

文章编号: 1000-7032(2023)12-2222-09

PCE10显著提升三元倍增型有机光电探测器 红光与近红外光探测能力

王建彬^{1*}, 唐孝生², 周 笔¹, 曾夏辉¹, 黎金城¹, 周赢武¹

(1. 闽江学院 物理与电子信息工程学院, 福建 福州 350108;

2. 重庆邮电大学 光电工程学院, 重庆 400065)

摘要: 近红外光探测能力强的光电探测器更有利于检测人体心率, 而且探测范围覆盖红光与近红外光的宽带响应光电探测器能用于检测血氧饱和度, 因此提升宽带响应光电探测器的红光与近红外光探测能力具有重要意义。然而, 经典的二元体异质结宽带响应倍增型有机光电探测器通常由于活性层中给体/受体比例差异较大, 导致器件对红光与近红外光的响应能力较弱甚至没有响应。本文通过用少量给体材料PCE10替代活性层P3HT:IEICO-4F(100:1)中部分P3HT的方法, 制备了结构为ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCE10:IEICO-4F(90:10:1)/Al的体异质结三元倍增型有机光电探测器。-20 V偏压下, 三元器件获得紫外到近红外(330~810 nm)响应较均匀的EQE光谱, 并且器件在660 nm和810 nm处的EQEs(134000%和147000%)是相同条件下二元器件的78倍和106倍, 相应的探测灵敏度(5.4×10^{13} Jones和 7.27×10^{13} Jones)分别提升了26倍和36倍。三元器件的红光和近红外光探测能力得到显著提升, 为制备用于人体心率与血氧饱和度检测的高性能光电探测器提供了策略。

关键词: 近红外; 心率; 血氧饱和度; 体异质结; 倍增型有机光电探测器; 三元

中图分类号: TN366

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230257

PCE10 Significantly Improves Red and Near-infrared Light Detection Capabilities of Ternary Photomultiplication-type Organic Photodetectors

WANG Jianbin^{1*}, TANG Xiaosheng², ZHOU Bi¹, ZENG Xiahui¹, LI Jincheng¹, ZHOU Yingwu¹

(1. College of Physics & Electronics Information Engineering, Minjiang University, Fuzhou 350108, China;

2. College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

* Corresponding Author, E-mail: wangjianbinnewlife@foxmail.com

Abstract: Photodetectors with strong near-infrared response are more conducive to detecting human heart rate. Furthermore, broadband photodetectors with a response range covering both red and near-infrared region can be used to detect blood oxygen saturation. Therefore, improving the red and near-infrared response capabilities of broadband photodetectors is of great significance. However, classic binary bulk-heterojunction broadband photomultiplication-type organic photodetectors typically exhibit weak or even no response to red and near-infrared light due to significant ratio-difference between donor and acceptor in the active layer. This paper fabricates ternary bulk-heterojunction photomultiplication-type organic photodetectors with a structure of ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCE10:IEICO-4F(90:10:1)/Al by using a small amount of donor material PCE10 to replace some of P3HT in the active layer of P3HT:IEICO-4F(100:1). Under -20 V bias, the ternary devices obtain a relatively even EQE spectrum from ultraviolet to near-infrared (330–810 nm), with the EQEs at 660 nm and 810 nm (134000% and 147000%) being 78 and 106 times as large as those of the binary devices under same conditions, and corresponding detectivity values (5.4×10^{13} Jones and 7.27×10^{13} Jones) being increased by 26 and 36 times, respectively. The red and near-infrared light detection capabilities of ternary devices have been significantly improved, providing a strategy for fabricating high-performance

收稿日期: 2023-10-26; 修订日期: 2023-11-07

基金项目: 福建省发树慈善基金会资助研究专项(MFK23005); 福建省自然科学基金(2022J011126)

Supported by Research Project of Fashu Foundation(MFK23005); Natural Science Foundation of Fujian Province(2022J011126)

photodetectors to detect human heart rate and blood oxygen saturation.

Key words: near-infrared; heart rate; blood oxygen saturation; bulk-heterojunction; photomultiplication-type organic photodetector; ternary

1 引 言

有机光电探测器(OPDs)由于可大面积溶液加工、柔韧性好以及光谱响应可调谐等优点受到广泛关注,在弱光信号探测、高性能传感以及柔性可穿戴设备等领域展现出广阔前景^[1-6]。近年来,宽带响应 OPDs 与发光二极管(LED)组合可用于通过光学方法来检测人体心率(HR)和血氧饱和度(SpO_2)^[7-8]。但是,传统 OPDs 产生的光电流信号较弱,外量子效率(EQEs)偏低($<100%$)^[9-12],易受噪声信号干扰,探测弱光信号时需要通过前置放大电路对弱光电流信号放大和减噪,会显著增加系统集成成本与难度。而新型倍增型有机光电探测器(PMOPDs)可通过光敏活性层给体/受体的带隙调控、能级匹配和组分设计以及界面层的优化,在偏压与光照下实现对光电流信号的自放大(无需信号放大电路),获得远超 100% 的 EQEs,有利于探测弱光信号^[13-18],集成了传统 OPDs 与前置放大电路的功能,有望简化光电探测系统的设计及降低成本。

