

doi:10.3788/gzxb20184711.1123002

宽光谱高比探测率有机光电探测器

安涛, 龚伟

(西安理工大学 自动化与信息工程学院, 西安 710048)

摘要:为实现有机光电探测器对三基色(红、绿、蓝)的全响应以及器件性能的改善,研究了在聚(3-己基噻吩)(P3HT):[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PC₆₁BM)活性层中,掺入窄带隙材料(4,8-双-(2-乙基己氧基)-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-(4-氟代噻并[3,4-b]噻吩)(PBDT-TT-F)实现光谱拓宽以及通过提高阳极修饰层电子注入势垒来降低暗电流,改善探测器性能的方法,研究了PBDT-TT-F掺杂浓度以及修饰层厚度对探测器光电学性能的影响规律.在此基础上,获得了一个覆盖400~750 nm波长范围的探测器,并且在低偏压-1 V下三基色的线性动态范围和比探测率分别达到了81、80、81 dB和 2.7×10^{12} 、 2.0×10^{12} 、 2.6×10^{12} Jones.结果表明:在保持原有二相体异质结薄膜的微观形貌和电学特性前提下,掺入13 wt.%少量光谱拓宽材料可实现活性层的光谱拓宽.采用合适厚度的三氧化钼(MoO₃)层替换原有的聚乙撑二氧噻吩-聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)阳极修饰层,可使探测器的三基色线性动态范围和比探测率大幅提高.该研究为研发宽光谱高探测率三基色有机光电探测器提供了一种新思路.

关键词:有机光电探测器;三相体异质结;宽光谱;阳极缓冲层;比探测率

中图分类号:O471.4;O472+.4

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2018)11-1123002-8

High Detectivity and Broadband Organic Photodetectors

AN Tao, GONG Wei

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

Abstract: In order to achieve the full response of three primary colors (red, green, blue) of organic photodetectors and the improvement of devices performances, the spectral broadening of organic active layer based on tri-phase bulk heterojunction formed by Poly(3-hexylthiophene) (P3HT):[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM) doped with narrow band material poly-{[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl]-alt-[3-fluore-2-(octyloxy)cabonyl-thieno[3,4-b]thiophene-4,6-diyl]} (PBDT-TT-F) was investigated. Additionally, the dark current was reduced due to the increase of electron injection barrier by the replacement of anode buffer layer so as to improve the devices performances. The influence of PBDT-TT-F doping concentration and buffer layer thicknesses on devices optoelectronic performances was discussed systemly. On this basis, the photodetectors with 400~750 nm wide spectra was obtained. At -1 V bias, the linear dynamic range and the detectivity reached 81, 80, 81 dB and 2.7×10^{12} , 2.0×10^{12} , 2.6×10^{12} Jones respectively under illumination of three primary colors. The results show that the absorption spectra of the active layer can be broadened by adding a small amount of spectral broadening material under the premise of maintaining the morphology and electrical properties of the original binary bulk heterojunction. Utilizing Molybdenum trioxide (MoO₃) with optimized thickness to replace original Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) dry re-dispersible pellets (PEDOT:PSS) anode buffer layer so as to further improve the performance. Hence, the linear dynamic range and the detectivity of the devices were enhanced obviously. The present study paves the way for high detectivity and broadband organic photodetectors based on tri-phase bulk heterojunction.

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:2018-07-16;录用日期:2018-08-16

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

Key words: Organic photodetector; Tri-phase bulk heterojunction; Broadband; Anode buffer layer; Detectivity

OCIS Codes: 230.5160; 040.5160; 160.4890; 310.6845

0 引言

为了解决 CMOS 图像传感器填充因子低的问题^[1-2],近年来,人们采用在 CMOS 电路表面上制备有机光电探测器(Organic Photodetectors, OPDs)的方法,获得填充因子达到 100% 并且光电特性优异的有机 CMOS 图像传感器(Organic CMOS Image Sensor, OCIS)^[3-6].2013 年 MORI M^[7]展示了像素分别为 3.0、1.75、0.9 μm 高饱和度($8\ 500\ \text{e}^-/\mu\text{m}^2$)的单活性层 OCIS,但该结构仅对 350~650 nm 波长的光有强的吸收,却对红光吸收不足.为拓宽传感器响应光谱,2014 年 SEO H^[8]采用三基色叠层 OPDs 结构,虽然该结构能解决红、蓝、绿三基色全吸收问题,但却带来器件层数多、布线多、工艺复杂等问题.为此人们又将注意力集中到布线少、工艺简单且易实施的单活性层 OPDs,因而单活性层宽光谱吸收是目前急需解决的问题.

