

# 有机光电倍增探测器研究进展

高秀云, 张叶, 崔艳霞, 刘艳珍, 李国辉, 石林林, 郝玉英

太原理工大学物理与光电工程学院, 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** 外量子效率远远超过100%的有机光电倍增探测器近年来受到了研究者的广泛关注。首先介绍有机光电倍增探测器的基本结构及其光电倍增机理。有机光电倍增探测器由于其活性层的材料特性不同,可分为小分子基及聚合物基两种类型。针对这两种不同类型的有机光电倍增探测器的研究进展进行综述,详细说明研究者在改善有机光电倍增探测器量子效率、暗电流、响应速度、光谱性能等方面取得的重要进展。简单介绍了研究者们针对有机光电倍增探测器的工作机理提出的一些不同解释。总结全文并展望了有机光电倍增探测器的发展前景。

**关键词** 光学器件; 有机光电探测器; 光电倍增; 量子效率; 隧穿

中图分类号 O472

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.070001

## Research Progress in Organic Photomultiplication Photodetector

Gao Xiuyun, Zhang Ye, Cui Yanxia, Liu Yanzhen, Li Guohui, Shi Linlin, Hao Yuying

Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System, Ministry of Education,

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

**Abstract** In recent years, organic photomultiplication photodetectors with external quantum efficiency far exceeding 100% have drawn extensive research attention. This paper firstly presents the typical structures of organic photomultiplication photodetectors and their working mechanisms. Organic photomultiplication photodetectors can be divided into two types depending on the material properties of active layers. One is the small organic molecule photomultiplication photodetector and the other is the polymer photomultiplication photodetector. This paper reviews the progress of these two different types of organic photomultiplication photodetectors. Then, we introduce some important developments in optimizing quantum efficiency, dark current, response speed and spectral performance of organic photomultiplication photodetectors in detail. Later, we briefly show some different explanations proposed by researchers for explaining the working mechanism of organic photomultiplication photodetectors. Finally, we summarize the paper and provide the prospect of organic photomultiplication photodetectors.

**Key words** optical devices; organic photodetector; photomultiplication; quantum efficiency; tunneling

**OCIS codes** 230.5160; 160.4890

## 1 引言

光电探测器将光信号转换为电信号,具有十分广泛的用途<sup>[1-8]</sup>。在紫外波段,主要应用于导弹制导、环境污染监测、污水净化等;在可见光波段,可用于图像传感、可见光通信、工业自动控制、光度计量

等;在红外波段,它在导弹制导、红外热成像、红外遥感等领域有十分重要的应用价值。某些特殊的应用需要对微弱光信号进行探测,要求使用高灵敏度光电探测器。提高光电探测器灵敏度的方法有两种,其一,提高外量子效率,其二,降低暗电流密度。利用光电倍增效应提高外量子效率,是实现高灵敏度

收稿日期: 2017-12-13; 收到修改稿日期: 2018-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(61775156,61475109,61605136)、山西省自然科学基金优秀青年科学基金(201701D211002)、山西省青年拔尖人才、青年三晋学者、山西省重点研发(国际合作)项目

作者简介: 高秀云(1990—),女,硕士研究生,主要从事有机光电倍增探测器等方面的研究。E-mail: 876667027@qq.com

导师简介: 崔艳霞(1984—),女,博士,教授,博士生导师,主要从事微纳光子与光电子学方面的研究。

E-mail: yanxiacui@gmail.com(通信联系人)

光电探测的一条重要途径。

传统的光电倍增管依据光电子发射、二次电子发射和电子光学原理制成,系统复杂,成本很高<sup>[9-10]</sup>。而且这种由碰撞电离产生的光电倍增效应需要在真空系统内实现,使器件体积庞大,这严重限制了它们的应用<sup>[11-12]</sup>。雪崩光电二极管是另一种常见的高灵敏度光电探测器,它是由无机半导体材料(如硅、锗、钢镓砷等<sup>[13]</sup>)制成的光电二极管。其基本工作原理是对雪崩二极管施加大的反向偏压,光照产生的载流子受到强电场的加速作用后与晶格不断碰撞电离产生载流子雪崩倍增效应<sup>[14-19]</sup>。除了无机半导体以外,有机半导体也受到了光电子领域研究人员的广泛青睐,主要是因为有机材料合成方法简单,能级结构可自由设计,另外这些材料还具有重量轻、成本低、易加工、环境友好、柔性可弯曲等优点<sup>[2,20-23]</sup>。近年来,基于有机材料的光电探测器被陆续报道<sup>[24-31]</sup>。然而,在有机半导体材料中无法实现碰撞电离,这是由于有机半导体中的激子束缚能比较高,大约为 0.1~1.4 eV,较无机半导体材料的束缚能高了约三个数量级<sup>[32]</sup>。因此,设计基于有机半导体材料的倍增型光电二极管无法直接借鉴传统无机雪崩二极管的理论。

1994年,Hiramoto等<sup>[33]</sup>报道了第一个有机光电倍增探测器。随后,国际上围绕此方向开展了一系列深入的研究工作。有机光电倍增探测技术经过了二十余年的发展,其结构由单质结过渡到了体异质结,性能也被不断优化,本文将围绕这一主题展开详细的综述。首先介绍有机光电倍增探测器的基本器件结构、工作机理及其基本性能参数。随后对活性层分别为有机小分子和聚合物材料两种不同类型的光电倍增探测器进行详细介绍。还介绍了研究者在改善有机光电倍增探测器量子效率、暗电流、响应速度、光谱性能等方面所取得的一些重要进展。其次,简单介绍了关于有机光电倍增探测器工作机理的一些不同解释。最后,总结全文并对未来的研究作出展望。

## 2 有机光电倍增探测器的基本结构及原理

### 2.1 基本结构

与有机太阳能电池类似<sup>[34-37]</sup>,有机光电倍增探测器的结构主要分为单质结及体异质结两种类型。最早提出的有机光电倍增探测器包含了阳极、活性层及阴极三个部分,夹在两电极之间的活性层由单

一的 N 型或 P 型有机化合物构成,这种类型的器件被称为单质结器件<sup>[33,38-41]</sup>,其结构如图 1(a)所示。另外一种器件的活性层为给/受体(D/A)混合材料,被称为体异质结器件<sup>[24,42-44]</sup>,其结构如图 1(b)所示。除了这两种经典结构外,有机太阳能电池还有第三种典型结构,即双层异质结结构,其活性层由 N 型半导体膜与 P 型半导体膜堆叠而成,而在关于有机光电倍增探测器的报道中却没有对双异质活性层的研究。实际上大量工作是在电极和单质结或体异质结活性层之间引入界面修饰层来实现光电倍增性能从无到有的转变<sup>[45-47]</sup>或者光电倍增性能的进一步改善<sup>[31,48-49]</sup>。另外,在活性层中掺杂其他材料,也是改善器件光电倍增性能的一种重要手段<sup>[50-54]</sup>。

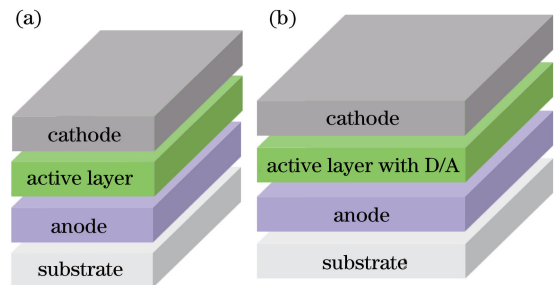


图 1 有机光电倍增探测器的两种典型结构。

(a)单质结;(b)体异质结

Fig. 1 Two typical structures of organic photomultiplication photodetector. (a) Single junction; (b) bulk heterojunction

### 2.2 工作原理

无机雪崩光电二极管基于碰撞电离效应实现了光电信号的倍增放大。与此不同,有机光电倍增探测器的工作原理是利用电子陷阱辅助空穴形成隧穿效应,或利用空穴陷阱辅助电子形成隧穿效应,从而使外电路中的载流子大量注入回路,最终实现远超 100%的外量子效率。具体地,当金属电极与有机半导体层接触时,金属电极的费米能级与有机半导体材料的费米能级不同,导致在其界面处产生能带弯曲,即形成肖特基(Schottky)结<sup>[55-57]</sup>。当金属电极的费米能级高于有机半导体材料的费米能级时,电子会从金属流入有机半导体,形成了从电极指向有机半导体层的内建电场,其能带弯曲如图 2(a)所示,即在有机材料界面处形成一个向下的弯曲,这阻碍了有机半导体中的空穴向电极中扩散。要实现图 2(a)所示的能带弯曲,通常需要使用低功函数电极,如 Ag, Al, Mg 等。当金属电极的费米能级低于有机半导体材料的费米能级时,电子会从有机半导体流入电极,形成了从有机半导体层指向电极的内建电场,其能带弯曲如图 2(e)所示,即在有机材料

界面处形成一个向上的弯曲,这会阻碍有机半导体中的电子向电极中扩散。利用 Au, 氧化铟锡 (ITO), Pt 等高功函数金属可以构造图 2(e) 所示的

能带弯曲。实际中,可以对电极进行表面修饰,从而实现调节电极功函数并进一步调控能带弯曲的目的<sup>[26,48]</sup>。

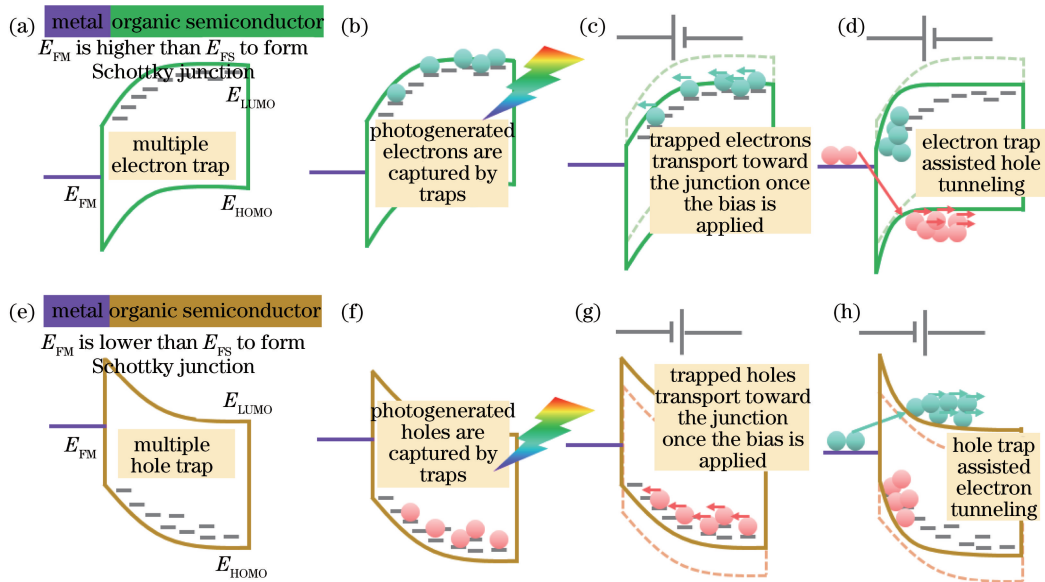


图 2 (a)~(d) 电子陷阱辅助空穴隧穿及(e)~(h) 空穴陷阱辅助电子隧穿的有机光电倍增探测器原理示意图 ( $E_{FM}$  金属费米能级,  $E_{LUMO}$  有机半导体 LUMO 能级,  $E_{HOMO}$  有机半导体 HOMO 能级)。(a)(e) 不加偏压时的能带弯曲图; (b)(f) 光生载流子被陷阱俘获; (c)(g) 施加偏压后陷阱载流子向结区传输; (d)(h) 陷阱载流子到达结区引起外电路中的载流子隧穿进入半导体从而形成电流倍增效应

Fig. 2 Schematics of organic photomultiplication photodetectors: (a)-(d) electron trap assisted hole tunneling and (e)-(h) hole trap assisted electron tunneling ( $E_{FM}$  is the Fermi level of the metal,  $E_{LUMO}$  is the LUMO level of the organic semiconductor, and  $E_{HOMO}$  is the HOMO level of the organic semiconductor). (a)(e) Diagrams of energy band bending without bias; (b)(f) photogenerated carriers are captured by traps; (c)(g) trapped carriers transport toward the junction once the bias is applied; (d)(h) trapped carriers arriving at the junction cause the carriers tunneling from the circuit into the semiconductor, producing the current multiplication effect

