

具有光电倍增的宽光谱三相体异质结有机彩色探测器

安涛 涂传宝 龚伟

Organic color photodetectors based on tri-phase bulk heterojunction with wide spectrum and photoelectric multiplication

An Tao Tu Chuan-Bao Gong Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 198503 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180502

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180502>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I19>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[基于石墨烯-钙钛矿量子点场效应晶体管的光电探测器](#)

Field effect transistor photodetector based on graphene and perovskite quantum dots

物理学报.2018, 67(11): 118502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180129>

[基于窄带隙聚合物的高性能可见-近红外光伏探测器](#)

High performance visible-near infrared photovoltaic detector based on narrow bandgap polymer

物理学报.2017, 66(22): 228501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.228501>

[利用纳米球提高红外波长上转换探测器效率](#)

Improvement in the efficiency of up-conversion infrared photodetector by nanospheres

物理学报.2017, 66(18): 188501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.188501>

[InGaAs/AlGaAs 量子阱红外探测器中势垒生长温度的研究](#)

Barrier growth temperature of InGaAs/AlGaAs-quantum well infrared photodetector

物理学报.2017, 66(6): 068501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.068501>

[基于谐振腔增强型石墨烯光电探测器的设计及性能分析](#)

Design and performance analysis of microcavity-enhanced graphene photodetector

物理学报.2016, 65(13): 138501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.138501>

具有光电倍增的宽光谱三相体异质结 有机彩色探测器*

安涛[†] 涂传宝 龚伟

(西安理工大学电子工程系, 西安 710048)

(2018年3月20日收到; 2018年7月11日收到修改稿)

实验研究了P3HT:PBDDT-TT-F:PCBM三相体异质结活性层光谱拓宽及其材料混合度对探测器光电特性的影响以及陷阱辅助光电倍增的机理. 在此基础上, 获得了一个覆盖350—750 nm波长范围的彩色探测器. 该探测器在-1 V低偏压下红绿蓝三基色的光响应度和外量子效率分别达到了470, 381, 450 mA/W和93%, 89%, 121%, 比探测率均接近 10^{12} Jones, 且各基色的特性参数最大平均相对偏差均小于20%, 同时频率带宽分别达到了5, 8, 8 kHz. 结果表明: 在保持三相体异质结薄膜原有微观形貌下, 掺入少量光谱拓宽材料可实现活性层吸收光谱的拓宽. 利用能级陷阱中电子的辅助作用引入外电路空穴注入, 可实现探测器光电倍增. 通过调节三相材料的混合度可实现基色间探测能力的均衡性.

关键词: 有机彩色图像传感器, 光电探测器, 三相体异质结, 光电倍增

PACS: 85.60.GZ, 78.66.Qn, 73.40.Lq, 72.40.+w

DOI: 10.7498/aps.67.20180502

1 引言

由于有机光电材料具有重量轻、工艺简单、成本低以及响应光谱范围广、光吸收系数大(大于 10^5 cm^{-1} , 硅小于 10^4 cm^{-1})^[1]等优点, 已引起人们的广泛关注^[2-7]. 为了解决目前互补金属氧化物半导体(CMOS)图像传感器填充因子低的先天性缺陷, 人们提出了有机光敏二极管OPD (organic photoconductive diode)与CMOS电路相叠的有机CMOS图像传感器OCIS (organic CMOS image sensor)结构. 这种结构不仅可以从根本上解决CIS填充因子低的问题, 而且还可借助有机光电材料优越的光电性能来进一步提高图像传感器的光电性能, 因此, 有机CMOS图像传感器已成为目前的研究热点之一^[8,9].

近年来, 人们对这项新技术展开了深入研究及产品开发. 2013年, Mori等^[10]和Isono等^[11]分别展示的P3HT:PCBM单活性层OCIS, 已彰显出

极大的优越性, 但存在红光吸收不足的问题. 为此, 文献^[12-14]分别采用三基色OPDs相叠结构, 虽然解决了三基色的光吸收问题, 可是带来了器件层数和电极引线增多、成品率降低的问题. 近几年, 为了拓宽单活性层的吸收光谱, 多相体异质结活性层的研究已引起了人们广泛重视, 并在有机太阳能电池应用中取得了良好的效果^[15-19]. 因此, 人们尝试把多相体异质结用于OCIS的光谱拓宽和光电倍增. Chen等^[20]制备的P3HT:PCBM:Ir-125探测器, 由于Ir-125作为能级陷阱角色, 在蓝绿光区域获得了高增益, 但未涉及红光响应问题. Gao^[21]制备的P3HT:PBDDT-S1:PCBM探测器, 实现了单活性层的光谱拓宽, 因PCBM含量过少(0.5%—1%)在活性层中无法形成激子解离所需的异质结, 从而导致工作电压过高-10 V (一般为-0.5—-1.0 V). Shin等^[7]制备的PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM探测器, 虽然拓宽了响应光谱(400—750 nm), 但是存在外量子效率较低(小于50%), 瞬态光响应慢(约为1 ms)的问题.

* 陕西省自然科学基金(批准号: 2015JM6267)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: antao@xaut.edu.cn

此外, 目前关于三相体异质结探测器的研究尚未见报道.

为了研究利用光谱互补原理实现活性层光谱拓宽的方法以及陷阱辅助光电倍增的机理, 获得光电性能良好的探测器, 本文以P3HT:PBDDT-TT-F:PCBM三相体异质结活性层为对象, 研究了活性层中材料混合度对探测器光电特性的影响, 探索了能级陷阱辅助产生光电倍增的机理以及通过调节材料混合度实现均衡三基色间探测能力的方法. 在此基础上, 获得了具有较高三基色探测能力的、基色间探测能力均衡的、满足图像传感器频率要求的探测器.