为了拓宽单活性层 OPDs 光谱响应,多相体异质结活性层的研究已引起了人们广泛重视.CHEN Fang-chung^[9]利用 P3HT:PCBM:Ir-125(4,5-benzoindotricarbocyanine)恰当的能级陷阱,获得了外量子效率大于 100% 的高增益 OPDs,但器件的比探测率(Detectivity, D^*)并没有得到提高.SHIN H^[10]在 Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl](PTB7):[6,6]-Phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester(PC₇₁BM)两相体异质结活性层中掺入 Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)](PCDTBT),虽然拓宽了响应光谱(400~750 nm),但仍未提高比探测率和线性动态范围(Linear Dynamic Range, LDR).GAO Mi-le^[11]制备了基于 P3HT:2,6-bis(trimethylstannyl)-4,8-bis(5-(octylthio)-thiophen-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b']-dithiophene(PBDTT-S1):PCBM 为活性层的 OPDs,实现了单活性层的光谱拓宽,但因 PCBM 含量过少(0.5~1 wt.%),在活性层中无法形成激子解离所需的体异质结,从而导致工作电压过高(-10 V,一般为-0.5~-5.0 V).目前 OPDs 仍存在三基色响应不全、探测率和线性动态范围较低等诸多问题^[12-14].因此,提高可见光全光谱探测能力是目前另一急需解决的问题.

为此,本文对 PBDT-TT-F 掺入 P3HT:PCBM 形成的三相体异质结探测器进行了研究.分析了 PBDT-TT-F 的掺杂浓度对活性层光谱响应以及 OPDs 的光暗电流、响应度(Responsivity, R)、比探测率等特性的影响,从中寻找其影响规律.然后研究了阳极修饰层对 OPDs 的光暗电流,特别是对暗电流进行了研究.在此基础上获得了在低工作电压下,比探测率、线性动态范围等性能参数良好的三基色有机光电探测器.

1 器件结构及工作原理

本文在研究中采用了如图 1(a)所示的器件结构,材料能级如图 1(b).其中,有机活性层采用的是 P3HT:PBDT-TT-F:PCBM 三相体异质结结构,其目的是利用三种材料的光谱互补性来拓宽 OPDs 的光谱响应范围,实现三基色全响应.

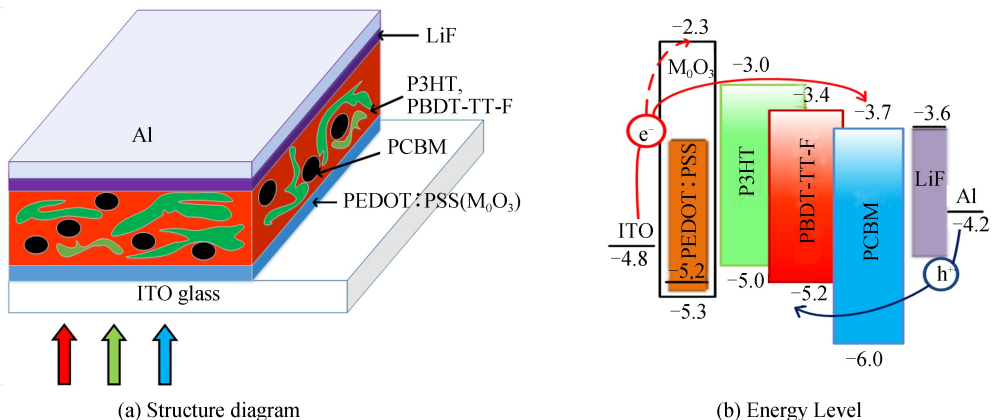


图 1 探测器结构与能级
Fig.1 Structure diagram and energy level diagram of the OPDs

当探测器施加正向电压时,由于体异质结内共混材料均与阴阳极相接触形成载流子输运通道^[5],在电场作用下,阴极注入电子由隧穿方式通过薄的氟化锂(LiF)层,然后克服有机材料与Al阴极形成的三个势垒中最小的势垒($\Delta E_{\text{PCBM}} = 0.5 \text{ eV}$, $\Delta E_{\text{PBDT-TT-F}} = 0.8 \text{ eV}$, $\Delta E_{\text{P3HT}} = 1.2 \text{ eV}$)进入PCBM的最低空置能级(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO),并输运到阳极或与阳极注入的空穴复合形成电流.同理,阳极注入的空穴几乎无需克服势垒($\Delta E_{\text{P3HT}} = 0.2 \text{ eV}$, $\Delta E_{\text{PBDT-TT-F}} = 0.4 \text{ eV}$, $\Delta E_{\text{PCBM}} = 1.2 \text{ eV}$)大量的空穴注入到P3HT的最高占据能级(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO),并与阴极注入的电子复合或被阴极收集形成很大电流,且随着电压的增加电流随之迅速增大,类似于正偏pn结特性^[14].在反向偏压时,阳极电子要克服1.1 eV势垒进入到PCBM的LUMO能级,空穴要克服0.8 eV势垒进入P3HT的HOMO能级,由于电子和空穴均要克服较高的势垒形成电流,因此电流非常小,类似于反偏pn结特性^[15].在光照时,PCBM与P3HT和PBDT-TT-F吸收光子产生光生激子.然后激子在PCBM与P3HT和PBDT-TT-F形成的P3HT:PCBM^[16-17]和PBDT-TT-F:P3HT^[17-18]体异质结界面分离,形成自由载流子.电子和空穴分别通过PCBM的LUMO能级和P3HT的HOMO能级,最后在电场作用下被相应的电极收集形成光电流.