当有机半导体材料内部存在大量空穴或电子陷阱时,这些陷阱所俘获的载流子会在外加电压的作用下传输到有机半导体与电极的交界区域,引起肖特基结区势垒窄化,实现电流倍增。例如,对于有机半导体中存在大量电子陷阱的情形,如图 2(a) 所示,光照后光生电子首先会被电子陷阱俘获,如图 2(b) 所示。当在电极端施加正向偏压时,陷阱电子会在外加电场的作用下向肖特基结区传输,如图 2(c) 所示。在肖特基结区,这些电子的到达窄化了肖特基结,提高了结区的电场强度,从而引起外电路的空穴从电极大量隧穿进入有机半导体中,最终实现了电流倍增效应,如图 2(d) 所示。这种利用电子陷阱辅助空穴形成的隧穿效应正是有机光电倍增探测器实现量子效率超过 100% 的原理所在。而对于有机半导体中存在大量空穴陷阱的情形,如图 2(e) 所示,光照后,光生空穴首先会被空穴陷阱俘获,如图 2(f) 所示,当在电极一端施加反向偏压时,光生空穴

被陷阱俘获后会在外加电场的作用下向肖特基结区传输,如图 2(g) 所示。在肖特基结区,这些空穴的到达窄化了肖特基结,加大了结区的电场强度,从而引起外电路的电子从电极大量隧穿进入有机半导体中,如图 2(h) 所示。以上所述为有机光电倍增探测器中空穴陷阱辅助下的电子隧穿效应。

### 2.3 基本性能参数

表征有机光电倍增探测器的性能参数主要有内/外量子效率 (IQE/EQE)、响应率 ( $R$ )、探测率 ( $D^*$ )、探测器响应时间、明暗电流比等。

量子效率 (QE) 为单位时间内产生的光生载流子数与入射光子数的比值。量子效率分为外量子效率 (EQE) 和内量子效率 (IQE)。其中所选材料的吸收性能、器件的结构设计及材料的电学性能均为影响器件量子效率的关键因素。

外量子效率为某一特定波长下每个人射光子能够产生的载流子数目 (单位时间内光生载流子数与

入射光子数量的比值)。外量子效率计算公式为

$$E_{\text{EQ}} = \frac{I_{\text{ph}}/e}{P_{\text{in}}/h\nu}, \quad (1)$$

式中: $I_{\text{ph}}$ 为光生电流,实际中为光照下测得的电流( $I_1$ )减去暗电流( $I_d$ ); $e$ 为单位电子所带电荷量的绝对值; $h$ 为普朗克常量, $\nu$ 为入射光频率, $h\nu$ 为光子能量; $P_{\text{in}}$ 为入射光功率。

内量子效率是外电路中产生的电子数与被吸收的光子数之比。内量子效率与活性层对光的吸收率的乘积为外量子效率。

响应率( $R$ )为光入射到器件上时光生电流与入射光功率的比值。计算公式为

$$R = \frac{I_{\text{ph}}}{P_{\text{in}}}. \quad (2)$$

探测率( $D^*$ )通常用以下公式表示:

$$D^* = \frac{\sqrt{A \cdot \Delta f}}{P_N} = \frac{R \sqrt{A \cdot \Delta f}}{I_{\text{in}}}, \quad (3)$$

式中: $A$ 为探测器器件的面积, $\Delta f$ 为测量带宽, $P_N$ 为噪声等效功率。 $D^*$ 的单位是 Jones。

探测器的噪声主要包括散粒噪声、热噪声、 $1/f$ 噪声。散粒噪声主要是由器件内部的暗电流造成的。热噪声是由电子器件和相关的传输介质中电子的热振动引发的,随温度的变化而变化。 $1/f$ 噪声很大程度上是由器件中的杂质和缺陷与载流子相互作用引起的,能敏感地反映器件中的多种潜在缺陷,其主要出现于频率低的情况,但是这种噪声可以通过滤波的方法有效去除,故该噪声对探测器的影响可以忽略。

如果只考虑散粒噪声,则探测率由以下公式计算得到:

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2eJ_d}}, \quad (4)$$

式中: $J_d$ 为暗电流密度。

探测器的响应时间描述了探测器接收入射光辐射的响应速度。当入射光突然照射到探测器上时,其输出需要经过一定时间才能上升到与入射光功率相对应的稳定值。当光照突然撤离时,也需要一定时间才能下降到初始值。在探测器的时间响应测试中,光电流从稳定值的10%上升到90%所用的时间称为上升沿时间,光信号关闭时,光电流从稳定值的90%下降到10%所用的时间称为下降沿时间,上升沿时间和下降沿时间的总和计为探测器的响应时间。

明暗电流比也是表征探测器性能的一个重要指标,其计算公式为

$$\Delta = \frac{I_1}{I_d}, \quad (5)$$

式中: $I_1$ 为明电流; $I_d$ 为暗电流。

### 3 有机光电倍增探测器的分类

有机光电倍增探测器由于其活性层的材料不同,可分为小分子基及聚合物基两种不同类型。

#### 3.1 基于小分子的有机光电倍增探测器

有机小分子是最早被用作制备有机光电倍增探测器的材料。20世纪90年代,Hiramoto及其合作者就开始了关于有机光电倍增探测器的一系列研究<sup>[33, 39-40, 58-59]</sup>。1994年,他们制备了第一个有机光电倍增探测器<sup>[33]</sup>,它是由Au/Me-PTC/ITO三层膜构成的一个单质结器件,该器件在 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 、Au电极加 $-20\text{ V}$ 偏压条件下,可以产生显著的光电倍增效应,QE达到10000,如图3(a)所示。针对Au/Me-PTC/ITO的单质结器件,该团队在1998年利用热激发电流方法探究了其空穴陷阱产生的原因,他们认为Me-PTC的表面形貌十分粗糙,这些表面微结构在外加电场的激励下可以大量俘获空穴,这为实现光电倍增提供了可能<sup>[40]</sup>,原理如图3(b)所示。研究表明,将温度降低至 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 可以大幅度增加器件中陷阱所俘获的空穴数量,从而改善光电倍增效应;继续降低温度则会带来Me-PTC体材料的电阻升高,在回路中Me-PTC薄膜所分到的电压随之升高,而肖特基结区所承受的电压随之下降,这导致了光电倍增效应的削弱。该器件的致命缺点在于其无法在室温下响应,工作过程必须冷却。

1996年,他们将活性层换成萘四甲酸酐(NTCDA),首次实现了室温下响应的有机光电倍增,该器件仍然基于空穴陷阱辅助的电子隧穿效应<sup>[38]</sup>。同年,他们使用P型材料二氢喹吡啶酮(DQ)作为活性层夹在两电极之间,并使用低功函数的Ag(或Mg)与DQ的组合来构造图2(a)所示肖特基结,从而第一次实现了电子陷阱辅助的空穴隧穿效应<sup>[39]</sup>。测试表明,Ag电极器件的性能优于Mg电极器件,当偏压达到 $20\text{ V}$ 时,Ag电极器件的IQE达到2500,而Mg电极器件的IQE约为200。

可以实现有机光电倍增效应的材料还有小分子 $C_{60}$ 。黄劲松和杨阳<sup>[31]</sup>基于无序结构 $C_{60}$ 及有序结构并五苯制作了一个双层活性层器件,他们发现在 $C_{60}$ 吸光的波段IQE可以超过1,而在并五苯吸光的波段范围内,IQE只能低于1,从而得出结论:具有无序结构的有机材料更有利于实现光电

倍增效应。他们还制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/C<sub>60</sub>/BCP/Al 的器件,该器件利用 PEDOT:PSS 修饰 ITO 构成复合电极,该复合电极与 C<sub>60</sub> 形成了图 2(e) 所示的能带弯曲,最终引起了空穴陷阱辅助的电子隧穿效应,实现了 EQE 接近 5000% 的光电倍增现象。该器件在不同偏压下的 EQE

谱及器件的光吸收谱如图 3(c) 所示,随着偏压的不断加大,光电倍增效应越发显著。研究表明,如果在 PEDOT:PSS/C<sub>60</sub> 界面处插入一层 20 nm 厚的 BCP,器件将失去光电倍增性能。这说明光电倍增行为产生于 PEDOT:PSS 与 C<sub>60</sub> 的界面,而非 C<sub>60</sub> 的内部。

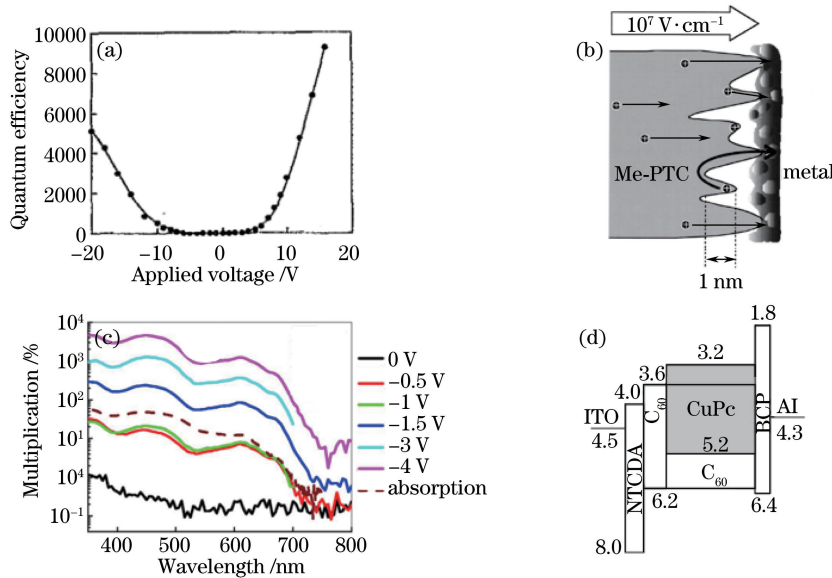


图 3 (a) 器件 Au/Me-PTC/Au 在 600 nm 光照下的 EQE<sup>[33]</sup>; (b) 器件结构 Au/Me-PTC/ITO 中 Me-PTC 与金属界面的结构示意图<sup>[40]</sup>; (c) 器件 ITO/PEDOT:PSS/C<sub>60</sub>/BCP/Al 在不同偏压下的 EQE 谱及器件的光吸收谱<sup>[31]</sup>; (d) ITO/NTCDA/C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub>:CuPc(7:3)/BCP/Al 器件结构及能级图<sup>[60]</sup>

Fig. 3 (a) EQE at different voltages for the Au/Me-PTC/Au device under 600 nm light illumination<sup>[33]</sup>; (b) schematic view of the interface between Me-PTC and metal of the Au/Me-PTC/ITO device<sup>[40]</sup>; (c) EQE spectra of the ITO/PEDOT:PSS/C<sub>60</sub>/BCP/Al device under different biases and the absorption spectrum of the device<sup>[31]</sup>; (d) structure and band diagram of the ITO/NTCDA/C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub>:CuPc(7:3)/BCP/Al device<sup>[60]</sup>

2010 年, Hammond 等<sup>[60]</sup> 以 CuPc、C<sub>60</sub> 分别作为活性层的给、受体制备了体异质结光电倍增探测器, 结构为 ITO/NTCDA/C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub>:CuPc(7:3)/BCP/Al, 如图 3(d) 所示。他们在电极与光活性层之间插入双层空穴阻挡层, 其中包括 2~3 nm 厚的 NTCDA 以及 10 nm 的 C<sub>60</sub>, 该设计有利于将更多空穴积累在空穴阻挡层与活性层之间的界面处, 从而诱导大量的电子从电极处注入, 实现了更高的光电流增益。当移除双层空穴阻挡层时, 其在 0 V 偏压下 EQE 较标准器件高 2~3 倍, 但是随着偏压的加大, 其器件 EQE 值达到小于 100% 的饱和状态, 更有力地证明器件的增益发生在双层空穴阻挡层与光活性层构成的界面处, 而非光活性层的内部。

