

doi:10.3788/gzxb20184710.1004002

低电压倍增型高比探测率蓝光有机光电探测器

安涛, 龚伟, 刘欣颖

(西安理工大学 自动化与信息工程学院, 西安 710048)

摘 要:选取光电倍增结构探测器,在聚(3-己基噻吩)(P3HT):[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PC₆₁BM)中掺入小比例碳 60(C₆₀)作电子陷阱,研究了在陷阱辅助作用下引入阴极空穴隧穿注入产生光电倍增的机理以及 C₆₀ 浓度对器件光电性能的影响.当电子陷阱 C₆₀ 浓度为 1.5 wt.% 时,-0.5 V 偏压下探测器在波长为 455 nm、光功率为 0.21 mW·cm⁻² 光照下外量子效率为 436.4%,响应度为 1.62 A·W⁻¹,比探测率为 2.21×10¹³ Jones,线性动态范围约为 100 dB.光照下部分光生电子被活性层中的陷阱俘获,特别是在靠近阴极 Al 处的电子积累,将诱导阴极空穴隧穿注入,结合利用体异质结探测器低工作电压的优势,可大幅提高光电流,从而获得低工作电压、高比探测率的探测器.

关键词:有机光电探测器;光电倍增;电子陷阱;空穴隧穿注入;比探测率

中图分类号:O471.4;O472+.4;O472+.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-4213(2018)10-1004002-8

High Detectivity Blue-light Organic Photodetectors with Photomultiplication at Low Voltage

AN Tao, GONG Wei, LIU Xin-ying

(College of Automation and Information Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Photomultiplication structure that introduces a small proportion of C₆₀ ([60] Fullerene) as electron traps into P3HT (Poly(3-hexylthiophene)) : PC₆₁ BM ([6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester) was applied to organic photodetectors. The photomultiplication mechanism based on trap assisted hole tunneling injection and the role of C₆₀ concentration on device photoelectric performances were investigated. When the C₆₀ doping concentration was 1.5wt.%, the resulting photodetector exhibits a 436.4% external quantum efficiency, a 1.62 A·W⁻¹ responsivity, a 2.21×10¹³ Jones detectivity and about 100 dB linear dynamic range at -0.5 V under 455 nm (0.21 mW·cm⁻²) illumination. The advantage of bulk heterojunction photodetectors that can operate under low bias, combined with the cathode hole tunneling injection which originates from some photoinduced electrons trapped in the active layer especially for the accumulation of electrons near the cathode, was utilized to improve light current dramatically. Thus the photodetector with high detectivity and low operating voltage was obtained.

Key words: Organic photodetectors; Photomultiplication; Electron trap; Hole tunneling injection; Detectivity

OCIS Codes: 040.5160; 160.4890; 230.5160; 310.6845

0 引言

有机材料具有高消光系数、能带可调控等优点,在光电器件领域得到广泛关注^[1-4].大多数有机光电探测器(Organic Photodetectors, OPDs)的光电响应源于光生载流子的收集,光子收集效率、激子解离效率、光生载流子的收集效率将外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)限制在 100% 以下^[5].常规结构的光

基金项目:陕西省自然科学基金面上项目(No.2015JM6267)资助

第一作者:安涛(1964—),男,副教授,博士,主要研究方向为新型功率半导体器件、新型有机半导体光电器件等.Email: antao@xaut.edu.cn

收稿日期:2018-05-28; **录用日期:**2018-08-11

<http://www.photon.ac.cn>

电探测器(光敏二极管)虽具有较低的工作电压和电流噪声,然而,由于EQE小于100%,响应度也不会太高,若要实现高灵敏度的光学检测,通常需要使用复杂的设备降低环境噪声^[6].因此,通过增强OPDs的响应度来提高比探测率至关重要.近几年已有研究通过陷阱辅助载流子隧穿注入实现光电倍增(Photomultiplication, PM)^[7-10]. LI Ling-liang^[8]通过在聚(3-己基噻吩)(P3HT)中掺杂小比例的[6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯(PC₆₁BM)作电子陷阱,引入外电路空穴注入实现光电倍增,探测器在波长为460 nm处的EQE约为16000%,然而器件的工作电压过高(-19 V),暗电流过大,不利于提高比探测率. WANG Yue^[9]采用聚乙氧基乙烯亚胺(Polyethylenimine Ethoxylated, PEIE)修饰氧化铟锡(Indium Tin Oxide, ITO)制备了基于P3HT:PCBM的倒装结构,借助表面电荷限制作用引入电子注入, -0.5 V偏压时探测器在550 nm波长下(光强为3.09 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)的光响应度达到7.91 $\text{A} \cdot \text{W}^{-1}$,但器件的暗电流并没有降低,从而比探测率没有得到提高,影响了探测器灵敏度. NIE Ri-ming^[10]利用活性层与随后热蒸镀的MoO₃形成“光开关”,存储与释放外电路注入载流子,从而在1 V偏压下、波长为460 nm处的EQE达到1000%.然而这种结构需要给体材料存在体陷阱,材料选择受限,增加了设计和工艺上的复杂性.

为了解决现有光电倍增型探测器工作电压过高、暗电流较大、结构复杂等问题,本文设计了一种在低工作电压下具有较高EQE的同时保持高比探测率,且工艺简单的有机光电探测器.首先制备了基于P3HT:PC₆₁BM为活性层的体异质结探测器作为参考器件,接着在活性层中掺杂小比例的C₆₀作电子陷阱,通过电压-电流曲线、原子力显微镜、线性动态范围、空穴迁移率、瞬态特性研究了光电倍增机理,最终得到了C₆₀的最优掺杂比例.

