

引用格式: ZHANG Ruliang, PI Mingchao, AN Tao, et al. Characteristics of Ternary Organic Photodetectors Based on P3HT:PC₆₁BM:ITIC Dual Acceptors[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(6):0604002

张如亮,皮明超,安涛,等. 基于 P3HT:PC₆₁BM:ITIC 双受体三元有机光电探测器特性研究[J]. 光子学报, 2023, 52(6): 0604002

基于 P3HT:PC₆₁BM:ITIC 双受体三元 有机光电探测器特性研究

张如亮,皮明超,安涛,卢刚,王倩

(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 P3HT:PCBM 活性层中,掺入非富勒烯受体 ITIC 实现光谱拓宽以及通过改善迁移率的平衡性和活性层表面形态,进而改善探测器性能的方法,着重研究了 ITIC 受体含量对探测器光电学性能的影响。在此基础上,获得了一个覆盖 400~800 nm 波长范围的三基色探测器,并且在低偏压-1.5 V 下三基色(波长为 630、530 和 460 nm)的外量子效率 EQE 和比探测率 D^* 分别达到了 56%、68%、52% 和 1.17×10^{12} Jones、 1.4×10^{12} Jones、 1.2×10^{12} Jones。结果表明:在 P3HT:PC₆₁BM 中混入适量的 ITIC,不仅可将光谱拓宽到 400~800 nm,改善器件的光学特性,而且还可以提高激子解离率和载流子收集率,降低混合薄膜中的双分子复合,使器件电学特性得到了明显改善。本文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;体异质结;三元活性层;激子解离;ITIC

中图分类号:O471.4

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20235206.0604002

0 引言

有机光电探测器(Organic Photodetectors, OPDs)可以将电磁辐射转换为电信号,具有有机材料来源较为广泛、制备工艺简单(喷墨打印、旋涂法、卷对卷打印等)等优点^[1-3],但传统的 OPDs 和有机太阳能电池(Organic Photovoltaic, OPV)在长波区域响应不足,这是由于富勒烯及其衍生物为代表的受体材料对太阳光吸收能力弱,难以实现从紫外(Ultraviolet, UV)到可见(Visible, Vis)到红外(Near-Infrared, NIR)区域的全色发展^[4]。为了克服 OPDs 吸光能力弱的缺点,研究人员采用三元体异质结结构,选取吸收光谱互补的材料来弥补对太阳光吸收不足的问题。近年来研究人员采用厚膜策略^[5]、界面工程^[6]和多层策略^[7]等方法来提高有机光电探测器的性能,扩展光谱探测范围。随着有机半导体材料的快速发展,三元策略取得了重大突破^[8-9]。通常有机光电探测器分为光电二极管型和倍增型两大类,前者外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)不足 100%,但具有体积小,方便集成等优点;后者由于外电路载流子的注入,其 EQE 大于 100%,体积一般较大,不易集成^[10]。

WANG Hanyu 等^[11]将 PTB7 作为 PDPP3T:PC₇₁BM 的第三组分,制备了在 300~1 000 nm 范围内的全色三元聚合物光电探测器,该探测器在 850 nm 处显示了 1.57×10^{12} Jones 的比探测率 D^* ,但存在 OPDs 的 D^* 整体上低于 10^{12} Jones,其 D^* 整体偏低。LI Wei 等^[12]将超低带隙非富勒烯受体 COi8DFIC 结合到 PTB7-Th:PC₇₁BM 体系中,制备了在 400~1 000 nm 宽光谱响应的高性能 OPDs,零偏压下器件在整个光吸收范围内 D^* 均超过 2×10^{11} Jones,最大值为 6×10^{11} Jones,OPDs 依旧存在探测率低的问题。WEN S Y 等^[13]将 NFA 作为

基金项目:陕西省自然科学基金面上项目(No. 2019JM251)

第一作者:张如亮,zhangrl@xaut.edu.cn

通讯作者:安涛,antao@xaut.edu.cn

收稿日期:2022-11-27;录用日期:2023-01-29

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

P3HT:PC₆₁BM的第三组分,制备了在200~1 050 nm超宽光谱响应的高性能OPDs,在240~600 nm波段 D^* 均高于 2.0×10^{12} Jones,但是在大于600 nm的长波范围中,OPDs的比探测率下降了一个数量级,该OPDs存在对长波段的响应较弱且整体均匀性差的问题。OPDs采用加入第三组分实现宽光谱响应仍然是目前研究的热点,但光电特性不足和光谱响应均匀性低的问题是研究的难点。

本文研究三元活性层器件,采用多元组分体异质结构,以聚合物 Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)(P3HT)为给体,富勒烯 Phenyle c-61 butyric acid methyle acid(PC₆₁BM)和非富勒烯 2,2'-[[6,6,12,12-tetrakis(4-hexylphenyl)-s-indacenodithieno[3,2-b]thiophene]methylidene(3-oxo-1H-indene-2,1(3H)-diylidene)]bis(propanedinitrile)(ITIC)为受体。三种材料吸收范围互补,同时兼具富勒烯材料在活性层薄膜中的高迁移率以及非富勒烯材料在红光以及近红外光的强吸收,为实现宽光谱、高灵敏度OPDs创造了条件。

1 器件结构及关键特性参数

本文采用了如图1(a)所示的器件结构,材料能级如图1(b)所示。其中,有机活性层采用的是P3HT:PCBM:ITIC三相体异质结构,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(RGB)全响应。