### 3.2 基于聚合物的有机光电倍增探测器

早期研究的有机光电倍增探测器大多是基于小分子, 活性层的制备主要采用热蒸镀方法来实现。后来的研究发现聚合物有机材料同样可用于制备光

电倍增器件, 并且可以通过溶液旋涂方法制得, 工艺相对简单。更重要的是, 使用溶液旋涂法可以任意改变活性层中给/受体材料的配比, 为调控有机光电倍增探测器性能提供了更高的自由度。

#### 3.2.1 单质结聚合物基有机光电倍增探测器

基于聚合物的有机光电倍增现象最早报道于 1999 年, Däubler 等<sup>[61]</sup> 采用 P 型半导体材料 Arylamino-PPV 制备了具有单质结结构的有机光电倍增探测器, 由于在 Arylamino-PPV/Al 界面处存在大量的电子积累, 出现了光电倍增现象。当 Al 电极加正向偏压时, 内量子效率最高达到 2000%。

在聚合物单质结器件中引入无机纳米颗粒也可诱导产生光电倍增效应<sup>[50-52]</sup>。例如, 2012 年, 黄劲松课题组将 ZnO 纳米颗粒掺入 P3HT 或 PVK 中分别制备了性能优良的光电倍增器件<sup>[50]</sup>。当 360 nm 波长光照射并施加 -9 V 偏压时, P3HT:ZnO 器件的 EQE 最高达 340000%, 而 PVK:ZnO

器件的 EQE 最高达 245300%，相应的  $R$  分别达到 1001 A/W 及 721 A/W， $D^*$  分别达到  $3.4 \times 10^{15}$  Jones 和  $2.5 \times 10^{14}$  Jones。在这两个器件中，ZnO 作为电子陷阱，将光生载流子俘获，为界面处的光电倍增现象提供了可能。针对这些无机纳米颗粒掺杂器件的工作原理，研究者们给出了与 2.2 节不同的解释，参见第 5 节的内容。

Li 等<sup>[62]</sup>则提出利用有机光导材料 Y-TiOPc 来获得高性能光电倍增探测器。他们使用的光活性层是直径为 2.5 nm 左右的 Y-TiOPc 纳米颗粒与聚乙烯醇缩丁醛(PVB)的共混膜，空穴传输层是聚碳酸酯(PC)与 m-TPD 的共混膜。该器件在光强为  $0.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、波长为 780 nm 的光照射，器件施加 15 V 偏压时，最大的 EQE 值可以达到 354200%， $R$  为 2227 A/W， $D^*$  为  $2.6 \times 10^{14}$  Jones。该器件产生光电倍增的原理是 Y-TiOPc 与 m-TPD 之间的 HOMO 能级差仅为 0.2 eV，而 Y-TiOPc 的 LUMO 能级与 ITO 的费米能级存在 0.7 eV 的差异，这种不平衡的电子和空穴传输性能使得 Y-TiOPc 与 ITO 接触的位置有大量的电子积累，从而诱导界面处产生能带弯曲，引起外电路空穴从 ITO 大量注入。他们还对比了两种直径不同的 Y-TiOPc 纳米颗粒对器件性能的影响规律，发现小直径的纳米颗粒不仅可以产生更多的光生载流子，还有利于形成更加陡峭的界面能带弯曲，从而促进空穴的大量注入。

### 3.2.2 体异质结聚合物基有机光电倍增探测器

围绕聚合物基有机光电倍增探测器的研究，另一个方面是关于体异质结型活性层。体异质结有机太阳能电池被广泛研究，其关键评价指标是器件的光电转换效率。高效体异质结有机太阳能电池要求给受体的比例接近 1:1，以形成良好的互穿网络，如图 4(a)所示，从而实现电子和空穴的高效传输<sup>[42,44,63-66]</sup>，优化器件的填充因子。早期针对聚合物型体异质结器件的光电倍增效应的研究工作，主要是围绕给受体质量比 1:1 的活性层来开展的。然而，在聚合物型体异质结器件中有一种更为简单的实现光电倍增效应的手段，即减小活性层中受体所占的比例，形成大量的受体孤岛，削弱电子在活性层中的传输能力，如图 4(b)所示。与有机太阳能电池相比，有机光电倍增探测器的响应速度明显较低，这是因为一方面受体孤岛效应延长了激子的解离时间，另一方面陷阱载流子向界面传输需要耗费较长的时间。

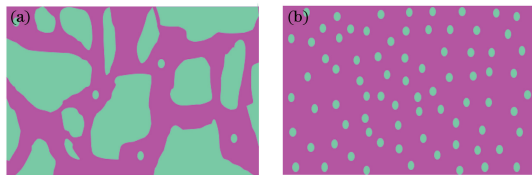


图 4 给受体质量比分别为(a) 100:100 及(b) 100:1时的体异质结活性层示意图

Fig. 4 Schematics of the heterojunction typed active layers with the donor and acceptor weight ratios of (a) 100:100 and (b) 100:1, respectively

利用 1:1 的给受体混合体异质结，很难直接获得光电倍增效应。一开始，人们发现将无机纳米或有机染料颗粒掺入体异质结活性层中可实现光电倍增效应。2008 年，Chen 等<sup>[53]</sup>将无机纳米颗粒碲化镉(CdTe)掺入 P3HT:PCBM(质量比 1:1)活性层中，通过 CdTe 的引入带来了大量的电子陷阱，从而实现了光电倍增效应，如图 5(b)所示。为了让无机纳米颗粒能更好地溶于有机溶剂，他们用 N-苯基-N-甲硫氨甲酸(PMDTC)包覆 CdTe。当 350 nm 波长光照射同时施加 -4.5 V 偏压时，其 EQE 值达到最大值 8000%。

2010 年，Chen 等<sup>[54]</sup>将有机近红外染料材料 Ir-125 掺入体异质结 P3HT:PCBM 活性层中，研究表明，无 Ir-125 的器件不具有光电倍增效应，外量子效率低于 100%。而引入 Ir-125 染料的器件在紫外到近红外的宽谱波段范围内表现出光电倍增效应，该器件在 500 nm 波长照射下，施加 -1.5 V 偏压，其 EQE 值最高达到 7200%。其原理在于，Ir-125 的引入使得光生电子被大量俘获，这为实现光电倍增提供了可能。

2014 年，Melancon 等<sup>[45]</sup>采用 ITO/s-Au/P3HT:PCBM/Al 结构也实现了光电倍增效应，其中 s-Au 代表一层半连续的金膜，如图 5(c)所示。通过实验对比发现无金膜的器件无法实现光电倍增，而有金膜的器件在 400 nm 波长光照射、-2 V 偏压下 EQE 达到 1500%。金膜在器件中作为空穴阻挡层发挥作用，使 ITO/P3HT:PCBM 界面处积累了大量空穴，导致电子从 ITO 隧穿进入活性层，产生光电倍增效应。

Wang 等<sup>[46]</sup>还提出使用 PFN 作为界面修饰层修饰质量比为 1:1 的 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层，只获得了略高于 100% 的外量子效率。2016 年，马东阁课题组及其合作者利用窄带隙聚合物给体 PDPP3T 也实现了十分明显的光电倍增效应<sup>[47]</sup>。他们使用

的器件结构为 ITO/ZnO/PDPP3T:PC<sub>71</sub>BM/Al, 其中给受体的质量比为 1:2, 该器件需在紫外光照射之后才能发挥作用。该器件的工作原理为 ZnO 纳米颗粒吸收紫外光后产生电子空穴对, 可以在一定程度上中和颗粒表面吸附的氧分子, 随着紫外光照时间的加长, 氧分子从颗粒表面脱吸附的量加大, 这引起 ZnO 与活性层界面处的 LUMO 能级差缩小, 有利于电子从 ZnO 向 PC<sub>71</sub>BM 的 LUMO 能级注入。

事实上, 要在体异质结活性层器件中激发电倍增效应, 还有一种更为简单的方法, 即降低活性层中受体所占的比例, 该方法由北京交通大学张福俊课题组首次提出<sup>[24]</sup>。2015 年, 该课题组制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC<sub>71</sub>BM/LiF/Al 的体异质结器件, 发现 P3HT:PC<sub>71</sub>BM 质量比为 100:

1 的器件具有显著的光电倍增效应。图 5(d) 所示为 5 个不同器件的 EQE 谱, 其中 A 器件中 P3HT 与 PC<sub>71</sub>BM 的质量比为 100:1, 从 A 到 E 该受体比例不断上升, E 器件中 P3HT 与 PC<sub>71</sub>BM 的质量比为 1:1。从图中可以看出, 有机太阳能电池中通常采用的给受体质量比 1:1 的活性层在光电倍增研究中无效, 给受体质量比 100:1 的活性层却具有优良的光电倍增效应。具体地, 在 380 nm 波长光照射、-19 V 偏压下, A 器件的 EQE 值达到 16700%。给受体质量比 100:1 的活性层形成了图 4(b) 所示的大量受体孤岛。这些受体孤岛作为电子陷阱俘获了大量光生电子, 随后在外加偏压下俘获的电子向活性层与 Al 电极的界面处传输, 这些电子的到达使 Al 电极界面处肖特基势垒窄化, 促使大量空穴从外电路隧穿注入回路, 实现光电倍增。

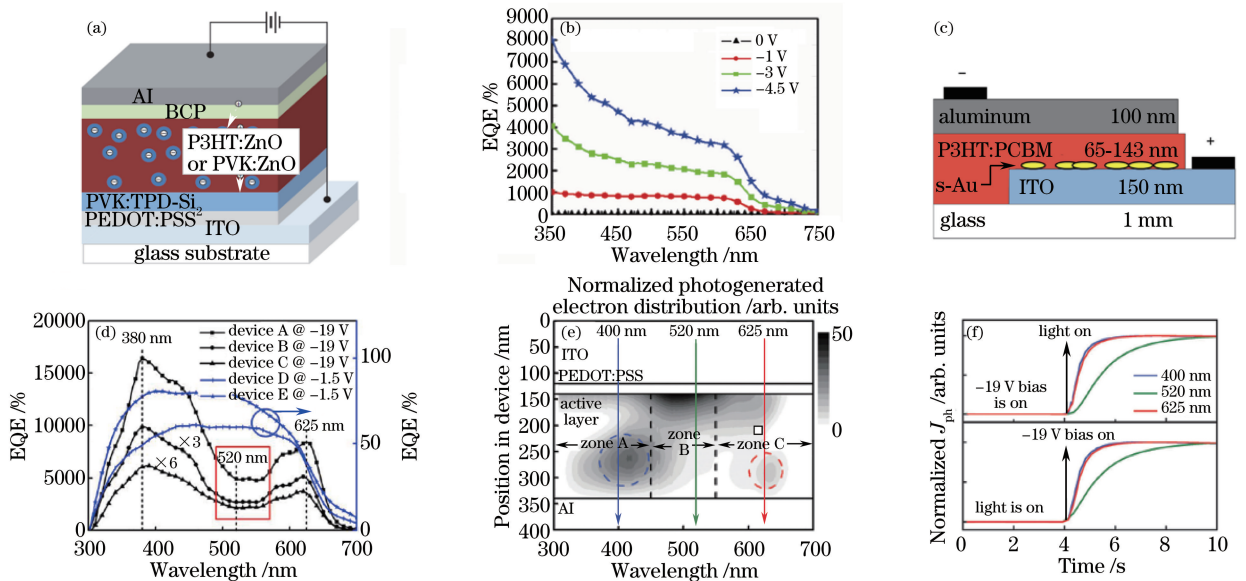


图 5 (a) ITO/PEDOT:PSS/PVK:TPD-Si<sub>2</sub>/P3HT:ZnO(PVK:ZnO)/BCP/Al 器件结构示意图<sup>[50]</sup>; (b) 器件 ITO/PEDOT:PSS/CdTe:P3HT:PCBM/Ca/Al 在不同偏压下的 EQE<sup>[53]</sup>; (c) 器件 ITO/s-Au/P3HT:PCBM/Al 的结构示意图<sup>[45]</sup>; (d) 器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC<sub>71</sub>BM/LiF/Al 的 EQE 谱, A 至 E 中 P3HT 与 PC<sub>71</sub>BM 质量比分别为 1:1, 100:50, 100:15, 100:4, 100:1<sup>[24]</sup>; (e) 活性层为质量比 100:1 P3HT:PC<sub>71</sub>BM 的器件在无偏压下仿真计算的光生电子分布图<sup>[27]</sup>; (f) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC<sub>71</sub>BM(100:1)/Al 器件分别在 400, 520, 625 nm 波长光照下的归一化瞬态光电流曲线(上:先加偏压后光照;下:先光照后加偏压)<sup>[27]</sup>

