

基于苯并二噻吩聚合物所制备的三元光电探测器的特性

安涛 薛佳伟 王永强

Characteristics of ternary photodetectors based on benzodithiophene polymers

An Tao Xue Jia-Wei Wang Yong-Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 058801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201185

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201185>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

具有光电倍增的宽光谱三相体异质结有机彩色探测器

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

物理学报. 2018, 67(19): 198503 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180502>

基于三元非富勒烯体系的高效有机太阳能电池

Dual non-fullerene acceptors based high efficiency ternary organic solar cells

物理学报. 2020, 69(19): 198801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200624>

高性能SOI基GePIN波导光电探测器的制备及特性研究

Fabrication and characteristics of high performance SOI-based Ge PIN waveguide photodetector

物理学报. 2017, 66(19): 198502 <https://doi.org/10.7498/aps.66.198502>

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 <https://doi.org/10.7498/aps.66.228501>

具有变革性特征的红外光电探测器

Recent progress on advanced infrared photodetectors

物理学报. 2019, 68(12): 120701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190281>

基于二维材料二硒化锡场效应晶体管的光电探测器

Field effect transistor photodetector based on two dimensional SnSe₂

物理学报. 2020, 69(13): 137801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191960>

基于苯并二噻吩聚合物所制备的三元光电探测器的特性*

安涛[†] 薛佳伟 王永强

(西安理工大学自动化与信息工程学院, 西安 710048)

(2020 年 7 月 23 日收到; 2020 年 9 月 8 日收到修改稿)

本文采用 P3HT:PTB7:PC₆₁BM 为活性层, 制备了覆盖可见光范围的三元体异质结有机光电探测器 (organic photodetectors, OPDs). 利用原子力显微镜、紫外可见吸收光谱和荧光光谱等手段研究了 PTB7 添加到 P3HT:PC₆₁BM 体系中对 OPDs 光学和电学性质的影响, 发现当 P3HT:PTB7:PC₆₁BM 的质量比为 8:2:10 时, 三元混合层的响应光谱扩展到 780 nm, OPDs 的响应度 R 在 630, 530, 460 nm 的光照和 -1 V 偏压下分别达到 178, 291, 241 mA/W, 比探测率 D^* 达到 10^{12} Jones, 并与课题组之前成果 P3HT:PBDT-TT-C:PC₆₁BM 为活性层的三元有机光电探测器做了对比. 分析了两种基于苯并 [1,2-b:4,5-b] 二噻吩 (BDT) 单元的聚合物 PTB7 与 PBDT-TT-C 分别添加到同一体系 P3HT:PC₆₁BM 中产生的器件性能差距的现象, 解释了 PTB7 由于氟原子的引入, 对混合薄膜微观形貌的影响和对薄膜中光生载流子迁移率的提升的原因. 这为制备性能更好的有机光电探测器提供了理论依据和方法.

关键词: 有机光电探测器, 三元体异质结, 激子解离, 微观形貌

PACS: 88.40.jr, 82.35.-x, 71.35.Cc

DOI: 10.7498/aps.70.20201185

1 引言

由于有机光电探测器 (organic photodetectors, OPDs) 具有很强的柔韧性、较轻的质量、可调节的响应光谱、大面积的检测能力和较低的生产成本等优点, 因此在光探测方面得到了广泛的应用^[1,2]. 在过去的几年中, 关于 OPDs 的文献主要集中在调整频谱响应带宽以实现窄带或宽带响应^[3,4]方面. 近年来, 由于从紫外 (ultraviolet, UV) 到可见 (visible, Vis) 到红外 (infrared, NIR) 区域的高灵敏度全色 OPDs 在工业上的巨大潜力而引起了人们的广泛关注以及科学应用^[5,6].

有机光电探测器的活性层包括给体材料和受体材料, 聚合物是其活性层的主要给体材料之一.

在众多共轭聚合物中, 基于苯并 [1, 2-b:4, 5-b] 二噻吩 (BDT) 单元的聚合物表现出了优异的性能. BDT 具有平面对称结构的给体单元, 拥有易合成、易提纯以及在空气环境下具有良好的稳定性等特点, 是构建电子给体-电子受体 (donor-acceptor, D-A) 共聚物最佳的给体单元之一. 2008 年, 侯剑辉等^[7]首次将 BDT 给体单元用于构建聚合物光伏材料, 这一研究充分展示了基于 BDT 类的共轭聚合物在有机光伏领域的巨大应用潜力. 2014 年, 侯剑辉课题组^[8]在 BDT 的 4-, 8-位连接不同的芳环 (噻吩、呋喃和硒酚) 合成了聚合物所制备的器件分别获得了 9.0% 和 8.78% 的光电转化效率. 2017 年, Xu 等^[9]在 BDT 侧链引入烷硫链与受体单元 TPD 进行聚合, 合成的两种聚合物所制备的太阳能电池期间效率分别达到了 7.8% 和 8.0%. 在随后几年,

* 陕西省自然科学基金研究计划项目 (批准号: 2019JM-251) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: antao@xaut.edu.cn

以噻吩 [3, 4-b] 噻吩 (TT) 为电子受体 (A) 和 BDT 为电子给体 (D) 的交替共聚物 (PTB7 和 PBDT-TT-C 为这个系列的聚合物) 由于其低带隙特性、相对高的空穴迁移率和良好的光伏性能而引起了人们的广泛关注^[10,11].

本文采用 P3HT, PTB7 和 PC₆₁BM 双给体单受体的形式, 制备了宽光谱响应的活性层薄膜, 研究了 PTB7 掺入 P3HT:PC₆₁BM 体系对薄膜光学特性和微观形貌产生的影响, 并与课题组之前成果 P3HT, PBDT-TT-C 和 PC₆₁BM 双给体单受体制备的三元 OPDS 做对比^[12], 探究了两种不同的聚合物 (PTB7 和 PBDT-TT-C) 加入同一体系中产生差异化影响的原因, 为实现宽光谱高性能的有机光电器件提供了理论依据和方法.