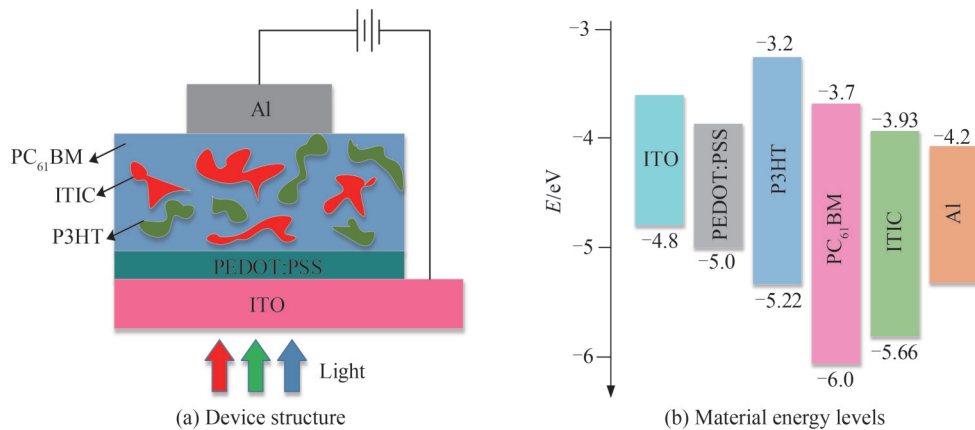


图1 三元OPDs

Fig.1 Ternary organic photodetectors

2 实验及结果分析

2.1 器件制备

采用涂有ITO(氧化铟锡)的玻璃基板做器件的衬底,面积为 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$,用浓盐酸对玻璃基板上的ITO进行刻蚀,面积为 $20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ (预留阴极),用大量纯水冲洗,然后依次在去离子水、丙酮、无水乙醇中超声清洗15 min,之后用氮气枪吹干备用。用匀胶机在刻蚀好的衬底上旋涂一层阳极缓冲层PEDOT:PSS(转速是3 500 r/min,时间60 s,100 °C的退火处理10 min)。活性层P3HT:ITIC:PC₆₁BM的质量比10 mg:X mg:(10-X) mg,改变PC₆₁BM(10-X) mg和ITIC(X) mg的量,X依次取0、1、2、3。溶剂选取邻二氯苯(o-DCB),计量为1 mL。制备好有机溶液后在室温下将溶液用磁力搅拌机充分搅拌12 h备用。旋涂约200 nm的活性层(旋涂转速为500 r/min时间为60 s,100 °C退火10 min);在 10^{-4} Pa真空下蒸镀Al电极(厚度为100 nm,并进行100 °C退火10 min)。P3HT、PC₆₁BM材料和PEDOT:PSS阳极缓冲层购买于西安宝莱特光电技术有限公司,ITIC购买于北京百灵威科技有限公司。

2.2 三元有机光电探测器的光学特性

图2(a)为P3HT、PC₆₁BM和ITIC单组份材料的吸收光谱。主体材料P3HT和PC₆₁BM的组合可以覆盖300~650 nm的较大吸收范围。ITIC分子的吸收覆盖可见光-近红外区域,在红光区域展现出强的吸收。ITIC的主吸收峰位于702 nm处,侧吸收峰位于641 nm。从图2(b)三元共混薄膜中可以看出,三种材料的吸收光谱互补。P3HT:PC₆₁BM薄膜在400 nm到600 nm范围内表现出良好的光吸收能力,但600 nm之后光

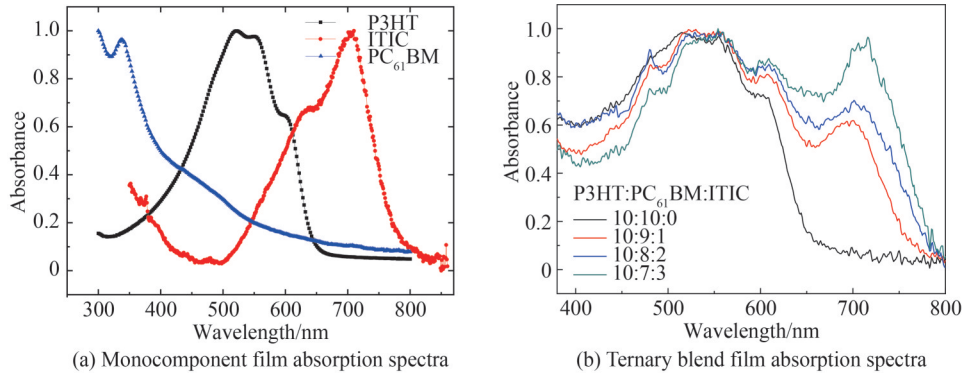


图2 单组份与三元共混薄膜吸收光谱

Fig.2 Absorption spectra of monocomponent and ternary blend film

吸收能力迅速下降,并且在650 nm之后的长波区域几乎没有吸收。引入ITIC后,共混薄膜在600 nm到750 nm范围内产生了一个新的吸收峰。随着ITIC掺入量的逐渐增加,共混膜对长波区域的吸收能力逐渐增强,这有利于拓宽P3HT:PC₆₁BM体系的长波吸收光谱。此外,改变PC₆₁BM和ITIC的比例,可以有效地调节短波区域和长波区域的吸收强度。当ITIC质量比进一步提高,PC₆₁BM:ITIC质量比为7:3时,光活性层的吸收光谱在蓝绿光波段反而出现降低,蓝光波段是因为PC₆₁BM的含量在受体中的比重有所减少,因此蓝光波段的光子捕获数目减少。P3HT质量比保持不变,共混膜在绿光波段的吸收能力变化较小。

2.3 三元有机光电探测器的电学特性

本文对四组不同质量比的三元OPDs进行*J-V*特性测试,对光活性层的电学特性展开研究。三元OPDs在三基色光照和黑暗条件下的*J-V*特性曲线如图3所示。OPDs的暗电流密度如图3(a)所示,随着双

