

光电工程

Opto-Electronic Engineering

中文核心期刊 中国科技核心期刊
Scopus CSCD

纤维状有机光电探测器制备与特性研究

武雪源, 杜晓松, 刘青霞, 太惠玲, 王洋

引用本文:

武雪源, 杜晓松, 刘青霞, 等. 纤维状有机光电探测器制备与特性研究[J]. *光电工程*, 2023, **50**(1): 220151.

Wu X Y, Du X S, Liu Q X, et al. Fabrication and properties of fiber-based organic photodetectors[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, **50**(1): 220151.

<https://doi.org/10.12086/oe.2023.220151>

收稿日期: 2022-07-01; 修改日期: 2022-09-28; 录用日期: 2022-10-21

相关论文

Recent advances in soft electronic materials for intrinsically stretchable optoelectronic systems

Ja Hoon Koo, Huiwon Yun, Woongchan Lee, Sung-Hyuk Sunwoo, Hyung Joon Shim, Dae-Hyeong Kim

Opto-Electronic Advances 2022, **5**(8): 210131 doi: [10.29026/oea.2022.210131](https://doi.org/10.29026/oea.2022.210131)

Piezoresistive design for electronic skin: from fundamental to emerging applications

Fang Zhong, Wei Hu, Peining Zhu, Han Wang, Chao Ma, Nan Lin, Zuyong Wang

Opto-Electronic Advances 2022, **5**(8): 210029 doi: [10.29026/oea.2022.210029](https://doi.org/10.29026/oea.2022.210029)

飞秒激光制备柔性电子器件进展

廖嘉宁, 张东石, 李铸国

光电工程 2022, **49**(2): 210388 doi: [10.12086/oe.2022.210388](https://doi.org/10.12086/oe.2022.210388)

更多相关论文见光电期刊集群网站 



<http://cn.ojournal.org/oe>



 OE_Journal

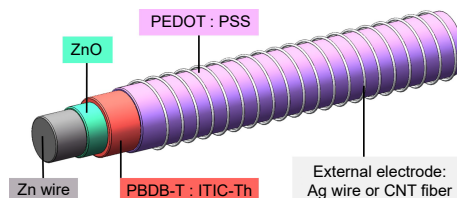


Website

DOI: 10.12086/oe.2023.220151

纤维状有机光电探测器制备与特性研究

武雪源, 杜晓松, 刘青霞, 太惠玲*, 王洋*

电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室,
光电科学与工程学院, 四川 成都 610054

摘要: 纤维状光电探测器因具有柔性可编织、全角度光探测等特性,有望在可穿戴电子领域取得广泛应用。现已报道的纤维状光电探测器多采用无机光敏材料,器件存在机械柔性受限、制备工艺复杂等问题。本文提出制备纤维状有机光电探测器(FOPD),采用浸渍提拉法依次在锌丝表面制备电子传输层(ZnO)、有机体异质结光敏层(PBDB-T:ITIC-Th)和空穴传输层(PEDOT:PSS)等功能层,最后缠绕银丝或碳纳米管纤维(CNT)作为外电极,制备了两种柔性FOPD。结果表明,两种器件在可见光波段均具有优良的响应,整流特性明显,在-0.5 V偏压下比探测率均可达 10^{11} Jones (300 nm~760 nm)。其中,CNT外电极与光敏层的界面接触更佳,器件具有更低的暗电流密度(9.5×10^{-8} A cm $^{-2}$, -0.5 V)和更快的响应速度(上升、下降时间:0.88 ms、6.00 ms)。本文的研究有望为柔性纤维器件和可穿戴电子领域的发展提供新思路。

关键词: 有机光电探测器; 纤维状光电探测器; 浸渍提拉法; 缠绕式电极

中图分类号: TB383.2; TN36

文献标志码: A

武雪源, 杜晓松, 刘青霞, 等. 纤维状有机光电探测器制备与特性研究[J]. 光电工程, 2023, 50(1): 220151

Wu X Y, Du X S, Liu Q X, et al. Fabrication and properties of fiber-based organic photodetectors[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(1): 220151

Fabrication and properties of fiber-based organic photodetectors

Wu Xueyuan, Du Xiaosong, Liu Qingxia, Tai Huiling*, Wang Yang*

State Key Laboratory of Electronic Thin Film and Integrated Devices, School of Optoelectronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

Abstract: Fiber-based photodetectors are expected to be widely used in the field of wearable electronics due to their properties of flexibility, easy-to-weave, and omnidirectional light detection. Currently reported fiber-based photodetectors mostly use inorganic photosensitive materials, which have drawbacks such as limited mechanical flexibility and complex preparation processes. In this paper, we proposed the fiber-based organic photodetector (FOPD). The electron transport layer (ZnO), organic heterojunction photosensitive layer (PBDB-T:ITIC-Th), and hole transport layer (PEDOT:PSS) were prepared on zinc wire by a solution dip-coating method layer by layer. Finally, silver wire or carbon nanotube fiber (CNT) was wrapped as the external electrode, and two kinds of flexible

收稿日期: 2022-07-01; 修回日期: 2022-09-28; 录用日期: 2022-10-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U19A2070、2210050869); 国家杰出青年科学基金项目(62225106); 四川省科技计划项目(2021YFH0186); 四川省科技创新苗子工程(2021062)

*通信作者: 太惠玲, taитай1980@uestc.edu.cn; 王洋, landlord@uestc.edu.cn。

版权所有©2023 中国科学院光电技术研究所

FOPDs were obtained and showed typical rectification characteristics. They showed a specific detection rate of 10^{11} Jones (300 nm~760 nm) at -0.5 V bias. Due to the better interface contact between the CNT external electrode and photosensitive layer, the CNT-based device exhibited lower dark current density (9.5×10^{-8} A cm^{-2} , -0.5 V) and faster response speed (rise time of 0.88 ms and fall time of 6.00 ms). The work is expected to provide new ideas for the development of flexible fiber-based devices and wearable electronics.