2 实验

2.1 器件制备

实验采用了ITO/PEDOT:PSS(35 nm)/P3HT:PBDDT-TT-F:PCBM (160 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 器件结构, 其结构及能级如图1所示. 基片选用了面积为20 mm × 20 mm, 厚度为1.5 mm, 方块电阻为15 Ω/□的ITO (氧化铟锡) 镀膜玻璃. 在器件制备中, 首先对ITO图形进行掩膜刻蚀(器

件有效面积为1 cm²); 再依次采用丙酮、去离子水以及无水乙醇超声清洗各5 min, 对表面进行清洗; 接着用高纯N₂气对ITO玻璃进行吹干, 备用. 其次, 在ITO薄膜上依次采用旋涂方式(旋涂转速为3500 r/min, 时间为60 s) 制备厚度约为35 nm的PEDOT:PSS薄膜, 并在130 °C下进行10 min烘干. 然后, 将溶于氯苯(CB)的P3HT, PCBM和PBDDT-TT-F混合溶液(P3HT:PCBM:PBDDT-TT-F:CB = 12 mg : 8 mg : *x* mg : 2 mL, 室温下磁力搅拌15 h), 采用旋涂方法制备厚度为160 nm活性层薄膜. 阴极缓冲层LiF和电极Al的制备, 采用真空蒸镀方式(在10⁻⁴ Pa真空度下), 相序以速率为0.08 nm/s的蒸镀速度制备厚度为1 nm的LiF薄膜, 以及速率为0.26 nm/s蒸镀厚度为100 nm的Al阴极. 最后, 在10⁻⁴ Pa真空度以下进行15 min退火. 材料: P3HT(聚3-己基噻吩), PCBM([6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯) 购买于西安宝莱特光电科技有限公司, PBDDT-TT-F(聚[[4,8-双[(2-乙基己基)氧基]-苯并[1,2-B : 4,5-B']二噻吩-2,6-二基][3-氟-2-[(2-辛基)羰基]噻吩[3,4-b]并噻吩]) 购买于苏州纳凯光电科技公司.

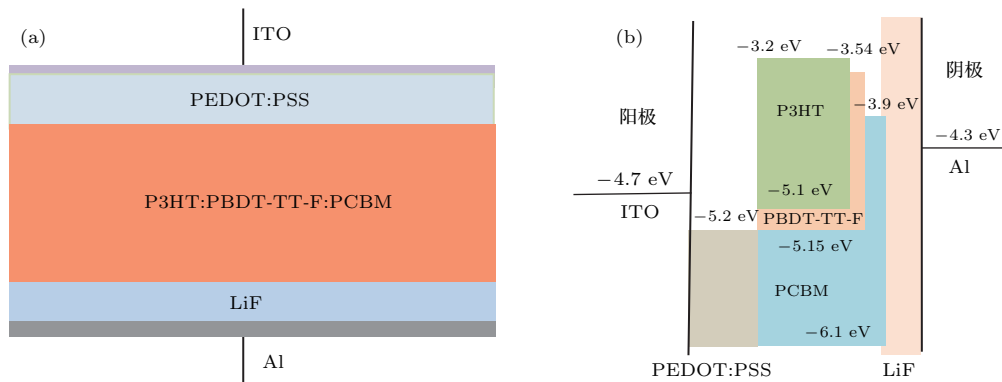


图1 探测器结构(a)及材料能级图(b)
Fig. 1. The OPDs structure (a) and energy level diagram of materials (b).

2.2 表征技术与测量

在电流密度与电压(*J-V*)特性测试时, 使用Keithley2636测试仪在波峰为630, 530, 460nm (红、绿、蓝)以及光功率分别为0.97, 2.56, 5.54 mW/cm²的三基色LED光源下, 对探测器进行伏安特性测试. 吸收光谱采用的是岛津SHI-MADZU UV-3600紫外-可见光-近红外光谱仪. 薄膜厚度测量采用的是VASE椭偏仪. 薄膜形貌由原子力显微镜(Dimension Icon)表征. 瞬态特性测试

使用的是美国Scitec model420锁相放大器和斩波器, TeKtronix TBS1104示波器和AFC3252信号源以及其他辅助设备组成的系统.

2.3 特性参数计算

本文探测器的光响应度*R*、比探测率*D*^{*}、线性度*LDR*、外量子效率*EQE*计算公式如下[22,23]:

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

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

$$EQE = 1240 \frac{R}{\lambda}, \quad (3)$$

$$LDR = 20 \log \frac{J_{\text{ph}}}{J_{\text{dark}}}, \quad (4)$$

式中, J_{light} , J_{dark} 和 J_{ph} 分别为光照下光电流、暗电流和光生电流; P_{in} 为入射光功率; e 为电子电量; λ 是入射光波长.

3 结果分析

3.1 实验结果

本文采用了 P3HT, PBDDT-TT-F 和 PCBM 形成三相体异质结构, 利用了三种材料的光谱互补性将活性层的光谱响应范围拓宽到 350—750 nm, 实现了红、绿和蓝三基色全吸收. 混合度为 12 : 8 : 3 的探测器在反向低偏压为 -1 V 下, 三基色光的响应度和外量子效率高达 380 mA/W 和 90% 以上 (蓝光为 121%, 出现了光电倍增现象), 比

探测率均接近 10^{12} Jones, 且三基色光的 R , EQE , LDR 和 D^* 与其平均值的最大相对误差均小于 20%. 此外, 红、绿和蓝三基色的频率带宽分别达到了 5, 8, 8 kHz.

3.2 结果分析

在拓宽活性层光谱响应范围时, 本文采用了 PCBM(受体), P3HT(给体) 和 PBDDT-TT-F(给体) 分别为 350—400, 400—650, 630—750 nm (图 2(a) 插图) 波长范围的三种光谱材料, 混合形成光谱互补活性层. 该活性层对 350—750 nm 波长范围的可见光均有明显的吸收(图 2(a)), 且随着 PBDDT-TT-F 含量增加, 红光吸收系数随之增大. 此外, 由图 2(b)—(d) 的电流密度-电压 (J - V) 特性曲线显示在不同基色光照射下探测器均产生了明显光生电流, 证明该互补型活性层对三基色光具有强的光响应能力, 同时暗示活性层内形成了性能良好的 P3HT:PCBM^[11] 和 PBDDT-TT-F:PCBM^[24] 两种体异质结.