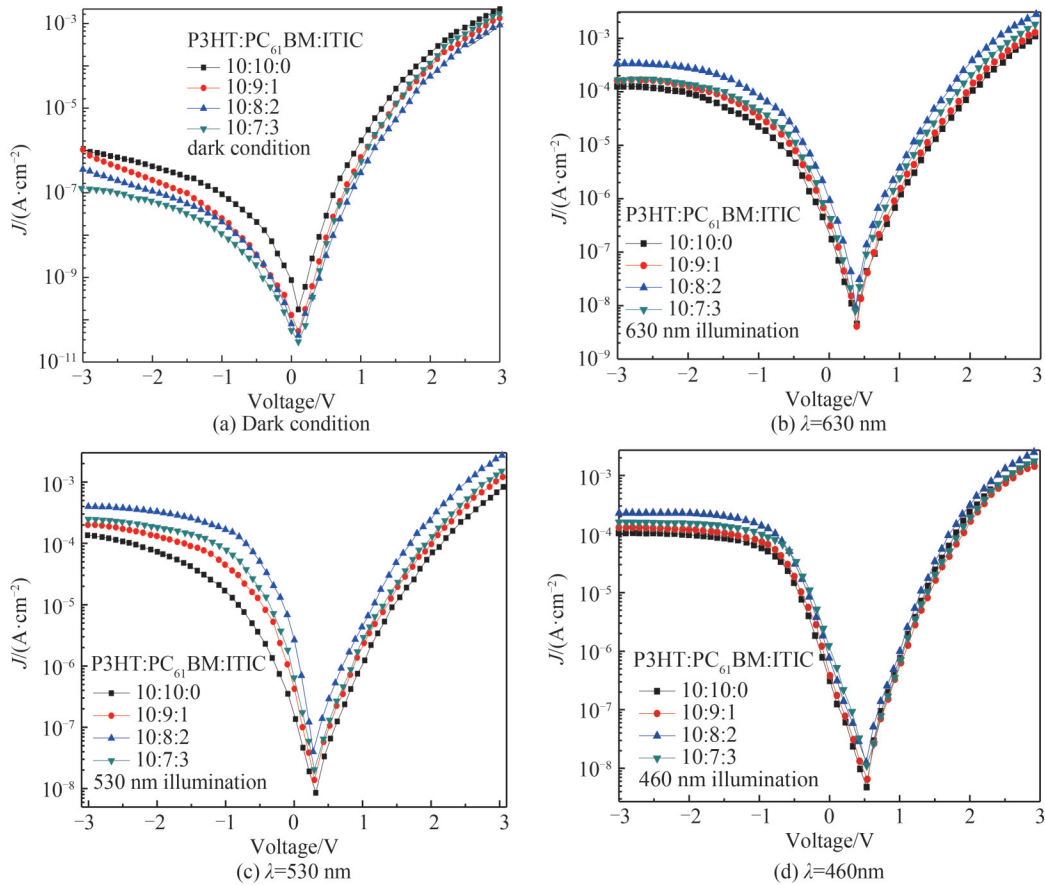


图3 不同质量比三元OPDs的*J-V*曲线

Fig.3 *J-V* curves of ternary OPDs with different mass ratio

受体中 ITIC 质量比的逐渐增加逐步减少,当 ITIC:PC₆₁BM 质量比为 3:7 时,OPDs 的暗电流密度最小,在 -1.5 V 偏压下低至 $3.31 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,很有可能是因为混合薄膜结晶度提高,缺陷态密度不断减小,导致 OPDs 暗电流降低。在红光的照射下,OPDs 电流密度如图 3(b)所示,随着双受体中 ITIC 质量比的增加,显示出先增加后减少的趋势,当活性层的质量比为 10:8:2 时,红光电流密度达到最大,在 -1.5 V 时达到 $1.91 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。其原因是一方面红光吸收材料 ITIC 的加入增强了活性层在红光波段的吸收光电流增加,另一方面 ITIC 的添加有利于形成均匀互穿的网络结构,增强了载流子的运输;当进一步增加 ITIC 含量,红光电流密度出现下降趋势,可能过多的 ITIC 影响了载流子的传输。图 3(c)、(d)显示三元 OPDs 的绿光,蓝光电流密度,与红光电流密度变化趋势一样,在质量比为 10:8:2 时,电流密度达到最大,在 -1.5 V 偏压下分别达到 $2.56 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $2.13 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。蓝绿光波段的电流密度增大原因推测可能是 ITIC 的加入促进良好网状结构的形成,增强了载流子的运输,从而提高了光电流。引起电流密度下降可能是过多的 ITIC 改变了网络结构影响了载流子的传输。

为了更好表征在全光谱下 ITIC 对于 OPDs 电学特性的影响,计算了不同质量比下的 EQE 值,如图 4 所示,从 EQE 光谱图可以得出,与经典体系二元 P3HT:PC₆₁BM 器件相比,添加 ITIC 受体的三元 OPDs 的 EQE 可以扩展到 800 nm,这是由于 ITIC 的加入促进了长波段的吸收。ITIC 的含量达到 10 wt% 时,在三基色 460 nm、530 nm 和 630 nm 处的 EQE 值分别为 52%、68% 和 56%。然而继续增加 ITIC 的含量时,EQE 值反而降低,这与 J-V 曲线表现出相同趋势。

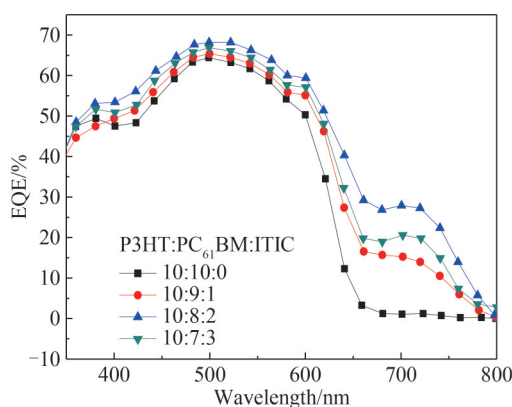


图4 -1.5V 偏压下不同质量比三元 OPDs 的 EQE 光谱
Fig.4 EQE spectra of ternary OPDs with different mass ratios at -1.5 V bias

为了探究第三组份 ITIC 的添加对活性层中电荷动力学过程的影响,采用荧光猝灭实验对不同质量比共混薄膜内部的电荷转移情况进行研究,其 PL 光谱如图 5(a)所示。三元共混膜中 P3HT 的浓度保持恒定,ITIC 的含量在 0~15 wt% 之间变化。P3HT 的 PL 强度在 P3HT:PC₆₁BM:ITIC 共混薄膜中大幅猝灭,这表明 P3HT 和 ITIC 之间存在电荷转移作用,大量激子在 P3HT:ITIC 界面处解离,降低了荧光猝灭效应。ITIC 极大地提高了器件内部的激子解离效率,从而显著提高了光电流。

同时,对双受体之间的相互作用展开研究,制备了不同质量比受体材料的活性层,通过荧光猝灭实验表征活性层内部电荷转移情况,ITIC 的 PL 峰位于 750~850 nm 处,从图 5(b)可以看出,随着中 ITIC 比例的增大,活性层属于 ITIC 的 PL 峰值明显发生猝灭,说明更多的激子在 ITIC/PC₆₁BM 界面发生解离,ITIC 与 PC₆₁BM 之间是激子解离关系。即使 PC₆₁BM 和 ITIC 之间的 $\Delta ELUMO$ 小于驱动激子解离的临界值 $0.3 \text{ eV}^{[14]}$,PL 结果仍证明受体之间出现了有效的激子解离和电荷转移。