Keywords: organic photodetector; fiber-based photodetector; dip-coating; twisted electrode

1 引言

近年来,可穿戴电子领域快速发展。其中,电子器件是可穿戴电子设备的硬件基础^[1]。然而,大部分电子器件为平面型结构,存在柔韧性不佳、较难与人体贴合、透气性较差等问题^[2]。纤维是一种柔性材料,以其为基底可制备纤维状电子器件。目前,国内外对纤维电子器件的研究涉及能源、存储和传感等方向^[3-9]。随着以光电探测器为代表的光电子器件在国民经济各领域发挥越来越重要的作用,纤维状光电探测器这一新兴方向也逐渐受到国内外学者的重视。

与平面型光电探测器的结构和组成类似,纤维状光电探测器主要由纤芯(内电极)、光敏层和外电极构成。其中,外电极的形式主要分为导电丝缠绕与全覆盖透明薄膜两种。对于缠绕式结构器件,外电极主要包括金属丝、碳基纤维、聚合物导电纤维等。如华中科技大学高义华课题组以Ni丝为纤芯,制备NiO-ZnO异质结,外层缠绕Pt丝为外电极,实现紫外波段探测^[10];复旦大学彭慧胜课题组在Ti丝表面修饰CuZnS:TiO₂阵列光敏层,外层缠绕碳纳米管(CNT)纤维实现光生载流子的收集与传输^[11]。对于全覆盖透明电极结构器件,常用的透明电极包括金属氧化物、金属纳米线、导电聚合物、碳基薄膜等。如佐治亚理工学院王中林课题组以光纤为基底,制备ZnO-CdS光敏层,最外层沉积氧化铟锡(ITO)薄膜,该器件可与光纤系统集成^[12];南京理工大学曾海波课题组采用自组合法制备石墨烯薄膜,包裹在器件外层,石墨烯薄膜与ZnO-PVK无机-有机异质结保持紧密接触,可显著降低接触电阻^[13]。在光敏材料方面,目前已报道的纤维状光电探测器多采用无机半导体,虽然可实现优异的光电探测性能,但存在机械柔性受限、制备工艺复杂等问题。

本文提出采用具有本征柔性、光谱可调、可溶液加工和质量轻等特点的有机半导体作为光敏材料^[14],研制纤维状有机光电探测器(FOPD)。基于“内电极/

有机光敏层/外电极”的基础器件结构,在光敏层两侧分别增加电子传输层(ETL)与空穴传输层(HTL),以提升光电流并同时抑制暗电流^[15]。采用正交溶剂策略,通过溶液浸渍提拉法制备活性层和传输层,优选导电性优异的纤维作为器件的缠绕式外电极。结果显示,本文制备的FOPD具有优异的光电性能,有望推动纤维电子和可穿戴电子领域的发展。

2 实验部分

本文以锌丝作为纤维基底和内电极,在锌丝表面依次制备ZnO电子传输层、PBDB-T:ITIC-Th有机光敏层、PEDOT:PSS空穴传输层,外部缠绕Ag丝或CNT纤维外电极,分别构成Ag-FOPD和CNT-FOPD。

取直径0.4 mm、长10 cm的锌丝,依次在丙酮、无水乙醇、去离子水中超声30 min,取出后干燥,作为内电极。以2-甲氧基乙醇为溶剂、乙醇胺为稳定剂,并添加0.5 vol% FS-31改善润湿性,配制浓度为0.5 mol/L的醋酸锌溶液,常温搅拌3 h以上,作为电子传输层ZnO的前驱液。有机光敏层材料采用PBDB-T:ITIC-Th(1:1; w/w),溶于氯苯中,总浓度为20 mg/mL,50 °C搅拌12 h以上。取PEDOT:PSS(AI 4083)水溶液,添加10 vol%二甲基亚砜与0.5 vol% FS-31表面活性剂,常温搅拌12 h以上,作为空穴传输层的前驱溶液。

器件的制备流程如图1所示。为避免光敏层与内电极接触,电子传输层、光敏层和空穴传输层的浸涂长度分别为6 cm、5 cm和4 cm。器件的具体制备步骤如下:将图1(a)所示的锌丝缓慢垂直放入ZnO前驱溶液中,以6 mm/s的速度提拉,在空气中200 °C退火30 min,形成图1(b)结构;在手套箱(无水氮气环境)中以6 mm/s的速度提拉PBDB-T:ITIC-Th光敏层,110 °C退火15 min,如图1(c);以6 mm/s的速度提拉PEDOT:PSS(AI 4083)空穴传输层,110 °C退火15 min,如图1(d);采用双电机同步旋转缠绕外电

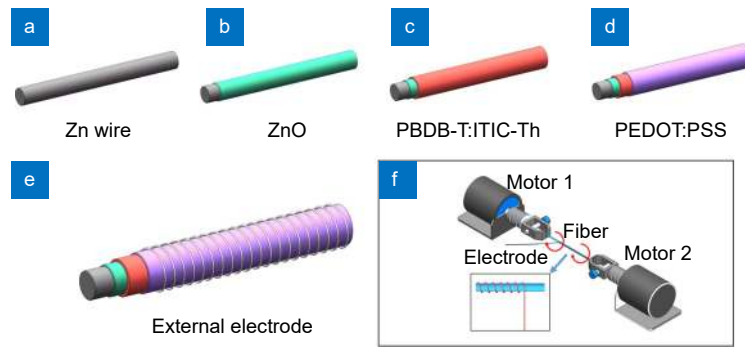


图 1 器件制备流程示意图。(a) 预处理后的锌丝; (b) 浸涂并退火制备 ZnO 电子传输层; (c) 浸涂光敏层并退火; (d) 浸涂空穴传输层并退火; (e) 缠绕外电极; (f) 缠绕电极装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the device preparation process. (a) Pretreated zinc wire; (b) Preparation of the ZnO electron transport layer by dip coating and annealing; (c) Dip-coating the photosensitive layer and annealing; (d) Dip-coating the hole transport layer and annealing; (e) Winding the external electrode; (f) Schematic diagram of the twist equipment