Fig. 5 (a) Structural diagram of ITO/PEDOT:PSS/PVK:TPD-Si<sub>2</sub>/P3HT:ZnO(PVK:ZnO)/BCP/Al<sup>[50]</sup>; (b) EQE spectra of ITO/PEDOT:PSS/CdTe:P3HT:PCBM/Ca/Al under different biases<sup>[53]</sup>; (c) structural diagram of ITO/s-Au/P3HT:PCBM/Al<sup>[45]</sup>; (d) EQE spectra of ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC<sub>71</sub>BM/LiF/Al and the weight ratios of P3HT:PC<sub>71</sub>BM from A to E are 1:1, 100:50, 100:15, 100:4, and 100:1, respectively<sup>[24]</sup>; (e) calculated distribution of photogenerated electrons in the active layers of P3HT:PC<sub>71</sub>BM (100:1) without biases<sup>[27]</sup>; (f) normalized transient photocurrent  $J_{ph}$  curves of ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC<sub>71</sub>BM(100:1)/Al under light illumination at the wavelengths of 400, 520, and 625 nm, respectively (top: apply the bias first and then turn on the light; bottom: turn on the light first and then apply the bias)<sup>[27]</sup>

随后,他们结合不同波长下器件内部的光场分布及瞬态光电流测试,详细分析了器件的工作机理,如图 5(e)和 5(f)所示<sup>[27]</sup>。聚合物 P3HT 在 520 nm 波长处虽然吸收较强,但是光吸收主要分布在 PEDOT:PSS/P3HT:PC<sub>71</sub>BM 界面附近,因而载流子需要传输较长的距离才能到达隧穿界面,导致瞬态光电流响应慢;相比而言,活性层虽然对波长 400 nm 及 625 nm 的光吸收较弱,但是吸收主要分布在靠近 Al 电极的区域,因而载流子到达 Al 电极需传输的距离短,瞬态响应快。他们还发现在 -25 V 以及 -19 V 偏压下经过 1000 s 老化处理后的器件相对稳定。

2016 年,张福俊课题组与占肖卫课题组合作,采用非富勒烯材料 DC-IDT2T 及 ITIC 作为活性层受体,相应器件同样可以观察到光电倍增现象<sup>[49,67]</sup>。例如,对于器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:DC-IDT2T/Al 的器件<sup>[67]</sup>,在 -20 V 偏压下,其 EQE 在 350~650 nm 的宽谱范围内都超过了 10000%,最高  $R$  值为 131.4 A/W,  $D^*$  为  $1.43 \times 10^{14}$  Jones。其次,该器件在近红外区域的 EQE 值也被大幅度提高,这是由于 DC-IDT2T 材料在该波段具有较强的光子捕获能力,且 DC-IDT2T 基器件较 PC<sub>71</sub>BM 基器件展示出更稳定的性能。器件在无任何封装的条件下暴露于空气中 40 h 后,受体材料为 DC-IDT2T 的器件 EQE 降低至原来的 61%,而受体材料为 PC<sub>71</sub>BM 的器件 EQE 值降低至原来的 43%。

2017 年,Esopi 等<sup>[29]</sup>使用 F8T2 给体也制备了低暗电流、高稳定性的紫外有机光电倍增探测器。他们设计的器件为 ITO/PEDOT:PSS/F8T2:PC<sub>71</sub>BM/LiF/Al,当 F8T2:PC<sub>71</sub>BM 以 100:4 的质量比共混后,器件具有明显的光电倍增效应,在 360 nm 波长光照射、-40 V 偏压下,器件的 EQE 值高达 5600%, $R$  为 15.9 A/W。他们还对比了移除 LiF 电极修饰层对器件性能的影响,发现移除 LiF 使空穴注入较容易,增加了电流收集数量,但是器件重复性变差。

## 4 有机光电倍增探测器的性能优化

### 4.1 提高量子效率

量子效率是光电探测器的关键性能指标,器件的量子效率越高,其响应率越高,相应地,器件更加灵敏。换言之,在相同入射光强照射下,量子效率越高的器件,可以输出的光电流越高。因而,提高量子

效率是优化光电探测器性能的一个重要方面。

针对小分子基有机光电倍增探测器,Nakayama 等<sup>[68]</sup>研究表明,利用四氢呋喃溶剂处理 PhEt-PTC 薄膜,可大幅度改善器件的光电倍增性能。溶剂处理前后,PhEt-PTC 薄膜表面的扫描电子显微镜 (SEM) 图像及器件性能分别如图 6(a) 和图 6(b) 所示。可以看出,溶剂处理前该有机薄膜呈非晶状,而处理后该薄膜呈多晶状,多晶薄膜的表面平整性较差,具有更多的表面缺陷,更利于俘获光生载流子,从而改善了器件的光电倍增性能。除此之外,他们的研究还表明,调节有机薄膜的蒸镀速率也可以改变器件性能,蒸镀速率较低有利于 n-Bu-PTC 器件获得更高的光电倍增系数。他们后来的工作表明,相比于离子溅射法,利用热蒸镀法能够制备得到更加粗糙的有机/金属界面,形成更多的陷阱,从而增大光电倍增系数<sup>[41]</sup>。

针对体异质结型聚合物光电倍增探测器,张福俊课题组做了一系列的优化研究。他们的初始设计是在 P3HT:PC<sub>71</sub>BM 与 Al 电极之间插入一层 LiF<sup>[24]</sup>。由于 LiF 增加了空穴从外电路注入的势垒宽度,故移除 LiF(界面修饰层)使器件在 -19 V 偏压下 EQE 值高达 37500%,如图 6(c) 所示<sup>[26]</sup>。由于聚合物材料 P3HT 的特殊性,其从旋涂到退火的过程存在 face-on 与 edge-on 结构的原子自组装,他们优化了旋涂到退火之间的时间间隔,发现旋涂完成之后迅速退火可以避免原子自组装,这更有利于形成具有良好空穴传输性能的 face-on 结构,相应的器件在 -19 V 偏压时 EQE 值为 115800%,如图 6(d) 所示<sup>[43]</sup>。

已经报道的外量子效率最高的器件为 Li 等<sup>[62]</sup>提出的基于有机光导材料 Y-TiOPc 的光电倍增探测器及黄劲松小组提出的 P3HT:ZnO 基光电倍增探测器<sup>[50]</sup>,它们的最大 EQE 值分别为 354200% 和 340000%。

### 4.2 降低暗电流

降低光电探测器的暗电流有利于获得更高的探测率。当不同器件的响应率相当时,器件的暗电流越低,其噪声等效功率越低,允许探测的光信号可以更弱。

黄劲松小组发现<sup>[31]</sup>,他们前期设计的 ITO/PEDOT:PSS/C<sub>60</sub>/BCP/Al 器件虽然光电增益比较高,但是其暗电流在 -6 V 偏压下已经达到 2 mA/cm<sup>2</sup>,这不适合弱光探测。原因在于 PEDOT:PSS 上制备的无定形 C<sub>60</sub> 薄膜表面相对粗



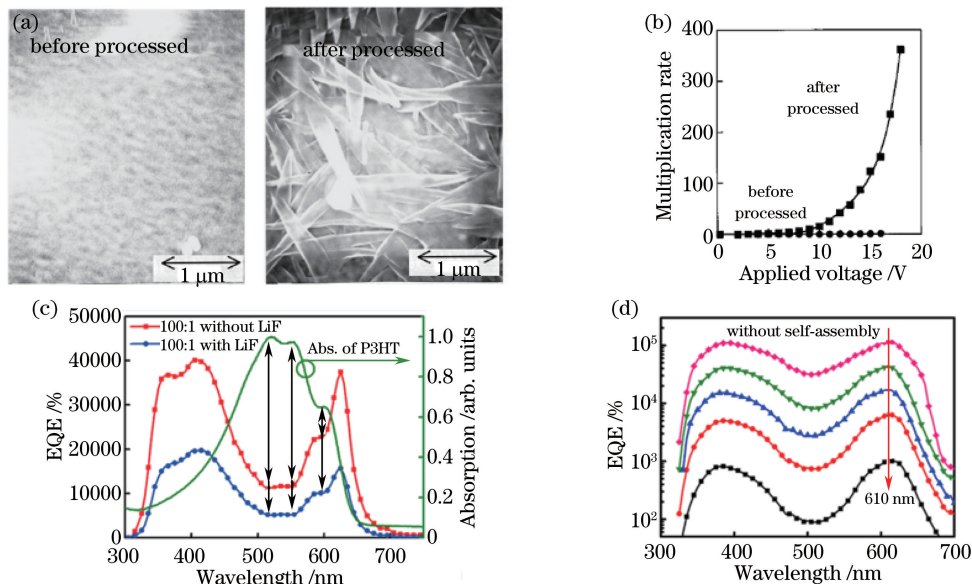


图 6 利用四氢呋喃溶剂处理 PhEt-PTC 薄膜前后的 (a)SEM 图像及 (b)倍增-电压关系图<sup>[68]</sup>; (c) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC<sub>71</sub>BM(100:1)/LiF/Al 器件移除 LiF 前后在 -19 V 偏压下测得的 EQE 图及 P3HT 的吸收图<sup>[26]</sup>; (d) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC<sub>71</sub>BM(100:1)/Al 器件在无自组装时间的 EQE 图谱(偏压由下到上从 -7 V 变化到 -19 V, 间隔为 -3 V)<sup>[43]</sup>

Fig. 6 (a) SEM images and (b) multiplication rate versus voltage curve of PhEt-PTC films before and after processed by THF<sup>[68]</sup>; (c) EQE spectra of ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC<sub>71</sub>BM(100:1)/LiF/Al before and after the LiF layer is removed under -19 V bias<sup>[26]</sup>, and the absorption spectrum of P3HT is also shown; (d) EQE spectra of ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC<sub>71</sub>BM(100:1)/LiF/Al under different biases without the self-assembly time (the bias changes from -7 V to -19 V (from down to up) with an interval of 3 V)<sup>[43]</sup>

糙,增大了暗电流。为了降低暗电流,黄劲松小组在 PEDOT:PSS 与 C<sub>60</sub> 之间引入一层 C-TPD 作为修饰层,显著改善了 C<sub>60</sub> 薄膜的表面及内部形貌,使其暗电流减小了 3~4 个数量级<sup>[48]</sup>。但是 C-TPD 的插入削弱了从 PEDOT:PSS 向 C<sub>60</sub> 内部注入的电子,使外量子效率低于 100%。总体而言,器件的综合性能仍然显著提高,较参比器件而言,含 C-TPD 修饰层的器件在 370 nm 波长处的探测率  $D^*$  ( $3.6 \times 10^{11}$  Jones) 高 1 个数量级。该器件的线性动态范围达到 90 dB,远优于 GaN 及 InGaAs 等无机半导体器件的相应性能。C-TPD 修饰层的厚度要求相对适中(25 nm),过厚的 C-TPD 层会降低器件的量子效率及响应速度。随后,黄劲松小组又在 C-TPD 中掺入 ZnO 纳米颗粒,在将暗电流维持在较低水平的前提下,提高了 EQE,器件的线性动态范围进一步提高至 120 dB<sup>[69]</sup>。他们认为,EQE 之所以得到提高,原因在于 ZnO 纳米颗粒的表面存在大量空穴陷阱,可以俘获光生空穴,使之与 ZnO 表面缺陷态上电子复合,改善了 ZnO 颗粒之间的势垒弯曲,促进了空穴从 PEDOT:PSS 向 C<sub>60</sub> 的注入。除此之外,黄劲松小组还报道了利用界面修饰层阻挡空穴和载