近期,Zhang 等基于 PMBBDT: Y6(100:7)活性层体系,制备了正向偏压下可用于测量心率与血氧饱和度的 PMOPDs,测量数据与商用光电探测器获得的数据非常相似,并且红光(660 nm)与近红外光(850 nm)下测得的光电流信号都比相同条件下商用光电探测器测得的信号强(约为 2 倍)^[19]。虽然相同正向偏压下的 PMOPDs 在 850 nm 处的 EQEs 明显小于 660 nm 处的 EQEs,但是近红外光下的器件光电流信号却是红光下器件光电流信号的 2 倍,说明以近红外光作为检测光源,指端透射能力更强,更有利于微弱信号检测。接着, Ma 等以酞菁铅(PbPc)和富勒烯小分子(C_{70})分别作为给体和受体,基于界面层中的 MoO_3 俘获电子辅助空穴隧穿注入的机制实现高性能宽带响应 PMOPDs^[20]。该课题组进一步使用具有吸收互补特性的材料(PbPc 和 SubPc)作为活性层,采用 PHJ/BHJ 混合异质结结构,制备了反向偏压下在 300~1 000 nm 范围内 EQE 光谱相对平坦的宽带响应 PMOPDs。此外,该课题组还以聚对苯二甲

酸乙二醇酯为基板,制备了柔性宽带响应 PMOPDs,并成功实现对人体 HR 信号的检测。根据实验结果,相同条件下采用指端透射式方法检测时,近红外光透射能力比红光强,宽带响应 PMOPDs 检测到的近红外光信号约为红光信号的 4 倍,更有利于微弱 HR 信号检测。因此,进一步提升 PMOPDs 的近红外光探测能力有利于检测人体 HR 信号,并且器件强的红光与近红外光 EQE 光谱响应能力有利于人体 SpO_2 的精确检测。

基于经典的 P3HT:PCBM(100:1)活性层体系的二元宽带响应 PMOPDs 通常结构较为简单(电极/界面层/活性层/电极),主要通过调控活性层中给体与受体的质量比,在偏压和光照下实现光电流倍增,获得远超 100% 的 EQEs^[13-14,21]。但是,由于 P3HT 对光的吸收主要集中在 660 nm 以下而且活性层中富勒烯受体(PCBM)的比例很小,反向偏压下的器件对长波光(波长大于 660 nm)特别是近红外光的响应能力很弱,相应的 EQEs 明显小于短波范围内的 EQEs。PMOPDs 的光谱响应范围主要依赖于活性层中有机半导体材料的光谱吸收范围。近年来,非富勒烯材料因对长波光吸收能力强、光谱响应可调谐以及稳定性好等优点被作为电子受体广泛用于制备有机太阳能电池^[22-26]。由于光电探测器具有和太阳能电池类似的光电转换机制,可以通过非富勒烯电子受体取代富勒烯电子受体来提升二元 PMOPDs 对长波光响应能力^[17,27]。但是,由于电子受体在活性层中的比例很少,采用非富勒烯电子受体对二元 PMOPDs 在长波长范围的 EQE 光谱响应能力提升有限,仍明显弱于器件在短波长范围内的 EQE 光谱响应能力。近年来,将三种或以上吸收光谱互补的有机半导体材料共混的体异质结活性层,不仅能拓宽有机太阳能电池的光谱吸收范围,而且能显著提升器件的光电性能^[28-32]。由于 PMOPDs 和有机太阳能电池之间类似的三明治结构,而且两种器件工作机制密切相关,采用多元活性层策略有望拓宽 PMOPDs 的光谱响应范围并提升器件的光探测性能。作为经典的有机太阳能电池光敏材料之一,PTB7-Th(PCE10)的光学带隙较

窄,对长波长光特别是近红外光有较强的吸收,常被作为给体材料来提升三元有机太阳能电池的光电性能^[33-34]。Zhang等将PTB7-Th作为第二给体材料引入P3HT:PC₇₁BM(100:1)共混体系中,成功制备了活性层为P3HT:PTB7-Th:PC₇₁BM(50:50:1)的长波长响应能力较强的宽带响应(300~800 nm)PMOPDs^[35]。-25 V偏压下,器件在625 nm和750 nm处可获得最高EQEs分别为37800%和38000%。器件对长波长光的响应能力特别是对近红外光响应能力有待进一步提升,以拓展器件的应用范围用于检测人体的HR和SpO₂。

本文通过溶液旋涂法,以聚合物P3HT和PCE10为双给体、具有良好光伏性能的非富勒烯材料IEICO-4F为电子受体^[26],以质量比90:10:1共混作为体异质结活性层,成功制备了结构为ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCE10:IEICO-4F(90:10:1)/Al的三元宽带响应PMOPDs。-20 V偏压下,器件在响应范围内(300~900 nm)的EQEs均超过13000%,并且器件在660 nm和810 nm处的EQEs分别为134000%和147000%。与相同条件下以P3HT:IEICO-4F(100:1)为活性层的二元宽带响应PMOPDs相比,三元PMOPDs在660 nm和810 nm处的EQEs分别提升了77倍和105倍,相应的探测灵敏度(5.4×10^{13} Jones和 7.27×10^{13} Jones)分别提升了26倍和36倍。用少量PCE10替代二元

体异质结活性层中的部分P3HT后,器件对长波长光特别是近红外光的响应能力得到显著提升,为制备基于指端透射法来检测人体HR与SpO₂的高性能倍增型有机光电探测器提供了有效策略。

