V/%	EQE at 15 V/%	EQE at 20 V/%
400 ^a	1 390	6 831	30 240	5 462	30 002	93 500
500 ^a	654	3 960	21 200	4 480	20 300	56 700
600 ^a	1 040	5 490	24 600	3 110	15 400	44 900
780 ^a	245	1 240	6 880	205	2 670	11 000
400 ^b	332	1 293	3 478			
500 ^b	150	680	2 187			
600 ^b	308	1 125	3 114			
780 ^b	46	189	591			

^aZnO 界面层器件; ^bPEDOT:PSS 界面层器件, 只能在反向偏压下工作。

向偏压下被捕获在 ITO 电极附近的光生电子的数目比反向偏压下被捕获在 Al 电极附近的光生电子数目多。器件的 EQEs 随着偏压的增加而显著增大,主要归因于^[13-14]: (1)空穴在活性层中的传输速率随外加偏压的增大逐渐增加^[10]; (2)随着外加偏压的增大,往电极方向移动的光生电子变多,被分布在电极附近的陷阱捕获的光生电子越多; (3)活性层中 P3HT 的能带随着外加电场的增强会弯曲得更显著,有利于外电路空穴隧穿注入。反向偏压下,器件 EQE 光谱在可见光范围内有一明显的凹陷,该凹陷的波长分布范围与 P3HT 的吸收光谱相对应,材料的吸收光谱如图 4 所示。波长为 500 nm 左右的入射光先被 ITO 电极附近的 P3HT 吸收,到达 Al 电极附近的光较少。因此,波长为 500 nm 左右的入射光被 P3HT 吸收产生的光生电子主要分布(被电子陷阱捕获)在 ITO 电极附近,而分布在 Al 电极附近的光生电子较少。然而,反向偏压下外电路空穴隧穿注入主要由分布在 Al 电极附近的光生电子决定。因此,反向偏压下 ZnO 界面层器件的 EQE 光谱在 500 nm 左右有个凹陷,与反向偏压下 PEDOT: PSS 界面层器件的 EQE 光谱形状相似,如图 3(c) 所示。并且,凹陷会随着偏压的增加而变浅。这是由于更多被陷阱捕获在 ITO 电极附近的光生电子会随着偏压的增加向 Al 电极移动,并被 Al 电极附近的陷阱捕获,以辅助外电路空穴隧穿注入^[14]。正向偏压下,ZnO 界面层器件在 780 nm 处获得的最高 EQE 为 11000%,表明器件对近红外光有较强的响应能力。-15 V 偏压下,ZnO 界面层器件在 300~840 nm 范围内的 EQE 平均值(3262%)是相同条件下 PEDOT: PSS 界面层器件(621%)的 5.3 倍。如图 3(d) 所示,与 -15 V 偏压下的 PEDOT: PSS 界面层器件相比,相同偏压下的 ZnO 界面层对器件短波长范围 EQEs 的提升明显大于对长波长范围 EQEs 的提升。这是由 ZnO 界面层吸收紫外光产生光生载流子参与运输引起的。ZnO 界面层器件在 15 V 偏压下的 EQE 平均值(13212%)是 -15 V 偏压下器件 EQE 平均值的 4 倍,主要归因于:(1)光从 ITO 电极入射,先被 ITO 电极附近的材料吸收,产生的光生电子多数被陷阱捕获在 ITO 电极附近,辅助外电路空穴

隧穿注入;(2)正向偏压下,被陷阱捕获在 Al 电极附近的光生电子可从 Al 电极附近移动到 ITO 电极附近,辅助外电路空穴隧穿注入;(3) ZnO 界面层吸收紫外光产生光生载流子参与运输。特别是短波长范围内(300~400 nm) ZnO 界面层器件 EQEs 随偏压的增加提升更为显著,与 ZnO 的吸收光谱相对应。并且,ZnO 的吸收光谱与 P3HT 以及 IEICO 的吸收光谱能形成较好的互补。器件 EQE 光谱在 600~700 nm 间的下降是由于 IEICO 的比例(~1%)远小于 P3HT 的比例(~100%)。

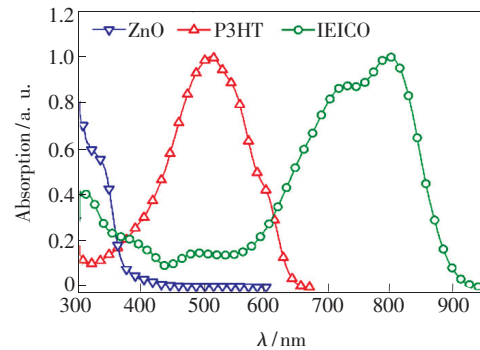


图 4 ZnO、P3HT 和 IEICO 薄膜的归一化吸收光谱。

Fig. 4 Normalized absorption spectra of ZnO, P3HT and IEICO thin films.