本文探测器的光响应度 R 、比探测率 D^* 、线性动态范围LDR的计算式为^[14-15]

$$R = J_{\text{ph}}/P_{\text{in}} = (J_{\text{light}} - J_{\text{dark}})/P_{\text{in}} \quad (1)$$

$$D^* = R(2eJ_{\text{dark}})^{-1/2} \quad (2)$$

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

式中, J_{ph} 是光生电流, J_{light} 是光照下的电流, J_{dark} 是暗电流, P_{in} 是入射光功率, e 是元电荷的绝对值, J_{ph}^* 是光功率为 $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的光电流, λ 是入射光波长.

2 实验及结果分析

2.1 器件制备

在实验中选用的衬底是面积为 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$,方块电阻为 $15 \Omega \cdot \square^{-1}$ 的氧化钢锡(Indium Tin Oxide, ITO)玻璃.本文采用了ITO/PEDOT:PSS(35 nm)或 MoO_3 (10 nm)/P3HT:PBDT-TT-F:PCBM(160 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)两种器件结构,如图1.样品制备过程中首先对ITO进行图形刻蚀和超声清洗;依次旋涂PEDOT:PSS(35 nm)和P3HT:PBDT-TT-F:PCBM层,然后,真空蒸镀缓冲层LiF和电极层Al.最后,在真空下 100°C 进行15 min退火.其中,在缓冲层为PEDOT:PSS的A组实验样品中,活性层的PBDT-TT-F掺杂浓度分别为0 wt.%, 5 wt.%, 13 wt.%, 20 wt.%, P3HT:PCBM:CB(氯苯)=12 mg:8 mg:2 ml的比例保持不变.在B组实验样品中用 MoO_3 作为阳极缓冲层并选取了不同厚度(5、10、25 nm),活性层选取实验A中优化参数,其它保持不变.

2.2 活性层的光谱研究

为了满足图像传感器(探测器)对三基色均有良好光响应的要求,依据光谱的互补原理选取P3HT、

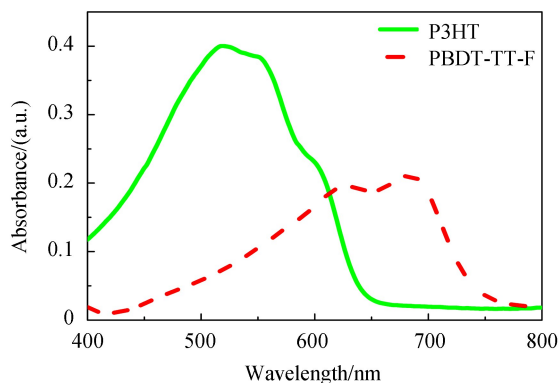


图2 P3HT, PBDT-TT-F薄膜的吸收光谱
Fig.2 Absorption spectrum of P3HT, PBDT-TT-F

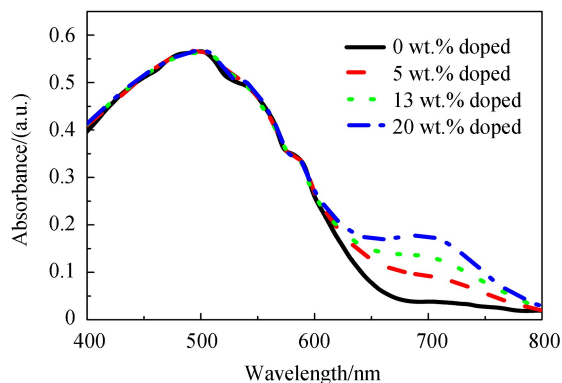


图3 P3HT:PBDT-TT-F(0, 5, 13, 20 wt.%) : PCBM薄膜的吸收光谱
Fig.3 Absorption spectrum of P3HT:PBDT-TT-F(0, 5, 13, 20 wt.%) : PCBM

PCBM 和 PBDT-TT-F 不同吸收波长的吸收材料(图 2),形成共混体异质结活性层.从图 3 可以看到,活性层的吸收光谱覆盖了 400~750 nm 整个可见光的波长,同时薄膜对 630~750 nm 红光的吸收随着 PBDT-TT-F 浓度(5 wt.%, 13 wt.%, 20 wt.%)的增加而增强.由此可知在 P3HT:PCBM 活性层掺入 PBDT-TT-F 后,实现了活性层对 400~750 nm 可见光范围内光全吸收,这表明了该混合活性层薄膜对三基色均有良好的光响应,满足彩色探测器的光谱需要.