为了进一步表明双受体 PC₆₁BM 与 ITIC 之间的相互作用能提高器件光电流,制备了仅有 ITIC、PC₆₁BM 的单受体活性层器件以及 PC₆₁BM:ITIC 的双受体活性层器件,测试了三组器件的 J-V 曲线,如图 5(c)所示。PC₆₁BM:ITIC 双受体器件的光电流密度高于活性层中仅有 PC₆₁BM 或 ITIC 的器件,表明双受体 ITIC 与 PC₆₁BM 之间的电荷转移能提高器件光电流。三元有机光电探测器中引入 ITIC 后产生了更多解离面是提升光电流的原因之一。

引入 ITIC 不仅增强了薄膜的光吸收能力,而且形成了更多解离面提高了激子解离效率。此外,光电流

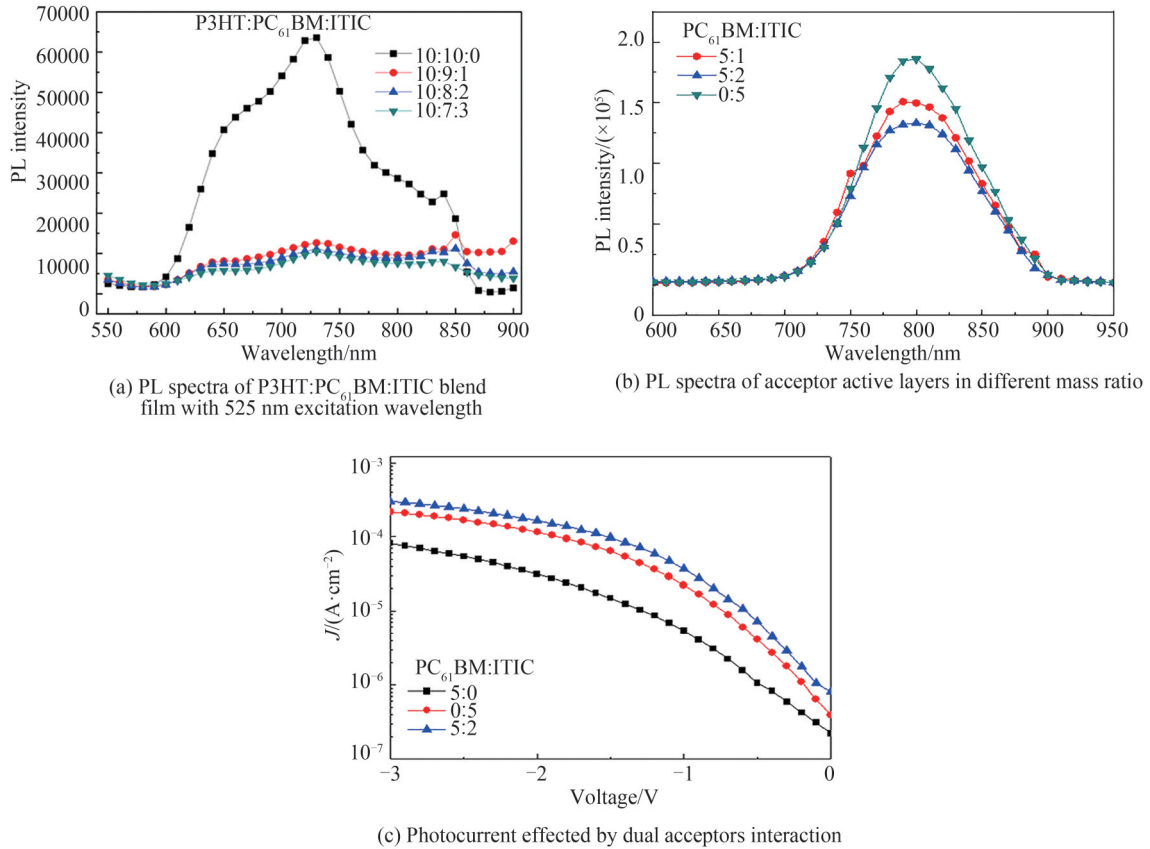


图5 双受体相互作用实验

Fig.5 Experiments on interaction between dual acceptors

密度 J_{ph} 与 EQE 的提升还与载流子传输和收集过程密切相关^[15]。为了进一步研究 ITIC 的引入对三元 OPDs 的 J_{ph} 和 EQE 影响的机理,本文展开了载流子的输运和收集研究。值得注意的是,ITIC 的 LUMO 能级低于 PC₆₁BM,这有利于诱导更多的电子从 ITIC 的 LUMO 能级通过,并在共混薄膜中形成了平滑的能级梯度,提高了三元有机光电探测器的载流子传输能力^[16-17]。随着第三组分的引入,活性层中产生了更多载流子传输通道。三元体系中激子解离和电荷传输的界面如图 6 所示,电子从 P3HT 的 HOMO 能级转移至 PC₆₁BM 或 ITIC 的 LUMO 能级,从而被阴极收集;空穴经 P3HT 的 HOMO 能级被阳极收集。

为了研究引入 ITIC 对活性层中载流子的传输和收集过程的影响,利用 J_{ph} 的光强依赖效应来表征器件内部的双分子复合情况^[18],对载流子的传输特性展开研究。在相同光强下对二元和最优三元 OPDs 进行 J -

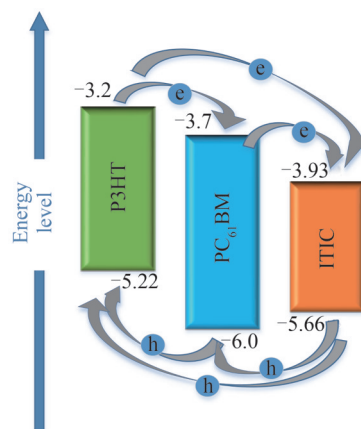


图6 三元有机活性层电荷传输

Fig.6 Charge transport of ternary organic active layer

V特性曲线测试,根据公式

$$J_{ph} \propto P_{in}^{\alpha} \quad (1)$$

拟合光电流与光强之间的依赖系数 α ,表征光活性层内部的双分子复合情况。 α 为1表明活性层中载流子被完整输运至两电极,没有发生复合现象, α 越趋近于1表明双分子复合程度越弱,活性层中电荷传输和收集效率越高^[19]。具体的二元和最优三元OPDs的光电流与光强关系如图7所示。