2 实 验

2.1 器件制备

ITO电极玻璃(面积为20 mm×20 mm,阻值 $\leq 15 \Omega \cdot \square^{-1}$)分别用加洗涤剂的去离子水、丙酮以及异丙醇各经超声波30 min清洗后,放入烘箱70 °C恒温过夜烘干。接着,将PEDOT:PSS以5 000 r·min⁻¹(40 s)旋涂到预先经紫外臭氧处理15 min的ITO电极玻璃上作为界面层,并在空气中经110 °C退火10 min后转移到充满氮气的手套箱中。然后,将溶解于1,2-二氯苯溶剂、浓度为40 mg/mL的P3HT:PCE10:IEICO-4F(90:10:1)和P3HT:IEICO-4F(100:1)溶液经充分搅拌后以600 r·min⁻¹(25 s)分别旋涂在PEDOT:PSS界面层上,在手套箱中经80 °C退火20 s后形成厚度约为250 nm的活性层。紧接着,在真空度为 1×10^{-4} Pa的腔体中将厚度约80 nm的Al电金属电极蒸镀到活性层上。最后,在手套箱中用封装玻璃对器件进行封装。P3HT、PCE10和IEICO-4F都购买于北京百灵威科技有限公司。材料分子结构和器件结构示意图如图1所示。

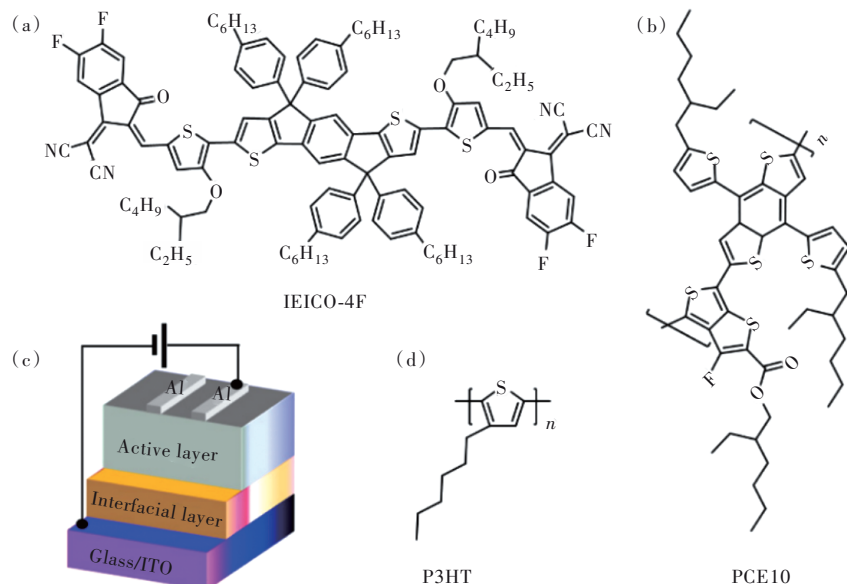


图1 (a)IEICO-4F分子结构;(b)PCE10分子结构;(c)器件结构示意图;(d)P3HT分子结构。

Fig.1 (a)Molecular structure of IEICO-4F. (b)Molecular structure of PCE10. (c)Schematic diagram of device structure. (d)Molecular structure of P3HT.

2.2 器件表征

器件电流密度-电压特性(J - V)曲线通过 Keithley 2636B 光电数据采集系统测量得到,入射光由太阳光模拟器提供并采用中性衰减片调节光强,光强由标准太阳能电池进行标定。器件在不同偏压下的 EQE 响应光谱由 Zolix 光电探测器测试系统与 Keithley 2636B 光电数据采集系统组合测量获得。材料在室温下的吸收光谱通过 Lambda365 紫外-可见分光光度计测量。经加热处理后的器件活性层厚度由 Bruker Dektak XT 台阶仪测量得到。

3 结果与讨论

3.1 材料能级和吸收光谱

器件中的材料能级如图 2(a)所示。活性层中,由于电子给体 P3HT 和 PCE10 的最低未占据分子轨道(LUMO)能级与电子受体 IEICO-4F 的 LUMO 能级间的差异分别约为 1.29 eV 和 0.55 eV,可将被大量 P3HT 或 PCE10 分子所包围的少量 IEICO-4F 分子看作电子陷阱,电子传输通道不连续。其中,P3HT 分子包围 IEICO-4F 分子构成

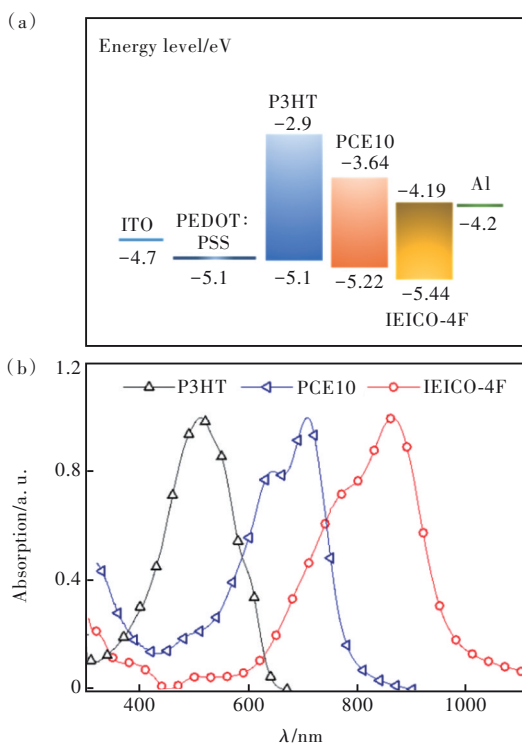


图2 (a)器件中的材料能级;(b)P3HT、PCE10和IEICO-4F薄膜的归一化吸收光谱。

Fig.2 (a)Energy levels of materials used in device. (b)Normalized absorption spectra of P3HT, PCE10 and IEICO-4F thin films.