2 实验部分

2.1 器件制备

实验中采用的材料能级和器件结构如图 1 所示. OPDs 采用多元体异质结及 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PTB7:PC₆₁BM/AI 的结构. 采用涂有 ITO

(氧化铟锡) 的玻璃基板做衬底, 其面积为 20 mm × 20 mm, 并对玻璃基板上的 ITO 进行刻蚀处理, 之后用大量纯水冲洗, 然后依次用去离子水、丙酮、无水乙醇分别超声清洗 15 min, 再用氮气枪吹干备用. 在刻蚀好的衬底上进行阳极缓冲层 PEDOT:PSS 的旋涂, 用匀胶机将溶液旋涂在 ITO 衬底上, 均胶机参数是 3000 r/min (60 s), 之后再进行 100 °C 退火处理 10 min. 将 P3HT:PTB7:PC₆₁BM 的质量比定为 (10-X) mg:(X) mg:10 mg, 混合, 改变 P3HT(10-X) mg 和 PTB7(X) mg, 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. 在旋涂好缓冲层的 ITO 玻璃上用匀胶机旋涂约 200 nm 的活性层, 均胶机参数为 800 r/min (60 s), 并进行 110 °C 退火 10 min. 最后, 在 10⁻⁴ Pa 真空下蒸镀 Al 电极, 厚度为 100 nm. 并进行 120 °C 退火 10 min. 实验中使用的 P3HT, PC₆₁BM 和 PEDOT:PSS 是从西安宝莱特光电技术有限公司购买的, PTB7 是购买自苏州中海光电科技有限公司.

2.2 测量与表征

使用 Keithley2636 半导体测试系统获得器件的电流-电压 ($J-V$) 曲线, 光源采用卓力汉光的 TLS3 单色光源 (红绿蓝三基色的波长分别为 630, 530 和 460 nm, 对应的光功率分别为 0.50, 0.55 和 0.70 mW/cm²). 光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱使用 LS-45/55 荧光光谱仪测量. 用岛津 UV-3600 紫外-可见-近红外光谱仪测量吸收光谱. 用 VB-400 椭偏仪测量薄膜厚度. 采用 Nano Scope NS3A 系统测得了薄膜形貌的原子力显微镜图 (atomic force microscope, AFM). 对于瞬态特性的测试, 器件串联输入阻抗为 50 Ω 的电阻, 连接在 100 MHz 的数字示波器 (TeKtronixTBS1104) 上, 使用 20 MHz 的任意波形发生器 (AFC3252) 给 LED 光源灯供电以产生方波脉冲光信号, 光照下通过示波器直接读出光响应电压 V_{rp} . 所有测试均在室温大气环境下进行.

本文中的比探测率 (D^*)、响应度 (R)、外量子效率 (EQE)、线性动态范围 (LDR) 计算公式为

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2eJ_{\text{dark}}}}, \quad (1)$$

$$R = J_{\text{ph}}/P_{\text{in}} = (J_{\text{light}} - J_{\text{dark}})/P_{\text{in}}, \quad (2)$$

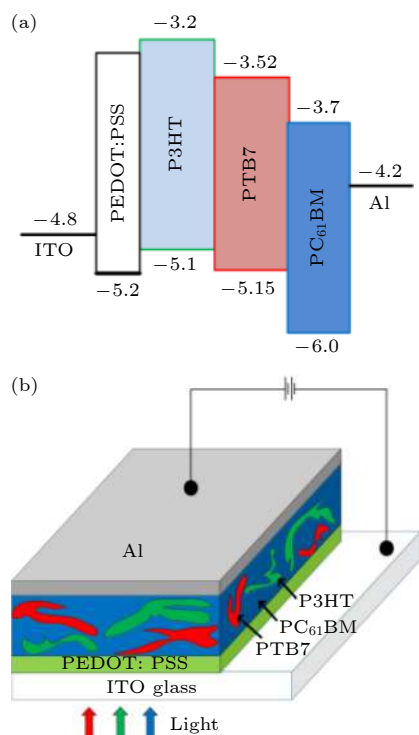


图 1 材料能级示意图结构图和器件结构图 (a) 能级图; (b) 结构图

Fig. 1. Schematic diagram of material energy level structure diagram and device structure diagram: (a) Energy level diagram; (b) structure diagram.

$$\text{EQE} = J_{\text{ph}} h\nu / (P_{\text{in}} q) = R h\nu / q = 1240 R / \lambda, \quad (3)$$

式中 J_{ph} 为光生电流, P_{in} 为入射光功率, J_{light} 为光照下产生的光电流, J_{dark} 为暗电流, e 为电子电量, $h\nu$ 是入射光子的能量, λ 为入射光波长.

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

式中 J_{ph}^* 指器件在光功率为 1 mW/cm^2 光照下的光生电流.

3 结果分析

3.1 两种聚合物的对比

对比 PBDT-TT-C (550—780 nm) 和 PTB7 (550—800 nm) 这两种不同的聚合物红光吸收材料, 从各自的吸收光谱可以看出, 两种材料的吸收光谱范围基本相同. 引入吸电子力强的氟原子聚合物 PTB7 与 PBDT-TT-C 相比, HOMO 能级和 LUMO 能级都有所下降, 吸收峰有轻微红移. 材料的结构能级和归一化后的吸收光谱图如图 2 所示.

3.2 活性层的光学特性

由于 P3HT (400—650 nm), PC₆₁BM (300—400 nm) 和 PTB7 (550—800 nm) 的吸收光谱是互补的, 所以可以使用体异质结的方式获得覆盖可见光波长的活性层薄膜. P3HT:PTB7:PC₆₁BM 不同质量比的三元薄膜的吸收光谱图归一化后如图 3(a) 所示. 随着红光材料 PTB7 的加入和质量比的增加, 混合薄膜在 400—800 nm 波段的吸收增强. 薄膜在 690 nm 附近的吸收增强是因为添加了红光吸收材料, 而薄膜在 600 nm 处的吸收增强是由于聚合物 PTB7 与 P3HT 侧链之间存在着非共价相互作用^[13], 这促进了 P3HT 分子的局部聚集, 从而导致吸收增强^[14,15]. 当 PTB7 质量比继续增大时, 薄膜在 550 nm 处的 P3HT 本征吸收峰增强, 表明 P3HT 的结晶度随聚合物的质量比的增加而增加. 由本研究组之前成果文献^[12]可得, 聚合物红光材料 PBDT-TT-C 添加进 P3HT:PC₆₁BM 体系时, 也出现了相同的增强吸收光谱的规律 (图 3(b)).