流子的注入以降低暗电流的工作。在他们制备的 ITO/PEDOT:PSS/PVK:TPD-Si<sub>2</sub>/PVK:ZnO/BCP/Al 器件中<sup>[50]</sup>,PVK:TPD-Si<sub>2</sub>起到了阻挡电子的作用,而 BCP 起到了阻挡空穴的作用,最终器件的暗电流被控制在极低的水平上,倍增偏压下其暗电流仅为  $10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>,如图 7(a)所示。

针对体异质结有机光电探测器,研究者也开展了一系列降低暗电流的相关工作。Wang 等<sup>[46]</sup>制备了结构为 ITO/PFN/P3HT:PC<sub>61</sub>BM/Al 的器件,其中给受体质量比为 1:1,他们对比了有无 PFN 修饰层的器件性能,结果发现在不影响其光照下电流密度的前提下,PFN 的引入大大降低了探测器的暗电流。在 -0.5 V 偏压下,暗电流密度从原来的 0.07 mA/cm<sup>2</sup>降低到  $1.92 \times 10^{-6}$  mA/cm<sup>2</sup>,如图 7 (b)所示。这是由于 PFN 与 ITO 界面处形成了一层界面偶极层,降低了 ITO 的功函数。在暗态下,PFN 界面层有效阻碍了电子从 ITO 注入到 PC<sub>61</sub>BM 的 LUMO 能级,而且空穴从 Al 电极注入到 P3HT 的 HOMO 能级也十分有限。

Miao 等<sup>[49]</sup>在他们制备的以 ITIC 为活性层受体的体异质结器件中,也使用了 PFN 作为缓冲层,

获得了较低的暗电流。图 7(c)和图 7(d)分别给出了亮、暗态下使用 PEDOT:PSS 及 PFN 作为缓冲层的不同器件的电流密度-电压测试曲线。从图中可以明显地看出,使用 PEDOT:PSS 的器件具有较低的反向暗电流,而正向偏压下器件亮暗态响应几乎无差别。使用 PFN 作缓冲层的器件则不同,反向偏压下有光响应,正向偏压下也有明显的光响应,并且其暗电流被明显抑制。在 0 V 下,图 7(c)所示暗电流在  $10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> 量级,而图 7(d)所示暗电流在  $10^{-6}$  mA/cm<sup>2</sup> 量级。在倍增工作电压下,器件的暗电流也有明显改善。例如, -15 V 偏压下,图 7(c)所示暗电流约为  $5 \times 10^{-2}$  mA/cm<sup>2</sup>,而图 7(d)所示器件在 -15 V 偏压下的暗电流低于  $10^{-2}$  mA/cm<sup>2</sup>,在 15 V 偏压下器件的暗电流达到  $10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> 水平。此现象具体的解释如下:在反向偏压下,由于

Al 的费米能级与 P3HT 的 HOMO 能级存在 1.2 eV 的差别,所以从 Al 电极向 P3HT 的 HOMO 能级注入的空穴量相对较少,因而暗电流在两个器件中均比较低。基于 PFN 和 PEDOT:PSS 的器件在性能上有差异,原因在于 PEDOT:PSS 的 HOMO 能级为 -5.1 eV<sup>[27]</sup>,较 PFN 的 HOMO 能级 (-5.6 eV) 更高,因而 PFN 可以比 PEDOT:PSS 更有效地阻止空穴向 ITO 电极的传输,最终实现了降低暗电流及提高探测率的目的。在正向偏压下,空穴从 ITO 电极向活性层注入, PEDOT:PSS 的 HOMO 能级太高,无法对空穴的注入起到有效的势垒阻挡作用,而 PFN 却因为与 ITO 的费米能级有 0.9 eV 的差别,可以有效地阻碍空穴从 ITO 电极注入,从而大大降低了器件的暗电流,原理参见图 7(e)和图 7(f)所示正反偏压下的器件能级结构图。

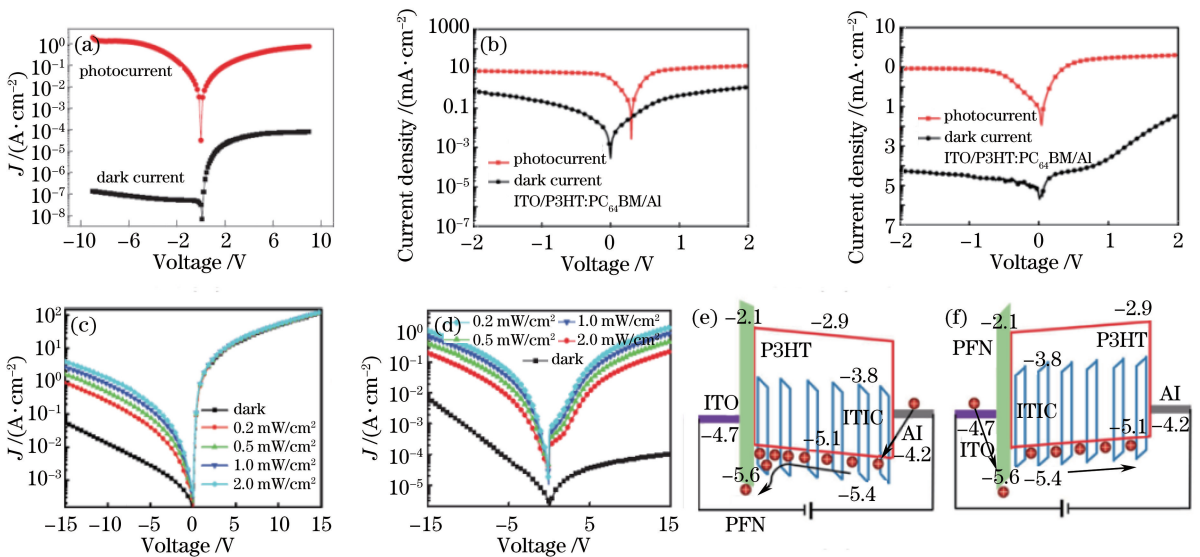


图 7 (a) ITO/PEDOT:PSS/PVK:TPD-Si<sub>2</sub>/PVK:ZnO/BCP/Al<sup>[50]</sup>, (b) ITO/P3HT:PC<sub>61</sub>BM(1:1)/Al 与 ITO/PFN/P3HT:PC<sub>61</sub>BM(1:1)/Al<sup>[46]</sup>, (c) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ITIC(100:1)/Al<sup>[49]</sup>, (d) ITO/PFN/P3HT:ITIC(100:1)/Al<sup>[49]</sup> 器件的明/暗电流曲线; (e)(f) 分别为(d)图器件在暗态下施加反/正偏压时的能级结构图

Fig. 7 Light/dark current curves of different devices based on (a) ITO/PEDOT:PSS/PVK:TPD-Si<sub>2</sub>/PVK:ZnO/BCP/Al<sup>[50]</sup>, (b) ITO/P3HT:PC<sub>61</sub>BM(1:1)/Al and ITO/PFN/P3HT:PC<sub>61</sub>BM(1:1)/Al<sup>[46]</sup>, (c) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ITIC(100:1)/Al<sup>[49]</sup>, and (d) ITO/PFN/P3HT:ITIC(100:1)/Al<sup>[49]</sup>; (e)(f) energy level diagrams of the device presented in (d) under reverse and forward biases in dark

### 4.3 提高响应速度

光电探测器的响应速度同样受到研究人员的关注。产生光电倍增光电流的其中一个关键步骤是某种载流子被陷阱俘获后在电场的作用下向肖特基结区漂移并积累,该过程需要消耗时间,造成器件响应速度通常较慢。

围绕小分子基有机光电倍增探测器,研究者们开展了一系列提高其响应速度的研究。首先,提高

器件所能承受的偏压,加快载流子的传输与积累速度。2000年, Nakayama 等<sup>[70]</sup>对比了结构为 ITO/PhEt-PTC/NTCDA/Au 与 ITO/NTCDA/Au 的器件性能,他们发现在 ITO 表面蒸镀 NTCDA 获得的薄膜表面形貌很差,但是在 ITO 表面却可以获得高质量的 PhEt-PTC 薄膜,这一差异使得含 PhEt-PTC 修饰层的器件所能承受的偏压被大大提高。不含修饰层的器件在 14 V 偏压下就被击穿,而含修

饰层的器件在 20 V 偏压下仍然具有较好的响应。图 8(a)展示了两个不同器件的瞬态测试性能,从图中可以清楚地看出,不含修饰层的器件在 12 V 偏压下的上升沿时间超过 60 s,而含修饰层的器件在 20 V 的偏压下上升沿时间仅为 3.7 s。这一修饰层的引入并没有阻碍 NTCDA/Au 界面处的倍增行为,因为 PhEt-PTC 的 LUMO 能级低于 NTCDA 的 LUMO 能级,所以从金电极注入的电子可以顺利到达 ITO 电极。

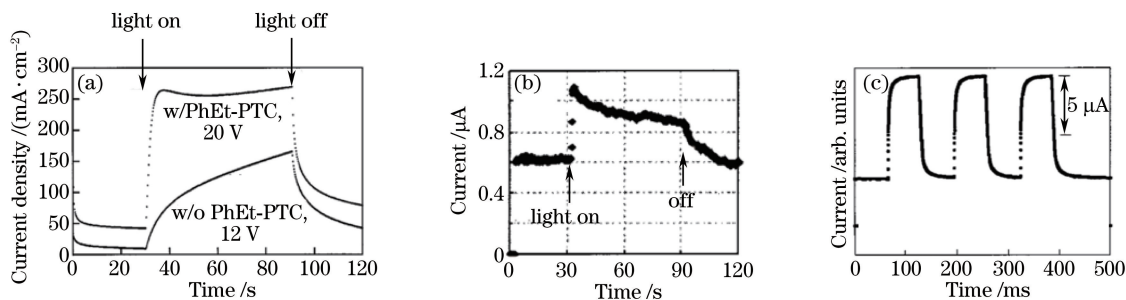


图 8 不同器件的瞬态光电流曲线。(a) ITO/PhEt-PTC/NTCDA/Au 与 ITO/NTCDA/Au<sup>[70]</sup>;

(b) Au/NTCDA(单晶)/Au<sup>[71]</sup>; (c) ITO/C<sub>60</sub>:CuPc(7:3)/Au<sup>[72]</sup>

Fig. 8 Transient  $J_{ph}$  curves of different devices. (a) ITO/PhEt-PTC/NTCDA/Au and ITO/NTCDA/Au<sup>[70]</sup>;

(b) Au/NTCDA(single crystal)/Au<sup>[71]</sup>; (c) ITO/C<sub>60</sub>:CuPc(7:3)/Au<sup>[72]</sup>

此外,还可以通过构造体异质结改善活性层的载流子传输性能以提高器件响应速度。2002 年, Hiramoto 团队研究了结构为 ITO/C<sub>60</sub>:CuPc(7:3)/Au 的体异质结探测器<sup>[72]</sup>, C<sub>60</sub> 与 CuPc 采用共沉积的方法制得,掺杂的 CuPc 作为光生空穴向 C<sub>60</sub>:CuPc/Au 界面传输的通道,加快了空穴在界面处的积累,使得上升沿时间和下降沿时间分别为 3 ms 和 15 ms,如图 8(c)所示。相比而言,不掺杂 CuPc 的器件的响应时间为秒量级。

#### 4.4 光谱调节

探测器的光谱调节主要包括拓宽和窄化两个方面。

首先,利用掺杂有机染料可以拓宽器件在红外波段的响应。2010 年,在 Chen 等<sup>[54]</sup>的工作中,掺入 Ir-125 有机染料不仅实现了质量比为 1:1 的 P3HT:PCBM 体异质结器件从无光电倍增效应到出现光电倍增效应的突破,而且大大拓宽了器件的响应光谱,如图 9(a)所示。与不掺杂染料的器件相比,掺有 Ir-125 的器件在近红外波段具有显著的光电倍增效应,其 EQE 在波长低于 900 nm 的范围内均超过了 100%。随后,他们又将染料材料 Ir-125 和 Q-Switch 1 共同掺入 P3HT:PCBM 活性层中<sup>[73]</sup>,进一步改善了器件在红外波段的响应,如图 9