极, 将纤维两端和外电极的一端固定在楔形夹具上, 通过调整外电极与纤维基底的夹角可获得不同螺距缠绕的外电极, 如图 1(e)。本实验中, 夹角为 $70^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 时可获得合适的电极间距, 缠绕装置如图 1(f), 为确保撤去缠绕拉力后外电极仍能与功能层保持紧密的接触, 需要在纤维两端粘贴双面绝缘胶以固定外电极。

器件的光电特性使用标准 Si 探测器 (Hamamatsu Photonics S1337-1010BQ) 校准的氙气光源 (Zolix Gloria-X150A) 及半导体特性测试仪 (Keithley 4200) 完成, 功能材料的吸收光谱采用紫外-可见-近红外光谱仪 (SHIMADZU UV-3600) 测试。

3 结果与讨论

本文器件的活性层和传输层均采用浸渍提拉法依次制备, 要求所用溶剂满足正交条件^[16], 即外层材料所用溶剂不会干扰或破坏内功能层。功能薄膜的特性与基底表面状态、提拉速度、溶液浓度、粘度、溶剂挥发速率等参数密切相关^[17]。连续浸涂多层膜时, 需考虑溶剂的正交性、表面润湿性以及粘附特性。

ZnO 是一种宽带隙半导体材料, ZnO 薄膜在可见光波段具有较高的透过率, 常用作电子传输层^[18]。ZnO 薄膜可采用磁控溅射、真空蒸发沉积、化学气相沉积和溶胶-凝胶等方法制备^[19], 其中溶胶-凝胶法对基底形状无要求, 更适用于制备纤维状器件。通过改变溶胶浓度和浸渍提拉速度, 可调控氧化锌膜厚。在前驱溶液中添加一定量的非离子表面活性剂, 可有效提高润湿性, 利于在 Zn 纤维基底表面成膜。

有机光敏材料是 OPD 的核心, 常见的光敏材料结构包括平面异质结和体异质结。相比于平面异质结,

体异质结中给体与受体具有更大的接触面, 可有效提升光生载流子在给受体界面的分离, 从而获得较高的光电转化效率^[20]。本文采用有机聚合物给体 PBDB-T 和非富勒烯受体 ITIC-Th 作为器件的体异质结光敏层材料, 其分子结构如图 2(a)、2(b) 所示。PBDB-T 与 ITIC-Th 在可见光范围内具有互补的吸收特性^[21-22], 如图 2(c)。

PEDOT:PSS(AI 4083) 水溶液与光敏层所用的氯苯溶剂正交, 改善其润湿性后可制备在光敏层外作为空穴传输层^[23], 器件的各功能层材料的能级排列如图 2(d)。依次在锌丝表面制备电子传输层与光敏层后, 器件的截面形貌如图 2(e) 所示, 氧化锌层约 70 nm~80 nm 厚, 光敏层厚约 300 nm。

缠绕式器件的活性层受光面积与电极间距相关, 电极间距越大, 受光面越大。但较大间距会导致电极与功能层接触面变小, 使电荷收集与传输效率下降。因此, 优化缠绕式电极的间距可有效提升器件的光电转换效率。此外, 不同电极材料的柔韧性有差异, 缠绕后能否与功能层保持紧密的界面接触是影响光电性能的关键因素。Ag 丝具有电导率高、柔韧性好等优点, 其直径越小柔性越高, 但韧性也会随之下降。本文选用直径 30 μm 的 Ag 丝作为外电极, 通过电机将其均匀缠绕在器件表面, 实物如图 3(a)。Ag 电极与空穴传输层保持良好接触, 缠绕间距约为 0.25 mm (图 3(b))。然而, 截面为圆形的 Ag 丝缠绕在纤维外侧时与功能层的接触面较小 (图 3(c)), 以至于载流子收集效率受限; 同时, Ag 丝具有刚性, 缠绕过紧时容易划破功能层导致器件短路。因此, Ag-FOPD 器件仍存在一定不足。