的电子陷阱比 PCE10 分子包围 IEICO-4F 分子构成的电子陷阱深,对电子的束缚能力相对较强。以 1,2-二氯苯为溶剂制备的 P3HT、PCE10 和 IEICO-4F 薄膜的归一化吸收光谱如图 2(b)所示,三种材料的薄膜吸收光谱能够较好地互补。

3.2 器件 J - V 曲线

图 3(a)、(b)分别为二元和三元器件的 J - V 曲线。由于 PEDOT:PSS 是空穴传输界面层,有利于空穴传输,并且 ITO 电极功函数与 P3HT 或 PCE10 的最高占据分子轨道(HOMO)能级间的差异相对较小(0.4 eV 或 0.52 eV),偏压下无光照时无法有效阻挡外电路空穴隧穿注入。因此,正向偏压下,二元与三元器件的暗电流密度(J_D)都很大,并且器件对入射光几乎没有响应。但是,反向偏压下,二元和三元器件的 J_D 都比较小,而且 -15 V 偏压下三元器件的 J_D 比二元器件稍大,是由于:(1)活性层中,电子传输通道不连续导致电子传输形成的暗电流很小;(2)Al 电极功函数和 P3HT 或 PCE10 分子的最高占据分子轨道(HOMO)能级间的差异较大分别约为 0.9 eV 和 1.02 eV,无光照时能有效阻挡外电路空穴隧穿注入;(3)与 P3HT 和 IEICO-4F 分子间的 LUMO 能级差异(1.29 eV)

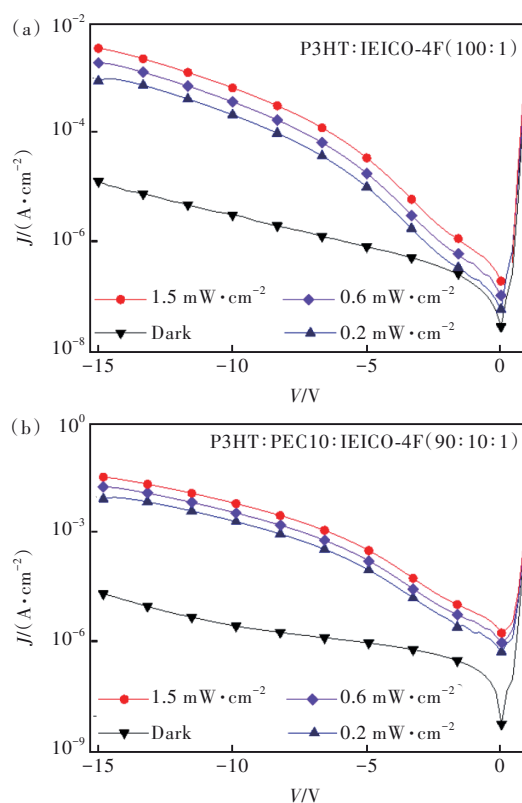


图3 器件电流密度-电压特性曲线。(a)二元;(b)三元。
Fig.3 J - V characteristics of devices. (a)Binary. (b)Ternary.

构成的电子陷阱深度相比, PCE10 和 IEICO-4F 分子间的 LUMO 能级差异 (0.55 eV) 构成的电子陷阱深度较浅, 有利于电场 E (偏压) 作用下的电子在陷阱间的传输^[36]。反向偏压下, 二元和三元器件的光电流密度 (J_L) 都会随入射光强或偏压的增加而显著变大, 是由于外电路通过 Al 电极隧穿注入到电子给体 (P3HT 或 PCE10) HOMO 能级上的空穴显著增加。特别是, -15 V 和 $1.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 入射光强下, 二元和三元器件的 J_L 都比相同偏压下的 J_D 大 2~3 个数量级, 主要归因于: (1) 随入射光强增大, Al 电极附近的电子陷阱捕获的光生电子数越多, 光生电子产生的库伦电场越强, 辅助空穴经 Al 电极隧穿注入活性层的能力越强; (2) 反向偏压在活性层中产生的电场 E 和 Al 电极附近光生电子引起的库伦电场方向相同, 能共同促进空穴经 Al 电极隧穿注入活性层, 并形成光电流。-15 V 偏压和 $1.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 入射光强下, 三元器件的 J_L 为 $1.6 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 是相同条件下二元器件的 4.5 倍, 主要归因于: (1) PCE10 的吸收光谱与 P3HT 和 IEICO-4F 能形成较好互补, 并且质量比为 10% 的 PCE10 一定程度上弥补了二元体异质结活性层因 IEICO-4F 占比很少 (1%), 对长波长光吸收能力较弱的缺点; (2) 相同强度的电场 E 作用下, 浅电子陷阱 (PCE10: IEICO-4F) 对光生电子的束缚能力弱于深电子陷阱 (P3HT: IEICO-4F), 有利于 ITO 电极附近的光生电子移动到 Al 电极附近, 辅助外电路空穴隧穿注入形成光电流。