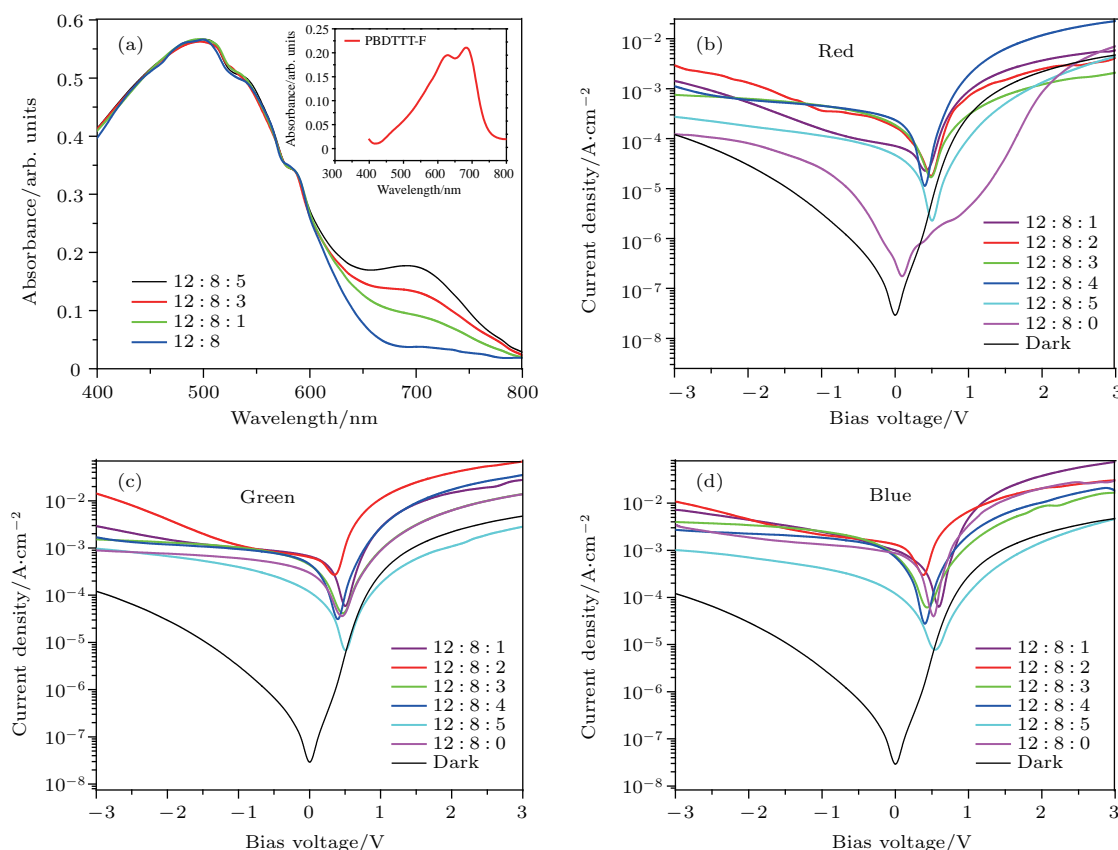


图 2 (a) 不同混合度活性层的吸收光谱; (b), (c), (d) 分别为波长 630, 530, 460 nm 和 0.97, 2.56, 5.54 mW/cm^2 三基色 LED 光源照射下, 不同混合度活性层探测器的 J - V 特性曲线 (J - V 曲线中暗电流为混合度 12 : 8 : 3 的探测器)

Fig. 2. (a) Absorption spectrum of active layers with different mixing ratio and (b), (c), (d) J - V characteristics of the OPDs with different mixing ratio under 630 nm ($0.97 \text{ mW}/\text{cm}^2$), 530 nm ($2.56 \text{ mW}/\text{cm}^2$), 460 nm ($5.54 \text{ mW}/\text{cm}^2$) illumination respectively (the dark J - V characteristics is the OPD with a mixing ratio of 12 : 8 : 3).

从图2(b) J - V 特性可以看出,当反向偏压为 -1 V时,在未掺入PBDT-TT-F时,探测器对红光几乎不产生光电流.在掺入后出现明显的红光电流,并且光电流大小随着PBDT-TT-F含量变化而改变.当混合度为 $12:8:0$ 到 $12:8:3$ 时,光电流随着含量的增加而增大.当混合度为 $12:8:3$ 到 $12:8:4$ 时曲线重合,光电流几乎保持不变,光电流不再随着PBDT-TT-F含量增加而增大.当混合度大于 $12:8:4$ 时,随着PBDT-TT-F含量增加,光电流出现骤降现象.红光电流这种随着PBDT-TT-F含量的增加先增大后减小的原因在于,当PBDT-TT-F含量小于 $12:8:3$ 时,从图3(a), (b), (e), (f)薄膜AFM图像看,薄膜粗糙度轮廓算术平均偏差 R_a 、最大轮廓峰谷(高) R_{vm} 和 R_{pm} 分别

从 $12:8:0$ 时的 0.66 , -0.638 和 0.617 nm增加到 $12:8:3$ 时的 0.96 , -1.56 和 1.55 nm,表面平均起伏从 ± 0.65 nm增大到 ± 1.6 nm,大面积表面凸起的“山丘状”包直径从 $20\text{--}30$ nm (图3(e)插图)增加到 $30\text{--}40$ nm (图3(f)插图).虽然薄膜的“山丘状”体积随着少量PBDT-TT-F的掺入有所增大,但变化不大,薄膜仍维持着相对均匀的原有表面形貌(图3(b)和(a)).此外,探测器的串联电阻同样变化较小(图4).这说明混合度由 $12:8:0$ 增加到 $12:8:3$ 时,薄膜维持着原有的网状结构以及良好的电子和空穴通道,电极具有几乎相同的载流子收集效率.所以,随着PBDT-TT-F含量的增多,活性层对红光吸收增强,光生载流子增多,光电流增大.