1 实验

1.1 器件制备

P3HT、PC₆₁BM、C₆₀均购买于西安宝莱特光电科技有限公司.所有器件均制备在ITO玻璃衬底上,衬底面积为20 mm×20 mm,方块电阻为15 $\Omega \cdot \square^{-1}$.活性层溶液制备:将P3HT(10 mg)、PCBM(10 mg)与C₆₀(0、0.1、0.3、0.6 mg)溶于1 mL氯苯,然后在室温下用恒温磁力搅拌器充分搅拌12 h.器件制备:对ITO掩膜、图形刻蚀后,用大量纯水冲洗,接着依次用去离子水、丙酮、无水乙醇分别超声清洗15 min,然后用氮气枪吹干备用.在旋涂活性层之前以3 500 rpm(60 s)将PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid)旋涂于ITO衬底上,并在100℃的数控加热板上退火10 min.接着将活性层溶液以500 rpm(60 s)旋涂于ITO上,在100℃的数控加热板上退火10 min以挥发溶剂.然后真空蒸镀100 nm Al电极层(蒸镀速率为0.3 $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$),蒸镀速率和膜厚由石英振荡监视器控制,最后在真空中进行15 min退火.器件的有效面积(阳极和阴极的重叠部分)为1 cm^2 .器件的基本结构为ITO/PEDOT:PSS(35 nm)/P3HT:PCBM:C₆₀(160 nm)/Al(100 nm),器件结构和材料能级^[8,11]如图1所示.

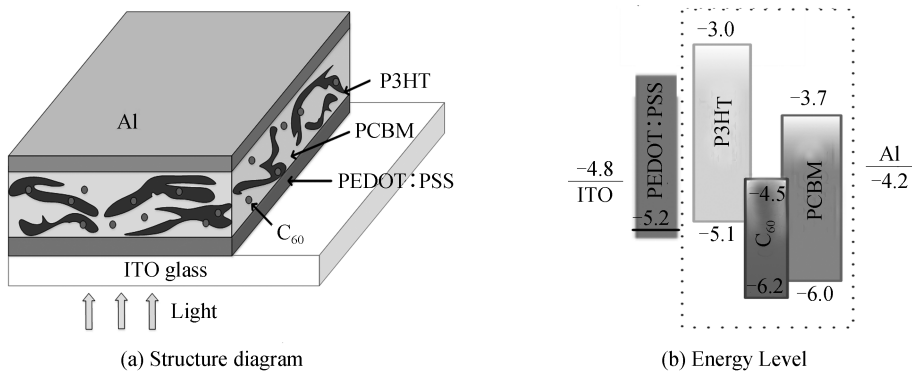


图1 探测器结构与能级
Fig.1 Structure diagram and energy level diagram of the OPDs

1.2 表征技术与测量

器件的电流-电压(J - V)曲线由KEITHLEY 2636B半导体测试系统测量.光源为波长 $\lambda = 455 \text{ nm}$ 的蓝光二极管(爱德盛5 050),半高宽为20 nm.使用VB-400椭偏仪测量薄膜厚度.薄膜的形貌由原子力显微镜

(Dimension Icon)表征.对于线性动态范围测量,光电流由 KEITHLEY 2636B 半导体测试系统记录,用不同电压驱动蓝光二极管改变光功率 P_{in} ,其大小由 Newport 818-UV power meter 标定.对于瞬态特性测试,器件串联输入阻抗为 50Ω 的电阻,连接在 100 MHz 的数字示波器(TeKtronix TBS1104)上, 20 MHz 函数/任意波形发生器(AFC3252)给蓝光二极管供电以产生方波脉冲光信号,光照下通过示波器直接读出光响应电压 V_{rp} .所有测试均在室温大气环境下进行.

2 结果与讨论

为了系统地研究光电倍增机理以及(陷阱)掺杂浓度对器件性能的影响,分别制备了 $10:10$ (器件 A)、 $10:10:0.1$ (器件 B)、 $10:10:0.3$ (器件 C)、 $10:10:0.6$ (器件 D)四种有机光电探测器.四种器件分别在暗条件下(J_{dark})和 $\lambda=455 \text{ nm}$ ($P_{in}=0.21 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的蓝光光照下(J_{light})的 J - V 曲线如图 2(a)所示.可以看出,在引入 C_{60} 后,暗电流降低,光电流明显增大,二者均对提高探测器的光电性能起重要作用^[9].在小偏压 -0.5 V 下,器件 A 的暗电流为 $3.82 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,器件 B、C、D 的暗电流则分别为 1.41×10^{-8} 、 1.68×10^{-8} 、 $2.50 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.暗条件下四种器件在 $\pm 0.5 \text{ V}$ 时的整流比分别为 45.5、384.4、661.7、97.1,显然器件 C 有更好的整流作用.在偏压为 -0.5 V 时,器件 A 的光电流仅为 $4.19 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,而器件 B、C、D 的光电流均有明显提高,分别为 2.59×10^{-4} 、 3.40×10^{-4} 、 $2.10 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.信噪比(Signal Noise Ratio, SNR)定义为光/暗电流的比值^[12],四种器件的 SNR 分别为 1.10×10^3 、 1.84×10^4 、 2.03×10^4 、 8.41×10^3 .引入 C_{60} 后探测器的光电流和 SNR 明显提高,是因为从 Al 电极到活性层发生了电子陷阱辅助空穴隧穿注入.根据 EQE 计算公式^[8]可计算出四种探测器在光照下的 EQE,即

$$\text{EQE} = J_{\text{ph}} h\nu / P_{in} e = Rh\nu / e \quad (1)$$

式中, J_{ph} 是光电流与暗电流之差, $h\nu$ 是入射光子的能量, e 是元电荷的绝对值, P_{in} 是入射光功率, R 是光响应度.图 2(b)给出了四种探测器在 -0.5 V 、 -1.0 V 、 -2.0 V 下 EQE 与 C_{60} 浓度的关系,可以看到,器件 A 在 -2.0 V 处的最大 EQE 仅为 76.6%(电压增大时基本不变),而器件 B、C、D 在 -0.5 V 偏压时的 EQE 超过 100%,分别为 333.7%、436.4%、270.1%, -2.0 V 下器件 C 的 EQE 为 498.1%.EQE > 100% 的原因是光照下靠近阴极处的活性层中,由于 C_{60} 作为电子陷阱俘获了一部分光生电子,引起外电路空穴隧穿注入(暗条件下很难发生是由于较大的空穴注入势垒),此时光生载流子加上外电路注入载流子共同引起了 EQE > 100%.