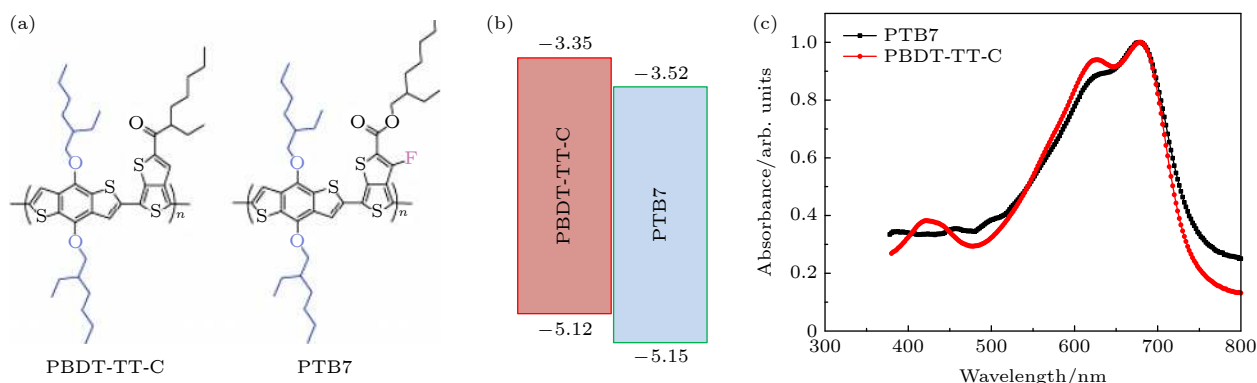


图 2 (a) 聚合物分子结构; (b) 聚合物能级图; (c) 聚合物吸收光谱图

Fig. 2. Molecular structure (a), energy diagram (b), and absorption spectrum (c) of two polymers.

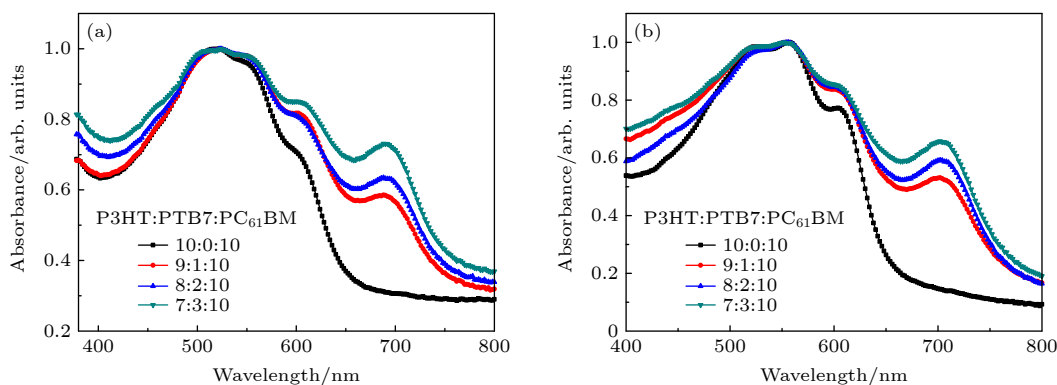


图 3 两种聚合物对应的不同质量比的三元活性层薄膜对应的吸收光谱图

Fig. 3. Absorption spectra of ternary active layer films with different mass ratios.

3.3 活性层的微观形貌

为了进一步探究添加聚合物红光材料对薄膜微观形貌的影响, 对图 3(a) 中对不同质量比的活性薄膜进行了 AFM 表征. 从图 4 可以观察到, 在 P3HT:PC₆₁BM 中添加 PTB7 的质量比从 10:0 变为 8:2 的过程中, 薄膜的均方根粗糙度 (root mean square surface roughness, R_q) 随着聚合物 PTB7 的加入不断增加, 但仍保持 P3HT:PC₆₁BM 的原始微观形态. 这是因为将少量的聚合物添加到 P3HT:PC₆₁BM 中时, 聚合物中 BDT 单元的平面对称结构有效地促进了 P3HT 分子间的相互作用, 增强了分子间原始的 π - π 堆积, 从而促进了活性层的局部结晶, 最终混合膜具有良好的微观结构. 这与文献报道的在 P3HT:PC₆₁BM 二元器件中添加不同的聚合物给体材料, 即给体材料与聚合物主链或侧链之间添加相互作用, 改善了聚合物的局部微观形貌的规律相一致 [16–19].

与文献 [12] 中掺杂 PBDT-TT-C 相比, 由于 PTB7 中的 TT 单元上引入了氟原子, 而氟原子具有超强的电负性, 所以其具有很好的热稳定性、很强的刚性、疏水性以及化学和抗氧化稳定性, 并且具有自组装性质 [20]. 普通的烷基侧链和氟代侧链都是疏水的, 两种侧链同时引入到聚合物中时, 会排斥对方而分离, 从而影响分子链的堆砌, 最终得到高度有序和结晶的材料 [21]. 且氟代共聚物表现出更为紧密的堆积距离, 其分子间存在着强烈的 F...H 相互作用. 相应地, 烷基链间的堆积更为疏松. 说明随着聚合物主链上的氟代引入, 面分子间

朝上 (face-on) 的取向堆积得到增强. 因此, 氟代共聚物有利于形成长程微晶 [22].

所以引入氟原子的 PTB7 加入 P3HT:PC₆₁BM 体系中会得到比 PBDT-TT-C 加入 P3HT:PC₆₁BM 体系更好的互穿网络结构.

活性层中的给体和受体的聚集以及给受体形成互穿的网络结构对器件性能有重要影响. 给体与受体的适当聚集可以增强活性层对太阳光的吸收和提高电荷载流子的传输性能, 但是过度的聚集却可能影响给受体之间互穿网络结构的生成以及激子的有效电荷分离.

当 P3HT:PTB7 的质量比继续变化为 7:3 时, 混合薄膜的 R_q 急剧增加至 10.93 nm. “山状”纳米簇隆起几乎消失, 大量“钟乳石状”隆起出现, 这表明薄膜的微观形态发生了很大变化, 活性层中的光生载流子输运通道减少. 因此, 当 P3HT:PTB7:PC₆₁BM 的质量比为 8:2:10 时, 在维持 P3HT:PC₆₁BM 活性层微观形态的基础上, 混合膜吸收光谱范围扩展到 380–780 nm. 这与 P3HT:PBDT-TT-C 的质量比继续增加表现出相同的规律 [12].