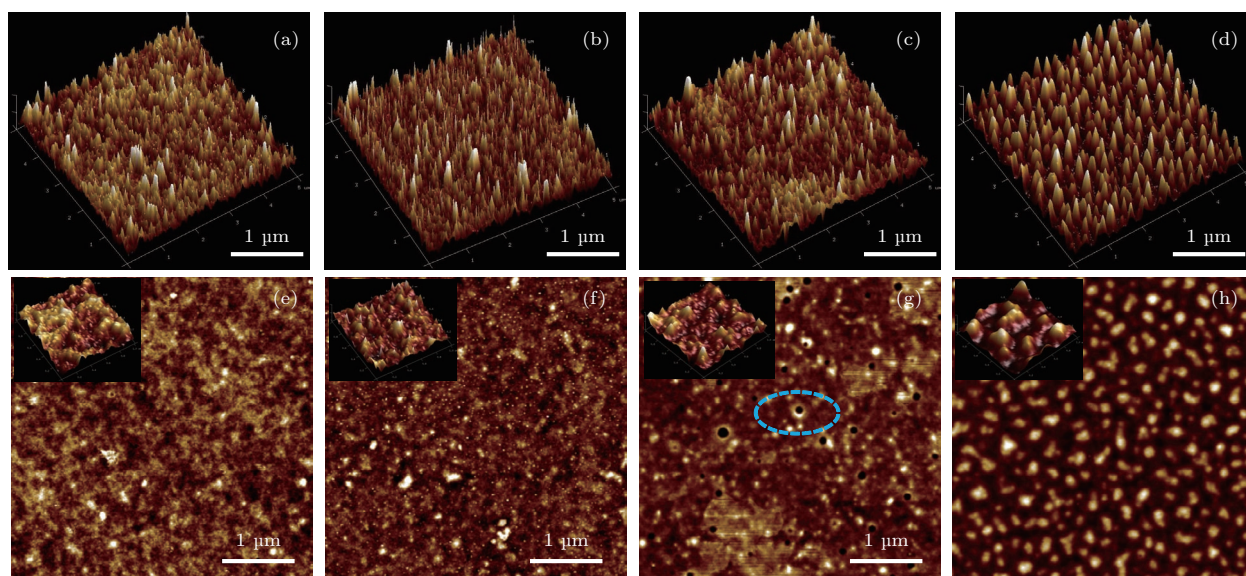


图3 (a)和(e), (b)和(f), (c)和(g), (d)和(h)分别为混合度 $12:8:0$, $12:8:3$, $12:8:4$, $12:8:5$ 薄膜的AFM图
Fig. 3. (a) and (e) (b) and (f) (c) and (g) (d) and (h) are AFM images of films with different mixing ratios in $12:8:0$, $12:8:3$, $12:8:4$, $12:8:5$.

当PBDT-TT-F含量从 $12:8:3$ 增加到 $12:8:4$ 时,薄膜 R_a , R_{vm} 和 R_{pm} 分别增大到 1.33 , -1.78 和 2.18 nm,表面平均起伏为 ± 2.2 nm,直径为 $30\text{--}40$ nm,表面明显变粗糙.高度小于 5 nm“山丘状”的高度和直径有所增大(图3(g)插图),并且高度为 8 nm以上的大“柱状”凸起数量明显增多,“山丘状”纳米团簇减少(图3(c)).与此同时,出现深度约为 10 nm,直径为 $100\text{--}200$ nm的少许黑点(空心圆锥形凸起,图3(g)),这说明在PBDT-TT-F分子干扰下P3HT的堆积量明显增加,薄膜形貌已发生了显著改变,引起空穴收集通道部分断路,收集通道减少^[16,17,25],串联电阻有

所增大(图4),导致阴极收集空穴效率降低,因此,光电流不再随PBDT-TT-F含量的增加而增大.当PBDT-TT-F含量为 $12:8:5$ 时,薄膜的 R_a , R_{vm} 和 R_{pm} 急剧增大到 11.6 , -15.6 和 11.6 nm,表面平均起伏为 ± 16 nm,表面粗糙度迅速增大,“山丘状”纳米团簇凸起几乎消失(图3(d)),出现大量直径为 $200\text{--}300$ nm,高度 21 nm的大体积呈正态分布(粗糙度轮廓的峰度系数 $R_{ku} = 3.6$ 正态分布为 3)的“钟乳石”状凸起(图3(h)插图).这说明在PBDT-TT-F分子的干扰下,P3HT的堆积量急剧增加,薄膜形貌已发生质的变化,原有的网状结构受到严重破坏.这不仅导致异质结界面面积减小,激子的分

离率较低, 而且空穴收集通道断路增多, 通道减少, 串联电阻急剧增大(图4), 从而造成了激子分离率以及阴极收集空穴的效率明显减小. 所以, 红光电流不再随着PBDT-TT-F含量的增加而增大, 反而产生骤然降低.

由此看来, 对于二相体异质结体系, 掺入少量的第三种材料后仍能维持原有的薄膜微观形貌及其载流子输运网状结构, 阴阳电极保持着良好的载流子收集效率. 因此, 在掺入第三种材料展宽光谱时, 尽可能减小相干扰对薄膜微观形貌的影响, 确保薄膜具有良好的网状结构, 避免影响激子分离以及载流子输运 [25-28].

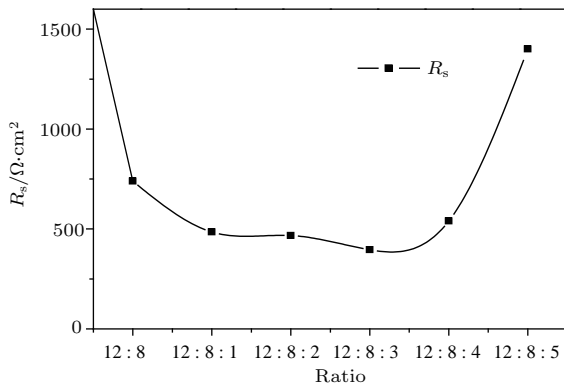


图4 在-1 V偏压下探测器串联电阻随混合度的变化 [25]
Fig. 4. The series resistance of OPDS versus mixing ratio at -1 V.