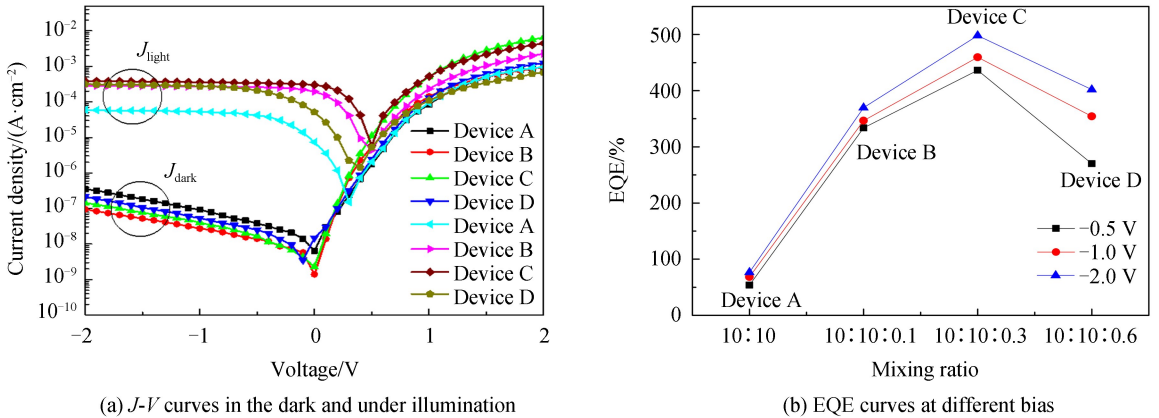


图 2 四种器件的 J - V 和 EQE 曲线

Fig.2 J - V curves and EQE curves of the four devices

对多元体异质结有机探测器而言,其光电流的大小主要取决于活性层中光生激子的产生率、解离率以及载流子输运效率,因而活性层薄膜的微观形貌是决定探测器光电性能的关键因素^[14-15].P3HT:PCBM: C_{60} 混合比分别为 $10:10:0$ 、 $10:10:0.1$ 、 $10:10:0.3$ 、 $10:10:0.6$ 的活性层薄膜其原子力显微图(AFM)如图 3,可以看到它们的形貌并没有发生太大变化.四种薄膜的均方根粗糙度 R_q 分别为 1.26、0.98、1.01、0.81 nm,表明在引入少量 C_{60} 后,活性层粗糙度降低,光电性能减弱^[14],然而从图 2 所示的光电流-电压曲线及 EQE 可知,器件 B、C、D 由于发生光电倍增其性能明显优于器件 A,所以活性层薄