3.4 器件的电学特性

为了探究不同质量比的三元混合活性层对 OPDs 电学性能的影响, 在红绿蓝三基色 (630, 530, 460 nm) 照射下对实验中制备的四组 OPDs 进行了 J - V 测试. 图 5(a) 显示, 在红光光照下, 随 PTB7 质量比的增加, 光电流先增加后减少. 当 P3HT 与 PTB7 的质量比为 8:2 时, 红光电流达

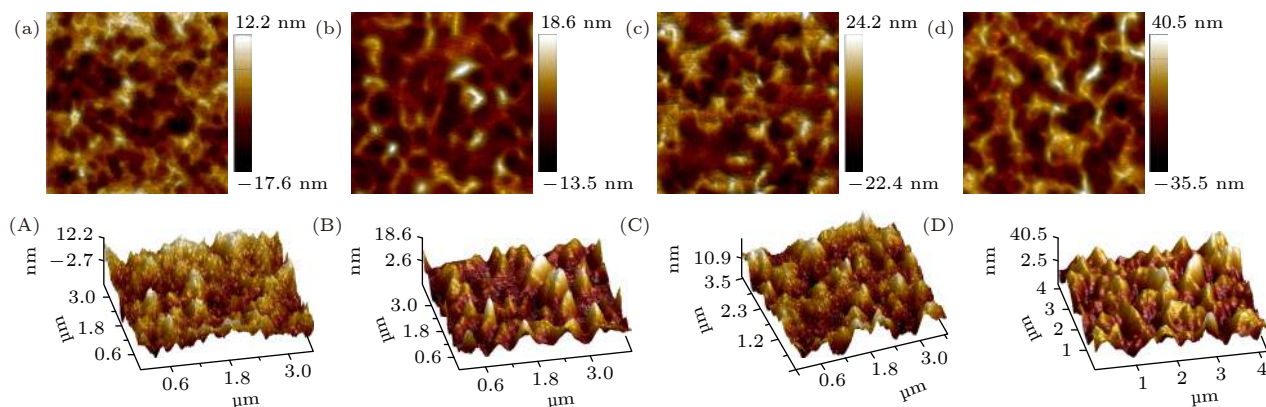


图 4 不同 P3HT:PTB7:PC₆₁BM 质量比的三元混合活性层薄膜的 2D 和 3D AFM 图像 (a), (A) 质量比为 10:0:10, $R_q = 4.32$; (b), (B) 质量比为 9:1:10, $R_q = 5.40$; (c), (C) 质量比为 8:2:10, $R_q = 6.95$; (d), (D) 质量比为 7:3:10, $R_q = 10.93$

Fig. 4. 2D and 3D AFM images of ternary mixed active layer films with different mass ratios of P3HT: PTB7: PC₆₁BM: (a), (A) 质量比为 10:0:10, $R_q = 4.32$; (b), (B) 质量比为 9:1:10, $R_q = 5.40$; (c), (C) 质量比为 8:2:10, $R_q = 6.95$; (d), (D) 质量比为 7:3:10, $R_q = 10.93$.

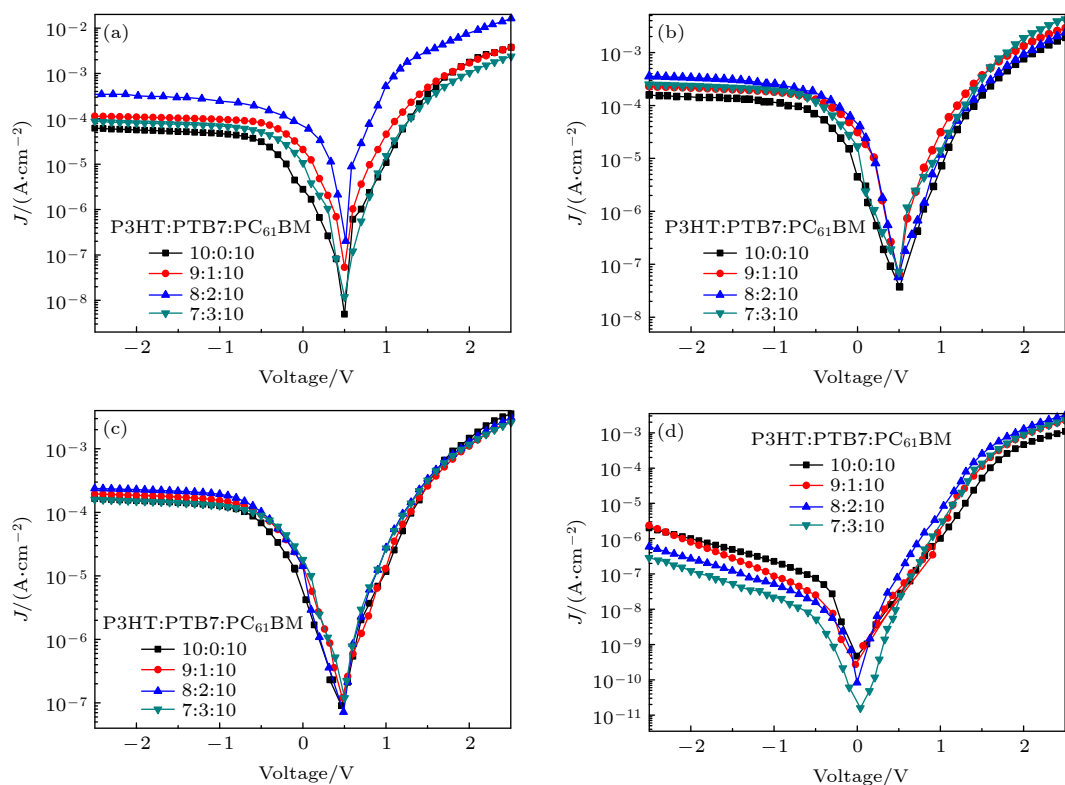

 图 5 P3HT:PTB7:PC₆₁BM 器件在三基色光照下的 J - V 曲线 (a) 红光; (b) 绿光; (c) 蓝光; (d) 暗光

Fig. 5. The J - V curve of P3HT:PTB7:PCBM device under three primary colors: (a) Red light; (b) green light; (c) blue light; (d) dark light.

到最大, 在 -1 V 偏压下达达到 2.66×10^{-4} A/cm². 图 5(b), (c) 显示三元 OPDs 的绿光和蓝光电流表现出与红光光照下的电流基本一致的变化趋势.