提高有机光电倍增探测器的响应速度还可以借助载流子传输性能好的单晶作为光活性层。2002 年, Hiramoto 等<sup>[71]</sup>制得 NTCDA 的单晶薄膜,并基于此制备了有机光电倍增探测器,测试表明该器件的上升沿时间仅为 500 ms,如图 8(b)所示,该结果较基于 NTCDA 多晶薄膜的器件提高了两个数量级。他们猜测该器件改善响应速度的原因在于单晶内部晶界的减少提高了空穴迁移率,缩短了空穴在肖特基结处积累所需要的时间。

(b)所示。相比而言,虽然引入 Q-Switch 1 后,器件在可见光波段的响应有所下降,但是双掺杂器件的 EQE 在长波段的响应被明显拓宽到 1100 nm。

其次,利用掺杂量子点也可以拓宽器件在红外波段的响应。2014 年, Dong 等<sup>[74]</sup>将 PbS、ZnO 量子点同时掺杂于 P3HT:PCBM 共混膜中,器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/PbS:P3HT:PCBM:ZnO/Al,如图 9(c)所示。图 9(d)所示为他们所设计的双掺杂器件与单掺杂器件的 EQE 性能比较,从图中可以看出,单掺杂 PbS 量子点的器件在整个波段均不具有光电倍增效应,而单掺杂 ZnO 的器件在波长大于 650 nm 的近红外波段就失去了光电倍增性能。然而,双掺杂器件在 300~1050 nm 范围内均有光电倍增性能。

针对质量比为 100:1 的 P3HT:PCBM 体异质结有机光电倍增探测器,可以采用两种给体材料共混的方法或者使用对红外波段有响应的小分子受体材料来实现器件在红外波段的响应。2015 年,张福俊课题组将 P3HT 与 PTB7-Th 共混实现了从紫外到近红外的宽谱响应光电倍增探测器。他们调节了两种给体材料的比例,结果发现,当活性层仅含有一种给体 PTB7-Th 时,器件的光电倍增效应非常弱,如图 9(e)所示,但是当 P3HT 与 PTB7-Th 共混后,

器件在宽谱范围内表现出非常高的 EQE,如图 9(f) 所示。该器件在  $-25\text{ V}$  偏压下, EQE 在  $300\sim 800\text{ nm}$  的范围内均超过  $10000\%$ , EQE 最高值为  $38000\%$ , 相应的响应率  $R$  为  $229.5\text{ A/W}$ , 探测率  $D^*$  为  $1.91\times 10^{13}\text{ Jones}$  [75]。

低成本窄带探测器在国防、荧光显微镜、监视技术等 [20, 76-80] 领域有迫切需求, 但有机半导体材料的宽吸收光谱无法满足这一要求。理想的探测器窄带响应对外界光有较好的屏蔽性, 在特定的波长下有较高的 EQE 值, 同时有较低的噪声电流(暗电流), 最重要的是拥有理想半峰全宽的探测率谱 [81-82]。要

获得理想窄带响应的有机光电倍增探测器, 通常有两种方法。第一, 通过滤色片实现对特定波长响应的选择, 但是这会带来光的衰减, 从而降低器件的光响应率, 并且额外滤色片的引入使系统变得相对复杂 [83-84]。第二, 可以用宽带隙材料制备窄带紫外光响应有机光电探测器 [85-86], 但是却无法用于制备红外及近红外光器件。2017 年, Wang 等 [87] 将活性层增厚 ( $2.5\ \mu\text{m}$ ), 通过调控载流子收集效率, 实现了窄带光电倍增探测器, 如图 9(g) 及图 9(h) 所示, 其最高 EQE 值为  $53500\%$ , 探测率谱的半峰全宽低于  $30\text{ nm}$ 。

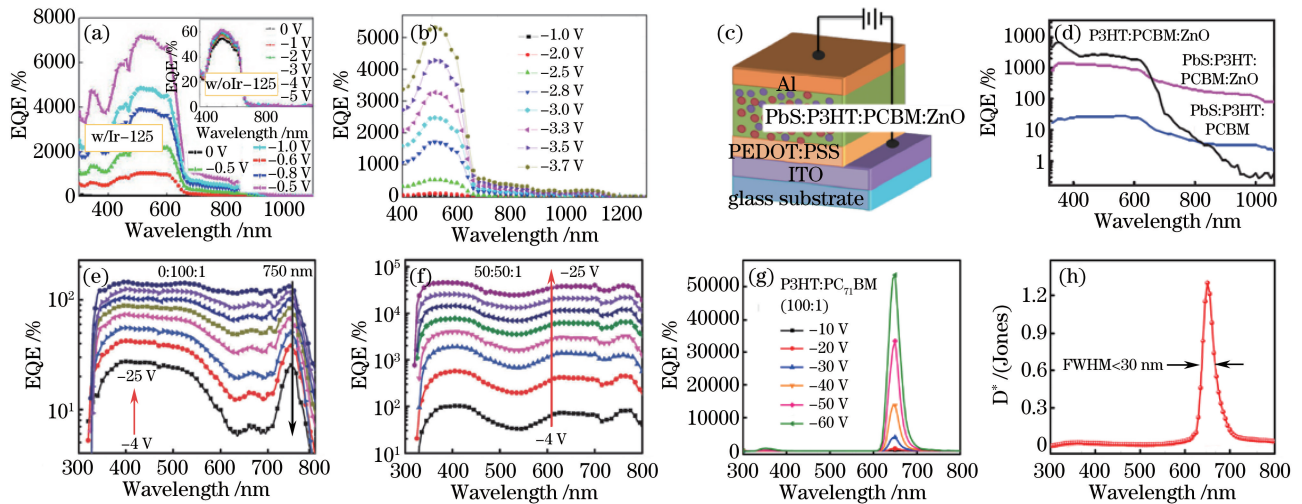


图 9 (a) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM(1:1)/Ca/Al 活性层中掺杂 Ir-125 的 EQE 谱 [54], 插图为无掺杂器件的 EQE 谱; (b) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM(1:1)/Ca/Al 活性层中掺杂 Ir-125 和 Q-switch 1 的 EQE 谱 [73]; (c) ITO/PEDOT:PSS/PbS:P3HT:PCBM:ZnO/Al 器件的结构示意图 [74]; (d) 在 (c) 图器件活性层中分别掺杂不同颗粒器件的 EQE 谱 [74]; (e) (f) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM/Al 中活性层材料质量比分别为 0:100:1, 50:50:1 时器件的 EQE 谱 [75]; (g) (h) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC<sub>71</sub>BM(100:1)/Al 器件在不同偏压下的 EQE 谱及在  $-10\text{ V}$  下的探测率谱, 其中活性层的厚度为  $2.5\ \mu\text{m}$  [87]

Fig. 9 (a) EQE spectra of ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM(1:1)/Ca/Al with Ir-125 doped in active layer [54], with the inset displaying spectra of without Ir-125; (b) EQE spectra of ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM(1:1)/Ca/Al with Ir-125 and Q-switch 1 doped in active layer [73]; (c) structural diagram of ITO/PEDOT:PSS/PbS:P3HT:PCBM:ZnO/Al [74]; (d) EQE spectra of devices when different particles are doped in the active layer [74]; (e) (f) EQE spectra of ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM/Al with the weight ratios of P3HT:PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM of 0:100:1 and 50:50:1, respectively [75]; (g) (h) EQE spectra at different biases and  $D^*$  spectra at  $-10\text{ V}$  of the ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC<sub>71</sub>BM(100:1)/Al device with the thickness of the active layer of  $2.5\ \mu\text{m}$  [87]

#### 4.5 水、氧吸附

由于有机材料对水、氧敏感, 制膜通常在隔绝水、氧的条件下进行。而制备好的有机光电倍增探测器器件如果不经封装直接暴露在水、氧环境下, 其性能会发生明显改变。

Hiramoto 等 [58-59] 于 2003 年对器件的这一特性进行了研究。他们将器件放在真空腔体中进行测试, 观察了氧气的引入与排空对器件性能的影响。

研究表明, N 型材料 Me-PTC 及 NTCDA 吸附氧气会抑制其光电倍增效应, P 型材料 DQ 吸附氧气则会提高光电倍增性能。这是因为有机材料吸附了氧气后, 内部增加了  $\text{O}_2^-$  形式的电子陷阱, 在 P 型材料中这些电子陷阱有利于俘获更多的电子, 改善空穴的隧穿性能, 而在 N 型材料中这些  $\text{O}_2^-$  会与陷阱空穴复合, 不利于结区电子的隧穿。他们还将器件暴露在空气中一定时间后再放入真空室中测试, 观察

了有机材料吸附水对器件性能的影响。结果表明, N型材料 Me-PTC 及 P型材料 DQ 在吸附水之后, 其光电倍增性能均会提高。尤其是 DQ, 它吸附了水分子之后, 在 10 V 偏压下的 IQE 从 10 提高到  $8 \times 10^4$ , 该论文中也对此现象提出了可能的解释。

## 5 有机光电倍增探测器工作原理的不同解释

除了 2.2 节给出的解释以外, 也有一些学者针对有机光电倍增探测器的原理提出不同的解释<sup>[51-52, 88]</sup>。

对于简单的单质结有机光电倍增探测器, 大量的工作表明其工作原理是前文所提出的陷阱辅助载流子隧穿理论, 然而 Reynaert 等<sup>[88]</sup>于 2006 年提出了不同的解释。他们制备了器件结构为 ITO/ $F_{16}$ CuPc/Al 的探测器, 测试发现该器件具有光电倍增性能。他们认为该光电倍增现象来源于半导体中局域电荷引起的激子猝灭。这种不同解释可能来源于  $F_{16}$ CuPc 是一种单极无序有机小分子, 它与金属电极形成了欧姆接触, 而非肖特基接触。他们对比研究了不同金属电极器件的性能。理论上, 如果有机导体与金属界面处形成的是肖特基接触, 使用具有不同功函数的金属电极将改变器件的性能, 而实际上他们发现 Au 电极器件与 Al 电极器件具有完全相同的性能, 这说明观察到的光电倍增效应并非界面效应。

针对无机纳米颗粒掺杂的器件, 有学者提出以下两种解释。2005 年, Qi 等<sup>[51]</sup>采用 ITO/PEDOT:PSS/PbSe:MEH-PPV/Al 结构实现了光电倍增效应, 他们的研究表明当 MEH-PPV 中掺入直径为 8 nm、吸收峰在 1900 nm 的 PbSe 量子点时, 器件的 EQE 可以突破 100%。当 510 nm 波长光照射并施加 -8 V 偏压时, 掺杂器件的 EQE 值达到 150%, 而参比器件的 EQE 只有约 40%。他们认为该器件实现光电倍增的原因在于当入射光子的能量大于量子点带隙的 3 倍时, PbSe 量子点就会吸收光子并产生多个激子, 正是激子的倍增产生带来了载流子的倍增效应。这种解释与黄劲松课题组所报道的掺 ZnO 纳米颗粒有机光电倍增探测器的相关论文中所阐述的工作机理<sup>[50]</sup>完全不同。在文献<sup>[50]</sup>中, ZnO 纳米颗粒扮演的角色是电子陷阱, 它们俘获了大量的光生载流子, 从而诱发了界面处的载流子隧穿, 形成了光电倍增现象。而在 Qi 等<sup>[51]</sup>的工作中, 他们发现器件中掺入直径为 4.5 nm、吸收峰值在

1100 nm 的 PbSe 量子点却并没有激发任何光电倍增效应。这种光电倍增行为对量子点尺寸的依赖性反映了 PbSe 量子点的强量子限域效应(多激子产生)在影响器件的性能。值得注意的是, 基于量子效应获得的 EQE 只略高于 100%, 其光电倍增效应明显弱于陷阱辅助载流子隧穿效应所获得的光电倍增效应。2007 年, Campbell 等<sup>[52]</sup>采用聚合物苯乙炔 (MEH-PPV) 掺杂 PbSe 量子点或  $C_{60}$  衍生物  $C_{61}$ -PCBM, 通过掺杂与未掺杂相比较得到了相似的增益特性。他们认为此光电倍增现象是由聚合物内俘获的电子引起的空穴多次循环所致。虽然他们在器件中也掺入了 PbSe 量子点, 但观察到的现象却与 Qi 等所报道的完全不同。这是因为他们在 PbSe 量子点的外面包覆了油酸配体, 抑制了聚合物与量子点之间的电子转移。