膜微观形貌的改变不是探测器 $EQE > 100\%$ 的原因。

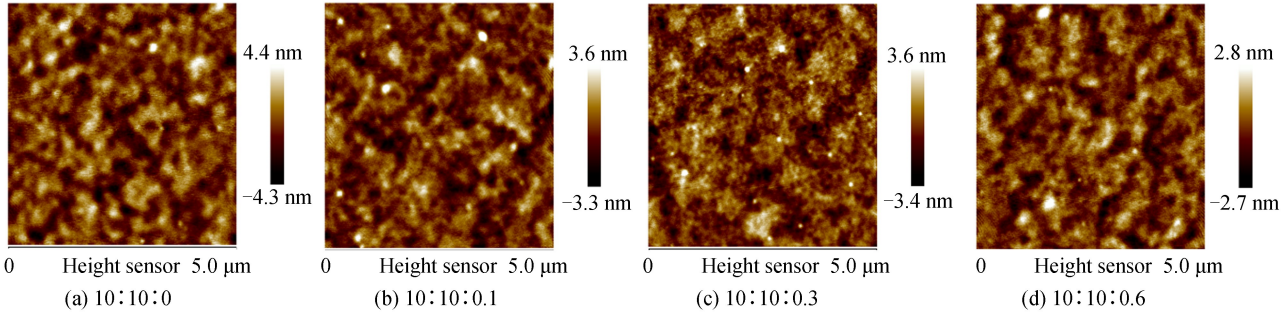


图 3 P3HT : PCBM : C₆₀ 混合比不同时薄膜的 AFM 图

Fig.3 AFMs of the films with different mixing ratios of P3HT : PCBM : C₆₀

图 4 给出了适量 C₆₀ 分子在 P3HT : PCBM 中的分布模型,当 C₆₀ 分子在 P3HT 区域时,由于 P3HT 与 C₆₀ 的最低空置能级 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 能级相差 1.5 eV,从而 P3HT-C₆₀-P3HT 可有效作为电子陷阱,如图 4(a)、(e)。同样地,当 C₆₀ 分子存在于 P3HT/PCBM 界面处时,会形成 P3HT-C₆₀-PCBM 非对称电子陷阱,如图 4(b)、(f),不过此时由于 PCBM 与 C₆₀ 的 LUMO 能级差仅为 0.8 eV,陷阱效应会减弱。当 C₆₀ 分子处于上述两种情况时,暗条件下阴极 Al 功函数和 P3HT 的最高占据能级 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) 相差较大的空穴势垒 (0.9 eV),因此很难发生从阴极到活性层中 (P3HT) 的空穴注入^[8],如图 4(d)。当探测器处于光照下,部分光生电子被陷阱俘获后,在电子积累的同时会引起 Al 电极一侧空穴的积累,于是活性层/Al 界面形成空间电荷区^[10],导致 P3HT 能带弯曲^[8],Al 功函数随之增大^[16],势垒宽度将会随之减薄,如图 4(h)。探测器在反偏压下,将引起外电路空穴隧穿注入到 P3HT 的 HOMO 能级中进而被阳极收集,此时光电流为光生电流和外电路空穴注入电流之和,因此产生光电倍增现象,即 $EQE > 100\%$ 。值得注意的是,靠近 Al 电极附近的活性层中俘获的电子将引起效果更好的能带弯曲,从而更有利于空穴隧穿注入。当 C₆₀ 分子在 PCBM 区域时,由于 Al 功函数和 PCBM 的 HOMO 能级相差更大的空穴注入势垒 (1.8 eV),如图 4(c)、(g),此时即使能带弯曲也难以发生从 Al 到 PCBM 的空穴隧穿注入^[17]。综上可知,在 P3HT 区域以及 P3HT/PCBM 界面引入的空穴隧穿注入电流是探测器光电流提高且 $EQE > 100\%$ 的关键。此外,由图 2 的 $J-V$ 曲线及 EQE 可知,随着 C₆₀ 掺杂浓度的增加,探测器的光电流先增大后减小,这是因为不同掺杂比例的 C₆₀ 在活性层中的分布情况不同。当 C₆₀ 浓度较少时,靠近阴极 Al 附近

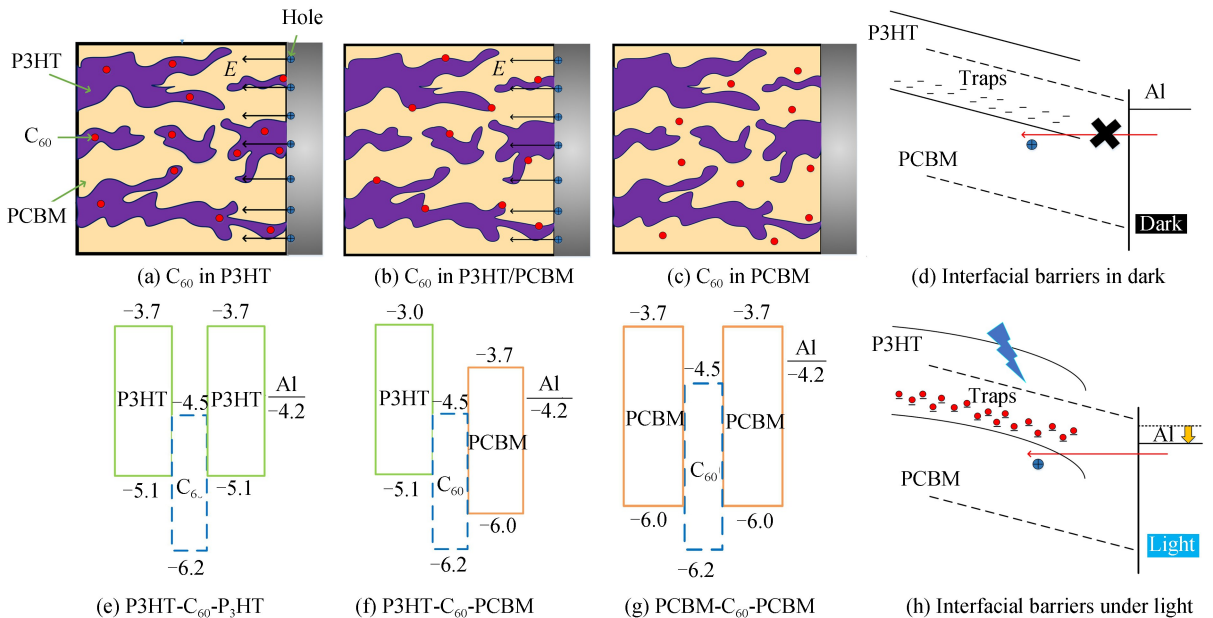


图 4 光电倍增原理

Fig.4 Schematic diagram of photomultiplication

的活性层中陷阱数目随之减少,俘获的光生电子也会减少,引起的能带弯曲程度相应减弱,于是阴极空穴注入减少^[8];当 C_{60} 浓度过大时,由于小分子 C_{60} 会聚集形成一些分离的簇或甚至连续的电子传输通道^[17],有一部分光生电子会经此通道到达阴极,从而被陷阱俘获的电子数减少,相应地阴极空穴注入减少;只有当 C_{60} 掺杂浓度适中,即为 0.3 mg 时,陷阱分布较均匀,并能引起 P3HT 较好的能带弯曲,因此探测器 C 的光电流最大。

由以上分析可知发生光电倍增的原因是外电路空穴隧穿注入,空穴是流经 P3HT 通道的主要载流子,因而活性层中的空穴迁移率也是影响 EQE 的重要因素之一。根据式(2)^[18]可知随着外加偏压的升高,空穴通过活性层的时间也会减少,EQE 便随之增大,与图 2(b)所示的 EQE 与 V 的关系相同。

$$EQE \propto \frac{\chi\tau}{T} \propto \frac{\chi\tau\mu V}{L^2} \quad (2)$$

式中, χ 为激子解离率, τ 是陷入 C_{60} 中电子的寿命, T 是空穴穿过活性层的传输时间, V 是外加电压, L 是活性层厚度, μ 是取决于电压的空穴迁移率。显然 EQE 还与空穴迁移率 μ 成正比,为了验证 C_{60} 掺杂浓度与空穴迁移率的关系,制备了基于 P3HT : PCBM : C_{60} 四种混合比的空穴主导的单极性器件,器件结构为:ITO/PEDOT : PSS/active layer/MoO₃/Al,在暗条件下测量了 J - V 曲线,根据 Mott-Gurney 方程绘制了 $J^{1/2}$ - V 曲线^[14],如图 5。可以看到在掺杂 C_{60} 后器件的空穴迁移率有了一定的提高,且随着 C_{60} 掺杂比例的增加先增大后减小。在有机半导体中,载流子迁移率很大程度上取决于材料的分子结构和形貌^[18]。粗糙度轮廓峰度系数