由本研究组的成果 [12] 中 PBDT-TT-C 作为第三组分加入 P3HT:PC₆₁BM 制备的三元 OPDs 的特性得知, 随着 PBDT-TT-C 质量比的增大, 红光电流先增大后减小, OPDs 的蓝绿光电流表现出与红光电流一致的变化趋势. 当 P3HT 和 PBDT-TT-C 质量比为 8:2 时, 红光光电流最大, -1 V 时达到 2.11×10^{-4} A/cm². P3HT:PBDT-TT-C(7:3) 也表现出一样的趋势, 在 -1 V 偏压下达器件的暗电流达到最小, 为 2.19×10^{-8} A/cm².

如图 5(d) 所示, 当活性层中 P3HT:PTB7 的质量比为 7:3 时, OPDs 的暗电流最小, 在 -1 V 偏压下达达到 2.18×10^{-8} A/cm².

为了进一步确定第三组分 PTB7 的添加对活性层中载流子的输运与收集的影响, 制造了单空穴器件来测量有机薄膜的空穴迁移率 (μ_h). 器件结构为 ITO/PEDOTPSS/活性层/MoO₃/Al, 根据空间电荷限制电流 (SCLC) 模型 [23], 通过拟合器件暗光条件下的 J - V 曲线计算出不同质量比的三元活性

层薄膜的 μ_h . 图 6 显示了不同质量比器件的 $\ln(Jd^3/V^2)$ 和 $(V/d)^{0.5}$ 之间的关系. 计算出 μ_h 的最终结果如图 7 所示, 结果表明当 P3HT:PTB7 的质量比为 8:2 时, 活性层薄膜 μ_h 最大, 达到了 4.07×10^{-4} cm²·V⁻¹·s⁻¹. 这是因为活性层薄膜在保持原始的空穴传输通道的基础上, 活性层结晶度变大导致空穴迁移率增大.

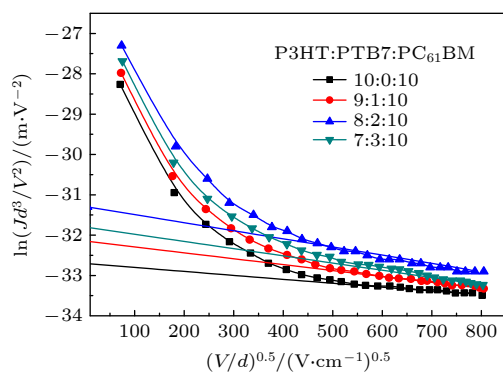

 图 6 单空穴器件的 $\ln(Jd^3/V^2)$ -(V/d)^{0.5} 曲线

Fig. 6. $\ln(Jd^3/V^2)$ -(V/d)^{0.5} curve of single hole device.

由本研究组之前的成果 [12] 可知, 当 P3HT:PBDT-TT-C 质量比为 8:2 时, 空穴迁移率 μ_h 最大,

数值为 $9.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 这要比 P3HT:PTB7 质量比为 8:2 时的空穴迁移率低得多.

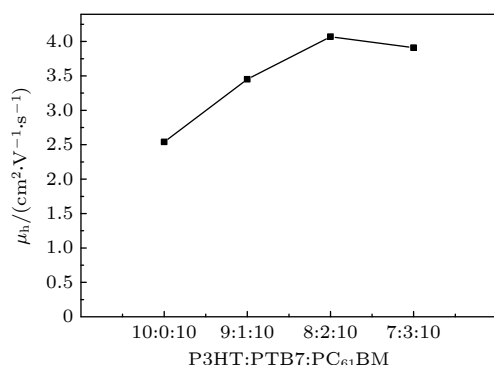


图 7 不同质量比的三元活性层薄膜中的空穴迁移率

Fig. 7. Hole mobility in ternary active layer films with different mass ratios.

借鉴在聚合物太阳能电池领域对 D-A 型共轭聚合物结构优化的各种策略,“弱供体”和“强受体”的组合被证明是一种提高光电转换效率的有效方式^[24]. 经氟化之后的聚合物有更强的 π - π 堆积峰, 这表明聚合物的氟化作用促进了分子间自组装的形成, 且以 face-on 取向为主. 对于光伏器件来说, face-on 取向有利于活性层在垂直方向上更好地进行载流子输运, 所以将具有强吸电子能力的氟原子引入到聚合物受体单元上, 在提高光生电子迁移能力上有重要的作用. 载流子的迁移率很大程度上取决于材料的分子结构和形貌, 这与上面引入氟原子聚合物 PTB7 会形成更好的互穿网络微观形貌相一致, 进一步验证了空穴迁移率的提升是含有 PTB7 的探测器光电流提升的重要原因之一.

对于 OPDs 暗电流减少的探究, 用 525 nm 的激发光对含有 PTB7 不同质量比的三元活性层膜进行了 PL 光谱测试, 如图 8 所示, 表明活性层薄膜中随着聚合物 PTB7 质量比的增加, 混合薄膜的 PL 峰减小. 这与采用添加剂减少原始系统中的缺陷相一致, 从而与导致器件的暗电流减小的结果一致^[25]. 暗电流的降低有利于进一步提高探测器的光电性能. 这也与聚合物的继续增加导致活性层薄膜的结晶度增大, 缺陷态密度不断减少相一致.

本研究组对不同质量比的三元 OPDs 进行了 EQE 光谱分析. EQE 表示的是单位能量光照射下被电极收集的载流子数目, 是衡量器件优劣的重要指标, 具体曲线如图 9 所示. 由图 9 可以发现, 在 -1 V 偏压下, 当 P3HT:PTB7:PC₆₁BM 质量比为

8:2:10 时, 三元 OPDs 在可见光波长范围内具有较高的探测响应.

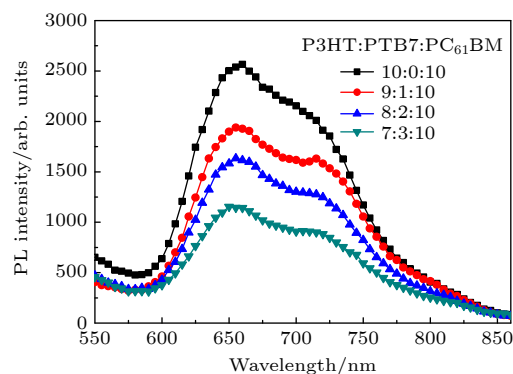


图 8 525 nm 激发光下不同质量比的三元薄膜的 PL 光谱

Fig. 8. PL spectra of ternary thin films with different mass ratios under 525 nm excitation light.