在实验中发现探测器对三基色均表现出高的光响应度和外量子效率, 混合度为12:8:3的探测器在-1 V反向偏压下, 红、绿和蓝三基色的光响应度和外量子效率分别达到了93%, 89%, 121%和470, 381, 450 mA/W, 甚至蓝光的外量子效率超过了100%; 比探测率均接近 10^{12} Jones. 该探

测器的外量子效率远大于P3HT:PCBM探测器的60% [29]和PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM探测器的50% [7]. 其原因在于这三种材料的LUMO能级不同, 在薄膜内形成6种不同的能级排列组合, 其中, P3HT/PCBM/PBDT-TT-F, P3HT/PCBM/P3HT, PBDT-TT-F/PCBM/PBDT-TT-F三种为电子能级陷阱 [20,30], 它们的陷阱深度分别为0.36, 0.7和0.36 eV, 第一种陷阱的能级结构如图5(a)所示. 在光照下由于活性层电子能级陷阱的存在, 光生电子将会被陷阱俘获, 陷阱俘获电子后活性层中就会形成电子积累. 这些电子积累将会引起Al电极一侧空穴的积累, 因此在活性层/Al界面处会形成电场较强的空间电荷区, 导致靠近活性层/Al界面区域活性层的能带弯曲 [22] (如图5(b)点线所示), Al界面功函数增大 [31]. 此外, 随着入射光强的增加, 活性层/Al界面两侧区域积累电荷的增多, 能带弯曲程度增大, 空间电荷区将随之减薄 [6] (如图5(b)虚线所示). 当光照达到一定强度时, 活性层/Al界面的势垒宽度(空间电荷区)减薄到小于等于空穴波长, 在反偏电压作用下从外电路阴极注入到活性层的空穴无需越过势垒, 而是通过隧穿效应穿过薄的势垒进入活性层 [1], 从而形成大的空穴注入电流, 探测器将会出现光电倍增 [20,22,30].

依据隧穿电流的理论公式 [1]:

$$j_{FN} = \frac{A^*}{\phi_B} \left(\frac{qF}{\alpha k} \right)^2 \exp \left(-\frac{2\alpha\phi_B^{3/2}}{3qF} \right), \quad (5)$$

式中, $\alpha = 4\pi(2m^*)(2m^*)^{1/2}/h$, $A^* = 4\pi m^* k^2/h^3$, m^* 为有效载流子质量, k 为玻尔兹曼常数, h 为普朗克常数, q 为电子电量; ϕ_B 为最大势垒高度; F 为势垒区的电场强度.

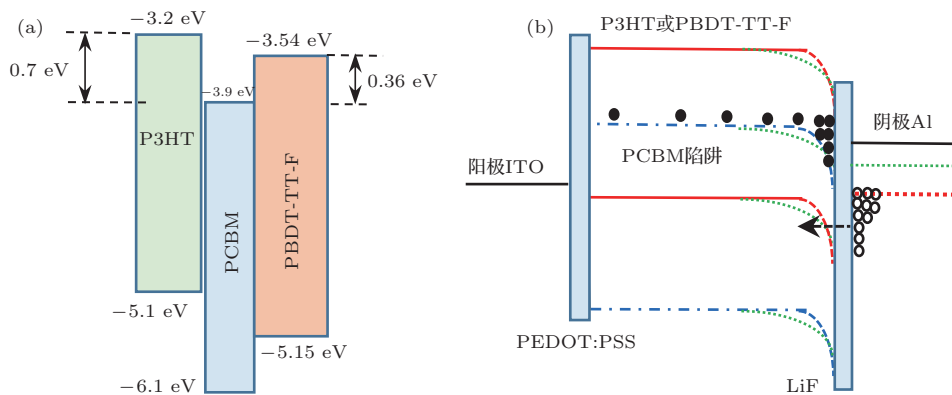


图5 P3HT和PBDT-TT-F同时围绕的PCBM形成的电子陷阱(a), 陷阱辅助倍增原理图(b)

Fig. 5. The electron traps formed with PCBM surrounding by P3HT and PBDT-TT-F simultaneously (a), schematic of trap-assisted photomultiplication (b).

从(5)式分析可知,当光照时,活性层的能带弯曲度随着光强的增大而增加,势垒宽度减薄, F 增大(反偏压固定不变)空穴注入电流增加,又因Al界面功函数随活性层能带弯曲而降低,故 ϕ_B 保持不变,所以,光电流随着光强的增大而增加.由此看来,可通过光强控制空穴注入电流,得到相应光强下的电流,实现不同光强下的探测.探测器的工作机理类似于光控“ n_1pn_2 ”晶体管,即PCBM/P3HT(PBDT-TT-F)/Al,光电流主要是通过光强控制“ pn_2 ”的空穴隧道注入电流大小来实现光探测.特别有趣的是PBDT-TT-F的含量远低于其余两种,红光的吸收系数远小于蓝、绿光(图2(a)),但是红光的量子效率和光响应度与其他两种基色相当,甚至还要比绿光的高.这是因为薄膜PBDT-TT-F含量低,对红光吸收系数小,入射光不会很快被活性层表面区域吸收,易进入靠近Al电极的活性层,光被吸收后产生的光生电子被该区域的陷阱俘获,由于这些电荷对能带弯曲贡献大,所以能带弯曲相对较大,空穴注入势垒薄,空穴注入多,光电流大,量子效率和光响应度高;而对于蓝、绿光则相反.此外,由于活性层中绿光含量最多,吸收系数最大,所以绿光的响应度和外量子效率最小.这也与文献[30]得出的结论一致.

由此可知,对于三相或多相体异质结薄膜,可利用材料间的能级搭配形成能级陷阱,借助陷阱俘获的光生电子的辅助作用,引入外电路空穴注入来实现光电倍增,提高探测器的探测能力.光响应度和外量子效率与活性层对入射光的吸收系数有关,即材料含量及其吸收系数有关.活性层对入射光的吸收系数越大,探测器的光响应度和外量子效率

越小.

对于彩色图像传感器,不仅要求高的光响应度 R 、外量子效率 EQE 、线性范围 LDR 和比探测率 D^* ,而且要求对三基色具有均衡的光响应特性.为此,本文对活性层中材料的混合度进行了实验优化.图6实验结果显示,三基色的平均 R 、 EQE 、 LDR 和 D^* 值,随着PBDT-TT-F含量的增加出现先增大后下降的趋势.当混合度为12:8:3时,探测器的各项参数达到最大,分别达到101%, 434 mA/W, 49 dB和 6.0×10^{11} Jones(表1),同时三基色的 R 、 EQE 、 LDR 和 D^* 与其平均值的最大相对误差分别为12%, 20%, 2%和11%.由此可见,混合度为12:8:3的探测器具有最佳的光电特性以及较好的三基色均衡光响应特性.此外,图7给出了混合度为12:8:3探测器的三基色光电流随光功率的变化.当光功率在0.1—10 mW/cm²范围内,探测器的三基色光电流密度 J_{ph} 均随光功率增加线性增大,说明探测器对三基色均具有良好的线性响应.线性响应值分别为 4.7×10^{-4} , 3.8×10^{-4} , 4.6×10^{-4} A/mW,且各基色间的平均相对偏差分别为7%, 13%, 5%,最大为13%,说明三基色具有几乎相同的线性响应度.这表明该探测器具有较宽的光强线性响应范围和具有几乎相同的三基色线性响应度.由此看来,该探测器可完全用于强到弱光信号的探测.