3.3 器件光谱响应特性

图 4(a)、(b) 分别为二元和三元器件在不同偏压下的 EQE 响应光谱。二元和三元器件都呈现 300~900 nm 范围内的宽光谱响应。器件 EQE (η_{EQE}) 可通过以下公式计算获得^[15]:

$$\eta_{\text{EQE}} = \frac{(J_L - J_D)h\nu}{P_{\text{in}}e}, \quad (1)$$

其中, $h\nu$ 是单光子能量, P_{in} 是入射光强, e 是单电子电量的大小。二元和三元器件的 EQEs 都随偏压增加而显著提升 ($\geq 100\%$), 可归因于电场 E 的增强带来的效应^[37]: (1) 空穴在活性层中的传输速率变快^[38]; (2) 让更多产生在离 ITO 电极较近的光生电子往 Al 电极附近移动, 从而被电子陷阱捕获在 Al 电极附近, 以辅助空穴隧穿注入活性层; (3) 电子给体能带的弯曲程度会更显著, 有利于空穴隧穿注入活性层。-5 V 偏压下, 二元的 EQEs 略小于三元器件, 而且多数 EQEs 小于 100%, 如表 1

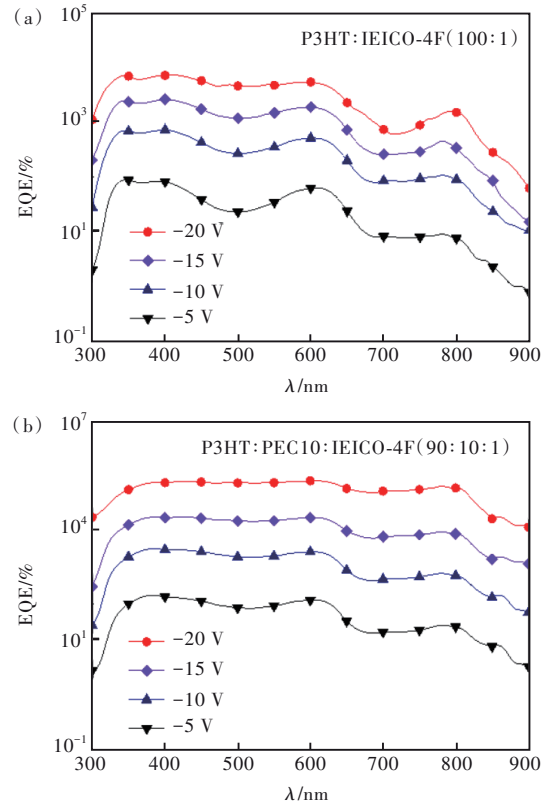


图 4 不同偏压下的器件 EQE 响应光谱。(a) 二元; (b) 三元。

Fig.4 EQE spectra of devices under different bias voltages. (a) Binary. (b) Ternary.

所示。随偏压继续增加, 相同偏压下的三元器件 EQEs 的提升明显快于二元器件, 可归因于: (1) 浅电子陷阱 (PCE10: IEICO-4F) 有利于光生电子从 ITO 电极附近移动到 Al 电极附近, 辅助空穴隧穿注入活性层, 形成光电流, 能提升三元器件的整体 EQEs; (2) 光从 ITO 电极入射时, 活性层中 P3HT 的质量比减少 10%, 有利于更多可见光穿过活性层, 传播到 Al 电极附近, 提升被电子陷阱捕获的光生电子的数量, 辅助外电路空穴隧穿注入, 提升三元器件在可见光区的 EQEs; (3) 掺杂质量比为 10% 的 PCE10, 能够显著提升三元体异质结活性层的长波长光吸收能力, 并且长波长光的穿透能力较强, 更有利于在 Al 电极附近产生光生电子。因此, 三元器件长波长范围内的 EQEs 提升比可见光区更显著, 并在 -20 V 偏压下获得 330~810 nm 范围内响应较均匀的 EQE 光谱。特别是, -20 V 偏压下, 三元器件在 660 nm (红光) 和 810 nm (近红外光) 处的 EQEs (134000% 和 147000%) 比相同偏压下的二元器件分别提升了 77 倍和 105 倍。不同偏压下和不同波长处, 二元和三元器件的 EQEs

如表 1 所示。采用指端透射法检测人体 HR 时, 近红外光透射能力比红光强, 更有利于微弱信号检测, 并且红光和近红外光 EQE 光谱响应能力都很

强的光电探测器有利于人体 SpO_2 精确检测。因此, 提升倍增型有机光电探测器对长波长光的 EQE 光谱响应能力具有重要的应用价值。

表 1 二元和三元器件在不同波长处和不同偏压下的 EQEs、响应度和探测灵敏度

Tab. 1 EQEs, responsivity and detectivity values of binary and ternary devices at different wavelengths and bias voltages