2.3 活性层对器件光电特性的影响

众所周知活性层性能是决定探测器光电特性主要因素.为了深入探究活性层薄膜对器件电学特性的影响,在研究中制备了 PBDT-TT-F 掺杂浓度分别为 0 wt.%, 5 wt.%, 13 wt.%, 20 wt.% 的探测器.其中, P3HT:PCBM=12:8 为科研小组前期优化的混合比例.器件的电流密度-电压 J - V 特性如图 4.在测试中红、绿、蓝三基色波长和光功率分别为 630、530、460 nm 和 0.87、1.5、3.25 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

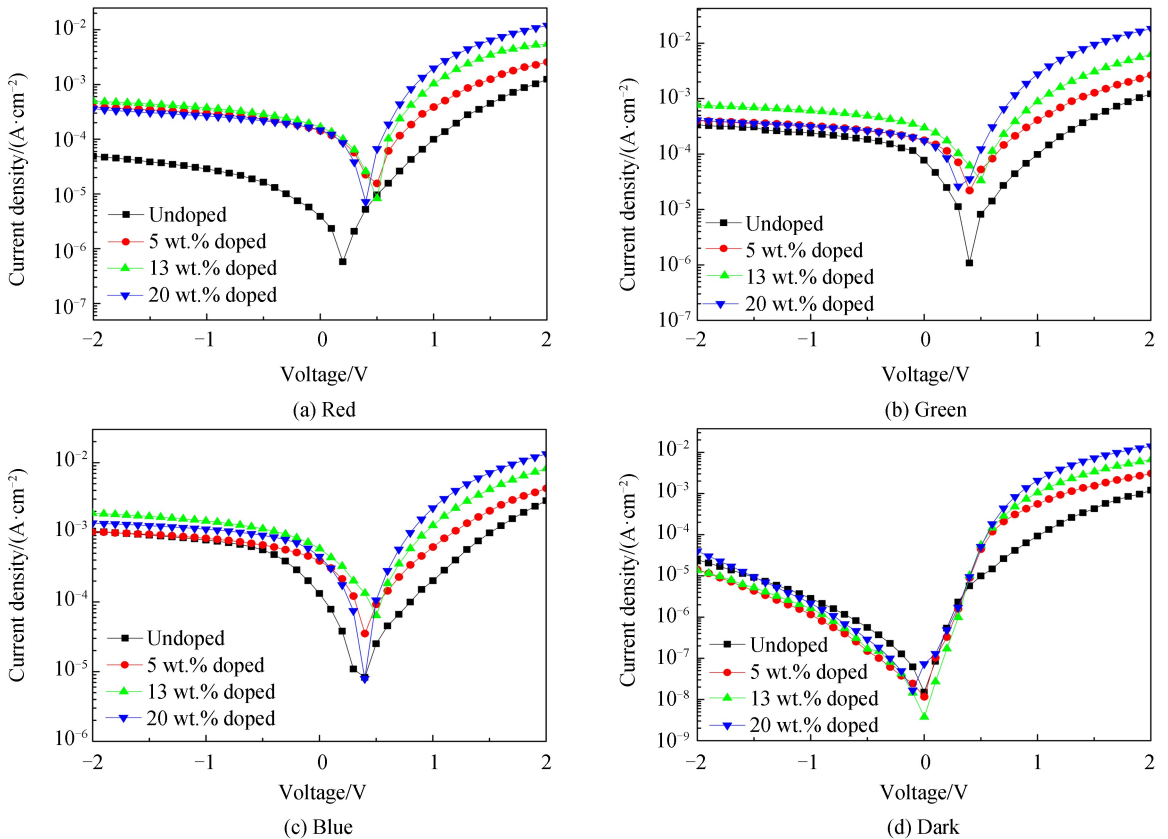


图 4 器件在三基色光照下和暗条件下的 J - V 曲线

Fig.4 J - V characteristics of devices under the illumination of three primary colors light and in the dark condition

图 4(a)显示在红光光照下,当未掺入 PBDT-TT-F 时,由于 P3HT:PCBM 薄膜对波长 >630 nm 的光几乎没有吸收,探测器对红光响应较弱.而在掺入 PBDT-TT-F 后红光光电流明显提高,并且在浓度较低时光电流随着含量增加随之增大,在 13 wt.% 时达到最大, -1 V 偏压下达到了 $3.74 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.然而,在掺杂浓度进一步增加时,光电流却随之降低,在浓度为 20 wt.%, 偏压为 -1 V 时降低到了 $2.65 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.此外,图 4(b)~(c)为蓝绿光光照下的 J - V 特性曲线,也同样具有随 PBDT-TT-F 浓度的增加先增大后降低的一致规律.由此推断光电流的这种变化规律是由 PBDT-TT-F 分子对薄膜的微观结构影响所致.为了探究其变化的真实原因,首先对薄膜的微观形貌进行了原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)分析,图 5 为不同 PBDT-TT-F 掺杂浓度下薄膜的 AFM.