响应度 (Responsivity, R) 和探测灵敏度 (Detectivity, D^*) 也是评价光电探测器性能的重要指标,可通过以下公式计算获得:

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

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

器件的响应度与探测灵敏度光谱的形状和 EQE 光谱形状相似,如图 5 所示。-15 V 偏压下,ZnO 界面层器件在 300~840 nm 范围内的响应度平均值(13.3 A/W)与探测灵敏度平均值(1.6×10^{13} Jones)分别是相同条件下 PEDOT: PSS 界面层器件响应度平均值(2.5 A/W)与探测灵敏度平均值(1.3×10^{12} Jones)的 5.3 倍和 12.2 倍。15 V 偏压下,ZnO 界面层器件的响应度平均值(50.4 A/W)与探测灵敏度平均值(4.2×10^{13} Jones)分别是 -15 V 偏压下器件的 3.8 倍和 2.6 倍。表 2 列出了 ± 15 V 偏压下 ZnO 界面层器件与 -15 V 偏压下 PEDOT: PSS 界面层器件在不同波长处的响应度与探测灵敏度。

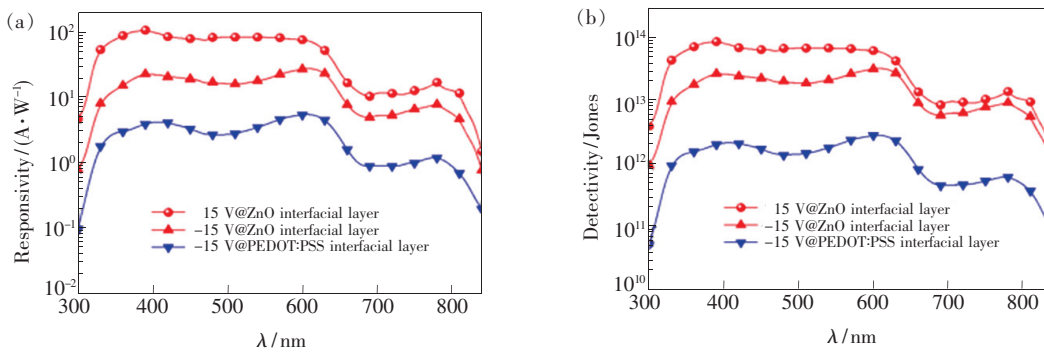


图 5 ZnO (± 15 V) 与 PEDOT: PSS (-15 V) 界面层器件。(a) 响应度光谱; (b) 探测灵敏度光谱。

Fig. 5 Responsivity (a) and Detectivity (b) spectra of ZnO interfacial layer-based devices (under ± 15 V bias) and PEDOT: PSS interfacial layer-based devices (under -15 V bias)

表 2 ± 15 V 偏压下 ZnO 界面层器件与 -15 V 偏压下 PEDOT: PSS 界面层器件在不同波长处的响应度与探测灵敏度

Tab. 2 Responsivity and detectivity of ZnO interfacial layer-based devices (under ± 15 V bias) and PEDOT: PSS interfacial layer-based devices (under -15 V bias) at different wavelengths

λ / nm	R at -15 V / ($\text{A} \cdot \text{W}^{-1}$)	R at 15 V / ($\text{A} \cdot \text{W}^{-1}$)	D^* at -15 V / Jones	D^* at 15 V / Jones
400 ^a	22.0	96.8	2.6×10^{13}	8.0×10^{13}
500 ^a	16.0	81.8	1.9×10^{13}	6.8×10^{13}
600 ^a	26.6	74.3	3.2×10^{13}	6.2×10^{13}
780 ^a	7.8	16.8	9.3×10^{12}	1.4×10^{13}
400 ^b	4.2	-	2.2×10^{12}	-
500 ^b	2.7	-	1.4×10^{12}	-
600 ^b	5.4	-	2.8×10^{12}	-
780 ^b	1.2	-	6.1×10^{11}	-