探测器对光的响应时间决定着工作频率范围.图8分别给出了在-1 V偏压下混合度为12:8:3探测器的红、绿、蓝三基色的瞬态响应曲线.其上升和下降时间以及响应频率分别为76, 48, 48 μ s, 380, 316, 340 μ s和5, 8, 8 kHz.三基色中

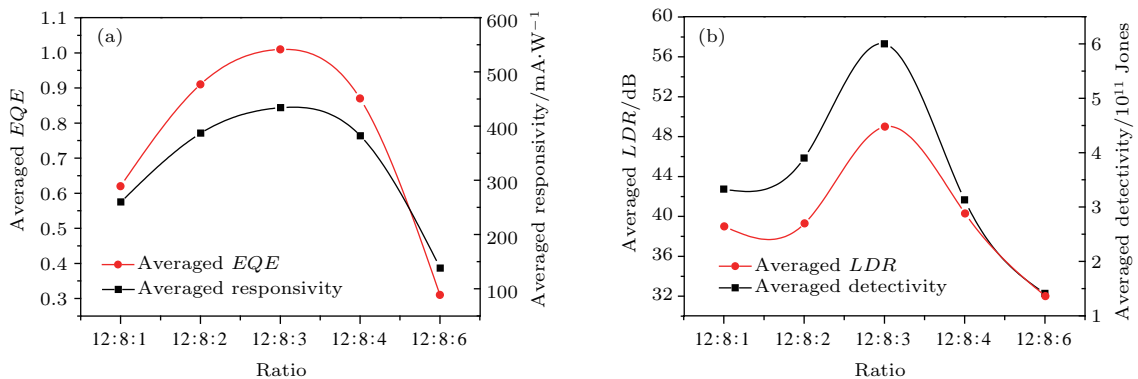


图6 在-1 V偏压以及三基色光功率为0.97, 2.56, 5.54 mW/cm²下, (a)探测器三基色平均外量子效率以及平均光响应度随混合度的变化, (b)探测器三基色的平均线性范围以及平均比探测率随混合度的变化

Fig. 6. (a) Averaged EQE and averaged responsivity of OPDs versus mixing ratio; (b) averaged LDR and averaged detectivity of OPDs versus mixing ratio under illumination of three primary color with light intensity of 0.97, 2.56, 5.54 mW/cm² respectively at -1 V bias.

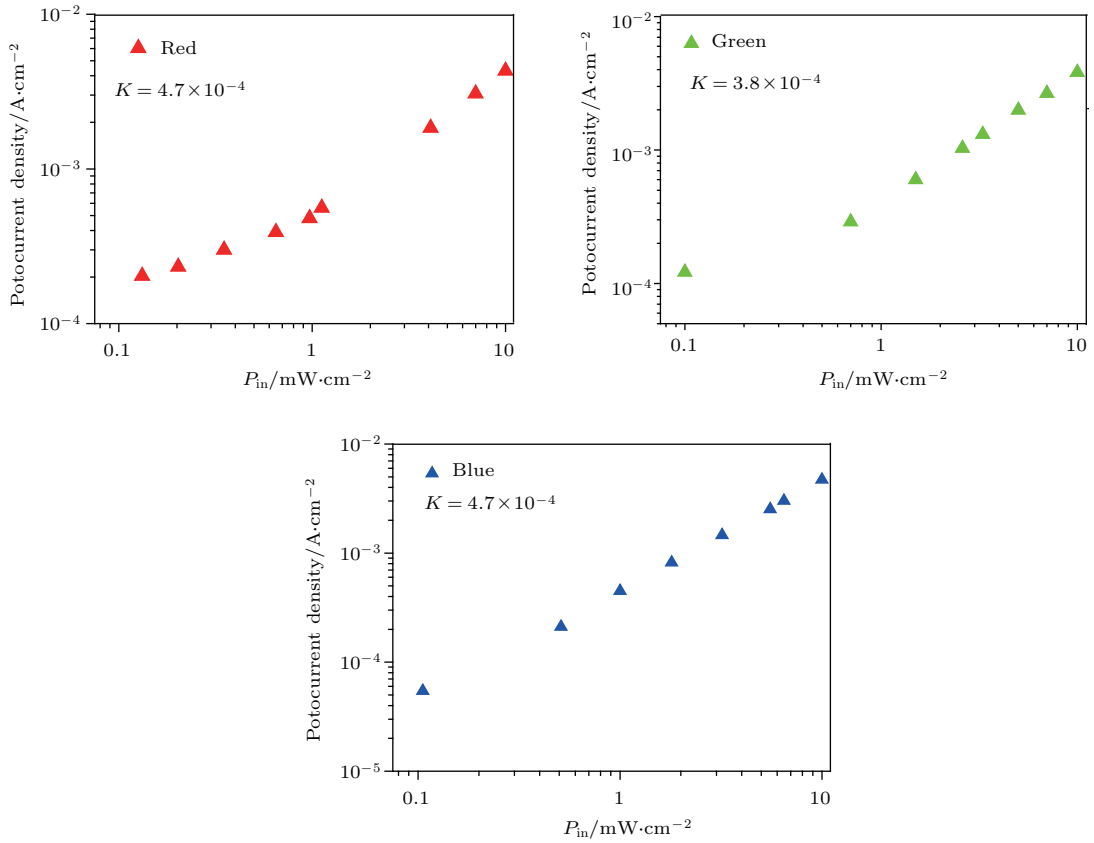


图7 在 -1 V 偏压下混合度为 12 : 8 : 3 探测器光电流随红、绿、蓝光功率的变化 (K 为曲线拟合斜率)

Fig. 7. J_{ph} of the OPDs with a mixing ratio of 12 : 8 : 3 at -1 V as a function of light intensity (K is the slope of the fit curve).