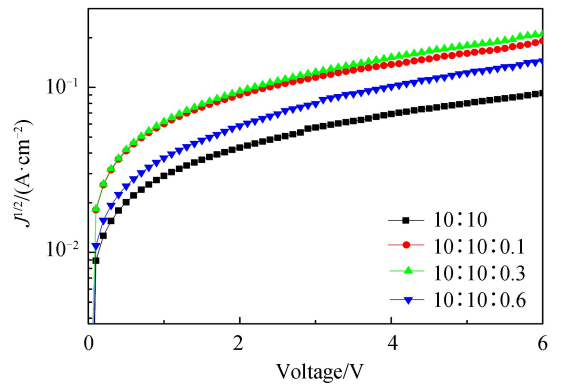


图 5 基于活性层不同混合比的单极性器件的 $J^{1/2}$ - V 曲线
Fig.5 $J^{1/2}$ - V curves of hole-only devices with different mixing ratios

(R_{ku})能更深层次说明活性层薄膜的形貌变化,即表示微粒“尖锐”程度^[3]。图 3 显示四种薄膜的 R_{ku} 分别为 3.12、5.17、5.34、3.58, R_{ku} 先增大后减小,意味着薄膜的微观凸起由“尖状”变为“钝状”再逐渐恢复“尖状”,从而 P3HT 通道界面发生变化,引起其结晶性先提高后降低^[3,15],于是空穴迁移率也随之先增大后减小,因此器件 B、C 的空穴迁移率较器件 A、D 高。这是引起光电流增大的另一原因。

因此,活性层/阴极界面的空穴隧穿注入是探测器光电流提高的主要原因。此外空穴迁移率也是提高器件性能的另一原因。

暗电流是影响比探测率 D^* 、线性动态范围(Linear Dynamic Range, LDR)等性能的重要因素,其主要来源是各自对电极的载流子注入,也就是从 ITO 侧到 PCBM(LUMO 能级)的电子注入和 Al 侧到 P3HT (HOMO 能级)的空穴注入产生的^[6,13]。在引入小比例 C_{60} 后,从 ITO 处注入的极少量电子会被图 4(e)~(g) 所示的陷阱俘获,电子积累的同时引起 ITO 一侧空穴的积累,从而在 ITO/活性层界面形成空间电荷区(电场方向由 ITO 指向活性层)^[16],阻碍电子的运动,因此器件的暗电流较掺入 C_{60} 前有所下降,如图 2(a)。暗电流的降低有利于进一步提高探测器的光电性能。

本文探测器工作电压较低得益于体异质结结构具有高激子解离率,为证明该结构的优越性,在 10 mgP3HT 中引入 0.3 mg C_{60} ,制备了结构为 ITO/PEDOT : PSS/P3HT : C_{60} /Al 的器件和活性层为单层 P3HT 的参考器件,暗条件下和在 $\lambda = 455 \text{ nm}$ ($5.54 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的蓝光光照下的 J - V 曲线如图 6。由于在单活性层器件中,使激子解离为电子和空穴的主要驱动力来自两个电极功函数差建立的内部电场(通常不足以将激子解离),只有在较强的外电场作用下才会解离形成电流^[19]。-8.0 V 偏压下,活性层为单 P3HT 的器件其光电流仅为 $7.90 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,而活性层为 P3HT : C_{60} 的器件表现出 $7.80 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光电流,提高了近一个数量级。根据式(1)可得两种结构探测器的 EQE 分别为 38.4%、379.5%,在引入 C_{60} 后同样出现了光电倍增现象($EQE > 100\%$),原因仍是陷阱辅助空穴隧穿注入。但该结构工作电压过高(-8.0 V),而且暗电流也达到了 $1.48 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,不利于提高比探测率。而在光电倍增型器件 B、C、D 中网络互穿的

体异质结构将有利于光生激子解离,于是低电压下即可获得较大的光生电流,并且此时的暗电流不会太大.由光暗电流和 EQE 可确定器件 C 的光电性能最优,其性能参数见表 1,实现了在低电压下 (-0.5 V) 获得高响应度 ($1.62\text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$)、高比探测率 ($2.21\times 10^{13}\text{ Jones}$) 且工艺简单 (掺杂、溶液旋涂法) 的有机光电探测器,各项性能参数均接近相关领域最大值^[9-10,13]. $1.62\text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的高响应度 (Responsivity, R), 比常规结构的探测器高出一个数量级 ($\lambda = 500\text{ nm}$, $U = -1\text{ V}$, $R = 0.273\text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$)^[13]; $2.21\times 10^{13}\text{ Jones}$ 的高比探测率接近目前已报道的最大值 $7.81\times 10^{13}\text{ Jones}$ ($\lambda = 460\text{ nm}$, $U = 1\text{ V}$)^[10], 比文献[9]相同电压下 (-0.5 V) 的比探测