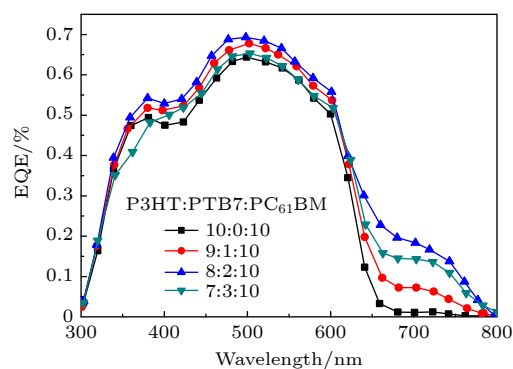


图 9 -1 V 偏压下, 三元 OPD 不同质量比的 EQE 光谱

Fig. 9. EQE spectra of ternary OPDs at different mass ratios at -1 V bias.

3.5 探究双给体之间的相互作用

为了探究在 P3HT:PC₆₁BM 体系中添加 PTB7 对 OPDs 光电流影响的机理, 需要解 P3HT 与 PTB7 之间的相互作用. 因此, 测试了 P3HT 和 PTB7 单一材料的吸收光谱以及 525 nm 激发下的 PL 光谱 (图 10). 聚合物 PTB7 的吸收光谱与 P3HT 的 PL 光谱存在一定重叠, 这为两种给体材料之间的能量传递提供了可能^[26]. 另一方面, P3HT 和 PTB7 的 LUMO 能级差为 0.32 eV, 其数值大于激子结合能的临界值 0.3 eV^[27], 这表明在双给体界面处可能发生激子解离. 能量传递和电荷转移都能使三元器件的效率提高, 但在提高激子的利用率上却是两个不同的物理过程.

如图 11 所示, 从不同质量比的薄膜在 525 nm 激发光下的 PL 光谱可以看出, 随着聚合物 PTB7

的质量比增加, P3HT 的发光强度减少, 聚合物的发光强度不会有明显增强. 这表明, P3HT 和 PTB7 之间的相互作用是电荷转移而非能量传递 [28]. 由图 12 可以看出, 少量 PTB7 的添加使得器件的光电流提升, 进一步证明了 P3HT 和 PTB7 之间存在着激子解离的作用. 也就是说, 在三元体系中

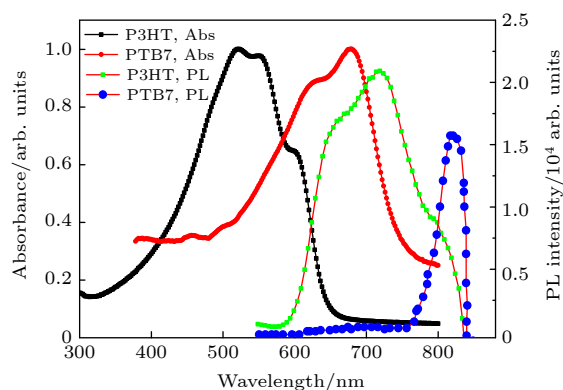


图 10 P3HT 和 PTB7 薄膜的吸收光谱和 PL 光谱

Fig. 10. Absorption spectrum and PL spectrum of P3HT and PTB7 films.

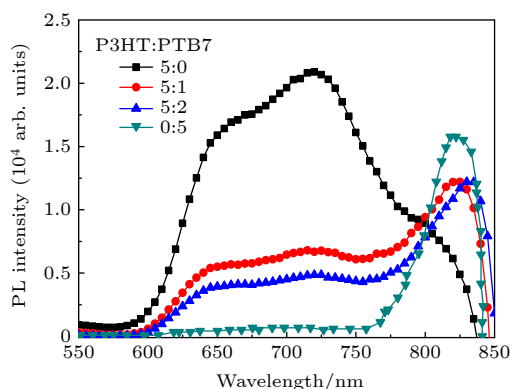


图 11 不同质量比的 P3HT:PTB7 薄膜的 PL 光谱

Fig. 11. PL spectra of P3HT:PTB7 films with different mass ratios.

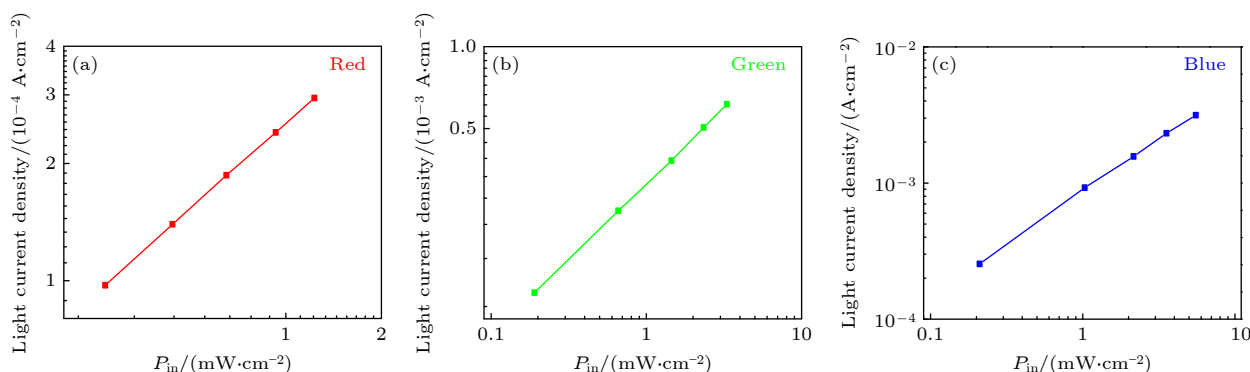


图 13 -1 V 偏压下器件 P3HT:PTB7:PC₆₁BM (8:2:10) 的光电流与光功率的关系

Fig. 13. Photocurrent-light intensity curves at -1 V bias for P3HT:PTB7:PC₆₁BM (8:2:10) devices.

有三种激子产生、转移的界面和路径, 分别是 P3HT:PTB7 界面、PTB7:PC₆₁BM 界面和 P3HT:PC₆₁BM 界面. 相比于只有一种电荷传输途径的 P3HT:PC₆₁BM 体系, 这样的多路径和界面的结构可以抑制辐射载流子的复合和非辐射界面电荷转移. 由此可见, 随着 PTB7 的加入, 三元体系可以提供三种激子的解离界面和有效的电荷转移路径, 从而使器件的性能得到提升. 这也是图 8 中 PL 峰减小有利于提高探测器的光电性能的原因.