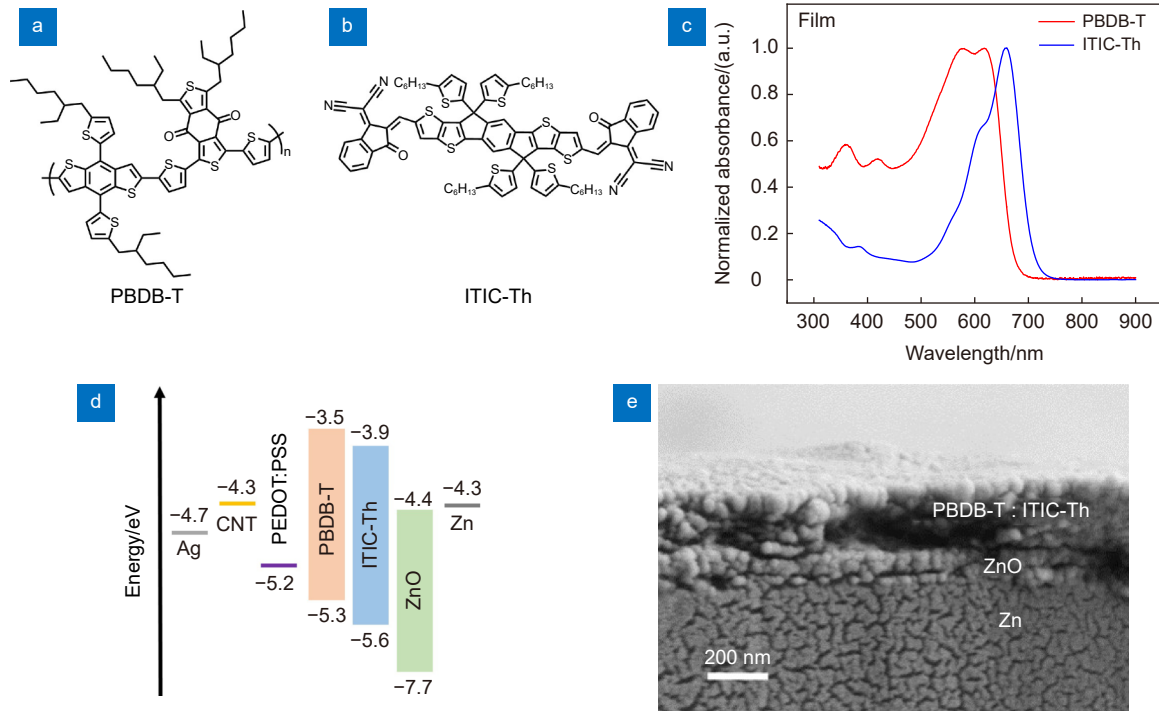


图 2 (a) PBDB-T 和 (b) ITIC-Th 的分子式; (c) PBDB-T 与 ITIC-Th 的吸收光谱; (d) 器件各功能层材料能级排列示意图; (e) 器件截面 SEM 图

Fig. 2 Molecular structures of (a) PBDB-T and (b) ITIC-Th; (c) Normalized absorption spectra of PBDB-T and ITIC-Th; (d) Energy level alignment of the device materials; (e) Cross-sectional SEM image of the device

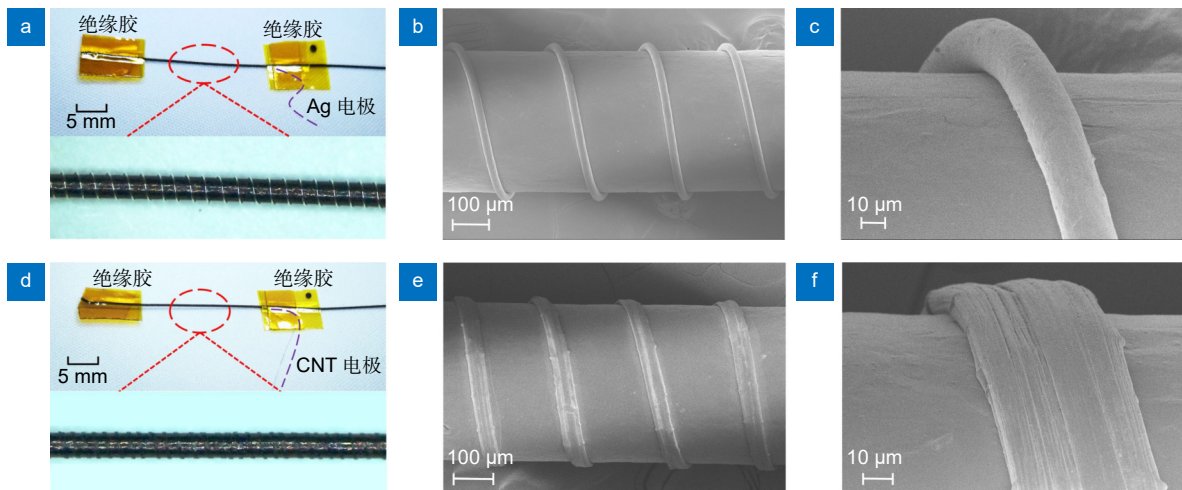


图 3 (a) Ag-FOPD 器件实物图和 (b、c) SEM 图; (d) CNT-FOPD 器件的实物图和 (e、f) SEM 图

Fig. 3 (a) Optical photos and (b, c) SEM images of the Ag-FOPD; (d) Optical photos and (e, f) SEM images of the CNT-FOPD

近年来, 碳基材料发展迅速。其中, CNT 纤维同时具备质量轻、柔性好、电导率高、力学强度高等特点, 可用于纤维电子器件^[24-25]。本文选用直径 30 μm~50 μm 的 CNT 纤维, 其电导率为 5×10^4 S/m~ 7×10^4 S/m, 强度为 1.2 GPa~2 GPa。使用电机将

CNT 纤维均匀缠绕在涂覆功能层的纤维上, 制备 CNT-FOPD, 实物如图 3(d)。CNT 与内部功能层保持紧密接触, 间距约 0.2 mm (图 3(e))。与 Ag 丝不同, CNT 纤维缠绕后呈扁平状, 能够紧密地贴附在纤维表面, 与功能层形成更加广泛且柔软的接触, 有利

于 CNT-FOPD 器件内部载流子的收集与传输。

提高电极与光敏层之间的肖特基势垒是抑制暗电流的有效方法^[26], 通过在阴极侧加入电子传输层 ZnO, 阳极侧加入空穴传输层 PEDOT:PSS, 可分别抑制外电路中空穴与电子的注入。图 4(a) 分别为 Ag-FOPD 和 CNT-FOPD 的 J - V 特性曲线, 两器件均显示良好的整流特性, 在 -0.5 V 反向偏压下, 器件的暗电流密度低于 10^{-6} A/cm²。在光功率密度为 0.437 mW cm⁻² 的绿光照射下, 器件光电流响应明显, 开关比均超过 10^2 (-0.5 V 偏压)。作为器件阳极, 银 (4.7 eV) 具有高于 CNT (4.3 eV) 的功函数, 形成的势垒更高。但由于银丝自身的刚性, 在缠绕过程中会对超薄空穴传输层造成了一定程度的破坏, 削弱其载流子阻挡能力, 因此 Ag-FOPD 具有更高的暗电流密度。CNT 电极可与功能层保持柔软的接触, 但其电导率低于银, CNT-FOPD 的光生载流子的收集与传输效率受限, 以至于其光响应略低于 Ag-FOPD。