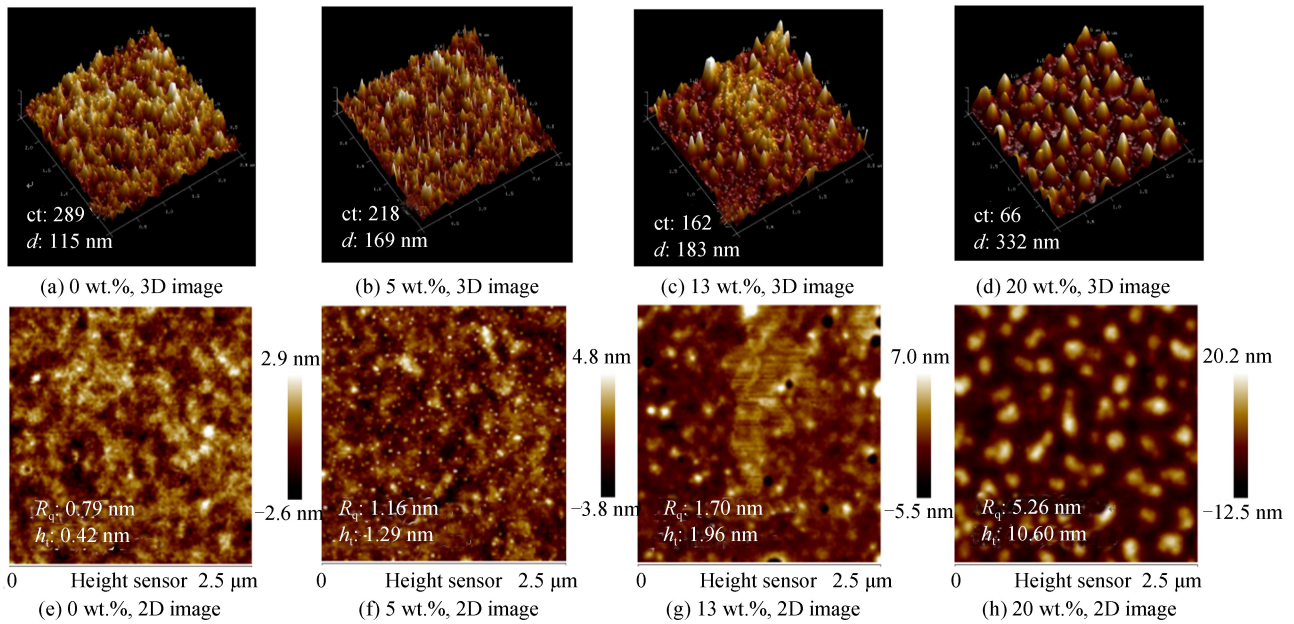


图5 P3HT:PBDDT-TT-F(0, 5, 13, 20 wt.%) : PCBM 薄膜的原子力显微镜图
Fig.5 Atomic force microscopy images of P3HT:PBDDT-TT-F(0, 5, 13, 20 wt.%) : PCBM films

由图5 AFM表征的形貌参数可知,随着PBDDT-TT-F掺入浓度的增加,薄膜表面凸起微粒的平均高度(h_c)在增高(从0.42到10.6 nm),平均直径(d)在增大(从115到332 nm),平均数量(Count, ct)在减少(从289到66个),薄膜均方根粗糙度 R_q 在增加(R_q 从0.79到5.26 nm).这表明随着PBDDT-TT-F浓度的增加,薄膜表面的凸起微粒体积不断增大,数量却在减少,载流子输运网络发生改变^[19],即通道截面在增大,数量在减少(图5(a)~(d)).这是由于在PBDDT-TT-F分子的干扰下有效促进了P3HT的堆积量和结晶度^[20],这将会引起P3HT更加有序和更强的链间作用^[21],空穴迁移率增大,但是空穴的通道数量却会随着P3HT的堆积量的增大而减少.由此分析可知,薄膜的电学特性此时主要由空穴迁移率和空穴通道数量两个因素相互决定,但二者随浓度的变化趋势相反.因此,当PBDDT-TT-F掺杂浓度较低(0 wt.%~13 wt.%)时,随着浓度的增加,P3HT的堆积量增大(通道还未明显减少,图5(a)~(c)),空穴迁移率增大,串联电阻减小,光电流增大;当PBDDT-TT-F掺杂浓度较高(大于13 wt.%)时,由于P3HT的堆积量增大通道明显减少,同时使得异质结界面进一步减小,激子的分离率较低^[20],从而引起空穴收集通道断路更为明显,收集通道减少^[17,20],导致阴极收集空穴效率明显减小,最终导致引起光电流降低.

为了进一步验证以上分析对A组器件的串联电阻进行了计算,此外制备了与A组活性层相同的ITO/PEDOT:PSS(35 nm)/P3HT:PCBM:PBDDT-TT-F(160 nm)/MoO₃(10 nm)/Al(100 nm)空穴主导电流器件,并对薄膜的空穴迁移率进行了分析计算.

在薄膜空穴迁移率测量过程中,对制备的与A组实验中PBDDT-TT-F(0 wt.%, 5 wt.%, 13 wt.%, 20 wt.%)掺杂浓度相同的空穴单极性器件进行了 J - V 特性测试,并拟合暗条件下单极性器件的 J - V 曲线,根据空间限制电荷电流(Space Limited Charge Current, SCLC)模型^[21]有

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (4)$$

式中, ϵ_r 是活性层的介电常数, μ 是空穴迁移率, L 为活性层厚度, V 是修正电压(外加电压减去内建场电压).

根据式(4)计算出不同PBDDT-TT-F掺杂浓度活性层中空穴的迁移率,在计算空穴迁移率时,外加反偏压为1 V,内建场电压为给受体LUMO能级差0.7 V,即 V 为0.3 V.例如,PBDDT-TT-F掺杂浓度为13 wt.%时活性层的空穴迁移率为 $1.91 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,其变化曲线如图6.