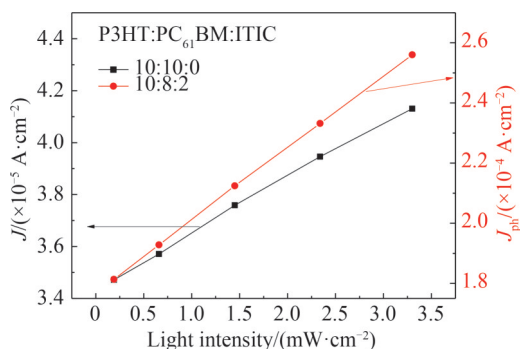


图7 二元和最优三元OPDs的光电流与光强关系

Fig.7 Photocurrent vs. light intensity of binary and optimal ternary OPDs

从图7可以看出,活性层P3HT:PC₆₁BM(10:10)和P3HT:PC₆₁BM:ITIC(10:8:2)器件的 α 值分别为0.905和0.969。含有10 wt% ITIC的最优三元OPDs的 α 值更趋近于1,表明活性层中ITIC的加入可在一定程度上降低活性层中缺陷态密度,使得双分子复合非常微弱,复合几率降低,意味着载流子传输和收集率提高^[20]。同时,由于缺陷态密度降低,双分子复合减少,使得器件暗电流降低,这与图3(d)暗电流随ITIC含量增加而降低的变化相一致,这说明了暗电流随ITIC含量降低的原因。

综上所述,向P3HT:PC₆₁BM体系引入ITIC的三元共混策略增强了薄膜的光吸收能力,提高了激子解离效率,抑制了载流子复合,提高了载流子传输和收集率,从而提高了光电流 J_{ph} 和EQE,最终提升了器件性能。然而进一步提升ITIC的含量, J_{ph} 和EQE没有随之提升反而出现降低现象。

为了阐明三元OPDs光电流 J_{ph} 和EQE出现降低现象的原因,本文研究了光活性层内部载流子的迁移能力。为此分别制备了单电子器件和单空穴器件,单电子器件结构为ITO/ZnO/活性层/Bephen/Ag,单空穴器件结构为ITO/PEDOT:PSS/活性层/MoO₃/Al。按照空间电荷限制电流(Space Charge Limited Current, SCLC)模型^[21],利用Mott-Gurney公式^[22]

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

拟合OPDs在黑暗状态下的 $J-V$ 曲线,计算不同质量比的三元活性层薄膜的空穴迁移率(μ_h)和电子迁移率(μ_e)。三元OPDs的空穴迁移率和电子迁移率如图8所示。详细的 μ_h 、 μ_e 和 μ_h/μ_e 值见表1。

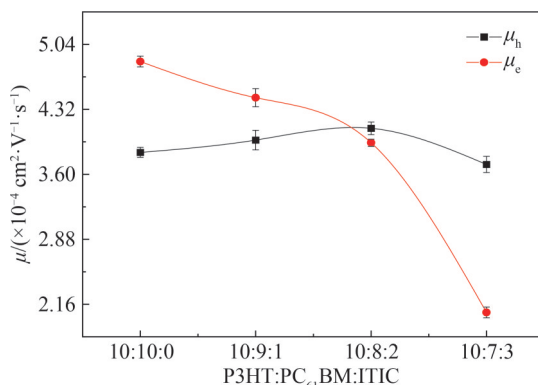


图8 不同质量比三元活性层中的电子和空穴迁移率

Fig.8 Mobility of electronic and hole in ternary active layers with different mass ratios

表1 不同质量比三元活性层中的迁移率
Table 1 Mobility in ternary active layers with different mass ratios

P3HT:PC ₆₁ BM:ITIC	10:10:0	10:9:1	10:8:2	10:7:3
$\mu_h/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	3.84×10^{-4}	3.95×10^{-4}	4.11×10^{-4}	3.71×10^{-4}
$\mu_e/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	4.85×10^{-4}	4.45×10^{-4}	3.95×10^{-4}	2.07×10^{-4}
μ_h/μ_e	0.79	0.89	1.05	1.79

二元器件P3HT:PC₆₁BM中测得的空穴迁移率以及电子迁移率分别为 $3.84\times 10^{-4}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $4.85\times 10^{-4}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。基于质量比为P3HT:PC₆₁BM:ITIC(10:8:2)的器件展现出均衡的载流子迁移率,空穴迁移率提高到了 $4.11\times 10^{-4}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,电子迁移率为 $3.95\times 10^{-4}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。最优三元活性层中的电荷传输($\mu_h/\mu_e=1.05$)相比于其它质量比的活性层更加平衡,减少了因一类电荷传输过慢造成电荷积累的现象,从而极大地降低了载流子复合效应。众所周知,高且平衡的载流子迁移率是实现高效载流子传输的必要条件。

然而当P3HT:PC₆₁BM:ITIC的质量比为10:7:3时,迁移率急剧衰减。这与光电流 J_{ph} 和EQE不增反减的趋势相同,表明ITIC的过量添加,导致薄膜形态发生巨大变化,极大地影响了激子解离以及光生载流子输运的网络结构,载流子输运收集通道部分断路,收集通道减少,导致载流子迁移率严重降低。所以当ITIC含量进一步提升,光电流 J_{ph} 和EQE反而出现骤降现象,最终影响有机光电探测器的电学特性。

对于OPDs,光活性层的表面形态对激子解离和电荷传输具有很大影响。具有良好表面形态的活性层可以抑制载流子复合并改善器件电学特性^[23]。活性层表面形态在很大程度上会影响到载流子迁移率^[24],因此本文利用原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)对不同受体比例活性层表面形态进行了表征,研究薄膜微观形貌与迁移率之间的变化规律,如图9所示,其中图9(a)是不同三元混合质量比的二维AFM图,P3HT:PC₆₁BM:ITIC的质量比分别为10:10:0,10:9:1,10:8:2和10:7:3,图(b)为对应的三维AFM图。

从图9可以清楚地看出,随着ITIC的少量添加,三元共混薄膜表面的“山丘状”团簇体积有所增大,薄膜仍保持相对较好的微观形貌。PC₆₁BM在与P3HT共混时具有典型的聚集行为。大多数的非富勒烯受体分