响应度 (Responsivity, R)、外量子效率 (external quantum efficiency, EQE)、比探测率 (specific detectivity, D^*) 和响应时间 (response time) 是衡量有

机光电探测器性能的主要参数。响应度是光电探测器输出信号与入射光功率之比, 即:

$$R = \frac{J_{ph}}{P} = \frac{J_{light} - J_{dark}}{P}, \quad (1)$$

其中: J_{ph} 为光电流密度, J_{light} 为亮电流密度, J_{dark} 为暗电流密度, P 为入射光的光功率, R 的单位为 A/W。

EQE 是指外电路中检测到的电子数量与入射光子数的比值, 一般以百分数表示, 计算公式为

$$EQE = \frac{I_{ph}/e}{P_{in}/h\nu}, \quad (2)$$

其中: $h\nu$ 为入射光子的能量, e 为基元电荷。

EQE 与 R 之间的关系为

$$EQE = \frac{I}{P} \times \frac{c}{e\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \times R, \quad (3)$$

其中: 波长 λ 的单位为 nm, c 为光速。

为比较具有不同面积和带宽的探测器对光的探测能力, 定义比探测率 D^* :

$$D^* = \frac{\sqrt{A \cdot \Delta f}}{NEP} = D \sqrt{A \cdot \Delta f}, \quad (4)$$

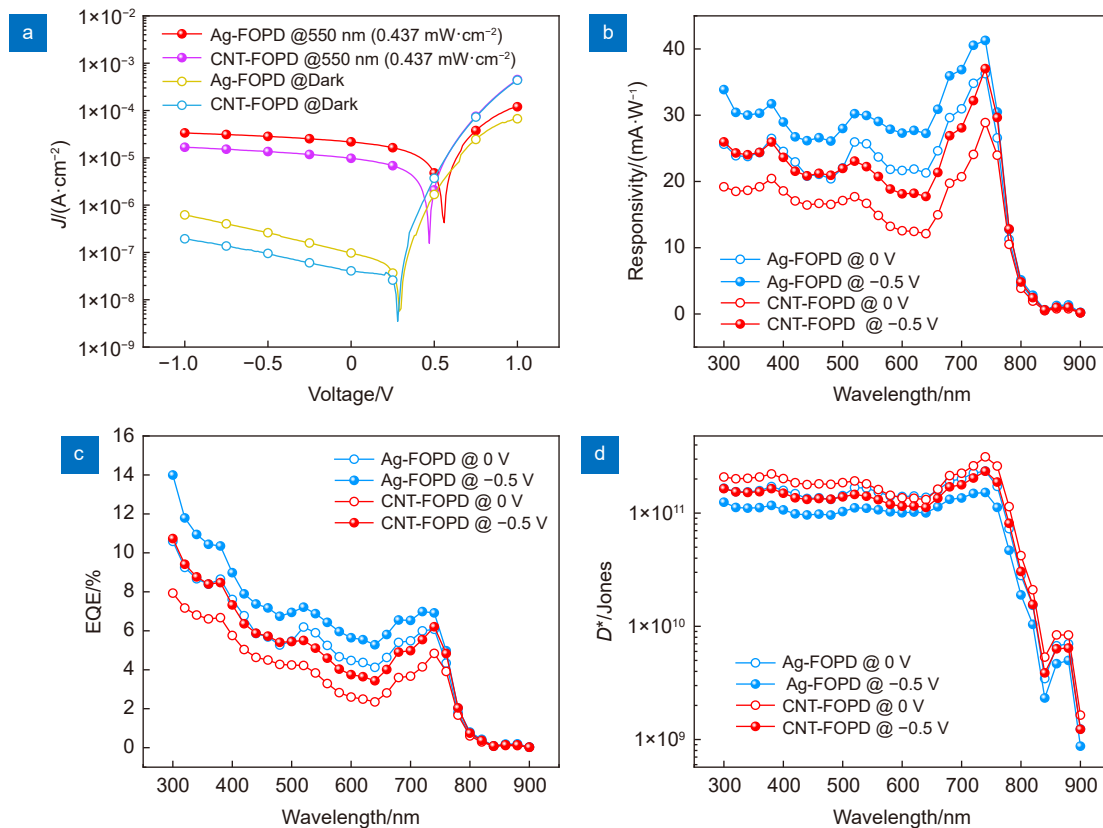


图 4 器件光谱响应特性。(a) J - V 特性对比; (b) 响应度对比; (c) 外量子效率对比; (d) 比探测率对比

Fig. 4 Spectral response characteristics of FOPDs. (a) J - V characteristics; (b) R ; (c) EQE; (d) D^*

其中: NEP 为噪声等效功率, D 为探测率, D^* 单位用 $\text{cm Hz}^{1/2} \text{W}^{-1}$ 或 Jones 表示, 其物理意义是当探测器响应元的面积为 1 cm^2 、放大器带宽为 1 Hz 时, 单位光功率所能得到的信噪比, D^* 是评价光电探测器对光信号探测能力的重要参数。当暗电流中散粒噪声为主导时, D^* 可以表示为

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2eJ_{\text{dark}}}}. \quad (5)$$