在串联电阻计算过程中,采用了通过拟合图4(d)的暗态 J - V 曲线,结合标准二极管方程^[17]

$$J = J_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(V - JR_s)}{nK_B T} \right] - 1 \right\} + \frac{V - JR_s}{R_{SH}} \quad (5)$$

式中, J_0 是饱和电流密度, q 是电子电量, V 是外加电压, n 是理想因子, K_B 是 Boltzman 常数, T 是绝对温度, R_s 是串联电阻, R_{SH} 为并联电阻. 根据式(5)计算出不同 PBDT-TT-F 掺杂浓度器件的串联电阻, 其变化关系如图 7.

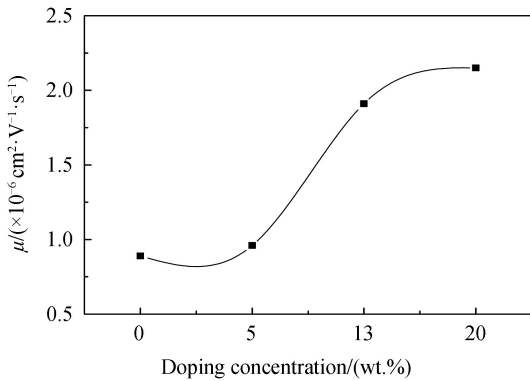


图 6 活性层空穴迁移率随 PBDT-TT-F 掺杂浓度变化
Fig.6 The hole mobility of active layer as a function of the PBDT-TT-F doping concentration

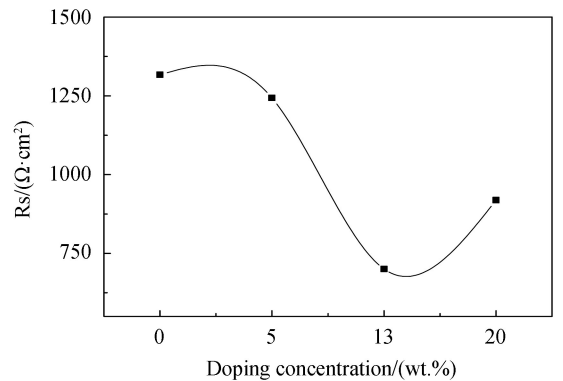


图 7 器件的串联电阻随 PBDT-TT-F 掺杂浓度变化
Fig.7 The devices series resistance as a function of the PBDT-TT-F doping concentration

由图 6 可知随着 PBDT-TT-F 浓度的增加, 薄膜的空穴迁移率随之增大, 而浓度在 0 wt.% 到 13 wt.% 范围内, 因为随着浓度增加薄膜表面凸起的微粒平均高度增高和平均直径在增大, P3HT 堆积体积增大, 空穴迁移率增大^[21]. 又因薄膜的表面整体形貌(图 5(e)、(f))仍保持着原有相对均匀的表面形貌, 凸起数量变化很小, 几乎维持不变(图 5(a)、(b)), 即空穴通道数量几乎不变^[20]. 此时, 串联电阻的变化由空穴迁移率的变化主导. 所以, 串联电阻随着 PBDT-TT-F 浓度的增加而减小(图 7), 器件光电流增大. 而浓度在大于 13 wt.% 时, 虽然空穴迁移率随 PBDT-TT-F 浓度的增加而随之增大, 但是 P3HT 大量聚集成团(图 5h), 从而导致薄膜内 P3HT 连续通路迅速减少^[20, 22], 这时空穴通道数量的改变主导着串联电阻的变化. 所以, 串联电阻随着 PBDT-TT-F 浓度的继续增加而增大(图 7), 器件光电流减小. 此外, 在 PBDT-TT-F 后暗电流有所降低, 其原因有待进一步研究(图 4(d)).

综上所述, 在 P3HT:PCBM 二相体异质结构薄膜中, 掺入少量 PBDT-TT-F 后薄膜仍能维持原有薄膜微观形貌及其载流子运输网状结构, 保持阴阳电极具有良好的载流子收集效率. 因此, 在掺入材料时, 尽可能减小其对活性层微观形貌的影响, 确保薄膜具有良好的网状结构, 避免各相分子间的相互干扰改变活性层的微观结构进而影响载流子运输和光生激子的解离.

2.4 阳极缓冲层对器件光电特性的影响

对于彩色探测器不仅仅要求高的光响应度 R , 而且要求大的线性动态范围 LDR 和高比探测率 D^* ^[14-15], 为此, 本文计算了 A 组中 PBDT-TT-F 最优掺杂浓度(13 wt.%)探测器的光电性能参数, 其结果如表 1. 从中发现该器件具有良好的 R , 但 LDR 和 D^* 并不理想. 其原因在于器件的暗电流过大. 为了进一步提高探测器的 LDR 和 D^* 性能, 需要降低器件的暗电流. 为了降低暗电流, 在研究中选取电子注入势垒较高