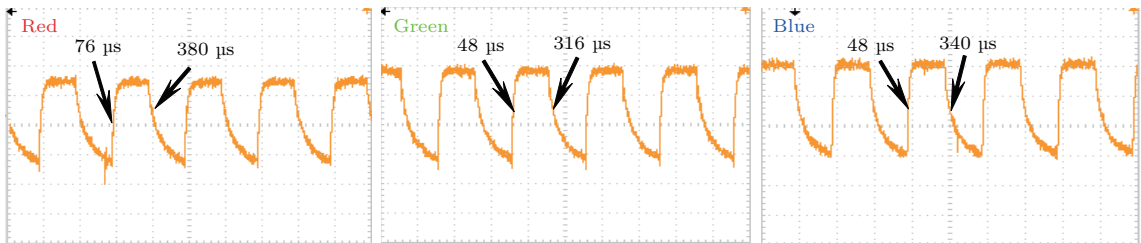


图8 在三基色光功率分别为 0.97, 2.56, 5.54 mW/cm^2 , 频率为 1 kHz 光脉冲以及偏压为 -1 V 下, 混合度为 12 : 8 : 3 探测器的三基色瞬态响应曲线

Fig. 8. The transient response curve of OPDs with a mixing ratio of 12 : 8 : 3 at -1 V under 1 kHz and illumination of three primary color with light intensity of 0.97, 2.56, 5.54 mW/cm^2 respectively.

表1 在 -1 V 偏压和三基色光功率为 0.97, 2.56, 5.54 mW/cm^2 下混合度为 12 : 8 : 3 探测器特性参数

Table 1. The performance parameters of the OPDs with a mixing ratio of 12 : 8 : 3 at -1 V under illumination of three primary color.

项目	参数								
	光电流密度 $J_{light}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	暗电流密度 $J_{dark}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	光响应度 $R/\text{mA}\cdot\text{W}^{-1}$	比探测率 D^*/Jones	外量子效率 EQE	线性度 LDR	上升时间 $\tau_r/\mu\text{s}$	下降时间 $\tau_f/\mu\text{s}$	带宽 $f_{-3\text{ dB}}/\text{kHz}$
红光	4.8×10^{-4}		470	6.5×10^{11}	93%	50	76	380	5
绿光	1.0×10^{-3}	1.6×10^{-6}	381	5.3×10^{11}	89%	48	48	316	8
蓝光	2.5×10^{-3}		450	6.3×10^{11}	121%	49	48	340	8
平均值			434	6×10^{11}	101%	49	57	345	7

探测器带宽计算: $f_{-3\text{ dB}} = 0.38/\tau_r$ [23], τ_r 为瞬态上升时间

红光的响应时间相比绿、蓝光要长,这是由于红光产生的光生电子被活性层/Al 界面陷阱俘获量相对较多,电荷积累或恢复过程所需要的时间长.该探测器的瞬态上升和下降时间相比P3HT:PCBM(均小于20 μs)^[32]蓝、绿光探测器的要长,但是其频率带宽完全能满足图像传感器的需要^[22].此外,相比文献[7]报道的PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM三相体异质结探测器的瞬态时间(1.03和0.96 ms, $f_{-3\text{ dB}} = 380\text{ Hz}$)要短得多,频率带宽要宽.

4 结 论

实验结果和现象分析表明,在保持原有薄膜形貌的二相体异质结体系中掺入少量的光谱拓宽材料,可实现光谱拓宽,获得350—750 nm波长的可见光全光谱,甚至更宽的光谱.对于三相或多相体异质结薄膜来讲,通过材料的能级搭配可形成能级陷阱,利用俘获光生电子的辅助作用引入外电路空穴的注入来实现光电倍增,提高探测器的探测能力,并通过光强控制空穴注入势垒宽度,获得相应光强下的光电流,实现不同光强的探测.可通过调整光谱拓宽材料掺入含量来平衡各基色间的光电特性,实现基色间探测性能的均衡.同时,本文给出了具有宽吸收光谱、高光响应度、响应速度较快以及对三基色具有均衡探测能力的三相体异质结探测器.在-1 V低偏压下探测器的三基色光响应度、外量子效率和比探测率,分别达到了470, 381, 450 mA/W, 93%, 89%, 121%, 比探测率接近 10^{12} Jones,且各参数平均相对偏差值小于20%,三基色光的频率带宽分别达到5, 8, 8 kHz.为开发图像传感器提供了一种具有宽吸收光谱、高探测率以及具有三基色均衡探测性能的探测器结构和制备方法.

参考文献

- [1] Ross D, Ardalan A, Ajay K P, Paul L B, Paul M 2016 *Adv. Mater.* **28** 4766
- [2] Lei S Y, Zhong J, Zhou D L, Zhu F Y, Deng C X 2017 *Chin. Phys. B* **26** 117001
- [3] Shuttle C G, Treat N D, Douglas J D, Fréchet J M J, Chabynyc M L 2012 *Adv. Energy. Mater.* **2** 111
- [4] Xiao B, Zhang M L, Wang H B, Liu J Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 228501 (in Chinese) [肖标, 张敏莉, 王洪波, 刘继延 2017 物理学报 66 228501]
- [5] Garcia-Belmonte G, Boix P P, Bisquert J, Sessolo M, Bolink H J 2010 *Sol. Energ. Mat. Sol. Cell* **94** 366