分别测试 Ag-FOPD 和 CNT-FOPD 器件在不同偏压下的光谱响应, 器件感光面积约为 0.035 cm^2 , 测试波长为 $300 \text{ nm} \sim 900 \text{ nm}$ 。如图 4(b) 和 4(c), 器件在 $300 \text{ nm} \sim 750 \text{ nm}$ 波段响应度较高, $750 \text{ nm} \sim 900 \text{ nm}$ 波段响应微弱, 响应波段与光敏材料的吸收特性相符。Ag-FOPD 具有更高的响应度与外量子效率, -0.5 V 偏压下器件的光电流比 0 V 时提升约 20%。在可见光波段范围内, 器件的 R_{max} 值为 41 mA/W (740 nm , -0.5 V), EQE 最高约为 14%。相同条件下, 与 Ag-FOPD 相比, CNT-FOPD 器件响应趋势一致, R 与 EQE 均略低。 -0.5 V 偏压下, 器件在可见光波段的响应度在 $13 \text{ mA/W} \sim 37 \text{ mA/W}$ 之间, EQE 为 1.6%~10%。与平面型 OPD 相比, FOPD 的 EQE 偏

小, 这与外电极与内部功能层的界面接触特性密切相关。与 ITO 等全覆盖透明电极相比, 缠绕式外电极与光敏层的有效接触面较小。

在相同响应度时, 器件的暗电流密度越小, 比探测率越高。因此, 降低器件的暗电流是提高比探测率的关键。如图 4(d), 在 0 V 和 -0.5 V 偏压下, Ag-FOPD 和 CNT-FOPD 器件的比探测率均可达 10^{11} Jones。由于 CNT-FOPD 较 Ag-FOPD 具有更低的暗电流, 在相同偏压下, CNT-FOPD 在整个测试波段均具有更高的比探测率, 0 V 偏压下最大值为 3.14×10^{11} Jones (@ 740 nm), 证明了器件在自供电模式下具有优良的光探测特性, 在可穿戴电子领域具有广阔的应用前景。

响应时间是描述光电探测器对入射光信号响应速度的参数, 上升时间 (t_r) 是指在一定功率入射光照射后, 探测器从幅值的 10% 上升到 90% 所用的时间; 下降时间 (t_f) 是指撤去光照后输出信号从幅值的 90% 下降到 10% 所用的时间。在 -0.5 V 偏压下, 使用 650 nm 的光脉冲测试器件的响应时间, 结果如图 5(a)、5(d)。Ag-FOPD 器件 t_r 为 1.62 ms , t_f 为 6.55 ms , 而 CNT-FOPD 器件具有更快的响应速度 (t_r 为 0.88 ms ,

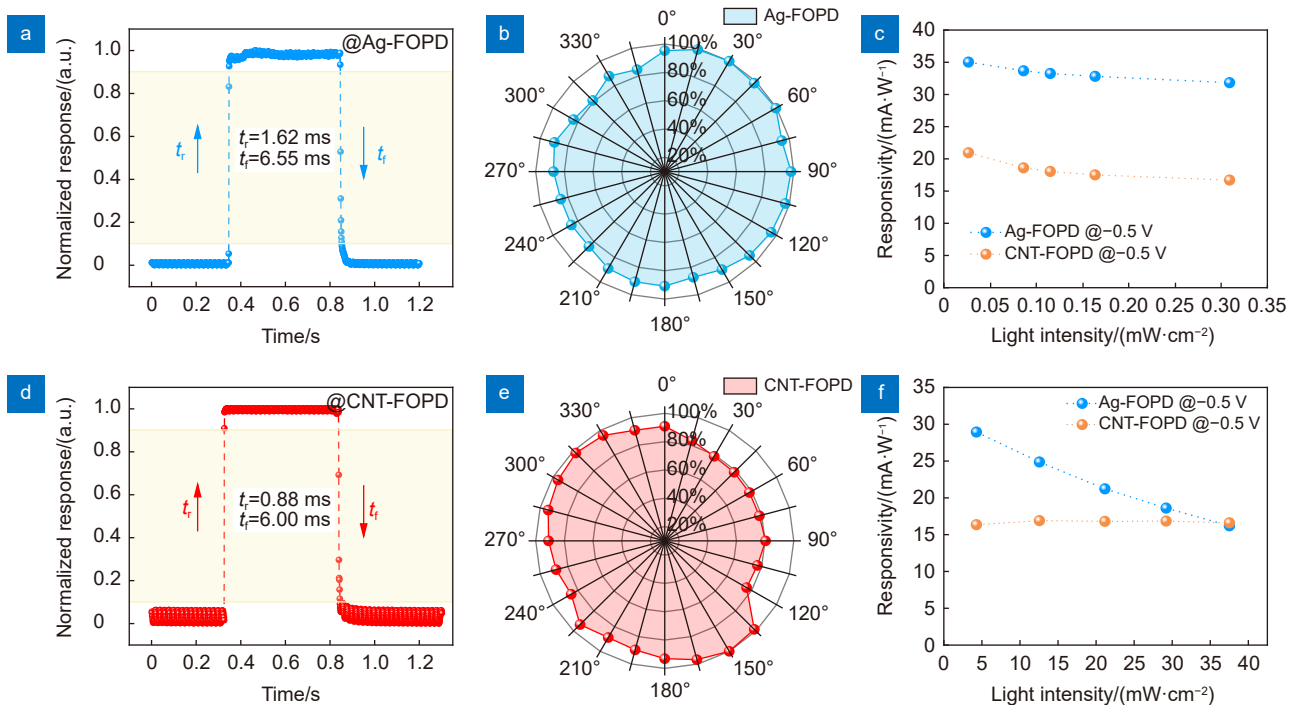


图 5 器件响应特性。(a) Ag-FOPD 和 (d) CNT-FOPD 器件响应时间; (b, e) Ag-FOPD 与 CNT-FOPD 全角度光响应特性; (c, f) Ag-FOPD 和 CNT-FOPD 器件在不同光功率下的响应度