^aZnO 界面层器件; ^bPEDOT: PSS 界面层器件, 只能在反向偏压下工作。

3.4 ZnO 界面层器件工作机理

为了更深入分析 ZnO 界面层倍增型有机光电探测器的工作机理, 图 6 给出了器件在光照和不同方向偏压下的载流子传输示意图。电极附近陷阱捕获光生电子产生的静电场能引起 P3HT 能带弯曲, 以辅助外电路空穴隧穿注入, 即电极附近被捕获的光生电子越多越有利于外电路空穴隧穿注入。因此, 光生电子的分布以及空穴隧穿注入势垒共同决定偏压和光照下外电路隧穿注入空穴的数量。此外, 外加偏压产生的电场方向与静电场方向一致, 有利于光生电子移动以及外电路空穴隧穿注入与传输。光照下, 带有足够能量的光子被 ZnO 吸收后, 电子跃迁到 LUMO 能级上而空穴留在 HOMO 能级上。反向偏压产生的电场能迫使 ZnO 的 HOMO 能级上的光生空穴传输到 ITO 电极上参与载流子输运, 而光生电子由于活性层中的电子传输通道不连

续被累积在 LUMO 能级上, 如图 6 (a) 所示。同时, ZnO 的 LUMO 能级上累积的光生电子可能也会辅助空穴从 Al 电极隧穿注入活性层。反向偏压下, ZnO 界面层器件的 EQEs 随偏压增加而显著增大 (载流子倍增), 主要归因于: (1) 空穴在活性层中的传输速率随偏压增大而变快; (2) Al 电极附近的陷阱捕获的光生电子随偏压增大而增多; (3) 偏压的增大能促进 ZnO 中光生电子和空穴的分离, 并增大参与载流子输运的光生空穴的传输速率。因此, ZnO 界面层器件的 EQEs 显著大于相同条件下 PEDOT: PSS 界面层器件的 EQEs, 特别是在短波长范围内。此外, 正向偏压产生的电场会迫使 ZnO 的 HOMO 能级上的光生空穴传输到 P3HT 的 HOMO 能级上参与载流子输运, 而光生电子被传输到 ITO 电极上参与载流子输运, 如图 6 (b) 所示。正向偏压下, ZnO 界面层器件的 EQEs 随偏压增加而显著增大 (载流

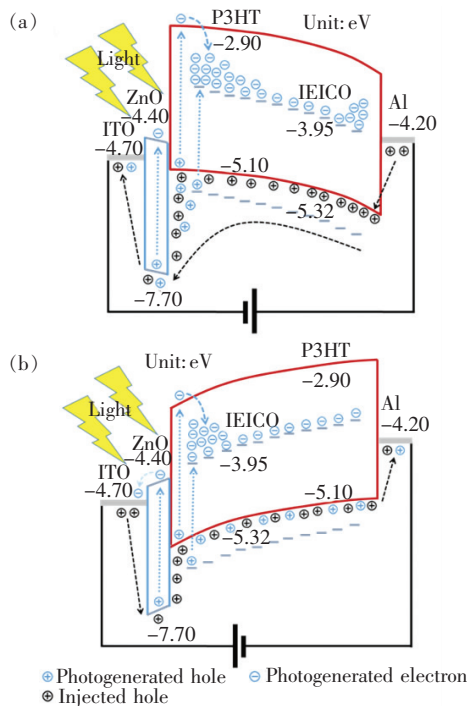


图 6 ZnO 界面层器件在光照下的载流子传输示意图。
(a) 反向偏压; (b) 正向偏压。

Fig. 6 Schematic transport diagrams of charge carriers in ZnO interfacial layer-based devices under light illumination. (a) At reverse bias voltages. (b) At forward bias voltages.