λ/nm	EQE at -5 V/%	EQE at -10 V/%	EQE at -15 V/%	EQE at -20 V/%	R at -25 V/($\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$)	D^* at -25 V/Jones
380 ^a	80.0	678.0	2 360	6 650	20.4	4.42×10^{12}
520 ^a	24.7	285.0	1 200	4 610	19.3	4.19×10^{12}
660 ^a	15.0	130.0	475	1 720	9.2	1.99×10^{12}
810 ^a	6.7	78.1	244	1 390	9.1	1.97×10^{12}
380 ^b	174.0	3 290.0	24 300	214 000	655.8	4.97×10^{13}
520 ^b	76.3	1 890.0	18 500	209 000	876.5	6.64×10^{13}
660 ^b	22.8	599.0	8 270	134 000	713.2	5.40×10^{13}
810 ^b	21.0	539.0	7 780	147 000	960.2	7.27×10^{13}

^a二元; ^b三元。

响应度 (Responsivity, R) 和探测灵敏度 (Detectivity, D^*) 也是评价有机光电探测器光电性能的重要指标, 可通过以下公式计算获得^[18]:

$$R = \frac{\eta_{\text{EQE}} \cdot e}{h\nu}, \quad (2)$$

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2e \cdot J_D}}, \quad (3)$$

-20 V 偏压下, 二元和三元器件的响应度和探测灵敏度光谱分别如图 5(a)、(b) 所示, 都与器件 EQEs 相关, 形状和 EQE 光谱相似。与二元器件相比, 三元器件在 300~900 nm 光谱响应范围内的响应度平均值 ($698.2 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$) 和探测灵敏度平均值 (5.29×10^{13}

Jones) 分别提升了 49 倍和 16 倍。特别是, 三元器件在长波长范围内的响应度和探测灵敏度提升更显著。-20 V 偏压下, 三元器件在 810 nm 处的响应度 ($960.2 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$) 和探测灵敏度 (7.27×10^{13} Jones) 分别比相同条件下的二元器件提升了 105 倍和 36 倍, 同时三元器件在 660 nm 处的响应度 ($713.2 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$) 和探测灵敏度 (5.4×10^{13} Jones) 分别提升了 77 倍和 26 倍。-20 V 偏压下, 二元和三元器件在不同波长处的响应度与探测灵敏度如表 1 所示。因此, 活性层中掺入 PCE10 能够显著提升三元器件在响应范围内的整体光探测能力, 特别是对器件红光和近红外光探测能力的提升, 具有重要意义。

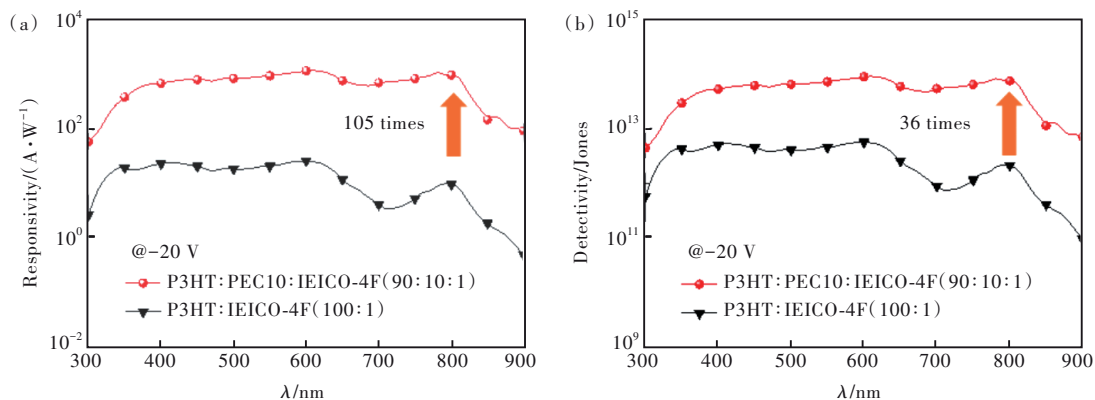


图 5 二元与三元器件的响应度光谱(a)和探测灵敏度光谱(b)

Fig.5 Responsivity(a) and detectivity(b) spectra of binary and ternary devices

3.4 器件工作机理

图 6 为反向偏压和光照下的三元体异质结倍增型有机光电探测器中的载流子传输示意图。反

向偏压下, 被电子陷阱捕获在 Al 电极附近的光生电子数决定了外电路空穴隧穿注入活性层的数量。入射光透过 ITO 电极先被附近的材料吸收产

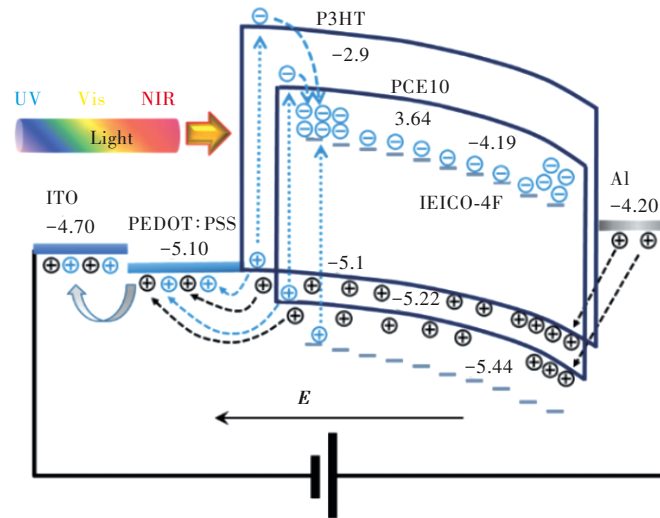


图6 反向偏压下,三元器件中的载流子传输示意图。

Fig.6 Schematic diagram of carrier-transport in ternary device under reverse bias voltages