Fig. 5 Response time of (a) Ag-FOPD and (d) CNT-FOPD; Omnidirectional performance of (b) Ag-FOPD and (e) CNT-FOPD; (c, f) Response of Ag-FOPD and CNT-FOPD under different light intensity

t_r 为 6.00 ms)。

纤维状光电探测器各功能层均匀地制备在纤维四周, 因此可以探测 360° 的光信号, 且理想情况下不同角度的光响应一致。本实验中保持光入射方向不变 (650 nm 光源), 使用步进电机让器件绕中心轴匀速旋转 (1.2 r/min) 以获得不同入射角度下的光响应, 由于器件未进行封装, 在实际测试过程中器件的微小形变会带来一定的不稳定性, 如图 5(b)、5(e) 所示, Ag-FOPD 与 CNT-FOPD 器件在不同入射角度下光响应的最小值与最大值之比约为 80%, 展现出良好的均一性。

不同光照强度下, 器件的响应度也随之变化, 如图 5(c) 所示, 在弱光条件下 (0.02 mW cm^{-2} ~ 0.31 mW cm^{-2} , 650 nm), Ag-FOPD 与 CNT-FOPD 响应度均保持稳定, 当光功率密度增加到 4.28 mW cm^{-2} ~ 37.52 mW cm^{-2} 时, 如图 5(f), CNT-FOPD 的响应度依然稳定, 而 Ag-FOPD 的响应度随光功率密度的增加而降低, 表明 CNT-FOPD 器件的线性动态范围优于 Ag-FOPD 器件。

4 结 论

本文报道了一种纤维状 OPD, 各功能层采用浸渍提拉法成膜, 制备方法简便且不涉及高温处理。有机光敏层两侧增加电荷传输层, 可有效抑制暗电流; 器件外部缠绕银丝或碳纳米管纤维作为外电极, 可有效收集与传输载流子。在 -0.5 V 偏压下, 缠绕银电极的器件响应度最高可达 41 mA/W (740 nm), 缠绕 CNT 电极的器件最大为 37 mA/W (740 nm); 在可见光波段范围内, 两种器件的比探测率均可达 10^{11} Jones。本文可为纤维电子器件的研究提供新思路, 推动可穿戴电子领域的发展。

参考文献

- [1] Koo J H, Yun H, Lee W, et al. Recent advances in soft electronic materials for intrinsically stretchable optoelectronic systems[J]. *Opto-Electron Adv*, 2022, 5(8): 210131.
- [2] Cai S, Xu X J, Yang W, et al. Materials and designs for wearable photodetectors[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(18): 1808138.
- [3] Chow P C Y, Someya T. Organic photodetectors for next-generation wearable electronics[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(15): 1902045.
- [4] Hatamvand M, Kamrani E, Lira-Cantú M, et al. Recent advances in fiber-shaped and planar-shaped textile solar cells[J]. *Nano Energy*, 2020, 71: 104609.
- [5] Chen D, Jiang K, Huang T T, et al. Recent advances in fiber supercapacitors: materials, device configurations, and applications[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(5): 1901806.
- [6] Zhang Z T, Guo K P, Li Y M, et al. A colour-tunable, weavable fibre-shaped polymer light-emitting electrochemical cell[J]. *Nat Photonics*, 2015, 9(4): 233–238.
- [7] Lu L J, Zhou Y J, Pan J, et al. Design of helically double-leveled gaps for stretchable fiber strain sensor with ultralow detection limit, broad sensing range, and high repeatability[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(4): 4345–4352.
- [8] Wang L, Wang L Y, Zhang Y, et al. Weaving sensing fibers into electrochemical fabric for real-time health monitoring[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(42): 1804456.
- [9] Wang L, Fu X M, He J Q, et al. Application challenges in fiber and textile electronics[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(5): 1901971.
- [10] Chen J X, Ding L W, Zhang X H, et al. Strain-enhanced cable-type 3D UV photodetecting of ZnO nanowires on a Ni wire by coupling of piezotronics effect and pn junction[J]. *Opt Express*, 2014, 22(3): 3661–3668.
- [11] Xu X J, Chen J X, Cai S, et al. A real-time wearable UV-radiation monitor based on a high-performance p-CuZnS/n-TiO₂ photodetector[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(43): 1803165.
- [12] Wang Z N, Yu R M, Pan C F, et al. Piezo-phototronic UV/visible photosensing with optical-fiber-nanowire hybridized structures[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(9): 1553–1560.
- [13] Zhu Z F, Ju D, Zou Y S, et al. Boosting fiber-shaped photodetectors via "soft" interfaces[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(13): 12092–12099.
- [14] Lan Z J, Lee M H, Zhu F R. Recent advances in solution-processable organic photodetectors and applications in flexible electronics[J]. *Adv Intell Syst*, 2022, 4(3): 2100167.
- [15] Li T H, Chen Z X, Wang Y Y, et al. Materials for interfaces in organic solar cells and photodetectors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(3): 3301–3326.
- [16] Li X R, Du X Y, Zhao J W, et al. Layer-by-layer solution processing method for organic solar cells[J]. *Solar RRL*, 2021, 5(1): 2000592.
- [17] Rio E, Boulogne F. Withdrawing a solid from a bath: how much liquid is coated?[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2017, 247: 100–114.
- [18] 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]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(36): 6619–6626.
- [19] Kolodziejczak-Radzimska A, Jesionowski T. Zinc oxide—from synthesis to application: a review[J]. *Materials*, 2014, 7(4): 2833–2881.
- [20] Ren H, Chen J D, Li Y Q, et al. Recent progress in organic photodetectors and their applications[J]. *Adv Sci*, 2021, 8(1): 2002418.
- [21] Zhao W C, Qian D P, Zhang S Q, et al. Fullerene-free polymer solar cells with over 11% efficiency and excellent thermal stability[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(23): 4734–4739.
- [22] Lin Y Z, Zhao F W, He Q, et al. High-performance electron acceptor with thienyl side chains for organic photovoltaics[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(14): 4955–4961.
- [23] Lim F J, Ananthanarayanan K, Luther J, et al. Influence of a

novel fluorosurfactant modified PEDOT: PSS hole transport layer on the performance of inverted organic solar cells[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**(48): 25057–25064.