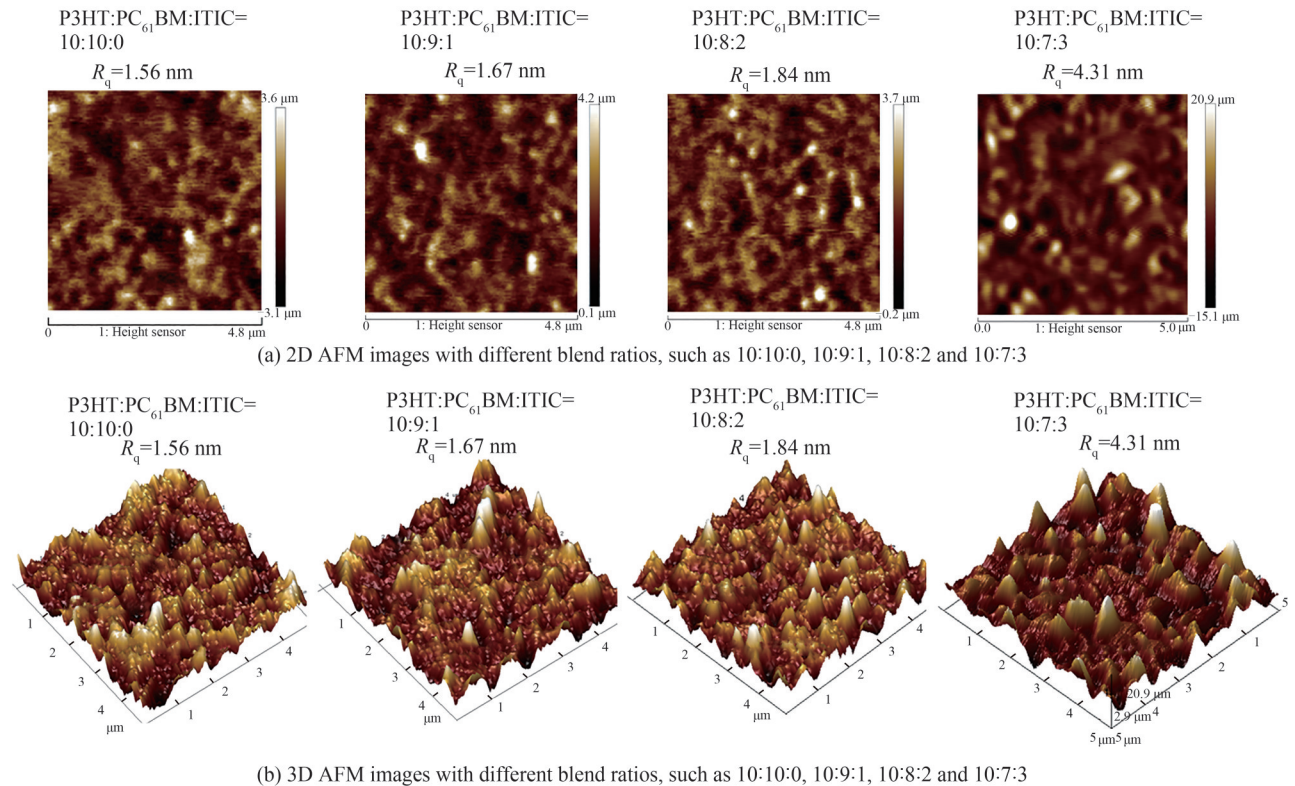


图9 不同质量比三元共混薄膜的2D和3D AFM图像
Fig.9 2D and 3D AFM images of ternary blend films with different mass ratios

子都是基于主链骨架的平面结构,引入之后容易在表面形成大尺寸的晶畴,导致相分离程度较大。而ITIC分子不同,ITIC的主体骨架上引入了四个大位阻侧基,可以限制共混薄膜中的分子平面性和大的相分离,分子聚集能力低。因此,适量ITIC的添加,不会显著改变器件的形态,薄膜在保持原网状结构情况下具有良好的电子和空穴传输通道,同时薄膜结晶增强,载流子的传输得到优化,表现出高且平衡的迁移率。

当进一步提高ITIC的质量比,P3HT:PC₆₁BM:ITIC质量比为10:7:3时,如图9(b)最右侧图所示,薄膜的 R_q 急剧增加至4.31 nm。薄膜表面的团簇形态发生显著变化,团簇形状变粗变高,与前面的“山状”纳米团簇大不相同。过量ITIC分子削弱了聚合物给体材料P3HT的结晶性,促使主体材料分子堆积量急剧增加,同时ITIC分子趋于平面的骨架结构可能会导致大的ITIC域,薄膜粗糙度增加,引起原有的网状结构严重破坏,不仅导致异质结界面面积减小,激子的解离率降低,而且空穴收集通道断路尤为明显,造成载流子收集通道减少^[25]。因此,光电流 J_{ph} 和EQE不再随着ITIC含量的增加而增大,反而出现骤然降低。

此外,光活性层的结晶降低了薄膜中缺陷密度,载流子的复合几率降低,从而降低了器件的暗电流,这与活性层中缺陷态密度减小,双分子复合减少分析相一致,进一步说明了暗电流降低的原因,反过来论证了薄膜结晶度提高,缺陷态密度减少。

2.4 器件的特性参数

响应度(R)、比检测率(D^*)和响应速度也是评估OPDs性能的关键参数。在 -1.5 V偏压下,计算P3HT:PC₆₁BM:ITIC(10:8:2)作为最优质量比三元OPDs的 R 和 D^* 值,如图10所示。从图10可以看出,P3HT:PC₆₁BM:ITIC质量比为10:8:2的最优OPDs在整个吸收光谱范围内表现出最高的 R 和 D^* 值。响应度(R)能够反映器件的光电转换能力和光敏感性。从图10(a)可以看出,质量比为10:8:2的P3HT:PC₆₁BM:ITIC的器件,响应曲线在460 nm、530 nm和630 nm处分别为 $0.238 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 $0.289 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 $0.234 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 。根据 $J-V$ 曲线可以看出,含有10 wt% ITIC的器件的 R 值的增大是由于 J_{ph} 的增加和 J_d 的降低。比探测率(D^*)能够反映光电探测器检测微弱光信号的能力。实现高探测率OPDs要求低的暗电流和高的光响应度。如图10(b)所示。含有10 wt% ITIC的三元OPDs在整个吸收光谱范围内的 D^* 值均高于 1×10^{11} Jones。