表 1 -1 V 偏压下器件的特性参数

Table 1 The devices performance parameters under -1 V bias

Parameters		$J_{light}/(A \cdot cm^{-2})$	$J_{dark}/(A \cdot cm^{-2})$	$R/(mA \cdot W^{-1})$	$D^*/Jones$	LDR/dB
Buffer layers						
PEDOT:PSS	Red	3.74×10^{-4}		430	5.9×10^{11}	50
	Green	6.08×10^{-4}		404	5.6×10^{11}	48
	Blue	1.46×10^{-3}	1.63×10^{-6}	449	6.2×10^{11}	51
	Average			427	5.9×10^{11}	50
MoO ₃ 10 nm	Red	1.86×10^{-4}		214	2.7×10^{12}	81
	Green	2.42×10^{-4}		162	2.0×10^{12}	80
	Blue	6.80×10^{-4}	2.00×10^{-8}	209	2.6×10^{11}	81
	Average			195	2.4×10^{12}	81

的 MoO_3 作为阳极修饰层,制备了不同 MoO_3 厚度(5 nm, 10 nm, 25 nm)的 B 组器件,并进行了 MoO_3 厚度对暗电流的影响研究,其中,活性层采用 A 组中性能良好的 P3HT : PCBM : PBDT-TT-F (13 wt.%) 活性层,其余参数不变.器件的 J - V 特性如图 8.

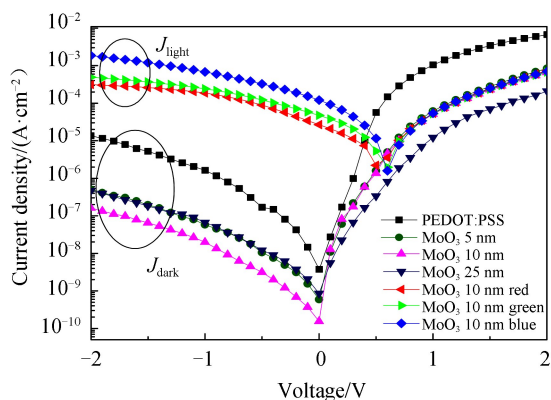


图 8 具有不同厚度 MoO_3 修饰层器件的 J - V 特性
Fig.8 The J - V characteristics of OPDs with different thickness of MoO_3 layer

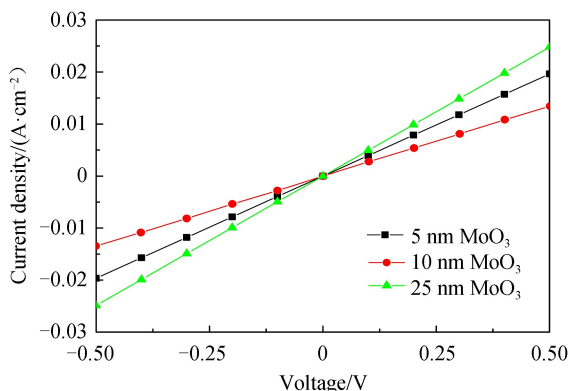


图 9 不同厚度 MoO_3 薄层的 J - V (电阻)特性
Fig.9 The J - V (resistance) characteristics of different thickness of MoO_3 layer

从图 8 可以看出采用 MoO_3 修饰层后器件的暗电流得到有效抑制, MoO_3 厚度在 10 nm 时暗电流降低为 $2.00 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,较 PEDOT : PSS 修饰的器件($1.63 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)降低了两个数量级.其原因有二,一是由于 MoO_3 的导带为 -2.3 eV ,增大了从 ITO 注入的电子势垒^[23],如图 1(b).二是并联电阻的提高, PEDOT : PSS 和 10 nm MoO_3 修饰的器件它们的并联电阻分别为 $6.14 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$.此外,还发现暗电流随着 MoO_3 厚度的增加先减小后增大.为了究其变化的真正原因,制备了 ITO/ MoO_3 (5 nm, 10 nm, 25 nm)/Al 不同厚度的简单器件,其 J - V 特性如图 9.从图 9 可以看到,随着 MoO_3 厚度的增加, MoO_3 薄膜的电阻先增大后减小,这是由于在厚度小于 10 nm 时,因 MoO_3 薄膜较薄存在许多针孔^[24],未能形成完整的 MoO_3 势垒层,阻挡电子能力(图 1(b))差,故并联电阻小,暗电流大;在厚度大于 10 nm 时,因 MoO_3 薄膜较厚在生长过程表面出现许多尖峰凸起^[25],Al 电极与 MoO_3 接触面积增大,并联电阻减小导致暗电流增大.因此可知,B 组器件暗电流随 MoO_3 厚度变化的原因在于 MoO_3 较薄时未能形成完整的电子势垒层;较厚时表面出现许多尖峰凸起,电子输运通道面积增大所致.这也与文献[25]得出的结论相一致.由以上分析可确定 MoO_3 作阳极缓冲层时的最优厚度为 10 nm,器件的三基色特性参数以及 J - V 特性分别如表 1 和图 8.在偏压为 -1 V 时,经 10 nm MoO_3 修饰的器件虽然三基色平均光响应度 R 降低了 2 倍,但平均暗电流降低了两个数量级,从而使得线性范围 LDR 和比探测率 D^* 大幅度的提高,使得三基色平均 LDR 和平均 D^* 分别提高了 2 倍和 1 个数量级.