子倍增), 主要归因于: (1) 空穴在活性层中的传输速率随偏压增大而变快; (2) ITO 电极附近的陷阱捕获的光生电子随偏压增大而增多; (3) 偏压的

增大能促进 ZnO 中光生电子和空穴的分离, 并增大参与载流子运输的光生电子与空穴的传输速率。

4 结 论

本文以溶胶凝胶法制备的 ZnO 为界面层, 制备了结构为 ITO/ZnO/P3HT: IEICO (100: 1, w/w)/Al 的倍增型有机光电探测器。器件在正向与反向偏压下都能良好工作, 均展现出 300 ~ 840 nm 的宽光谱响应, 获得低暗电流密度的同时器件 EQEs $\gg 100\%$ 。在外加偏压和光照下, 器件在近红外光区可获得最高为 11000% 的 EQE。与 -15 V 偏压下相同结构的 PEDOT: PSS 界面层器件相比, ZnO 界面层器件在相同偏压下的暗电流密度 ($2.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 降低 4 倍以上, $1.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 入射光强下的光电流密度 ($3.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$) 提高 3 倍以上, 同时光谱响应范围内的 EQE 平均值 (3262%)、响应度平均值 ($13.3 \text{ A}/\text{W}$) 和探测灵敏度平均值 ($1.6 \times 10^{13} \text{ Jones}$) 分别提升了 4 倍、4 倍和 11 倍以上。这些结果表明, ZnO 作为倍增型有机光电探测器的界面层, 可以降低器件的暗电流密度并提高器件的 EQEs, 从而显著提升器件的光电性能。并且, ZnO 界面层改善倍增型有机光电探测器的性能具有普适性。采用吸收光谱与 P3HT 更互补的 IEICO 作为电子受体能拓宽器件的光谱响应范围, 并提升器件对近红外光的响应能力。

参 考 文 献:

- [1] LI D B, JIANG K, SUN X J, *et al.*. AlGaIn photonics: recent advances in materials and ultraviolet devices [J]. *Adv. Opt. Photonics*, 2018, 10(1): 43-110.
- [2] FANG Y J, DONG Q F, SHAO Y C, *et al.*. Highly narrowband perovskite single-crystal photodetectors enabled by surface-charge recombination [J]. *Nat. Photonics*, 2015, 9(10): 679-686.
- [3] DE ARQUER F P G, ARMIN A, MEREDITH P, *et al.*. Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2017, 2(3): 16100.
- [4] BENAVIDES C M, MURTO P, CHOCHO C L, *et al.*. High-performance organic photodetectors from a high-bandgap indacenodithiophene-based π -conjugated donor-acceptor polymer [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(15): 12937-12946.
- [5] TRUNG T Q, DANG V Q, LEE H B, *et al.*. An omnidirectionally stretchable photodetector based on organic-inorganic heterojunctions [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(41): 35958-35967.
- [6] WANG W B, ZHANG F J, DU M D, *et al.*. Highly narrowband photomultiplication type organic photodetectors [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(3): 1995-2002.
- [7] GAO W, AN Q S, MING R J, *et al.*. Side group engineering of small molecular acceptors for high-performance fullerene-free polymer solar cells: thiophene being superior to selenophene [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(34): 1702194-

1-10.

- [8] YIN Z G, ZHENG Q D, CHEN S C, *et al.* . Controllable ZnMgO electron-transporting layers for long-term stable organic solar cells with 8.06% efficiency after one-year storage [J]. *Adv. Energy Mater.* , 2016,6(4):1501493.
- [9] MA Y L, CHEN S C, WANG Z Y, *et al.* . Indacenodithiophene-based wide bandgap copolymers for high performance single-junction and tandem polymer solar cells [J]. *Nano Energy* , 2017,33:313-324.
- [10] 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.
- [11] LI L L, ZHANG F J, WANG J, *et al.* . Achieving EQE of 16,700% in P3HT:PC₇₁BM based photodetectors by trap-assisted photomultiplication [J]. *Sci. Rep.* , 2015,5:9181-1-7.
- [12] 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.
- [13] MIAO J L, ZHANG F J, LIN Y Z, *et al.* . Highly sensitive organic photodetectors with tunable spectral response under bidirectional bias [J]. *Adv. Opt. Mater.* , 2016,4(11):1711-1717.
- [14] 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.
- [15] CAO H Q, HE W D, MAO Y W, *et al.* . Recent progress in degradation and stabilization of organic solar cells [J]. *J. Power Sources* , 2014,264:168-183.
- [16] YIN Z G, WEI J J, ZHENG Q D. Interfacial materials for organic solar cells: recent advances and perspectives [J]. *Adv. Sci.* , 2016,3(8):1500362-1-37.
- [17] YIN Z G, ZHENG Q D, CHEN S C, *et al.* . Interface control of semiconducting metal oxide layers for efficient and stable inverted polymer solar cells with open-circuit voltages over 1.0 volt [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces* , 2013,5(18):9015-9025.
- [18] KANG Z J, CHEN S C, MA Y L, *et al.* . Push-pull type non-fullerene acceptors for polymer solar cells: effect of the donor core [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces* , 2017,9(29):24771-24777.
- [19] 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.
- [20] HOLLIDAY S, ASHRAF R S, WADSWORTH A, *et al.* . High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor [J]. *Nat. Commun.* , 2016,7:11585-1-11.



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