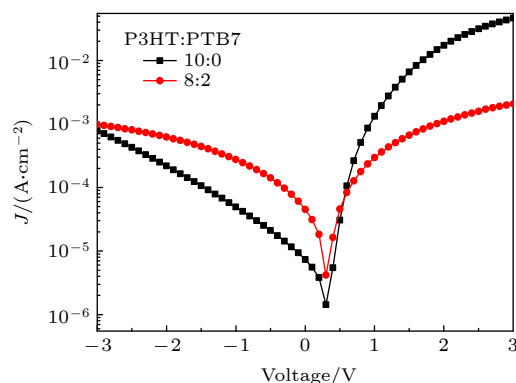


图 12 不同质量比的 P3HT:PTB7 的 OPDs 的 J - V 曲线

Fig. 12. J - V curves of P3HT:PTB7 OPDs with different mass ratios.

3.6 器件的特性参数

线性动态范围 LDR 定义为探测器线性的响应范围, 即输出电流或者电压信号与输入光信号成线性比例关系. 在 LDR 内, 输入光信号的波形将完整地转换为输出信号而不失真. 由图 13 可知, 在 -1 V 偏压和各基色光照下, 器件的光电流与光功率保持较好的线性关系. 这表明三元 P3HT:PTB7:PC₆₁BM 质量比为 8:2:10 的 OPDs 可在不同可见光下正常工作.

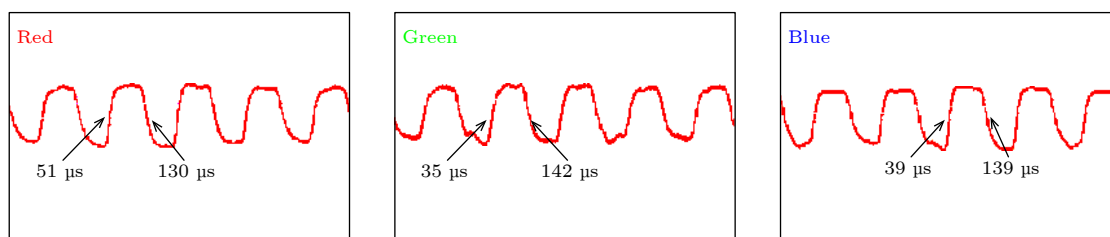


图 14 在三基色的光脉冲以及偏压为 -1 V 下, P3HT:PTB7:PC₆₁BM 的质量比为 8:2:10 探测器的三基色瞬态响应曲线
Fig. 14. The mass ratio of P3HT:PTB7:PC₆₁BM is 8:2:10 in the three optical lights with the bias voltage is -1 V primary color transient response curve.

表 1 -1 V 偏压以及三基色光照下 P3HT:PTB7:PC₆₁BM 质量比为 8:2:10 的 OPDs 特性参数
Table 1. -1 V bias voltage and OPDs characteristic parameters of P3HT:PTB7:PC₆₁BM with a mass ratio of 8:2:10 under the illumination of three primary colors.

活性层	偏压/V	光波长 λ /nm	响应度 $R/\text{mA}\cdot\text{W}^{-1}$	比探测率 D^*/Jones	外量子效率EQE/%
P3HT:PTB7:PC ₆₁ BM	-1	630	178	1.75×10^{12}	35
		530	291	2.86×10^{12}	68
		460	241	2.37×10^{12}	65

为了进一步探索两种聚合物添加进同一体系对 OPDs 性能产生的影响差异, 本研究组测量了器件的瞬态响应曲线. 图 14 显示了 P3HT:PTB7:PC₆₁BM 质量比为 8:2:10 的 OPDs 在三基色光脉冲以及 -1 V 偏压下的红、绿、蓝光下的瞬态响应曲线. 上升时间和下降时间分别为 51, 35, 39 μs 和 130, 142, 139 μs . 这样的响应时间可以完全满足图像传感器的成像需求^[29].

从本研究组之前成果^[12]中得知, P3HT:PBDDT-TT-C:PC₆₁BM 质量比为 8:2:10 的 OPDs 在 -1 V 偏压下的红、绿、蓝光下的瞬态响应曲线, 其上升时间和下降时间分别为 76, 50, 48 μs 和 380, 316, 340 μs .

对比两种器件的光响应时间, 掺杂 PTB7 的三元 OPDs 的三基色光响应时间完全优于掺杂 PBDDT-TT-C 的三元 OPDs.

光电探测器的响应时间还可以用时间频率带宽来表示. 时间频率带宽是指在该频率下的响应电流比饱和电流小了 -3 dB, 即是饱和电流的一半. 时间频率宽度与载流子渡越时间 t_{tr} 成反比. 载流子的渡越时间计算公式为

$$t_{\text{tr}} = \frac{d^2}{uV},$$

其中 d 指活性层的厚度, u 指活性层中载流子迁移率, V 是外加电压.

由上述公式可得, 掺入 PTB7 的器件电荷迁移率有了较大提升, 这提高了时间频率宽度, 即减

少了响应时间, 换句话说, 响应时间变快很大原因是由于 PTB7 作为第三组分的掺入, 相较于 PBDDT-TT-C 而言, 提升了器件的电荷迁移率, 从而使器件的响应时间有了很大的提升.

考虑到器件的光电性能, 引入氟原子的聚合物 PTB7 作为给体的三元有机探测器性能更好. 当 P3HT:PTB7:PC₆₁BM 的质量比为 8:2:10 时, 器件的三种原色的光电响应特性最佳, 器件在 -1 V 偏压下的具体参数性能如表 1 所示.

值得注意的是, 使用公式 (1) 计算得到的 D^* 的值远高于实际测量值. 这是由于本研究认为总噪声近似等于由暗电流引起的散粒噪声, 但它的数值仍然可以用来正确地评估 OPDs 对弱光的探测能力.

4 结 论

本文采用 P3HT 与 PTB7 双供体和 PC₆₁BM 单受体制备体异质结结构的三元 OPDs. 当活性层中的 P3HT:PTB7:PC₆₁BM 的质量比为 8:2:10 时, 可获得 380—780 nm 的宽光谱响应, 制备了高探测率宽光谱 OPDs, 并与本研究组之前成果做光学特性与电学特性的比较发现, 适当的 PTB7 质量比已并入 P3HT:PC₆₁BM 的活性层中, 在确保薄膜的微观形貌的基础上, 提高了活性层对红光的吸收和激子解离的可能性, 最终提高了 OPDs 的光电流. 同时, PTB7 的加入促进了混合膜的结晶,

降低了混合膜中的缺陷密度,从而降低了器件的暗电流. 所以由 P3HT:PTB7:PC₆₁BM 制备的三元 OPDs 的光电性能是优于 PBDT-TT-C 作为第三组分加入 P3HT:PC₆₁BM 所制备的三元 OPDs 的光电性能. 这为实现低偏置电压的宽光谱高灵敏度的有机光电探测器提供了理论基础和制备方法,极大地促进了 OPDs 在现实生活中的应用.