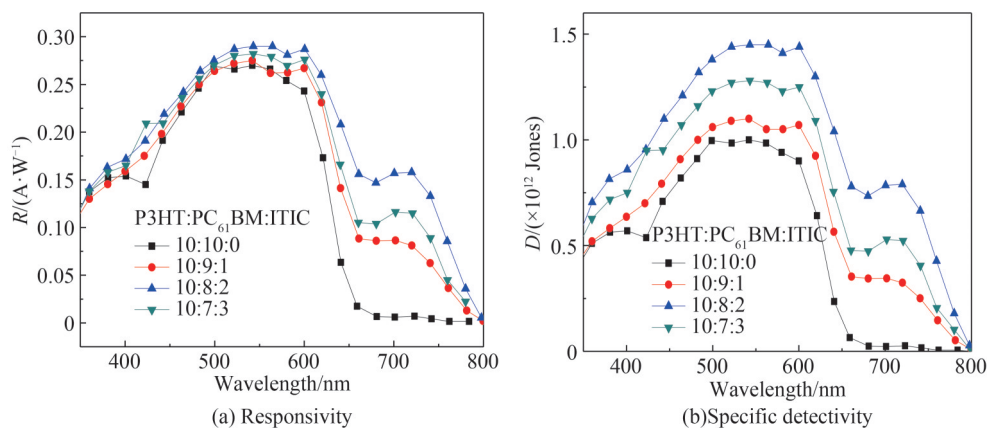


图10 -1.5 V偏压下不同质量比的三元OPDs的响应度和比探测率

Fig.10 Responsivity and specific detectivity of ternary OPDs with different mass ratios at -1.5 V bias

表2 最优三元有机光电探测器的性能参数

Table 2 Performance parameters of optimal ternary organic photodetector

Active layer	Bias/V	Light λ /nm	$R/(\text{mA}\cdot\text{W}^{-1})$	D^*/Jones	EQE/%
P3HT:PC ₆₁ BM:ITIC	-1.5	630	234	1.17×10^{12}	56
		530	289	1.4×10^{12}	68
		460	238	1.2×10^{12}	52

3 结论

将非富勒烯受体材料ITIC添加到P3HT:PC₆₁BM体异质结结构中,以拓宽有机光电探测器的光谱响应区域,实现了400~800 nm的光谱响应范围。当活性层P3HT:PC₆₁BM:ITIC质量比为10:8:2时,三元

OPDs在红绿蓝三基色光照下的EQE分别为56%、68%和52%,三元器件的比探测率(D^*)在吸收光谱范围内超过了 10^{11} Jones,在400~700 nm范围内高达 10^{12} Jones。三元OPDs响应光谱范围从600 nm拓宽至800 nm,但器件对700 nm后波长范围的光响应度较低。ITIC的加入弥补了二元共混薄膜在长波范围内的吸收不足,实现了高且平衡的载流子迁移能力,并且ITIC与原给体和受体之间均存在解离作用,提高了光电流;同时,少量ITIC的添加促进了薄膜结晶,减弱了双分子复合,降低了暗电流。

参考文献

- [1] KIM Y Y, YANG T Y, SUHONEN R, et al. Roll-to-roll gravure-printed flexible perovskite solar cells using eco-friendly antisolvent bathing with wide processing window[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1-11.
- [2] HUANG C F, CHIANG R T, CHENG Y T. A combined spin coating and lift-off process (CSLOP) to realize thick silver microstructures with a high aspect ratio for IoT applications [C]. 2021 21st International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers), IEEE, 2021: 1122-1125.
- [3] XIA Y, AGUIRRE L E, XU X, et al. All-polymer high-performance photodetector through lamination [J]. Advanced Electronic Materials, 2020, 6(3): 1901017.
- [4] CAO G, WANG F, PENG M, et al. Multicolor broadband and fast photodetector based on InGaAs-insulator-graphene hybrid heterostructure[J]. Advanced Electronic Materials, 2020, 6(3): 1901007.
- [5] ZHONG Zhiming, LI Kang, ZHANG Jiabin, et al. High-performance all-polymer photodetectors via thick photoactive layer strategy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(15): 14208-14214.
- [6] KIM S Y, CHO S J, BYEON S E, et al. Self-assembled monolayers as interface engineering nanomaterials in perovskite solar cells[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(44): 2002606.
- [7] SHI Linlin, SONG Jingcheng, ZHANG Ye, et al. High performance flexible organic photo-multiplication photodetector based on ultra-thin silver film transparent electrode[J]. Nanotechnology, 2020, 31(31): 214001.
- [8] YAN Tingting, SONG Wei, HUANG Jiaming, et al. 16.67% rigid and 14.06% flexible organic solar cells enabled by ternary heterojunction strategy[J]. Advanced Materials, 2019, 31(39): 1902210.
- [9] WANG Y, XU W, YI J, et al. Improving the exciton dissociation of polymer/fullerene interfaces with a minimal loading amount of energy cascading molecular dopant[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(33): 15977-15984.
- [10] WANG Jian, ZHAO Zijin, YANG Kaixuan, et al. A critical review on photomultiplication type organic photodetectors[J]. Acta Polymerica Sinica, 2022, 53(4): 331-353.
王健,赵子进,杨凯旋,等.倍增型有机光电探测器的研究进展[J].高分子学报,2022,53(4):331-353.
- [11] WANG Hanyu, ZHENG Yifan, QIN Ruiheng, et al. Highly sensitive panchromatic ternary polymer photodetectors enabled by Förster resonance energy transfer and post solvent treatment[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2018, 51(10): 104002.
- [12] LI Wei, XU Yalun, MENG Xianyi, et al. Visible to near-infrared photodetection based on ternary organic heterojunctions[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(20): 1808948.
- [13] WENG S Y, ZHAO M, JIANG D Y. Organic ternary bulk heterojunction broadband photodetectors based on nonfullerene acceptors with a spectral response range from 200 to 1050 nm[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(37): 20676-20685.
- [14] GU H, YAN L, SAXENA S, et al. Revealing the interfacial photoreduction of MoO₃ with P3HT from the molecular weight-dependent "Burn-in" degradation of P3HT:PC₆₁BM solar cells [J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(10): 9714-9723.
- [15] KADAM K D, KIM H, REHMAN S, et al. Compositional dynamics of the electron transport layer (ZnO:PEIE) in P3HT:PC₆₁BM organic solar cells[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 136: 106118.
- [16] WADSWORTH A, HAMID Z, KOSCO J, et al. The bulk heterojunction in organic photovoltaic, photodetector, and photocatalytic applications[J]. Advanced Materials, 2020, 32(38): 2001763.
- [17] FORTI G, NITTI A, OSW P, et al. Recent advances in non-fullerene acceptors of the IDIC/ITIC families for bulk-heterojunction organic solar cells[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2020, 21(21): 8085.
- [18] LI Qingyuan, GUO Yunlong, LIU Yunqi. Exploration of near-infrared organic photodetectors [J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(17): 6359-6379.
- [19] FAN Baobing, ZHONG Wenkai, JIANG Xiaofang, et al. Improved performance of ternary polymer solar cells based on a nonfullerene electron cascade acceptor[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(11): 1602127.
- [20] ZHANG G, YANG G, YAN H, et al. Efficient non-fullerene polymer solar cells enabled by a novel wide bandgap small molecular acceptor[J]. Advanced Materials, 2017, 29(18): 1606054.
- [21] FAN Q, SU W, GUO X, et al. A 1,1'-vinylene-fused indacenodithiophene-based low bandgap polymer for efficient polymer solar cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(10): 5106-5114.
- [22] RIMINUCCI A, GRAZIOSI P, CALBUCCI M, et al. Low intrinsic carrier density LSMO/Alq₃/AlO_x/Co organic