生大量光生电子分布在 ITO 电极附近,少量入射光会穿过活性层到达 Al 电极附近被吸收产生少量光生电子。在电场 E 的作用下,分布在 ITO 电极附近的光生电子会向 Al 电极方向迁移,并被 Al 电极附近的电子陷阱捕获。分布在 Al 电极附近的电子陷阱捕获的光生电子数越多,库伦电场越强,能吸引更多空穴隧穿注入活性层产生光电流倍增。此外,反向偏压的增强能够促使更多的外电路空穴通过 Al 电极隧穿注入活性层。因此,反向偏压下,二元和三元器件的 EQEs 随偏压的增加而快速提升并远超 100%。与二元器件相比,三元器件的光电性能得到显著提升,主要归因于被电子陷阱捕获在 Al 电极附近的光生电子数的增加,是由于:(1)光从 ITO 电极入射时,PCE10 替代活性层中的部分 P3HT 能够使穿过活性层到达 Al 电极附近的可见光变多;(2)电场 E 作用下,被浅电子陷阱(PCE10:IEICO-4F)捕获的光生电子的迁移能力强于被深电子陷阱(P3HT:IEICO-4F)捕获的光生电子,并且电场越强移动能力越强。

4 结 论

本文通过溶液法制备了结构分别为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:IEICO-4F(100:1)/Al 和 ITO/PEDOT:PSS/

P3HT:PCE10:IEICO-4F(90:10:1)/Al 的二元和三元体异质结倍增型有机光电探测器。在偏压和光照下,二元和三元器件都能获得 300~900 nm 范围内的宽光谱响应,并且器件 EQEs 都会随偏压增加而快速超过 100%,实现光电流倍增。而且,三元器件在长波长处(> 660 nm)的 EQEs 随偏压增加而提升的速度明显快于短波长处的 EQEs,并在 -20 V 偏压下获得 330~810 nm 范围内响应较均匀的 EQE、 R 和 D^* 光谱。与二元器件相比,三元器件在 810 nm 处的 EQE(147000%)、 R (960.2 $A \cdot W^{-1}$) 和 D^* (7.27×10^{13} Jones)分别提升了 105, 105, 36 倍,同时三元器件在 660 nm 处的 EQE(134000%)、 R (713.2 $A \cdot W^{-1}$) 和 D^* (5.4×10^{13} Jones)分别提升了 77, 77, 26 倍。提升倍增型有机光电探测器的红光与近红外光探测能力,有利于采用指端透射法在检测人体 HR 和 SpO_2 过程中实现微弱信号检测以及精准测量。因此,采用双电子给体的策略来提升倍增型有机光电探测器红光与近红外光的探测能力,有利于拓宽倍增型有机光电探测器的应用范围。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230257>.

参 考 文 献:

- [1] XU Y L, LIN Q Q. Photodetectors based on solution-processable semiconductors: recent advances and perspectives [J]. *Appl. Phys. Rev.*, 2020, 7(1): 011315.