- [24] Wang C Y, Xia K L, Wang H M, et al. Advanced carbon for flexible and wearable electronics[J]. *Adv Mater*, 2019, **31**(9): 1801072.

- [25] Jang Y, Kim S M, Spinks G M, et al. Carbon nanotube yarn for fiber-shaped electrical sensors, actuators, and energy storage for smart systems[J]. *Adv Mater*, 2020, **32**(5): 1902670.

- [26] Wang C, Zhang X T, Hu W P. Organic photodiodes and phototransistors toward infrared detection: materials, devices, and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, **49**(3): 653–670.

作者简介



武雪源 (1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事有机光电探测器研究。

E-mail: 15256957232@163.com



【通信作者】太惠玲, 女, 教授, 主要从事光电薄膜与智能传感技术研究。

E-mail: taitai1980@uestc.edu.cn

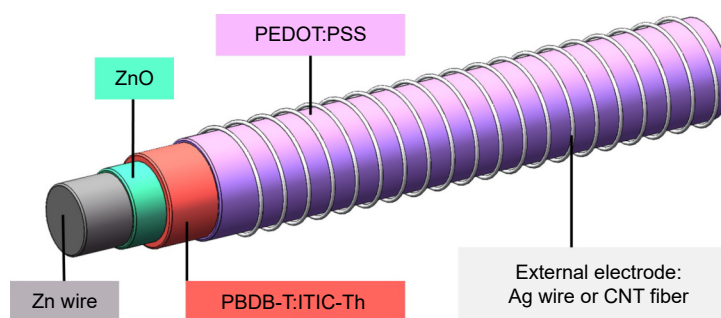


【通信作者】王洋 (1986-), 男, 博士, 副教授, 主要从事光电薄膜与智能传感技术研究。

E-mail: landlord@uestc.edu.cn

Fabrication and properties of fiber-based organic photodetectors

Wu Xueyuan, Du Xiaosong, Liu Qingxia, Tai Huiling*, Wang Yang*



Schematic structure of the fiber-based organic photodetector

Overview: Organic photodetectors (OPDs) have advantages such as wide material sources, tunable spectrum, solution processing, and low manufacturing cost. They have numerous potential applications in domains of aviation, military, business, medicine, et al. Traditional organic photodetectors owe a planar structure and mostly use indium tin oxide (ITO), silver, aluminum, and other materials as electrodes. The organic photosensitive layer is sandwiched between two asymmetric electrodes to form a "sandwich" structure. However, the rigidity and brittleness of planar substrates constrain their application in flexible and wearable devices. As an inherently flexible and simple-to-weave material, fibers have been widely used in electronic textiles and wearable devices in recent years. For example, there has been substantial research on fibrous solar cells, supercapacitors, light-emitting devices, and physical/chemical sensors. In terms of fiber-based photodetectors. In 2014, Jixun Chen et al used a Ni wire as the core to prepare a NiO-ZnO heterojunction, and a twine Pt wire as the outer electrode to realize ultraviolet detection. In 2018, Xiaojie Xu et al. modified CuZnS: TiO₂ array on the Ti wire surface, and wrapped a carbon nanotube fiber (CNT) on the outer layer to realize the collection and transmission of photogenerated carriers. However, most fiber-based photodetectors are based on inorganic photosensitive materials, showing the disadvantages of complicated manufacturing procedures, poor flexibility, and high cost. In this study, a fiber-based organic photodetector (FOPD) was prepared using organic photosensitive material. The electron transport layer (ZnO), organic heterojunction photosensitive layer (PBDB-T:ITIC-Th), and hole transport layer (PEDOT:PSS) were prepared on the surface of zinc wire by dip-coating method. Silver wire or carbon nanotube fiber (CNT) was wrapped as the external electrode, and two kinds of flexible FOPDs were obtained. Both the two devices showed a typical response in the visible band with remarkable rectification characteristics, and exhibited a specific detection rate of 10¹¹ Jones (300 nm~760 nm) at -0.5 V bias. Due to the better interface contact between CNT external electrode and photosensitive layer, the CNT-FOPD showed a lower dark current density (9.5×10⁻⁸ A cm⁻², -0.5 V) and faster response speed (rise and fall time: 0.88 ms and 6.00 ms). This work is expected to provide new ideas for the development of flexible fibrous devices and wearable electronics.

Wu X Y, Du X S, Liu Q X, et al. Fabrication and properties of fiber-based organic photodetectors[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(1): 220151; DOI: 10.12086/oe.2023.220151

Foundation item: Natural Science Foundation of China (U19A2070, 2210050869), National Science Funds for Excellent Young Scholars of China (61822106), Sichuan Science and Technology Program (2021YFH0186), and the Science and Technology Innovation Seedling Project of Sichuan Province (2021062).

State Key Laboratory of Electronic Thin Film and Integrated Devices, School of Optoelectronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

* E-mail: taitai1980@uestc.edu.cn; landlord@uestc.edu.cn