## 6 结束语

光电探测器广泛应用于军事、国民经济以及生活等各个领域。随着科学技术日新月异的发展及人民生活水平的不断提高, 人们对光电探测器在成本及性能方面提出了不同形式的要求, 这使得有机光电探测器发挥其独特优势成为可能。相比于传统的有机光电探测器, 有机光电倍增探测器因为具有超高的外量子效率而倍受关注。基于有机材料独特的成本低、质量轻、柔性好、彩色化等优势, 有机光电倍增探测器可在一些日常生活中找到用武之地。例如, 它们可以取代现有的一些电子产品(如光控感应灯或光控玩具)中的光控开关, 这不仅能进一步降低成本、减轻产品质量, 并且有机器件的柔性好、颜色丰富等优点也为产品设计提供了更高的自由度。此外, 鉴于其响应速度较慢, 有机光电倍增探测器可以在工业自动控制、分布式环境监测等无需超快速响应的领域发挥重要用途。

本文综述了自 1994 年第一个有机光电倍增探测器报道以来研究者们在该方向所取得的主要进展。综合看来, 针对有机小分子光电倍增器件的研究开始最早, 到 2010 年后却停滞不前。而针对聚合物光电倍增器件的研究始于 1999 年, 自 2010 年开始该方向成为了有机光电倍增探测器领域的热点, 这与聚合物太阳能电池的成功不无关系。

针对小分子基有机光电倍增探测器, 以小分子 Me-PTC、NTCDA 及  $C_{60}$  为代表的器件利用的是空穴陷阱辅助电子隧穿的机理, 而以小分子 DQ 为活性层的器件则是基于电子陷阱辅助空穴隧穿。通过

对比,可发现以 NTCDA 为活性层的器件的内量子效率明显高于其他小分子基器件,在 20 V 偏压下,其最高内量子效率达到  $1.7 \times 10^5$ 。此外,研究还表明,使用单晶 NTCDA,可以将器件响应的上升沿时间由原来的近百秒缩短至 500 ms。针对 C<sub>60</sub> 基器件,研究者们发现将 C<sub>60</sub> 与 CuPc 以 7:3 比例制得体系异质结活性层,提高了空穴在活性层中的传输能力,加速空穴积累,改善了器件的响应速度。研究者们还研究了有机材料表面、内部的微结构对器件性能的影响规律,以及在电极和活性层之间引入插层对提升光电倍增效应的有利作用。

针对聚合物光电倍增探测器,人们主要围绕 PPV 的衍生物及 P3HT 在开展工作,极少数工作也探讨了 PVK、Y-TiOPc、F8T2 及 PDPP3T 相关器件的光电倍增性能。通过对比可发现虽然有关单质结器件的工作只有寥寥几项,但是这些器件的性能非常优越。例如,以 Y-TiOPc 为活性层的器件保持了最高的外量子效率(354200%)。此外,在 P3HT 中掺入 ZnO 纳米颗粒的器件外量子效率也非常高,并且是最高探测率的保持者( $3.4 \times 10^{15}$  Jones)。近十年主要的报道是关于聚合物异质结的光电倍增探测器。给受体质量比接近 1:1 的器件在有机太阳能电池领域取得了巨大的成功,但是它们的光电倍增效应却极其有限。大幅度降低受体在活性层中所占的比例可以显著地改善器件的光电倍增效应,张福俊课题组及其合作者开展了一系列相关的工作,他们制作的窄带器件拥有最高的线性动态范围(>160 dB)。ZnO 的修饰在 PDPP3T 基体异质结器件中为实现光电倍增效应发挥了重要作用,但是它需要紫外光照射一段时间才能工作,这在一定程度上限制了其应用。

总而言之,有机光电倍增探测器研究领域有许多问题尚待探讨。例如,虽然有机小分子 NTCDA 基器件的内量子效率非常高,但是它的外量子效率是否会超过聚合物基器件的外量子效率尚待研究。并且,在其他性能参数方面,小分子与聚合物基器件到底孰优孰劣,还是一个未知的问题。此外,已报道的有机光电倍增探测器的响应速度大多在秒量级,极少数能达到毫秒量级,无法满足高速光电探测器的需要,如何进一步提高有机光电倍增器件的响应速度也有待进一步深入研究。大多数工作中并未探讨器件的稳定性,而解决稳定性问题是器件走向实用必须突破的关键点。值得一提的是,引入金属微纳结构在太阳能电池领域已经取得了很大的成

功<sup>[63-66,89-96]</sup>,在有机光电倍增探测器中引入金属微纳结构是否能大幅度改善器件性能,有待进一步研究。

## 参 考 文 献

- [1] Zhao W J. Developments in technology of photomultipliers [J]. *Optoelectronic Technology*, 2011, 31(3): 145-148.  
赵文锦. 光电倍增管的技术发展状态[J]. *光电子技术*, 2011, 31(3): 145-148.
- [2] Gong X, Tong M H, Xia Y J, *et al.* High-detectivity polymer photodetectors with spectral response from 300 nm to 1450 nm [J]. *Science*, 2009, 325(5948): 1665-1667.
- [3] Wang Y, Zhang R. Photodetector characteristics effect on TDLAS gas detection [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(2): 0230002.  
王燕, 张锐. 光电探测器特性在 TDLAS 气体检测中的影响[J]. *光学学报*, 2016, 36(2): 0230002.
- [4] Li C, Zhang D L, Xue C L, *et al.* Progress in the study of Si-based group IV optoelectronic devices (II): photodetectors [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(11): 110002.  
李冲, 张东亮, 薛春来, 等. 硅基 IV 族光电器件研究进展(二): 光电探测器[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(11): 110002.
- [5] Büchle P, Richter M, Tedde S F, *et al.* X-ray imaging with scintillator-sensitized hybrid organic photodetectors[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9: 843-848.
- [6] Yan P Q, Meng W D, Wang Y R, *et al.* Si-APD single-photon detector with high stability based on auto-compensation of temperature drift[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(8): 080403.  
颜佩琴, 孟文东, 王煜蓉, 等. 基于温漂自动补偿的高稳定性 Si-APD 单光子探测器[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(8): 080403.
- [7] Yang H, Cao Y, He J H, *et al.* Research progress in graphene-based infrared photodetectors[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(11): 110003.  
杨花, 曹阳, 贺军辉, 等. 石墨烯红外光电探测器研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(11): 110003.
- [8] Dong H L, Zhu H F, Meng Q, *et al.* Organic photoresponse materials and devices [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(5): 1754-1808.
- [9] Liu J H, Liu J Y, Guan X Y. Measurement of linearity and time response parameters for

- photomultiplier tube [J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 2005, 25(6): 768-771.
- 刘君红, 刘俊勇, 管兴胤. 光电倍增管线性特性、时间特性参数调试[J]. 核电子学与探测技术, 2005, 25(6): 768-771.
- [10] Fang Z Y, Wang Y M, Liu Z, *et al.* Plasmon-induced doping of graphene[J]. ACS Nano, 2012, 6(11): 10222-10228.
- [11] Wu X J, Wu J H. Principle, characteristics and application of photoelectric magnification tube [J]. Electronic Design Engineering, 2001(8): 13-17.
- 武兴建, 吴金宏. 光电倍增管原理、特性与应用[J]. 电子设计工程, 2001(8): 13-17.
- [12] Ju Y R, Song J, Geng Z X, *et al.* A microfluidics cytometer for mice anemia detection [J]. Lab on a Chip, 2012, 12(21): 4355-4362.
- [13] Li W, Wang Y, Wu T F. Progress in black silicon infrared detectors [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(7): 070004.
- 李维, 王宇, 武腾飞. 黑硅红外探测器研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(7): 070004.
- [14] Pearsall T P, Temkin H, Bean J C, *et al.* Avalanche gain in Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/Si infrared waveguide detectors[J]. IEEE Electron Device Letters, 1986, 7(5): 330-332.
- [15] Lei Z D. Principle and application of photoelectric detector[J]. Physics, 1994, 23(4): 220-226.
- 雷肇棣. 光电探测器原理及应用[J]. 物理, 1994, 23(4): 220-226.
- [16] Kang Y M, Liu H D, Morse M, *et al.* Monolithic germanium/silicon avalanche photodiodes with 340 GHz gain-bandwidth product [J]. Nature Photonics, 2009, 3(1): 59-63.
- [17] Yin L J, Chen Q, Zhang C L. Spectral response characterization of avalanche photodiode[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2010, 47(11): 111101.
- 尹丽菊, 陈钱, 张灿林. 雪崩光电二极管的光谱响应特性[J]. 激光与光电子学进展, 2010, 47(11): 111101.
- [18] Renker D. Geiger-mode avalanche photodiodes, history, properties and problems [J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A, 2006, 567(1): 48-56.
- [19] Liu F H, Xu J T, Wang L, *et al.* GaN-based avalanche photodiodes and its recent development[J]. Infrared and Laser Engineering, 2014, 43(4): 1215-1221.
- 刘福浩, 许金通, 王玲, 等. GaN基雪崩光电二极管及其研究进展[J]. 红外与激光工程, 2014, 43(4): 1215-1221.
- [20] Rauch T, Böberl M, Tedde S F, *et al.* Near-infrared imaging with quantum-dot-sensitized organic photodiodes[J]. Nature Photonics, 2009, 3(6): 332-336.
- [21] Mu J Y, Xu J, Liangshi Q S, *et al.* Progress of organic thin film solar cells [J]. Electronics Process Technology, 2007, 28(2): 93-96.
- 沐俊应, 徐娟, 梁氏秋水, 等. 有机薄膜太阳能电池的研究进展[J]. 电子工艺技术, 2007, 28(2): 93-96.
- [22] Peumans P, Bulovic V, Forrest S R. Efficient, high-bandwidth organic multilayer photodetectors [J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(26): 3855-3857.
- [23] Guo Z H, Hu Z B, Sun Z R, *et al.* Density functional theory studies on ionization energies, electron affinities, and polarization energies of organic semiconductors [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2017, 33(6): 1171-1180.
- 郭姿含, 胡竹斌, 孙真荣, 等. 有机半导体的电子电离能、亲和势和极化能的密度泛函理论研究[J]. 物理化学学报, 2017, 33(6): 1171-1180.
- [24] Li L L, Zhang F J, Wang J, *et al.* Achieving EQE of 16700% in P3HT:PC<sub>71</sub>BM based photodetectors by trap-assisted photomultiplication [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 9181.
- [25] Zhang L, Yang D, Wang H W, *et al.* Solution-processed all-organic P3HT-based photodetector [J]. Infrared and Laser Engineering, 2015, 44(10): 2975-2980.
- 张丽, 杨丹, 王好伟, 等. 溶液法制备全有机 P3HT 光电探测器 [J]. 红外与激光工程, 2015, 44(10): 2975-2980.
- [26] 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 Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(10): 5890-5897.
- [27] Li L L, Zhang F J, Wang W B, *et al.* Revealing the working mechanism of polymer photodetectors with ultra-high external quantum efficiency [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(45): 30712-30720.
- [28] Ji R B, Tang L B, Zhang X D. The prospect of the study on organic semiconductor detector materials [J]. Infrared Technology, 2006, 28(1): 2-6.
- 姬荣斌, 唐利斌, 张筱丹. 有机半导体探测器材料的研究展望[J]. 红外技术, 2006, 28(1): 2-6.