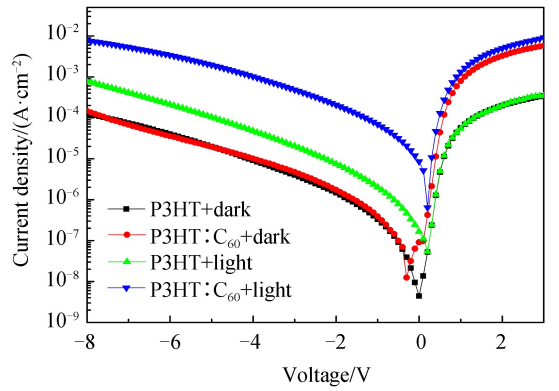


图 6 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:C₆₀/Al 结构的 J - V 曲线

Fig.6 J - V curves of the OPDs based on ITO/PEDOT:PSS/P3HT:C₆₀/Al

表 1 器件 C 的性能参数

Table 1 Performance parameters of the device C

Voltage/V	$J_{\text{dark}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$J_{\text{light}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R/(\text{A}\cdot\text{W}^{-1})$	D^*/Jones	EQE/%
-0.5	1.68×10^{-8}	3.40×10^{-4}	1.62	2.21×10^{13}	436.4
-1.0	4.04×10^{-8}	3.58×10^{-4}	1.71	1.50×10^{13}	459.5
-2.0	1.45×10^{-7}	3.88×10^{-4}	1.85	8.56×10^{12}	498.1

率提高了一个数量级 ($\lambda = 550\text{ nm}$, $P_{\text{in}} = 3.09\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, $D^* = 1.23\times 10^{12}\text{ Jones}$). 尽管 EQE 没有提高到 10^3 以上, 但本文设计的探测器可在低电压下工作, 解决了文献[8]工作电压高的问题, 也避免了文献[10]利用材料自身缺陷作为陷阱的局限性.

图 7 给出了器件 B、C、D 在 $\lambda = 455\text{ nm}$ 的不同光功率光照下的 J - V 曲线, 显然随着偏压增加光电流也在增加, 同时光电流与光强有着一致的变化趋势. 线性动态范围反映了探测器从弱光到强光的响应特性, 具有高 LDR 的光电探测器可用于强到弱光信号探测^[6,10]. 图 8 则给出了 -0.5 V 偏压下光电流与光功率的关系. 器件 B 属于 C₆₀ 掺杂较少即电子陷阱数目较少的情况, 可以看到当光强逐渐增大时, 探测器的光电流增加幅度减弱, 曲线上凸, 如图 8(a). 这是由于当光强变大时, 光生激子数目增多, 解离的电子数目也随之增多, 陷阱很快饱和, “富余”的光生电子将被阴极收集, 外电路注入空穴不再增多, 从而光电流与光功率不再是线性关系. 当电子陷阱数目较多时, 即对器件 D 而言弱光下由于光生电子较少, 能被靠近 Al 的活性层中的陷阱 (最有利于空穴注入) 俘获的电子数减少, 活性层/Al 界面积累的电荷也会相对减少, 空间电荷区电场强度减弱, 从而 P3HT 能带弯曲程度减弱, 引入的外电路空穴注入也随之减少. 只有处在强光下, 靠近 Al 电极的活性层中的陷阱才能俘获足够多的电子, 从而引起足够大的能带弯曲, 并引入更多的空穴注入提高光电流. 器件 D 的光电流与光功率的变化呈下凹趋势, 如图 8(c). 只有当陷阱数目合适时, 探测器从弱光到强光的响应

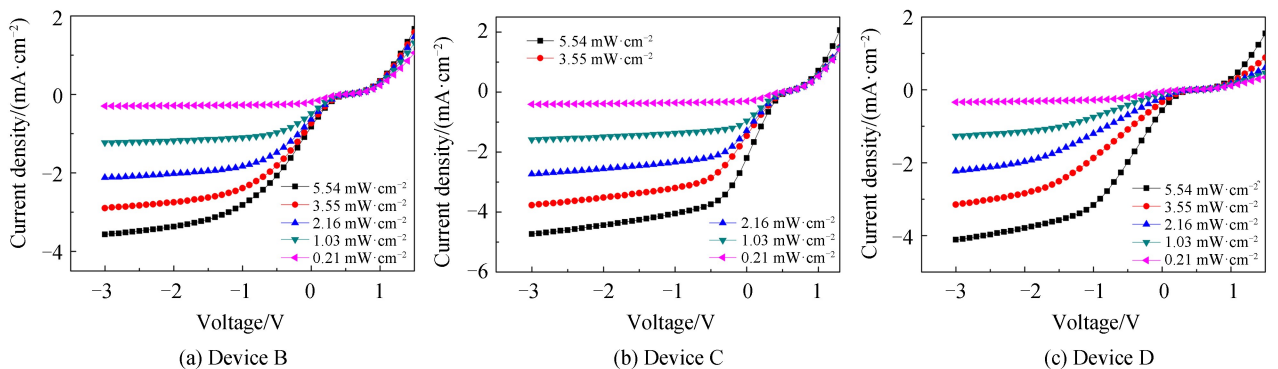
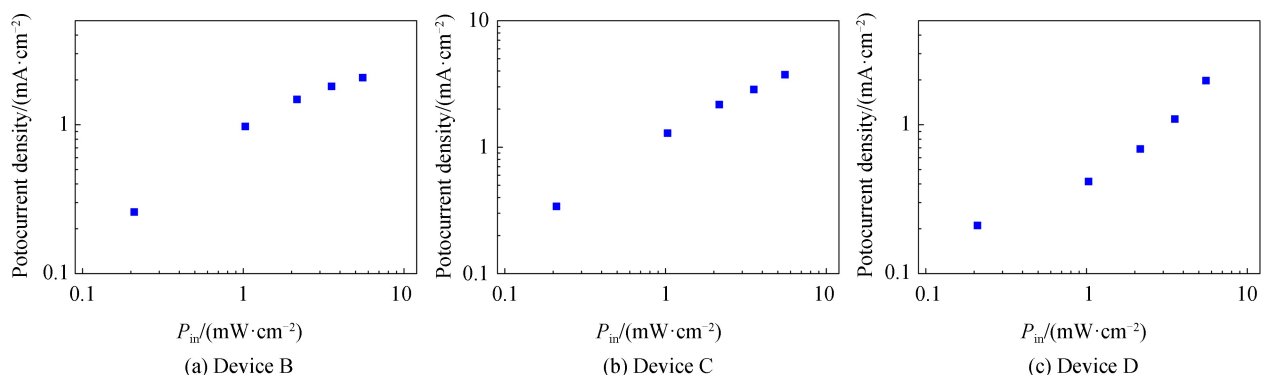