参考文献

- [1] Lochner C M, Khan Y, Pierre A, Arias A C 2014 *Nat. Commun.* **5** 5745
- [2] Ross D, Ardalani A, Ajay K P, Paul L M, Paul M 2016 *Adv. Mater.* **28** 4766
- [3] Wang W, Zhang F, Li L, Zhang M, An Q, Wang J, Sun Q 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 7386
- [4] Wang W, Zhang F, Du M, Li L, Zhang M, Wang K, Wang Y, Hu B, Fang Y, Huang J 2017 *Nano Lett.* **17** 1995
- [5] Gong X, Tong M, Xia Y, Cai W, Moon J, Cao Y, Yu G, Shieh C L, Nilsson B, Heeger A J 2009 *Science* **325** 1665
- [6] Yoo J, Jeong S, Kim S, Je J H 2015 *Adv. Mater.* **27** 1712
- [7] Hou J, Park M H, Zhang S, Yao Y, Chen L M, Li J H, Yang Y 2008 *Macromolecules* **41** 6012
- [8] Zhang S, Ye L, Zhao W, Liu D, Yao H, Hou J 2014 *Macromolecules* **47** 4653
- [9] Xu X, Li Z, Zhang W, Zou X, Di Carlo Rasi D, Ma W, Yartsev A, Andersson M R, Janssen R J, Wang E 2017 *Adv. Energy Mater.* **2018** 8
- [10] Liang Y, Feng D, Wu Y, Tsai S T, Li G, Ray C, Yu L 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 7792
- [11] Liang Y, Wu Y, Feng D, Tsai S T, Son H J, Li G, Yu L 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 56
- [12] An T, Wang Y Q, Zhang J, 2019 *Acta Photon. Sin.* **48** 1004001 (in Chinese) [安涛, 王永强, 张俊 2019 *光子学报* **48** 1004001]
- [13] Shin H, Kim J, Lee C 2017 *J. Korean Phys. Soc.* **71** 196
- [14] Arranz-Andres J, Blau W J 2008 *Carbon* **46** 2067
- [15] Bhatia R, Kumar L 2017 *J. Saudi Chem. Soc.* **21** 366
- [16] Robb M J, Ku S Y, Brunetti F G, Hawker C J 2013 *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **51** 1263
- [17] Noriega R, Rivnay J, Vandewal K, Koch F P V, Stingelin N, Smith P, Toney M F, Salbeck A 2013 *Nat. Mater.* **12** 1037
- [18] Xiao M, Zhang K, Jin Y, Yin Q, Zhong W, Huang F, Cao Y 2018 *Nano Energy* **48** 53
- [19] Ma X, Zhang F, An Q, Sun Q, Zhang M, Miao J, Hu Z, Zhang J 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 13145
- [20] Meng H, Sun F, Goldfinger M B, Jaycox G D, Li Z, Marshall W J, Blackman G S 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 2406
- [21] Geng Y, Wei Q, Hashimoto K, Tajima K 2011 *Chem. Mater.* **23** 4257
- [22] Yuan J, Ford M J, Zhang Y, Dong H, Li Z, Li Y, Ma W 2017 *Chem. Mater.* **29** 1758
- [23] Nam S, Seo J, Han H, Kim H, Bradley D D C, Kim Y 2017 *ACS Appl. Mater. Inter.* **9** 14983
- [24] Jo J W, Jung J W, Jung E H, Ahn H, Shin T J, Jo W H 2015 *Energy. Environ. Sci.* **8** 2427
- [25] Zhang D, Liu C, Li K, Guo W, Gao F, Zhou J, Zhang X, Ruan S 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701189
- [26] Zhu F Y 2018 *M. S. Thesis* (Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China) (in Chinese) [朱方云 2018 硕士学位论文 (成都: 电子科技大学)]
- [27] Thompson B C, Fréchet J M J 2008 *Angew. Chem. Int. Edit.* **39** 58
- [28] Lu L, Xu T, Chen W, Landry E S, Yu L 2014 *Nat. Photonics* **8** 716
- [29] Zhao X S 2017 *M. S. Thesis* (Chongqing: Southwest University) (in Chinese) [赵旭生 2017 硕士学位论文 (重庆: 西南大学)]

Characteristics of ternary photodetectors based on benzodithiophene polymers^{*}

An Tao[†] Xue Jia-Wei Wang Yong-Qiang

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

(Received 23 July 2020; revised manuscript received 8 September 2020)

Abstract

In this paper, P3HT:PTB7:PC₆₁BM is used as an active layer to prepare a ternary heterojunction organic photodetector covering the visible light range. The effects of PTB7 added to P3HT:PC₆₁BM system on the optical and electrical properties of organic photodetectors (OPDs) are studied by atomic force microscopy, ultraviolet-visible absorption spectroscopy and fluorescence spectroscopy. It is found that when the mass ratio of P3HT:PTB7:PC₆₁BM is 8:2:10, the response spectrum of the ternary mixed layer extends to 780 nm, and the responsivity (R) of OPDs reaches 178, 291, and 241 mA/W respectively under 630, 530, and 460 nm light and -1 V bias, and the specific detection rate (D^*) reaches 10^{12} Jones, and the above results are compared with the research group's previous results about P3HT:PBDT-TT-C:PC₆₁BM as the active layer of ternary organic photodetector. The phenomenon of the device performance gap caused by adding two polymers PTB7 and PBDT-TT-C based on benzo[1, 2-b:4, 5-b]dithiophene (BDT) units into the same system P3HT:PC₆₁BM is analyzed. The effect of PTB7 on the micro-morphology of the mixed film due to the introduction of fluorine atoms and the reason for the increase in the mobility of photogenerated carriers in the film are explained. This OPD with better preparation performance provides a theoretical basis and method.

Keywords: organic photodetector, ternary heterojunction, exciton dissociation, micromorphology

PACS: 88.40.jr, 82.35.-x, 71.35.Cc

DOI: 10.7498/aps.70.20201185

^{*} Project supported by Natural Science Basic Research Project of Shaanxi, China (Grant No. 2019JM-251).

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