- spintronic devices[J]. Applied Physics Letters, 2018, 112(20): 142401.
- [23] XIE Y, YANG F, LI Y, et al. Morphology control enables efficient ternary organic solar cells[J]. Advanced Materials, 2018, 30(38): 1803045.
- [24] ZUO G, LIU X, FAHLMAN M, et al. Morphology determines conductivity and Seebeck coefficient in conjugated polymer blends[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(11): 9638–9644.
- [25] WANG H, ZHENG, QIN R, et al. Highly sensitive panchromatic ternary polymer photodetectors enabled by Förster resonance energy transfer and post solvent treatment[J]. Journal of Physics D, 2018, 51(10): 104002.

Characteristics of Ternary Organic Photodetectors Based on P3HT: PC₆₁BM:ITIC Dual Acceptors

ZHANG Ruliang, PI Mingchao, AN Tao, LU Gang, WANG Qian

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

Abstract: Traditional Organ Photodetectors (OPDs) respond not enough in long-wave region, and it is difficult to support panchromatic detection from ultraviolet to infrared regions. In order to overcome the weak absorption ability, researchers adopted a ternary heterojunction structure and the material of complementary absorption spectra. Ternary polymer high-performance OPDs, with ultra-broad spectral response, in panchromatic range, have been reported by mixing the third component. However, there are still problems existing, such as low detection rate, insufficient photoelectric characteristics, and low spectral response uniformity, which are the current research focuses in OPDs.

In order to realize panchromatic response to three primary colors, a ternary active layer with heterojunction structure was introduced to broaden spectra by mixing non-fullerene receptor ITIC in P3HT:PCBM, which can improve detection performance by achieving mobility balance and surface morphology of active layer. In the proposed ternary active layer, polymer P3HT was used as the donor, while fullerene PC61BM and non-fullerene ITIC were adopted as acceptors. The influence of ITIC acceptor mass ratio on photoelectric performance of the detector was mainly studied.

The optical characteristic analysis of proposed ternary OPDs indicates that the main material P3HT:PC61BM film has good light absorption ability from 400 to 600 nm. Moreover, ITIC molecules have stronger absorption ability in red light region, and main absorption peak is located at 702 nm. Ternary blend film produces a new absorption peak in the range of 600 nm to 750 nm. With gradual increase of ITIC ratio, the absorption ability of blend film in long-wave region enhances. By changing the ratio of PC61BM and ITIC, the absorption intensity of long-wave region can be effectively adjusted. In electrical characteristic, the J-V tests show that dark current density gradually reduces as dual acceptors increase. Under red light, the bright current density increases first and then decreases with increasing of the mass ratio of ITIC. As the mass ratio of the active layer was 10:8:2, the red current density reached a maximum of $1.91 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Mixing ITIC into an active layer enhances photocurrent absorption in red light and carriers transport.

ITIC influence on the electrical characteristics in the full spectrum was analyzed with External Quantum Efficiency (EQE) spectroscopy at different mass ratios. The EQE of ternary OPDs with ITIC extends to 800 nm, which is attributed to mixing ITIC to promote absorption in long-wave band. The effect on the charge dynamics process in active layer was investigated by fluorescence quenching experiment, to analyze charge transfer inside different mass ratios blend. Photoluminescence spectroscopy (PL) intensity of P3HT is greatly quenched in blended film, which indicates charge transfer existing between P3HT and ITIC. It improves the internal exciton dissociation efficiency and significantly increases photocurrent. By interaction experiments between dual acceptors PC61BM and ITIC, the photocurrent density of mixture is larger than that of single. Charge transfer can improve photocurrent introduction, which enhances light absorption ability and forms more efficient exciton dissociation surfaces.

In summary, an appropriate ratio of non-fullerene ITIC mixed into P3HT:PC61BM bulk heterojunction structure can widen OPDs spectrum to 400~800 nm. As a mass ratio of P3HT:PC61BM:ITIC is 10:8:2, the EQE of ternary OPDs in three primary colors is up to 56%, 68% and 52%,

respectively, and specific detection rate (D^*) of three components are up to 10^{12} Jones in the range of 400~700 nm. Response spectra range is broadened from 600 nm to 800 nm. ITIC compensates absorption of binary blend film in long-wave range, achieves high and balanced carrier mobility ability. ITIC dissociates with original donor and acceptor, which improves light current. Moreover, ITIC also reduces dark current by promoting thin film crystallization and weakening bimolecular recombination. In conclusion, the proposed dual acceptors ternary organic photodetector with complementary absorption ranges, has high mobility of fullerene in active layer film and strong absorption non-fullerene in red and near-infrared light, which contributes to wide spectrum and high sensitivity OPDs.

Key words: Organic photodetectors; Bulk heterojunction; Ternary active layer; Exciton dissociation; ITIC

OCIS Codes: 040.5160; 040.5150; 040.1880