图 7 不同光功率光照下的 J - V 曲线

Fig.7 J - V curves under illumination with different light intensity

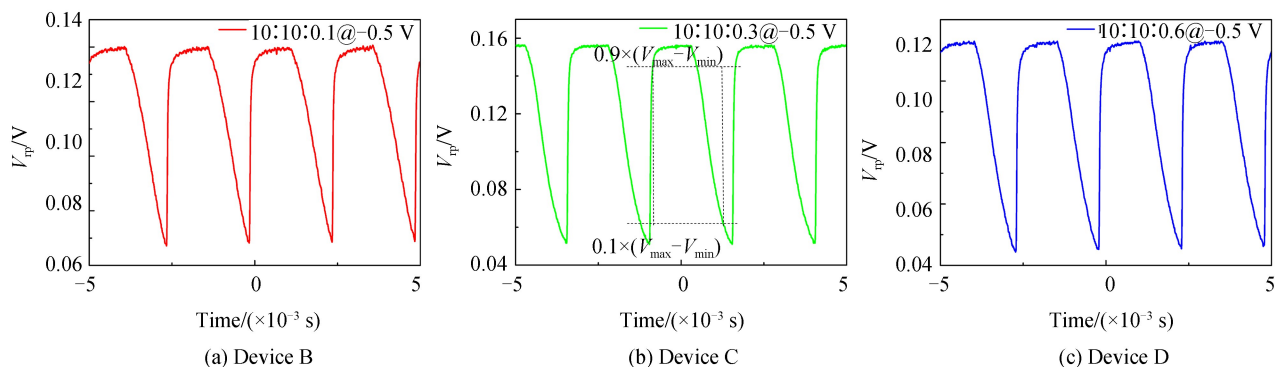
图8 -0.5 V偏压下的光电流-光功率曲线Fig.8 Photocurrent-light intensity curves under the bias of -0.5 V

特性即 LDR 才有意义,器件 C 光电流与光功率的变化曲线表现出较好的线性关系,如图 8(b),根据式(3)^[3]可计算出器件 C 的 LDR 为 97.7 dB,接近目前已报道的有机或无机光电探测器的最大值 120 dB^[10,20],若对阳极缓冲层及活性层溶液作优化处理可进一步降低暗电流即提高 LDR.

$$\text{LDR} = 20 \log \frac{J_{\text{ph}}^*}{J_{\text{dark}}} \quad (3)$$

式中, J_{ph}^* 是器件在光功率为 $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照下的光电流, J_{dark} 为暗电流.对于器件 C 而言,结合图 8(b)和式(1)可计算出 -0.5 V 偏压下光功率分别为 $0.21, 1.03, 2.16, 3.55, 5.54 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($\lambda = 455 \text{ nm}$) 光照下的 EQE, 为 $436.4\%, 337.6\%, 270.8\%, 217.2\%, 181.9\%$.在相同偏压下 EQE 随着光强的增加而减小,这是因为光强越大光生电子越多,由于陷阱饱和从而导致程度更弱的能带弯曲和空穴隧穿注入,与文献[9]得出的结论一致.

为了进一步探索 C_{60} 掺杂浓度即陷阱数目对器件性能的影响,测量了 -0.5 V 偏压下探测器在 $\lambda = 455 \text{ nm}$, $P_{\text{in}} = 42.33 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照下的瞬态响应曲线,如图 9.由示波器可直接读出光响应电压 $V_{\text{rp}} = V_{\text{max}} - V_{\text{min}}$,倍增型器件 B、C、D 对应的 V_{rp} 分别为 $0.071, 0.104, 0.067 \text{ V}$,大小关系与图 2(b)中器件在 -0.5 V 偏压下的 EQE 一致;上升时间(从 V_{rp} 的 $10\% \sim 90\%$)^[12] 分别为 $117, 126, 151 \mu\text{s}$,下降时间(从 V_{rp} 的 $90\% \sim 10\%$) 分别为 $794, 810, 873 \mu\text{s}$,与常规结构的响应时间($1 \sim 20 \mu\text{s}$)相比要慢得多^[8-9,21],原因是光生电子被 C_{60} 陷阱俘获与释放的时间较长.光照下可以看到器件 B、C、D 的幅值逐渐趋于饱和,表明此时外电路空穴有稳定的隧穿注入,电子被俘获和释放达到动态平衡^[8]. C_{60} 浓度增大时即陷阱数目增多,由于光生电子被陷阱作用的时间增长,探测器的响应时间也依次延长.对于性能最优的器件 C 而言, $126 \mu\text{s}$ 的上升时间已经达到图像传感器的成像要求^[10].

图9 -0.5 V偏压, $\lambda = 455 \text{ nm}$, $P_{\text{in}} = 42.33 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照下器件的瞬态响应曲线Fig.9 Transient response curves of devices under illumination ($\lambda = 455 \text{ nm}$) with light intensity of $42.33 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ at -0.5 V bias

3 结论

本文选取光电倍增结构探测器,在 P3HT : PCBM 中掺杂小比例 C_{60} 作电子陷阱,以旋涂的方法制得活

性层.光照下活性层吸收光子后产生激子并解离,部分光生电子被陷阱俘获,尤其是靠近 Al 侧的 C_{60} 陷阱会引起 P3HT 能带弯曲,诱导外电路空穴注入到 P3HT 中的 HOMO 能级,此时光生载流子和注入空穴一起贡献使得 $EQE > 100\%$.光电倍增机理由 $J-V$ 曲线、 EQE 、空穴迁移率、瞬态特性曲线等测试得到较系统地验证.活性层 P3HT : PCBM : C_{60} 混合比为 10 : 10 : 0.3 时探测器的光电性能最优, -0.5 V 偏压下探测器在 $\lambda = 455$ nm、 $P_{in} = 0.21$ mW \cdot cm $^{-2}$ 光照下响应度达到 1.62 A \cdot W $^{-1}$,比探测率更是达到 2.21×10^{13} Jones,线性动态范围 LDR 为 97.7 dB,此时 C_{60} 掺杂浓度即陷阱数目适中,探测器对光信号由弱到强均能表现出较好的线性响应.研究结果可为实现低电压下工作的高响应度、高比探测率、大线性动态范围的蓝光有机光电探测器提供一种简单的方法,为将来实现可见光全吸收、高性能的有机光电探测器提供参考.