3 结论

本文在 P3HT : PCBM 二相活性层体系中,掺杂红光吸收材料 PBDT-TT-F 后,活性层吸收光谱从蓝绿光拓宽到近红光范围(400~750 nm),实现了三基色的全吸收.实验结果表明在维持原有二相活性层薄膜微观形貌基础上掺入少量 PBDT-TT-F 不仅可实现光谱拓宽,而且由于 PBDT-TT-F 有效促进了 P3HT 的结晶,提高了空穴迁移率,器件的光电特性可得以进一步改善.采用合适厚度的 MoO_3 层替换原有的 PEDOT : PSS 阳极修饰层,虽然探测器的三基色平均光响应度 R 有所降低,但平均 LDR 和平均比探测率 D^* 分别提高了 2 倍和一个数量级.为实现一种低工作电压下对三基色全响应的高探测能力光电探测器提供了一种新方法.

参考文献

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] KAZUKO N, YOSHIHIRO S, JUNJI H, *et al.* An over 120 dB simultaneous-capture wide-dynamic-range 1.6e^- ultra-

- low-reset-noise organic-photoconductive-film CMOS image sensor [C]. International Solid-State Circuits Conference, IEEE, 2016, 110-111.
- [4] WANG X, LI Hong-fei, SU Zi-sheng, *et al.* Efficient organic near-infrared photodetectors based on lead phthalocyanine/C₆₀ heterojunction[J]. *Organic Electronics*, 2014, **15**(10): 2367-2371.
- [5] 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.
- [6] BINDA M, IACCHETTI A, NATALI D, *et al.* High detectivity squaraine-based near infrared photodetector with nA/cm² dark current[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **98**(7): 32-35.
- [7] MORI M, HIROSE Y, SEGAWA M, *et al.* Thin organic photoconductive film image sensors with extremely high saturation of 8500 electrons/ μm^2 [C]. Digest of Technical Paper-Symposium on VLSI Technology. VLSI Circuits, 2013, 22-23.
- [8] SEO H, SAKAI T, OHTAKE H. Stacked organic photoconductive films and thin-film transistor circuits separated by thin silicon nitride for a color image sensor [C]. SENSORS, IEEE, 2014, 1672-1675.
- [9] CHEN Fang-chung, CHIEN Shang-chieh, CIOUS Guan-lin. Highly sensitive, low-voltage, organic photomultiple photodetectors exhibiting broadband response[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **97**(10): 195-198.
- [10] SHIN H, KIM J, LEE C. Ternary bulk heterojunction for wide spectral range organic photodetectors[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2017, **71**: 196-202.
- [11] 高米勒. 基于 P3HT:PC₇₁BM 体系光电倍增型探测器性能提升及响应范围拓展的研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2017.
- [12] 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.
- [13] LYONS D M, ARMIN A, STOLTERFOHT M, *et al.* Narrow band green organic photodiodes for imaging [J]. *Organic Electronics*, 2014, **15**(11): 2903-2911.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] YONG J C, LEE J Y, CHIN B D, *et al.* Polymer bulk heterojunction photovoltaics employing a squaraine donor additive [J]. *Organic Electronics*, 2013, **14**(4): 1081-1085.
- [18] WU Zhen-wu, LIU Yang, WEI Shang-jiang, *et al.* Spectrum response enhancement of organic solar cell using a poly(3-hexylthiophene) photosensitizing layer [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, **29**(8): 1735-1744.
吴振武, 刘扬, 韦尚江, 等. 聚(3-己基噻吩)作为光谱增感层在有机太阳能电池光谱响应增强中的应用 [J]. 物理化学学报, 2013, **29**(8): 1735-1744.
- [19] HUANG Jing-song, GOH Teng-hooi, LI Xiao-kai, *et al.* Polymer bulk heterojunction solar cells employing Förster resonance energy transfer [J]. *Nature Photonics*, 2013, **7**(6): 479-485.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] DENG Li-juan, ZHAO Su-lin, XU-Zheng, *et al.* Mechanism of ternary polymer solar cells based on P3HT:PTB7-Th:PCBM [J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, **65**(7): 331-336.
邓丽娟, 赵谟玲, 徐征, 等. 三元 P3HT:PTB7-Th:PCBM 聚合物太阳能电池性能的研究 [J]. 物理学报, 2016, **65**(7): 331-336.
- [23] LI Wei-ming, GUO Jin-chuan, ZHOU Bin. Impact of buffer interlayer on performance of heterojunction organic photovoltaic devices [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(8): 972-976.
李卫民, 郭金川, 周彬. 缓冲夹层影响异质结有机光伏器件性能研究 [J]. 光子学报, 2012, **41**(8): 972-976.
- [24] SOULTATI A, GEORGIADOU D G, DOUVAS A, *et al.* The role of metal/metal oxide/organic anode interfaces in efficiency and stability of bulk heterojunction organic photodetectors [J]. *Microelectronic Engineering*, 2014, **117**(4): 13-17.
- [25] 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.

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

引用格式: AN Tao, GONG Wei. High Detectivity and Broadband Organic Photodetectors [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(11): 1123002

安涛, 龚伟. 宽光谱高比探测率有机光电探测器 [J]. 光子学报, 2018, **47**(11): 1123002