- [6] Wang Y, Zhu L J, Hu Y F, Deng Z B, Lou Z D, Hou Y B, Teng F 2017 *Opt. Express* **25** 7719
- [7] Shin H J, Kim J H, Lee C H 2017 *J. Korean Phys. Soc.* **71** 196
- [8] Baierl D, Schmidt M, Scarpa G, Lugli P, Pancheri L, Stoppa D, Betta G F D 2011 *7th Conference on Ph.D. Research in Microelectronics and Electronics IEEE Trento, Italy, July 3–7, 2011* p89
- [9] Baierl D, Pancheri L, Schmidt M, Stoppa D, Betta G F D, Scarpa G, Lugli P 2012 *Nat. Commun.* **3** 1175
- [10] Mori M, Hirose Y, Segawa M, Miyanaga I 2013 *Digest of Technical Papers Symposium on VLSI Technology Kyoto, Japan, June 12–14, 2013* T22
- [11] Isono S, Satake T, Hyakushima T, Taki K 2013 *International Interconnect Technology Conference Kyoto, Japan, June 13–15, 2013* p6615587
- [12] Aihara S, Seo H, Namba M, Watabe T, Ohtake H, Kubota M, Egami N, Hiramatsu T, Matsuda T, Furuta M 2009 *IEEE Tran. Electron Dev.* **56** 2570
- [13] Seo H, Aihara S, Watabe T, Ohtake H, Sakai T, Kubota M, Egami M 2011 *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 024103
- [14] Seo H, Sakai T, Ohtake H, Furuta M 2014 *IEEE SENSORS Valencia, Spain, November 2–5, 2014* p1672
- [15] Hu Z, Tang S, Ahlvers A, Khondaker S I, Gesquiere A J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 053308
- [16] Yong J C, Lee J Y, Chin B D, Forrest S R 2013 *Org. Electron.* **14** 1081
- [17] Huang J S, Goh T, Li X, Sfeir M Y, Bielinski E A, Tomasulo S, Lee M L, Hazari N, Taylor A D 2013 *Nat. Photon.* **7** 479
- [18] Cha H, Chung D S, Bae S Y, Lee M J, An T K, Hwang J, Kim K H, Kim Y H, Choi D H, Park C E 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 1556
- [19] Deng L J, Zhao S L, Xu Z, Zhao L, Wang L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 078801 (in Chinese) [邓丽娟, 赵谔玲, 徐征, 赵玲, 王林 2016 物理学报 65 078801]
- [20] Chen F C, Chien S C, Cious G L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 103301
- [21] Gao M, Wang W, Li L, Miao J, Zhang F 2017 *Chin. Phys. B* **26** 018201
- [22] Nie R, Deng X, Feng L, Hu G, Wang Y, Yu G, Xu J 2017 *Small* **13** 1603260
- [23] Nie R, Zhao Z, Deng X 2017 *Synth. Met.* **227** 163
- [24] An T, Tu C B, Yang S, Wu J Y 2017 *Chin. J. Lumin.* **38** 1643 (in Chinese) [安涛, 涂传宝, 杨圣, 吴俊宇 2017 发光学报 38 1643]
- [25] Wei G, Wang S, Renshaw K, Thompson M E, Forrest S R 2010 *ACS Nano* **4** 1927
- [26] Guo X, Zhang M, Tan J, Zhang S, Huo L, Hu W, Li Y, Hou J 2012 *Adv. Mater.* **24** 6536
- [27] Baumann A, Lorrmann J, Deibel C, Dyakonov V 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 252104
- [28] Vakhshouri K, Kozub D R, Wang C, Salleo A, Gomez E D 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 026601
- [29] Arredondo B, Dios C D, Vergaz R, Criado A R, Romero B, Zimmermann B, Würfel U 2013 *Org. Electron* **14** 2484

- [30] Li L, Zhang F, Wang W, An Q, Wang J, Sun Q, Zhang M 2015 *ACS Appl. Mater. Interf.* **7** 5890
 [31] Gao Y L 2010 *Mater. Sci. Eng. R.* **68** 39

- [32] Liu X D, Lü L F, Hou Y B 2015 *Chin. J. Lumin.* **36** 666 (in Chinese) [刘贤德, 吕龙峰, 侯延冰 2015 发光学报 **36** 666]

Organic color photodetectors based on tri-phase bulk heterojunction with wide spectrum and photoelectronic multiplication*

An Tao[†] Tu Chuan-Bao Gong Wei

(Department of Electronic Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(Received 20 March 2018; revised manuscript received 11 July 2018)

Abstract

In order to obtain highly sensitive broadband organic photodetectors (OPDs) used for image sensors with the stable ability to detect three primary colors (RGB), in this paper, the spectral broadening of organic active layer based on tri-phase bulk heterojunction formed by P3HT:PCBM doped with narrow band material PBDT-TT-F which absorbs red light is investigated. The influences of PBDT-TT-F doping ratio on the morphology of active layer film and detector photoelectric properties are further analyzed. Finally, the operating mechanism of trap-assisted photoelectronic multiplication is discussed. On this basis, the detector with 350–750 nm wide spectrum is obtained where the optimum mixing ratio of P3HT:PCBM:PBDT-TT-F is 12 : 8 : 3. At a small reverse bias of 1 V, the values of responsivity and external quantum efficiency of the photodetector can reach 470, 381, 450 mA/W and 93%, 89%, 121% respectively under the illumination of three primary colors and its normalized detectivity to the RGB is close to 10^{12} Jones. Additionally, the maximum relative difference between each parameter and its average value is lower than 20%; the bandwidths are 5, 8, and 8 kHz respectively, which reach the imaging requirements for image sensors. The experimental results show that not only the absorption spectra of the active layer can be broadened but also the carriers collection efficiency of respective electrodes can be well maintained by adding a small quantity of spectral broadening material while keeping the microstructure of the original binary bulk heterojunction. Utilizing the reasonable combination of materials to form electron traps, photoelectronic multiplication can be realized by trap-assisted hole tunneling injection from the Al cathode into active layer, and thus improving the normalized detectivity. Moreover, in order to detect different light intensities, the hole injection barrier width should be controlled by the corresponding light intensity. The resulting OPD shows a good liner response to all three primary colors when light intensity increases from 0.1 to 10 mW/cm². By adjusting the mixing ratio of the tri-phase materials, the stable ability to detect the primary color can be achieved. The present study paves the way for high responsivity broadband OPDs based on tri-phase bulk heterojunction.

Keywords: organic color image sensor, photodetector, tri-phase bulk heterojunction, photoelectronic multiplication

PACS: 85.60.GZ, 78.66.Qn, 73.40.Lq, 72.40.+w

DOI: 10.7498/aps.67.20180502

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shaanxi, China (Grant No. 2015JM6267).

† Corresponding author. E-mail: antao@xaut.edu.cn