参考文献

- [1] BAIERL D, PANCHERI L, SCHMIDT M, *et al.* A hybrid CMOS-imager with a solution-processable polymer as photoactive layer[J]. *Nature Communications*, 2012, **3**(6): 1175-1182.
- [2] LYONS D M, ARMIN A, STOLTERFOHT M, *et al.* Narrow band green organic photodiodes for imaging[J]. *Organic Electronics*, 2014, **15**(11): 2903-2911.
- [3] LEEM D S, LEE K H, KWON Y N, *et al.* Low dark current inverted organic photodetectors employing MoO_x : Al cathode interlayer[J]. *Organic Electronics*, 2015, **24**: 176-181.
- [4] 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.
- [5] HAMMOND W T, XUE J. Organic heterojunction photodiodes exhibiting low voltage, imaging-speed photocurrent gain [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **97**(7): 180-182.
- [6] NIE Ri-ming, ZHAO Ze-jia, DENG Xian-yu. Roles of electrode interface on the performance of organic photodetectors [J]. *Synthetic Metals*, 2017, **227**: 163-169.
- [7] CHUANG Shao-tang, CHIEN Shang-chieh, CHEN Fang-chung. Extended spectral response in organic photomultiple photodetectors using multiple near-infrared dopants[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **100**(1): 9-11.
- [8] LI Ling-liang, ZHANG Fu-jun, WANG Wen-bin, *et al.* Trap-assisted photomultiplication polymer photodetectors obtaining an external quantum efficiency of 37500% [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(10): 5890-5897.
- [9] WANG Yue, ZHU Li-jie, HU Yu-feng, *et al.* High sensitivity and fast response solution processed polymer photodetectors with polyethylenimine ethoxylated (PEIE) modified ITO electrode[J]. *Optics Express*, 2017, **25**(7): 7719-7729.
- [10] NIE Ri-ming, DENG Xian-yu, LEI Feng, *et al.* Highly sensitive and broadband organic photodetectors with fast speed gain and large linear dynamic range at low forward bias[J]. *Small*, 2017, **13**(24): 1603260.
- [11] LI Qing, LI Hai-qiang, ZHAO Juan, *et al.* Effect of various cathode modifying layers on the performances of SubPc/ C_{60} based inverted organic solar cell[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, **62**(12): 128803.
李青, 李海强, 赵娟, 等. 阴极修饰层对 SubPc/ C_{60} 倒置型有机太阳能电池性能的影响[J]. *物理学报*, 2013, **62**(12): 128803.
- [12] LI Wen-hai, LI Shang-bin, DUAN Lian, *et al.* Squarylium and rubrene based filterless narrowband photodetectors for an all-organic two-channel visible light communication system[J]. *Organic Electronics*, 2016, **37**: 346-351.
- [13] VALOUCH S, HÖNES C, KETTLITZ S W, *et al.* Solution processed small molecule organic interfacial layers for low dark current polymer photodiodes[J]. *Organic Electronics*, 2012, **13**(11): 2727-2732.
- [14] LI Ai-yuan, MIAO Xin-rui, DENG Xian-yu. Strong electron acceptor additive for achieving efficient polymer solar cells with P3HT : PCBM films by a quick drying process[J]. *Synthetic Metals*, 2013, **168**(1): 43-47.
- [15] WEI Guo-dan, WANG Si-yi, RENSHAW K, *et al.* Solution-processed squaraine bulk heterojunction photovoltaic cells [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(4): 1927-1934.
- [16] GAO Yong-li. Surface analytical studies of interfaces in organic semiconductor devices [J]. *Materials Science & Engineering R*, 2010, **68**(3): 39-87.
- [17] LI Ling-liang, ZHANG Fu-jun, WANG Jian, *et al.* Achieving EQE of 16,700% in P3HT : PC $_{71}$ BM based photodetectors by trap-assisted photomultiplication[J]. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 9181.
- [18] MIAO Jian-li, ZHANG Fu-jun, LIN Yu-ze, *et al.* Highly sensitive organic photodetectors with tunable spectral response under bi-directional bias[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, **4**(11): 1711-1717.
- [19] HUANG Wei, MI Bao-xiu, GAO Zhi-qiang. Organic electronics [M]. Beijing: Science Press, 2011: 144-235.
黄维, 密保秀, 高志强. *有机电子学* [M]. 北京: 科学出版社, 2011: 144-235.
- [20] FANG Yan-jun, GUO Fa-wen, XIAO Zheng-guo, *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.
- [21] SHIN H, KIM J, LEE C. Ternary bulk heterojunction for wide spectral range organic photodetectors[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2017, **71**(4): 196-202.

Foundation item: The Natural Science Foundation of Shaanxi (No.2015JM6267)

引用格式: AN Tao, GONG Wei, LIU Xin-ying. High Detectivity Blue-light Organic Photodetectors with Photomultiplication at Low Voltage[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(10): 1004002

安涛, 龚伟, 刘欣颖. 低电压倍增型高比探测率蓝光有机光电探测器[J]. *光子学报*, 2018, **47**(10): 1004002