- [29] Esopi M R, Calcagno M, Yu Q M. Organic ultraviolet photodetectors exhibiting photomultiplication, low dark current, and high stability [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, 2(8): 1700025.
- [30] Li W L. Organic/polymer photodetector (PDs) [J]. *OME Information*, 2011, 28(4): 1-15.  
李文连. 有机/聚合物光探测器 (PDs) [J]. *光机电信息*, 2011, 28(4): 1-15.
- [31] Huang J S, Yang Y. Origin of photomultiplication in C<sub>60</sub> based devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(20): 203505.
- [32] Wu S H, Li W L, Chu B, *et al.* High performance small molecule photodetector with broad spectral response range from 200 to 900 nm [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(2): 023305.
- [33] Hiramoto M, Imahigashi T, Yokoyama M. Photocurrent multiplication in organic pigment films [J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 64(2): 187-189.
- [34] Wang H B, Yan D H. Crystalline organic semiconductor heterojunction devices [J]. *Science China*, 2009, 39(1): 1-21.  
王海波, 闫东航. 结晶性有机半导体异质结器件 [J]. *中国科学*, 2009, 39(1): 1-21.
- [35] Scharber M C, Mühlbacher D, Koppe M, *et al.* Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells: towards 10% energy-conversion efficiency [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(6): 789-794.
- [36] Zhang T H, Piao L Y, Zhao S L, *et al.* New progress in study of organic solar cell materials [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2011, 31(2): 260-272.  
张天慧, 朴玲钰, 赵谡玲, 等. 有机太阳能电池材料研究新进展 [J]. *有机化学*, 2011, 31(2): 260-272.
- [37] Tian Z H, Si C F, Qu W S, *et al.* High-performance organic photovoltaics using solution-processed graphene oxide [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(4): 0416001.  
田正浩, 司长峰, 屈文山, 等. 基于溶液加工氧化石墨烯的高性能有机太阳能电池 [J]. *光学学报*, 2017, 37(4): 0416001.
- [38] Katsume T, Hiramoto M, Yokoyama M. Photocurrent multiplication in naphthalene tetracarboxylic anhydride film at room temperature [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(24): 3722-3724.
- [39] Hiramoto M, Kawase S, Yokoyama M. Photoinduced hole injection multiplication in p-type quinacridone pigment films [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1996, 35(3A): L349-L351.
- [40] Hiramoto M, Nakayama K, Katsume T, *et al.* Field-activated structural traps at organic pigment/metal interfaces causing photocurrent multiplication phenomena [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 73(18): 2627-2629.
- [41] Hiramoto M, Sato I, Nakayama K, *et al.* Photocurrent multiplication at organic/metal interface and morphology of metal films [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1998, 37: L1184-L1186.
- [42] Huang D, Xu Z, Zhao S L, *et al.* Understanding the effected efficiencies of polymer solar cells employing different fullerene multiadducts as acceptors [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(8): 2363-2367.  
黄迪, 徐征, 赵谡玲, 等. 不同受体对 PTB7 聚合物太阳能电池的性能影响的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(8): 2363-2367.
- [43] 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 Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(40): 22660-22668.
- [44] Zhuo Z L, Zhang F J, Xu X W, *et al.* Photovoltaic performance improvement of P3HT:PCBM polymer solar cells by annealing treatment [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(4): 875-880.  
卓祖亮, 张福俊, 许晓伟, 等. 退火处理提高 P3HT:PCBM 聚合物太阳能电池光伏性能 [J]. *物理化学学报*, 2011, 27(4): 875-880.
- [45] Melancon J M, Zivanovic S R. Broadband gain in poly(3-hexylthiophene): phenyl-C<sub>61</sub>-butyric-acid-methyl-ester photodetectors enabled by a semicontinuous gold interlayer [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(16): 163301.
- [46] Wang T N, Hu Y F, Deng Z B, *et al.* High sensitivity, fast response and low operating voltage organic photodetectors by incorporating a water/alcohol soluble conjugated polymer anode buffer layer [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(3): 1743-1748.
- [47] 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]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(36): 6619-6626.
- [48] Guo F W, Xiao Z G, Huang J S. Fullerene photodetectors with a linear dynamic range of 90 dB



- enabled by a cross-linkable buffer layer[J]. *Advanced Optical Materials*, 2013, 1(4): 289-294.
- [49] Miao J L, Zhang F J, Lin Y Z, *et al.* Highly sensitive organic photodetectors with tunable spectral response under bi-directional bias [J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(11): 1711-1717.
- [50] Guo F W, Yang B, Yuan Y B, *et al.* A nanocomposite ultraviolet photodetector based on interfacial trap-controlled charge injection[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(12): 798-802.
- [51] Qi D F, Fischbein M. Efficient polymer-nanocrystal quantum-dot photodetectors [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(9): 093103.
- [52] Campbell I H, Crone B K. Bulk photoconductive gain in poly(phenylene vinylene) based diodes[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(2): 024502.
- [53] Chen H Y, Lo M K, Yang G W, *et al.* Nanoparticle-assisted high photoconductive gain in polymer/fullerene matrix [ J ]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(9): 543-547.
- [54] Chen F C, Chien S C, Cious G L. Highly sensitive, low-voltage, organic photomultiple photodetectors exhibiting broadband response [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(10): 103301.
- [55] Zhang J, Yang X C, Feng X D. Research progress of organic solar cells structure [ J ]. *Electronic Components and Materials*, 2012, 31(11): 79-82.  
张剑, 杨秀程, 冯晓东. 有机太阳能电池结构研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2012, 31(11): 79-82.
- [56] Jansen-van Vuuren R D, Armin A, Pandey A K, *et al.* Organic photodiodes: the future of full color detection and image sensing[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(24): 4766-4802.
- [57] Yan D H, Wang H B, Du B X. Organic semiconductor heterostructure introduction [ M ]. Beijing: Science Press, 2008.  
闫东航, 王海波, 杜宝勋. 有机半导体异质结导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [58] Hiramoto M, Fujino K, Yoshida M, *et al.* Influence of oxygen and water on photocurrent multiplication in organic semiconductor films[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42(2A): 672-675.
- [59] Hiramoto M, Suemori K, Yokoyama M. Influence of oxygen on photocurrent multiplication phenomenon at organic/metal interface [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42(4): 2495-2497.
- [60] Hammond W T, Xue J G. Organic heterojunction photodiodes exhibiting low voltage, imaging-speed photocurrent gain [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(7): 073302.
- [61] Däubler T K, Neher D, Rost H, *et al.* Efficient bulk photogeneration of charge carriers and photoconductivity gain in arylamino-PPV polymer sandwich cells[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1964-1972.
- [62] Li X L, Wang S R, Xiao Y, *et al.* A trap-assisted ultrasensitive near-infrared organic photomultiple photodetector based on Y-type titanylphthalocyanine nanoparticles[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4: 5584-5592.
- [63] Wang W Y, Hao Y Y, Cui Y X, *et al.* High-efficiency, broad-band and wide-angle optical absorption in ultra-thin organic photovoltaic devices [J]. *Optics Express*, 2014, 22(S2): A376-A385.
- [64] Cui Y X, Zhao H Y, Yang F, *et al.* Efficiency enhancement in organic solar cells by incorporating silica-coated gold nanorods at the buffer/active interface [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(38): 9859-9868.
- [65] Hao Y, Song J C, Yang F, *et al.* Improved performance of organic solar cells by incorporating silica-coated silver nanoparticles in the buffer layer [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(5): 1082-1090.
- [66] Liu D K, Liang Q B, Li G H, *et al.* Improved efficiency of organic photovoltaic cells by incorporation of AuAg-alloyed nanoprisms[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2017, 7(4): 1036-1041.
- [67] 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.
- [68] Nakayama K I, Hiramoto M, Yokoyama M. Photocurrent multiplication at organic/metal interface and surface morphology of organic films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(7): 3365-3369.
- [69] Fang Y J, Guo F W, Xiao Z G, *et al.* Large gain, low noise nanocomposite ultraviolet photodetectors with a linear dynamic range of 120 dB[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(4): 348-353.
- [70] Nakayama K I, Hiramoto M, Yokoyama M. A high-speed photocurrent multiplication device based on an organic double-layered structure[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(9): 1194-1196.
- [71] Hiramoto M, Miki A, Yoshida M, *et al.*

- Photocurrent multiplication in organic single crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(8): 1500-1502.
- [72] Matsunobu G, Oishi Y, Yokoyama M, *et al.* High-speed multiplication-type photodetecting device using organic codeposited films [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(7): 1321-1322.
- [73] Chuang S T, Chien S C, Chen F C. Extended spectral response in organic photomultiple photodetectors using multiple near-infrared dopants [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(1): 013309.
- [74] Dong R, Bi C, Dong Q F, *et al.* An ultraviolet-to-NIR broad spectral nanocomposite photodetector with gain[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(6): 549-554.
- [75] 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]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(28): 7386-7393.
- [76] Liu C, Peng H, Wang K, *et al.* PbS quantum dots-induced trap-assisted charge injection in perovskite photodetectors[J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 27-35.
- [77] Zhou L, Wang R, Yao C, *et al.* Single-band upconversion nanoprobe for multiplexed simultaneous *in situ* molecular mapping of cancer biomarkers[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6938.
- [78] Nishiwaki S, Nakamura T, Hiramoto M, *et al.* Efficient colour splitters for high-pixel-density image sensors[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(3): 240-246.
- [79] Wan Y, Zhou Y G, Poudineh M, *et al.* Highly specific electrochemical analysis of cancer cells using multi-nanoparticle labeling[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 53(48): 13145-13149.
- [80] Kelley S O, Mirkin C A, Walt D R, *et al.* Advancing the speed, sensitivity and accuracy of biomolecular detection using multi-length-scale engineering [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(12): 969-980.
- [81] Shen L, Zhang Y, Bai Y, *et al.* A filterless, visible-blind, narrow-band, and near-infrared photodetector with a gain [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(26): 12990-12997.
- [82] Lee M L, Chi P F, Sheu J K. Photodetectors formed by an indium tin oxide/zinc oxide/p-type gallium nitride heterojunction with high ultraviolet-to-visible rejection ratio[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(1): 013512.
- [83] Xu T, Wu Y K, Luo X G, *et al.* Plasmonic nanoresonators for high-resolution colour filtering and spectral imaging[J]. *Nature Communications*, 2010, 1: 59.
- [84] Park H, Dan Y P, Seo K, *et al.* Filter-free image sensor pixels comprising silicon nanowires with selective color absorption[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(4): 1804-1809.
- [85] Jansen-van Vuuren, R D, Pivrikas A, Pandey A, *et al.* Colour selective organic photodetectors utilizing ketocyanine-cored dendrimers[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(22): 3532-3543.
- [86] Su Z S, Li W L, Chu B, *et al.* High response organic ultraviolet photodetector based on blend of 4, 4', 4''-tri(2-methylphenyl phenylamino)triphenylamine and tris(8-hydroxyquinoline) gallium [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(10): 103309.
- [87] Wang W B, Zhang F J, Du M D, *et al.* Highly narrowband photomultiplication type organic photodetectors [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(3): 1995-2002.
- [88] Reynaert J, Arkhipov V I, Heremans P, *et al.* Photomultiplication in disordered unipolar organic materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(6): 784-790.
- [89] Cui Y X, Fung K H, Xu J, *et al.* Ultrabroadband light absorption by a sawtooth anisotropic metamaterial slab[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1443-1447.
- [90] Cui Y X, He Y R, Jin Y, *et al.* Plasmonic and metamaterial structures as electromagnetic absorbers [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2014, 8(4): 495-520.
- [91] Wang W Y, Cui Y X, Fung K H, *et al.* Comparison of nanohole-type and nanopillar-type patterned metallic electrodes incorporated in organic solar cells [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12: 538.
- [92] Lu H D, Tie S N, Liu J. Absorption enhancement of crystalline silicon thin film solar cell using nano binary silver grating [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(8): 080401.
- 卢辉东, 铁生年, 刘杰. 银纳米光栅增加晶体硅薄膜太阳能电池光吸收的研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(8): 080401.
- [93] Ji T, Wang Y S, Cui Y X, *et al.* Flexible broadband plasmonic absorber on moth-eye substrate [J].

Materials Today Energy, 2017, 5: 181-186.

- [94] Wang Z Y, Hao Y Y, Wang W Y, *et al.* Incorporating silver-SiO<sub>2</sub>, core-shell nanocubes for simultaneous broadband absorption and charge collection enhancements in organic solar cells [J]. Synthetic Metals, 2016, 220: 612-620.
- [95] Wang Y, Wang X, Li L W. Properties of light trapping of thin film solar cell based on surface plasmon polaritons [J]. Laser & Optoelectronics

Progress, 2015, 52(9): 092401.

王玥, 王暄, 李龙威. 基于表面等离子激元薄膜太阳能电池陷光特性的研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(9): 092401.

- [96] Hao Y, Hao Y Y, Sun Q J, *et al.* Broadband EQE enhancement in organic solar cells with multiple-shaped silver nanoparticles: optical coupling and interfacial engineering [J]. Materials Today Energy, 2017, 3: 84-91.