- [2] ZHAO Z J, XU C Y, NIU L B, *et al.* Recent progress on broadband organic photodetectors and their applications [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2020, 14(11): 2000262.
- [3] YANG D Z, MA D G. Development of organic semiconductor photodetectors: from mechanism to applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(1): 1800522.
- [4] 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.
- [5] LIU Z Y, YIN Z G, LI J, *et al.* Transparent polymer nanoheterostructure films for flexible low-power organic transistors with high mobility, decent photostability, and ultralong-term air stability [J]. *Mater. Today Phys.*, 2023, 37: 101206.
- [6] 李昊昱, 张承君, 杨青, 等. 激光制备液态金属基柔性电子及其应用 [J]. *中国激光*, 2022, 49(10): 1002505.
LI H Y, ZHANG C J, YANG Q, *et al.* Liquid metal based flexible electronics fabricated by laser and its applications [J]. *Chin. J. Lasers*, 2022, 49(10): 1002505. (in Chinese)
- [7] LEE H, KIM E, LEE Y, *et al.* Toward all-day wearable health monitoring: an ultralow-power, reflective organic pulse oximetry sensing patch [J]. *Sci. Adv.*, 2018, 4(11): eaas9530.
- [8] WEI Y N, CHEN H, LIU T H, *et al.* Self-powered organic photodetectors with high detectivity for near infrared light detection enabled by dark current reduction [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(52): 2106326.
- [9] ZHANG L Z, YANG T B, SHEN L, *et al.* Toward highly sensitive polymer photodetectors by molecular engineering [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(41): 6496-6503.
- [10] SU Z S, HOU F H, WANG X, *et al.* High-performance organic small-molecule panchromatic photodetectors [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(4): 2529-2534.
- [11] GONG X, TONG M H, XIA Y J, *et al.* High-detectivity polymer photodetectors with spectral response from 300 nm to 1 450 nm [J]. *Science*, 2009, 325(5948): 1665-1667.
- [12] LEE H, NAM S, KWON H, *et al.* Solution-processable all-small molecular bulk heterojunction films for stable organic photodetectors: near UV and visible light sensing [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(7): 1513-1520.
- [13] 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 Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(10): 5890-5897.
- [14] LI L L, ZHANG F J, WANG J, *et al.* Achieving EQE of 16700% in P3HT:PC₇₁BM based photodetectors by trap-assisted photomultiplication [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5: 9181.
- [15] WANG J B, ZHENG Q D. Enhancing the performance of photomultiplication-type organic photodetectors using solution-processed ZnO as an interfacial layer [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(6): 1544-1550.
- [16] GUO D C, YANG L Q, ZHAO J C, *et al.* Visible-blind ultraviolet narrowband photomultiplication-type organic photodetector with an ultrahigh external quantum efficiency of over 1000000% [J]. *Mater. Horiz.*, 2021, 8(8): 2293-2302.
- [17] 王建彬, 曾夏辉, 周笔, 等. 基于非富勒烯受体 IEICO-4F 的倍增型有机光电探测器 [J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2021, 53(4): 1-7.
WANG J B, ZENG X H, ZHOU B, *et al.* Photomultiplication-type organic photodetectors based on non-fullerene acceptor IEICO-4F [J]. *J. South China Normal Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, 2021, 53(4): 1-7. (in Chinese)
- [18] 王建彬, 唐孝生, 周笔, 等. 基于电场调控的高性能紫外无机-有机复合结构光电探测器 [J]. *发光学报*, 2022, 43(1): 103-109.
WANG J B, TANG X S, ZHOU B, *et al.* High-performance ultraviolet inorganic-organic composite structure photodetectors based on electric field control [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(1): 103-109. (in Chinese)
- [19] ZHAO Z J, LIU B Q, XIE C L, *et al.* Highly sensitive, sub-microsecond polymer photodetectors for blood oxygen saturation testing [J]. *Sci. China Chem.*, 2021, 64(8): 1302-1309.
- [20] GUO D C, YANG L Q, LI J, *et al.* Panchromatic photomultiplication-type organic photodetectors with planar/bulk heterojunction structure [J]. *Sci. China Mater.*, 2023, 66(3): 1172-1179.
- [21] 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 Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(40): 22660-22668.
- [22] BAI H T, WANG Y F, CHENG P, *et al.* An electron acceptor based on indacenodithiophene and 1,1-dicyanomethylene-3-indanone for fullerene-free organic solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(5): 1910-1914.
- [23] WU Y, BAI H T, WANG Z Y, *et al.* A planar electron acceptor for efficient polymer solar cells [J]. *Energy Environ.*

- Sci.*, 2015, 8(11): 3215-3221.
- [24] LIN Y Z, WANG J Y, ZHANG Z G, *et al.* An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(7): 1170-1174.
- [25] HOLLIDAY S, ASHRAF R S, WADSWORTH A, *et al.* High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7(1): 11585.
- [26] YAO H F, CUI Y, YU R N, *et al.* Design, synthesis, and photovoltaic characterization of a small molecular acceptor with an ultra-narrow band gap [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(11): 3045-3049.
- [27] 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.
- [28] ZHANG Y J, DENG D, LU K, *et al.* Synergistic effect of polymer and small molecules for high-performance ternary organic solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(6): 1071-1076.
- [29] ZHU T, ZHENG L Y, XIAO Z, *et al.* Functionality of non-fullerene electron acceptors in ternary organic solar cells [J]. *Sol. RRL*, 2019, 3(12): 1900322.
- [30] AN Q S, ZHANG F J, LI L L, *et al.* Improved efficiency of bulk heterojunction polymer solar cells by doping low-band-gap small molecules [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(9): 6537-6544.
- [31] MA X L, ZENG A P, GAO J H, *et al.* Approaching 18% efficiency of ternary organic photovoltaics with wide bandgap polymer donor and well compatible Y6:Y6-IO as acceptor [J]. *Natl. Sci. Rev.*, 2021, 8(8): nwa305.
- [32] FU H T, WANG Z H, SUN Y M. Advances in non-fullerene acceptor based ternary organic solar cells [J]. *Sol. RRL*, 2018, 2(1): 1700158.
- [33] XIE Y P, LI T F, GUO J, *et al.* Ternary organic solar cells with small nonradiative recombination loss [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(5): 1196-1203.
- [34] YANG C, SUN Y, LI Q C, *et al.* Nonfullerene ternary organic solar cell with effective charge transfer between two acceptors [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(3): 927-934.
- [35] 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]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(28): 7386-7393.
- [36] 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]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17(45): 30712-30720.
- [37] 王建彬, 唐孝生, 周笔, 等. 高性能宽带倍增型四元有机光电探测器 [J]. *发光学报*, 2021, 42(7): 1057-1064.
WANG J B, TANG X S, ZHOU B, *et al.* High performance broadband photomultiplication-type quaternary organic photodetectors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(7): 1057-1064. (in Chinese)
- [38] CAMPBELL I H, CRONE B K. Bulk photoconductive gain in poly (phenylene vinylene) based diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, 101(2): 024502.



王建彬(1983-),男,福建福州人,博士,讲师,2019年于中国科学院福建物质结构研究所获得博士学位,主要从事有机光电材料与器件的研究。

E-mail: wangjianbinnewlife@foxmail.com